



СОЈУЗ НА ХЕМИЧАРИ И ТЕХНОЛОЗИ НА МАКЕДОНИЈА
Природно-математички факултет
Институт за хемија

**Составување и решавање
концептуални прашања и
задачи**

**Слоботка Алексовска, Наташа Ристовска
и Јане Богданов**

IV Семинар за наставници по хемија од средните училишта

Датум: 01.04.2017

Работилница за III и IV категорија

ОРГАНСКА ХЕМИЈА И БИОХЕМИЈА

Прашања на заокружување

Концептуално прашање со повеќечлен избор со еден точен одговор (1)

- **Позитивни страни:**
- Објективност во оценувањето (според клуч со точни одговори)
- Брзо и едноставно оценување на одговорите (прегледувањето се прави механички)
- Се врши проверка на знаењето за повеќе наставни единици, со мал број прашања.

Концептуално прашање со повеќечлен избор со еден точен одговор (2)

- **Негативности:**
- Постои можност за случајно погодување на точниот одговор (веројатност 20%).
- Повеќе и поуспешно се применува за утврдување на фактографското знаење.
- Тешко се составуваат прашања што нема да се ограничи со фактографско знаење, туку ќе се добие прецизна слика за знаењето на ученикот на едно повисоко ниво (разбирање, размислување, применување).

Проверување на едноставно фактографско знаење

- **Пример: Регионален натпревар, 2014 (тема: липиди)**

Виша масна киселина со 16 јаглеродни атоми е:

- A. Миристинска киселина.
- B. Палмитинска киселина.
- C. Стеаринска киселина.
- D. Олеинска киселина.
- E. Линоленска киселина.

Проверување на разбирање

- Пример: Регионален натпревар, 2015 (тема: протеини)

При $pH = 12$, аминокиселините во воден раствор се во форма на:

- A. Катјон
- B. Анјон
- C. Амин
- D. Амфотерна форма
- E. Цвитер јон

Проверување на примена на знаења

Кое од долунаведените соединенија содржи алдехидна група:

- A. Сахароза
- B. Шеќерна киселина
- C. Фруктоза
- D. Глукуронска киселина
- E. Глуконска киселина

Еден дел од DNA низата е GGCATGGTC, каде секоја буква е кратенка на еден нуклеотид. Редоследот на нуклеотидите од комплементарната низа од DNA е:

- A. GGCATGGTC
- B. TTACGTTGA
- C. AATGGAAGT
- D. CCGTACCAG
- E. GGACGTTGA

Проверува синтетизирање на знаењата, користење експериментални податоци

- Пример: Државен натпревар, 2014 (тема: протеини)

Пептидната врска се докажува со:

- A. Фелингова реакција
- B. Биуретска реакција
- C. Толенсова реакција
- D. Јодоформна реакција
- E. Каницарова реакција

Проверува разбирање на концепти

- Пример: Регионален натпревар, 2015 (тема: јаглехидрати)

Лактозата е:

- A. Моносахарид
- B. Гроздов шеќер
- C. Дисахарид со редуциони својства
- D. Дисахарид без редуциони својства
- E. Полисахарид

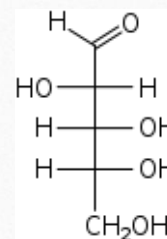
Проверува логичко расудување, проценка

За кое од наведените соединенија се карактеристични конформациите на столица и када?

- A. Етан
- B. Бутан
- C. Циклобутан
- D. D-галактоза
- E. D-глицералдехид

Моносахаридот со формула:

- A. Нема хирален јаглероден атом.
- B. Припаѓа на L редот.
- C. Припаѓа на D редот.
- D. Е рацемска смеса.
- E. Е левогира супстанца.



