

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Celoštátne kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov Doba riešenia 70 minút
--

Úloha 1 (18 bodov)

Možná existencia mangánu bola prvýkrát zmienená v roku 1740, keď nemecký chemik Johann Heinrich Pott predložil hypotézu, že minerál pyroluzit (oxid manganičitý), obsahuje nový kovový prvok zemskej kôry. Dovtedy sa predpokladalo, že pyroluzit je zlúčeninou železa. Zmiešaný oxid železa a mangánu sa používa na prípravu tzv. ferrimagnetických keramických materiálov, t. j. takých, ktoré sa dajú zmagnetizovať externým magnetickým poľom. Ak namiesto mangánu použijeme napr. bárium, môžeme taký zmiešaný oxid zmagnetizovať permanentne, čo sa využíva pri príprave magnetiek na chladničky. Magnetka zobrazujúca jaskynnú maľbu, kde sa ako zložka čierneho farbiva použil minerál pyroluzit, je na obrázku 1.



Obrázok 1.
Chladnička
s magnetkou, ktorá
zobrazuje nástennú
maľbu „Kone“
z jaskýň Lascaux.

Zdroj: <https://www.redbubble.com/i/magnet/Lascaux-Horses-by-WWestmoreland/32135640>. TBCTK.

Zahrievaním pyroluzitu nad teplotu 1000 °C vzniká minerál hausmannit, ktorý nesie meno po nemeckom mineralógovi Johannovi Friedrichovi Ludwigovi Hausmannovi (1782–1859), ktorý pôsobil na Univerzite v Göttingene.

1. Elementárnou analýzou sa zistilo, že hausmannit obsahuje 28,0 hm. % kyslíka. Určte empirický vzorec hausmannitu. Svoje riešenie podložte výpočtom.
2. V stavovom tvare napíšte reakciu tvorby hausmannitu z pyroluzitu.
3. Určte oxidačné čísla jednotlivých atómov mangánu v hausmannite, ak viete, že pri jeho tvorbe z pyroluzitu sa každý atóm mangánu redukuje. Zdôvodnite.
4. S akou presnosťou (v hm. %) musíme vedieť pri elementárnej analýze určiť obsah kyslíka v hausmannite, aby sme vedeli s istotou povedať, že ide o zlúčeninu mangánu a nie o analogickú zlúčeninu železa? Svoje riešenie podložte výpočtom.

Jeden z ferrimagnetických materiálov, ktorý sa používa v praxi napr. pri výrobe antén pre AM rádiá, sa pripravuje z hausmannitu, hrdze (oxid železitý) a oxidu zinočnatého miešaním pri vysokej teplote. Výsledný materiál má štruktúru podobnú magnetitu, avšak vo vzorcovej jednotke je jeden atóm železa v oxidačnom čísle II nahradený atómom mangánu alebo atómom zinku. Magnetit je minerál s rovnakým empirickým vzorcom ako hausmannit, ale namiesto mangánu v ňom figuruje železo.

5. Elementárnou analýzou sa zistilo, že tento ferrimagnetický materiál obsahuje 27,13 hm. % kyslíka. Určte jeho empirický vzorec a riešenie podložte výpočtom.
6. Určte oxidačné číslo železa v tomto materiáli. Zdôvodnite.
7. V stavovom tvare napíšte reakciu tvorby tohto materiálu.

Ďalším príkladom z praxe, kde mangán a železo „spolupracujú ruka v ruke“ je manganometrické stanovenie železa(II) a železa(III) vedľa seba. Pri tomto stanovení sa najprv priamou titráciou stanoví množstvo železnatých katiónov vo vzorke a v druhom kroku sa stanovuje množstvo železitých katiónov. Zjednodušený postup pre obe stanovenia je nasledovný:

