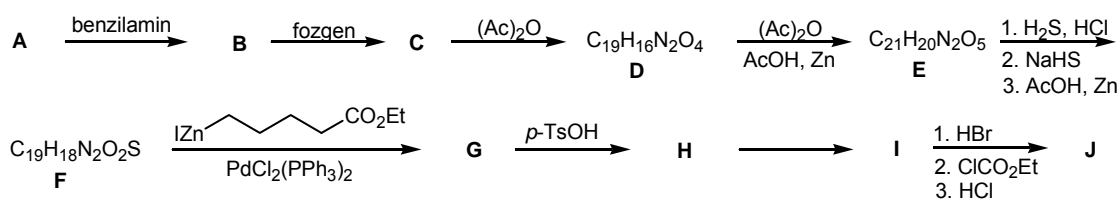
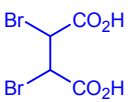
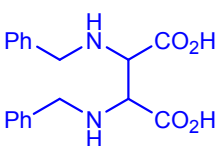
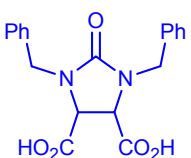
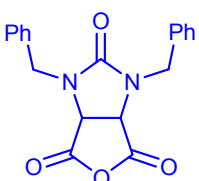
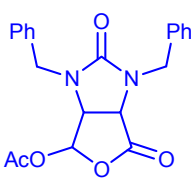
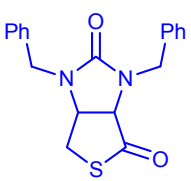
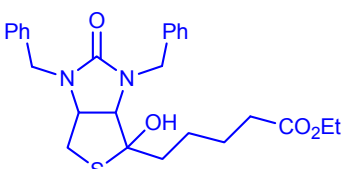
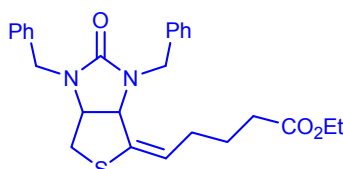


1. Biotin ili vitamin H je važni promotor rasta i prenosilac karboksilne skupine u biokemijskim procesima. Za razliku od većine vitamina biotin je karboksilna kiselina, a ne amin. Biciklički je spoj molekulske formule  $C_{10}H_{16}N_2O_3S$ . Prvu sintezu biotina (**J**) objavio je Leo Sternbach, znanstvenik Hoffmann La Roche-a koji se rodio i prvih 15 godina živio u Opatiji. Sinteza se provodi u 11 reakcijskih koraka, uz ukupno iskorištenje od 4,1 %. Sinteza biotina opisana u ovom zadatku identična je Sternbachovoj sintezi od **A** do **F**, ali je u završnici skraćena za dva sintetska koraka. Sinteza polazi iz 2,3-dibromjantarne kiseline (**A**) koja reagira s benzilaminom u množinskom omjeru 1:2 i daje spoj **B**. Spoj **B** s fozgenom (dikloridom ugljične kiseline) daje cikličku ureu **C** koja s anhidridom octene kiseline daje produkt **D** molekulske formule  $C_{19}H_{16}N_2O_4$ . U sljedećem sintetskom koraku nastaje produkt **E** molekulske formule  $C_{21}H_{20}N_2O_5$  iz kojeg se dobiva derivat tiofena **F** ( $C_{19}H_{18}N_2O_2S$ ). Spoj **F** reagira s odgovarajućim organometalnim spojem (analogom Grignardovog reagensa) u množinskom omjeru 1:1 i daje produkt **G**. Djelovanjem *p*-toluensulfonske kiseline na spoj **G** nastaje produkt **H** koji katalitičkom hidrogenacijom prelazi u spoj **I** iz kojeg u zadnjem sintetskom koraku nastaje biotin. Odredite strukturne formule spojeva **A-J**.



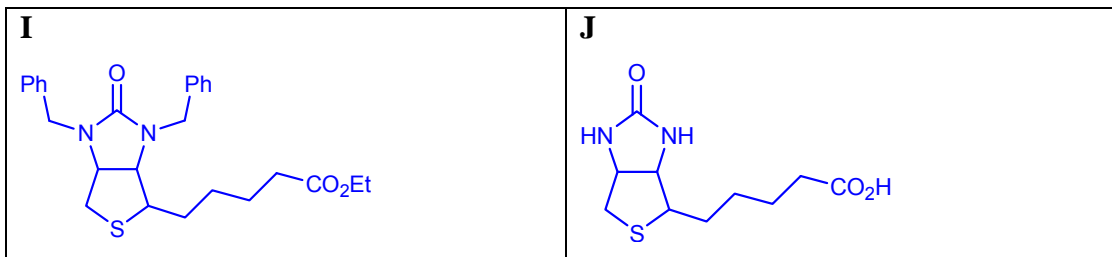
<p><b>A</b></p> 	<p><b>B</b></p> 	<p><b>C</b></p> 	
<p><b>D</b></p> 	<p><b>E</b></p> 	<p><b>F</b></p> 	
<p><b>G</b></p> 		<p><b>H</b></p> 	

/6

/2

Ime i prezime

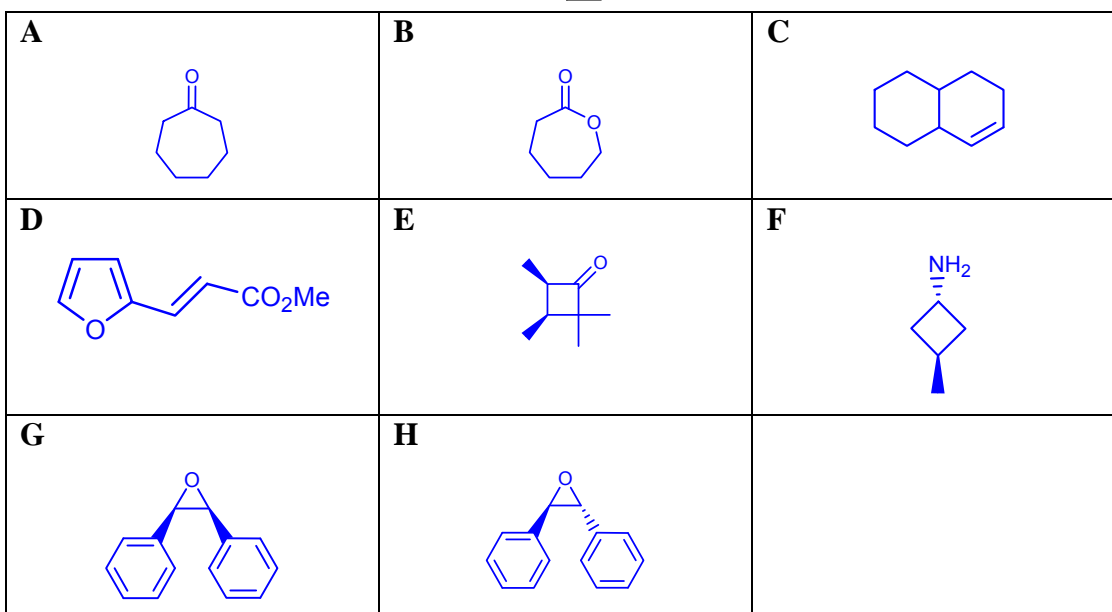
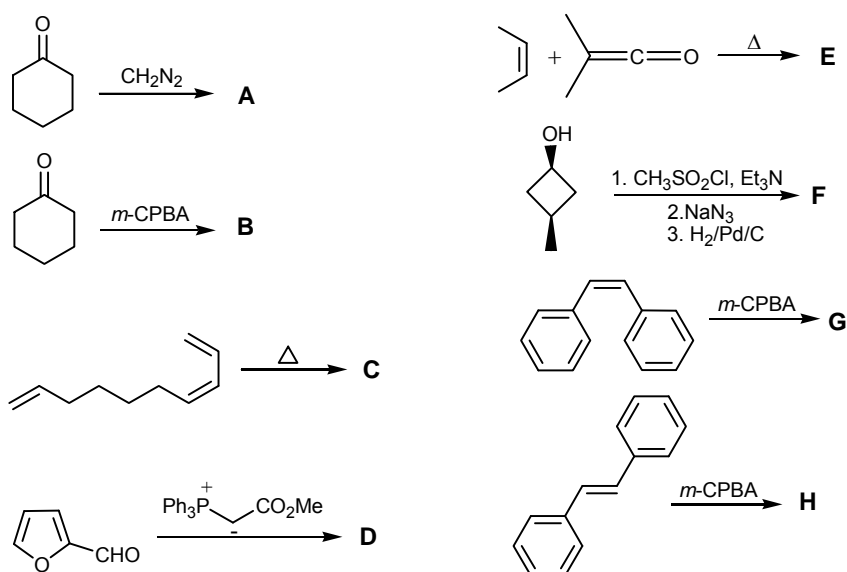
BODOVI



