Prípravné úlohy

Teoretická časť

47. Medzinárodná chemická olympiáda

(MChO-2015)

Moskovská štátna univerzita

Baku

Azerbajdžan

Editor: Vadim Eremin, Alexander Gladilin

e-mail:

vadim@educ.chem.msu.ru

alexander.gladilin@simeon.ru

Autori

Moskovská štátna univerzita, Baku, Azerbajdžan

M. Beklemishev
A. Drozdov
A. Dubenskiy
V. Eremin
A. Gladilin
E. Karpova
I. Kas'yanov
M. Korobov
M. Kovalchuk
E. Lukovskaya
P. Matveev
V. Nikitina
A. Prokhorova
G. Rusakova
E. Skokan
I. Trushkov
V. Zelikman

Lekárska klinika No 33, Ufa, Rusko

B. Garifullin

Bieloruská štátna uniberzita, Minsk, Bielorusko

Yu. Halauko

Univerzita Aix-Marseille, Marseille, Francúzsko

D. Kandaskalov

Kazaňská federálna univerzita, Chemický ústav A. Butlerova, Rusko

I. Sedov

Ústav organickej chémie, Národná akadémia vied, Kyjev, Ukrajina

D. Volochnyuk

Multidisciplinárne lýceum, Vologda, Rusko

A.Z. Lisitsyn

Contents

Autori 2
Fyzikálne konštanty, symboly a rovnice 4
Témy pre hlbšie štúdium 5

Teoretické úlohy

Úloha 1. Braytonov cyklus 6
Úloha 2. Skvapalnený zemný plyn 7
Úloha 3. Carnotov cyklus 9
Úloha 4. Kvázirovnovážny model 10
Úloha 5. Druhý termodynamický zákon aplikovaný na chemické reakcie 12
Úloha 6. Katalytická transformácia jednoduchej molekuly na jednoduchej nanočastici 14
Úloha 7. Esterifikácia dikarboxylovej kyseliny 16
Úloha 8. Tri prvky 16
Úloha 9. Jednoduché experimenty s chloridom meďnatým 17
Úloha 10. Prvok typický pre Azerbajdžanské vody uvoľnené z bahenných sopiek 17
Úloha 11. Pruská modrá 18
Úloha 12. Substitúcia v štvorcovo-planárnych komplexoch 18
Úloha 13. Redoxná rovnováha vo vodných roztokoch 19
Úloha 14. Stanovenie čistoty kyseliny acetylsalicylovej 19
Úloha 15. Chemický dozimeter 20
Úloha 16. Stanovenie vody v rope 22
Úloha 17. Oxidácia a inšpirácia 24
Úloha 18. Esenciálny ozón 26
Úloha 19. Dva v jednom 28
Úloha 20. Antitusikum “narkotín” 28
Úloha 21. Pyrolizidínové alkaloidy 29
Úloha 22. Podmanivá vôňa hľuzoviek 30
Úloha 23. Syntéza makrocyklov. Kúzelná alebo obyčajná práca? 30
Úloha 24. Koľko je hodín v Baku alebo ako oklamať smrť 31
Úloha 25. Enzým číslo jeden 33
Úloha 26. Križiacka výprava proti štyrom jazdcom Apokalypsy 36

Fyzikálne konštanty, symboly a rovnice

Avogadrova konštanta: N_A = 6,0221x10^{23} mol^{-1}
Univerzálna plynová konštanta: R = 8,3145 J·K^{-1}·mol^{-}
Faradayova konštanta: F = 96485 C·mol^{-1}
Štandardný tlak: $p°$ = 1 bar = 10^5 Pa
Atmosferický tlak: 1 atm = 1.013 bar
Nula na Celsiovej škále: 273,15 K
1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

Prvý termodynamický zákon: $\Delta U = Q - W$

Vratný adiabatický dej ideálneho plynu: pV^{1+R/C_V} = const

Práca vykonaná ideálnym plynom pri vratnom adiabatickom deji: $W = nC_V\,(T_1 - T_2)$

Práca vykonaná ideálnym plynom pri vratnom izotermickom deji: $W = n\,RT \ln \frac{p_1}{p_2}$

Gibbsova energia: $G = H - TS$

Vzťah medzi rovnovážnou konštantou, štandardným elektromotorickým napätím a štandardnou

Gibbsovou energiou: $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$

Závislosť Gibbsovej energie reakcie od koncentrácií: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{prod}}}{c_{\text{reag}}}$

Závislosť elektródového potenciáli od koncentrácií: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

Témy pre hlbšie štúdium

Teoretické

1. Prvý termodynamický zákon: termodynamické cykly, adiabatický dej, práca pri adiabatickom deji.
2. Druhý termodynamický zákon: samovoľné chemické reakcie. Závislosť Gibbsovej energie reakcie od koncentrácií. Vzťahy medzi rovnovážnou konštantou, elektromotorickým napätím a štandardnou Gibbsovou energiou. Latimerove diagramy.
3. Integrovaný tvar rýchlostnej rovnice prvého poriadku, polčas, stredná doba života. Analýza zložených reakcií s použitím aproximácie stacionárneho stavu a kvázirovnováhy, mechanizmus katalitických reakcií, určenie reakčného poriadku pre zložené reakcie.
4. Anorganické komplexy: štruktúra a izoméria. Teória kryštálového poľa. Trans-efekt.
5. Príprava a chemické vlastnosti karbonylových zlúčenín.
6. Oxidoreduktázou a transferázou katalyzované reakcie v metabolizme nukleotidov a xenobiotík.

Úloha 1. Braytonov cyklus

Študenti vytvorili zariadenie schopné fungovať spôsobom blízkym ideálnemu Braytonovmu cyklu. Tento termodynamický cyklus bol navrhnutý pri vývoji spaľovacích motorov. Zariadenie pozostáva z valca s 1 mólom hélia uzavretého počítačom riadeným pohyblivým piestom. V stene valca je zabudovaná Peltierova súčiastka, ktorá môže zohriať alebo ochladiť plyn. Zariadenie môže pracovať v režimoch: 1) reverzibilná adiabatická expanzia alebo kompresia, 2) reverzibilné izobarické chladenie alebo zohriavanie.

Pomocou chladiacich a kompresných krokov hélium prechádza zo začiatočného stavu s tlakom 1 bar a teplotou 298 K do konečného stavu s tlakom 8 bar a teplotou 298 K. (Celkový počet chladiacich a kompresných krokov môže byť od dvoch do nekonečna).

1. Vypočítajte minimálnu prácu plynu. Porovnajte výsledok s reverzibilnou izotermickou kompresiou.
2. Vypočítajte minimálnu prácu plynu.
3. Proces prebehol v troch krokoch. V každom kroku je hélium najprv ochladené a potom komprimované. Na každom kroku tlak vzrastie dvojnásobne a teplota sa vráti na pôvodnú hodnotu 298 K. Aké je celkové teplo odobraté plynu Peltierovou súčiastkou?

Komprimovaný plyn sa vráti do východiskového stavu (1 bar a 298 K) v dvoch krokoch (zohrievaním a expanziou).

4. Aký je rozsah možných teoretických účinností η tohto cyklu? η je pomer vykonanej práce plynom k teplu dodanému plynu počas zohrievacieho kroku.
5. V jednom z experimentov bol plyn komprimovaný z tlaku 1 bar a 298 K na 8 bar a 298 K v niekolkých krokoch (ako v otázke 3). Na konci každého kroku tlak *x*-krát vzrastie a teplota sa vráti na 298 K. Potom sa hélium vráti do východiskového stavu v dvoch krokoch – zohrievaním a expanziou. Teoretická hodnota η pre tento cyklus je 0,379. Z koľkých krokov pozostával cyklus?

Peltierova súčiastka spotrebúva elektrickú energiu počas chladiaceho kroku. Predpokladajte, že spotrebuje toľko energie, koľko je odobrané plynu.

6. Aká je maximálna možná účinnosť študovaného cyklu, ak berieme do úvahy spotrebu energie počas chladenia?
6. What is the maximum possible efficiency of the considered cycle, taking into account energy consumption during cooling?

Pomôcka: vratný adiabatický dej pre hélium $pV^{5/3} = const$. Izochorická mólová tepelná kapacita hélia je 3/2*R*.

Úloha 2. Skvapalnený zemný plyn

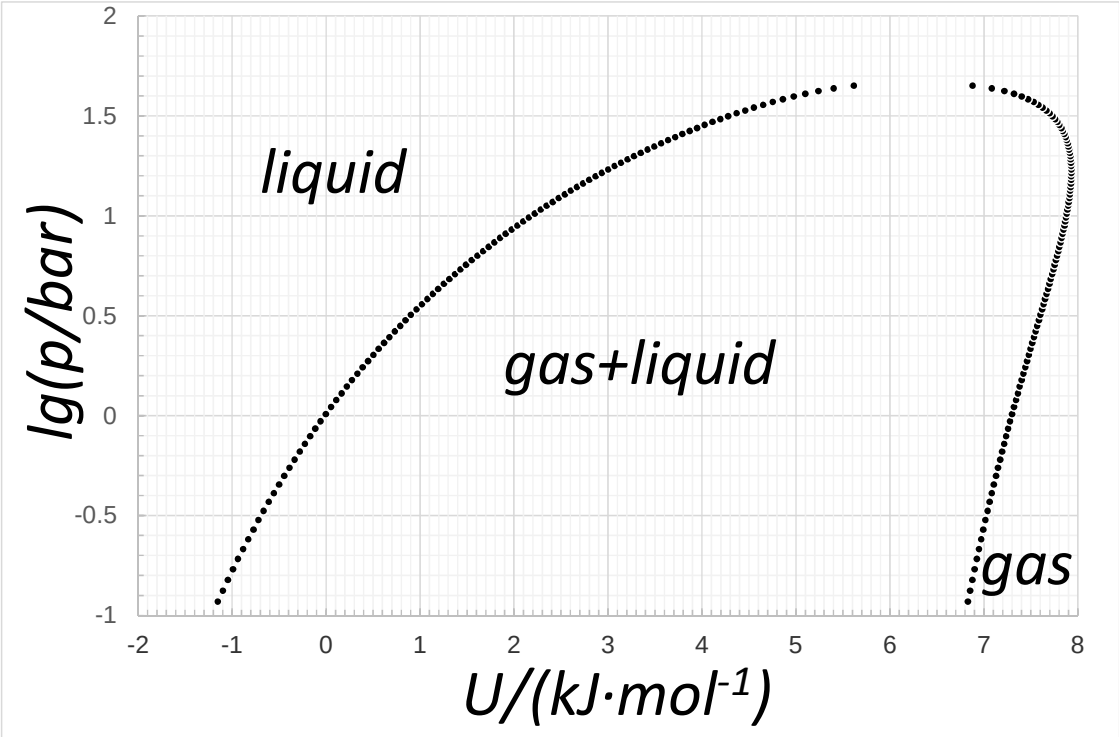
Svetová produkcia skvapalneného zemného plynu (liquefied natural gas - LNG) rastie. V porovnaní so stlačeným zemným plynom má vysokú energetickú hustotu, preto je skvapalnenie výhodné pre prepravu na dlhé vzdialenosti, zvlášť po mori. Hlavná zložka LNG (> 95 %) je metán. Závislosť bodu varu metánu od tlaku dobre popisuje empirická rovnica:

$$\log (p/\text{bar}) = 3.99 - 443 / (T/\text{K} - 0.49)$$

1. Aký je bod varu metánu pri atmosferickom tlaku?

Typický kryogénny zásobník pre námornú prepravu má objem 40 000 m^3, LNG je skladovaný pri teplote –159 °C. Zásobník nemá externé chladenie a tlak v jeho vnútri je konštantný. Na začiatku je zásobník naplnený 16 800 tonami kvapalného metánu, ale počas plavby sa čiastočne odparuje. Vyparený plyn môže byť použitý ako palivo pre plavidlo.