Проверува знаења што вклучуваат едноставни пресметки

- Пример: Државен натпревар, 2016 (тема: протеини)

Колкав е бројот на сите можни трипептиди кои се составени од аминокиселините аланин, леуцин и глицин, земајќи предвид дека се појавуваат само еднаш:

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 6
- E. 9

Проверува знаења и примена на формули за едноставни пресметки

- Пример: Државен натпревар, 2016 (тема: јаглехидрати)

Колку стереоизомери има полуацеталниот облик на деоксирибоза?

A. 2

B. 4

C. 8

D. 16

E. 32

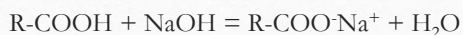
Проблеми

Задача од натпревари

- Проба приготвена од 10 mg непозната монокарбоксилна киселина е титрирана со алкохолен раствор од NaOH со $c=0,01 \text{ mol/dm}^3$. Потрошениот волумен од NaOH изнесува 3,50 mL; 3,50 mL и 3,52 mL, за три одделни титрации. Пресметај ја моларната маса за непознатата карбоксилна киселина. Киселината при реакција со бромна вода дава негативен тест. Определи ја молекулската формула за непознатата киселина. За која киселина станува збор?

Стратегија за решавање

- Реакција на неутрализација (равенка и изедначување)



- Дадени податоци:

$$c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

$$V(\text{NaOH}) = (3,50 \text{ mL} + 3,50 \text{ mL} + 3,52 \text{ mL}) / 3 = 3,507 \text{ mL} = 3,51 \text{ mL} = 3,51 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$m(\text{R-COOH}) = 10 \text{ mg} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

- Од равенката произлегува

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{R-COOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 3,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- Се пресметува моларната маса на монокарбонската киселина:

$$M(\text{R-COOH}) = m(\text{R-COOH}) / n(\text{R-COOH}) = 10 \cdot 10^{-3} \text{ g} / 3,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 284,9 \text{ g/mol}$$

Стратегија за решавање

- Примена на податоци кои појаснуваат: масната киселина дава негативен тест со бромна вода.
- Заклучок: масната киселина е заситена (нема незаситени врски).
- Утврдување на моларната маса на алкил остатокот:

$$M(R) = M(R-COOH) - M(COOH) = 284,9 \text{ g/mol} - 45 \text{ g/mol} = 239,9 \text{ g/mol}$$

- Општата формула за R е C_nH_{2n+1} . Пресметуваме колку изнесува n, бројот на јаглеродни атоми.
- $n = 17$
- Молекулската формула на монокарбонската заситена масна киселина е $C_{17}H_{35}COOH$, односно $C_{18}H_{36}O_2$.
- Оваа масна киселина има вкупно 18 C-атоми и е стеаринска киселина.

Квалификации за Олимписки тим, 2017

- Триглицеридот **A** е изолиран од растително потекло и по елементарна анализа добиени се следниве резултати C 76,97%, H 12,24 % . При каталитичко хидрогенирање **A** реагира со само 1 mol еквивалент H_2 и се добива продукт **A₁** со молекулска формула $C_{57}H_{110}O_6$. По анализа со масена спектрометрија добиен е молекуларен јон со 889,48 amu. Со доказни реакции утврдено е дека нема присуство на халиди, азот, сулфур или фосфор. Со полариметриска анализа (589 nm, 20 °C,) се добива специфична ротација од - 25°.
- При хидролиза на триглицеридот под базни услови, проследено со закиселување (третман со 6M HCl) се добиваат три продукти: 1 mol продукт **B** со молекулска формула $C_3H_8O_3$, 2 молови од продуктот **C** со молекулска формула $C_{18}H_{36}O_2$ и 1 mol продукт **D**, со молекулска формула $C_{18}H_{34}O_2$.

