

**Republika Hrvatska - Ministarstvo znanosti i obrazovanja
Agencija za odgoj i obrazovanje - Hrvatsko kemijsko društvo**

DRŽAVNO NATJECANJE IZ KEMIJE

učen(ka)ca osnovnih i srednjih škola 2019.

12–13. studenoga 2020.

NAPOMENA:

1. Zadatci se rješavaju 120 minuta.
2. Dopušteno je koristiti samo dobivenu tablicu periodnog sustava elemenata.
3. Zadatci se moraju rješavati na mjestu predviđenom za taj zadatak (**ne** koristiti dodatne papire). Ako nema dovoljno mjesta za rješavanje zadatka, može se koristiti poledina prethodne stranice.
4. Odgovori na postavljena pitanja ili račun (kompletan) **moraju** biti pisani **kemijskom olovkom ili tintom plave boje**, jer se u protivnom neće uzimati u obzir pri bodovanju. Ispravljani odgovori se ne vrjednuju.

Prijavu ispuniti tiskanim slovima!

Prijava za: **II. dio natjecanja: pisana zadaća**

Razred:

Zaporka:

POSTIGNUTI BODOVI :

(pet brojeva i do sedam velikih slova)

(potpisi članova povjerenstva):

1. _____

2. _____

3. _____

**OTKINUTI OVAJ DIO PRIJAVE I STAVITI GA U OMOTNICU S NAPISANOM ZAPORKOM
PRIJAVU ISPUNITI TISKANIM SLOVIMA**

Prijava za: **II. dio natjecanja: pisana zadaća**

Razred:

Zaporka: (pet brojeva i do sedam velikih slova)

Ime i prezime učen(ka)ce: _____ OIB: _____

Datum rođenja:

Mjesto rođenja:

Spol: 1. muški 2. ženski (zaokružiti!)

Telefon/mobitel: _____

e-mail: _____

Puni naziv škole:

Šifra škole:

Adresa škole (ulica i broj):

Grad u kojem je škola:

Županija:

Ime i prezime mentor(a)ice:

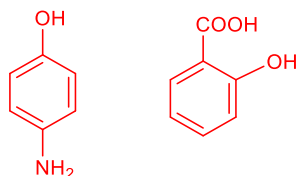
NAPOMENA: Strukture organskih molekula potrebno je prikazivati kondenziranim strukturnim formulama ili prikazom pomoću veznih crtica.

PITANJA I ZADATCI

I. DIO

U epruvetama s oznakama X i Y nalaze se 4-aminofenol i 2-hidroksibenzojeva kiselina, polazni spojevi za pripravu produkata **A** i **B**, poznatih analgetika i antipiretika.

ZADATAK 1. Prikazom pomoću veznih crtica prikažite strukturne formule molekula 4-aminofenola i 2-hidroksibenzojeve kiseline.



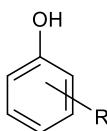
2 × 0,5 = 1 bod

PITANJE 1. Koji je trivijalni (uvriježeni) naziv 2-hidroksibenzojeve kiseline?

Salicilna kiselina

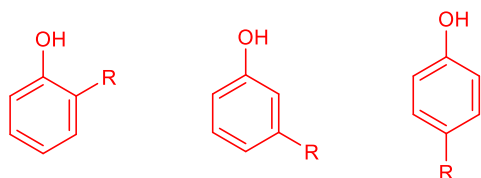
1 bod

ZADATAK 2. Oba se polazna spoja može općenito prikazati kao monosupstituirane derivate fenola (slika 1.).



Slika 1. Općenita strukturna formula monosupstituiranih derivata fenola

Na temelju općenite strukturne formule prikazane na slici 1 nacrtajte sve izomere monosupstituiranog fenola.



3 × 0,5 = 1,5 bod

UKUPNO BODOVA NA 1. STRANICI :

	3,5
--	------------

PITANJE 2. O kojoj je vrsti izomera riječ?

Konstitucijski (strukturni) izomeri

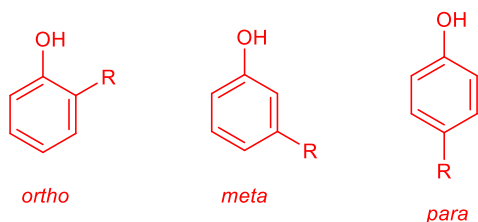
0,5 boda

ZADATAK 3. Definirajte ovu skupinu izomera.