2. Odhadnite, koľkokrát väčšia je hustota energie skvapalneného metánu voči plynnému metánu vo valci pod tlakom 300 bar pri izbovej teplote (298 K). (Kompresibilitní faktor metánu pri týchto podmienkach je blízky 1, a teda môžete použiť rovnicu pre ideálny plyn.)

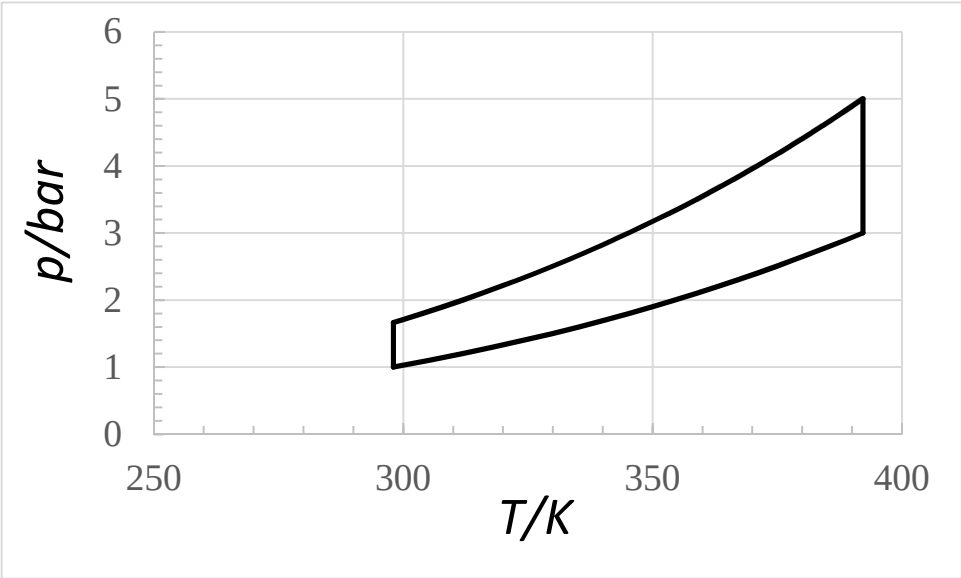


Fázový diagram metánu je znázornený v koordinátach "logaritmus tlaku v baroch (log *p*) – vnútorná energia (*U*)". Je vytvorený z experimantálnych dát [Setzmann and Wagner, 1991]. Plocha ohraničená čiernymi bodkami (dátové body) korešponduje rovnováhe koexistencie kvapalného a plynného metánu, mimo toho je metán výlučne ako plynný alebo kvapalný. Pomocou diagramu odpovedzte na nasledujúce otázky:

3. Vypočítajte entalpiu vyparovania metánu za podmienok prepravy.
4. Koľko percent metánu sa vyparí počas 15 dní, ak celkové prenikanie tepla do kryogénneho zásobníka je 50 kW?
5. Pre dlhodobé skladovanie LNG bolo navrhnuté na zabránenie vyparovania metánu zapečatiť zásobník. Na skúšobný experiment sa použil rovnaký zásobník naplnený kvapalným metánom (s teplotou –159 °C) do presne jednej tretiny. Po 9 mesiacoch skladovania tlak v zásobníku stúpol na 16,4 bar. Aká časť metánu sa v zásobníku vyparila?
6. Aká je maximálna teplota skvapalneného metánu? Aký by bol tlak v zásobníku?

Úloha 3. Carnotov cyklus

V grafe je znázornený vratný Carnotov cyklus pre ideálny plyn ako závislosť tlaku od teploty. Cyklus pozostáva z dvoch izoterm a dvoch adiabat.



Pomocou grafu vypočítajte alebo dokážte, že sa to zo zadaných údajov nedá:

1. Vykonaná práca počas cyklu.
2. Účinnosť cyklu η.
3. Izochorickú mólovú tepelnú kapacitu plynu.
4. Počet atómov v molekule plynu.

Pomôcka: vo vratnom adiabatickom deji ideálneho plynu je $pV^{(1+R/C_V)} = \text{const}$, kde C_V je izochorická mólová tepelná kapacita.

Úloha 4. Kvázirovnovážny model

Rýchlostné rovnice zložených reakcií často obsahujú rovnovážne konštanty. Pre rýchle vratné kroky sa predpokladá, že pomer koncentrácií produktov a reaktantov je rovný rovnovážnej konštante aj keď celková reakcia stále prebieha. To sa nazýva *kvázirovnovážna aproximácia*. Koncept kvázirovnováhy podstatne zjednodušuje rýchlostné rovnice zložených reakcií.

I. Uvažujte kinetiku zloženej reakcie

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_{\mathrm{eff}}} \mathrm{C} + \mathrm{D}$$

Bol navrhnutý mechanizmus

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AB} \xrightarrow{k_2} \mathrm{AB}^* \xrightarrow{k_3} \mathrm{C} + \mathrm{D}$$

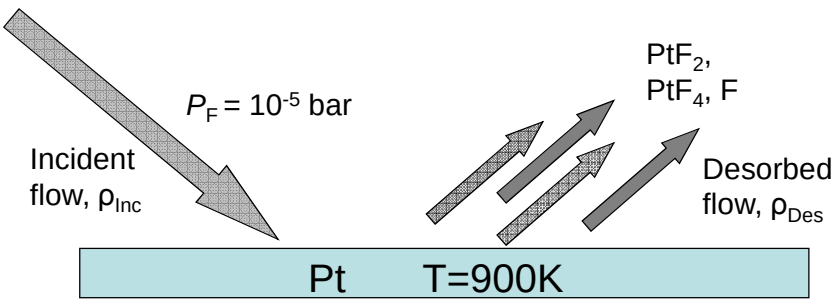
Rýchlosť priamej a spätnej reakcie v prvom kroku sú takmer rovnaké,

$$r_1 \approx r_{-1}$$

teda je dosiahnutá kvázirovnováha.

1.1. Vypočítajte k_{eff}, ak $k_1 / k_{-1} = 10\ \mathrm{M}^{-1}$, $k_2 = 20\ \mathrm{s}^{-1}$.

II. Kovová platina stráca hmotnosť pôsobením prúdom atomárneho fluóru pri T = 900 K. Parciálny tlak F v prúde dopadajúcom blízko povrchu je 10^{-5} bar (obrázok 1).



Obrázok 1. Splyňovanie Pt prúdom atomárneho fluóru

Na povrchu neboli nájdené žiadne produkty reakcie Pt s F. V prúde desorbovanom z povrchu boli zaznamenané plynné produkty PtF_4 a PtF_2. Pomer $\frac{p^2_{PtF_2}}{p_{PtF_4}}$ je rovný 10^{-4} bar a nemení sa pri zmene dopadajúceho prúdu atomárneho fluóru.

S pomocou údajov v tabuľke odpovedzte na otázky:

2.1. Vypočítajte maximálny parciálny tlak molekulového fluóru v blízkosti povrchu za daných experimentálnych podmienok. Najprv predpokladajte, že splyňovanie neprebieha.

2.2. Prečo je pomer $\frac{p^2_{PtF_2}}{p_{PtF_4}} = 10^{-4}$ bar konštantný v blízkosti povrchu?

2.3. S použitím nutných predpokladov odhadnite parciálny tlak atomárneho fluóru v desorbovanom prúde.

2.4. Použite kvázirovnovážny model na vyjadrenie vzťahu pre rýchlosť splyňovania Pt atomárnym fluórom,

$$r_{Pt} = \frac{dn_{Pt}}{dt} \quad \{\text{mol of Pt / Pt surface area / time}\}$$

Použite bezrozmernú *rovnovážnu pravdepodobnosť* α, ktorá je rovná pomeru dopadajúceho prúdu fluóru v rámci splyňovania. Predpokladajte ďalšie kroky splyňovania ako kvázirovnováhu. Prúd ρ_i každej plynnej zložky i závisí od jej parciálneho tlaku p_i

$$\rho_i = c\frac{p_i}{(m_i)^{1/2}}$$

kde m_i je mólová hmotnosť, c je konštanta.

2.5. Odhadnite *rovnovážnu pravdepodobnosť* α za experimantálnych podmienok uvedených v tabuľke.

2.6. Koľko gramov Pt bude splyňované na 1 cm^2 povrchu Pt za 15 minút, ak dopadajúci prúd fluóru je $2\cdot10^{18}$ atoms/cm^2/s?

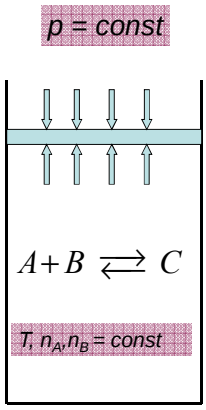
Tabuľka

Reakcia	K_p(900 K), bar^{-1}	Plynné produkty	p(900 K), bar
$2F(g) = F_2(g)$	$1.7\cdot10^3$	PtF_2	$2\cdot10^{-6}$
$Pt(s) + 2F(g) = PtF_2(g)$	$5\cdot10^8$	PtF_4	$4\cdot10^{-8}$

Úloha 5. Druhý termodynamický zákon aplikovaný na chemické reakcie

Kedy chemická reakcia prebieha samovoľne? Odpoveď dá druhý termodynamický zákon.

Uvažujte o *systéme*, chemickom reaktore na obrázku 1. Tlak p a teplota T vnútri reaktora sú udržiavané na konštantných hodnotách. Neprebieha žiadna výmena hmoty s okolím.



Obrázok 1. Chemická reakcia vnútri reaktora

Podľa druhého zákona, každý samovoľný dej v takomto reaktore vedie k poklesu Gibbsovej voľnej energie, G_{system}, teda $\Delta G_{\text{system}} < 0$.

Ak chemická reakcia, napr. A + B = C (a), prebieha len v reaktore

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{System}} &= \Delta G_{\text{Reaction}}(a)\Delta\xi(a) \\ \Delta\xi(a) &= \Delta n_C = -\Delta n_A = -\Delta n_B \end{aligned} \tag{1}$$

kde $\Delta G_{\text{Reaction}}$ a $\Delta\xi$ je Gibbsova voľná energia a *rozsah reakcie* (a), teda Δn_{A}, Δn_{B}, Δn_{C} sú zmeny látkového množstva A, B, C behom reakcie (a).

