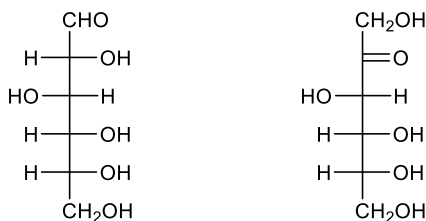
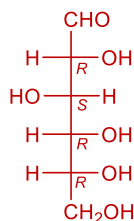


1. Prikazane su Fischerove projekcijske formule molekula D-glukoze (D-Glu) i D-fruktoze (D-Fru), dva od četiriju karbonilnih spojeva koje ćete koristiti u pokusu.



- 1.a) Odredi apsolutne konfiguracije na svim kiralnim ugljikovim atomima molekule D-Glu.



za svaku točno određenu konfiguraciju 0,5 bodova

4 × 0,5 = 2 boda

- 1.b) Imenuj D-Glu prema pravilima nomenklature IUPAC.

(2R,3S,4R,5R)-2,3,4,5,6-pentahidroksiheksanal

za točno ime koje uključuje stereodeskriptore

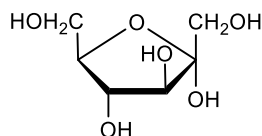
1 bod

- 1.c) Kojoj vrsti izomera pripadaju D-Glu i D-Fru?

konstitucijski izomeri

0,5 bodova

- 1.d) Prikazana je Haworthova projekcijska formula molekule D-Fru.

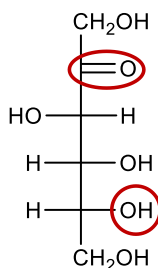


- i) Na temelju Haworthova prikaza molekule D-Fru odredi najveći mogući broj stereoizomera.

16 stereoizomera

1 bod

- ii) Na Fischerovoj projekcijskoj formuli molekule D-Fru zaokruži one funkcijske skupine čijom kemijskom reakcijom nastaje ciklički oblik molekule prikazan Haworthovom projekcijskom formulom.



za zaokruženu karbonilnu skupinu (C=O)
za zaokruženu hidroksilnu skupinu (OH)

0,5 bodova
0,5 bodova

ostv.	maks.
	5,5

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

OPIS POKUSA

U epruvetama s oznakama **A1-A4**, **B1-B4**, **C1-C4** i **D1-D4** nalaze se vodene otopine glukoze, fruktoze, odabranoga aldehida i odabranoga ketona.

CILJ POKUSA: Nakon provedenoga pokusa, zabilježenih opažanja te na temelju dodatnih pitanja i zadataka otkriti u kojoj se od epruveta, **A**, **B**, **C** ili **D**, nalaze karbonilni spojevi korišteni u pokusu.

PRIBOR: stalak, 17 epruveta (epruvete s oznakama **A1-A4**, **B1-B4**, **C1-C4**, **D1-D4**, **L**), staklena čaša, 7 plastičnih bočica za dokapavanje, 1 plastična bočica, spatula

KEMIKA LIJE: razrijeđene otopine glukoze, fruktoze, odabranoga aldehida i odabranoga ketona, otopina naft-1-ola u etanolu, konc. sumporna kiselina, rezorcinol, konc. klorovodična kiselina, otopina Fehling I, otopina Fehling II, Lugolova otopina, natrijeva lužina

MJERE OPREZA: Tijekom pokusa potrebno je koristiti se zaštitnim naočalama i rukavicama.

NAPOMENA 1: U Tablicu 1. upiši oznaku + za one epruvete u kojima dolazi do vidljive promjene sadržaja (boja, taloženje), odnosno – za one u kojima nema promjene, kako je dodatno pojašnjeno u pojedinim koracima pokusa.

NAPOMENA 2: Prije 2. koraka pokusa zamoli profesora da donese vruću vodu.

Korak 1. U epruvete s oznakama **A1**, **B1**, **C1** i **D1** dodaj 2 kapi otopine naft-1-ola u etanolu i protresi sadržaj epruveta. Zatim pažljivo u svaku epruvetu uz stijenku dodaj 20 kapi sumporne kiseline i bez miješanja sadržaja odloži epruvete u stalak. Pričekaj 3 – 4 minute, promotri sadržaj epruveta (ne protresati epruvete!) i upiši u Tablicu 1 oznaku + za one epruvete u kojima dolazi do promjene na dnu epruvete ili – za one epruvete u kojima promjena izostaje (napomena 1).

