

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

### **POKUS 1.**

#### ***Izolacija $\beta$ -karotena iz listića špinata***

Namirnice biljnog podrijetla (mrkva, špinat, bundeva, marelica i dr.) bogate su  $\beta$ -karotenom iz kojeg u organizmu nastaje vitamin A.  $\beta$ -karoten moguće je jednostavno izolirati iz listića špinata i odvojiti ga od ostalih pigmentata prisutnih u špinatu.

**CILJ:** Izolirati  $\beta$ -karoten iz listića špinata te na temelju opisa postupka i opažanja tijekom izvođenja pokusa odgovoriti na postavljena pitanja i riješiti zadatke.

**KEMIKA LIJE:** listići špinata, magnezijev sulfat, aceton, heksan, etil-acetat, silika-gel.

**OPIS POSTUPKA I OPAŽANJA:**

**KORAK 1.** U tarionik su stavljeni listići špinata i magnezijev sulfat te usitnjeni tučkom u homogenu smjesu (slika 1.a).

**KORAK 2.** Na homogenu smjesu listića špinata i magnezijeva sulfata u tarioniku dodan je aceton tako da pokrije smjesu (slika 1.b). Sadržaj je promiješan tučkom i ostavljen stajati nekoliko minuta uz povremeno miješanje.

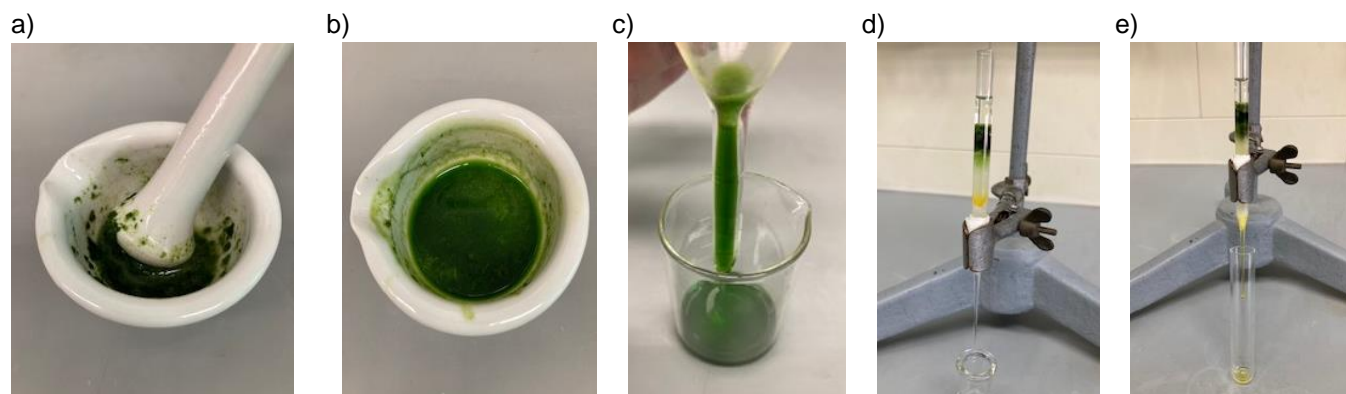
**KORAK 3.** Sloj acetona iz tarionika (acetonski ekstrakt pigmentata iz listića špinata) prebačen je kapalicom preko lijevka s malo vate u staklenu čašu (slika 1.c), a nekoliko kapi u praznu epruvetu. Filtrat u čaši je zagrijan pri čemu je aceton ispario do suha, a ostatak u čaši je otopljen u malo heksana.

**KORAK 4.** Na dno staklene kapalice stavljeno je malo vate i usut silika-gel (2/3 visine kapalice).

**KORAK 5.** Silika-gel u kapalici ispran je nekoliko puta heksanom pazeći da razina otapala uvijek bude iznad razine silika-gela.

**KORAK 6.** Heksanska otopina pigmentata iz listića špinata nanescena je na silika-gel u kapalici nakon što je prethodno otapalo ispušteno do same razine silika-gela.

**KORAK 7.** Ispiranje sadržaja u kapalici zatim je nastavljeno smjesom otapala heksan: etil-acetat = 9 : 1 (slika 1.d). Kad je s dna kapalice počela izlaziti obojena otopina, sadržaj je skupljen u jednu epruvetu (slika 1.e).