1.1. Uveďte vzťah medzi $\Delta\xi$ a Δn_i pre reaktanty a produkty reakcie

$$\frac{1}{6}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \tag{b}$$

1.2. Pomocou druhého termodynamického zákona dokážte, že $\Delta G_{\text{Reaction}} < 0$ pre akúkoľvek jednoduchú chemickú reakciu v reaktore na obrázku 1.

2. Gibbsova voľná energia chemickej reakcie je:

$$\Delta G_{\text{Reaction}} = \Delta G^{\circ}_{\text{Reaction}} + RT\ln\frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} < 0 \tag{2}$$

kde [C], [A], [B] sú časovo závislé koncentrácie vnútri reaktora v smere samovoľnej reakcie. S použitím zákona o účinku hmoty odvoďte vzťah medzi $\Delta G_{\text{Reaction}}$ a pomerom rýchlostí priamej r_1 a spätnej r_{-1} reakcie (a). Predpokladajte, že reakcie sú elementárne.

3.1. Odvoďte výraz (2) pre $\Delta G_{\text{reaction}}$ týchto chemických premien:

(a') $H_2(g) + Br_2(g) = 2HBr(g)$

(a'') $H(g) + Br_2(g) = Br(g) + HBr(g)$

(a''') $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

3.2. Pre ktorú z týchto reakcií je platný vzťah medzi $\Delta G_{\text{Reaction}}$ a r_1, r_{-1} odvodený v časti 2?

4. *Pozorovaná rýchlosť* chemickej reakcie r_{obs} je definovaná $r_{\text{obs}} = r_1 - r_{-1}$.

Ak reakcia (a) prebieha samovoľne, v istom momente

$r_{\text{obs}} / r_1 = 0.5$, [A] = 0.5 M, [B] = 1 M, [C] = 2 M.

Zistite rovnovážnu konštantu K reakcie (a) pri T = 298 K.

5. Znázornite r_{obs} ako funkciu

a) r_1, ak $\Delta G_{\text{Reaction}}$ = const;

b) r_1, ak r_{-1} = const;

c) $\Delta G_{\text{Reaction}}$, ak r_1 = const.

6. V tabuľke označte symbolom (+) termodynamické a kinetické paramentre chemickej reakcie, ktoré sú ovplyvnené katalyzátorom.

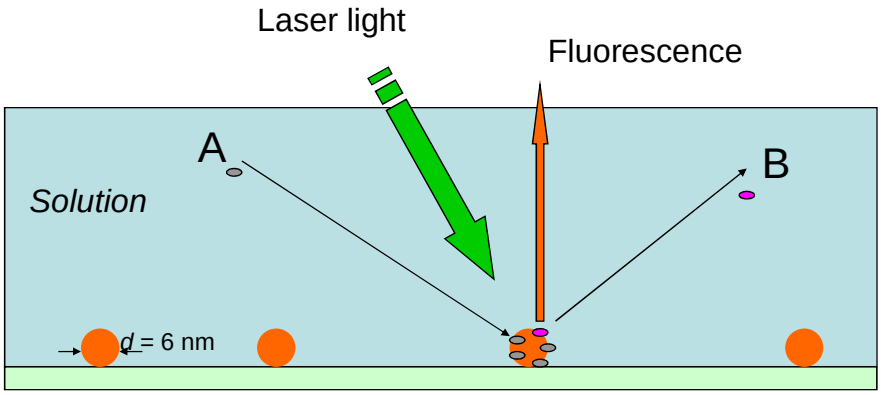
Tabuľka

r	r_1	r_1/r_{-1}	$\Delta G_{\text{Reaction}}$	r/r_1

Úloha 6. Katalytická transformácia jednoduchej molekuly na jednoduchej nanočastici

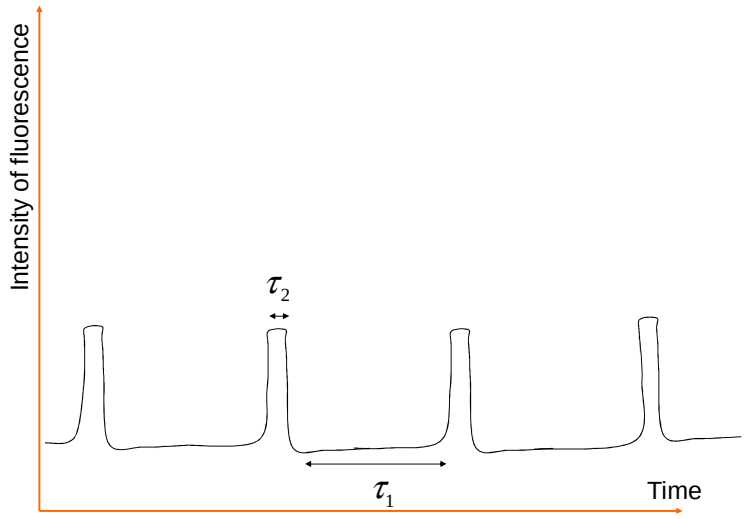
Použitie katalytických nanočastíc otvára nové spôsoby k štúdiu a pochopeniu katalýzy. Nasledujúce merania boli uskutočnené na Cornellovej univerzite (NY, USA). Výskumníci pozorovali katalytickú transformáciu jednoduchých molekúl na povrchu sférických nanočastíc (d = 6 nm) tvorenej atómami zlata.

Návrh experimentu je na obrázku 1. Rozpustené A bolo transformované na rozpustené B za prítomnosti nanočastíc zlata, adsorbovaných na sklenenej platničke.



Obrázok 1. Návrh experimentu

Produkt reakcie B na rozdiel od reaktantu A je fluoreskujúca molekula. Spojité laserové svetlo produkujúce fluorescenciu bolo zaostrené na malú plochu povrchu obsahujúceho jednoduché nanočastice zlata. Časová závislosť fluorescencie pri charakteristickej vlnovej dĺžke pre B, adsorbovaného na nanočastici zlata je na obrázku 2.



Obrázok 2. Časová závislosť fluorescencie pochadzajúca z jednoduchého klastra

Fluorescencia B v roztoku za daných experimantálnych podmienok nie je detekovaná. Bola pozorovaná rovnaká intenzita fluorescencie periodicky s časovým intervalom τ_2. Fluorescencia vymizla počas intervalov dĺžky τ_1 medzi píkmi. Výskumníci vykonali tieto merania v dlhých časových intervaloch a pre mnoho rôznych jednoduchých nanočastíc zlata. Získali tak spriemernené hodnoty [τ_1] a [τ_2].

Odpovedzte na otázky o experimente a záveroch autorov.

1. Odhadnite počet atómov zlata v jednej nanočastici ak jej hustota je rovnaká ako hustota kovového zlata 19.32 g/cm^3. Aká časť atómov zlata je zapojená do katalýzy ak katalyticky aktívna povrchová vrstva je po hĺbku dvoch atómovych priemerov zlata (d_{Au} = 0,350 nm)?

2. Rozlíšenie prístrojov umožňuje merať fluorescenciu emitovanú z plochy 1 μm^2. Plošná hustota nanočastíc zlata na sklenenej platničke je 0,035 particle·μm^{-2}. Aká je pravdepodobnosť (%) pozorovania fluorescencie z jednej nanočastice zlata?

3. Autori tvrdia, že každý pík na obrázku 2 zodpovedá fluorescencii jednej molekuly B adsorbovanej na nanočastici zlata. Aký je hlavný dôkaz pre autorov?

Predpokladajte, že adsorbcia A na nanočastice zlata je rýchly vratný proces. Na jednej nanočastici existuje *m* katalytických miest. Pomer katalytických miest obsadených molekulami A je

$$\theta_{\mathrm{A}} = \frac{K_{\mathrm{ads}}[\mathrm{A}]}{1 + K_{\mathrm{ads}}[\mathrm{A}]}$$

4. Uveďte do vzťahu $[\tau_1]$ a $[\tau_2]$ voči rýchlosti katalytickej produkcii/desorpcii jednej molekuly B na/z jednej nanočastici zlata.

5. Znázornite $[\tau_1]^{-1}$ a $[\tau_2]^{-1}$ ako funkciu koncentrácie A v roztoku.

6. Ako sa zmení $[\tau_1]^{-1}$ a $[\tau_2]^{-1}$ ak vzrastie priemer nanočastice zo 6 na 12 nm?

Úloha 7. Esterifikácia dikarboxylovej kyseliny

Dikarboxylová kyselina sa zmieša s etanolom v molárnom pomere 1:*X* spolu s katalyzátorom. Systém dosiahne rovnováhu. Rovnovážne konštanty tvorby monoesteru z kyseliny a etanolu a tvorby diesteru z monoesteru sú rovnaké: $K_1 = K_2 = 20$

1. Pri akom *X* (*X* >1) je výťažok monoesteru maximálny?
2. Vypočítajte maximálny výťažok.
3. Zovšeobecnite odpovede v otázkach 1. a 2. pre ľubovoľné K_1 and K_2.

Úloha 8. Tri prvky

Tri prvky – **A**, **B** a **C** tvoria tri binárne zlúčeniny. Každý prvok má v týchto zlúčeninách rovnaké mocenstvo. Hmotnostné percento **A** v zlúčenine s **B** je 75 %, hmotnostné percento **B** v zlúčenine s **C** je 7,8 %. Určte hmotnostné percento **C** v zlúčenine s **A** a určte všetky tri prvky.

Úloha 9. Jednoduché experimenty s chloridom meďnatým

Chlorid meďnatý tvorí hnedé kryštály rozpustné vo vode.

1. Farba jeho roztoku závisí od koncentrácie. Vysvetlite.

2. Načrtnite štruktúru aspoň troch častíc obsahujúcich meď prítomných v roztoku.

K primeranému množstvu roztoku chloridu meďnatého v pokusných skúmavkách bol pomaly pridaný (a) práškový zinok a roztoky (b) jodidu sodného, (c) dusičnanu sodného, (d) sulfidu sodného. Ak nastali zmeny, napíšte aké. Doložte to chemickými rovnicami. V ktorom prípade je meďnatý ión čiastočne alebo úplne redukovaný?

4. Navrhnite syntézu chloridu meďnatého z vodného roztoku síranu meďnatého.

Úloha 10. Prvok typický pre Azerbajdžanské vody uvoľnené z bahenných sopiek

Azerbajdžán je známy bahennými sopkami. V regióne sa nachádza asi 400 aktívnych bahenných sopiek, sú pobrežné aj prímorské – viac ako polovica zo všetkých na svete. Bahenné sopky majú rôzne tvary a veľkosti, ale v Azerbajdžane najbežnejšie majú niekoľko výtokov v tvare kužeľa výšky do štyroch metrov. Erupcie bahenných sopiek v Azerbajdžane trvajú normálne kratšie ako niekoľko hodín a sú charakteristické mohutnými výlevmi bahenných brekcií (drobný štrk), uhľovodíkových plynov a vody. Bakhar je bahenná sopka s vysokým priesakom počas spiaceho intervalu. Nádrže vytvorené sopečnou aktivitou obsahujú vytlačenú vodu. Nádrže sopky Bakhar obsahujú ako dominantné Na a Cl ióny. Analyzované vody sú obohatené o kovy, z nich prvok **X** spôsobuje sfarbenie plameňa. Jeho koncentrácia v presakujúcej vode je 250 ppm a 55-násobne prekračuje koncentráciu v morskej vode. V koncentrovanej vode sa tvoria biele kryštály, medzi nimi aj zlúčenina **Y**, jeden z hlavných zdrojov prvku **X**. Oxid obsahuje 31,0 % prvku **X,** zlúčenina **Y** ho obsahuje len 11, 3 % .