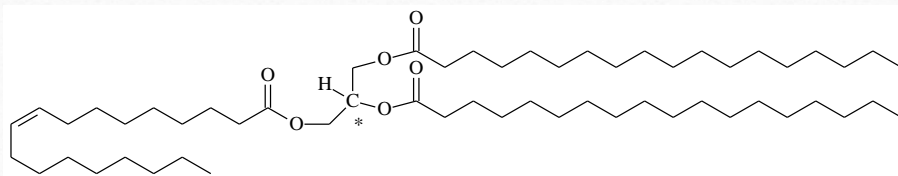
Квалификации за Олимписки тим, 2017

- Продуктот **B**, е растворлив во вода; дава сино зелено обојување по третман со хромна киселина; **B** реагира со метален натриум, но не реагира со 2,4-динитрофенилхидразин, и дава негативен јодоформен тест.
- Продуктите **C** и **D** се нерастворливи во вода, не даваат виолетово обојување со 1% FeCl_3 , но се растворуваат во 5% NaOH . Продуктот **C** не реагира со 1% воден раствор од KMnO_4 на собна температура, и не го обезбојува растворот на Br_2 во CH_2Cl_2 . Од друга страна продуктот **D**, реагира со Br_2 во CH_2Cl_2 и дава продукт **E** со молекуларска формула $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$. Продуктот **D** реагира со 1% воден раствор од KMnO_4 на собна температура, при што се добива кафеав талог и се изолираат две карбоксилни киселини: наонадска киселина (**F**) и наонанска киселина (**G**). При каталитичко хидрогенирање на продуктот **D** се добива продуктот **C**.
- Кој е идентитетот на A-G и A1? Напиши ги сите релевантни реакции и образложи го одговорот!

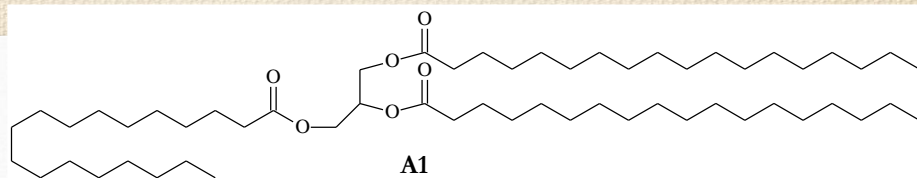
Стратегија за решавање

- Од податоците за елементарната анализа и молекуларската маса, се пресметува емпириската, потоа и молекуларската формула на **A** $\text{C}_{57}\text{H}_{108}\text{O}_6$.

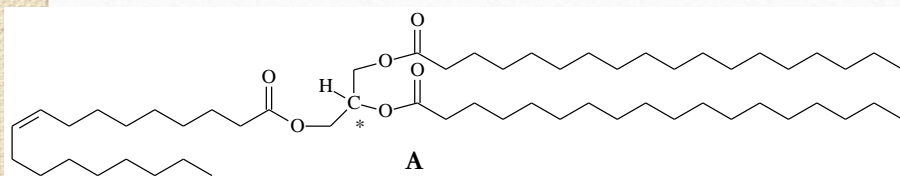
$$\mathbf{A} + \text{H}_2 \rightarrow \mathbf{A1} \quad \text{C}_{57}\text{H}_{108}\text{O}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$$
- Произлегува дека триглицеридот **A** има една $\text{C}=\text{C}$ врска (остаток од незаситена масна киселина) Може и преку пресметување на ИНД.
- Поради оптичката активност, триглицеридот има хирален C атом.
- Кои се продукти на хидролиза на триглицериди? Глицерол и масни киселини.
- Според молекуларската формула $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, продуктот **B** е глицерол (алкохол).
- **B** дава карактеристични реакции за алкохоли (со натриум образува алкохолат и се ослободува водород, се оксидира под дејство на Cr(VI)). Показува негативни реакции за кетони.