Zásobný roztok sa pripravil zriedením 20,00 cm³ vzorky do 500,0 cm³ odmernej banky. Na stanovenie železa(II) zo zásobného roztoku vzorky odpipetujeme presne 20 cm³ roztoku do titračnej banky. Následne pridáme približne 2 cm³ Reinhardtovho-Zimmermanovho roztoku. Titrujeme štandardným roztokom manganistanu draselného

s koncentráciou $0,02018 \text{ mol dm}^{-3}$ do prvého ružového sfarbenia. Na stanovenie železa(III) odpipetujeme zo zásobného roztoku presne 25 cm^3 do titračnej banky, pridáme 10 cm^3 zriedenej kyseliny chlorovodíkovej (1:1) a roztok zahrejeme do varu. K tomuto roztoku za horúca prikvapávame roztok chloridu cínatého až do odfarbenia roztoku. Následne pridáme ešte 2 kvapky navyše. Tento roztok kvantitatívne preniesieme do 800 cm^3 kadičky a zriedime vodou na objem 400 cm^3 . Roztok necháme vychladnúť a následne naraz a za intenzívneho miešania pridáme 5 cm^3 roztoku chloridu ortuťnatého. Vznikne slabý biely zákal. Potom po pár minútach pridáme 10 cm^3 Reinhardtovho-Zimmermanovho roztoku a titrujeme štandardným roztokom manganistanu draselného. Bod ekvivalencie indikuje slabé bledo-ružové sfarbenie trvajúce aspoň 15 sekúnd. Reinhardtov-Zimmermanov (R-Z) roztok obsahuje kyselinu sírovú, kyselinu trihydrogenfosforečnú a síran mangánatý.

8. V stavovom tvare napíšte reakciu stanovenia železnatých katiónov.
9. Napíšte v stavovom tvare reakcie stanovenia železitých katiónov.
10. Vypočítajte obsah železnatých a železitých katiónov vo vzorke a vyjadrite ich ako hmotnosti ich zodpovedajúcich oxidov, ak priemerná spotreba štandardného roztoku manganistanu draselného v prvom stanovení bola $8,37 \text{ cm}^3$ a pri druhom stanovení bola $17,18 \text{ cm}^3$.
11. Aké sú úlohy jednotlivých zložiek R-Z roztoku? Napíšte aj reakciu, ktorej jedna z nich zabraňuje.

Na štandardizáciu roztoku manganistanu draselného sa okrem dihydrátu kyseliny šťaveľovej používal aj oxid arzenitý. Postup štandardizácie bol nasledovný: Do Erlenmeyerovej banky sa navážilo presné množstvo suchého oxidu arzenitého, ku ktorému sa pridalo približne 20 cm^3 jednomolárneho roztoku hydroxidu draselného, aby sa všetok oxid rozpustil. Roztok sa zriedil 150 cm^3 destilovanej vody a pridalo sa 10 cm^3 koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Na záver sa prikvapli 2–4 kvapky tisícimolárneho roztoku jodičnanu draselného (katalyzátor). Titruje sa do bledoružového sfarbenia.

12. Napíšte dve reakcie opisujúce štandardizáciu manganistanu draselného podľa opísaného postupu.

Pomôcky: $A(\text{O}) = 15,9994 \text{ g mol}^{-1}$, $A(\text{Mn}) = 54,9380 \text{ g mol}^{-1}$, $A(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$,
 $A(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g mol}^{-1}$.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov, doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (5 bodov)

- 1.1** Zvýšením tlaku o 10^7 Pa klesne bod topenia ľadu o $0,744$ °C. Pri normálnom tlaku sa ľad topí pri teplote 0 °C. Hustota ľadu je $0,917$ g cm⁻³, hustota vody je $0,9998$ g cm⁻³. Vypočítajte molárnu entalpiu topenia ľadu $\Delta_{\text{fus}}H$ za predpokladu, že hustota ľadu aj vody sa v danom rozsahu teplôt a tlakov nemenia. Molárna hmotnosť vody je $18,016$ g mol⁻¹.
- 1.2** Pri akej teplote budú mať rovnaký tlak nasýtené pary vody a kyseliny octovej? Normálna teplota varu vody je 100 °C a kyseliny octovej 118 °C. Hodnota výparnej entalpie vody v rozmedzí 50 až 100 °C je 42 kJ mol⁻¹, kyseliny octovej je 25 kJ mol⁻¹.

Úloha 2 (6 bodov)

(Aktivitné koeficienty považujte za rovné 1.)

