

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória A

Školské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

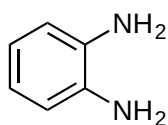
Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

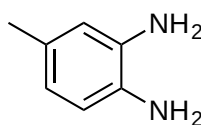
Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (7 bodov)

Organické bidentátne ligandy A a B (viď obrázok) môžu vytvárať komplexné zlúčeniny s prechodnými kovmi.



A



B

- 1.1** Označte v ligandoch A a B atómy, ktoré môžu vytvárať koordinačnú väzbu s kationom Pt^{2+} . Nakreslite komplex $[\text{Pt}(\text{A})_2]^{2+}$ a prerušovanou čiarou znázorníte všetky koordinačné väzby.
- 1.2** Nakreslite štruktúry všetkých možných stereoizomérov nasledovných štvorcových $\text{Pt}(\text{II})$ komplexov a uveďte, v akom vzájomnom vzťahu (napr. enantiomér, diastereomér, atď.) sú všetky dvojice stereoizomérov v prípadoch, keď existuje viac ako jeden stereoizomér.
- a) $[\text{PtBr}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)]^-$
 - b) $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)]$
 - c) $[\text{Pt}(\text{B})_2]^{2+}$
- 1.3** Nakreslite štruktúry všetkých možných stereoizomérov nasledujúcich oktaédrických $\text{Pt}(\text{IV})$ komplexov a uveďte, v akom vzájomnom vzťahu (napr. enantiomér, diastereomér, atď.) sú všetky dvojice stereoizomérov v prípadoch, keď existuje viac ako jeden stereoizomér.
- a) $[\text{Pt}(\text{A})_2\text{Br}_2]^{2+}$
 - b) $[\text{Pt}(\text{A})\text{Br}_2\text{Cl}_2]$

Úloha 2 (2 body)

Železnaté ióny (konfigurácia [Ar] 3d⁶) a železité ióny (konfigurácia [Ar] 3d⁵) vytvárajú oktaédrické komplexy s ligandami H₂O a CN⁻.

K nasledujúcim hodnotám magnetického momentu (*a* až *d*) priradíte zodpovedajúci komplex železa (*e* až *h*) a svoju odpoveď zdôvodnite.

- a) 0 μ_B
- b) 1,73 μ_B
- c) 4,90 μ_B
- d) 5,92 μ_B

- e) [Fe(H₂O)₆]³⁺
- f) [Fe(CN)₆]⁴⁻
- g) [Fe(H₂O)₆]²⁺
- h) [Fe(CN)₆]³⁻

Použite nasledujúci vzťah:

$$\mu = [n(n + 2)]^{1/2} \mu_B \quad (n \text{ je počet nespárených elektrónov, jednotka } \mu_B \text{ je Bohrov magnetón})$$

Sila ligandového poľa: $\Delta(\text{CN}^-) > \Delta(\text{H}_2\text{O})$

Úloha 3 (9 bodov)

Jednou z možností stanovenia železa v roztoku je okrem titrácie aj spektrofotometrické stanovenie. Využíva sa výrazné sfarbenie komplexov Fe(II) s rôznymi organickými ligandmi. Najčastejšie sa používajú ligandy 2,2'-bipyridín (bpy) alebo 1,10-fenantrolín (phen). Toto stanovenie je založené na Lambertovom–Beerovom zákone, podľa ktorého absorbanca je priamo úmerná koncentrácii svetlo-absorbujúcej látky a hrúbke vrstvy, cez ktorú svetlo prechádza. Koeficient úmernosti sa označuje ε a nazýva sa molárny absorpčný koeficient.

