SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády sa bude prvá časť úloh z anorganickej a analytickej chémie venovať komplexným zlúčeninám prechodných kovov. Hlavný dôraz bude kladený na porozumenie vzťahu medzi štruktúrou a geometriou komplexov kovov (s anorganickými aj organickými ligandmi) a ich vlastnosťami a reaktivitou. Potrebná bude znalosť princípov koordinačnej väzby, rôznych typov geometrií koordninačných zlúčenín ako aj teórie kryštálového poľa. Bude dôležité vedieť rozpoznať, či je daný komplex chirálny alebo nie, a či môže existovať vo forme viacerých stereoizomérov, či už enantiomérov alebo diastereomérov. Treba vedieť, ako sa koordinujú mono- a polydentátne (bi-, tri-, atď.) ligandy, počíta magnetický moment a štiepenie kryštálového poľa komplexu, a predovšetkým sa vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách. Výpočtové úlohy budú zamerané na klasické laboratórne výpočty návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, môžu obsahovať následné reakcie, nestechiometrické množstvá látok, využitie reaktanta. Zároveň sa objavia úlohy z oblasti rovnováh a ich vzájomného ovplyvňovania, či už protolytické, zrážacie, komplexotvorné alebo oxidačno-redukčné rovnováhy.

Odporúčaná literatúra:

(1) *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkovičová, B. Papánková, D. Valigura, STU Bratislava 1999, 167 strán, ISBN 978-80-227-1271-X.

(2) *Anorganická chémia*, J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava 2009, 480 strán, ISBN 978-80-227-3087-7.

(3) *Anorganická chémia 2*, G. Ondrejovič, R. Boča, E. Jóna, H. Langfelderová, D. Valigura, STU Bratislava 1995, 564 strán, ISBN 80-227-0740-6.

(4) *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*, M. Zikmund, SPN Bratislava, 1995.

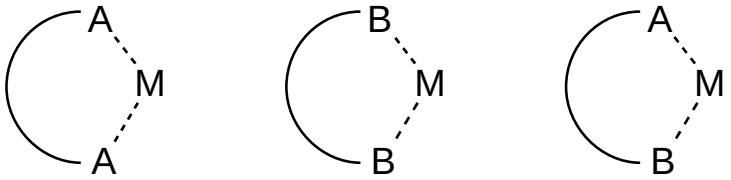
(5) *Anorganická chémia* a *Príklady a úlohy v anorganickej chémii*, H. Langfelderová a kol., ALFA, 1990.

(6) Súčasné učebnice chémie používané na gymnáziách a vysokých školách.

V odporúčanej literatúre sú uvedené len niektoré tituly. Nie všetky poznatky sa tam dajú nájsť. V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmosťou a treba využiť aj túto metódu získavania poznatkov.

Úloha 1 (4 body)

Koordinačné zlúčeniny kovov môžu existovať vo forme jedného alebo viacerých stereoizomérov. Nakreslite všetky stereoizoméry komplexov uvedených v úlohách 1.1 až 1.4 a uveďte v akom vzájomnom vzťahu (napr. enantiomér, diastereomér, atď.) sú jednotlivé dvojice stereoizomérov. M je centrálny atóm kovu. AA, BB a AB sú bidentátne ligandy. Každý bidentátny ligand tvorí dve koordinačné väzby s kovom M (pozrite obrázok). A a B sú dva rôzne donorové atómy. Veľkosti uhlov A–M–A, B–M–B a A–M–B sú rovné približne 90°.



1.1 Tetraedrický komplex $M(AB)_2$

1.2 Štvorcový komplex $M(AB)_2$

1.3 Oktaedrický komplex $M(AA)_2(BB)$

1.4 Oktaedrický komplex $M(AB)_3$

Úloha 2 (2 body)

Vlastnosťou niektorých kovov je, že môžu vytvárať viacjadrové komplexy, v ktorých dva atómy kovu tvoria spoločnú, častokrát viacnásobnú, väzbu. Príkladom takéhoto komplexu je aj anión $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

2.1 Aké je oxidačné číslo každého atómu rénia v komplexe $[Re_2Cl_8]^{2-}$?

2.2 Aká je elektrónová konfigurácia (skrátený zápis) iónu rénia v komplexe $[Re_2Cl_8]^{2-}$?

2.3 Aká je maximálna možná násobnosť väzby Re–Re v komplexe $[Re_2Cl_8]^{2-}$?

2.4 Nakreslite štruktúru komplexu $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

Úloha 3 (1,5 bodu)

Železo vytvára oktaedrické komplexy, ktoré môžu byť buď diamagnetické alebo paramagnetické, v závislosti od vlastností koordinujúceho ligandu.

3.1 Pomocou teórie kryštálového poľa vysvetlite prečo je komplex $[Fe(CN)_6]^{4-}$ diamagnetický, zatiaľ čo komplex $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ je paramagnetický.

3.2 Koľko nespárených elektrónov je v elektrónovej štruktúre iónu železa v komplexe $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$?

Úloha 4 (1 bod)

V oktaedrickom komplexe kovu M s konfiguráciou d^8 sú dva nespárené elektróny, zatiaľ čo v štvorcovom komplexe toho istého kovu s konfiguráciou d^8 nie je žiaden nespárený elektrón. Vysvetlite pomocou orbitálového diagramu.

Úloha 5 (1,5 bodu)

Vypočítajte magnetický moment (μ) a štiepenie kryštálového poľa (Δ) komplexu $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Vlnová dĺžka absorpčného maxima (λ_{max}) v UV–Vis spektre tohto komplexu je rovná 520 nm.