- 2.1** Pri teplote 25 °C má elektromotorické napätie galvanického článku
(Pt)H₂(g, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa) | HCl(aq, $c = ?$) | AgCl(s) | Ag(s) hodnotu $E = 0,493$ V.
Štandardný potenciál argentochloridovej elektródy pri 25 °C $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Cl}^-) = 0,222$ V. Aké je pH roztoku HCl?
- 2.2** Vypočítajte disociačnú konštantu kyseliny benzoovej s koncentráciou $0,0992$ mol dm⁻³, keď elektromotorické napätie galvanického článku
Hg(l) | Hg₂Cl₂(s) | KCl(nas) || chinhydrón($a_{\text{H}^+} = ?$) | Pt(s) má hodnotu $0,3346$ V.
 $E_{\text{SKE}} = 0,242$ V, $E^\circ(\text{Ch}/\text{HCh}) = 0,6992$ V. (Chinhydrónová elektróda je vložená do roztoku kyseliny benzoovej.)
- 2.3** Aké je elektromotorické napätie galvanického článku
(Pt) H₂(g, $p = 101,325$ kPa) | HCl(aq, $c = 0,1$ mol dm⁻³) | AgCl(s) | Ag(s)
pri 25 °C, keď pri tejto teplote $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799$ V a $K_s(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$?

Úloha 3 (6 bodov)

3.1 Pri reakcii druhého poriadku sú východiskové koncentrácie $c_{0A} = c_{0B} = 0,01$ mol dm⁻³ a koncentrácia produktov nulová. V priebehu 20 minút zreagovalo 40 % látky A. Vypočítajte:

a) rýchlostnú konštantu reakcie a polčas premeny.

b) dobu, za akú zreaguje tiež 40 % látky A pri východiskovej koncentrácii obidvoch látok 0,1 mol dm⁻³, ako aj polčas premeny.

3.2 Rýchlostná konštanta reakcie 2. poriadku hydrolýzy etylesteru kyseliny octovej (A) vo vodnom roztoku hydroxidu sodného (B) má hodnotu 0,11 dm³ mol⁻¹ s⁻¹. Aká je koncentrácia esteru po 10 minútach priebehu reakcie, ak sa octan etylový pridal k NaOH tak, že $c_{0A} = 0,10$ mol dm⁻³, $c_{0B} = 0,05$ mol dm⁻³.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

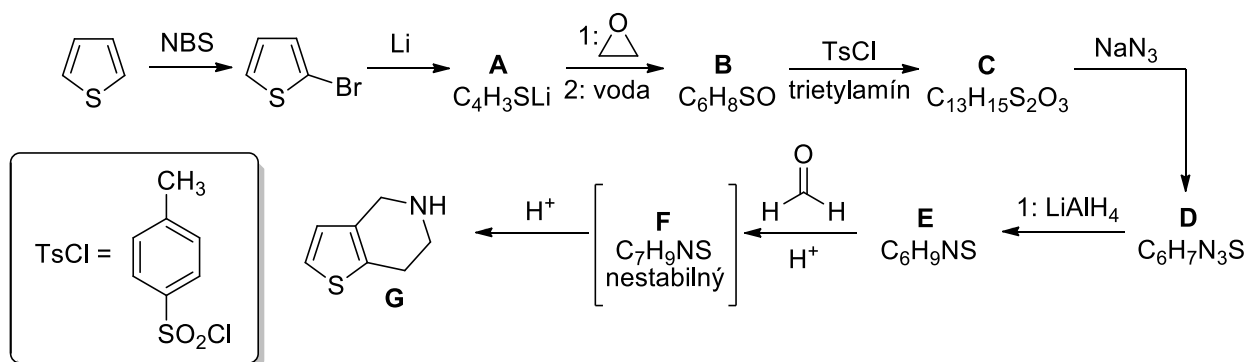
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Celoštátne kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

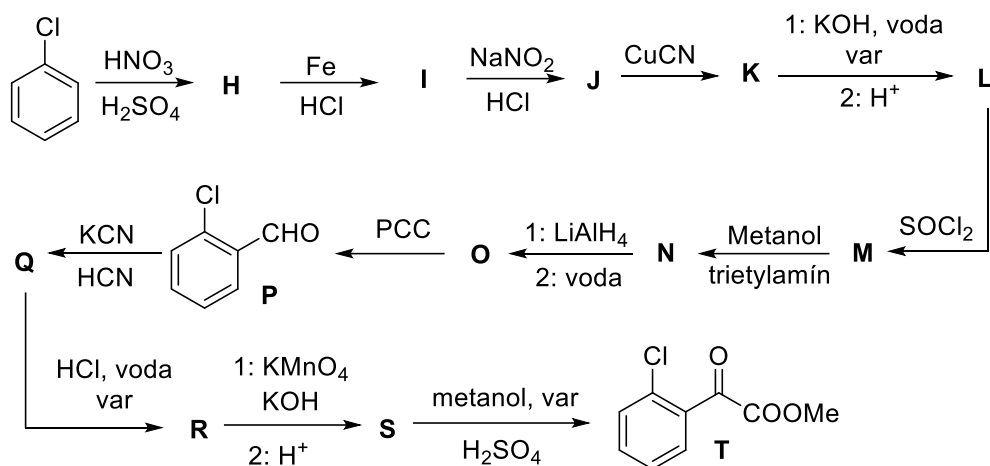
Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: 60 minút

