SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

52. ročník, školský rok 2015/2016

Kategória A

Krajské kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (9 bodov)

V roku 1965 americký vedec Barnett Rosenberg spozoroval, že baktérie v prítomnosti elektrického poľa rastú, ale nereprodukujú sa. Ďalším výskumom zistil, že príčinou tohto javu nie je elektrické pole, ale látka, ktorá vzniká oxidáciou platinovej elektródy. Tento náhodný objav viedol k vyvinutiu doteraz používaného chemoterapeutika proti rakovine, tzv. cisplatiny. Ide o štvorcový platnatý komplex, ktorý obsahuje dva typy ligandov, konkrétne chloridový anión a amoniak.

1.1 Nakreslite štruktúru cisplatiny a jej druhého možného stereoizoméru, transplatiny.

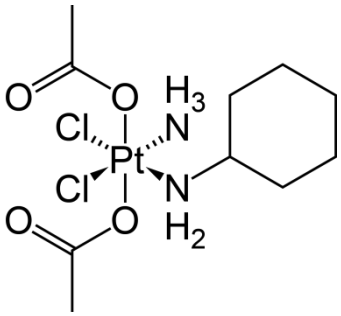
V syntéze štvorcových komplexov sa často využíva tzv. *trans*-efekt. Pri tomto jave je väzba ligandu, ktorý je v polohe *trans* voči referenčnému ligandu, oslabená. Sila *trans*-efektu, ktorá sa meria ako relatívne zvýšenie rýchlosti substitúcie, stúpa v nasledujúcom poradí:

$$H_2O < NH_3 << Cl^- < Br^- < I^- < CN^-$$

Napríklad ligand v polohe *trans* voči ligandu CN^- sa bude substituovať rýchlejšie ako ligand v polohe *trans* voči ligandu H_2O. Pri vhodných podmienkach sa takáto substitúcia môže uskutočniť s vysokou selektivitou.

1.2 Pomocou využitia *trans*-efektu, navrhnite prípravu cisplatiny a transplatiny. Pre prípravu každej z nich si môžete vybrať buď $[PtCl_4]^{2-}$ alebo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ako východiskovú látku a Cl^- alebo NH_3 ako nukleofilné činidlo. Predpokladajte, že substitučné reakcie prebiehajú s vysokou selektivitou *trans*-efektu.

Neskôr boli vyvinuté chemoterapeutiká na báze platiny, ktoré sú menej toxické alebo účinkujú na druhy rakoviny odolné voči cisplatine. Jedným z nich je satraplatina (pozri obrázok), ktorej výhodou je aj to, že sa môže užívať orálne.



Satraplatina

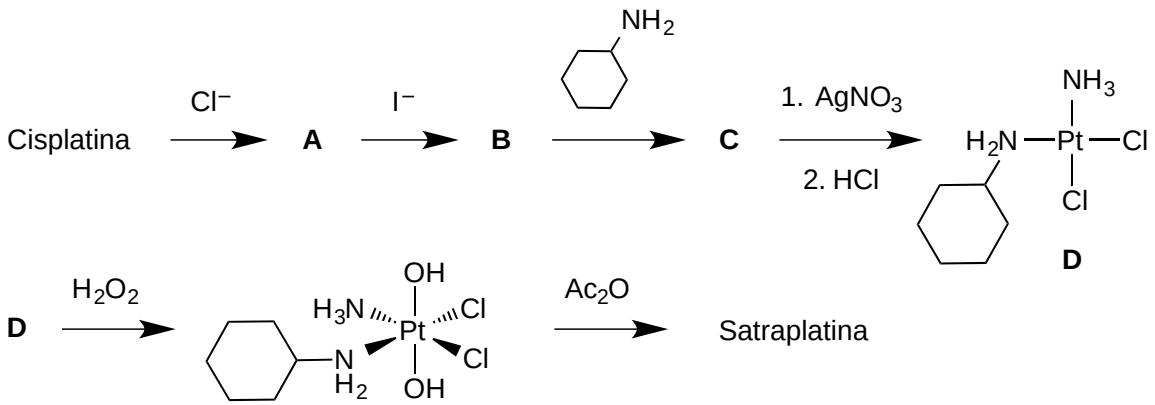
1.3 Aké je oxidačné číslo platiny v neutrálnom komplexe satraplatiny? Koľko elektrónov obsahujú 5d orbitály platiny v satraplatine? Elektrónová konfigurácia atómu platiny je [Xe] $4f^{14}$ $5d^{9}$ $6s^{1}$.

