

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

56. ročník, školský rok 2019/20

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády sú úlohy z anorganickej a analytickej chémie venované raketovým palivám. V každom kole budú hlavnou témou anorganické zlúčeniny, ktorých reakcie sa používajú ako zdroj energie pre pohon rakiet. Venovať sa budeme prvkom prvej, druhej a tretej periódy. Pre úspešné vyriešenie úloh bude potrebná znalosť základných fyzikálnych vlastností týchto prvkov, ich reaktivity, vlastností a reaktivity ich anorganických zlúčenín, ich identifikácia, určovania tvaru molekúl pomocou teórie VSEPR a základov termochémie (výpočet reakčnej entalpie pomocou tvornej a spaľovacej entalpie). Taktiež je potrebná znalosť klasických laboratórnych výpočtov (výpočet návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, využitie reaktantu a nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny). Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách.

Odporúčaná literatúra

- (1) *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkočiová, B. Papánková, D. Valigura, STU Bratislava, 1999.
- (2) *Anorganická chémia*, J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava, 2016.
- (3) *Anorganická chémia 2*, G. Ondrejovič, R. Boča, E. Jóna, H. Langfelderová, D. Valigura, STU Bratislava, 1995.
- (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 Bratislava, 1990.

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

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

Úloha 1 (18 bodov)



Raketoplán Space Shuttle

Zdroj: https://sk.wikipedia.org/wiki/Raketový_motor_na_tuhé_pohonné_látky

Raketový motor na tuhé pohonné látky je druh raketového motora, ktorého palivo aj okysličovadlo sa nachádza v tuhom stave. Ide o najdlhšie známy druh raketového pohonu, ktorý bol jediným druhom raketového pohonu až do začiatku 20. storočia, kedy sa začali využívať aj raketové motory na tekuté palivá. Pre vesmírne aplikácie sa tuhé pohonné látky v súčasnosti využívajú hlavne v urýchľovacích a pomocných motoroch, ale niekoľko typov rakiet využíva tuhé látky aj ako hlavné pohonné látky. Anorganická zlúčenina A je typickým príkladom tuhého okysličovadla pre raketový pohon. Jej reakciou s prvkom B (tuhým palivom), pri ktorej sa uvoľňuje množstvo tepla, vznikajú zlúčeniny C, D, E a F. Binárne zlúčeniny C a D sú oxidom resp. chloridom prvku B, ktorý patrí do tretej periódy periodickej sústavy prvkov.



(a, b, c, d, e, f sú stechiometrické koeficienty)

1. Zlúčenina C obsahuje 47,1 hm. % kyslíka. Identifikujte túto zlúčeninu, pomenujte ju a napíšte jej vzorec.

2. Zlúčenina D existuje v plynnej fáze vo forme diméru. Identifikujte zlúčeninu D, pomenujte ju a napíšte jej vzorec. Pomocou teórie VSEPR nakreslite tvar dimérnej molekuly.
3. Zlúčenina E je oxid prvku druhej periódy a za normálnych podmienok existuje vo forme dvojatómového plynu. Molekula zlúčeniny E obsahuje jeden nespárený elektrón. Identifikujte túto zlúčeninu, pomenujte ju a napíšte jej vzorec.
4. Zlúčenina A je anorganická soľ. Aj kation, aj anión tejto soli majú tetraédrický tvar a každý z nich obsahuje atómy dvoch prvkov. Zlúčenina A neobsahuje prvok B, ale obsahuje prvok prvej periódy. Identifikujte túto zlúčeninu, pomenujte ju a napíšte jej vzorec.
5. Binárna zlúčenina F je oxid. Identifikujte túto zlúčeninu, pomenujte ju a napíšte jej vzorec.
6. Napíšte rovnicu reakcie (1).
7. Pomocou štandardných molárnych tvorných entalpií ($\Delta_f H^\ominus$) uvedených nižšie vypočítajte štandardnú molárnu reakčnú entalpiu ($\Delta_r H^\ominus$) reakcie (1).
8. Výpočtom ukážte, či sa pri reakcii (1) uvoľní dostatok tepla na to, aby zlúčeniny D a F vznikli za štandardných podmienok v plynnom skupenstve (reakcia (2)). Napíšte rovnicu reakcie (2) a vypočítajte štandardnú molárnu reakčnú entalpiu ($\Delta_r H^\ominus$) tejto reakcie.
9. Vypočítajte, či raketa s hmotnosťou 3,00 t so zmesou 10,0 t paliva B s okysličovadlom A dokáže vyniesť náklad s hmotnosťou 2,00 t na orbitu vo výške 160 km. Pre zjednodušenie výpočtu uvažujte, že potrebná energia sa rovná potenciálnej energii rakety, nákladu a 30,0 % paliva na orbite a získa sa z reakcie (2). Gravitačné zrýchlenie považujte za nezávislé od výšky.

Okysličovadlo A možno pripraviť viacerými spôsobmi. Jedným z nich je neutralizačná reakcia, kde vzniká A ako jediný produkt.

10. Napíšte túto reakciu v stavovom tvare.
11. Vypočítajte, koľko litrov 26,0 % roztoku reaktantu 1 (R1) a 70,0 % roztoku reaktantu 2 (R2) treba na prípravu množstva okysličovadla A vypočítaného

v predchádzajúcej úlohe. Toto sa po reakcii získa následnou kryštalizáciou ochladením roztoku nasýteného pri teplote 65 °C na teplotu 0 °C.