**Slika 1.** Prikaz odabranih koraka iz pokusa 1.

**– RJEŠENJA –**

**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

**Pokus za 4. razred srednje škole**

**PITANJA I ZADATCI KOJI SE ODOSE NA POKUS 1.**

**PITANJE 1.** Koja je uloga magnezijeva sulfata pri usitnjavanju listića špinata u tarioniku?

Magnezijev sulfat veže vodu prisutnu u listićima špinata.

**0,5 bodova**

**PITANJE 2.** Što na temelju promjene boje bezbojnog acetona dodanog u tarionik s usitnjenim listićima špinata (korak 2.) zaključuješ o topljivosti pigmenata prisutnih u listićima špinata u acetonu?

Obojeni sastojci listića špinata otopili su se u acetonu.

**0,5 bodova**

**PITANJE 3.** Nakon uparavanja filtrata – acetonskog ekstrakta pigmenata iz listića špinata (korak 3.) sadržaj zaostao u čaši otopljen je u heksanu. Što na temelju topljivosti pigmenata iz listića špinata u heksanu zaključuješ o njihovoj polarnosti?

Pigmenti prisutni u ekstraktu dobivenom iz listića špinata su nepolarni.

**0,5 bodova**

**PITANJE 4.** Kako se naziva postupak odvajanja tvari koji je opisan u koracima 3. – 7. pokusa 1.?

Kromatografija na koloni, kromatografija na stupcu ili kolonska kromatografija.

**0,5 bodova**

**ZADATAK 1.** Napiši naziv nepokretne (stacionarne) faze upotrijebljene u ovome postupku odvajanja.

Silika-gel.

**0,5 bodova**

**ZADATAK 2.** Napiši naziv pokretne (mobilne) faze upotrebom koje je  $\beta$ -karoten uspješno odvojen od ostalih pigmenata prisutnih u ekstraktu dobivenom iz listića špinata.

Smjesa heksana i etil-acetata.

**0,5 bodova**

**PITANJE 5.** U kojem dijelu spektra elektromagnetskog zračenja apsorbira otopina  $\beta$ -karotena dobivena u koraku 7. pokusa 1.?

U vidljivom dijelu spektra elektromagnetskog zračenja.

**0,5 bodova**

**PITANJE 6.** Kakve je boje svjetlost koju apsorbira otopina  $\beta$ -karotena?

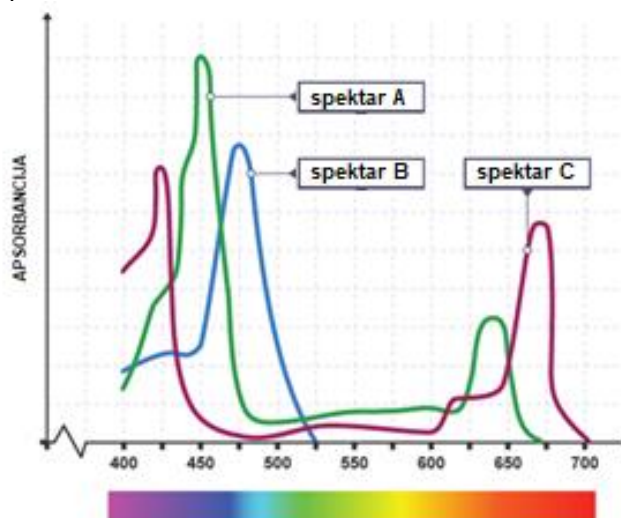
Plave boje (plavoljubičaste, ljubičaste).

**0,5 bodova**

**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

Pokus za 4. razred srednje škole

**PITANJE 7.** Na slici 2. prikazani su apsorpcijski spektri triju pigmenata prisutnih u listićima špinata. Koji spektar predstavlja apsorpcijski spektar  $\beta$ -karotena?



**Slika 2.** Apсорпциjski spektri odabranih pigmenata prisutnih u listićima špinata

Spektar B.

**0,5 bodova**

**PITANJE 8.** Pri kojoj je valnoj duljini maksimum apsorpcije  $\beta$ -karotena?

Pri 475 nm.

**0,5 bodova**

**PITANJE 9.** Zračenje kojih valnih duljina propušta otopina  $\beta$ -karotena?

Zračenje valnih duljina većih od 525 nm.

**0,5 bodova**

**ZADATAK 3.** Transmitancija je mjera količine neapsorbiranog (propuštenog) zračenja koje je prošlo otopinom uzorka. Napiši izraz za transmitanciju ( $T$ ) i objasni značenje veličina u izrazu.