1.4 Magnetický moment (μ) satraplatiny je 0 μ_B. Uveďte, koľko má tento komplex nespárených elektrónov a či ide o vysokospinový alebo nízkospinový komplex. Nakreslite rozštiepenie a obsadenie 5d orbitálov platiny v tomto komplexe.

Platí nasledujúci vzťah:

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

Satraplatina sa dá pripraviť niekoľkostupňovou syntézou z cisplatiny s využitím *trans*-efektu (pozri obrázok, Ac_2O = acetanhydrid).



1.5 Nakreslite štruktúry kľúčových intermediátov **A**, **B** a **C**. Pri riešení tejto úlohy zvážte nasledujúce fakty: väzba Pt–N je silnejšia ako väzba Pt–Cl a rozpustnosť AgI je menšia ako rozpustnosť AgCl.

Časťou molekuly zodpovednou za aktivitu všetkých chemoterapeutík na báze platiny je *cis*-$(NH_2R)_2Pt$ (R = H alebo alkyl), ktorá je schopná prepojiť určité oblasti molekuly DNA. DNA sa následne ohne, čím sa čiastočne naruší jej dvojzávitnicová štruktúra a nemôže sa ďalej replikovať.

1.6 Nakreslite štruktúry všetkých možných stereoizomérov satraplatiny, ktoré by mohli byť aktívne voči rakovine, t. j., v ktorých sú ligandy koordinujúce sa na platinu cez dusík vo vzájomnej *cis* polohe. Uveďte v akom vzájomnom vzťahu (napr. enantiomér, diastereomér, atď.) sú všetky dvojice stereoizomérov.

Úloha 2 (9 bodov)

Jedna z metód prípravy síranu olovnatého je zrážanie roztoku olovnatej soli roztokom obsahujúcim síranové anióny. Študenti na laboratórnom cvičení mali za úlohu pripraviť 6,500 g $PbSO_4$. Pripravili si horúci 15,00 % roztok dusičnanu olovnatého, ku ktorému pridali 1,5-násobok stechiometrického množstva 20,00 % kyseliny sírovej. Vylúčenú zrazeninu následne dekantovali (premyli) trikrát po 200 cm^3 roztokom kyseliny sírovej s koncentráciou 0,1000 $mol.dm^{-3}$. Zrazeninu po dekantácii odsali na frite a vysušili.

2.1 Napíšte rovnice zrážania síranu olovnatého v stavovom a v časticovom tvare.

2.2 Vypočítajte hmotnosť dusičnanu olovnatého a objem vody, ktoré sú potrebné na prípravu 15,00 % roztoku. Vypočítajte objem 96,00 % kyseliny sírovej a objem vody potrebný na prípravu 20,00 % roztoku kyseliny sírovej.

2.3 Jeden študent namiesto roztoku kyseliny sírovej použil na dekantáciu destilovanú vodu. Vypočítajte, o koľko gramov síranu olovnatého prišiel oproti študentom, ktorí na dekantáciu použili uvedený roztok kyseliny sírovej, keď $pK_s(PbSO_4) = 7{,}96$.

2.4 Vypočítajte pH vodného roztoku síranu olovnatého, ktorý pripravíme čiastočným rozpustením 1,000 g $PbSO_4$ v 250 cm^3 vody a po prefiltrovaní ho zriedime na objem 500 cm^3. $K_a([Pb(H_2O)_4]^{2+}) = 1{,}7.10^{-8}$.

Analogickým postupom možno pripraviť aj chlorid olovnatý. Z pripraveného chloridu olovnatého sa reakciou s chlórom pripravil kvapalný chlorid olovičitý, ktorý sa po skončení reakcie pridal do koncentrovaného vodného roztoku chloridu amónneho.

2.5 Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie chloridu olovičitého s vodným roztokom chloridu amónneho a pomenujte produkt. Pomenujte tvar komplexnej častice vznikajúcej touto reakciou.