Úloha 1 (8,0 bodov, 40 pb)

Klopidogrel je liečivo, ktoré má antiagregačný účinok. Bráni krvným doštičkám zhlukovať sa, a tak limituje riziko tvorby krvných zrazenín. Používa sa vtedy, ak by krvné zrazeniny mohli mať fatálne následky – infarkt, mŕtvica. V tejto úlohe sa pozrieme na jeho syntézu.



- a) Doplňte medziprodukty **A** – **F**. Intermediát **F** je nestabilná zlúčenina, ktorá v kyslom prostredí podlieha reakcii podobnej Friedelovej-Craftsovej alkylácii za vzniku produktu **G**.
- b) Akú reaktivitu tiofenu v porovnaní s benzénom v elektrofilnej aromatickej substitúcii by ste očakávali na základe štruktúry z úlohy b) (vyberte jednu z možností)?:
I – tiofén je reaktívnejší než benzén; II – tiofén je približne rovnako reaktívny ako benzén; III – tiofén je menej reaktívny než benzén.

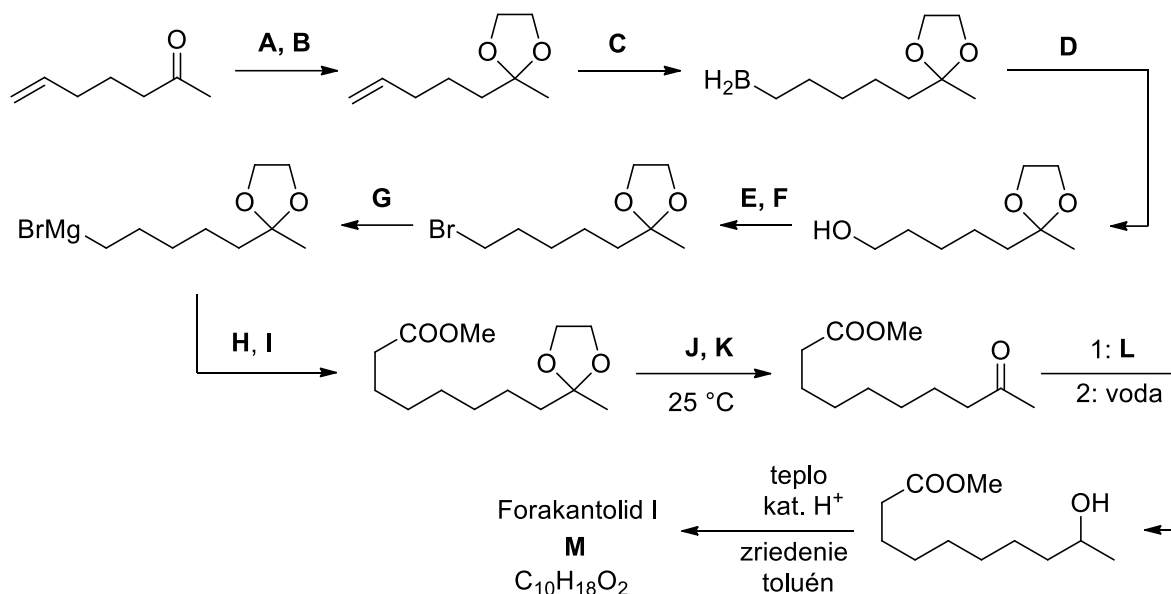


c) Doplňte medziprodukty **H** – **S**. Pri prvom kroku syntézy vzniká zmes izomérov **H**, pri nasledovnom kroku sa použil len *orto*-izomér.

d) Klopido-rel (**U**) vzniká reakciou intermediátov **G** a **T** v prítomnosti NaBH_3CN pri približne neutrálnom pH. Látka **U** má sumárny vzorec $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NCISO}_2$. Aká je štruktúra látky **U**?