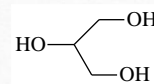
- **C** и **D** се масни киселини, добро се раствораат во раствор од NaOH и се образуваат сапуни.
- Масната киселина **C** покажува инертност кон реакциите на адисија и оксидација, значи е заситена (потврда со IHD). Стеаринска киселина.
- Масната киселина **D** адира Br_2 , се оксидира со KMnO_4 , таа е незаситена. (потврда со IHD)
- Со KMnO_4 се раскинува двојната $\text{C}=\text{C}$ врска и се добиваат два фрагменти (со составување на фрагментите се добива местоположбата на двојната врска (C9-C10)).
- **D** е оленнска киселина, со хидрогенација ја дава **C**, стеаринска.
- Останува сложување на деловите и информациите и се добива одговорот, при што се внимава на хралноста на триглицеридот кој е изграден од 2 остатоци на стеаринска и 1 остаток на оленнска киселина.



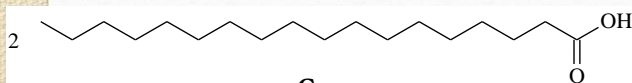
A1



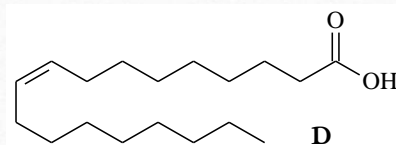
A



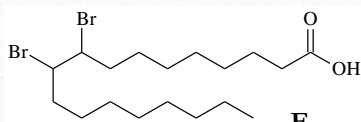
B



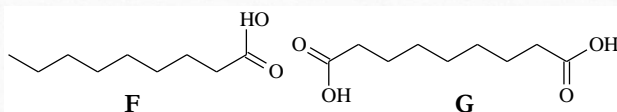
C



D



E



F

G

Задачи за подготовка од IChO

КОМИТЕТОТ

Contents

Theoretical problems

Problem 1.	Brayton cycle	3
Problem 2.	Liquefied natural gas	5
Problem 3.	Carnot cycle	6
Problem 4.	Quasi-equilibrium model	7
Problem 5.	The Second Law of thermodynamics applied to a chemical reaction	9
Problem 6.	Catalytic transformation of a single molecule on a single nanoparticle	11
Problem 7.	Esterification of a dicarboxylic acid	12
Problem 8.	Three elements	14
Problem 9.	Simple experiments with copper(II) chloride	15
Problem 10.	An element typical for Azerbaijan mud volcanoes expelled water	16
Problem 11.	The Prussian blue	17
Problem 12.	Substitution in square planar complexes	18
Problem 13.	Redox equilibria in aqueous solutions	19
Problem 14.	Determination of acetylsalicylic acid purity	20
Problem 15.	Chemical dosimeter	21
Problem 16.	Determination of water in oil	23
Problem 17.	Oxidation and inspiration	26
Problem 18.	Essential ozone	28
Problem 19.	Two in one	32
Problem 20.	Antitussive "narcotine"	33
Problem 21.	Pyrrolizidine alkaloids	35
Problem 22.	Delightful odor of truffle	37
Problem 23.	Synthesis of large rings. The magic or routine work?	38
Problem 24.	What Time is it in Baku or Cheating the Death	41
Problem 25.	Number One Enzyme	45
Problem 26.	Holy War against Four Horsemen of the Apocalypse	47

Practical problems

Problem 27.	Determination of nickel in nickel and copper-nickel alloys by complexometric titration	52
Problem 28.	Titrimetric determination of lead and silver in their mixture	54
Problem 29.	Complexometric determination of iron, chromium, and zinc in an alloy	54
Problem 30.	Synthesis of 3-(4-methylbenzoyl)propionic acid	56
Problem 31.	Synthesis of 4-(4-methylphenyl)-4-hydroxybutanoic acid	57
Problem 32.	Synthesis of diethyl ester of succinic acid	60
Problem 33.	Kinetic studies of Norfloxacin oxidation with permanganate in alkaline medium	61
Problem 34.	Temperature dependence of the reaction rate of disproportionation	63