/2

10

## 2. Odredite strukturne formule produkata A-H.



/8

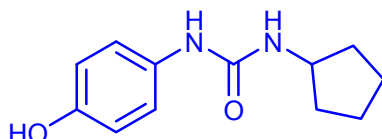
8

- 3.** Elementarnom analizom spoja **A** dobiveni su sljedeći podaci:  $w(\text{C}) = 65,43 \%$ ,  $w(\text{H}) = 7,32 \%$  i  $w(\text{N}) = 12,72 \%$ . U prilogu su dani spektar masa te  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri spoja **A**. Odredite njegovu empirijsku, molekulsku i strukturnu formulu.

empirijska formula:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}$

molekulska formula:  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$

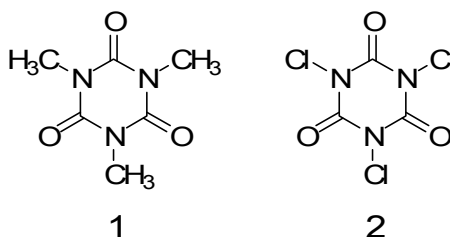
strukturna formula:



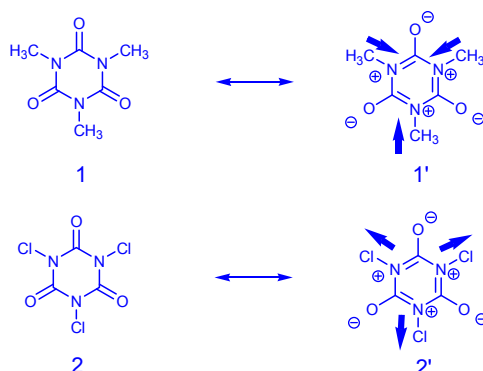
/3

3

- 4.** Spoj **1** je metilirani, a spoj **2** je klorirani derivat cijanurzne kiseline ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ ).



- a) U  $^{13}\text{C}$  NMR spektru spoja **1** kemijski pomak za karbonilni ugljik iznosi 148 ppm, a odgovarajući kemijski pomak u spoju **2** iznosi 142 ppm. U IR spektru spoja **1** frekvencijski signal za istežanje C-O veze iznosi  $1692\text{ cm}^{-1}$ , a u spoju **2** iznosi  $1790\text{ cm}^{-1}$ . Objasnite razlog razlika u spektrima između spojeva **1** i **2** (kao pomoć može poslužiti informacija o metanimidnoj kiselinici ( $\text{CH}_3\text{-N=CH-O-CH}_3$ ):  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 157\text{ ppm}$ ; IR:  $\nu_{\text{C-O}} = 1287\text{ cm}^{-1}$ ).

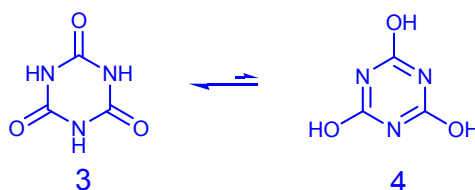


Induktivni efekt metilne skupine doprinosi delokalizaciji naboja prikazanoj u rezonantnoj strukturi **1'**; u toj strukturi C-O veza poprima karakter jednostruke veze (veći kemijski pomak u  $^{13}\text{C}$  NMR spektru, niži valni broj u IR spektru, tj. vrijednosti se približavaju metanimidnoj kiselinici).

Elektron-akceptorski efekt klora preferira rezonantnu strukturu **2** u kojoj C-O veza ima karakter dvostruke veze, pa kemijski pomak konvergira vrijednostima amida/ureida, a IR vrpca više odgovara vrijednostima karbonilne skupine.

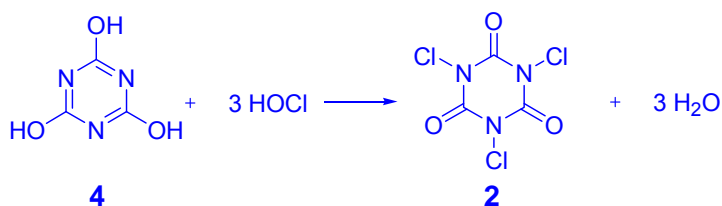
/4

- b) Spoj **1** nastaje metiliranjem cijanurne kiseline (izomer **3**) koji u  $^1\text{H}$  NMR spektru ima jedan rezonancijski signal oko 10 ppm, a spoj **2** nastaje kloriranjem cijanurne kiseline (izomer **4**) koji u  $^1\text{H}$  NMR spektru ima jedan rezonancijski signal oko 5 ppm. Prikažite strukture dvaju izomera cijanurne kiseline **3** i **4** i označite stabilniji strukturni izomer.

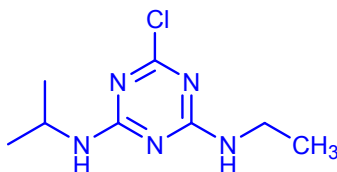


/2

- c) Spoj **2** može nastati kao nusprodukt kloriranja otpadnih voda ili bazenskih voda u kojima se nalazi cijanurna kiselina. Prilikom reakcije kloriranja cijanurne kiseline, osim spoja **2**, nastaju i 3 molekule vode. Napišite jednadžbu kemijske reakcije kloriranja cijanurne kiseline u vodi.