$T = I / I_0$       $I$  = intenzitet izlaznog zračenja      $I_0$  = intenzitet ulaznog zračenja

za točan izraz

**0,5 bodova**

za točno objašnjenje veličina u izrazu

**0,5 bodova**

**ZADATAK 4.** Apсорбancija je veličina koja opisuje količinu apsorbiranog zračenja. Napiši izraz koji povezuje apсорбanciju ( $A$ ) i transmitanciju ( $T$ ).

$A = -\log T$  ili  $A = \log (I_0 / I)$  ili  $A = \log (1/T)$

**0,5 bodova**

**ZADATAK 5.** Izračunaj apсорбanciju ako intenzitet izlaznog zračenja iznosi 55 % intenziteta ulaznog zračenja.

$A = 0,26$

**0,5 bodova**

**POKUS 2.**

***Je li u pokusu 1. izoliran  $\beta$ -karoten?***

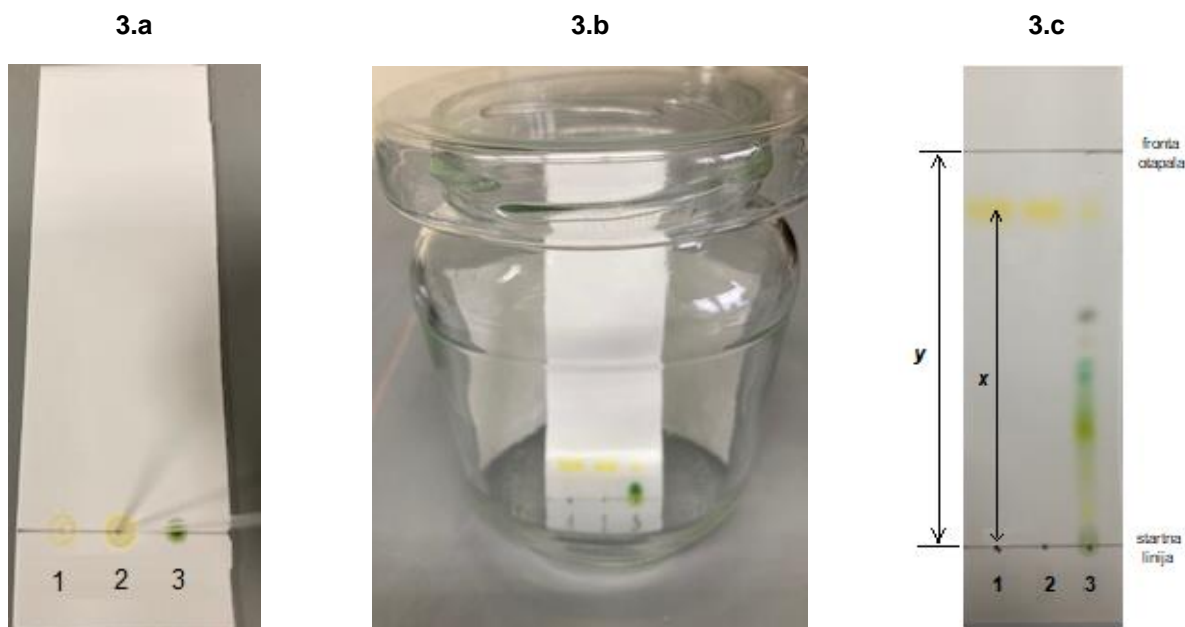
**CILJ:** Utvrditi je li pokusom 1. izoliran  $\beta$ -karoten iz listića špinata te na temelju opisa pokusa i opažanja odgovoriti na postavljena pitanja i riješiti zadatke.

**KEMIKA LIJE:** otopina uzorka  $\beta$ -karotena dobivenog u pokusu 1., komercijalno dostupni  $\beta$ -karoten, smjesa otapala heksan: aceton = 9 : 4.

**KORAK 1.** Na staklenu pločicu sa slojem silika-gela (slika 3.a) na prikazani način kapilaram su u tri točke na startnoj liniji (točke 1, 2 i 3) nanese otopina komercijalno dostupnog  $\beta$ -karotena kao standardna otopina (točka 1), otopina  $\beta$ -karotena dobivena u koraku 7. pokusa 1. (točka 2) i acetonski ekstrakt (točka 3) dobiven iz listića špinata u koraku 3. pokusa 1.

**KORAK 2.** Pločica pripremljena u koraku 1. stavljena je u poklopljenu staklenu posudu (slika 3.b) u kojoj se na dnu nalazi smjesa otapala heksan: aceton = 9 : 4.

**KORAK 3.** Pločica je izvađena iz posude sa smjesom otapala kada je otapalo došlo gotovo do vrha pločice (fronta otapala). Konačni je izgled pločice prikazan na slici 3.c.