Лабораториски вештини

Загревање, загревање и рефлукција (**Prakt. 1C**)
 Мерење на маса и волумен (електронска вага, мензура, пипети, бирети и одмерни тиквички). **Prakt. 1C**
 Подготовка на основни раствори и нивно соодветно разредување.
 Ракување со магнетна мешалка/греалка. (**deMayo**)
 Изведување на реакции во епрувети. (**Prakt. 3C**)
 Доказни реакции за органски функционални групи (**Prakt. 16, 17, 18, 22, 29**, севкупна органска квалитативна анализа **Prakt. 46**)
 Волуметриски одредувања, титрации, користење на пипети и додатоци.
 Мерење на рН (лакмус, универзален рН индикатор или со калибриран рН метар).

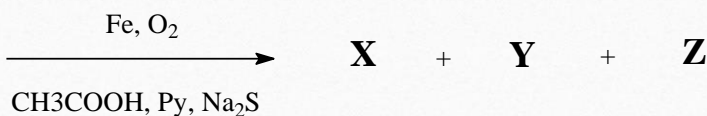
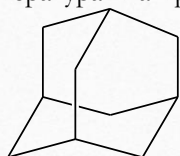
Пристап за подготовка

- Избор на потесен тим за подготовка
- Порано да се пристапи кон теоретска подготовка
- Соодветни материјали достапни од ИХ (преводи од учебници, практикуми, скрипти-достапни до учениците)
- Практичната подготовка-најпроблематична (кратко време, неискусни ученици)
- Максимално искористување на времето за подготовка

Реакции на оксидација

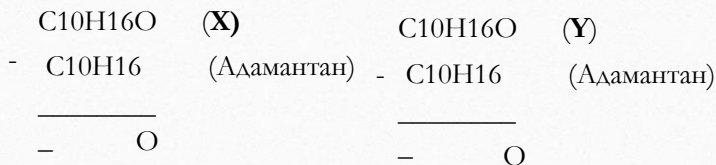
Наједноставна реакција на оксидација на заситени јагледороди е реакцијата на согорување. Напиши ја реакцијата на согорување на циклохексан и израмни ја!

Целта во органската синтеза е да се развијат реакции за селективна оксидација. На пример со т.н. Gif реакцијата (именувана по местото во Франција, Gif-Sur-Yvette, каде работел Нобеловецот Дерек Бартон кога ги објавил резултатите од научно-истражувачката работа) може да се оксидираат заситени јагледороди на собна температура. На пример, при оксидација на адамантан се добиваат три продукти:

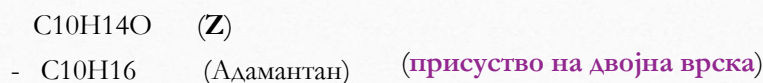


Продуктите **X** (C 78.90% H 10.59% O 10.51%) и **Y** (C 78.90% H 10.59% O 10.51%) се изомери. Соединението **Y** може на едноставен начин со оксидација да се трансформира во **Z** (C 79.96% H 9.39% O 10.65%). Соединението **Y** дава сино-зелено обојување по третман со хромна киселина, додека **X** не реагира. Соединението **Y** дава жолто-прокалов талог при реакција со 2,4-динитрофенилхидразин. Инфрацрвениите спектри на **X** и **Y** содржат широка лента околу 3300 cm^{-1} , додека во инфрацрвениот спектар на **Z** се забележува лента со силен интензитет на 1720 cm^{-1} . Нацртај ги структурните формули на **X**, **Y** и **Z**.

Од елементарна анализа може да се одреди молекулската формула на **X** (C₁₀H₁₆O), **Y** (C₁₀H₁₆O) **Z** (C₁₀H₁₄O). Разликата од молекулската формула на почетниот материјал (адамантан) и продуктот **X** е само кислород. Тоа укажува на присуство на алкохол.