Konstitucijski (strukturni) izomeri su spojevi iste molekulske formule, a različite konektivnosti (redoslijeda kovalentno vezanih atoma).

1 bod

ZADATAK 4. Navedite punim riječima nazive nenumeričkih oznaka koje se koriste za označavanje relativnog položaja dvaju supstituenata vezanih na benzenski prsten i pripišite ih izomerima iz zadatka 2.



6 × 0,5 = 3 boda

ZADATAK 5. Nazovite polazne spojeve tako da koristite oznake relativnog položaja supstituenata iz zadatka 4.

ortho-hidroksibenzojeva kiselina, para-aminofenol

2 × 0,5 = 1 bod

UKUPNO BODOVA NA 2. STRANICI :

	5,5
--	------------

POKUS 1***U kojoj se epruveti nalazi koji od polaznih spojeva?***

CILJ: Na temelju opisa pokusa i opažanja te dodatnih pitanja i zadataka otkriti koji se polazni spoj nalazi u kojoj od epruveta.

KEMIJE: otopina ninhidrina, zasićena vodena otopina natrijeva hidrogenkarbonata

OPIS POSTUPKA I OPAŽANJA:

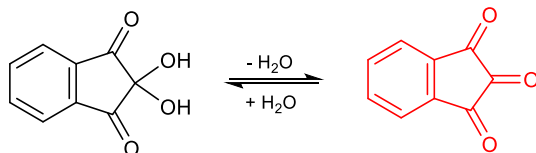
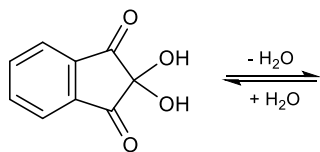
U epruvetama s oznakama X1 i X2 te Y1 i Y2 nalaze se polazni reaktanti X i Y za pripremu spojeva **A** i **B**. Reaktanti X i Y su čvrste tvari.

KORAK 1. U epruvete s oznakama X1 i Y1 dodana je otopina ninhidrina. Nakon kraćeg zagrijavanja u epruveti s oznakom X1 nije uočena promjena dok se sadržaj epruvete Y1 obojio tamnoružičasto.

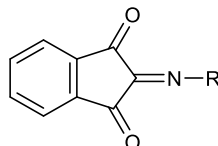
KORAK 2. U epruvete s oznakama X2 i Y2 dodana je zasićena otopina NaHCO_3 . Tvar u epruveti X2 se otopila uz razvijanje mjehurića plina. Tvar u epruveti Y2 nije se otopila i nije uočena niti bilo kakva druga vidljiva promjena.

PITANJA I ZADATCI**II. DIO**

ZADATAK 1. Hidrati su 1,1-dioli koji nastaju ravnotežnom reakcijom karbonilnih spojeva s vodom. Promotrite prikazanu strukturnu formulu molekule ninhidrina i prikažite ravnotežni oblik prisutan u vodenoj otopini.

**1 bod**

PITANJE 1. Na slici je prikazana strukturna formula obojenog produkta nastalog reakcijom jednog od polaznih spojeva s ninhidrinom, gdje R predstavlja ostatak molekule odgovarajućeg polaznog spoja.



Koja je od funkcijskih skupina prisutnih u strukturama polaznih spojeva reagirala s ninhidrinom?

Amino-skupina**0,5 boda**

UKUPNO BODOVA NA 3. STRANICI :

	1,5
--	------------

PITANJE 2. Koji je od ravnotežnih oblika ninhidrina reagirao s ovom funkcijskom skupinom?

Keto-oblik (karbonilni oblik)

1 bod

PITANJE 3. Kako se naziva skupina organskih spojeva s karakterističnom C=N vezom?

Imini (Schiffove baze)

1 bod

PITANJE 4. Koja je od funkcijskih skupina prisutnih u strukturama polaznih spojeva reagirala sa zasićenom otopinom natrijeva hidrogenkarbonata?