**Slika 3.** Prikaz koraka 1. (3.a), koraka 2. (3.b) i koraka 3. (3.c) u pokusu 2.

**PITANJA I ZADATCI KOJI SE ODOSE NA POKUS 2.**

**PITANJE 10.** Kako se naziva postupak opisan u pokusu 2.?

Tankoslojna kromatografija ili kromatografija na tankom sloju.

**0,5 bodova**

**ZADATAK 6.** Svaku tvar ispitanu postupkom opisanim u pokusu 2. karakterizira  $R_f$  vrijednost. Ona se definira kao omjer odgovarajućih udaljenosti od startne linije. Označi oznakama x i y na slici 3.c te dvije udaljenosti na primjeru komercijalno dostupnog  $\beta$ -karotena (točka 1).

**0,5 bodova**

**ZADATAK 7.** Napiši izraz za  $R_f$  vrijednost  $\beta$ -karotena.

$$R_f = \frac{x}{y}$$

**0,5 bodova**

**- RJEŠENJA -**

**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

Pokus za 4. razred srednje škole

**ZADATAK 8.** Izračunaj  $R_f$  vrijednost  $\beta$ -karotena u navedenom sustavu otapala.

$R_f = 0,85$

**0,5 bodova**

**ZADATAK 9.** Na sljedeća pitanja ili zadatke odgovori jednom rečenicom na temelju slike 3.c.

**ZADATAK 9.a)** Objasni na koji je način pokusom 2. dokazano da otopina dobivena u koraku .7 pokusa 1. zaista sadrži  $\beta$ -karoten.

$R_f$  vrijednosti uzorka otopine komercijalno dostupnog  $\beta$ -karotena korištenog kao standard (točka 1) i otopine dobivene u pokusu 1. (točka 2) su jednake.

**1 bod**

**ZADATAK 9.b)** Objasni na temelju čega možeš zaključiti da je  $\beta$ -karoten uspješno odvojen od ostalih pigmenata prisutnih u listićima špinata.

Ekstrakt iz listića špinata nanesen u točku 3 na pločici smjesa je više tvari dok uzorak dobiven kromatografijom ekstrakta špinata na stupcu sadrži samo  $\beta$ -karoten.

**1 bod**

**ZADATAK 9.c)** Kakva je polarnost  $\beta$ -karotena u usporedbi s polarnošću drugih pigmenata prisutnih u ekstraktu dobivenom iz listića špinata?

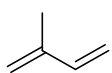
$\beta$ -karoten je najmanje polaran/najlipofilniji sastojak listića špinata.

**0,5 bodova**

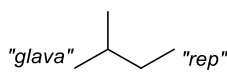
**PITANJA I ZADATCI**

**Kako biosintezom nastaje  $\beta$ -karoten**

**ZADATAK 10.**  $\beta$ -karoten je spoj iz skupine terpena, prirodnih spojeva koji nastaju povezivanjem C-5 izoprenskih strukturnih jedinica, koje su naziv dobile prema ugljikovodiku trivijalnog imena izopren.



izopren



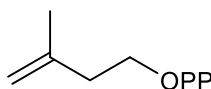
izoprenska  
strukturna jedinica

Napiši naziv izoprena prema pravilima nomenklature IUPAC.

2-metilbuta-1,3-dien

**0,5 bodova**

**ZADATAK 11.** Prekursor za biosintezu terpena nije izopren, nego strukturno srodan spoj izopentenil-difosfat (pirofosfat, PP).



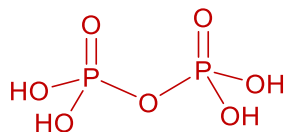
izopentenil-difosfat  
(izopentenil-pirofosfat)

**- RJEŠENJA -**

**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

Pokus za 4. razred srednje škole

**ZADATAK 11.a)** Nacrtaj strukturnu formulu molekule difosforne kiseline (pirofosforne kiseline).



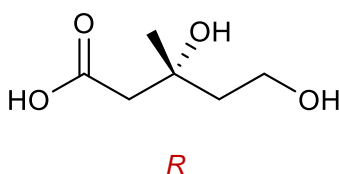
0,5 bodova

**ZADATAK 11.b)** Kojoj skupini derivata difosforne kiseline pripada izopentenil-difosfat?

Esterima.

0,5 bodova

**ZADATAK 12.** U biološkim je sustavima preteča izopentenil-difosfata mevalonska kiselina. Odredi apsolutnu konfiguraciju na kiralnom ugljikovu atomu molekule mevalonske kiseline.