Potrebné rovnice a konštanty:

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

$\Delta = hcN_A / \lambda$ (Δ sa vyjadruje v jednotkách energie)

$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ kg m^2 s^{-1}, $c = 3{,}00 \cdot 10^8$ m s^{-1}, $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}

Úloha 6 (8 bodov)

Študent dostal za úlohu pripraviť v laboratóriu chlorid meďný. Je to látka citlivá na kyslík a svetlo, preto ju treba chrániť pri aj po príprave pred vzduchom a svetlom. Pri príprave sa využíva fakt, že chlorid meďný je vo vodnom roztoku málo rozpustný, ale v nadbytku chloridových iónov vzniká tetrachloridomeďnan, ktorý je dobre rozpustný.

Študent mal pripraviť 3,250 gramu CuCl, pričom vychádzal z modrej skalice, zinku, chloridu sodného a kyseliny sírovej. Najprv si pripravil meď, ktorú prečistil dekantáciou (postupne ju premyl vodou, ktorú následne odsal). K takto pripravenej medi potom pridal roztok modrej skalice a chloridu sodného. Túto zmes následne zahrieval pod spätným chladičom, kým sa mu roztok neodfarbil a neostala mu tam nezreagovaná meď. Roztok následne prefiltroval do 1000 ml čistej vody. Už počas filtrácie sa vylučoval biely CuCl, ktorý sa nechal usadiť a následne sa prečistil dekantáciou. Využitie pripravenej medi bolo pritom 90 %.

6.1 Napíšte 3 chemické reakcie opisujúce postup prípravy chloridu meďného.

6.2 Napíšte celkové rovnice tvorby tetrachloridomeďnanového aniónu aj s celkovými konštantami stability.

6.3 Napíšte rovnice reakcií chloridu meďného na vzduchu a jeho rozkladu na svetle.

6.4 Vysvetlite, prečo je z praktického hľadiska výhodné nevyužiť meď na 100 %.

Vypočítajte:

6.5 Hmotnosti zinku, modrej skalice, objem vody na prípravu 15 % roztoku $CuSO_4$ použitého v prvej reakcii a objem 96 % kyseliny sírovej na okyslenie tohto roztoku na 3 % roztok H_2SO_4.

6.6 Hmotnosti chloridu sodného a modrej skalice a objem vody na prípravu 10 % roztoku $CuSO_4$ použitého v druhej reakcii.

6.7 Celkovú koncentráciu meďného katiónu v roztoku pred filtráciou (čo niekedy býva nesprávne označované ako rozpustnosť CuCl), ak viete, že po dekantácii medi v banke ostalo ešte 10 ml vody. Pri výpočte predpokladajte, že objem roztoku je totožný s objemom pridanej vody.

6.8 Celkovú koncentráciu meďného katiónu v roztoku po prefiltrovaní.

log $\beta_2([CuCl_2]^-)$ = 5,46, log $\beta_3([CuCl_3]^{2-})$ = 4,75, log $\beta_4([CuCl_4]^{3-})$ = 2,77 a log $K_s(CuCl)$ = –5,92

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy z fyzikálnej chémie budú v 52. ročníku Chemickej olympiády zamerané len na dve oblasti: (1) rovnováha vo veľmi zriedených vodných roztokoch silných elektrolytov, (2) kinetika elementárnych chemických reakcií 1. poriadku a najjednoduchších zložených reakcií (paralelných reakcií). Podobne ako v predchádzajúcich ročníkoch bude text domáceho (= študijného) kola trošku dlhší, aby ste základné informácie nemuseli hľadať inde a tiež aby vás niektoré úlohy v ďalších kolách nezaskočili.

Odporúčaná literatúra

1. REGULI, J. *Riešené úlohy z fyzikálnej chémie pre kategóriu A Chemickej olympiády*. PdF TU v Trnave 2014, 358 str. Dostupné na http://katchem.truni.sk/prilohy/FCH ulohy v CHO.pdf alebo http://pdf.truni.sk/veda-vyskum?e-kniznica#online
2. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie II*. STU Bratislava 1996.
3. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie na www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html resp. http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/index.html alebo www.vscht.cz/eso.

Prvá oblasť, ktorej sa budeme venovať je trochu na pomedzí fyzikálnej a analytickej chémie. Pôjde o *zriedené vodné roztoky silných elektrolytov*, t. j. látok, ktoré po rozpustení vo vode okamžite disociujú na ióny a preto sa tieto roztoky stávajú elektricky vodivými (na rozdiel od čistej vody). V súlade so zákonom zachovania elektrického náboja musí po ionizácii vo vode vzniknúť rovnaké množstvo kladného a záporného náboja (umiestneného na príslušných časticiach, pretože elektrický náboj nemôže existovať bez svojho nositeľa).

Tento *princíp elektroneutrality roztoku* sa dá zapísať rôznymi vzťahmi, napr.

$\Sigma\, n_i\, z_i = 0$

alebo intenzitne cez koncentrácie látkového množstva c_i alebo molality b_i

$\Sigma\, c_i\, z_i = \Sigma\, b_i\, z_i = 0$

Najbežnejšími elektrolytmi, rozpúšťanými vo vode sú anorganické kyseliny, zásady alebo soli. Soľ po rozpustení okamžite disociuje na ióny. Túto disociáciu opisuje rovnica $A_aB_b(aq) = \nu_+ A^{z+}(aq) + \nu_- B^{z-}(aq)$

Princíp elektroneutrality bude mať tvar

$b_+ z_+ + b_- z_- = \nu_+ b\, z_+ + \nu_- b\, z_- = b\,(\nu_+\, z_+ + \nu_-\, z_-) = 0$

resp. všeobecne $b \sum \nu_i\, z_i = 0$

pre jednu rozpustenú soľ to môže byť aj $\sum \nu_i\, z_i = 0$

(pričom rozpustených iónov môže byť aj viacej ako dva).