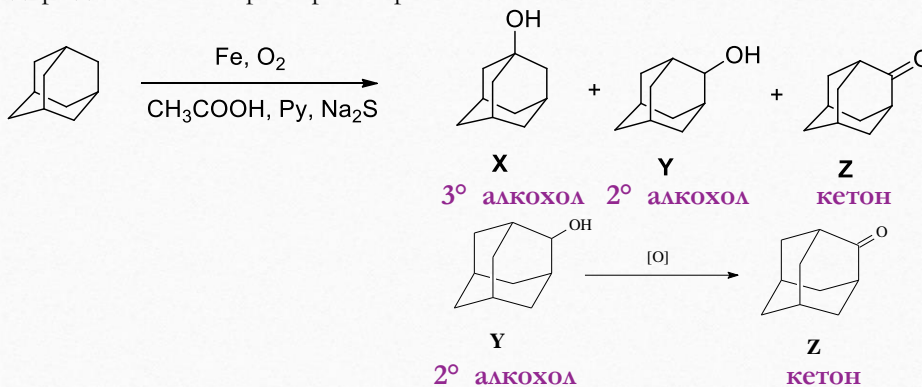


Присуство на алкохол

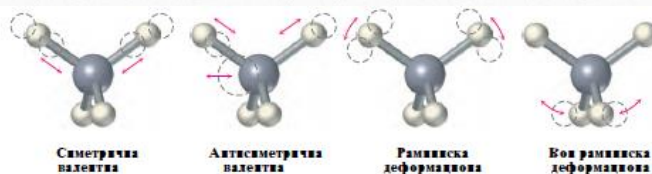
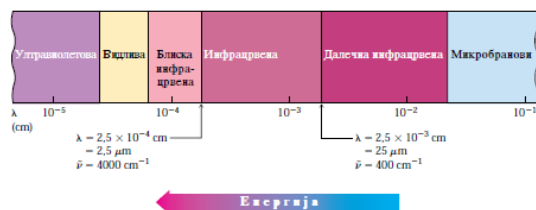


Присуство на кетон (позитивна реакција со 2,4-DNPH реагенс)

Молекулата на адамантан има два видови (два нееквивалентни јаглеродни атоми (секундарни и терциерни)). Оттука може да се заклучи дека еден од продуктите е адамантан-1-ол додека вториот алкохол е адамантан-2-ол. Точна асигнација кој е **X** а кој е **Y** се прави со доказните реакции. Само адамантан-2-ол (**Y**) кој е секундарен алкохол може да се оксидира до кетон адамантан-2-он (**Z**). Тој дава позитивен тест со хромна киселина). Другиот алкохол е **X**, кој е терциерен и не може да се оксидира до кетон и не реагира со хромна киселина.





Сл. 12.12
Инфрацрвен регион
од електромагнетниот спектар.



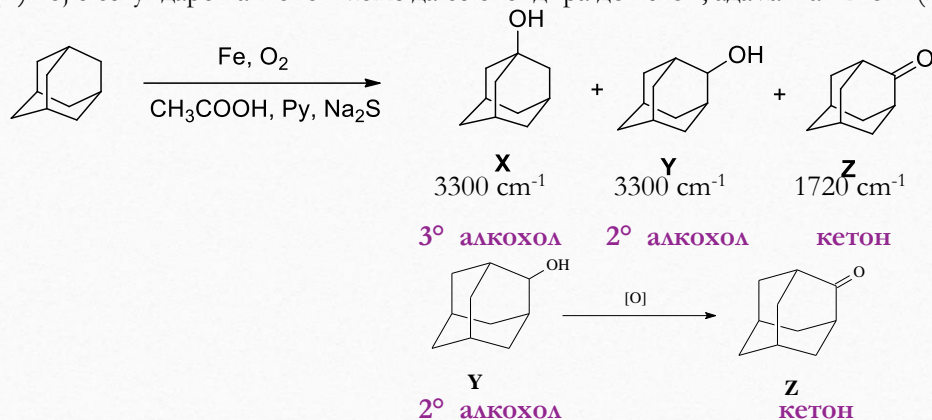
IR спектар → Како е молекулското движење? → Која функционална група?