Korak 2. U epruvete s oznakama **A2**, **B2**, **C2** i **D2** dodaj na vrh spatule rezorcinol te 5 kapi klorovodične kiseline. Protresi sadržaj epruveta, uroni ih u čašu s vrućom vodom i ostavi stajati 5 minuta. Promotri sadržaj epruveta i upiši u Tablicu 1 oznake + ili – prema napomeni 1. Vрати epruvete na stalak na mjesto na kojem su prethodno bile.

Korak 3.

3a) U bočicu s otopinom Fehling I prelij otopinu označenu kao Fehling II (ukupni sadržaj bočice). Začepi bočicu i lagano promiješaj sadržaj. Tako pripremljena otopina naziva se Fehlingov reagens i karakteristično je obojena. Upiši boju otopine u Tablicu 1.

3b) U svaku od epruveta s oznakama **A3**, **B3**, **C3** i **D3** dodaj do oznake na epruveti (donja linija) pripremljeni Fehlingov reagens. Protresi sadržaj epruveta, uroni ih u čašu s vrućom vodom i ostavi stajati 5 minuta. Promotri sadržaj epruveta i upiši u Tablicu 1 oznaku + za one epruvete u kojima se izgubila karakteristična boja Fehlingova reagensa ili – za one epruvete u kojima se boja Fehlingovog reagensa zadržala (napomena 1). Vрати epruvete na stalak na mjesto na kojemu su prethodno bile.

Korak 4.

4a) U epruvetu s oznakom **L** u kojoj se nalazi Lugolova otopina dodaj 5 kapi natrijeve lužine. Protresi sadržaj epruvete, uroni je u čašu s vrućom vodom i ostavi stajati 5 minuta. Uoči promjenu boje Lugolove otopine i upiši boju otopine u Tablicu 1.

4b) U epruvete s oznakama **A4**, **B4**, **C4** i **D4** dodaj Lugolovu otopinu do oznake na epruveti (donja linija) i lagano protresi sadržaj epruveta. Nakon toga u svaku epruvetu dodaj 5 kapi natrijeve lužine. Protresi sadržaj epruveta, uroni ih u čašu s vrućom vodom i ostavi stajati 5 minuta. Promotri sadržaj epruveta i upiši u Tablicu 1 oznaku + za one epruvete u kojima je promjena različita od promjene dobivene u epruveti s oznakom **L** nakon provedenog koraka 4a) ili – za one epruvete čiji je sadržaj jednako obojen kao sadržaj epruvete **L** nakon provedenog koraka 4a) (napomena 1). Vрати epruvete na stalak na mjesto na kojemu su prethodno bile.

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

Tablica 1.

	A1-A4	B1-B4	C1-C4	D1-D4
Korak 1	+	-	-	+
Korak 2	+	-	-	-
Korak 3a)	plava boja otopine			
Korak 3b)	+	+	-	+
Korak 4a)	bezbojna otopina			
Korak 4b)	-	-	+	-

za točno upisane oznake + i – u koracima 1, 2, 3b) i 4b)
za točno upisane boje otopina

4 × 1 = 4 boda
2 × 0,5 = 1 bod

ostv.	maks.
	5

2.

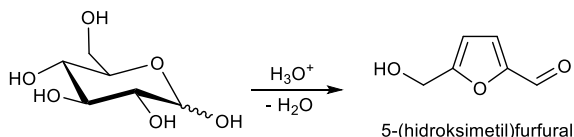
U 1. koraku pokusa proveden je Molishev test koji služi za dokazivanje prisutnosti ugljikohidrata u uzorku.

- 2.a)** Opiši riječima promjenu (boja, talog) uočenu na dnu odgovarajuće epruvete / odgovarajućih epruveta nakon provedenoga 1. koraka pokusa.

nastaje ružičasto (ljubičasto) obojenje na dnu epruvete

0,5 bodova

- 2.b)** U opisanoj reakciji dolazi do dehidratiranja D-Glu i D-Fru u kiselim uvjetima nakon čega produkt dehidratiranja reagira s naft-1-olom, pri čemu nastaje obojeni produkt. Dehidratiranje je shematski prikazano na primjeru molekule D-Glu.