1. Určte prvok **X** a zlúčeninu **Y**.

2. Vypočítajte hmotnosť **Y**, ktoré sa nachádza v 1 litri vytlačenej vody.

3. Načrtnite možnú kryštálovú štruktúru **Y** ak viete, že pri jemnom zohrievaní stratí 37,8 % hmotnosti a obsahuje dva rôzne atómy **X** (s koordinačným číslom 3 a 4).

Úloha 11. Pruská modrá

Pruská modrá je zložka čierneho a modrastého atramentu na tlač. Zrazenina vzniknutá po pomalom pridaní hexakyanoželeznatanu draselného k roztoku chloridu železitého obsahuje 34,9 % (hm) železa.

1. Určte vzorec zrazeniny a napíšte chemickú rovnicu (M_{Fe} = 55,8 g.mol^{-1}).
2. Pomocou teórie kryštálového poľa ukážte štiepenie pre všetky atómy Fe v Pruskej modrej.
3. Čo spôsobuje intenzívnu farbu pigmentu?
4. Aký produkt na začiatku vznikne v roztoku hexakyanoželeznatanu draselného a chloridu železitého zmiešaným v opačnom poradí? Napíšte chemickú rovnicu.

Úloha 12. Substitúcia v štvorcovo-planárnych komplexoch

Existuje veľa platnatých a platičitých komplexov platiny. Pre väčšinu z nich boli izolované izoméry.

1. Vysvetlite dôvod existencie rôznych izomérov $Pt(NH_3)_2Cl_2Br_2$ a načrtnite ich štruktúry.
2. Reakciou tiomočoviny s izomérmi $[Pt(amine)_2Cl_2]$ poskytuje rôzne produkty. Vysvetlite a napíšte reakčnú schému.
3. Napíšte izoméry komplexu $PtX(amine)Cl_2$, ktoré po reakcii s tiomočovinou poskytujú ten istý produkt.
4. Vysvetlite, prečo reakciami $[PtCl_4]^{2-}$ a $[AuCl_4]^-$ s jodidom dostaneme rôzne produkty.

Úloha 13. Redoxná rovnováha vo vodných roztokoch

S použitím Latimerových diagramov (pH = 0):

$$[Au(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{1{,}401\ V} [Au(H_2O)_6]^{+} \xrightarrow{1{,}692\ V} Au$$

$$[AuCl_4]^{-} \xrightarrow{0{,}926\ V} [AuCl_2]^{-} \xrightarrow{1{,}154\ V} Au$$

$$[AuBr_4]^{-} \xrightarrow{0{,}810\ V} [AuBr_2]^{-} \xrightarrow{0{,}960\ V} Au$$

odpovedzte na otázky:

1. Je Au(I) stabilné voči disproporcionácii vo vodných roztokoch za prítomnosti a bez prítomnosti chloridových a bromidových iónov? Podporte výpočtom.

2. Je možné oxidovať práškové zlato čistým kyslíkom ($p(O_2)$ = 1 atm, $E^{\circ}_{O_2,H^+/H_2O}$ = 1.229 V) vo vodnom roztoku v prítomnosti chloridových iónov?

3. V akom intervale pH je možné oxidovať práškové zlato peroxidom vodíka ($E^{\circ}_{H_2O_2,H^+/H_2O}$ = 1.763 V) v prítomnosti chloridových iónov? Predpokladajte, že aktivity všetkých iónov v roztoku okrem H^+ sú 1.

Úloha 14. Stanovenie čistoty kyseliny acetylsalicylovej

Aspirin – kyselina acetylsalicylová – sa používa na tíšenie bolesti a zníženie teploty, v malých dávkach ako prevencia infarktu, mŕtvice a tvorbe krvných zrazenín. Je to jedno z najpoužívanejších liečiv na svete, podľa odhadov sa jej spotrebuje 80 miliárd tabliet ročne. Tablety aspirínu môžu byť kontaminované kyselinou salicylovou – reaktant pri syntéze kyseliny acetylsalicylovej. Obsah kyseliny salicylovej je kontrolovaný v súlade s národnými liekopismi. Nesmie presiahnuť 0,1-0,3 %. Redoxná titrácia brómom ako oxidačným činidlom je jedna z metód stanovenia kyseliny salicylovej v aspiríne.

4,4035 g vzorky práškového aspirínu bolo rozpustené v 250,0 ml odmernej banke. Na redoxnú titráciu bol reaktant (bróm) generovaný *in situ* (v jednej titračnej banke). Zmes bromid-bromičnan bola pripravená z bromidu draselného (0,5950 g) a bromičnanu draselného (0,1670 g) v 100 ml vody. 25,00 ml vzorky sa kvantitatívne prenieslo do titračnej banky, pridala kyselina sírová a 20,00 ml pripravenej zmesi. Objem bol doplnený do 50,0 ml. Banka bola zazátkovaná a miešalo sa 10 minút.

1. Napíšte chemické rovnice opísaných reakcií.
2. Pri akom najvyššom *pH* bude bromid reagovať s bromičnanom? Štandardný redoxné potenciály sú $E^{\circ}_{2BrO_3^-,H^+/Br_2}$ = 1,52 V, $E^{\circ}_{Br_2/2Br^-}$ = 1,09 V.

Získaný roztok bol po filtrácii reakčnej zmesi titrovaný 0,02015 M roztokom $NaAsO_2$ s priemernou spotrebou 9,93 ml.

3. Napíšte chemické rovnice opísaných reakcií.
4. Vypočítajte hmotnostné percento kyseliny salicylovej v tablete.
5. Spĺňajú tablety stanovené predpisy?

Úloha 15. Chemický dozimeter

Chemické dozimetre sú často používané pre vzdialené stanovenie vysokých dávok žiarenia. Najbežnejší dozimeter je na báze systému síranu železnato-železitého. Ionizujúce žiarenie prechádzajúce roztokom vytvára množstvo produktov (radikály, ióny a molekuly). Väčšina z nich oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+}.

1.1. Vyberte elektrónovú konfiguráciu katiónu Fe^{2+}:

A) $3d^6 4s^0$ B) $3d^5 4s^0$ C) $3d^4 4s^2$ D) $3d^5 4s^1$

1.2. Napíšte chemickú rovnicu oxidácie Fe^{2+} týmito časticami:

A) H_2O^+ B) $OH\cdot$ C) H_2O_2

Roztok je titrovaný a je vypočítané množstvo Fe(II) and Fe(III). Je použitá manganometria a jódometria.

2.1. Napíšte chemickú rovnicu reakcie

a) síranu železnatého a manganistanu draselného v kyslom prostredí

b) síranu železitého a jodidu draselného

c) tiosíranu sodného a jódu

2.2. Vypočítajte koncentrácie Fe^{2+} a/alebo Fe^{3+} v týchto stanoveniach:

a) Na titráciu 20,00 ml roztoku Fe^{2+} sa spotrebovalo 12,30 ml 0,1000 M roztoku manganistanu

b) 1,00 ml roztoku obsahujúceho Fe^{3+} bolo doplnené do 20,00 ml a pridaný nadbytok jodidu draselného. Vzniknutý jód bol titrovaný 4,60 ml roztoku tiosíranu sodného (0,0888 M).

c) Pri titrácii 5,00 ml roztokov bola priemerná spotreba 0,1000 M manganistanu draselného 7,15 ml. Potom sa pridal nadbytku jodidu draselného. Pri titrácii výsledného roztoku 0,4150 M tiosíranom sodným bola spotreba 13,70 ml.

Chemické dozimetre sa často používajú na meranie dávok v okolí jadrových reaktorov, kde sa zhromažďujú veľké množstvá rôznych rádionuklidov.

3.1. Priraďte materské a dcérske rádionuklidy a určte typ rozpadu:

Materské rádionuklidy:

a) ^{60}Co b) ^{90}Sr c) ^{226}Ra d) ^{137}Cs e) ^{212}Po

Dcérske rádionuklidy:

1) ^{90}Zr 2) ^{137}Xe 3) ^{214}Rn 4) ^{222}Rn 5) ^{137}Ba 6) ^{60}Ni 7) ^{60}Fe 8) ^{208}Pb 9) ^{90}Y

Rádioaktivita A je priamo úmerná počtu častíc látky ($A = \lambda N$), kde λ je rozpadová konštanta vo vzťahu k polčasu rovnicou $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$. Rádioaktivita je udávaná v jednotkách becquerel (symbol Bq): 1 Bq je jeden rozpad za sekundu.

3.2. Pomocou polčasov vypočítajte (v GBq) rádioaktivitu vzoriek obsahujúcich:

a) 1,3141 g $^{226}RaCl_2$

b) 1,0 mg $^{90}Sr(NO_3)_2$ a 0,5 mg $^{137}CsNO_3$

$T_{1/2}(^{226}Ra)$ = 1612 rokov, $T_{1/2}(^{90}Sr)$ = 29 rokov, $T_{1/2}(^{137}Cs)$ = 30 rokov.

3.3. Prečo je ^{226}Ra nebezpečné pre ľudí?

3.4. Je známe, že rádionuklid ^{64}Cu sa rozpadá na ^{64}Ni (dochádza k zachyteniu elektrónu, procesu, kedy jadro absorbuje vnútorný elektrón) a ^{64}Zn (β^- rozpad). Polčas pre zachytenie je 20,8 hodín, pre β^- rozpad 32,6 hodín.

a) Vypočítajte priemerný polčas pre ^{64}Cu

b) Po akom čase rádioaktivita vzorky ^{64}Cu klesne 10 násobne?

Úloha 16. Stanovenie vody v rope

Ropa je najdôležitejší minerál v Azerbajdžane. Z chemického pohľadu je to zmes veľkého množstva látok s rôznymi vlastnosťami – organických aj anorganických. Vo všetkých stupňoch rafinácie ropy je dôležité kontrolovať obsah anorganických nečistôt, vrátane vody. Jedna zo známych metód stanovenia vody v organickej hmote sa volá Karl Fischerova titrácia. Metóda je založená na reakcii, ktorú popísal R. Bunsen:

$$I_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow HI + H_2SO_4$$

1.1. Označte oxidovadlo a redukovadlo v reakcii

1.2. Vyrovnajte reakciu. Súčet najmenších celých koeficientov je

A) 14 B) 9 C) 7 D) 10

Reaktant navrhnutý nemeckým chemikom Karlom Fischerom je zmes pyridínu, oxidu siričitého, jódu a metanolu. V tomto prípade prebieha pri titrácii reakcia:

$$SO_2 + CH_3OH + H_2O + I_2 \rightarrow 2HI + CH_3OSO_3H$$

$$Py + HI \rightarrow PyH^+I^-$$

$$Py + CH_3OSO_3H \rightarrow PyH^+\ CH_3OSO_3^-$$

2.1. Aká je úloha pyridínu vo Fischerovej zmesi?

2.2. Aké látky môžu byť použité namiesto pyridínu?

A) Imidazole B) Pyrrol C) Hydrazine D) Butylamine

2.3. Uvedené zloženie titrantu môže viesť k vedľajším reakciám. Napíšte možné reakcie medzi zložkami Fischerovej zmesi a týmito látkami:

a) Aldehydy, RC(O)H

b) Ketóny, RC(O)R

c) Merkaptány, RSH

d) Organické peroxidy, ROOH

Pre každý prípad určte, či stanovenie určí vyšší alebo nižší obsah vody oproti skutočnosti.