Karboksilna skupina

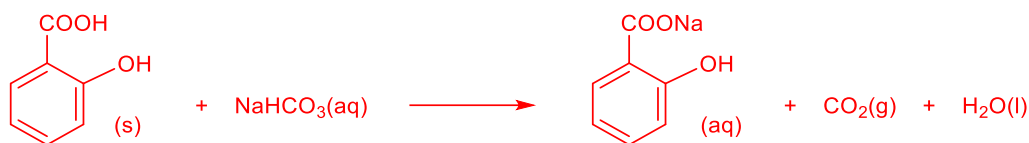
0,5 boda

PITANJE 5. Koji se plin razvija u ovoj reakciji?

Ugljikov(IV) oksid

0,5 boda

ZADATAK 2. Reakciju odgovarajućeg polaznog spoja sa zasićenom otopinom natrijeva hidrogenakarbonata prikazite jednadžbom kemijske reakcije. Označite agregacijska stanja svih sudionika reakcije.



2,5 boda

ZADATAK 3. Na temelju odgovora na pitanja i zadatke u II. dijelu zaključite u kojoj se epruveti nalazi 4-aminofenol, a u kojoj 2-hidroksibenzojeva kiselina.

EPRUVETA X: _____

EPRUVETA Y: _____

EPRUVETA X. 2-hidroksibenzojeva kiselina (salicilna kiselina)

EPRUVETA Y: 4-aminofenol

2 × 0,5 boda = 1 bod

UKUPNO BODOVA NA 4. STRANICI :

6,5

POKUSI 2a i 2b**Od polaznih spojeva do lijekova u jednome koraku**

CILJ: Na temelju opisa pokusa i opažanja te dodatnih pitanja i zadataka otkriti što su produkti reakcija 4-aminofenola i 2-hidroksibenzojeve kiseline s anhidridom octene kiseline, spojevi **A** i **B**.

KEMIČALIJE: anhidrid octene kiseline, sumporna kiselina (konc. H_2SO_4), vodena otopina željezova(III) klorida ($w(\text{FeCl}_3) = 1\%$)

OPIS POSTUPKA I OPAŽANJA:

POKUS 2a

KORAK 1. U epruvetu s 2-hidroksibenzojevom kiselinom oprezno se doda anhidrid octene kiseline i 1 kap konc. H_2SO_4 pri čemu nastane bistra otopina.

KORAK 2. Sadržaj epruvete oprezno se zagrije par minuta uranjanjem u čašu s vrućom vodom.

KORAK 3. U ohlađenu reakcijsku smjesu doda se ledena voda te se sadržaj epruvete dobro ohladi u ledeno hladnoj vodi pri čemu dolazi do nastanka bijelog taloga produkta **A**.

KORAK 4. Talog se profiltrira preko lijevka s filtrirnim papirom u drugu epruvetu.

KORAK 5. Špatulom se dio taloga produkta **A** prebaci s filtrirnog papira u novu epruvetu na što se doda otopina željezova(III) klorida i lagano protrese. U epruveti nije uočena nikakva vidljiva promjena boje.

KORAK 6. U epruvetu s polaznom 2-hidroksibenzojevom kiselinom doda se otopina željezova(III) klorida i lagano protrese. U epruveti nastaje ljubičasto obojenje.

POKUS 2b

KORAK 1. U epruvetu s 4-aminofenolom oprezno se doda destilirana voda i anhidrid octene kiseline pri čemu nastaje bistra svjetlo smeđa otopina.

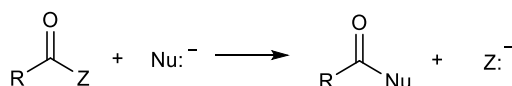
KORAK 2. Sadržaj epruvete protrese se 2-3 minute, a zatim uroni u ledeno hladnu vodu pri čemu dolazi do nastanka smeđeg taloga produkta **B**.

KORAK 3. Talog se profiltrira preko lijevka s filtrirnim papirom u drugu epruvetu.

KORAK 4. Špatulom se dio taloga produkta **B** prebaci s filtrirnog papira u novu epruvetu na što se doda otopina ninhidrina i lagano protrese. Nije uočena nikakva promjena boje otopine.