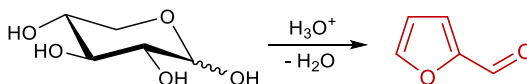


Koliko se molekula vode izdvoji dehidratiranjem jedne molekule D-Glu?

3 molekule vode

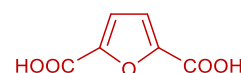
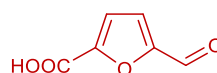
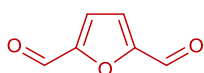
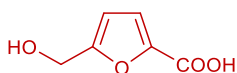
0,5 bodova

- 2.c)** Strukturnom formulom prikaži molekulu produkta koji bi nastao dehidratiranjem prikazanoga monosaharida D-ksiloze u kiselim uvjetima.



1 bod

- 2.d)** Pažljivim odabirom oksidansa i kontroliranjem reakcijskih uvjeta moguće je nastajanje različitih produkata oksidacije 5-(hidroksimetil)furfurala, čija je strukturna formula prikazana u zadatku **2.b)**. Strukturnim formulama prikaži molekule svih mogućih produkata oksidacije 5-(hidroksimetil)furfurala s istim brojem atoma ugljika kao i 5-(hidroksimetil)furfural.



za svaku strukturnu formulu 0,5 bodova

4 × 0,5 = 2 boda

ostv.	maks.
	4

Ukupno bodova na stranici 3:

ostv.	maks.
	9

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

3.

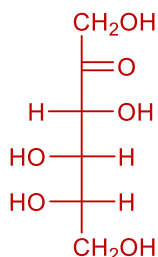
U 2. koraku provedena je reakcija po Selivanovu, koja služi za dokazivanje prisutnosti ketoza u uzorku.

- 3.a)** Opiši riječima promjenu boje uočenu u odgovarajućoj epruveti / odgovarajućim epruvetama nakon provedenoga 2. koraka pokusa.

nastaje ružičasto obojena otopina

0,5 bodova

- 3.b)** Prikaži Fischerovom projekcijskom formulom molekulu L-izomera ketoze korištene u pokusu.



1 bod

ostv.	maks.
	1,5

4.

U 3. koraku proveden je Fehlingova reakcija koja služi za dokazivanje prisutnosti aldehida / reducirajućih šećera u uzorku.

- 4.a)** Opiši riječima promjenu (boja, talog) uočenu na dnu odgovarajuće epruvete / odgovarajućih epruveta nakon provedenoga 3. koraka pokusa.

nastajanje taloga

0,5 bodova

crvenkasto-smeđa boja taloga

0,5 bodova

- 4.b)** Fehlingova je reakcija oksidacijsko-redukcijska promjena. Napiši jednadžbe polureakcija oksidacije i redukcije te ukupnu jednadžbu reakcije koristeći se općenitim zapisom molekule aldehida, RCHO.

redukcija: $\text{RCHO} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$

1 bod

oksidacija: $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

1 bod

ukupna jednadžba: $\text{RCHO} + 2 \text{Cu}^{2+} + 5 \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$

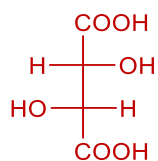
0,5 bodova

- 4.c)** Napiši sustavno ime spoja čijim je otapanjem u vodi dobivena otopina označena kao Fehling I, a od kojega potječe karakteristično obojenje otopine.

bakrov(II) sulfat pentahidrat

0,5 bodova

- 4.d)** Otopina označena kao Fehling II sadržava kalijev natrijev L-(+)-tartarat, sol L-(+)-vinske kiseline (2,3-dihidroksibutanske dikiseline), otopljen u vodenoj otopini natrijeva hidroksida. Prikaži Fischerovim projekcijskom formulom molekulu L-(+)-vinske kiseline.