3.1. Fischerova zmes musí byť pred použitím štandardizovaná, t.j. je nutné určiť množstvo vody, ktoré zodpovedá jednotke objemu titrantu. Reaktant bol pripravený týmto postupom: 49 g jódu bolo rozpustených v 158 g pyridínu, potom sa zmes chladila pri pridávaní 38,5 g kvapalného oxidu siričitého. Nakoniec bola zmes doplnená metanolom do 1 litra.

a) S použitím uvedených údajov vypočítajte teoretický titer Fischerovej zmesi (v mg/ml).

b) Vypočítajte skutočný titer (v mg/ml) Fischerovej zmesi, ak na dosiahnutie konca titrácie 5 g zmesi metanolu a vody (obsahuje 1 % objemu vody) sa potrebovalo 19 ml titrantu.

c) Prečo sú získané výsledky odlišné?

d) Vypočítajte obsah vody (v %) vo vzorke sírnej ropy, ak obsah merkaptánu prepočítaný na síru je 1 obj. % a na titráciu 1,00 g vzorky sírnej ropy rozpustenej v metanole sa spotrebuje 7,5 ml titrantu.

3.2. Moderný spôsob stanovenia vody v rôznych vzorkách je coulometrická Karl Fischerova titrácia. Počas titrácie je jód generovaný elektrochemicky a obsah vody je stanovovaný ako celkové množstvo náboja prejdeného coulometrom. Titrácia je zastavená, keď sa prestane v systéme generovať jód.

a) Pomocou Faradayovho zákona vypočítajte hmotnostné percento vody vo vzorke ropy (10,0 g), ak coulometrom prešiel náboj 375,3 Coulombov.

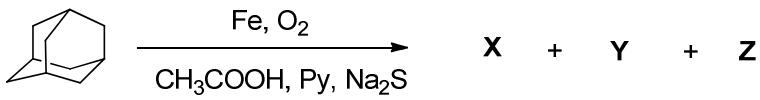
b) 1,000 g cukru bolo rozpustené v 15 ml zmesi metanolu a chloroformu. Vypočítajte mólové a hmotnostné percento vody v cukre, ak sa pri coulometrickej titrácii cukru spotreboval celkový náboj 567,2 Coulombov, pričom 31,1 Coulombov bolo potrebných na titráciu rozpúšťadla.

Úloha 17. Oxidácia a inšpirácia

With every breath, I breathe in so much of inspiration.
I feel if there is one thing as free and as important as oxygen, it's inspiration.
(Sharad Sagar)

Kyslík nie je iba chemický prvok ale tiež prvkom nepostrádateľným pre život. V jeho najstabilnejšej forme, ako molekulový kyslík, O_2, predstavuje 20,8% objemu atmosféry Zeme. Kyslík vo všetkých jeho formách môže oxidovať rôzne zlúčeniny, najmä organické. Kyslík obsahujúce funkčné skupiny v organických zlúčeninách sa dajú identifikovať IČ spektroskopiou. Tak napríklad C=O skupina je charakteristická intenzívnou absorpciou pri 1750-1660 cm^{-1} a O–H skupina je charakteristická absorpciou v oblasti 3600-3000 cm^{-1}.

Najtypickejšou oxidačnou reakciou nasýtených uhľovodíkov s O_2 je process ich spaľovania. Avšak boli vyvinuté aj reakcie, ktoré poskytujú rôzne oxidované produkty. Napríklad reakcia Gif (ktoré dostaka svoj názov na počesť Gif-sur-Yvette, kde Prof. Derek Barton pracoval, keď objavil túto reakciu) predstavuje oxidáciu nasýteného uhľovodíka vzdušným kyslíkom pri laboratórnej teplote. Oxidácia adamantánu touto reakciou vedie k trom produktom:

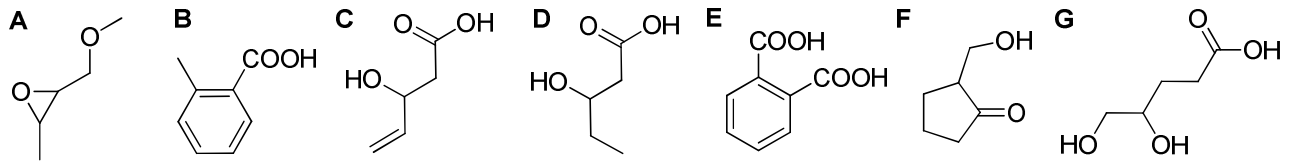


Produkty **X** a **Y** sú izoméry. Zlúčenina **Y** sa dá ľahko previesť na zlúčeninu **Z**. IČ spektrá zlúčenín **X** a **Y** obsahujú pás okolo 3300 cm^{-1}, kým IČ spektrum zlúčeniny **Z** obsahuje pás pri 1720 cm^{-1}.

1. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **X**–**Z**.

Našťastie má O_2 bez prítomnosti katalyzátora veľmi nízku reaktivitu. Inak by sa živé organizmy zoxidovali na vzduchu. Pre selektívnu alebo neselektívnu oxidáciu rôznych funkčných skupín vo vysokom výťažku bola vyvinutá široká paleta oxidačných činidiel. Nižšie sú uvedené vzorce 7 organických zlúčenín. Tieto boli pripravené oxidáciou s použitím 7 uvedených činidiel. Tieto oxidácie prebehli bez štiepenia C-C väzby.

Produkty



Oxidačné činidlá

a $Me_2SO + (COCl)_2$, potom Et_3N (Swernova oxidácia)

b $CrO_3 + H_2SO_4$; acetón (Jonesova oxidácia)

c SeO_2

d $KMnO_4$, 20 °C, pH 7-7,5

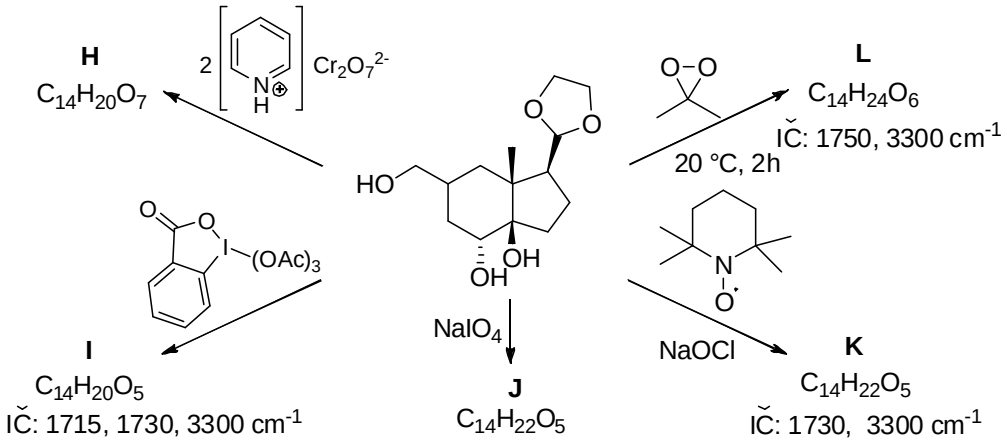
e $KMnO_4$, H_2SO_4, Δ

f kyselina *meta*-chlórperoxybenzoová (mCPBA)

g $Ag(NH_3)_2OH$, potom H^+

2. Priraďte k produktom príslušné oxidačné činidlá a určte štruktúru východiskových organických zlúčenín.

Ďalej sú uvedené príklady chemoselektívnej oxidácie toho istého substrátu rôznymi oxidačnými činidlami, ktoré tak poskytnú rôzne produkty.



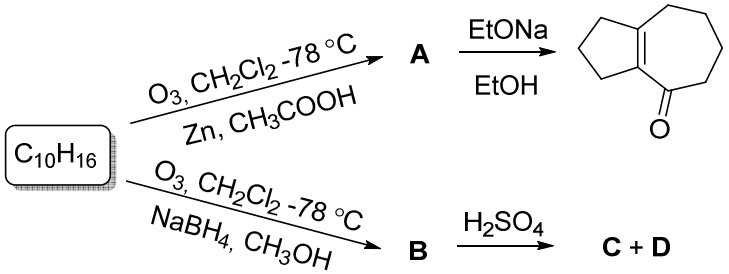
Zlúčeniny **I**, **J** a **K** reagujú s roztokom $Ag(NH_3)_2OH$ za vzniku zrazeniny kovového striebra. Zlúčenina **H** sa dá pripraviť oxidáciou **J**. Pôsobením kovového sodíka na 1,44 g zlúčeniny **L** sa uvoľní 0,224 l (p = 1 atm, T = 273 K) plynného vodíka.

3. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **H**–**L**.

Úloha 18. Esenciálny ozón

Ozonolýza, objavená Schönbeinom v roku 1840, sa intenzívne využívala na určenie polohy násobných väzieb v molekulách organických zlúčenín až kým sa NMR nestalo hlavnou metódou pre stanovenie štruktúry organických zlúčenín. Predstavte si, že ste v podobnej situácii (avšak máte k dispozícii moderné činidlá). Zistili ste, že konkrétny uhľovodík $C_{10}H_{16}$ poskytuje reakcie uvedené v schéme č. 1.

Schéma 1



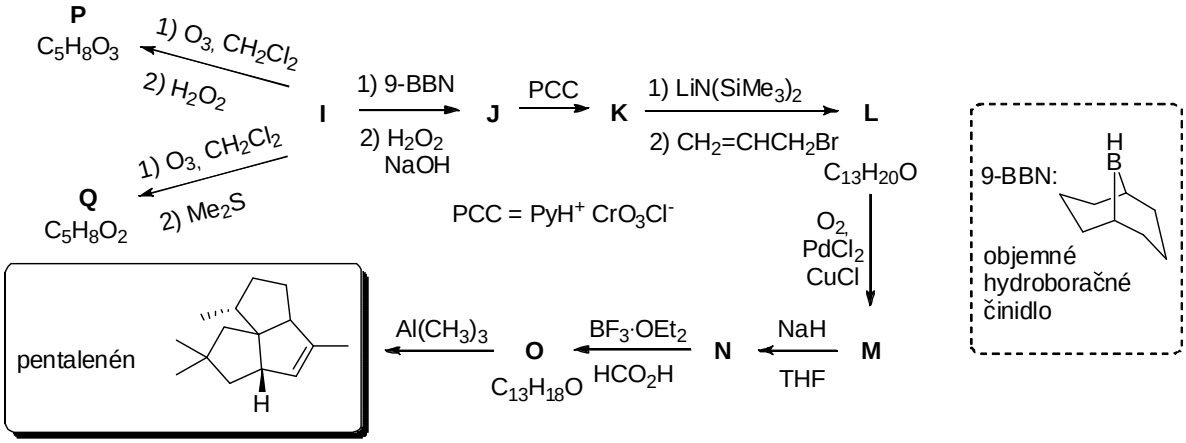
1. Napíšte štruktúrne vzorce uhľovodíka $C_{10}H_{16}$ a zlúčenín **A**–**D**, keď zoberiete do úvahy, že zlúčeniny **C** a **D** sú izoméry východiskového uhľovodíka; ozonolýza zlúčeniny **C** nasledovaná pôsobením alkalického H_2O_2 na reakčnú zmes vedie k jedinému produktu, kým takáto transformácia zlúčeniny **D** poskytne dva produkty.