$M(PbSO_4) = 303{,}3$ g mol^{-1}, $M(Pb(NO_3)_2) = 331{,}2$ g mol^{-1},
$M(H_2SO_4) = 98{,}079$ g mol^{-1}, $\rho(96\ \%\ H_2SO_4) = 1{,}8355$ $g.cm^{-3}$,
$\rho(20\ \%\ H_2SO_4) = 1{,}1398$ $g.cm^{-3}$, $\rho(H_2O) = 0{,}9970$ $g.cm^{-3}$

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (3 body)

Koľko gramov síranu železitého sme rozpustili v jednom litri vodného roztoku, ak stredná koncentrácia jeho iónov má pri teplote 20 °C hodnotu 0,05102 mol dm^{-3}. $M(Fe_2(SO_4)_3)$ = 399,91 g mol^{-1}

Úloha 2 (3 body)

Vypočítajte pH roztoku, ktorý vznikol zriedením 1 cm^3 vodného roztoku H_2SO_4 s koncentráciou 1 mmol dm^{-3} vo vode na konečný objem 10 litrov.

Úloha 3 (4 body)

Iónový súčin vody má pri teplote 25 °C hodnotu $K_v = c_{H^+}\, c_{OH^-} = 1{,}00.10^{-14}$. Hustota vody pri 25 °C je 997,071 kg m^{-3}, M_v = 18,02 g mol^{-1}. Vypočítajte stupeň disociácie vody

a) v čistej vode,

b) v roztoku HCl, ktorej koncentrácia je $c_{HCl} = 2.10^{-6}$ mol dm^{-3}.

Úloha 4 (4,5 bodu)

Vypočítajte čas, v ktorom sa vyrovnajú koncentrácie produktov B a C paralelných reakcií prvého poriadku $A \rightarrow B$ a $A \rightarrow C$, ak v počiatočnej reakčnej zmesi boli $c_{0A} = 0{,}1$ mol dm^{-3}, $c_{0C} = 0{,}02$ mol dm^{-3}. Rýchlostné konštanty elementárnych reakcií majú hodnoty $k_1 = 0{,}1$ min^{-1}, $k_2 = 0{,}02$ min^{-1}. Aké budú v tom čase koncentrácie všetkých reakčných zložiek?

Úloha 5 (2,5 bodu)

Rýchlostná konštanta reakcie 1. poriadku $A \rightarrow B + C$ prebiehajúcej v homogénnej plynnej sústave má hodnotu 0,010 s^{-1}. Koľko reaktantu zostalo v reakčnej zmesi po dvoch minútach priebehu reakcie? Ak bol počiatočný tlak v sústave 100 kPa, na akú hodnotu vystúpil tlak po dvoch minútach?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

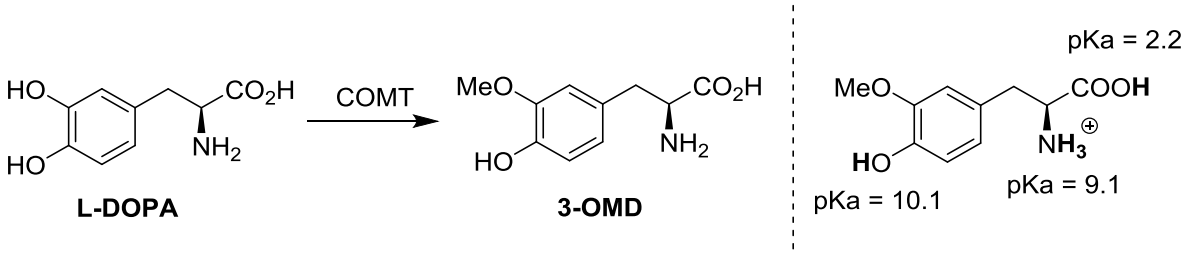
Chemická olympiáda – kategória A – 52. ročník – školský rok 2015/16
Krajské kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia 60 min

Úloha 1 (2,4 b; 12 pb)