1 bod

Ukupno bodova na stranici 4:

ostv.	maks.
	6,5

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

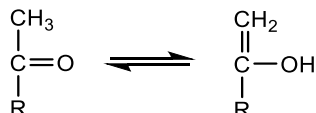
- 4.e)** Kalijev natrijev L-(+)-tartarat prisutan u otopini Fehling II sprječava neželjenu kemijsku reakciju koja bi nastala miješanjem otopina Fehling I i Fehling II bez dodatka navedene soli. Jednadžbom kemijske reakcije opiši promjenu koja bi se odvijala miješanjem navedenih otopina u odsutnosti kalijeva natrijeva L-(+)-tartarata. Navedi agregacijska stanja reaktanata i produkata.



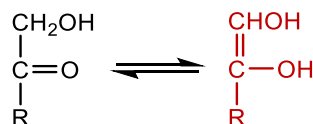
za pravilno izjednačenu jednadžbu kemijske reakcije
za točna agregacijska stanja

1 bod
0,5 bodova

- 4.f)** Pozitivnu reakciju s Fehlingovim reagensom mogu dati ne samo aldoze nego i ketoze koje se mogu izomerizirati u aldoze. Prvi korak pri izomerizaciji prikazan je na odabranome primjeru.



Prikaži strukturnom formulom oblik molekule fruktoze nastao u prvome koraku pri njezinoj izomerizaciji. (Fruktoza je prikazana u pojednostavnjenome zapisu.)



1 bod

- 4.g)** U baznim uvjetima Fehlingove reakcije fruktoza je u ravnoteži s odgovarajućim aldozama koje daju pozitivan test s Fehlingovim reagensom. Navedi ime jedne od aldosa koristeći se nomenklaturom uobičajenom za monosaharide.

glukoza (D-glukoza) ili manoza (D-manoza)

0,5 bodova

ostv.	maks.
	8

5.

U 4. koraku provedena je haloformna reakcija koja služi za dokazivanje prisutnosti ketona kod kojih je na karbonilnu skupinu najmanje s jedne strane vezana metilna skupina (metil-keton) u uzorku.

- 5.a)** Opiši riječima promjenu (boja, talog) uočenu u odgovarajućoj epruveti / odgovarajućim epruvetama nakon provedenoga 4. koraka pokusa.

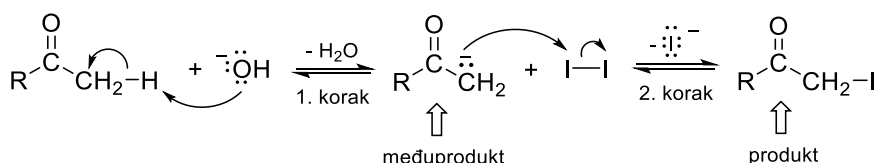
nastajanje taloga

0,5 bodova

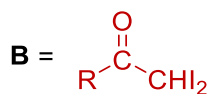
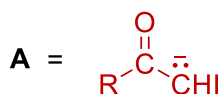
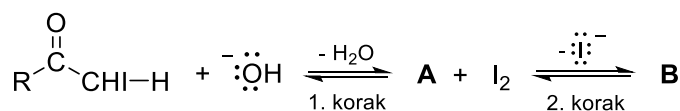
žuta boja taloga

0,5 bodova

- 5.b)** Prikazana su dva koraka 1. stupnja haloformne reakcije na općenito zapisanome metil-ketonu u lužnatim uvjetima.

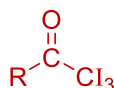


Prikaži strukturnim formulama međuprodukt **A** i produkt **B** koji nastaju u 2. stupnju haloformne reakcije u lužnatim uvjetima.



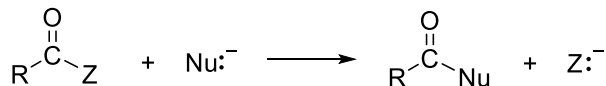
2 × 1 = 2 boda

- 5.c)** Prikaži strukturnom formulom molekulu organskoga produkta nakon 3. stupnja haloformne reakcije.