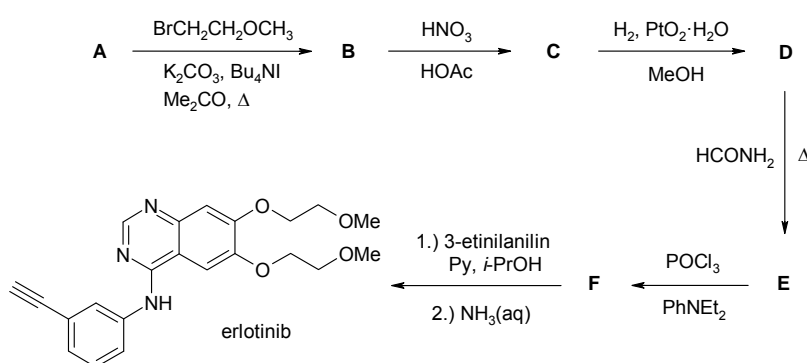


- d) Atrazin je triazinski herbicid koji se u okolišu može pregraditi u cijanurnu kiselinu. Koristeći spektroskopske podatke, nacrtajte strukturnu formulu atrazina ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$ ).  
 $^1\text{H}$  NMR, ppm: 1,21 (3H, t), 1,23 (6H, d), 3,46 (2H, q), 4,22 (1H, heptet), 5,53 (1H, s), 6,56 (1H, s).  $^{13}\text{C}$  NMR, ppm: 14,7 (q), 22,4 (q), 35,8 (t), 42,9 (d), 164,9 (s), 165,7 (s), 168,1 (s).

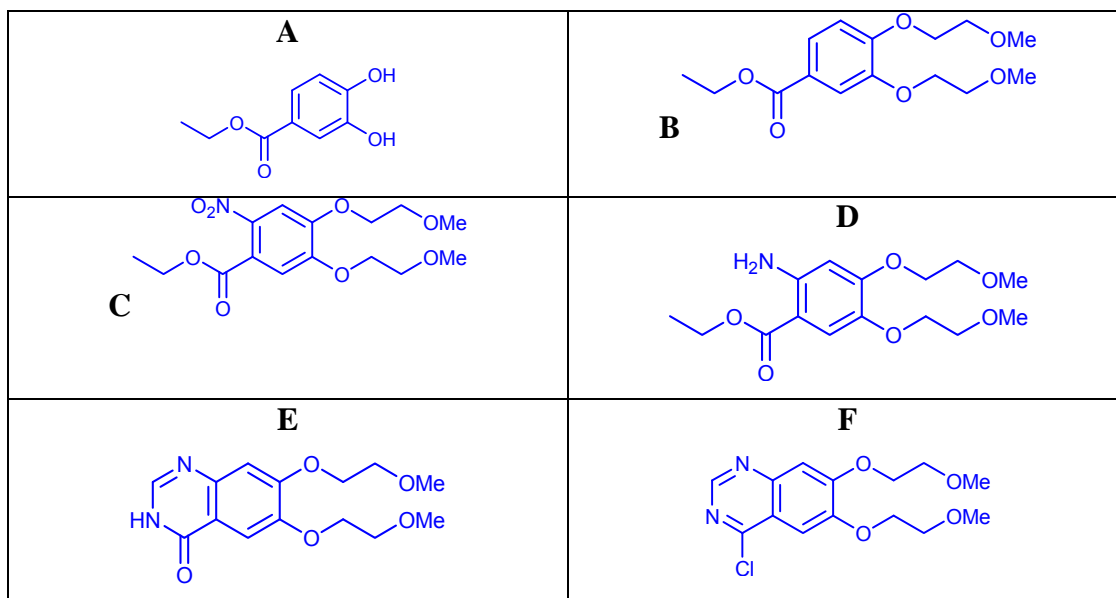


5.

Kemičari iz istraživačke grupe profesora Ulricha Jordisa s Tehničkog sveučilišta u Beču nedavno su objavili novi postupak pripreme erlotiniba ( $C_{22}H_{23}N_3O_4$ ), inhibitora tirozin-kinaze koji je u obliku hidroklorida djelatni sastojak lijeka Tarceva. Sinteza erlotiniba polazi iz etilnog estera 3,4-dihidroksibenzojeve kiseline (**A**). Reakcijom spoja **A** s 1-brom-2-metoksietanom nastaje spoj **B** ( $C_{15}H_{22}O_6$ ). Ohlađena otopina spoja **B** u octenoj kiselini obrađena je koncentriranom dušičnom kiselinom pri čemu je kao glavni produkt izoliran spoj **C** ( $C_{15}H_{21}NO_8$ ). Katalitičkim hydrogeniranjem spoja **C** pripravljen je spoj **D** ( $C_{15}H_{23}NO_6$ ). Kondenzacijom spoja **D** s formamidom nastao je biciklički heteroaromatski spoj **E** ( $C_{14}H_{18}N_2O_5$ ). Spoj **E** otopljen je u *N,N*-dietilanilinu te je reakcijom s fosforil-kloridom preveden u spoj **F** ( $C_{14}H_{17}ClN_2O_4$ ). Konačno, reakcijom spoja **F** s 3-etinilanilinom pripravljen je erlotinib u obliku hidroklorida, koji je dodatkom amonijeve lužine preveden u slobodnu bazu.



a) Nacrtajte strukturne formule spojeva **A–F**.



b) Uzorak jednog od spojeva koji se spominju u zadatku i na shemi otopljen je u deuteriranom kloroformu te mu je snimljen  $^{13}C$  NMR-spektar. U spektru su prisutni signali pri 147,8; 129,3; 115,5; 112,0; 44,3 i 12,6 ppm. Koji je to spoj?

*N,N*-dietilanilin

tp

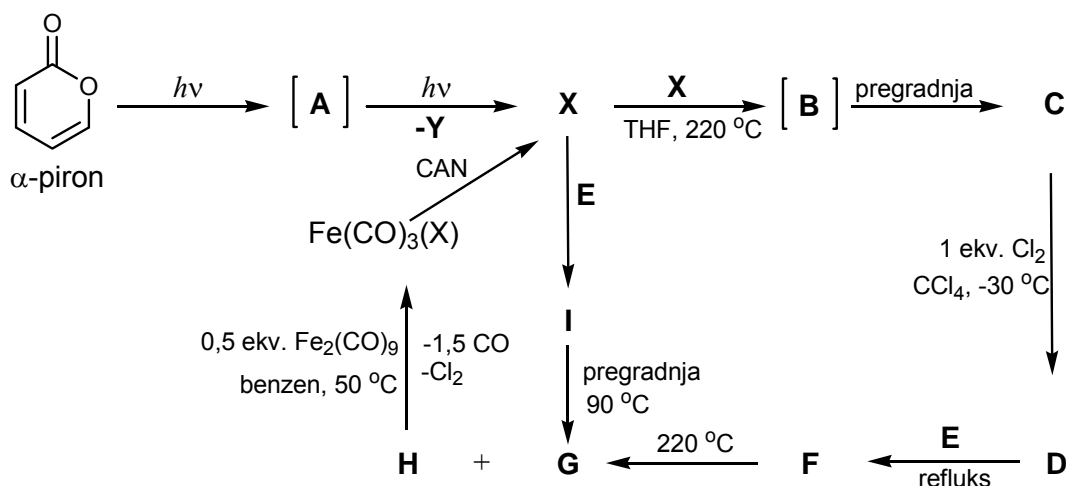
/6

/1

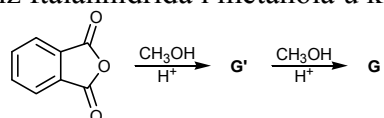
7

6. Spoj **X** je jedan od najnestabilnijih spojeva u organskoj kemiji s poluživotom od 5 sekundi. Iznimna nestabilnost spoja **X** zahtijeva posebne sintetske meode. Spoj **X** može se sintetizirati kao kompleks s velikim organskim molekulama kao što su hemikarcerandi. Može se sintetizirati i kao ligand u stabilnom kompleksu formule  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{X})$ .