Ďalší konkrétny uhľovodík **E** (ω_C = 90,6%) ozonolýzou (1. O_3, CH_2Cl_2, –78 ^oC; 2. Me_2S) dáva tri karbonylové zlúčeniny – **F** ($C_2H_2O_2$), **G** ($C_3H_4O_2$) a **H** ($C_4H_6O_2$) v pomere 3:2:1. Východiskový uhľovodík **E** neodfarbuje brómovú vodu.

2. Napíšte štruktúrne vzorce uhľovodíka **E** a produktov jeho ozonolýzy **F**–**H**.

Uhľovodík **I**, ktorý má centrum symetrie, sa použil ako východisková zlúčenina pre totálnu syntézu *pentalenénu* (schéma č. 2):

Schéma 2



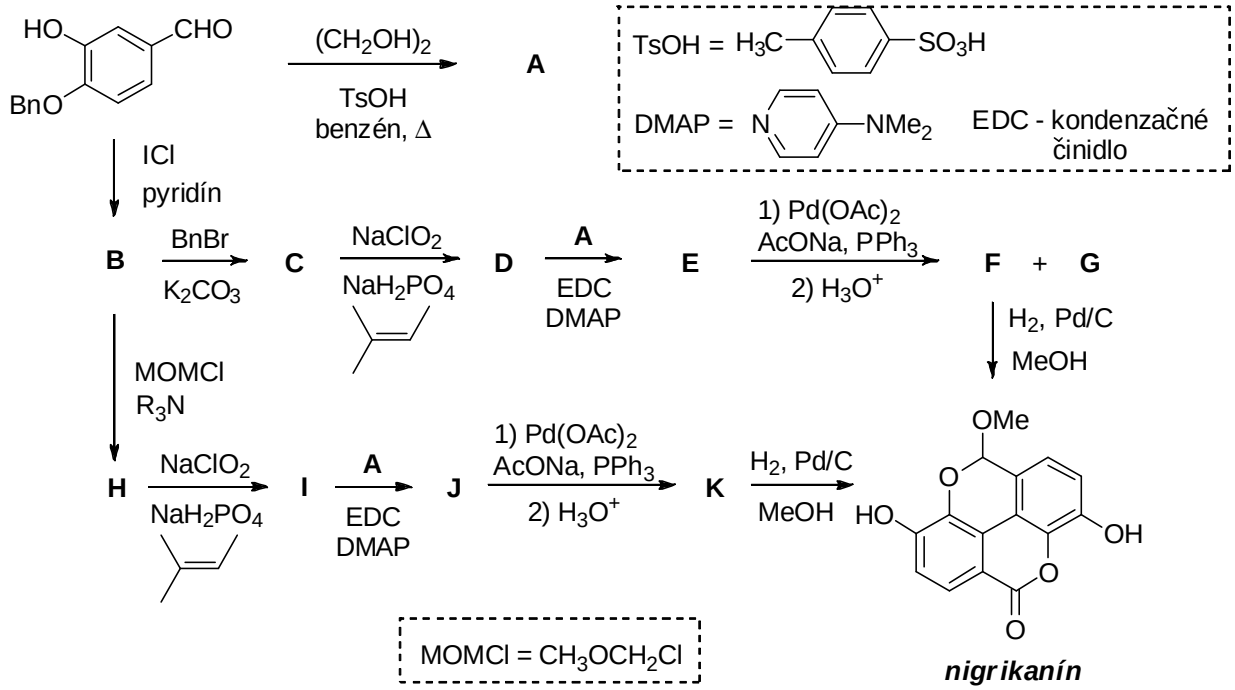
Ozonolýza uhľovodíka **I** poskytuje zlúčeninu **P** alebo **Q** v závislosti od podmienok ozonolýzy. Zlúčenina **Q** poskytuje reakciou s I_2 a NaOH žltú zrazeninu obsahujúcu 96,7% jódu. Zlúčenina **Q** poskytuje za bázických podmienok zlúčeninu **R**, ktorá obsahuje 4 typy atómov vodíka (4 signály v ^{1}H NMR spektre s integrálnou intenzitou signálov 1:1:2:2). Molekulový vzorec zlúčeniny **R** je C_5H_6O. Molekula zlúčeniny **N** má bicyklickú štruktúru, ktorá obsahuje **R** ako fragment. Molekula **O** pozostáva z troch kruhov.

3. Doplňte schému syntézy ***pentalenénu***.

Úloha 19. Dva v jednom

Kyselina elagová a príbuzné zlúčeniny vykazujú antioxidačné, protirakovinové a iné typy biologickej ativity. Nedávno bola opísaná prvá totálna syntéza *nigrikanínu*, jednej zo skupiny zlúčenín príbuzných ku kyseline elagovej (schéma č. 3).

Schéma 3

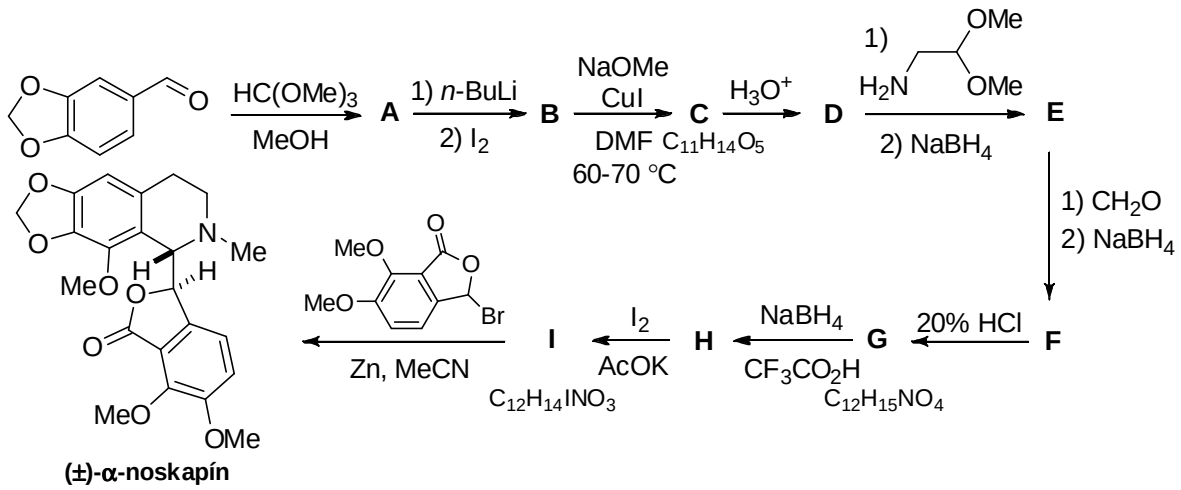


Vyriešte schému. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **A**–**K**, keď zoberiete do úvahy, že **F** a **G** sú izoméry; molekulové vzorce **D** a **E** sú $C_{21}H_{17}IO_4$ a $C_{37}H_{31}IO_7$.

Úloha 20. Antitusikum "narkotín"

(-)-α-Noskapín je alkaloid izolovaný z maku siateho (*Papaver somniferum L.*) v roku 1817 P. Robiquetom, ktorý pomenoval túto zlúčeninu ako "narkotín". Táto zlúčenina má výrazné účinky pri tlmení bolesti a kašľa. Tiež sa používa pri liečbe rakoviny, mŕtvice, úzkosti a pod. (-)-α-Noskapín používaný v medicíne sa získava buď extrakciou z prírodných zdrojov alebo štiepením synteticky pripravenej racemickej zlúčeniny na enantioméry. Existuje niekoľko syntéz (±)-α-noskapínu. Jedna z nich je zobrazená na nižšie uvedenej schéme č. 4.

Schéma 4

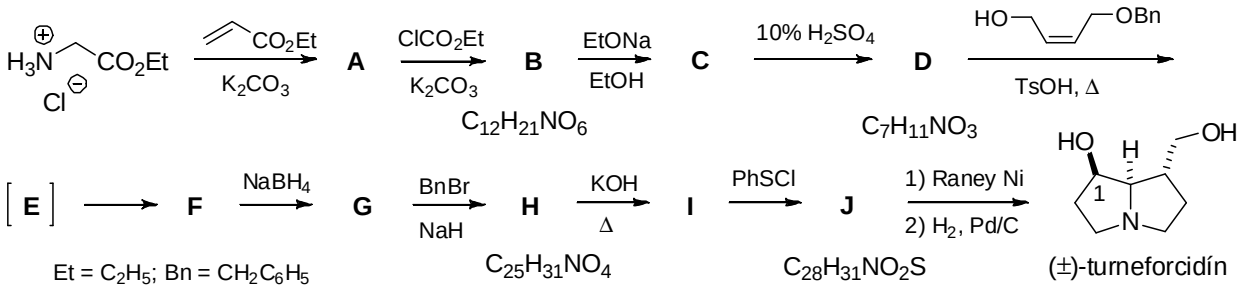


Vyriešte schému. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **A**–**I**, ak **G** je tricyklická zlúčenina.

Úloha 21. Pyrolizidínové alkaloidy

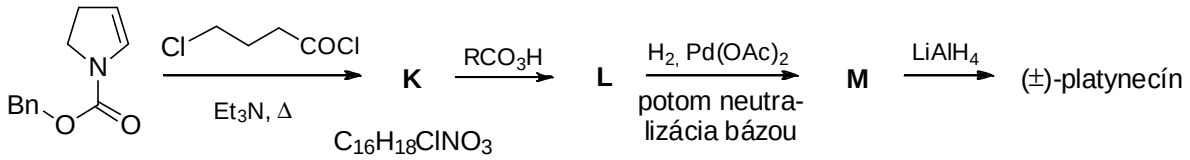
Pyrolizidínové alkaloidy a ich syntetické analógy majú dôležité miesto v organickej chémii kvôli ich rozmanitým fyziologickým účinkom. Podskupinou týchto alkaloidov sú polyhydroxylové formy pyrolizidínu, často označované ako aza-sacharidy (alebo iminosacharidy), ktoré inhibujú rôzne glykozidázy, čo môže byť užitočné pri liečbe cukrovky, chrípky, HIV a iných ochorení. Syntézu dihydroxypyrolizidínového alkaloidu, (±)-turneforcidínu, uvádza schéma č. 5, kde **E** je nestabilný medziprodukt, ktorý samovoľne podlieha Claisenovmu prešmyku za vzniku **F**.