PITANJA I ZADATCI**III. DIO**

Reakcije 2-hidroksibenzojeve kiseline i 4-aminofenola s anhidridom octene kiseline mogu se općenito zapisati na sljedeći način, pri čemu Z predstavlja izlaznu skupinu:



PITANJE 1. Koju vrstu reakcija organskih spojeva predstavlja ovakav općeniti zapis?

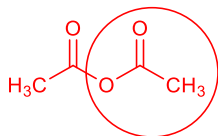
Nukleofilna supstitucija (na nezasićenom atomu ugljika)

1 bod

UKUPNO BODOVA NA 5. STRANICI :

	1
--	----------

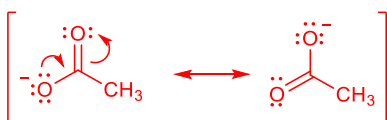
ZADATAK 1. Kondenziranom strukturnom formulom prikažite strukturu molekule anhidrida octene kiseline i označite (zaokružite) izlaznu skupinu Z.



1,5 boda

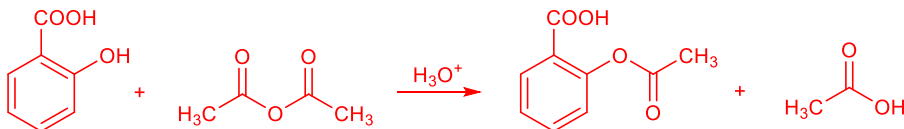
(0,5 boda za točnu strukturnu formulu acetanhidrida, 1 bod za točno označenu izlaznu skupinu)

ZADATAK 2. Prikažite rezonancijske strukture (Lewisove strukturne formule) izlazne skupine Z:⁻ na primjeru anhidrida octene kiseline.



4 × 0,5 boda = 2 boda

ZADATAK 3. Jednadžbom kemijske reakcije prikažite reakciju 2-hidroksibenzojeve kiseline i anhidrida octene kiseline u kiselim reakcijskim uvjetima kojom nastaje produkt A.



2,5 boda

PITANJE 2. Što je nukleofil u ovoj reakciji?

Atom kisika hidroksilne skupine (hidroksilna skupina)

1 bod

ZADATAK 4. Navedite ulogu sumporne kiseline u ovoj reakciji.

Katalizator

0,5 boda

UKUPNO BODOVA NA 6. STRANICI :

	7,5
--	-----

PITANJE 3. Produkt reakcije 2-hidroksibenzojeve kiseline i anhidrida octene kiseline, spoj **A**, čvrsta je bijela tvar sličnog izgleda kao i polazna 2-hidroksibenzojeva kiselina. Koji korak/koraci u pokusu 2a nedvojbeno dokazuju da ovom reakcijom zaista nastaje produkt **A**?

Koraci 5 i 6

2 × 0,5 bod = 1 bod

ZADATAK 5. Kratko obrazložite svoj odgovor na pitanje 3., te objasnite promjenu uočenu u odabranom koraku/koracima.

Test s otopinom željezova(III) klorida pozitivan je u slučaju 2-hidroksibenzojeve kiseline (ružičasto obojenje), a negativan s produktom reakcije spojem **A**. 2-hidroksibenzojeva kiselina tvori kompleks s ionima Fe^{3+} u čemu sudjeluju i hidroksilna i karboksilna skupina. Produkt reakcije nema slobodnu hidroksilnu skupinu i ne može tvoriti kompleksni spoj s ionima Fe^{3+} , pa zato izostaje promjena boje.

2,5 boda

ZADATAK 6. U strukturi molekule 4-aminofenola dvije su funkcijske skupine koje bi mogle reagirati kao nukleofili s anhidridom octene kiseline. Navedite koja je od njih nukleofil u konkretnim reakcijskim uvjetima te korak u pokusu 2b koji to potvrđuje.

Amino-skupina; korak 4

2 × 0,5 bod = 1 bod

ZADATAK 7. Kratko obrazložite svoj odgovor u zadatku 6. koji se odnosi na odabir odgovarajućeg koraka u pokusu 2b. U obrazloženje uključite odgovarajući korak iz pokusa 1 (navedite koji).