Pri stanovení koncentrácie železa vo vodnom roztoku dusičnanu železitého sa z 500,0 cm³ zásobného roztoku okysleného kyselinou dusičnou odobralo 10,00 cm³ a zriedilo sa v odmernej banke na objem 100,0 cm³ vodným roztokom metanolu (kvôli lepšej rozpustnosti 1,10-fenantrolínu). K tomuto roztoku sa pridal nadbytok tuhej kyseliny L-askorbovej na kvantitatívne zredukovanie Fe(III). Následne sa do roztoku pridal práškový 1,10-fenantrolín. Počkalo sa niekoľko hodín a v kyvete s hrúbkou 1,000 cm sa zmerala absorbanca roztoku pri 510 nm. Jej hodnota bola 1,326.

3.1 Nakreslite štruktúrne vzorce ligandov bpy a phen.

3.2 Nakreslite možné komplexy železa (II) s 1,10-fenantrolínom, aj s vyznačenými viazanými molekulami vody.

3.3 Vypočítajte čistotu nonahydrátu dusičnanu železitého vo forme hmotnostných percent, ktorý sa použil pri príprave zásobného roztoku, ak sme pôvodne navážili 0,2520 g Fe(NO₃)₃·9H₂O. $\epsilon_{510} = 11\,200\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$,
 $M(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 403,994\text{ g mol}^{-1}$.

3.4 Vypočítajte zastúpenie jednotlivých komplexov Fe(II) s 1,10-fenantrolínom v roztoku, ak relatívna rovnovážna koncentrácia fenantrolínu je 0,005. Aké množstvo fenantrolínu potrebujeme na stanovenie za týchto podmienok?

$\log K_1 = 5,84$, $\log K_2 = 5,36$, $\log K_3 = 5,25$, $M(\text{phen}) = 180,21\text{ g mol}^{-1}$.

3.5 Troma rovnicami vysvetlite, prečo je nutné okysliť zásobný vodný roztok anorganických železitých solí.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (2 body)

Vypočítajte konštantu rozpustnosti („súčin rozpustnosti“) vodného roztoku jodidu olovnatého, ktorého rozpustnosť pri teplote 20 °C je $1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Úloha 2 (4 body)

Vypočítajte pH roztoku hydroxidu sodného, ktorý sme dostali rozpustením 2 mg NaOH ($M = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$) v dvestolitrovej nádrži.

Úloha 3 (2 body)

Vypočítajte čas, v ktorom koncentrácia reaktanta A v priebehu reakcie prvého poriadku $A \rightarrow \text{produkty}$ s rýchlostnou konštantou $k = 0,01 \text{ min}^{-1}$ poklesla na štvrtinu počiatočnej hodnoty.

Úloha 4 (7 bodov)

Vypočítajte časy, v ktorých sa koncentrácie produktov B, resp. C paralelných reakcií prvého poriadku $A \rightarrow B$ a $A \rightarrow C$, vyrovnajú koncentrácii reaktantu A. V počiatočnej reakčnej zmesi bol prítomný iba reaktant A v koncentrácii $c_{0A} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Rýchlostné konštanty elementárnych reakcií majú hodnoty $k_1 = 0,1 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,02 \text{ min}^{-1}$. Aké hodnoty bude mať c_A v uvedených časoch?

Úloha 5 (2 body)

Látka A sa rozpadáva na dva produkty. Ako zistíme, či ide o rozklad danej látky $A \rightarrow B + C$ alebo či produkty B a C vznikajú paralelne (t. j. reakciami $A \rightarrow B$; $A \rightarrow C$)?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Radovan Šebesta a Michal Májek