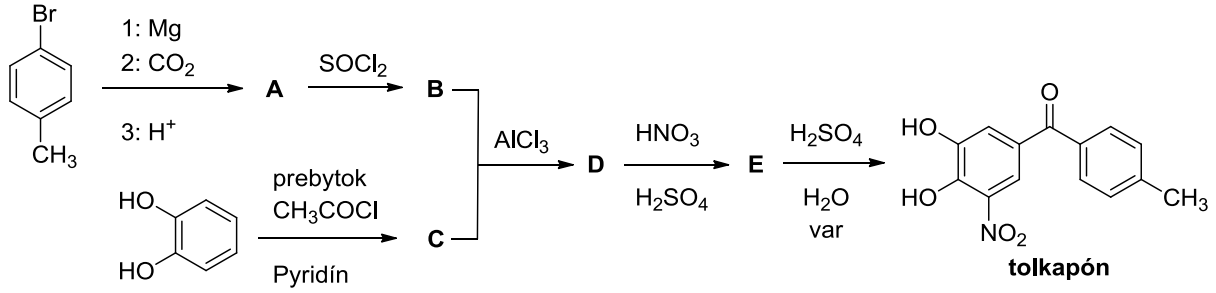
Objav, že L-DOPA dokáže potláčať prejavy Parkinsonovej choroby znamenal veľký prielom v liečbe, a lekár Arvid Carlsson zaň získal v roku 2000 Nobelovu cenu za medicínu. Zo začiatku však bolo problematické dávkovanie a vyskytovali sa nežiaduce účinky. L-DOPA je totiž v organizme pomerne rýchlo metabolizovaná enzýmom COMT (catechol-*O*-methyltransferase) – ktorý metyluje jednu z fenolických OH skupín a tak dochádza k dezaktivácii L-DOPA.



Výhoda enzýmových reakcií spočíva v tom, že enzýmová špecificita zabezpečí selektivitu reakcie. Pri tradičnej syntéze však toto môže byť problém.

a) **3-OMD** môže byť teoreticky metylované na troch pozíciách: fenolickom –OH, aminoskupine a karboxylovej skupine. Hodnoty pKa jednotlivých funkčných skupín máte uvedené na obrázku. Navrhnite pH hodnotu, pri ktorej dôjde k metylácii fenolickej hydroxylovej skupiny v reakčnej zmesi metanol/metyljodid.

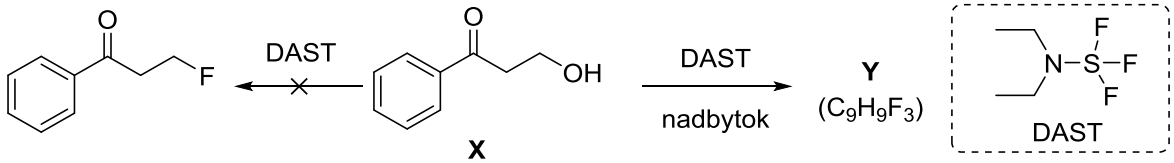
Objav inhibítorov enzýmu COMT v 90-tych rokoch umožnil bezpečnejšiu terapiu Parkinsonovej choroby – inhibítory sa podávajú súčasne s L-DOPA, čím sa tlmia nežiaduce účinky. Jedným z inhíbítorov COMT je tolkapón.



b) Doplňte medziprodukty **A**-**E** pri syntéze tolkapónu.

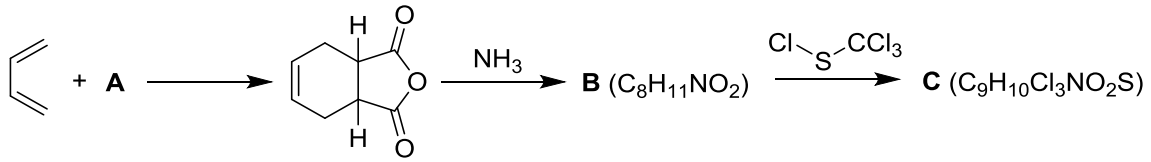
Úloha 2 (3,4 b; 17 pb)

Príprava fluórovaných organických zlúčenín je dôležitou úlohou modernej organickej syntézy. 2-a) Navrhnite syntézu 3-fluór-1-(trifluórmetyl)benzénu z toluénu, ak máte k dispozícii nasledovné reagenty: $NaBF_4$, SbF_3, Fe, HNO_3, HCl, H_2SO_4, Cl_2, $SbCl_5$ a $NaNO_2$. 2-b) Pri fluorácii zlúčeniny **X** reagentom DAST (Et_2NSF_3) nedošlo k tvorbe očakávaného monofluórderivátu, ale namiesto toho vznikla látka **Y**, ktorá neobsahuje žiaden kyslík. Navrhnite štruktúru látky **Y**.