Pre viac solí v roztoku (s rôznymi molalitami, resp. koncentráciami) sčítavame cez všetky látky, vrátane rozpúšťadla

$\sum_j b_j (\sum_i \nu_i\, z_i) = 0$

V tomto súčte môžeme zanedbať rádovo menšie členy. Ale vo veľmi zriedených vodných roztokoch molalita (resp. koncentrácia) iónov, vzniknutých disociáciou samotnej vody má podobnú hodnotu ako pre ióny rozpustených solí, takže ju nemôžeme zanedbať.

Z princípu elektroneutrality vyplýva, že v roztoku nemôžu byť iba ióny jedného druhu (katióny alebo anióny). V roztoku sa preto prejavujú spolu všetky prítomné ióny svojou strednou aktivitou, ktorú pri nízkych koncentráciách nahrádzame strednou koncentráciou látkového množstva $c_\pm$, alebo ešte lepšie strednou molalitou $b_\pm$ iónov prítomných v roztoku (preto lepšie, lebo hodnota molality na rozdiel od koncentrácie nezávisí od teploty). V úlohách sa budeme venovať zriedeným roztokom silných kyselín a zásad a tiež solí – či už dobre alebo aj málo rozpustných, ktorých rozpustnosť vo vode charakterizujeme konštantou (súčinom) rozpustnosti.

Nakoniec ešte pripomíname, že vzťah pre súčin rozpustnosti málorozpustných solí a iónový súčin vody sú matematicky rovnaké, keďže koncentrácia disociovaných iónov vody je tiež veľmi malá. Voda je veľmi slabým elektrolytom (jediným v rámci tohto ročníka CHO) a tak sa pri nej stretneme aj s pojmom *disociačný stupeň*, čo je podiel koncentrácie iónov a koncentrácie látky, ktorej disociáciou tieto ióny vznikli.

Úloha 1 (3 body)

Vypočítajte strednú molalitu iónov síranu železnato-amónneho, ktorý vznikol rozpustením 0,284 gramov tejto soli (molárnu hmotnosť si zistite) v 1000 cm^3 vody (ktorá mala pri teplote 20 °C hustotu 998,23 g dm^{-3}).

Úloha 2 (3 body)

Konštanta rozpustnosti AgCl má pre teplotu 25 °C hodnotu $1{,}877.10^{-10}$. Vypočítajte rozpustnosť chloridu strieborného

a) vo vode

b) vo vodnom roztoku KCl s koncentráciou 1 mmol dm^{-3}.

Úloha 3 (3 body)

Vypočítajte výsledné pH roztoku kyseliny sírovej, ktorý sme dostali zriedením 10 cm^3 jej roztoku s pH = 6 vodou na objem 100 cm^3.

Druhou oblasťou, ktorej sa budeme venovať, bude *chemická kinetika*. Budeme sledovať priebeh elementárnych chemických reakcií prvého poriadku a tiež najjednoduchších zložených chemických reakcií, pri ktorých sa reaktant premieňa dvoma reakciami na rôzne produkty. Ide o *paralelné reakcie*. Pôjde skutočne len o najjednoduchšie reakcie, o čom svedčí to, že stechiometrický koeficient všetkých reakčných zložiek bude vždy (v absolútnej hodnote) jednotkový.

Poriadkom reakcie sa označuje súčet exponentov v rýchlostnej rovnici. Ako reakciu prvého poriadku označujeme reakciu, ktorej rýchlosť, t. j. časová zmena koncentrácie reaktanta závisí len od koncentrácie jednej zložky ($r = k\, c_i^1$) . Elementárna reakcia je taká reakcia, ktorá prebieha v jednom kroku presne v súlade s chemickou rovnicou, ktorá ju opisuje. V skutočnosti väčšina reakcií je súborom elementárnych krokov. Paralelné reakcie predstavujú najjednoduchšiu zloženú reakciu.

Pre mladších študentov môže byť problémom, že riešenie úloh z kinetiky vyžaduje poznatky z matematiky, ktoré ešte nepreberali. Preto sú v tomto kole v danom príklade až tri zadania vedúce k výpočtu vyžadujúcemu zlogaritmovanie exponenciálnej rovnice. Po takomto tréningu už v ďalších kolách tieto úlohy iste nebudú nikomu robiť ťažkosti.

Okrem reakcií, prebiehajúcich v roztokoch, sa stretneme aj s reakciami, kde reaktant aj produkty sú ideálne sa správajúce plyny. Vtedy priebeh reakcie v nádobe

s konštantným objemom sledujeme zmenou tlaku v reakčnej sústave. V rýchlostných rovniciach takýchto reakcií sa koncentrácia reaktanta nahrádza parciálnym tlakom. Parciálny tlak je ale veličina, ktorá sa nedá merať, a preto ho v rýchlostnej rovnici musíme vyjadriť prostredníctvom merateľného celkového tlaku.

Okrem rýchlostnej konštanty sa priebeh reakcie zvykne opisovať aj pomocou *polčasu reakcie* – času, v ktorom koncentrácia reaktantu poklesla na polovicu. Polčas reakcie sa používa najmä pri rádioaktívnom rozpade prvkov, ktorý predstavuje typickú reakciu prvého poriadku.

Pre istotu ešte pripomíname, že vo všetkých úlohách tohto ročníka CHO – aj z elektrochémie aj z chemickej kinetiky – je teplota sústavy stále konštantná.

Úloha 4 (3 body)

Vypočítajte čas, v ktorom tlak v uzavretej sústave s konštantným objemom v dôsledku priebehu reakcie $\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C}$ pri konštantnej teplote vzrástol o tri štvrtiny. Východisková sústava obsahovala len zložku A. Všetky tri reakčné zložky sú plynné a správajú sa stavovo ideálne. Priebeh tejto reakcie charakterizujeme polčasom reakcie, ktorý má hodnotu 1 hod. Akú hodnotu má rýchlostná konštanta tejto reakcie prvého poriadku?