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

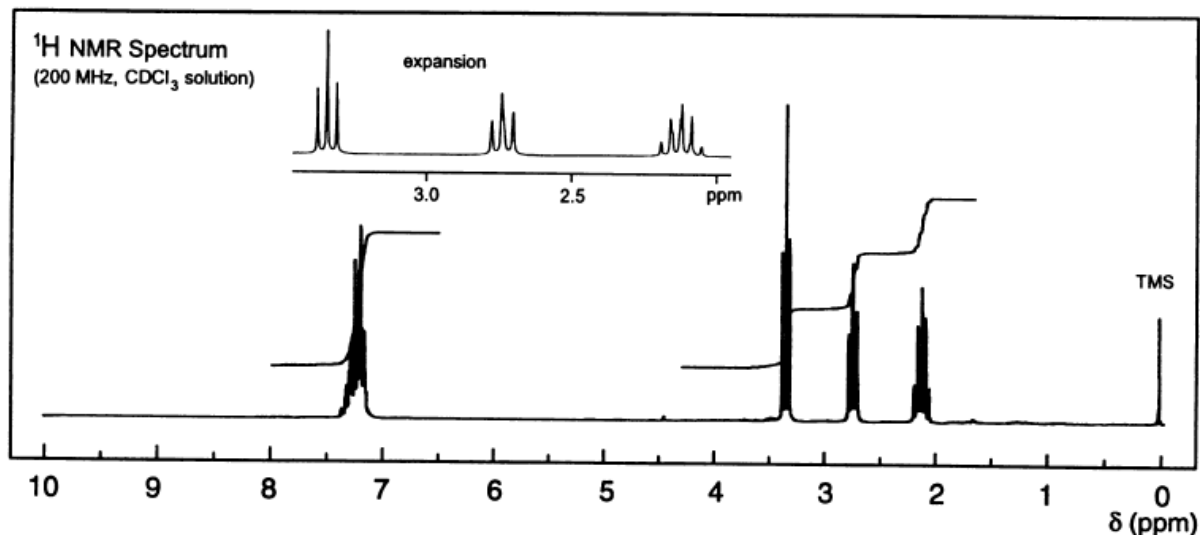
Úloha 1 (10 pb)

Aromatická zložka škoricovej silice je tzv. škoricový aldehyd (3-fenylprop-2-enál).
Ďalšími zložkami sú napríklad kyselina škoricová (3-fenylpropénová) a jej etylester.

- 1-1) Navrhňte syntézu škoricového aldehydu z toluénu.
- 1-2) Navrhňte syntézu kyseliny škoricovej z benzaldehydu.
- 1-3) Navrhňte syntézu etylesteru kyseliny škoricovej v jednom kroku z benzaldehydu.

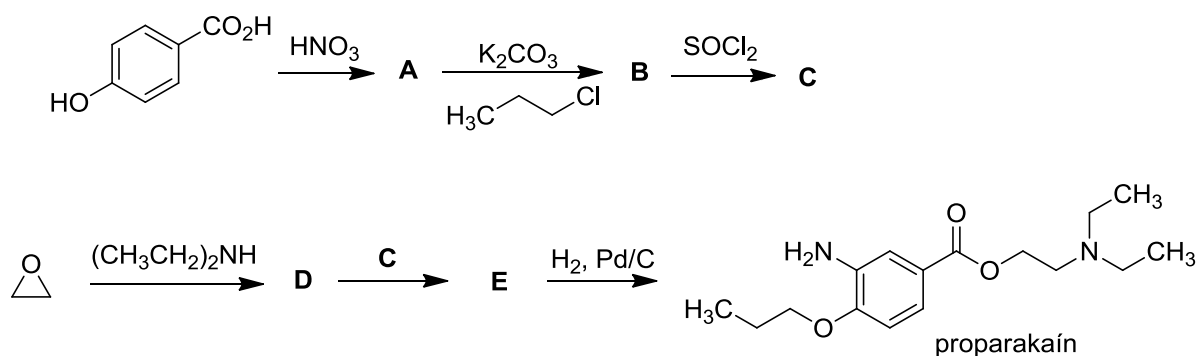
Úloha 2 (8 pb)

Zlúčenina **A** ($C_9H_{11}Br$) má 1H NMR spektrum vyobrazené nižšie. Určte štruktúru zlúčeniny **A** priradiť NMR signály.



Úloha 3 (12 pb)

Lokálne anestetikum proparakaín sa pripravuje z kyseliny 4-hydroxybenzoovej nasledujúcou sekvenciou krokov. Doplňte štruktúry medziproduktov **A-E**. Pomenujte proparakaín systematickým názvom.