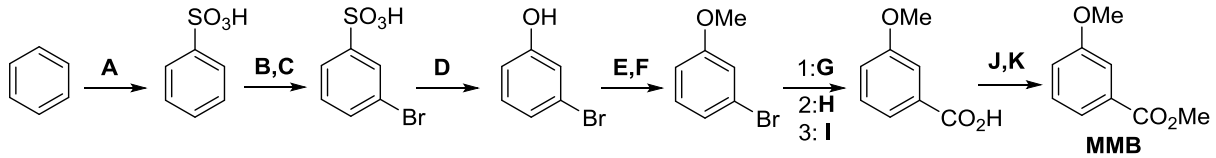
Úloha 3 (1,8 b; 9 pb)

Captan je fungicíd na ochranu ovocia, zeleniny a okrasných rastlín pred škodlivými hubami. Jeho výroba začína Dielsovou-Alderovou reakciou, kde jedným z reagentov je buta-1,3-dién. Doplňte chýbajúce medziprodukty **A**-**C** v syntéze Captanu.



Úloha 4 (3,6 b; 18 pb)

Metyl ester kyseliny 3-metoxybenzoovej (**MMB**) je východiskovou surovinou pre syntézu niektorých tetracyklínových antibiotík. **MMB** možno získať z benzénu nasledujúcim sledom reakcií.

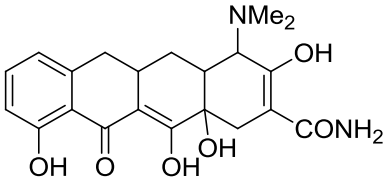


a) Doplňte reagenty **A-K**, ktoré sú potrebné na jeho syntézu z benzénu.

b) Posledný krok syntézy neprebehol na 100 %. Po reakcii ste dostali zmes východiskovej látky (kyseliny 3-metoxybenzoovej) a produktu **MMB**. Navrhnite ako by ste od seba oddelili tieto dve zložky.

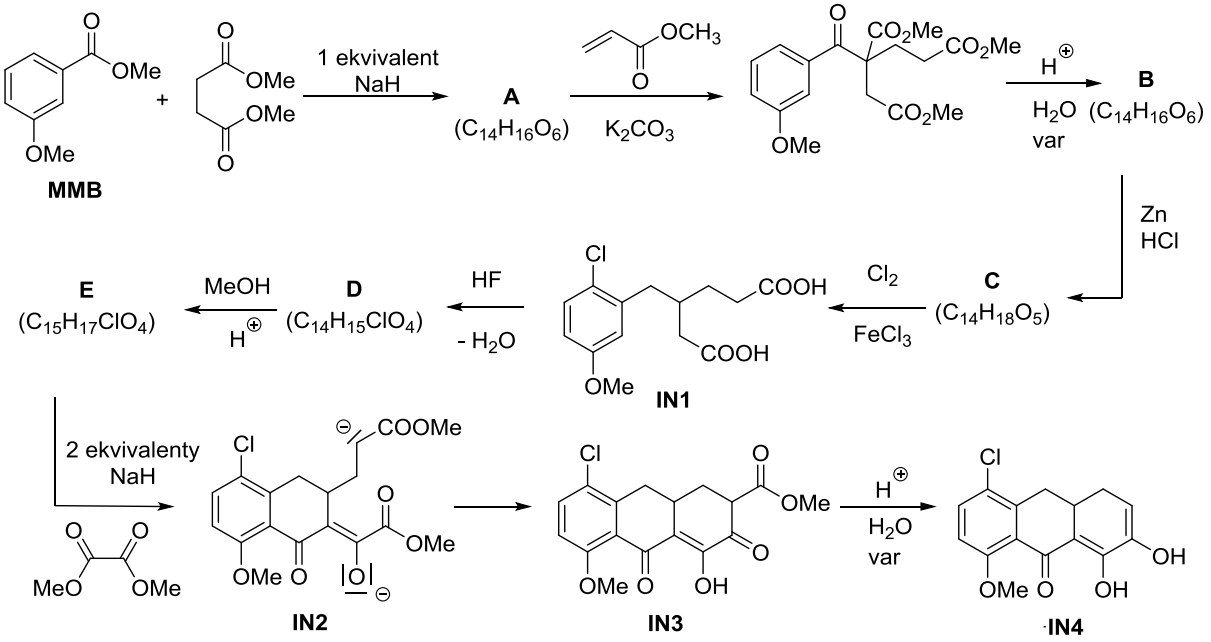
Úloha 5 (3,4 b; 17 pb)