Úloha 5 (5 bodov)

V nádobe s konštantným objemom pri stálej teplote sa látka A rozpadá na dva produkty B a C a súčasne izomerizuje na formu D reakciami 1. poriadku s rýchlostnými konštantami k_1, resp. k_2

$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} + \mathrm{C}$ $\quad k_1 = 0{,}10\ \mathrm{min}^{-1}$

$\mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{D}$ $\quad k_2 = 0{,}05\ \mathrm{min}^{-1}$

Na začiatku je v sústave prítomný len reaktant A. Aký je pomer koncentrácií produktov B a D? Vypočítajte, kedy sa koncentrácia látky A vyrovná koncentrácii látky B a kedy sa vyrovná koncentrácii látky D.

Vyskúšajte si doma ešte raz prácu s exponenciálnymi rovnicami: Skúste vypočítať, po akom čase bude $c_\mathrm{A} = c_\mathrm{B} + c_\mathrm{C} + c_\mathrm{D}$. Pre tento výpočet využite vzťah pre časovú závislosť koncentrácie produktu B

$$c_\mathrm{B} = c_{0\mathrm{A}} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right)$$

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

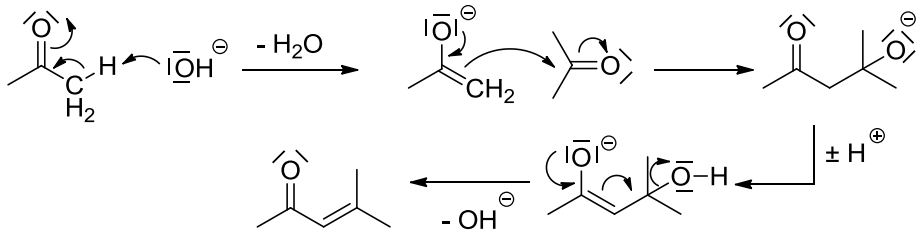
Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia neobmedzená

Úvod

Tradičné okruhy, ktoré by ste mali ovládať v tomto ročníku olympiády sú vlastnosti a reaktivita karbonylových zlúčenín a derivátov karboxylových kyselín: oxidácie a redukcie, kondenzácie (aldolová, Claisenova,... atď.), ako aj Michaelova adícia na α,β-nenasýtené systémy. Mali by ste poznať aj prípravu a reaktivitu nenasýtených zlúčenín – najmä alkénov a aromatických zlúčenín, elektrofilné adície a substitúcie na aromátoch a transformácie funkčných skupín. Pri dôkaze štruktúry novopripravených zlúčenín budeme využívať tak dôkazové reakcie jednotlivých typov organických zlúčenín, ako aj jednoduché IČ a NMR spektrá. Budeme uvažovať aj o možnostiach vzniku izomérov – konštitučných aj stereoizomérov, ako aj o názvosloví organických zlúčenín, vrátane chirálnych.

Okrem tohto obsahu, ktorý už „ostrieľaní“ olympionici určite poznajú, pridáme dve témy, ku ktorým odporúčame prečítať si najmä nasledovný krátky úvod: **mechanizmy organických reakcií** a **organofluórovú chémiu**. Reakčný mechanizmus je sekvencia krokov, ktorými prebieha chemická reakcia. V organickej chémii ho obvykle zakresľujeme tak, že si nakreslíme elektrónové štruktúrne vzorce reaktantov a následne šípkami zaznačíme smer toku elektrónov. Šípka značí presun dvojice elektrónov (väzby, alebo voľného elektrónového páru). V mieste, z ktorého šípka vychádza zaniká väzba, alebo voľný elektrónový pár a na mieste kam smeruje naopak vzniká väzba alebo voľný elektrónový pár. Najlepšie si to ukážeme na príklade mechanizmu bázicky katalyzovanej aldolovej kondenzácie:

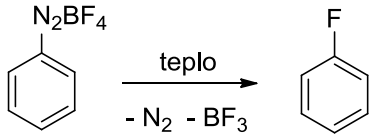


Pri písaní mechanizmov dbajte na tieto rady:

- dajte pozor na maximálnu väzbovosť u atómov ako je C, N, O (žiadny päťväzbový uhlík a podobne),
- šípky značia prenos dvojice elektrónov, neznačia migráciu atómu!
- elektróny sa zvyčajne hýbu od atómu s negatívnym nábojom smerom k pozitívnemu náboju,
- migráciu protónu môžete zaznačiť do schémy ako $\pm H^+$ (napríklad pri tautomerizácii).

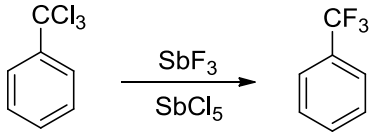
Počas svojej chemickej kariéry ste sa už stretli s organickými zlúčeninami halogénov – chlóru, brómu a jódu. S organofluórovou chémiou ste sa doteraz pravdepodobne príliš nestretli. Vďaka jeho extrémnej elektronegativite a extrémnej reaktivite sa často chová inak ako ostatné halogény. Pri syntéze organofluórových zlúčenín treba voliť iné stratégie, než na aké sme zvyknutí.

Arylhalogenidy sa obvykle pripravujú elektrofilnou halogenáciou. V prípade fluóru však takéto niečo neprichádza do úvahy, keďže kontakt F_2 s organickými zlúčeninami vedie v lepšom prípade k viacnásobnej substitúcii a v horšom prípade k „zhoreniu“ organickej zlúčeniny až na CF_4. Na zavedenie fluóru na aromatické zlúčeniny sa väčšinou využíva Schiemannova reakcia: tepelný rozklad suchých aryldiazónium tetrafluóroborátov:

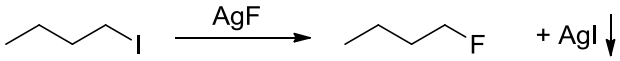


Východiskové diazóniové soli sa pripravujú buď priamo diazotáciou v kyseline tetrafluóroboritej (HBF_4), prípadne tradičnou diazotáciou v HCl a následnou výmenou aniónu pomocou $NaBF_4$.