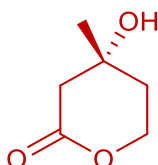
0,5 bodova

**ZADATAK 13.** Napiši naziv mevalonske kiseline prema pravilima nomenklature IUPAC.

(3R)-3,5-dihidroksi-3-metilpentanska kiselina.

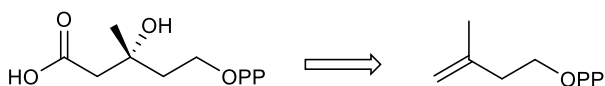
0,5 bodova

**ZADATAK 14.** Mevalonska kiselina u ravnoteži je sa svojim laktonom (cikličkim esterom). Prikazom s pomoću veznih crtica nacrtaj strukturnu formulu molekule laktona mevalonske kiseline.



1 bod

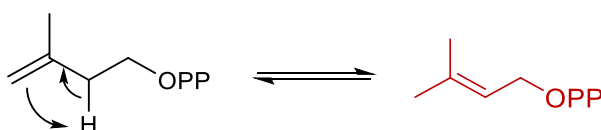
**PITANJE 11.** Izopentenil-difosfat nastaje iz fosforilirane mevalonske kiseline. Eliminacijom kojih se molekula iz fosforilirane mevalonske kiseline dobiva izopentenil-difosfat?



CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

2 × 0,5 bodova = 1 bod

**ZADATAK 15.** Izopentenil-difosfat u ravnoteži je s dimetilalil-difosfatom koji nastaje alilnim pomakom protona (naznačeno na slici). Nacrtaj strukturnu formulu (prikaz s pomoću veznih crtica) molekule dimetilalil-difosfata.



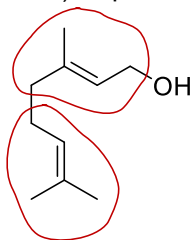
0,5 bodova

**- RJEŠENJA -**

**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

Pokus za 4. razred srednje škole

**ZADATAK 16.** Povezivanjem dviju bioloških izoprenskih strukturnih jedinica, izopentenil-difosfata i dimetilalil-difosfata, po principu „glava-rep“ nastaje geranil-difosfat, a iz njega, između ostalog, i monoterpen geraniol. Na strukturnoj formuli molekule geraniola označi (zaokruži) izoprenske jedinice.



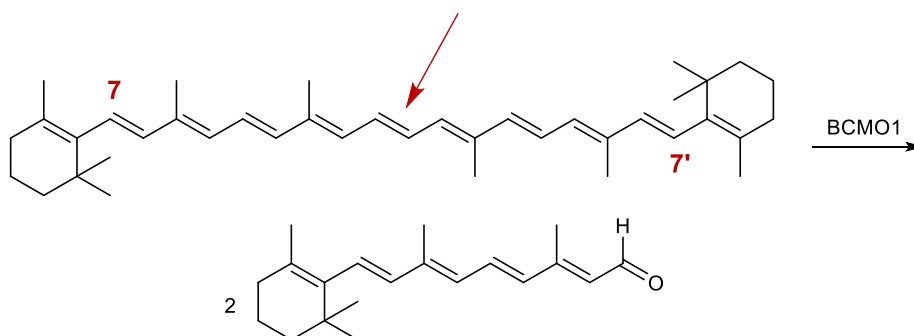
**PITANJA I ZADATCI**

**Od β-karotena do vitamina A**

**ZADATAK 17.** β-karoten, često nazvan i provitamin A, služi nam kao izvor vitamina A u organizmu. Premda se u strukturnom smislu naziv vitamin A često izjednačuje s retinolom, vitamin A čini skupina spojeva strukturno sličnih retinolu. Uz retinol najvažniji su retinal i retinoična kiselina. Tako se oksidativnim simetričnim cijepanjem uz djelovanje enzima β-karoten-15,15'-monooksigenaze 1 (BCMO1) iz β-karotena dobiju dvije molekule retinala. Na strukturnoj formuli molekule β-karotena:

**ZADATAK 17.a)** označi strelicom ugljik-ugljik vezu koja se cijepa djelovanjem navedenog enzima

**ZADATAK 17.b)** upiši numeričke oznake 7 i 7' uz odgovarajuće ugljikove atome.



**PITANJE 12.** Po kojem su principu (koristi se terminima „glava“ i „rep“) povezane izoprenske strukturne jedinice koje tvore ugljik-ugljik vezu čijim cijepanjem iz β-karotena nastaje retinal?