Tetracyklíny predstavujú jednu z najdôležitejších skupín antibiotík. Ich výroba začala v 50-tych rokoch a vďaka nízkej cene boli často používané v rozvojových krajinách. Ich nasadenie pomohlo znížiť úmrtnosť na choleru z 50 % na menej než 5 %. U nás sú tetracyklíny známe hlavne vďaka „tetracyklínovým zubom“ – zdeformovanému a sfarbenému chrupu u ľudí, ktorým boli tieto antibiotiká podávané, keď boli deti. Za tento efekt je zodpovedná ich schopnosť tvoriť silný komplex s vápnikom.



SC

Prvým tetracyklínom získaným totálnou syntézou bol sancyklín (**SC**), ktorý bol v roku 1962 syntetizovaný R. B. Woodwardom. V tejto úlohe sa pozrieme na časť tejto totálnej syntézy, ktorá vychádza z metyl 3-metoxybenzoátu (**MMB**).



5-a) Doplňte intermediáty **A**-**E**.

5-b) Intermediát **IN4** komplexuje veľmi silno ióny dvojmocného vápnika, tak isto ako finálny sancyklín **SC**. Nakreslite štruktúru komplexu Ca^{2+} s jednou molekulou **IN4**.

5-c) V štruktúre sancyklínu nie je chlór, my ho však napriek tomu do molekuly zavádzame. Slúži vlastne ako chrániaca skupina, pretože cyklizácia **IN1** s HF by inak prebiehala neselektívne. Nakreslite dva produkty, ktoré by ste dostali pri cyklizácii s HF, pokiaľ by v molekule **IN1** bol chlór nahradený vodíkom.

5-d) Kondenzácia **F** s dietyloxalátom v zásaditom prostredí poskytuje dianión **IN2**, ktorý následne samovoľne cyklizuje a po spracovaní dáva produkt **IN3**. Chemik Robert sa však pomýlil – pridal hydrid sodný k **F**, zabudol však pridať dietyloxalát. Robert získal nežiaduci produkt **X** so sumárnym vzorcom $C_{14}H_{13}ClO_3$ (po spracovaní vodou). Navrhnite štruktúru látky **X**.

Úloha 6 (2,4 b; 12 pb)

Pri reakcii trifluórmetylbenzénu so zmesou kyseliny dusičnej a sírovej vznikajú tri produkty **A**-**C**. Hmotnostná spektroskopia ukázala, že všetky tri zlúčeniny majú rovnaký molekulový ión *m*/*z* 191,02. Pričom zlúčeniny **A** vzniklo 6%, **B** 91% a **C** 3%. Zlúčeniny **A**-**C** majú nasledujúce ^{1}H NMR spektrá:

A - δ^H: 7,89 (d, 1H); 7,85 (m, 2H); 7,75 (d, 1H) ppm.

B - δ^H: 8,50 (s, 1H); 8,48 (d, 1H); 7,98 (dd, 1H); 7,77 (d, 1H) ppm.

C - δ^H: 8,37 (d, 2H); 7,87 (d, 2H) ppm.

Určte štruktúry zlúčenín **A**-**C** a priraďte NMR signály.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