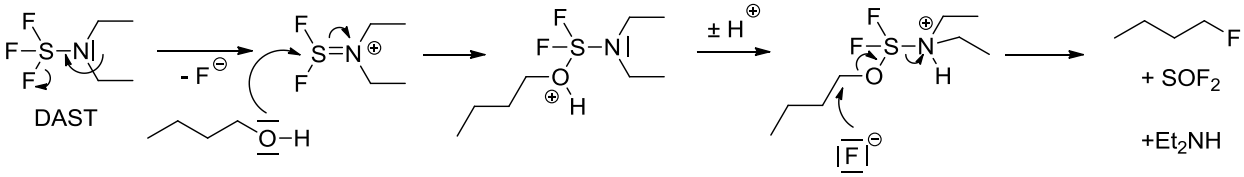
Na zavedenie trifluórmetylovej skupiny na aromáty sa používa Swartsova reakcia: výmena chlóru za fluór v benzylovej polohe pomocou zmesi $SbF_3/SbCl_5$:



Ak chceme zaviesť fluór na alifatický reťazec, môžeme použiť nukleofilnú substitúciu iného halogenidu, väčšinou sa však používajú ako zdroj fluoridu soli ako AgF: sú rozpustnejšie v organických rozpúšťadlách a naopak soli ako AgCl a AgBr rozpustné nie sú. Reakcia tak prebieha len jedným smerom, keďže jeden z produktov vypadáva z reakčnej zmesi:



Nakoniec, na fluoráciu alkoholov sa využíva relatívne moderná metóda deoxofluorácie. Využíva sa tu vlastnosť činidiel, ako napríklad DAST (dietylamino-sulfur trifluorid) odštepovať fluoridový anión, pričom dochádza k tvorbe silne elektrofilného katiónu:



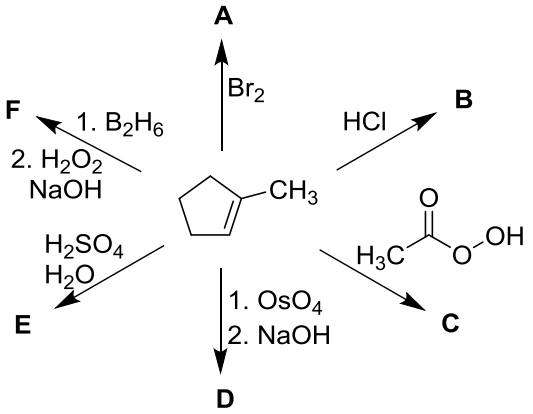
DAST v tejto reakcii slúži teda aj na aktivovanie OH skupiny, aby odstúpila, ale zároveň aj ako zdroj fluoridového aniónu, ktorý potom reaguje v nukleofilnej substitúcii.

Odporúčaná literatúra:

1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. P. Hrnčiar: *Organické chémia*, SPN Bratislava, 1990.
3. J. Kováč, S. Kováč, Ľ. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia* 1 a 2, Alfa Bratislava, 1992.
4. P. Zahradník, M. Kollárová: *Prehľad chémie* 2., SPN Bratislava 2002.
5. P. Elečko a kol.: *Laboratórne cvičenie z organickej chémie*, UK Bratislava, str. 69-118, 1999.
6. John McMurry: *Organická chemie.* (český preklad), VUTIUM , 2007.
7. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.
8. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN Bratislava, 2004.
9. Pozri: http://www.schems.sk – Pedagogika. Názvoslovie. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: Názvoslovie organických zlúčenín, PRIF UK Bratislava 2002. Pozri aj www.iuventa.sk 43.-48. ročník CHO – súťažné úlohy a riešenia.
10. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren: *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

Úloha 1 (18 pb)

Alkény sú dôležité východiskové suroviny pre organické syntézy. Väčšinou sú ľahko dostupné a ochotne reagujú s celou paletou elektrofilných činidiel. Napíšte produkty **A** – **F** reakcií metylcyklopenténu s uvedenými činidlami. Pomenujte produkty **A**-**F** systematickými názvami.



Úloha 2 (20 pb)

Infračervená spektroskopia je veľmi užitočná metóda na sledovanie reakcií organických zlúčenín, najmä ak dochádza k premenám funkčných skupín. Napríklad 2-fenyletanol má typickú vibráciu OH skupiny pri 3300 cm^{-1}. Keď sa na 2-fenyletanol pôsobí nasledujúcimi činidlami: a) 1. CrO_3, H_2SO_4, b) H_3PO_4; c) PCC (pyridínium chlórchromát); d) acetyl chlorid, pyridín; e) NaH, CH_3I; získajú sa rôzne produkty. Pri všetkých reakciách sa vždy pozoruje zmiznutie charakteristickej vibrácie OH skupiny v IČ spektre a zároveň sa objavia nové pásy produktov: IČ-1) 1650; IČ-2) 1700; IČ-3) dva signály v oblasti 1100 IČ-4) široký pás 2500 – 3000 cm^{-1} a pás pri 1700; IČ-5

1740, 1240, 1030 cm^{-1}. Priraďte spektrálne údaje k produktom reakcií, na základe charakteristických vibrácií skupín a napíšte chemické reakcie.

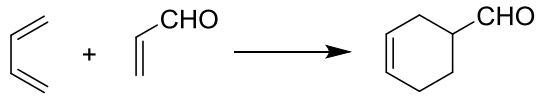
Úloha 3 (8 pb)

Konjugované diény, teda také, ktoré majú medzi dvojitými väzbami len jednu jednoduchú C-C väzbu poskytujú zaujímavú reakciu s alkénmi. Pri tejto reakcii vznikajú deriváty cyklohexénu. Napríklad reakciou buta-1,3-diénu s propenálom vzniká cyklohex-3-én-1-karbaldehyd. Táto reakcia sa po svojich objaviteľoch nazýva Dielsova-Alderova reakcia. Chemici Otto Diels a Kurt Alder dostali za tento prevratný objav v roku 1950 Nobelovu cenu za chémiu. Dobrými komponentmi pre túto reakciu sú diény s elektróndonornými substituentmi a alkény s elektrón-akceptornými.