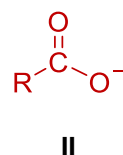
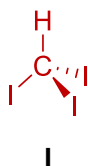


1 bod

- 5.d)** Posljednji 4. stupanj haloformne reakcije može se prikazati na sljedeći način, pri čemu Nu predstavlja nukleofil, vrstu bogatu elektronima, a Z izlaznu skupinu:



U ovoj reakciji nukleofil je OH^- , a jedan od organskih produkata jodoform (trijodmetan) nastao protoniranjem izlazne skupine. Prikaži klinastim prikazom strukturnu formulu molekule jodoforma (**I**) i općenitom formulom strukturu drugoga organskog produkta haloformne reakcije u lužnatim uvjetima (**II**).



2 × 1 = 2 boda

ostv.	maks.
	6

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

- 6.** Na temelju rezultata provedenih pokusa i odgovora na postavljena pitanja upiši pored oznaka **A, B, C i D** imena odgovarajućih kemijskih vrsta korištenih u ovome pokusu: glukoza, fruktoza, aldehid i metil-ke-ton.

A: fruktoza

B: aldehid

C: metil-ke-ton

D: glukoza

4 × 0,5 = 2 boda

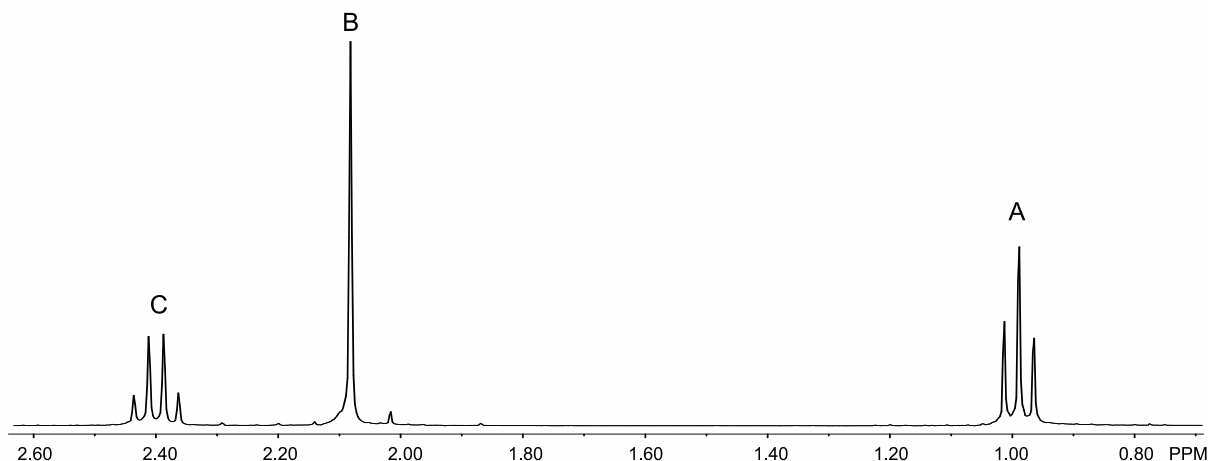
ostv.	maks.
	2

- 7.** Za rješavanje struktura molekula metil-ke-tona i aldehida poslužit će nam spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR), točnije protonska NMR spektroskopija (^1H NMR) koja nam daje podatke o vodikovim atomima (protonima) u nekoj organskoj molekuli. Organski je uzorak tijekom snimanja izložen djelovanju radiovalnoga zračenja i magnetskoga polja. Nakon snimanja dobivamo spektre u kojima se pojavljuju signali koji se, između ostaloga, razlikuju svojim položajem u spektru (nalaze se na različitim kemijskim pomacima koji se navode kao δ -vrijednosti). Signali na višim δ -vrijednostima u ^1H NMR spektru odgovaraju tzv. „otkrivenim” vodikovim atomima, a efekt otkrivanja, koji opada s udaljenošću, izazivaju elektronegativni atomi ili skupine, višestruke veze i sl. u susjedstvu promatranih vodikovih atoma (Tablica 2a). Signali vodikovih atoma mogu biti jednostavni, nazivamo ih singletima (s), no signali vodikovih atoma na susjednim atomima, uobičajno ugljikovim, međusobno se cijepaju u složenije signale, kako je prikazano u Tablici 2b). Kažemo da se razlikuju prema multipletnosti.