Schéma 5



Epimér turneforcidínu na atóme C(7), (±)-platynecín, bol pripravený sledom reakcií uvedených v schéme č. 6. Zaujímavé je, že **K** je produktom [2+2]-cykloadície.

Schéma 6



Vyriešte schému. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **A**–**M** ako aj (±)-platynecínu.

Úloha 22. Podmanivá vôňa hľuzoviek

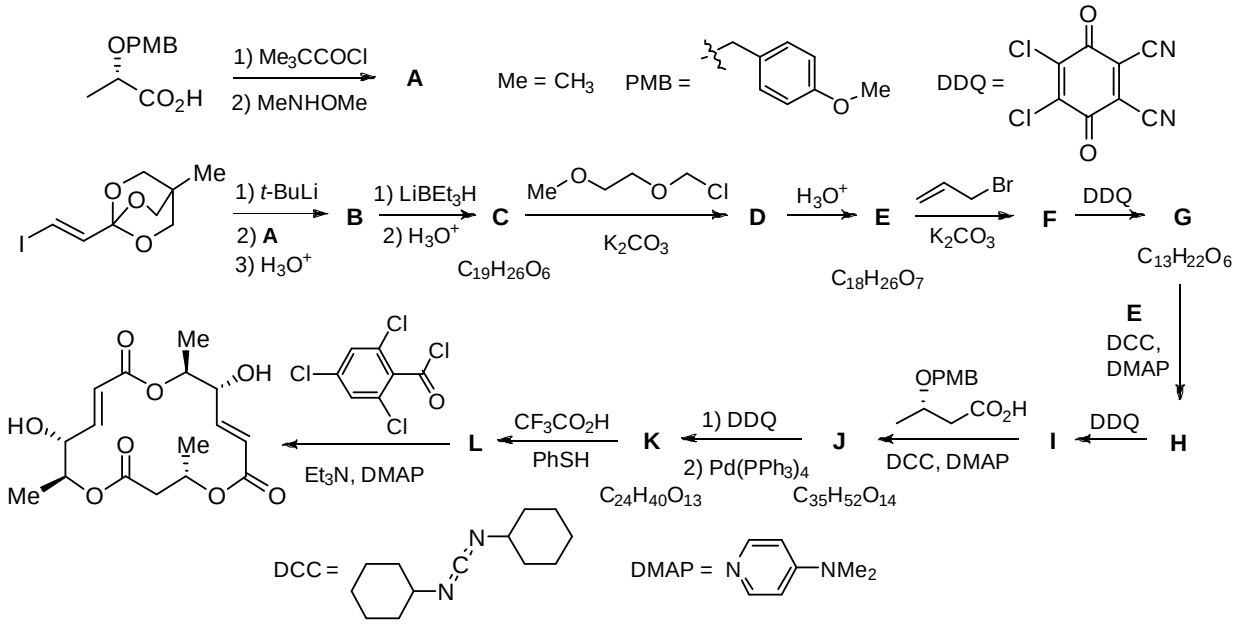
Pre mnohých ľudí je chuť a vôňa hľuzoviek taká podmanivá, že neváhajú za ne zaplatiť cenu, ktorá je vyššia ako cena zlata. Za túto neodolateľnú vôňu hľuzovky čiernej je zodpovedná zlúčenina **X**. Reakciou 0,108 g zlúčeniny **X** s kyslým roztokom $HgSO_4$ vznikla zrazenina **Z**. Následne reakciou vzniknutej organickej zlúčeniny **A** s nadbytkom $Ag(NH_3)_2OH$ sa vylúčilo 0,432 g kovového striebra. Plyn, ktorý vznikol pri horení 0,648 g zlúčeniny **X**, sa rozdelil na dve rovnaké časti. Jedna časť plynu sa prebublávala cez roztok hydroxidu bárnatého za vzniku 3,075 g zrazeniny. Druhá časť sa zavádzala do roztoku NaOH. Po určitom čase sa pridal nadbytok roztoku $BaCl_2$, čo viedlo k vzniku 3,171 g zrazeniny.

Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **X**, **Z**, **A**. Zistite hmotnosť zrazeniny **Z.**
Predpokladajte, že všetky reakcie prebiehajú kvantitatívne.

Úloha 23. Syntéza makrocyklov. Kúzelná alebo obyčajná práca?

Syntéza makrocyklov je zložitou úlohou pre syntetickú organickú chémiu. Naopak, príroda rieši tento problém efektívne. Tak napríklad, rôzne plesne produkujú makrolaktónové polyketidy. Jeden z nich, makrosfelid A, púta pozornosť ako účinný, biodostupný orálne použiteľný inhibítor interakcie medzi rakovinými a endoteliálnymi bunkami. Doteraz bolo opísaných viacero metód syntézy tejto molekuly. Jedna z nich vychádza z derivátu kyseliny mliečnej (2-hydroxypropánovej) podľa nižšie uvedenej schémy č. 7.

Schéma 7



1. Vyriešte schému. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **A-L**.
2. Napíšte úplný systémový názov zlúčeniny **E** podľa názvoslovia IUPAC.

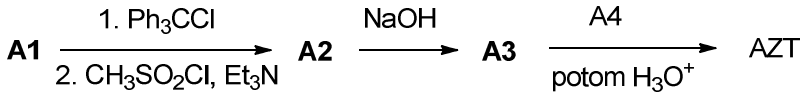
Úloha 24. Koľko je hodín v Baku alebo ako oklamať smrť

One looking at the puddle, sees in her dirt, and another – reflected in her star

Immanuel Kant

Ľudia používajú skratky z praktických dôvodov. Avšak, nie vždy je ich význam jednoznačný. Tak napríklad, AZT všeobecne používaný pre *Azerbajdžanský čas* má aj alternatívny výzman vo farmakologickej terminológii označujúci jedno z najpoužívanejších anti-HIV liečiv. Nukleozid **A1**, jeden z hlavných zložiek nukleových kyselín, bol použitý ako východisková látka na syntézu AZT. Úplným spálením a následným skondenzovaním vody poskytuje **A1** plyn, ktorý 11-krát zmenší svoj objem, ak sa prebubláva cez 1 M roztok KOH.

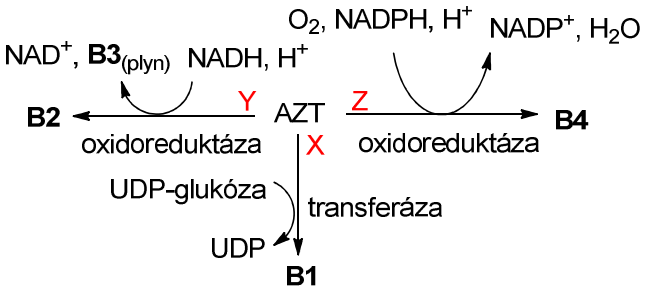
Schéma 8



1. Aké sú stavebné bloky nukleozidov?
2. Zistite štruktúru **A1** až **A4**. Zoberte do úvahy, že:
   - počet atómov jednotlivých prvkov zlúčeniny **A1** usporiadaný v akomkoľvek poradí netvorí ani aritmetickú ani geometrickú postupnosť,
   - všetky kroky syntézy sú reakcie typu S_N,
   - **A4** je binárna zlúčenina (85,8 % hmotn. N) ,
   - O je najťažší prvok v **A3** aj v AZT.
3. Koľko stereoizomérov AZT existuje?
4. Napíšte celý názov zlúčeniny, ktorý odpovedá farmaceutickej skratke AZT.
5. Navrhnite mechanizmus antivírusového účinku AZT.

Metabolizmus AZT je rozmanitý a zahŕňa niekoľko dráh (X, Y a Z) naznačených na schéme č. 9 (rovnice v nej sú vyrovnané). Hlavná metabolická dráha X poskytuje rozpustnejší produkt **B1** vylučovaný močom. Dráha Y poskytuje cytotoxický produkt **B2** s rovnakým počtom atómov ako má AZT. Dráha Z sa vyskytuje u pacientov infikovaných špecifickou baktériou, produkt **B4** podporuje aktivitu AZT-typu.

Schéma 9



6. Nakreslite štruktúry **B1**-**B4**.

"Dallas Buyers Club", film z roku 2013, získal niekoľko ocenení vrátane troch Oskarov. Je založený na pravdivom príbehu opisujúcom nejednoznačné výsledky prvých klinických pokusov s AZT. U hlavného hrdinu chorého na AIDS sa nedostavia pozitívne výsledky pri liečbe s AZT a preto sa ho rozhodne vysadiť a prejde na liečby nepovolené americkým Úradom pre kontrolu liečiv (US FDA). Jedna z nich je založená na látke **D**.

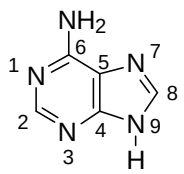
D (51,17 % hmotn. C) a nukleozid **N** (hlavná zložka nukleových kyselín; 47,57 % hmotn. C) sa líšia len o jeden atóm. Úplným spálením a následným skondenzovaním vody poskytuje zmes **D** a **N** bez ohľadu na to, v akom sú pomere v tejto zmesi, plynné produkty, ktoré 7-krát zmenšia svoj spoločný objem pri prebublávaní cez 1 M roztok KOH. Zistilo sa, že **D** imituje AZT pokiaľ ide o mechanizmus jeho účinku.

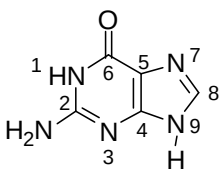
7. Určte počet atómov C a N v **D** bez určenia jej štruktúry.
8. Nakreslite štruktúrne vzorce **D** a **N**.
9. Podporujete hlavného hrdinu filmu "Dallas Buyers Club" v jeho presvedčení, že **D** má väčšie klinické výhody v porovnaní s AZT? Vysvetlite prečo lekári zvyknú aplikovať kombináciu AZT a **D**.

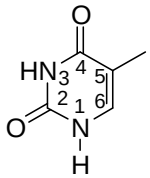
Ukázalo sa, že zlúčenina **D** je len prekurzorom účinnej formy lieku ("prodrug" forma). Jej aktívny metabolit **M** (17,23 % hmotn. P a 35,62 % hmotn. O) je vyrábaný viacerými firmami len na výskumné (nie klinické) účely.

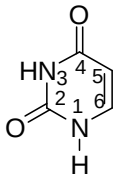
10. Nakreslite štruktúrny vzorec **M**.

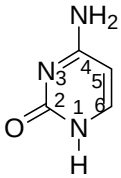
Poznámka: V slovenčine nájdete tento film pod názvom Klub poslednej nádeje.