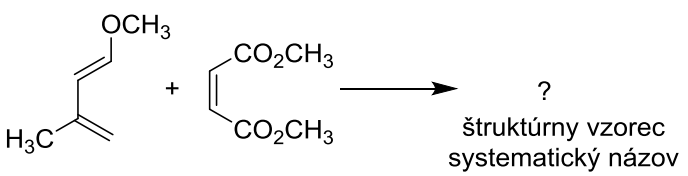
3.1 Podľa tohto dobre prebieha Dielsova-Alderova reakcia napríklad medzi (E)-1-metoxy-3-metylbuta-1,3-diénom a dimetyl esterom kyseliny maleínovej ((E)-buténdiová). Napíšte štruktúru produktu a pomenujte ho systematickým názvom.

3.2 Podľa Kurta Aldera bol pomenovaný chlórovaný insekticíd Aldrin. Vyrábal sa Dielsovou-Alderovou reakciou hexachlórcyklopenta-1,3-diénu s norbornadiénom. Aká je štruktúra aldrinu?

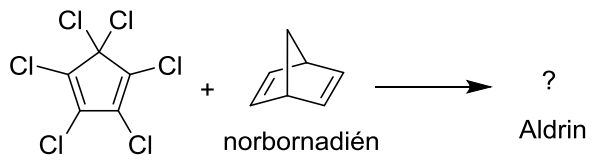
Dielsova-Alderova reakcia:



3-1



3-2



Úloha 4 (8 pb)

Z korálov v Tichom oceáne vedci izolovali neznámu olejovitú látku so sladkastým zápachom. Spektrálne údaje tejto zlúčeniny sú nasledovné: IČ 1680, 1635 cm^{-1}. 1H NMR δ: 0.90 (d, 6H), 1.00 (t, 3H), 1.77 (m, 1H), 2.09 (dd, 2H), 2.49 (q, 2H), 5.99 (d, 1H), 6.71 (dt, 1H). Zároveň pomocou hmotnostnej spektroskopie zistili molárnu hmotnosť zlúčeniny $M_r = 140$ a z elementovej analýzy zastúpenie C 77,1 % a H 11,5 % (Poznámka: Zvyšok do 100 % tvorí kyslík, ktorý sa nedá klasickou spaľovacou elementovou analýzou stanoviť a dopočítava sa). Určte štruktúru tejto zlúčeniny. Ak si nie ste istý štruktúrou, napíšte aspoň z akých fragmentov sa podľa vás táto zlúčenina skladá.

Úloha 5 (10 pb)

Polymér Nylon 6 sa pripravuje z kaprolaktámu. Polymerizácia zahŕňa reakciu kaprolaktámu s vodou, keď najprv vznikne medziprodukt A. Po zahriatí tento medziprodukt polymerizuje na samotný Nylon 6. Napíšte reakciu kaprolaktámu s vodou a štruktúru medziproduktu A. Napíšte štruktúru Nylonu 6 (aspoň 3 jednotky). Kaprolaktám sa pripravuje cyklohexanónoxímu tzv. Beckmanovým prešmykom. Napíšte reakciu prípravy kaprolaktámu z cyklohexanónoxímu. Samotný cyklohexanónoxím sa môže pripraviť buď z cyklohexanónu alebo priamo z cyklohexánu radikálovou reakciou tzv. Torayovým procesom. Napíšte obe prípravy cyklohexanónoxímu.

Úloha 6 (18 pb)

Do základného repertoára organických chemikov patria bezpochyby typické reakcie aromatických uhľovodíkov – aromatické elektrofilné substitúcie.

6.1 Najprv si precvičíme základné reakcie. Napíšte produkty reakcií benzénu s nasledujúcimi činidlami: a) HNO_3, H_2SO_4; b) Cl_2, Fe; c) CH_3COCl, $AlCl_3$; d) H_2SO_4, SO_3; e) CH_3CH_2Br, $AlBr_3$. Pre každú reakciu okrem produktu napíšte aj vzorec častice, ktorá reaguje s aromatickým jadrom.

6.2 Substituenty, ktoré sa nedajú na aromatický systém zaviesť priamo treba pripravovať z iných derivátov. Navrhnite jednoduché syntézy nasledujúcich zlúčenín z benzénu: fenol, anilín, fluórbenzén, benzonitril (nitril kyseliny benzoovej), kyselina benzoová.

Úloha 7 (16 pb)

O chirálnej zlúčenine **A** ($C_{11}H_{13}BrO$) je známe, že:

a) reakciou s 2% KMnO4 poskytuje diastereomérny diol **B**

b) reakciou **A** s H_2O za katalýzy H_3PO_4 vzniká diastereomérna zlúčenina **C**

c) oxidáciou zlúčeniny **C** vzniká ketón **D**, ktorý dáva pozitívnu reakciu s Lugolovým činidlom (I_2/NaOH)

d) po ozonolýze zlúčeniny **A** vzniká formaldehyd a 3-(3-bróm4-hydroxy-fenyl)butanál

7.1 Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **A** – **D**

7.2 Napíšte všetky stereoizoméry zlúčeniny **C** každému stereogénnemu centru napíšte deskriptor R resp. S.

Úloha 8 (16 pb)

Kyselina salicylová (k. 2-hydroxybenzoová) a jej deriváty majú celý rad dôležitých biologických vlastností a sú často používané ako liečivá. Napríklad kyselina acetylsalicylová (k. 2-acetoxybenzoová; obchodné názvy Aspirin, Acylpyrin, Anopyrin) je dôležité liečivo s analgetickým (pôsobí proti bolesti), antipyretickým (proti horúčke) a antiflogistickým (potlačuje zápaly) účinkom. Ďalším používaným derivátom je salicylamid, ktorý sa používa na potláčanie bolesti.