Табела 12.1 Карактеристични IR абсорпции за некои функционални групи

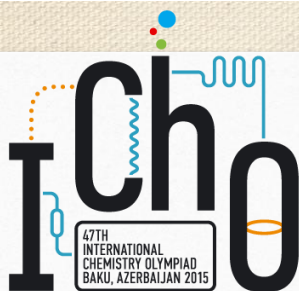
Функционална група	Положба за лентата (cm ⁻¹)	Интензитет на абсорпцијата
Алкини, алкил групи C—H	2850–2960	среден до силен
Алкени =C—H C=C	3020–3100 1640–1680	среден среден
Алкини ≡C—H —C≡C—	3300 2100–2260	силен среден
Алкил халиди C—Cl C—Br C—I	600–800 500–600 500	силен силен силен
Алкохоли O—H C—O	3400–3650 1050–1150	силен, широка лента силен
Ароматични соединенија 	3030	слаб
	1660–2000 1450–1600	слаб среден
Амини N—H C—N	3300–3500 1030–1230	среден среден
Карбонилни соединенија ^a C=O	1670–1780	силен
Карбоксилни киселини O—H	2500–3100	силен, многу широка лента
Нитриди C≡N	2210–2260	среден
Нитро соединенија NO ₂	1540	силен

^a Карбоксилни киселини, естери, алдехиди и кетони.

• Од податоците од инфрацрвената спектроскопија може да се заклучи дека адамантанот се оксидира при што се добиваат два изомерни алкохоли (**X**, **Y**) и еден кетон (**Z**). Молекулата на адамантан има две видови (два нееквивалентни јаглеродни атоми (секундарни и терцијерни). Оттука може да се заклучи дека еден од продуктите е адамантан-1-ол (**X**) додека вториот алкохол е адамантан-2-ол (**Y**). Само адамантан-2-ол (**Y**) кој е секундарен алкохол може да се оксидира до кетон, адамантан-2-он (**Z**).



Life is a huge lab







PRACTICAL EXAMINATION

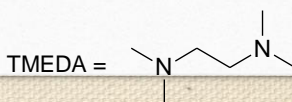
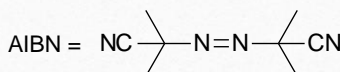
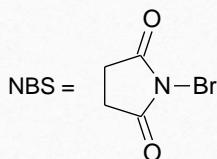
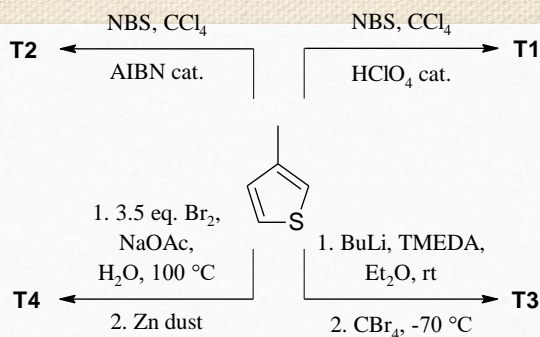
JULY 23, 2015
BAKU, AZERBAIJAN

ЗАДАЧА 1. Оптимизација на селективноста на бромирање преку избор на катализатор (Tuning bromination selectivity by catalysis) (15 points).

Селективноста на хемиските реакции е еден од од најголемите предизвици на современото истражување. Во повеќето случаи, реакционите услови и употребените катализатори се клучни за постигнување на висока селективност на органските реакции. Во оваа практична задача, вие ќе го проучувате горенаведениот процес. Теоретски 3-метилтиофен може да се трансформира во 4 можни монобром деривати, **T1-T4**, кои се синтетизирани и проучени во детали. Структурите на соединенијата **T1-T4** и вредностите за нивните индекси на прекршување се дадени во Табела 1.