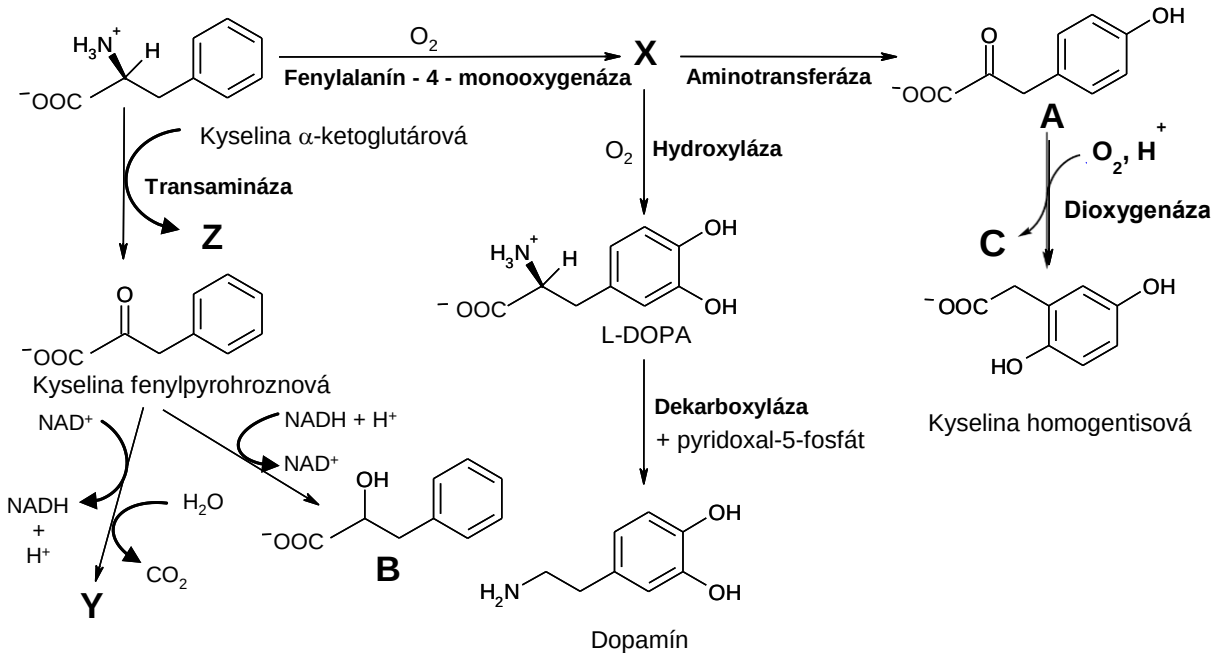
Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 40 min

ÚLOHA 1 (6 b)

Fenylketonúria je dedičná metabolická porucha, ktorá je charakterizovaná neschopnosťou organizmu využiť esenciálnu aminokyselinu fenylalanín, ktorý sa následne hromadí v krvi. Súčasne viazne syntéza aminokyseliny **X**.

a) Nakreslite štruktúru a pomenujte **X** pomocou reakcií uvedených v schéme predstavujúcej skrátenú metabolickú dráhu premien fenylalanínu.



Aminokyselina **X** je nutná na tvorbu pigmentov, hormónov kôry nadobličiek, hormónov štítnej žľazy a iných biologicky významných molekúl. Pri fenylketonúrii sa fenylalanín transamináciou premieňa na kyselinu fenylpyrohroznovú. Pri tejto reakcii je potrebná prítomnosť kyseliny α-ketoglutárovej, ktorá sa transaminačnou reakciou premení na aminokyselinu **Z**.

b) Pomenujte aminokyselinu **Z** a nakreslite jej štruktúrny vzorec.

Oxidačnou dekarboxyláciou alebo redukciou kyseliny fenylpyrohroznovej môžu vzniknúť dva produkty **Y** a **B** uvedené na schéme.

c) Pomenujte produkt redukcie kyseliny fenylpyrohroznovej **B**. Nakreslite štruktúru a pomenujte **Y**.

U zdravého človeka pokračuje premena aminokyseliny **X** aminotransferázovou reakciou na produkt **A**, ktorý sa následne mení na kyselinu homogentisovú. Reakcia vzniku kyseliny homogentisovej je katalyzovaná dioxygenázou, ktorá oxiduje molekulu **A** molekulovým kyslíkom a súčasne dochádza k odštiepeniu malej molekuly **C**.

d) Pomenujte **A**, napíšte chemický názov kyseliny homogentisovej. Vysvetlite rozdiel medzi aktivitou monooxygenázy a dioxygenázy. Určite **C**.

ÚLOHA 2 (2 b)

Počas archeologických vykopávok v Egypte bol z biologického materiálu izolovaný nižšie uvedený oligopeptidový reťazec:

„Cys-His-Glu-Met-Ile-Ser-Thr-Arg-Tyr-Ile-Ser-Gly-Arg-Glu-Ala-Thr“

a) Určite jeho molárnu hmotnosť s presnosťou na celé čísla.
Povolená tolerancia (+/-) 5 g/mol.

Prepisom sekvencie z trojpísmenového na jednopísmenový spôsob zápisu sa objavil zaujímavý odkaz.

b) Rozlúštite ho.

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, PhD., 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 2016