Úloha 2 (4,0 bodov, 20 pb)

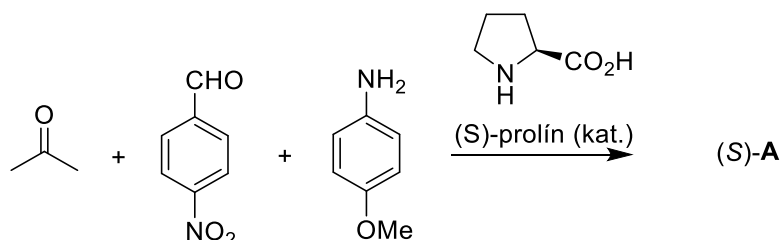
Jednoduché cyklické molekuly sa v úlohách chemickej olympiády vyskytujú bežne. Často sa môžete stretnúť aj s kondenzovanými cyklickými zlúčeninami (viac kruhov zdieľajúcich niektoré väzby – napríklad naftalén). V tomto ročníku ste sa stretli už aj so spirocyklickými zlúčeninami. V rámci tejto úlohy sa pozrieme na ďalšiu zvláštnosť v tejto oblasti – zlúčeniny s tzv. strednými kruhmi. Cyklické zlúčeniny totiž možno rozdeliť na látky s malými kruhmi – o veľkosti kruhu 3 – 4 atómy; bežné cyklické zlúčeniny 5 – 7 atómov v kruhu; látky so strednými kruhmi 8 – 13 atómov; a látky s veľkými kruhmi – viac ako 13 atómov v kruhu. Z tejto množiny látok je syntéza látok so strednými kruhmi asi najťažšia. Prečo? Tak ako sú malé kruhy destabilizované tým, že nedodržia ideálny uhol C-C-C pre sp^3 hybridizované uhlíky, tak u stredných kruhov si protiahle strany cyklu „zavadzajú“ (stérická repulzia) – sú k sebe tlačené práve sp^3 hybridizovanými uhlíkmi, ktoré sa snažia dosiahnuť ideálny uhol (cca 109°). Napriek často ťažkej príprave sa zlúčeniny so strednými kruhmi používajú ako zložky parfémov, vyskytujú sa ako prírodné látky, alebo využívajú ako intermediáty pri syntéze:



- a) Forakantolid I (**M**) je látka, ktorá je obsiahnutá v obrannom sekréte jedného z austrálskych tesárikov. Doplňte reagenty **A – L** pri jej syntéze.
- b) Látka **M** je v poslednom kroku pripravená reakciou v toluénovom roztoku vo veľkom zriedení za kontinuálneho odstraňovania metanolu. Aká je štruktúra látky **M**?
- c) V prípade, že by sa príprava **M** v poslednom kroku neurobila za vysokého zriedenia, ale pri bežnej koncentrácii, ako hlavný produkt by sa neizoloval Forakantolid I (**M**), ale vysokomolekulárna gumovitá látka. Navrhňte jej štruktúru.

Úloha 3 (2,0 bodu, 10 pb)

Jedna z prelomových prác nositeľa Nobelovej ceny z roku 2021 Benjamina Lista pojednáva o prolínom katalyzovanej reakcii medzi acetónom (**A**), 4-nitrobenzaldehydom (**B**), a 4-metoxyanilínom (**C**). Touto reakciou vzniká chirálna zlúčenina **D** s (*S*)-konfiguráciou na stereogénnom centre.

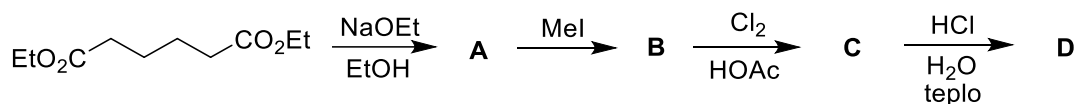


- a) Nakreslite štruktúru zlúčeniny **A**, vrátane vyznačenia konfigurácie jej stereogénneho centra. Pomenujte zlúčeninu **A** systematickým názvom.
- b) Prolín v priebehu reakcie vytvára s jednou z látok prechodne vznikajúci intermediát **I1**. Zlúčenina **I1** potom reaguje s intermediátom **I2**, ktorý vznikol z ďalších 2 východiskových zlúčenín. Nakreslite štruktúry intermediátov **I1** a **I2**.