Izoprenske jedinice povezane su po principu „rep-rep“.

**0,5 bodova**

**ZADATAK 18.** β-karoten je tetraterpen. Koliko izoprenskih jedinica sadrži molekula β-karotena?

Osam.

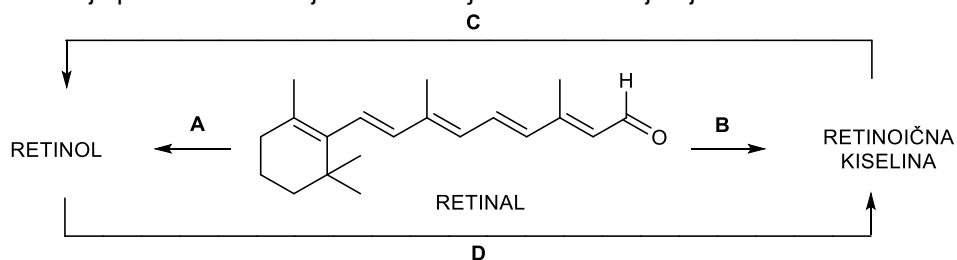
**0,5 bodova**

**- RJEŠENJA -**

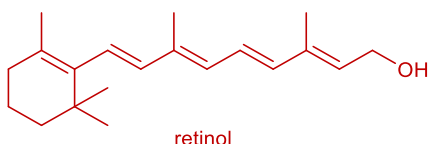
**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

Pokus za 4. razred srednje škole

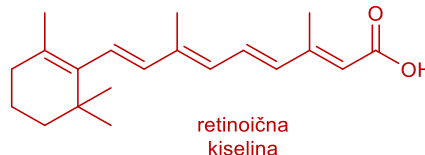
**ZADATAK 19.** Na temelju prikazane reakcijske sheme riješi zadatke koji slijede.



**ZADATAK 19.a)** Prikazom s pomoću veznih crtica nacrtaj strukturne formule molekula retinola i retinoične kiseline.



retinol



retinoična  
kiselina

**2 × 0,5 bodova = 1 bod**

**ZADATAK 19.b)** Koje kemijske promjene označene slovima **A – D** predstavljaju oksidaciju, a koje redukciju?

OKSIDACIJA: B i D

REDUKCIJA: A i C

**2 × 0,5 bodova = 1 bod**

**ZADATAK 19.c)** U kojem je od reakcijskih koraka **A – D** kao reagens moguće upotrijebiti lužnatu amonijakalnu otopinu srebrova nitrata?

Korak B.

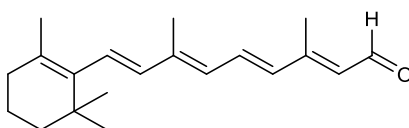
**0,5 bodova**

**ZADATAK 19.d)** Koji od reakcijskih koraka **A – D** predstavlja reakciju nukleofilne adicije?

Korak A.

**0,5 bodova**

**ZADATAK 19.e)** Odredi konfiguraciju oko svih C=C veza u molekuli retinala koje su izvan prstena.

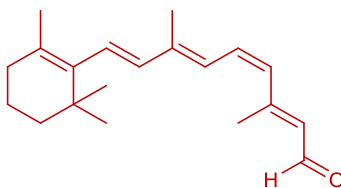


Oko svih C=C veza konfiguracija je *trans* (*E*-konfiguracija).

**0,5 bodova**

**ZADATAK 20.** Retinal sudjeluje u procesu vida. Prikazom s pomoću veznih crtica nacrtaj strukturne formule odabranih kemijskih vrsta koje nastaju u tom složenom procesu:

**ZADATAK 20.a)** 11-*cis*-retinala dobivenog iz 11-*trans*-retinala djelovanjem enzima retinal-izomeraze



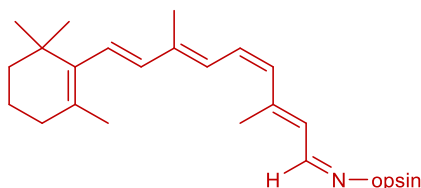
**1 bod**



**Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2021./2022.**

Pokus za 4. razred srednje škole

**ZADATAK 20.b)** rodopsina – pigmenta osjetljivog na svjetlo nastalog reakcijom 11-*cis*-retinala s amino-skupinom proteina opsina koja se nalazi u aktivnom mjestu ovog proteina (za prikaz proteina opsina koristi se pojednostavljenim zapisom opsin-NH<sub>2</sub>).