Sljedeća shema prikazuje pripremu spoja **X** iz  $\alpha$ -pirona i neke njegove reakcije. U shemi CAN označava cerijev(IV) amonijev nitrat.

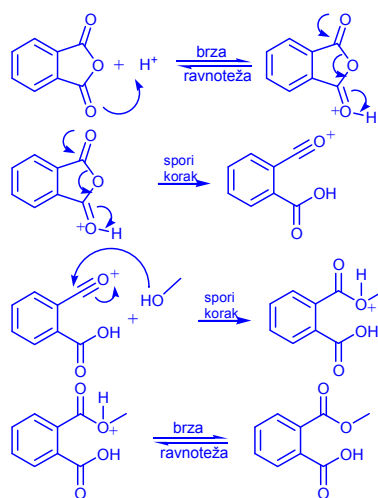


Spoj **G** može se sintetizirati iz ftalanhidrida i metanola u kiselom mediju.



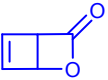


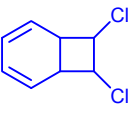
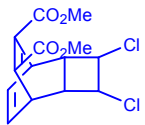
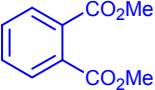

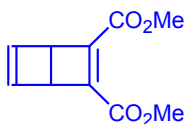

Pri dovoljno visokoj koncentraciji ftalanhidrida brzina prve reakcije (ftalanhidrid u G') ne ovisi o koncentraciji metanola.

- a) Predložite mehanizam za prvu reakciju pri visokim koncentracijama ftalanhidrida koji objašnjava tu eksperimentalnu činjenicu.

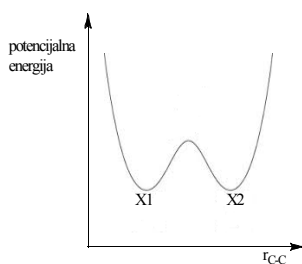


**Y** je bezbojni plin čija je gustoća 22 puta veća od gustoće vodika pri istim uvjetima. Spoj **D** sadrži šesteročlani prsten, za razliku od spoja **C**.

b) Napišite strukturne formule za sve spojeve označene slovima u prvoj shemi.

<b>A</b> 	<b>B</b> 	<b>C</b> 
<b>D</b> 	<b>E</b> $\text{MeO}_2\text{C} \equiv \text{CO}_2\text{Me}$	<b>F</b> 
<b>G</b> 	<b>H</b> 	<b>I</b> 
<b>X</b> 	<b>Y</b> $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	

Energetski profil simetričnog istežanja C-C veza u molekuli spoja **X** pokazuje dva minimuma. Stanja **X1** i **X2** imaju istu energiju.



c) Pikažite jednadžbom ravnotežu između stanja **X1** i **X2**.

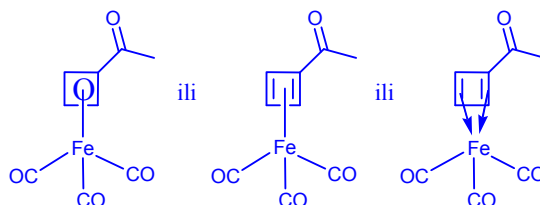


d) Kakva je geometrija molekule spoja X?

Pravokutna, ali ne kvadratna (kvadratna geometrija odgovara lokalnom maksimumu na energetskom profilu).

Kompleks  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{X})$  reagira s jednim ekvivalentom acetilklorida uz  $\text{AlCl}_3$  kao katalizator i daje spoj **J**.

e) Napišite strukturu spoja **J**.



ili bilo koja druga ekvivalentna struktura)

f) Odredite oksidacijsko stanje željeza u kompleksu  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{X})$

S obzirom da ligand X reagira kao aromatski spoj u Friedel-Craftsovoj acilaciji, točnija formula liganda je  $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$  (ciklobutadien dianion - 6 $\pi$  elektrona). Budući da je cijeli kompleks neutralan, nabojni broj na atomu željeza mora biti +2. Dakle, oksidacijsko stanje željeza je +2. (Ovo je vrlo pojednostavljena analiza, ukupni parcijalni naboj na atomu željeza je vjerojatno manji od +2).

/1

/1

18



7. Fosfati su podjednako važni u organskoj i anorganskoj kemiji. Organski fosfati važna su karika svakog živog organizma jer stvaraju visoko energetska molekula ATP te su sastavni dio naših kostiju. Svakodnevno ga unosimo u organizam putem hrane (meso i žitarice) ili pića (gazirana pića). Anorganski fosfor koristi se u poljoprivredi kao umjetno gnojivo. Razvijene su mnoge analitičke metode kojima se određuju fosfati u uzorcima. Anorganski fosfati se određuju volumetrijskom ili gravimetrijskom analizom.

Fosfatna kiselina je triprotonska kiselina s konstantama disocijacije  $K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,5 \times 10^{-3}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,3 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,3 \times 10^{-12}$ . U svrhu analize fosfata u 20,00 cm<sup>3</sup> otopine Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracije 0,15 mol/dm<sup>3</sup> dodano je 10,00 cm<sup>3</sup> otopine HCl koncentracije 0,3 mol/dm<sup>3</sup>.

- a) Izračunajte pH dobivene otopine.

$$n(\text{PO}_4^{3-}) = n(\text{HCl}) = 3 \text{ mmol}$$

$$[\text{H}^+] = (K_{a2}K_{a3})^{1/2} = 2,86 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

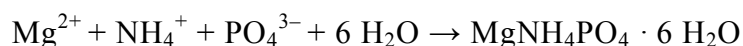
$$\text{pH} = 9,54$$

- b) Koji ionski oblik fosfata je dominantan pri tim uvjetima u otopini i kolika je njegova koncentracija?

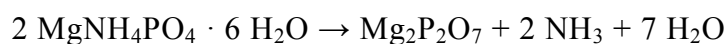
Dominantna ionska vrsta je HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,0991 \text{ mol/dm}^3$$

U čašu od 250 cm<sup>3</sup> otpipetira se 20 cm<sup>3</sup> prethodno opisane otopine Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i HCl, doda se 50 cm<sup>3</sup> destilirane vode i 10 cm<sup>3</sup> 2 M HCl, te nekoliko kapi metilnog crvenila. Otopini se doda 20 cm<sup>3</sup> magnezijeve miksture koja sadrži 50 g MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O otopljenog u 1 litri vode. Tako pripremljen uzorak analita taloži se postupnim dodavanjem koncentriranog NH<sub>4</sub>OH dok otopina ne postane žuta. Tekućina se miješa do pojave taloga te se zatim doda još nekoliko kapi koncentriranog NH<sub>4</sub>OH u suvišku kako bi taloženje bilo potpuno. Reakcija taloženja dana je jednadžbom:



Tako istaloženi talog magnezijevog amonijevog fosfata se filtrira preko filter papira i ispire razrijeđenom otopinom NH<sub>4</sub>OH. Filter papir s talogom se spali, a zatim žari na temperaturi od oko 1000 °C do konstantne mase. Nakon što se talog ohladi u eksikatoru, važe se kao magnezijev pirofosfat Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Reakcija žarenja dana je jednadžbom:



- c) Kolika je masa magnezijevog pirofosfata koja se dobije ovom gravimetrijskom analizom?

$$n(\text{PO}_4^{3-}) = n(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6 \text{ H}_2\text{O}) = 2 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 1 \text{ mmol}$$

$$m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 222,54 \text{ mg}$$

- d) Taloženje  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  moguće je u lužnatoj sredini. Ako je  $K_{\text{sp}}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = 3 \times 10^{-13}$ , kolika bi trebala biti koncentracija  $\text{NH}_4^+$  iona u uzorku analita pripremljenog za taloženje da bi došlo do taloženja magnezijevog amonijevog fosfata? (napomena: zanemarite volumen dodanog metilnog crvenila)

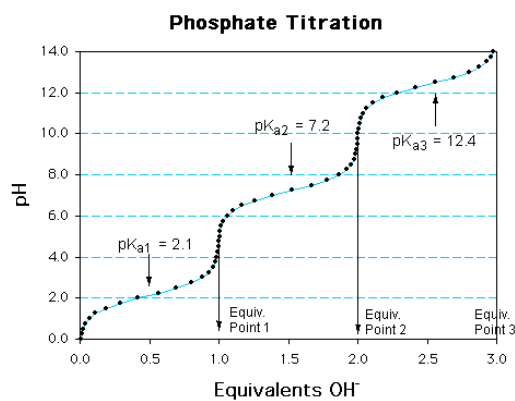
$$V_{\text{total}} = (20 + 50 + 10 + 20) \text{ mL} = 100 \text{ mL}$$

$$M(\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}) = 203,2 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 4,92 \text{ mmol}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 3 \times 10^{-13} / (0,0492 \times 0,02) = 3 \times 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$$

Volumetrijska analiza fosfata često se koristi ako je potrebno odrediti prisutnost fosfata u različitim oblicima unutar otopine. Kako bi se odredio sadržaj komponenata u otopini  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  titrirano je 2,5 g otopine otopinom NaOH koncentracije  $0,1000 \text{ mol/dm}^3$  uz fenolftalein i drugih 2,5 g otopine uz metiloranž kao indikator. Uz fenolftalein je utrošeno  $40,00 \text{ cm}^3$  lužine, a uz metiloranž  $15,00 \text{ cm}^3$ . Titracijska krivulja fosfatne kiseline dana je na slici:



- e) Koliki je maseni udio  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  u analiziranoj otopini?

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 15 \times 0,1 \text{ mmol} = 1,5 \text{ mmol}$$

$$n(2 \text{ H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 4 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 4 - 3 \text{ mmol} = 1 \text{ mmol}$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 147 \text{ mg} \quad w = 5,88 \%$$

$$m(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136 \text{ mg} \quad w = 5,44 \%$$

/2

10

8. Kolike su koncentracije svih vrsta u otopini etilendiamintetraoctene kiseline kojoj je pH 6,50?  $pK_{a1} = 2,00$ ;  $pK_{a2} = 2,67$ ;  $pK_{a3} = 6,16$ ;  $pK_{a4} = 10,26$

tb

Najjednostavnije je prvo izračunati udjele pojedinih vrsta, tj.  $\alpha$ -vrijednosti. One ovise samo o konstantama i koncentraciji  $H^+$  iona.

$$D = [H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4$$

$$\alpha_{H_4Y} = [H^+]^4 / D = 1,4670 \times 10^{-9}$$

$$\alpha_{H_3Y^-} = K_1[H^+]^3 / D = 4,6392 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_{H_2Y^{2-}} = K_1K_2[H^+]^2 / D = 3,1365 \times 10^{-1}$$

$$\alpha_{HY^{3-}} = K_1K_2K_3[H^+] / D = 6,8619 \times 10^{-1}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = K_1K_2K_3K_4 / D = 8,1283 \times 10^{-4}$$

Zatim se napiše bilanca naboja.

$$[H^+] = [H_3Y^-] + 2 [H_2Y^{2-}] + 3 [HY^{3-}] + 4 [Y^{4-}] + [OH^-],$$

svaki ion se izrazi preko koncentracije i pripadajućeg udjela

$$[H^+] = (\alpha_{H_3Y^-} + 2 \alpha_{H_2Y^{2-}} + 3 \alpha_{HY^{3-}} + 4 \alpha_{Y^{4-}}) \cdot c + [OH^-],$$

i izračuna se analitička koncentracija kiseline:

$$c = ([H^+] - [OH^-]) / (\alpha_{H_3Y^-} + 2 \alpha_{H_2Y^{2-}} + 3 \alpha_{HY^{3-}} + 4 \alpha_{Y^{4-}}) = 1,06 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Sada se koncentracija pojedinog iona može izračunati množeći udjele s analitičkom koncentracijom:

$$[H_4Y] = \alpha_{H_4Y} \cdot c = 1,55 \times 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[H_3Y^-] = \alpha_{H_3Y^-} \cdot c = 4,91 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

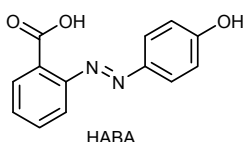
$$[H_2Y^{2-}] = \alpha_{H_2Y^{2-}} \cdot c = 3,32 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[HY^{3-}] = \alpha_{HY^{3-}} \cdot c = 7,26 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

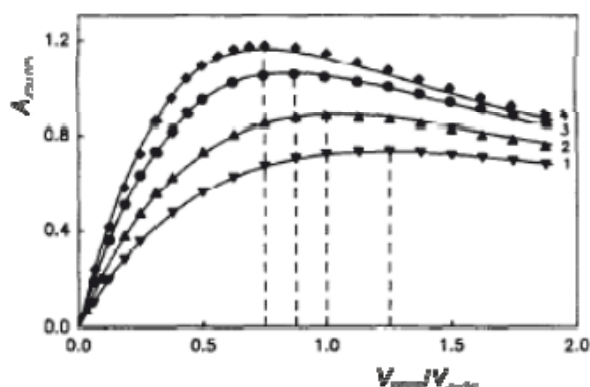
$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} \cdot c = 8,60 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

Naravno, sasvim je opravdano na početku pretpostaviti da su koncentracije nekih oblika zanemarive i na taj način pojednostavniti račun, ali nije neophodno.

9. Avidin je jedan od proteina zastupljenih u bjelanjku kokošjeg jajeta. Funkcija avidina u stanici je vezanje biotina (vitamina H). Avidin i biotin tvore jedan od najstabilnijih kompleksa protein-ligand u prirodi  $K_{\text{dis}} \approx 10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$ . Jedan od sintetskih analoga biotina je 2-(4'-hidroksiazobenzen)benzojeva kiselina (HABA). U kompleksu s avidinom, HABA pokazuje jaku apsorpciju pri 500 nm, dok slobodna HABA apsorpira zanemarivo malo pri toj valnoj duljini.



Da bi se odredila formula kompleksa koji tvore avidin i HABA, kiveti koja sadrži 1,8 mL otopine avidina koncentracije  $1,65 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  dodavana je otopina HABA (koncentracije dane u tablici) te je mjerena apsorbanca pri 500 nm. Rezultati su prikazani na donjem grafu kao ovisnost apsorbanca o omjeru volumena (iscrtkane linije označavaju maksimalnu apsorbanca za tu titraciju).