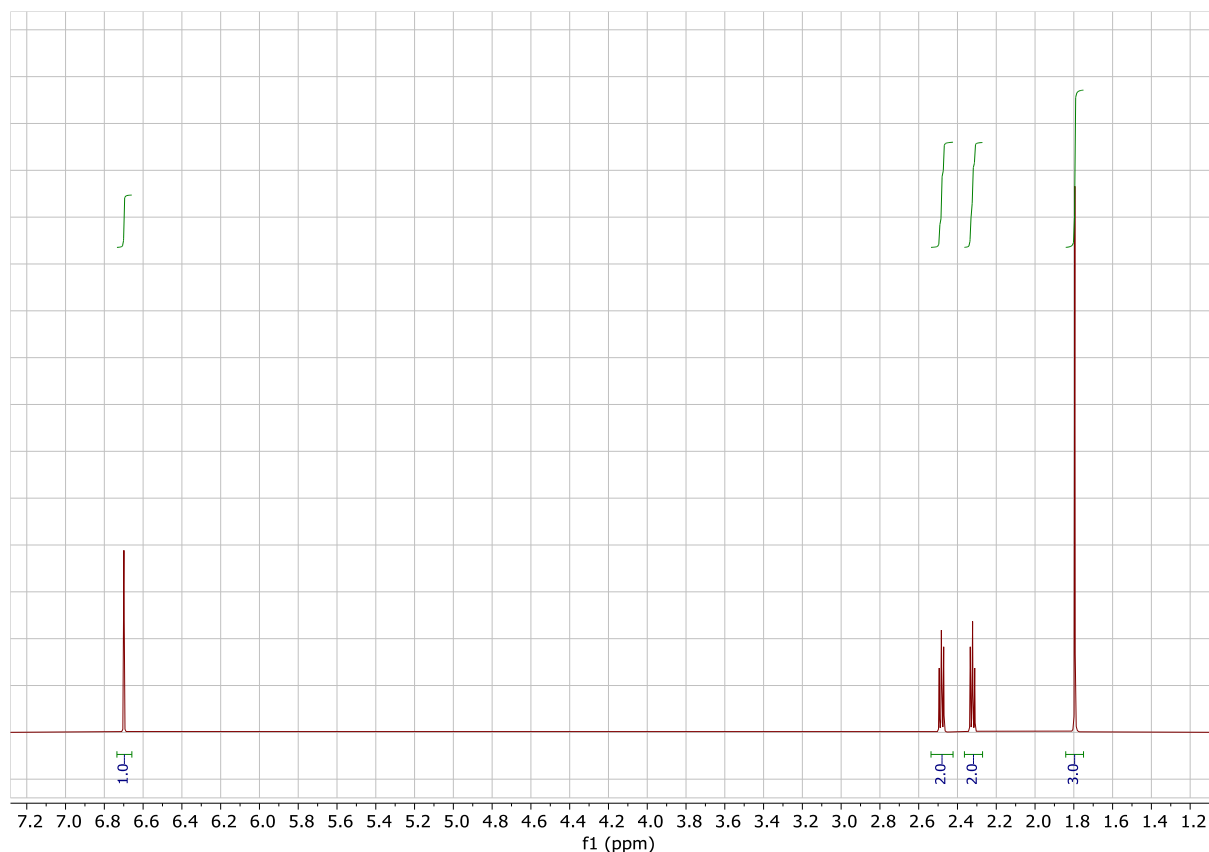
- c) V roku 2021 získal spolu s Benjaminom Listom Nobelovu cenu aj ďalší priekopník asymetrickej organokatalýzy David MacMillan. Vyvinul veľmi účinné organokatalyzátory, dnes známe ako MacMillanove katalyzátory. Jedným z nich je aj katalyzátor **K1**, ktorého systematický názov je (S)-5-benzyl-2,2,3-trimetylimidazolidin-4-ón. Nakreslite štruktúrny vzorec katalyzátora **K1** vrátane vyznačenia konfigurácie na stereogénnom uhlíku.

Úloha 4 (3,0 body, 15 pb)

Corylón (**D**) je zlúčenina používaná v potravinárskom priemysle ako dochucovadlo (korenisto – kávovo – karamelová aróma). Príprava Corylónu začína z dietyl hexán-1,6-dioátu. Doplňte chýbajúce produkty v syntéze a určte štruktúru corylonu, keď viete, že v ^1H NMR spektre (vyobrazené nižšie) má signály σ^{H} : 6,70 (s, 1H), 2,48 (t, 2H), 2,32 (t, 2H), 1,79 (s, 3H) ppm a v IČ spektre má tri intenzívne pásy pri 3328, 1702 a 1655 cm^{-1} . Priradte signály ^1H NMR a IČ spektra.