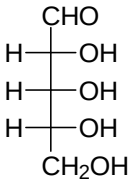

adenín


guanín


tymín


uracil


cytozín

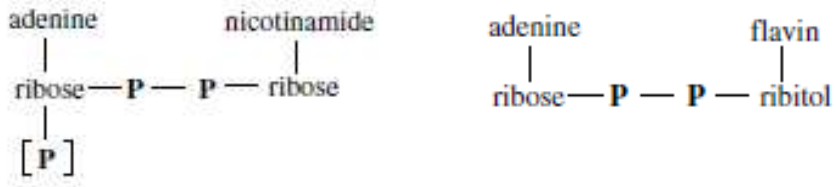

D-ribóza

Úloha 25. Enzým číslo jeden

Enzýmy vládnu nad biochemickými procesmi. V snahe vniesť poriadok v obrovskom množstve rozmanitých biokatalyzátorov boli navrhnuté EC čísla (Enzyme Commission numbers). Táto štvorúrovňová klasifikácia je založená na typoch enzýmami katalyzovaných reakcií, každá samostatná reakcia je popísaná štyrmi číslami oddelenými bodkami (EC a.b.c.d). Číslo 1 zo 6 na prvom mieste EC čísla je priradené oxidoreduktázam, enzýmom katalyzujúcim oxidačno-redukčné

reakcie (prenos atómov H a O alebo elektrónov z jednej zlúčeniny na druhú). Takéto reakcie sú obzvlášť významné pre premeny energie a metabolizmus xenobiotík (cudzorodých látok).

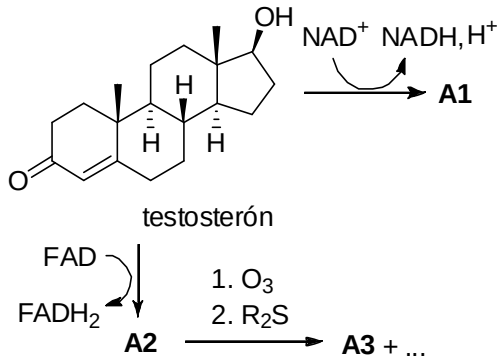
K zmenám oxidačného stavu molekuly môže dochádzať rôznymi spôsobmi, čo umožňuje podrobnejšiu klasifikáciu oxidoreduktáz. Mnohé z nich vyžadujú kofaktor alebo koenzým. Napríklad *dehydrogenázy* prenášajú dva atómy vodíka z organického substrátu na vhodný akceptor akým je nikotínamidadeníndinukleotid {fosfát} (NAD^+ {$NADP^+$}) alebo flavínadeníndinukleotid (FAD).



(adenine = adenín, ribose = ribóza, nicotinamide = nikotínamid, flavine = flavín, ribitol = ribitol)

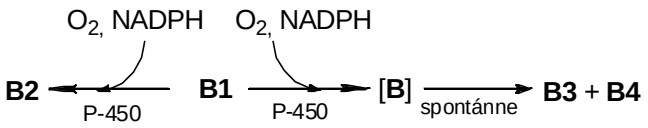
1. Napíšte rovnicu oxidácie etanolu zahŕňajúcu NAD^+ ako koenzým. Naznačte aj zmeny na nikotínamidovom fragmente.

2. Niekedy je smer reakcie s dehydrogenázou určený prítomným koenzýmom/kofaktorom. Určte štruktúry **A1**–**A3** v nasledujúcej schéme, ak viete, že 1,00 g zlúčeniny **A3** poskytne reakciou s Tollensovym činidlom 7,52 g zrazeniny striebra.



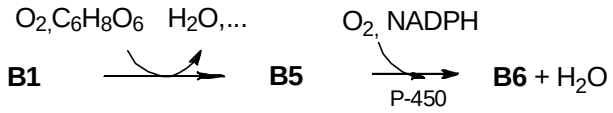
Oxygenázy katalyzujú priamu adíciu atómov kyslíka pochádzajúcich z O_2 na organický substrát. Tieto enzýmy sa ďalej delia na *mono*- and *di-oxygenázy* v závislosti od počtu zabudovaných atómov O (jedného, resp. dvoch). V prípade monooxygenáz je druhý atóm kyslíka redukovaný na vodu vhodným reaktantom. Mimoriadne dôležitým predstaviteľom tejto skupiny je *monooxygenáza* závislá na cytochróme P-450.

Aromatická zlúčenina **B1** obsahuje 77,75 % hmotn. C a 14,80 % hmotn. O. Metabolizmus **B1** v myších pečeňových mikrozómoch prebieha dvomi spôsobmi (pozri na nižšie uvedenej schéme). **B2** poskytuje 4 signály v ^{1}H NMR spektre. Po pridaní **B2** alebo **B3** k 1% roztoku $FeCl_3$ dochádza k farebným zmenám, zatiaľ čo farba roztoku **B1** sa za týchto podmienok nemení. Všetky zlúčeniny **B1** až **B4** sú zložené z rovnakých prvkov. **B4** je plyn pri štandarnej teplote a tlaku.



3. Určte **B1** až **B4**. Napíšte vyrovnané chemické rovnice.

Za nedostatku kyslíka sa **B1** čiastočné mení na **B5**, izomér zlúčeniny **B2**. Táto premena vyžaduje prítomnosť vitamínu ako akceptoru kyslíka. Ďalšia oxidácia **B5** poskytuje **B6**, ktorý je charakterizovaný 2 signálmi v ^{1}H NMR spektre.



4. Nakreslite štruktúry **B5** a **B6** ako aj obe formy vitamínu.

Podobne ako dehydrogenázy, *oxidázy* katalyzujú prenos atómov vodíka z organického substrátu na molekulový kyslík alebo **X**, čo v konečnom dôsledku vedie v oboch prípadoch k vzniku vody. Oxidácia fenolu môže byť popísaná nasledujúcou rovnicou:

$$2 \text{ fenol} + \mathbf{X} = \mathbf{Y} + 2\ H_2O$$

Reakcia prebieha cez radikálový intermediát a vedie k vzniku zmesi izomérov **Y** (77,4 % hmotn. C).

5. Určte **X**. Nakreslite izoméry **Y**, ktoré majú jediný signál v aromatickej oblasti ^{1}H NMR spektra pri nízkej teplote.

Úloha 26. Križiacka výprava proti štyrom jazdcom Apokalypsy

Po stáročia je Kaspické more všeobecne známe pre svoje náleziská ropy. V súčasnosti priťahuje rastúcu pozornosť výskumníkov ako pokladnica biologických zdrojov, obzvlášť morskými riasami, ktoré sú prakticky nevyčerpateľným zdrojom unikátnych zlúčenín. Tieto štúdie podporujú globálny boj Osvieteného Ľudstva proti štyrom jazdcom Apokalypsy – Mor, Vojna, Hlad a Smrť.

Zlúčeniny **X** a **Y** boli izolované z červenej riasy *Asparagopsis armata*. Tieto zlúčeniny sa v prírode nachádzajú len výnimočne a patria do rovnakej skupiny organických zlúčenín. Vzorka 1,000 g zlúčeniny **Y** sa spálila v nadbytku kyslíka za vysokej teploty a následne sa zmes bezfarebných plynných produktov (25°C, 1 atm) nchala úplne absorbovať v nadbytku vodného roztoku hydroxidu vápenatého za vzniku 1,620 g bielej zrazeniny. Pridaním tohto roztoku k nadbytku roztoku dusičnanu strieborného získame 1,786 g farebnej zrazeniny.

Ďalej viete, že:

- ochladenie produktov spálenia **Y** zo 150 na 0°C nevedie k tvorbe žiadnej kondenzovanej fázy;
- biela zrazenina obsahuje len jednu látku;
- mólová hmotnosť zlúčeníny **X** a **Y** je nižšia ako 275 g/mol;
- počet atómov žiadneho prvku v molekulách **X** a **Y** nepresahuje 3.

1. Bez určenia molekulového vzorca zistite, ktoré prvky môže obsahovať **Y**.
2. Bez určenia molekulového vzorca zlúčeniny **Y** napíšte rovnicu, ktorá obsahuje počty jednotlivých atómov v molekule ako neznáme premenné. Môže táto rovnica pomôcť pri určení zloženia zlúčeniny **Y**?
3. Zistite molekulový vzorec zlúčeniny **Y** s použitím všetkých dostupných údajov.
4. Bude viesť výmena dusičnanu strieborného za amoniakálny roztok oxidu strieborného vo vyššie uvedenom experimente k zmene hmotnosti a farby zrazeniny? Svoje tvrdenie podporte výpočtom rozpustnosti AgBr (K_{sp} = 5.4·10^{-13}) v 1,0 M NH_3, pričom zoberte do úvahy, že prvé dve konštanty stability tvorby komplexov striebra s amoniakom sú 10^{3,32} a 10^{3,92}.

Ak sa vo vyššie uvedenom slede analýz použije 1,000 g zlúčeniny **X**, vzniknutá zmes farebných plynných produktov (250°C, 1 atm) vedie po absorbovaní plynov v nadbytku vodného roztoku

hydroxidu vápenatého k vzniku 0,756 g bielej zrazeniny obsahujúcej len jednu látku. Pridanie dusičnanu strieborného k tomuto roztoku takisto poskytuje farebnú zrazeninu.

Je známe, že molekuly **Y** a **X** sa líšia len jedným prvkom, **Y** má o jeden atóm viac. **X** môže existovať ako zmes enantiomérov, zatiaľ čo **Y** sa vyskytuje vo forme geometrických izomérov. Navyše, **Y** reaguje s 0,1 M vodným roztokom KOH pri laboratórnej teplote.

5. Zistite molekulový vzorec a nakreslite štruktúrny vzorec zlúčeniny **X**.
6. Nakreslite všetky možné geometrické izoméry zlúčeniny **Y**.
7. Na základe teoretických úvah rozhodnite, ktorý z Jazdcov Apokalypsy môže byť potenciálne porazený zlúčeninami **X** a **Y**?

Zlúčenina **Z** (41,00 % hmotn. O) patrí do tej istej skupiny zlúčenín ako **X** a **Y**. Avšak, zlúčenina **Z** sa našla len v listoch niektorých rastlín, nikdy nie v riasách.

Spálenie 1,000 g vzorky zlúčeniny **Z** vo veľkom nadbytku kyslíka a následná úplná absorbcia bezfarebných plynných produktov (25°C, 1 atm) v nadbytku vodného roztoku hydroxidu vápenatého vedie k vzniku 3,065 g bielej zrazeniny. Naopak, žiadna zrazenina nevznikne, ak sa roztok nad zrazeninou z predchádzajúceho testu pridá k nadbytku amoniakálneho roztoku oxidu strieborného.

Je tiež známe, že:

- jeden z plynných produktov spálenia **Z** má hustotu 1,43 g/l (namerané pri 34°C, 750 Torr);
- počet atómov žiadneho prvku v molekule **Z** nepresahuje 3.

8. Zistite molekulový a štruktúrny vzorec zlúčeniny **Z**.

   Zlúčenina **Z** a jej sodná soľ sú vysoko toxické pre všetky cicavce.

9. Na základe poznatku oblasti organizmov produkujúcich zlúčeninu **Z** ako aj jej metabolickej dráhy u cicavcov môže byť považovaná za zbraň proti niektorému z jazdcov Apokalypsy. Vysvetlite proti ktorému.