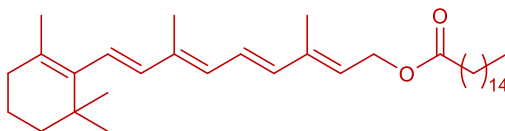
**1 bod**

**PITANJE 13.** U koju skupinu organskih spojeva pripada produkt reakcije 11-*cis*-retinala i amino-skupine proteina opsina?

Imini (Schiffove baze).

**0,5 bodova**

**ZADATAK 21.** Prirodni izvori vitamina A potrebnog našem organizmu, osim namirnica biljnog podrijetla, mogu biti i one životinjskog podrijetla. U njima je vitamin A obično prisutan u obliku retinil-palmitata. Prikazom s pomoću veznih crtica prikaži strukturnu formulu molekule retinil-palmitata.



**1 bod**

**ZADATAK 22.** Retinol se iz retinil-palmitata u organizmu oslobađa djelovanjem hidrolitičkih enzima. Navedi ime spoja koji uz retinol nastaje u ovom procesu.

Palmitinska kiselina ili heksadekanska kiselina.

**0,5 bodova**

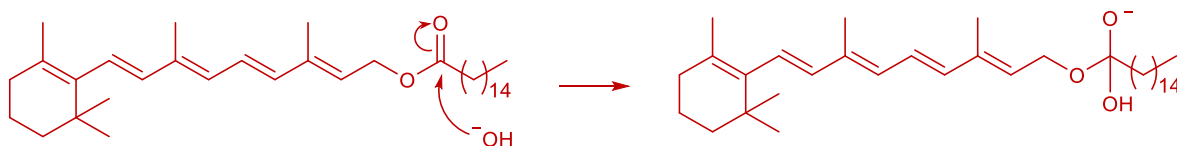
**ZADATAK 23.** Laboratorijska se hidroliza retinil-palmitata može događati u prisutnosti kiseline, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq), ili u prisutnosti baze, OH<sup>-</sup>(aq).

**ZADATAK 23.a)** Navedi uloge kiseline i baze u reakciji hidrolize retinil-palmitata.

KISELINA: katalizator  
protoniranje karbonilnog kisika      BAZA: reaktant, nukleofil

**2 × 0,5 bodova = 1 bod**

**ZADATAK 23.b)** Prikazom s pomoću veznih crtica napiši prvi korak mehanizma reakcije hidrolize retinil-palmitata u prisutnosti baze, OH<sup>-</sup>(aq).



za točan prikaz reaktanata i produkta  
za točno usmjerene strelice

**0,5 bodova**  
**0,5 bodova**

**ZADATAK 23.c)** Prema kojem se mehanizmu događa reakcija hidrolize retinil-palmitata?

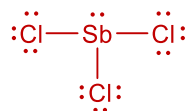
Nukleofilna supstitucija.

**0,5 bodova**

**PITANJA I ZADATCI**

***Kvantitativno dokazivanje i industrijska priprava retinola***

**ZADATAK 24.** Jedan od reagensa za kvantitativno dokazivanje retinola je Carr-Princeov regens, otopina antimonova(III) klorida u kloroformu. Prikaži Lewisovu strukturu molekule antimonova(III) klorida.



**0,5 bodova**

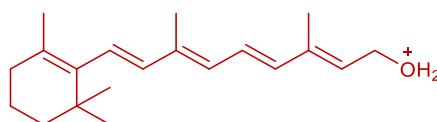
**PITANJE 14.** Kakvog je prostornog oblika molekula antimonova(III) klorida?

Trostrana/trigonska piramida.

**0,5 bodova**

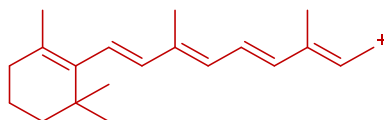
**ZADATAK 25.** Retinol (vitamina A) tijekom ovog testa prisutan je kao anhidrovitamin A. Prikazom s pomoću veznih crtica nacrtaj strukturne formule kemijskih vrsta prisutnih pri nastajanju anhidrovitamina A iz retinola:

**ZADATAK 25.a)** molekule retinola u kojoj je protonirana funkcijska skupina



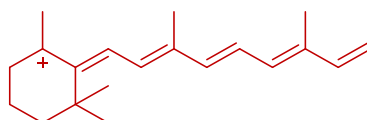
**1 bod**

**ZADATAK 25.b)** primarnog karbokationa nastalog iz protoniranog oblika molekule retinola iz zadatka 25.a) izlaskom vode