Titracija	$c_{\text{HABA}} / \mu\text{mol L}^{-1}$
1	52,8
2	66,0
3	73,3
4	88,0

- a) Koliko se molekula HABA može vezati na jednu molekulu avidina?

U drugoj titraciji optimalni omjer volumena za stvaranje kompleksa je 1. To znači da će omjer koncentracija avidina i HABA u kiveti biti jednak omjeru koncentracija početnih otopina.

$$n = \frac{c(\text{HABA})}{c(\text{avidin})} = \frac{6,60 \times 10^{-5} \text{ M}}{1,65 \times 10^{-5} \text{ M}} = 4$$

HABA u kompleksu s avidinom jako apsorbira pri 500 nm, dok nekompleksirana HABA i avidin apsorbiraju zanemarivo malo pri toj valnoj duljini. U kiveti duljine 1 cm pripravljena je otopina s početnom koncentracijom avidina  $3,3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , a HABA je u velikom suvišku. Apsorbancija te otopine pri 500 nm je 0,422.

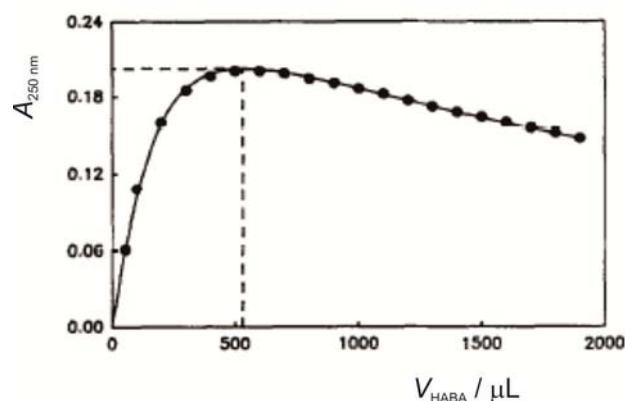
- b) Izračunajte molarni apsorpcijski koeficijent  $\varepsilon(510)$  za HABA vezanu u kompleks s avidinom pri 510 nm.

Ako je HABA u velikom suvišku, sav avidin je u potpunosti zasićen molekulama HABA, tj. koncentracija kompleksirane HABA je četiri puta veća od koncentracije avidina.

$$\varepsilon(510) = \frac{A(510)}{4 \times l \times c(\text{HABA})_{\text{avid}}} = \frac{0,422}{1,32 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ cm}} = 3,2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$$

/2

Za precizno određivanje konstante disocijacije, otopina HABA koncentracije  $102,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  dodavana je u kivetu ( $l = 1 \text{ cm}$ ) koja je sadržavala 1,8 mL otopine avidina koncentracije  $2,64 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . Apsorbancija u ovisnosti o dodanom volumenu HABA je prikazana na grafu dolje. Apsorbancija postiže maksimum pri 560  $\mu\text{L}$  ( $A_{\text{max}} = 0,20$ ).



- c) Ako pretpostavimo da vezanje HABA na avidin pokazuje ekstremnu kooperativnost, tj. da je jedini kompleks koji je prisutan u ravnoteži  $\text{Av}(\text{HABA})_n$ , gdje je  $n$  maksimalni broj molekula HABA koje se mogu vezati na avidin (nađen u podzadatku  $a$ ), odredite konstantu ravnoteže za sljedeću reakciju:



Ime i prezime

BODOVI

Nakon što je dodano 560  $\mu\text{L}$ , koncentracija  $\text{Av}(\text{HABA})_4$  je:

$$c(\text{Av}(\text{HABA})_4) = \frac{A_{\max}}{4 \times l \times \varepsilon(\text{HABA})} = \frac{20}{1,28 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}} = 1,5625 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Av})_{\text{slob}} = \frac{c_0(\text{Av})V_0 - c(\text{Av}(\text{HABA})_4)(V_0 + \Delta V)}{V_0 + \Delta V} = \frac{1,0645 \times 10^{-9} \text{ mol}}{2,36 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 4,5106 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$= \frac{c_0(\text{HABA})\Delta V - 4c(\text{Av}(\text{HABA})_4)(V_0 + \Delta V)}{V_0 + \Delta V} = \frac{42,65 \times 10^{-9} \text{ mol}}{2,36 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1,8072 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{(c(\text{HABA})_{\text{slob}})^4 c(\text{Av})_{\text{slob}}}{c(\text{Av}(\text{HABA})_4) c_0^4} = 3,08 \times 10^{-20}$$

/4

8

**10**

Starost stijena može se odrediti na temelju mjerenja radioaktivnosti uzorka koji sadrži uranij-238. Nizom raspada od uranija-238 nastaje konačno stabilno olovo-206. Vrijeme poluraspada uranija-238 je 4,51 milijardi godina. Analiza nađenog minerala u stijeni dala je sljedeće omjere brojeva atoma pojedinih nuklida:

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0,1224 \quad \text{i} \quad \frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{204}\text{Pb})} = 75,41$$

Budući da je prisutan izotop  $^{204}\text{Pb}$ , morate pretpostaviti da je pri nastanku stijene uz uranij bilo sadržano i olovo. Zastupljenosti izotopa olova u prirodi iskazane množinskim ili brojnim udjelima su:  $x(^{204}\text{Pb}) = 1,4\%$ ,  $x(^{206}\text{Pb}) = 24,1\%$ ,  $x(^{207}\text{Pb}) = 22,1\%$  i  $x(^{208}\text{Pb}) = 52,4\%$ . Procijenite starost stijene.

Izotopne zastupljenosti daju udio  $^{206}\text{Pb}$  koji je nastao iz uranija-238.

U prirodnom olovu je

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{204}\text{Pb})} = \frac{24,1}{1,4} = 17,2$$

Iz uranija je nastalo

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{204}\text{Pb})} = 75,41 - 17,2 = 58,2$$

Udio uranijskog olova-206 u uzorku je  $58,2/75,41 = 0,772$

Brojevni omjer uranijskog olova-206 prema uraniju je onda

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0,1224 \cdot 0,772 = 0,0945$$

Pri nastanku stijene  $^{238}\text{U}$  je bilo više i to za onoliko koliko je nastalo  $^{206}\text{Pb}$ :

$$N_0(^{238}\text{U}) = N(^{238}\text{U}) + N(^{206}\text{Pb})$$

Zakon radioaktivnog raspada je

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) = N_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t\right) \quad \text{što daje}$$

$$t = \frac{\ln(N_0 / N)}{\ln 2} \cdot t_{1/2} = \frac{\ln(1,0945 / 1)}{\ln 2} \cdot 4,51 \times 10^9 \text{ a} = \underline{\underline{588 \times 10^6 \text{ a}}}$$

/1

/2

/1

/2

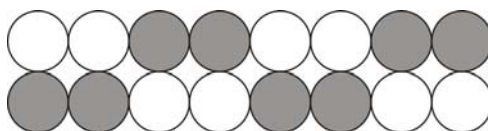
/1

/3

10

**11**

Najviša napučena  $\pi$ -orbitala konjugiranog lanca u okta-1,3,5,7-tetraenu shematski je prikazana na crtežu:



a) Prikažite shematski najnižu praznu  $\pi$ -orbitalu.



b) Pretpostavite da je prosječna duljina veza C–C  $r = 140$  pm i da se elektroni mogu slobodno kretati duž cijele molekule dodajući na krajevima još po pola duljine veze. Energijske razine za česticu ograničenu u jednodimenzijском prostoru duljine  $L$  dane su s

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots, \infty)$$

gdje je  $h$  Planckova konstanta, a  $m$  je masa čestice. Izračunajte valnu duljinu prijelaza elektrona iz najviše popunjene u najnižu praznu orbitalu okta-1,3,5,7-tetraena na temelju tog jednostavnog modela čestice u kutiji.