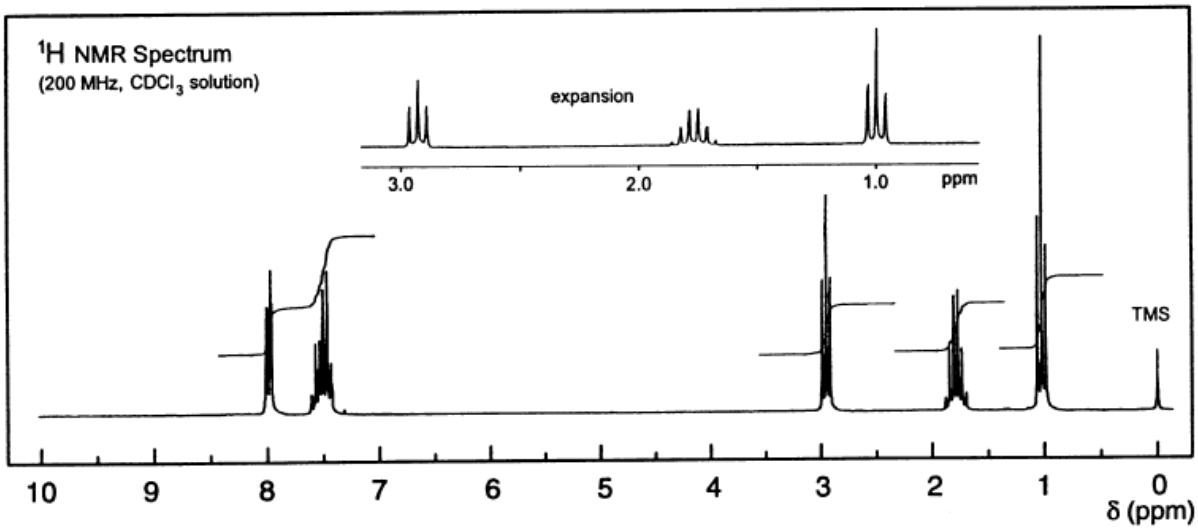
8.1 Navrhnite syntézu kyseliny acetylsalicylovej z benzénu.

8.2 Navrhnite syntézu salicylamidu z kyseliny salicylovej.

8.3 Navrhnite syntézu salicylamidu z 2-hydroxybenzaldehydu, tak aby medziproduktom nebola kyselina salicylová.

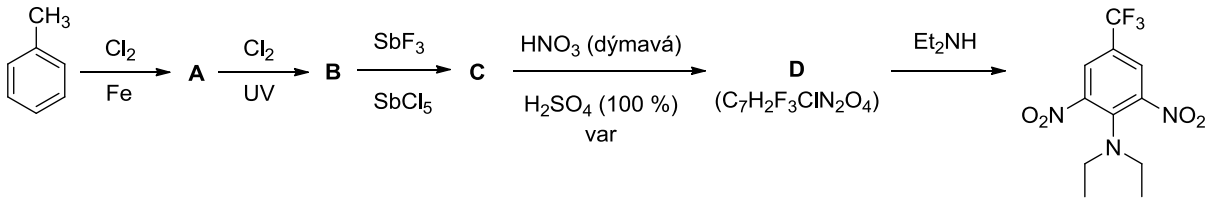
Úloha 9 (8 pb)

Reakciou uhľovodíka C_6H_6 s chloridom karboxylovej kyseliny a $AlCl_3$ sa získala zlúčenina **A**, ktorej ^1H NMR spektrum je vyobrazené nižšie. Určte štruktúru zlúčeniny **A** a napíšte reakciu jej vzniku. Priraďte píky v ^1H NMR spektre.



Úloha 10 (12 pb)

Ako záhradkári si väčšinou s burinou poradíme ručne – vytrhaním. To však pri väčších plochách nie je možné. V takom prípade sa často používajú herbicídy. Možno ste sa už stretli s totálnymi herbicídmi akým je napríklad Roundup. Takéto herbicídy zlikvidujú všetky rastliny, na ktoré sa dostanú – používajú sa teda hlavne na miesta, kde sú akékoľvek rastliny nevhodné – okolo budov, železničných tratí, ale aj na likvidáciu inváznych rastlín. Medzi totálne herbicídy patrila aj zlúčenina so zlou povesťou tzv. Agent Orange, ktorý použila americká armáda na likvidáciu vietnamskej džungle. V poľnohospodárstve nám však takéto herbicídy príliš nepomôžu – potrebujeme zlikvidovať len burinu a nie plodinu, ktorú by sme radi pestovali. V takejto situácii sa často používajú tzv. preemergentné herbicídy. Takýto herbicíd zastavuje vývoj rastlín zo semien. Ak je naša rastlina trvalka (ako napríklad bavlna), tak pri použití herbicídu na jar nedovolí burine vyrásť, zatiaľ čo na našu dospelú rastlinu nebude mať vplyv. Jedným z takýchto herbicídov je trifluralín.