U koraku 4 pokusa 2b produkt reakcije spoj **B** daje negativni test s ninhidrinom tj. izostaje tamnoružičasto obojenje uočeno u koraku 1 pokusa 1 u kojem je reakciji s ninhidrinom podvrgnut polazni spoj 4-aminofenol. Navedeno ukazuje da produkt **B** nema slobodnu amino-skupinu, odnosno da je amino-skupina reagirala. **2 boda**

ZADATAK 8. Usporedite nukleofilnost ovih dviju funkcijskih skupina i kratko obrazložite svoj odgovor.

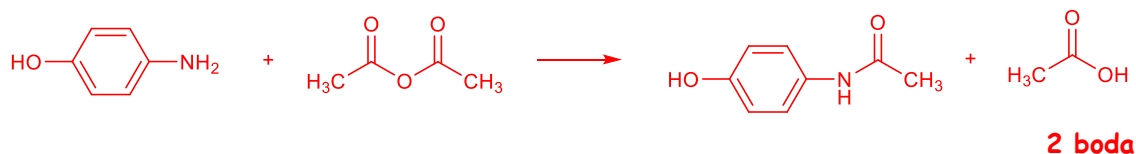
Atom dušika amino-skupine bolji je nukleofil od atoma kisika hidroksilne skupine zato što je dušik manje elektronegativan od kisika.

1 bod

UKUPNO BODOVA NA 7. STRANICI :

	7,5
--	------------

ZADATAK 9. Jednadžbom kemijske reakcije prikažite reakciju između 4-aminofenola i anhidrida octene kiseline kojom nastaje produkt **B**.



PITANJE 4. U koju skupinu organskih spojeva pripada produkt ove reakcije?

Amidi

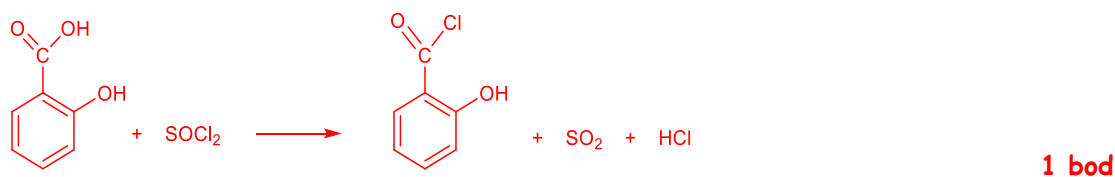
0,5 boda

ZADATAK 10. Ukoliko se reakcija 4-aminofenola i anhidrida octene kiseline provodi u razrijeđenoj otopini kiseline, a ne u vodi, obje funkcijske skupine 4-aminofenola reagiraju kao nukleofili. Strukturnom formulom prikažite produkt ove reakcije.



ZADATAK 11. Polazni spojevi, 4 aminofenol i 2-hidroksibenzojeva kiselina, odnosno njezin derivat 2-hidroksibenzoil-klorid, mogu međusobno reagirati.

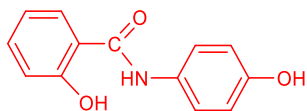
- a) Jednadžbom kemijske reakcije prikažite nastajanje 2-hidroksibenzoil-klorida iz 2-hidroksibenzojeve kiseline i ostalih potrebnih reagensa.



UKUPNO BODOVA NA 8. STRANICI :

	5
--	---

a) Prikažite strukturnom formulom produkt reakcije 2-hidroksibenzoil-klorida i 4-aminofenola.



1 bod

PITANJE ZA KRAJ....

U pokusima 2a i 2b opisana je jednostavna priprava dvaju široko korištenih antipiretika i analgetika koji su aktivne komponente mnogih lijekova poput Aspirina®, Lupoceta® i drugih. Jedan od njih, dobiven reakcijom 4-aminofenola i anhidrida octene kiseline, poznat je pod trivijalnim nazivom *paracetamol*.

Pod kojim je trivijalnim nazivom poznat spoj dobiven reakcijom 2-hidroksibenzojeve kiseline i anhidrida octene kiseline?

Acetilsalicilna kiselina

1 bod

1. stranica

2. stranica

3. stranica

4. stranica

5. stranica

	+		+		+		+	
--	---	--	---	--	---	--	---	--

6. stranica

7. stranica

8. stranica

9. stranica

Ukupni bodovi

	+		+		+		+		40
--	---	--	---	--	---	--	---	--	----

UKUPNO BODOVA NA 9. STRANICI :

	2
--	---