Ознака	A	B	T3	T4
Структура				
n_D^{20}	1.5961	1.5706	1.5786	1.5795

Селективната синтеза на секој од **T1-T4** може да се изведе користејќи 3-метилтиофен како почетен материјал. **T1** и **T2** може да се добијат со директно бромирање користејќи различни катализатори, додека **T3** и **T4** се продукти на “one pot” реакција (без изолација на меѓупродукт) на синтеза во повеќе чекори (види Scheme 1).



Q1. Асигнирај (корелирај) ги структурите дадени во Scheme 1 со **T1, T2** со структурите дадени во Табела 1. Во овие квадратчиња напиши која од нив одговара на **A**, а која на **B**.

Во оваа задача од тебе се очекува да:

- Синтетизираш монобромiran дериват на 3-метилтиофен користејќи еден од катализаторите даден во листата подолу;
- Го одредиш експериментално индексот на прекршување на продуктот (refractive index, n_D)
- Да ги споредиш експериментално добиените податоци со податоци од литературата и да одлучиш кој е структурата на добиениот продукт и на дадениот катализатор.

Листа на можни катализатори

- Раствор на HClO_4 во CCl_4
- Раствор на AIBN во CCl_4

Постапка

- **Чекор 1.** Зацврсти ја колбата со тркалезно дно со 3 отвори од 100 mL за лабораторискиот сталак, и стави ја над магнетната мешалка-греалка (Fig.1). Стави ги инката за додавање со шлиф, и ладилото на соодветните отвори на колбата и стави ја внатре големата магнетна мешалка од преостанатиот отвор на колбата. Прашај го твојот асистент да го пушти доводот за вода во ладилото (**Не го правете тоа сами!**). Со помош на шпатула и големата пластична инка префрли го квантитативно NBS во колбата со тркалезно дно со 3 отвори. Префрли ~15 mL од CCl_4 во стаклената чаша од 25 mL. Префрли ~2/3 од волуменот на растворувачот од чашата во колбата. Промешај (протреси) го дадениот раствор со катализаторот и квантитативно додади го преку истата пластична инка во колбата. Додај го остатокот на растворувач од чашата од 25 mL, преку истата инка во колбата. Затвори го отворениот отвор на колбата со стаклен шлифуван затворач. Внимателно врони ја реакционата колба во мразовата бања, наполнета со мраз и вода ~2/3 од вкупниот волумен. Почни со мешање на реакционата смеса.

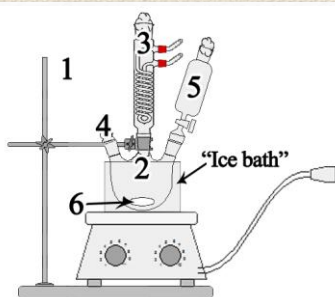


Fig. 1. Апаратура потребна да се изведат чекорите од 1-4 од синтезата. Види ја листата на стр. 4 и 5 за бројките на стакларнијата.

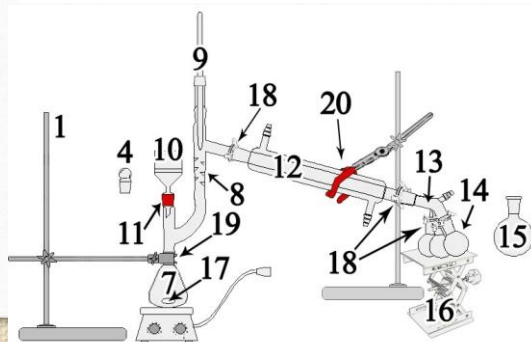


Fig. 2. Апаратура потребна за да се изведат чекорите 5-10 од синтезата. За делови од апаратурата и нивните бројки погледај на стр. 4-5.

**ВИ БЛАГОДАРАМ НА
ВНИМАНИЕТО !**