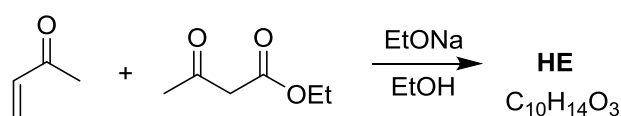


Úloha 4 (10 pb)

Napište štruktúrny vzorec zlúčeniny **A** sumárneho vzorca C_5H_{10} , keď viete že po ozonolýze je jedným z produktov formaldehyd. Zo zlúčeniny **A** po reakcii s H_2O v kyslom prostredí vzniká nechirálny alkohol **B** a po reakcii s BH_3 a následnou reakciou s NaOH a H_2O_2 vzniká chirálny alkohol **C**. Napište spomínané reakcie. Nakreslite tiež priestorový (3D) vzorec alkoholu **C**, absolútnej konfigurácie (*S*).

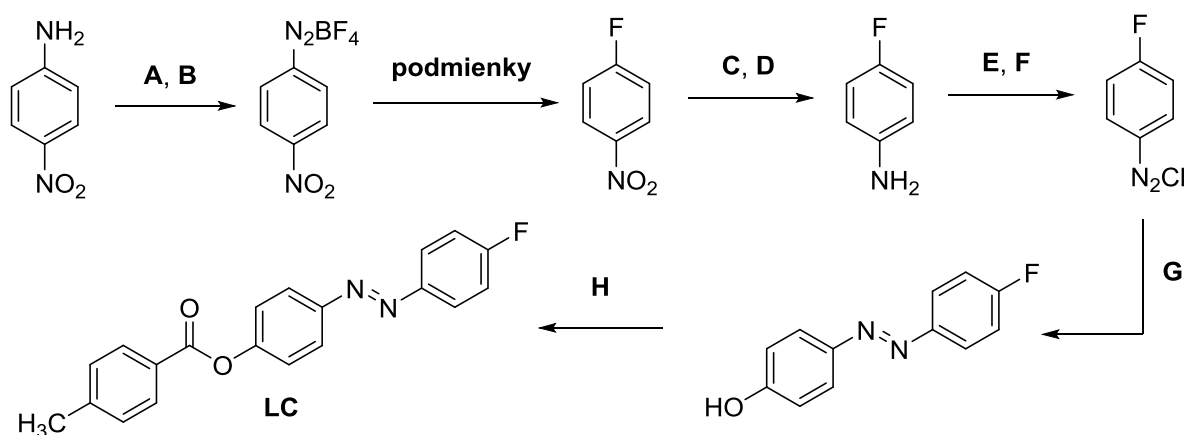
Úloha 5 (22 pb)

Hagemannov ester prvý krát pripravil nemecký chemik Karl Hagemann v roku 1893. Vďaka jeho jednoduchšej príprave a nízkej cene sa stal obľúbeným základným stavebným blokom pri totálnych syntézach terpenoidov, steroidov, ako aj iných prírodných látok. Hagemannov ester **HE** možno pripraviť reakciou metyl vinyl ketónu a acetooctanu etylového v zásaditom prostredí. **HE** odfarbuje brómovú vodu a tvorí oranžovú zrazeninu s Bradyho činidlom (2,4-dinitrofenylhydrazínom).



5-1) Navrhните štruktúru Hagemannovho estera **HE**.

Mentol je prírodná látka, ktorá je známa snáď každému. Vďaka príjemnej vôni sa pridáva do kozmetiky i potravín. Drvivá väčšina mentolu sa dnes získava synteticky, avšak ešte pred sto rokmi sa izoloval z mäty piepornej. Prvá totálna syntéza mentolu bola založená práve na substituovanom Hagemannovom estere.



6-1) Doplňte reagenty **A-H** pri syntéze kvapalného kryštálu **LC**.