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (5^2 - 4^2) = \frac{9h^2}{8mL^2} \quad L = 8r = 8 \cdot 140 \text{ pm} = 1,12 \text{ nm}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8cmL^2}{9h}$$

$$= \frac{8 \cdot 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1,12 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{9 \cdot 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 4,60 \times 10^{-7} \text{ m} = \underline{\underline{460 \text{ nm}}}$$

/2

/2

/2

6



**12** Procijenite entalpiju izgaranja sumporovodika  $\Delta_c H^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{g})$  pri 298 K na temelju sljedećih podataka:

r =	$\Delta_r H(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$		
	stvaranje	atomizacija	disocijacija
SO <sub>2</sub> (g)		1074	
H <sub>2</sub> S(g)	-20,6		
H <sub>2</sub> O(l)		971	
S(g)	278,8		
H <sub>2</sub> (g)			436,0
O <sub>2</sub> (g)			498,4

	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{g})$	20,6
$\text{S}(\text{g}) + 2 \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$	$-\Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{SO}_2, \text{g})$	-1074
$\text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{S}(\text{g})$	$\Delta_f H^\circ(\text{S}, \text{g})$	278,8
$\frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{O}(\text{g})$	$\frac{3}{2} \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{O}_2)$	747,6
$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g})$	$\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2)$	436,0
$2 \text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-\Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$	-971
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta_c H^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{g})$	<u>-562,0</u>

### ZADATAK 13

Model čestice u 1D kutiji koristan je za jednostavno modeliranje elektronske structure konjugiranih poliena. Za takav sustav, normalizirana valna funkcija stanja s kvantnim brojem  $n$  je:

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

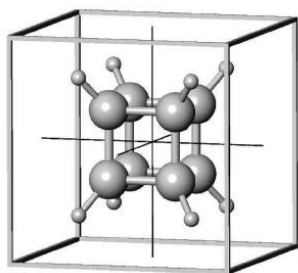
gdje je  $L$  duljina kutije.

Postoje kemijski sustavi za koje je koristan model čestice u 3D kutiji.

1. Napišite valnu funkciju za česticu u kockastoj kutiji duljine brida  $L$  u stanju  $(n_x, n_y, n_z)$ .

$$\Psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \quad (1 \text{ bod})$$

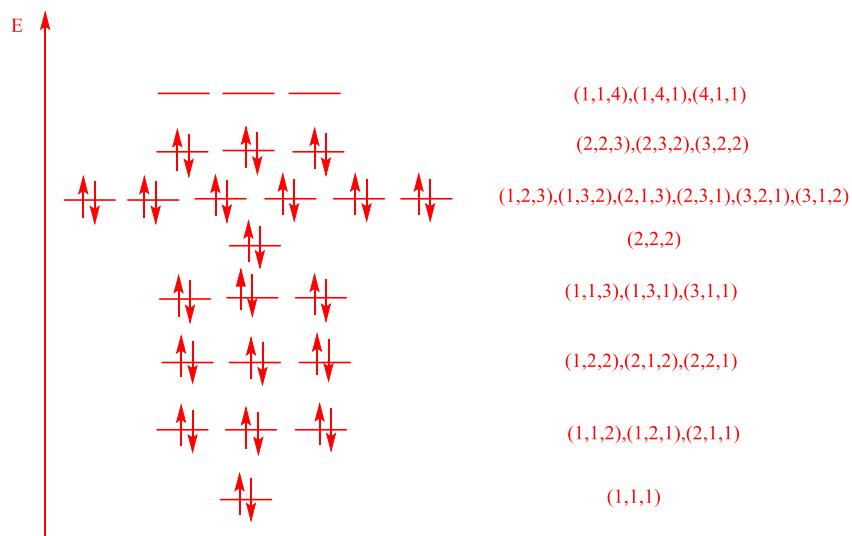
Jedan od takvih sustava je kuban ( $C_8H_8$ ), nestabilni ugljikovodik koji oblikom podsjeća na kocku (vidite sliku).



Slika 1 Kuban i 3D kutija pomoću koje ga modeliramo

Kuban ima 40 valentnih elektrona koji mogu popuniti 20 različitih orbitala.

2. Konstruirajte energetski dijagram za orbitale molekule kubana služeći se modelom čestice u trodimenzionalnoj kockastoj kutiji i prikazujući sve popunjene orbitale i LUMO. Pretpostavite da samo valentni elektroni popunjavaju ove orbitale.



(5 bodova)

Operator za količinu gibanja čestice u jednodimenzionalnom sustavu je

$$\hat{p}_x \rightarrow -i \hbar \left( \frac{d}{dx} \right)$$

Ako želimo naći raspodjelu vjerojatnosti s obzirom na količinu gibanja moramo prebaciti valnu funkciju iz  $r$ -reprezentacije (pozicijske reprezentacije, gdje je položaj čestice parametar) u  $p$ -reprezentaciju (gdje je količina gibanja parametar), tj. zamijeniti  $\Psi(x, y, z)$  s  $\Phi(p_x, p_y, p_z)$ .

U jednodimenzionalnoj kutiji duljine  $L$  dobivamo sljedeći izraz za  $\Phi(p_x)$  :

$$\Phi(p_x) = n \sqrt{\frac{\pi L}{\hbar}} \left[ \frac{e^{-i \frac{p_x L}{\hbar}} \cos(n\pi) - 1}{\left( \frac{p_x L}{\hbar} \right)^2 - (n\pi)^2} \right]$$

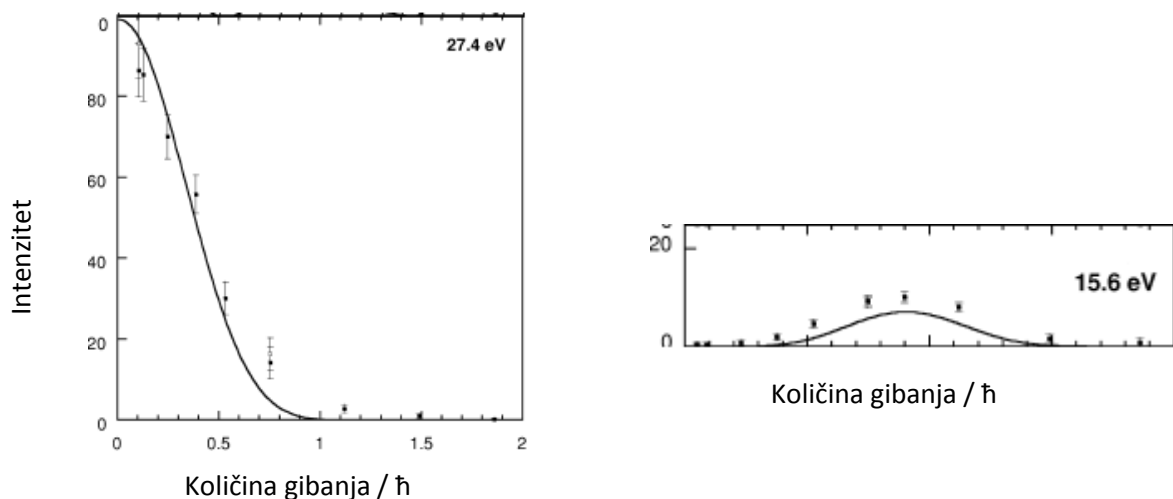
Za trodimenzionalnu kutiju vrijedi  $\Phi(p_x, p_y, p_z) = \Phi(p_x)\Phi(p_y)\Phi(p_z)$ .