^1H NMR spektrum Corylónu (**D**):



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

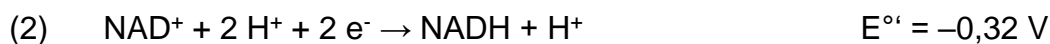
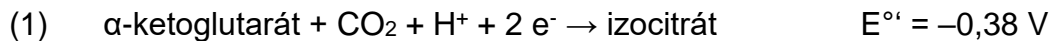
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – šk. rok 2021/22
Celoštátne kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: 40 minút
--

Úloha 1 (5 bodov)

Izocitrátdehydrogenáza (*IDH*) je enzým zapojený do Krebsovho cyklu, ktorý vyžaduje na svoju aktivitu ako kofaktor dvojmočný kation Mg^{2+} alebo Mn^{2+} . *IDH* je alostericky aktivovaná väzbou ADP a NAD^+ a alostericky inhibovaná väzbou ATP a NADH. Pre reakciu katalyzovanú *IDH* poznáme nasledujúce údaje:



1. Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie katalyzovanej *IDH* pri teplote 25 °C a pH 7.
2. Nakreslite štruktúrne vzorce kyseliny izocitrónovej a kyseliny α -ketoglutárovej v plne ionizovanom tvare.
3. Opíšte význam alosterickej aktivácie/inhibície *IDH* prostredníctvom ADP a NAD^+ , resp. ATP a NADH z hľadiska energetickej bilancie v bunke. Vysvetlite, prečo je reakcia katalyzovaná *IDH* vhodná na metabolickú reguláciu pomocou ADP/ATP a $NAD^+/NADH$.

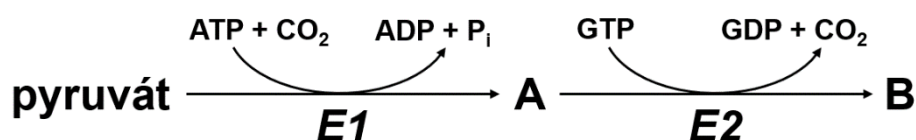
Pyruvát ako finálny produkt glykolýzy môže z cytosolu prejsť do mitochondrií, kde jeho premenu na látku **X** katalyzuje multienzymový komplex. Látka **X** následne vstupuje do Krebsovho cyklu, v ktorom reaguje s látkou **Y**.

4. Napíšte názov látky **X** a **Y**.
5. Predstavte si, že v mitochondrii je prítomná rádioaktívne neznačená látka **Y** a do mitochondrie vstúpi pyruvát značený ^{14}C na:
 - a) α -uhlíku
 - b) β -uhlíku

Pre oba prípady a) a b) nakreslite štruktúrny vzorec látky **Y**, v ktorom vyznačte atóm/atómy uhlíka, ktoré môže/môžu byť značené ^{14}C po jednej obrátke Krebsovho cyklu. Ak existuje viacero možností, zdôvodnite ich existenciu.

Úloha 2 (3 body)

Pyruvát je východiskovou látkou aj pri glukoneogéze. Na obrázku 1 je uvedená schéma jeho dvojkrokovej premeny, ktorú katalyzujú enzýmy *E1* a *E2* schopné využiť Mn^{2+} ióny ako kofaktory.



Obrázok 1: Schéma reakcií, ktoré sú súčasťou glukoneogézy.

1. Napíšte názvy látok **A**, **B** a enzýmov **E1**, **E2** zo schémy na obrázku 1.
2. Uveďte názov vitamínu, ktorý je koenzýmom enzýmu **E1**.
3. Hodnota ΔG° premeny pyruvátu na látku **B** v rámci glukoneogézy je $+0,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pokiaľ by táto premena prebiehala obrátením príslušnej reakcie glykolýzy, hodnota ΔG° by bola $+31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vysvetlite, prečo je premena pyruvátu na látku **B** v rámci glukoneogézy energeticky výhodnejšia.
4. Hodnota ΔG° pre „obrátenú glykolýzu“ je $+84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pri hydrolýze γ -fosfátu z 1 mólu nukleotidov sa za štandardných podmienok uvoľní energia $30,5 \text{ kJ}$. Vypočítajte hodnotu ΔG° pre celkovú reakciu glukoneogézy.

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

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2022