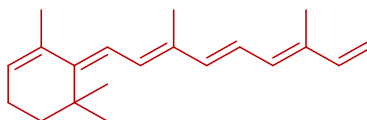
**1 bod**

**ZADATAK 25.c)** rezonancijske strukture primarnog karbokationa iz zadatka 25.b) koji sadrži pozitivni naboj na tercijarnom atomu ugljika u prstenu, a posljedica je premještanja elektrona duž konjugiranog sustava dvostrukih veza



**1 bod**

**ZADATAK 25.d)** anhidrovitamina A (C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>) nastalog deprotoniranjem (-H<sup>+</sup>) kemijske vrste iz zadatka 23.c)



**1 bod**

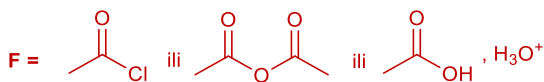
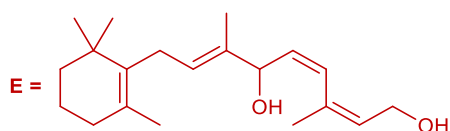
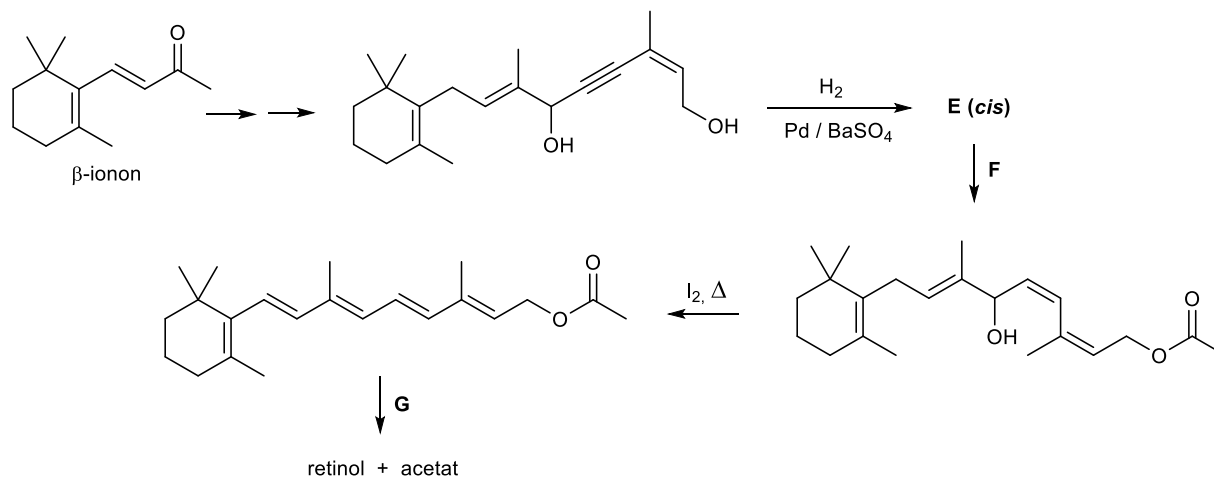
**ZADATAK 26.** Dokazivanje retinola Carr-Princeovim reagensom uključuje nastajanje složenih kemijskih vrsta reakcijom anhidrovitamina A i antimonova(III) klorida koje apsorbiraju elektromagnetsko zračenje valnih duljina 589 nm i 619 nm. Izračunaj energiju fotona zračenja valne duljine 589 nm.

$$E = h \frac{c}{\lambda} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s } \frac{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

za točan izraz  
za točan izračun

**0,5 bodova  
0,5 bodova**

**ZADATAK 27.** Zbog velikih potreba za vitaminom A (retinolom) danas se većina ovog vitamina ne dobiva izolacijom iz prirodnih izvora, već se pripravlja industrijski. Promotri shemu jednog od postupaka pripreve retinola iz polaznog  $\beta$ -ionona i slova **E** – **G** sa sheme zamijeni formulama odgovarajućih spojeva (produkata, reagensa). Organske vrste prikaži prikazom s pomoću veznih crtica.



**3 × 1 bod = 3 boda**

**PITANJE ZA KRAJ...**

**PITANJE 16.** Pripada li vitamin A vitaminima topljivima u vodi? Kratko obrazloži svoj odgovor.

Vitamin A nije topljiv u vodi. Premda sadrži hidroksilnu skupinu koja s vodom može tvoriti vodikove veze, utjecaj nepolarnog, hidrofobnog ugljikovodičnog dijela molekule je dominantan.

**1 bod**