3. Koja je srednja vrijednost količine gibanja ( $\langle p_x \rangle$ ) za česticu u jednodimenzionalnoj kutiji?

**Nula jer je funkcija  $|\Phi(p_x)|^2$  parna. (1 bod)**

Tehnika zvana EMS (electron momentum spectroscopy) omogućava nam da mjerimo raspodjelu količine gibanja i energiju elektrona u molekulama. EMS spektre dobivamo tako da zraku elektrona usmjerimo na površinu materijala, pri čemu se incidentni elektron sudara s elektronom u materijalu te potonji bude izbačen iz materijala. Oba elektrona se simultano detektiraju, što nam omogućava da u potpunosti odredimo količinu gibanja i energiju elektrona prije sudara.

Sljedeći grafovi prikazuju EMS spektre za dvije molekulske orbitale kubana (slika 1)



U gornjem desnom kutu spektra prikazana je izmjerena energija vezanja elektrona. Točke na grafu označavaju mjerenja, a puna crta raspodjelu izračunatu pomoću modela čestice u kutiji.

Kad vas se u sljedećim pitanjima pita da identifikirate određene orbitale u kubanu, dajte odgovor oblika  $(n_x, n_y, n_z)$ , tj. navedite niz kvantnih brojeva koji obilježavaju tu orbitalu.

4. a) Razmotrite svojstva funkcije  $\Phi(p_x, p_y, p_z)$ . U kojim (popunjenim) molekulskim orbitalama kubana elektron može imati  $p=0$  (u modelu čestice u kutiji)?

Ako želimo da  $\Phi(0, 0, 0) \neq 0$ , to je moguće samo ako su sva tri kvantna broja neparna (jer  $\cos(n\pi) = (-1)^n$ ). Dakle, jedine orbitale u kojima je to moguće su:

$$(1,1,1), (3,1,1), (1,3,1), (1,1,3) \quad (2 \text{ boda})$$

- b) Kojoj (popunjenoj) molekulskoj orbitali kubana odgovara prvi spektar?

$$(1, 1, 1) \quad (1 \text{ bod})$$

- c) Ako je duljina brida kutije kojom je modeliran kuban  $10a_0$ , gdje je  $a_0 = 53 \text{ pm}$ , kojoj molekulskoj orbitali (ili orbitalama) kubana odgovara drugi spektar? Energije vezanja dane su u desnom gornjem uglu spektra.

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8 m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Razlika između energija orbitala  $(n_x, n_y, n_z)$  i  $(1,1,1)$  je:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 - 3) = 1.339 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 - 3) \text{ eV} = 27.4 \text{ eV} - 15.6 \text{ eV} = 11.8 \text{ eV}$$

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 - 3) = 8.81$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 11.81 \approx 12$$

Jedino rješenje je  $(2,2,2)$ . (3 boda)

Pretpostavite da smo rastegnuli kutiju sa slike 1 u x-komponenti za infinitesimalnu duljinu  $dL$  i istovremeno je zbili u y-komponenti za  $dL$  (z-komponenta ostaje netaknuta), tako da su dimenzije nove kutije  $(L+dL) \times (L-dL) \times L$ . Kao rezultat ove deformacije, neke orbitale više neće biti degenerirane.

5. a) Izračunajte  $dE$  (promjenu energije) kao funkciju  $dL$  pri takvoj deformaciji kutije za svaku od tri degenerirane orbitale koje sačinjavaju najviši popunjeni energijski nivo molekule kubana (HOMO).

$$\text{Korisne formule: } \frac{1}{(1-x)^2} \approx 1 + 2x \text{ i } \frac{1}{(x+1)^2} \approx 1 - 2x \text{ ako } x \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned}
 dE(3,2,2) &= \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3^2}{(L+dL)^2} + \frac{2^2}{(L-dL)^2} + \frac{2^2}{L^2} \right) - E_0(3,2,2) \\
 &= \frac{h^2}{8mL^2} \left( \frac{9}{\left(1+\frac{dL}{L}\right)^2} + \frac{4}{\left(1-\frac{dL}{L}\right)^2} + 4 \right) - \frac{17h^2}{8mL^2} \\
 &= \frac{h^2}{8mL^2} \left( 9 \left(1 - 2\frac{dL}{L}\right) + 4 \left(1 + 2\frac{dL}{L}\right) + 4 \right) - \frac{17h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2} \left( 17 - 10\frac{dL}{L} \right) - \frac{17h^2}{8mL^2} \\
 &= -\frac{5h^2}{4mL^3} dL
 \end{aligned}$$

Sličnim postupkom možemo dobiti:

$$dE(2,3,2) = \frac{5h^2}{4mL^3} dL$$

$$dE(2,2,3) = 0$$

Dakle, energija orbitale (3,2,2) pada, energija orbitale (2,3,2) raste, a (2,2,3) ne mijenja energiju – degeneracija je izgubljena. (3 boda)

b) Ako izbacimo jedan elektron iz HOMO molekule kubana dobivamo kubanil kation,  $C_8H_8^+$ . Kolika je energetska stabilizacija vezana uz deformaciju geometrije kubanil kationa iz kocke

(dimenzija  $L \times L \times L$ ) u kvadar (dimenzija  $\frac{10.1L}{10} \times \frac{9.9L}{10} \times L$ )? Izrazite energiju preko  $E_0$  ( $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$ ).

Korisna formula:  $\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C$

$$\Delta L = \frac{L}{10}$$

Energetska stabilizacija jednaka je razlici u energiji jednog elektrona u (3,2,2) orbitali

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \int_L^{\frac{10.1L}{10}} \frac{5h^2}{4mL^3} dL = \frac{5h^2}{4m} \left[ \frac{-1}{2L^2} \right]_L^{\frac{11L}{10}} = \frac{5h^2}{8m} \left( \frac{1}{L^2} - \frac{100}{102.01L^2} \right) = \frac{h^2}{8mL^2} \frac{10.05}{102.01} = \frac{10.05}{102.01} E_0 \\
 &= 0.099 E_0
 \end{aligned}$$

Priznati i :

$$\Delta E = \int_{\frac{9.9L}{10}}^L \frac{5h^2}{4mL^3} dL = \frac{9.95}{98.01} E_0 = 0.102 E_0$$






(2 boda)

(ukupno 18 bodova)

Ime i prezime

BODOVI

1. zadatak	2. zadatak	3. zadatak	4. zadatak	
10	8	3	8	+
5. zadatak	6. zadatak	7. zadatak	8. zadatak	
7	17	10	6	+
9. zadatak	10. zadatak	11. zadatak	12. zadatak	
8	10	6	7	+
	13. zadatak	UKUPNO		
	18	=	118	

 anorganska    analitička    fizikalna    organska    biokemija