Tablica 2. a) Približne vrijednosti kemijskih pomaka (δ) odabranih atoma vodika i b) multipletnost signala

<p>a)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$ <p>0,9</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>2,1</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{Br}-\text{CH}_3$ <p>2,7</p> </div> <div style="text-align: center;"> $-\text{O}-\text{CH}_3$ <p>3,3</p> </div> </div>	<p>b)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH} \\ \end{array}$ <p>singlet</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH} \\ \end{array}$ <p>triplet</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH} \\ \end{array}$ <p>dublet</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>kvartet</p> </div> </div>
---	--

Promotri protonski NMR (^1H NMR) spektar metil-ke-tona i odgovori na pitanja.



- 7.a)** Koliko vrsta vodikovih atoma sadržava molekula metil-ke-tona?

tri vrste vodikovih atoma

0,5 bodova

Ukupno bodova na stranici 7:

ostv.	maks.
	2,5

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

7.b)	Za svaki od signala iz ^1H NMR spektra upiši njegovu multipletnost.					
	A: <u>triplet</u>	0,5 bodova				
	B: <u>singlet</u>	0,5 bodova				
	C: <u>kvartet</u>	0,5 bodova				
7.c)	Upiši slovo koje odgovara signalu metilne skupine metil-ketona.					
	<u>B</u>	0,5 bodova				
7.d)	Signal A odgovara trima ekvivalentnim vodikovim atomima (protonima) vezanima za isti atom ugljika. Na temelju multipletnosti toga signala navedi broj vodikovih atoma na susjednome atomu ugljika.					
	<u>dva atoma vodika</u>	0,5 bodova				
7.e)	Signal vodikovih atoma označen slovom C na većem je kemijskom pomaku (veća δ -vrijednost), tj. otkriveniji od signala vodikovih atoma označenih slovom A . Kratko obrazloži razliku u kemijskom pomaku navedenih dviju vrsta vodikovih atoma.					
	<u>Vodikovi atomi kojima odgovara signal C nalaze se bliže karbonilnoj skupini (elektronegativnom atomu kisika) od vodikovih atoma kojima odgovara signal A, pa zato imaju veći kemijski pomak (veća δ-vrijednost, otkriveniji su).</u>	1 bod				
7.f)	Na temelju analize ^1H NMR spektra metil-ketona i molekulske formule metil-ketona $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ prikaži njegovu strukturnu formulu.					
	$\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	1 bod				
		<table><tr><td>ostv.</td><td>maks.</td></tr><tr><td></td><td>5</td></tr></table>	ostv.	maks.		5
ostv.	maks.					
	5					

8.	Aldehid korišten u pokusu konstitucijski je izomer metil-ketona. U njegovom ^1H NMR spektru pojavljuju se tri signala. Navedeni su kemijski pomaci (δ -vrijednosti) i multipletnost pojedinih signala te broj atoma vodika kojima pojedini signal odgovara. Spektar je snimljen na instrumentu niže rezolucije pri kojoj nije vidljivo cijepanje s vodikovim atomom aldehidne (formilne) skupine, CHO.					
	δ -vrijednosti: 1,06 (d, 6H) 2,39 (septet, 1H) 9,57 (s, 1H).					
8.a)	Po uzoru na podatak naveden za aldehidnu (formilnu) skupinu, pored ostala dva podatka iz ^1H NMR spektra navedi dijelove strukture molekule aldehida.					
	1,06 (d, 6H) <u>(CH₃)₂</u>	1 bod				
	2,39 (septet, 1H) <u>CH</u>	1 bod				
	9,57 (s, 1H) <u>CHO</u>					
8.b)	Prikaži strukturnu formulu molekule aldehida korištenoga u pokusu.					
	<u>(CH₃)₂CHCHO</u>	1 bod				
		<table><tr><td>ostv.</td><td>maks.</td></tr><tr><td></td><td>3</td></tr></table>	ostv.	maks.		3
ostv.	maks.					
	3					

Ukupno bodova na stranici 8:

ostv.	maks.
	7,5

— RJEŠENJA —

Državno natjecanje iz kemije u šk. god. 2023./2024.

Pokus za 4. razred srednje škole

Zaporka: _____

1. stranica

+

2. stranica

+

3. stranica

+

4. stranica

+

5. stranica

+

6. stranica

+

7. stranica

+

8. stranica

=

Ukupni bodovi

40