6-2) Aké **podmienky** sú potrebné aby prebehol druhý krok? Vyberte jednu z možností:

- zásadité prostredie
- kyslé prostredie
- vysoká teplota
- vysoký tlak
- katalýza Pd/C
- UV žiarenie

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

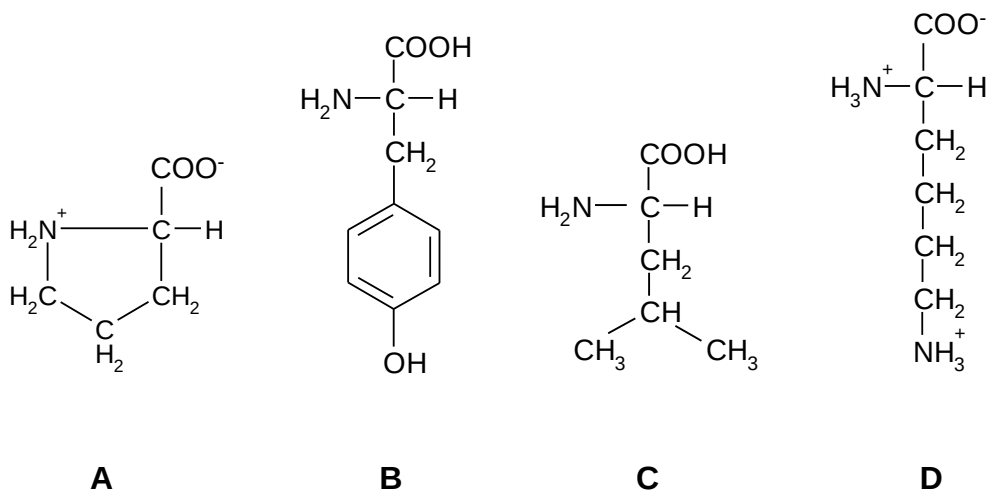
Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Školské kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov,
doba riešenia 30 minút

ÚLOHA 1 (5 bodov)

Štruktúry na obrázku nižšie predstavujú aminokyseliny.



- a) Každú pomenujte
- b) Uveďte, pre ktoré z nich platia nasledujúce vlastnosti:
- i) Najviac obmedzuje tvorbu typickej trans-konfigurácie peptidovej väzby
 - ii) Má zásaditý bočný reťazec
 - iii) Má tri ionizovateľné skupiny
 - iv) Je najhydrofóbnejšia z uvedených
 - v) Pri pH = 7 má celkový náboj rovný 0
 - vi) V ľudskom organizme vzniká z esenciálnej aminokyseliny fenylalanín
 - vii) Je pre človeka esenciálna

ÚLOHA 2 (3 bodov)

Antibiotikum Gramicidín je zmesou viacerých antibioticky pôsobiacich zlúčenín, ktoré majú spoločnú štruktúru pentadekapeptidu uvedenú nižšie:

formyl-L-**X**-Gly-L-Ala-D-Leu-L-Ala-D-Val-L-Val-D-Val-L-Trp-D-Leu-L-**Y**-D-Leu-L-Trp-D-Leu-L-Trp-etanolamín

Za predpokladu, že **X** môže byť valín alebo izoleucín a **Y** môže byť tryptofán, fenyľalanín a tyrozín

- Uveďte koľko rôznych pentadekapeptidov je prítomných v zmesi
 - Uveďte presnú molekulovú hmotnosť peptidu obsahujúceho na mieste **X** izoleucín a na mieste **Y** tyrozín
 - Určite celkový náboj peptidu pri pH 7, za predpokladu, že **X** je valín a **Y** je tyrozín.
-

Autori: Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Michal Májek, doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), doc. RNDr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Rastislav Šípoš, PhD.

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Martin Lukačičin, MBiochem, Ing. Ján Pavlík, PhD., doc. RNDr. Marta Sališová, CSc., Ing. Miroslav Tatarko, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2015.