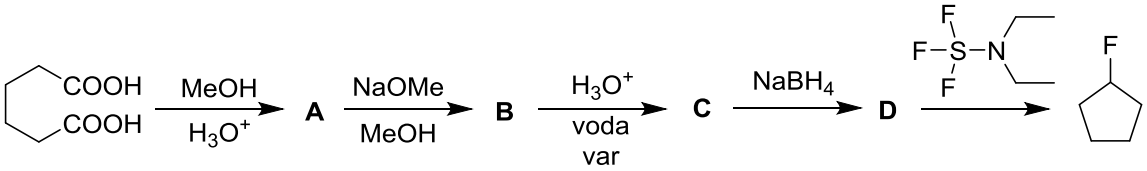
trifluralín

10.1 Doplňte štruktúry medziproduktov **A**-**D** v syntéze trifluralínu.

10.2 S posledným krokom syntézy (reakcia s dietylamínom) ste sa asi doteraz nestretli. Takáto reaktivita je možná len vďaka extrémne nízkej elektrónovej hustote na intermediáte **D**. Navrhnite mechanizmus tejto transformácie.

Úloha 11 (12 pb)

Kyselina adipová (k. hexándiová) patrí k najmasovejšie vyrábaným produktom organickej chémie, keďže sa používa na výrobu polyamidov. Vďaka jej nízkej cene je to výhodný stavebný blok aj pri výrobe špeciálnych chemických zlúčenín, ako napríklad fluórcyklopentánu:



11.1 Doplňte medziprodukty **A**-**D**.

11.2 Navrhnite mechanizmus premeny intermediátu **D** na fluórcyklopentán.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – šk. rok 2015/16
Domáce kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: bez časového obmedzenia

ÚVOD

Tohto roku sú úlohy z biochémie venované aminokyselinám. Riešenie úloh si bude vyžadovať vedomosti o ich štruktúre, vlastnostiach, funkciách a tiež metabolických premenách.

Aminokyseliny (AMK) sú v živých organizmoch nielen zložkami rôznych peptidov a bielkovín, ale zúčastňujú sa tiež syntézy iných biologicky významných molekúl (napr.: purínov a pyrimidínov, porfyrínov) alebo samotné resp. ich deriváty pôsobia pri prenose nervového signálu. Aminokyseliny vo forme peptidov rôznej dĺžky účinkujú ako hormóny, neurotransmitery alebo neuromodulátory. Z približne 300 známych aminokyselín sa v proteínoch nachádza len 20 tzv. kódovaných L-α-aminokyselín, avšak mikroorganizmy produkujú peptidy obsahujúce aj D- aj L-α-aminokyseliny. Niektoré z nich majú dokonca terapeutické účinky a pôsobia napr. ako antibiotiká, prípadne protinádorové látky.

Niekoľko AMK potrebných pre náš život si ľudské bunky nedokážu syntetizovať a sú preto označované za výživovo esenciálne a musia byť obsiahnuté v strave. Ostatné, teda neesenciálne si bunky dokážu pripraviť v rámci svojho metabolizmu.

Pre úspešné zvládnutie úloh je potrebné naštudovať nasledujúce oblasti: štruktúra, vlastnosti a funkcie aminokyselín, biosyntéza a degradácia aminokyselín, štruktúra a funkcie peptidov a bielkovín – typy štruktúr, väzby prítomné v peptidoch a bielkovinách. K vyriešeniu úloh vo vyšších kolách pomôže znalosť výpočtov termodynamických aspektov chemických reakcií.

Odporúčaná literatúra

Škárka B., Szemes V.: *Biochémia* – stredoškolská učebnica, PROMP, Bratislava 2005.

Ferenčík M., Škárka B., Novák, M., Turecký L.: *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.

Harperova biochemie, 4. české vydanie, Robert K. Murray a kolektív, Vydavateľstvo: H & H, 2002.

Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002.

Kmeťová J., Skoršepa M., Vydrová M.: *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*, Vydavateľstvo Matice slovenskej, Martin, 2011.

Voet D., Voet. J.G.: *Biochemistry*, 4th Edition, Wiley, 2011.

ÚLOHA 1 (4 b)

Pre uvedený pentapeptid: **Met-Glu-Arg-Thr-Gly**

a) pomenujte N-terminálny zvyšok
b) uveďte počet elektricky nabitých skupín pri pH 7
c) uveďte celkový náboj pri pH 1
d) vypočítajte hodnotu pI (izoelektrický bod) pre každú aminokyselinu, na výpočet použite hodnoty pK_a uvedené v tabuľke
e) vypočítajte hodnotu pI pre celý pentapeptid

Aminokyselina	**pK_1 (α-COOH)**	**pK_2 (α-NH_3^+)**	**pK_3 skupina na bočnom reťazci**
Met	2,15	9,28	----
Glu	2,10	9,47	4,1
Arg	1,83	8,99	12,5
Thr	2,09	9,1	----
Gly	2,35	9,78	----

ÚLOHA 2 (4 b)

Predstavte si, že vo vašom laboratóriu bol izolovaný doteraz neznámy proteín. Vaši kolegovia z laboratória zistili, že je zložený zo 172 aminokyselín a že v jeho štruktúre nie je prítomný tryptofán ani fenylalanín. Vašou úlohou bolo zistiť možný obsah tyrozínu v tomto proteíne. Vďaka štúdiu biochémie viete, že sa to dá zistiť relatívne

jednoduchou metódou. Pripravili ste si čistý roztok proteínu v destilovanej vode s koncentráciou 50 μmol/l a umiestnili ste ho v kyvete s hrúbkou 1 cm do UV-VIS spektrofotometra a zmerali ste absorbanciu pri 280 nm oproti čistej vode. Absorbancia roztoku bola 0,345.

a) Je v proteíne tyrozín?
b) Ak áno, koľko molekúl tyrozínu sa nachádza v molekule proteínu?
c) Vypočítajte hmotnostnú koncentráciu roztoku proteínu. Výsledok uveďte v g/l s presnosťou na 1 desatinné miesto.

(Pomôcka: Použite Lambertov-Beerov zákon. A určite pomôže, ak viete, že molárny absorpčný koeficient (ε) tyrozínu vo vode je 1150 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$. Priemerná molárna hmotnosť aminokyselín je 137 g/mol).

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

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, Martin Lukačišin, 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