12. Okysličovadlo A sa pri vysokej teplote rozkladá za vzniku štyroch plynných produktov. Napíšte túto reakciu v stavovom tvare.

$\Delta_f H^\ominus(A) = -295,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(C) = -1\,675,7 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\ominus(D(s)) = -704,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(E) = 91,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(F(l)) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\ominus(\text{dimér}(g) \text{ zlúčeniny D}) = -1\,290,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\ominus(F(g)) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\rho(A) = 1,95 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(B) = 2,70 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho(26,0\% \text{ R1}) = 0,904 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho(70,0\% \text{ R2}) =$
 $= 1,664 \text{ g cm}^{-3}$, $s(A, 65 \text{ °C}) = 35,46 \text{ g A} / 100,0 \text{ g roztoku}$, $s(A, 0 \text{ °C}) = 10,74 \text{ g A} /$
 $100,0 \text{ g roztoku}$.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy z fyzikálnej chémie budú v 56. ročníku Chemickej olympiády zamerané na viaczložkové sústavy ideálnych plynov. Budeme študovať ich zloženie a ak ich jednotlivé súčasti budú spolu reagovať, pozrieme sa, kde sa ustáli rovnováha danej reakcie. Niekedy túto sústavu aj vychýlime z rovnováhy a zistíme, kde sa ustáli nová rovnováha. Využijeme aj vzťah pre teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty chemickej reakcie od teploty (van't Hoffovu rovnicu reakčnej izobary).

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://pdf.truni.sk/veda-vyskum?e-kniznica#online>
2. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. 2. vydanie. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 str. ISBN 978-80-568-0017-1. Dostupné na <https://veda.sav.sk/edicia/typi-universitatis-tyrnaviensis>
3. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I., II.* Bratislava : Vydavateľstvo STU 1996.
4. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie: <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura>
5. Úlohy z MCHO na portáli www.icho.sk
<https://www.iuventa.sk/en/Subpages/ICHO/Past-Competition-Problems.alej>

Budeme predpokladať, že všetky plynné látky sa v nami študovaných sústavách správajú stavovo ideálne.

Úloha 1 (4 body)

V jednej banke s objemom 1 liter máme 0,10 mólu dusíka pri teplote 25 °C. V druhej banke s objemom 5 litrov je vodík pri teplote 25 °C pri tlaku 200 kPa. Banky, uzavreté zábrusmi so sklenenými kohútmi prepojíme krátkou hadičkou zanedbateľného objemu, kohúty otvoríme a počkáme na premiešanie plynov a vyrovnanie tlaku. Teplota sa pri zmiešaní plynov nezmenila.

Vypočítajte, na akej hodnote sa v sústave dvoch baniek ustálil tlak.

Vypočítajte mólové a hmotnostné zlomky oboch zložiek plynnej zmesi, jej strednú molárnu hmotnosť a hustotu. (Molárne hmotnosti dusíka a vodíka si nájdite v periodickej tabuľke.)

Keďže v sústave dvoch baniek sa ustálil pomerne vysoký tlak, druhú päťlitrovú banku sme ochladili, aby sa tlak v sústave znížil na 150 kPa. Na akú teplotu sme ochladili druhú banku? (Prvá banka zostala pri teplote 25 °C.)

Úloha 2 (10 bodov)

- Rovnovážna konštanta K_p ($p^\circ = 101325 \text{ Pa}$) pre reakciu $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ má pri 298,15 K hodnotu 0,113. Aký tlak sa ustáli v rovnovážnej sústave, ak východisková zmes obsahovala len N_2O_4 pri tlaku 101325 Pa? Skúste tento tlak zistiť prostredníctvom výpočtu stupňa premeny N_2O_4 a tiež cez výpočet rozsahu reakcie.
- Pri zvýšenej teplote 373,15 K hodnota rovnovážnej konštanty disociácie N_2O_4 vzrástla na 11,02. Táto vyššia hodnota nám hovorí, že ide o endotermickú reakciu. Vypočítajte rovnovážny stupeň premeny N_2O_4 pri tejto zvýšenej teplote, ak aj v tomto prípade východisková sústava obsahovala len N_2O_4 pri tlaku 101325 Pa.
- Vypočítajte hodnotu štandardnej reakčnej entalpie disociácie N_2O_4 , ak predpokladáme, že jej hodnota v intervale od 25 °C do 100 °C nezávisí od teploty.
- Ak chceme pri tejto vyššej teplote udržať stupeň premeny diméru N_2O_4 na hodnote, ktorú sme vypočítali pre teplotu 25 °C, musíme zmeniť v sústave tlak. Musíme ho zvýšiť alebo znížiť? Overte svoj predpoklad výpočtom.

Úloha 3 (3 body)

3.1 Dumasovou metódou sme pri tlaku 101325 Pa stanovili hustotu plynnej vzorky (v termostate pri 72 °C) 4,215 kg m⁻³. Aká je molárna hmotnosť tejto vzorky? Aký je objem Dumasovej banky, ak hmotnosť plynnej vzorky v nej bola 0,4527 g?

3.2 V plynnej sústave prebehla endotermická reakcia, v ktorej je súčet stechiometrických koeficientov kladný ($\sum \nu_i > 0$). Ak v sústave znížime tlak a zvýšime teplotu, rovnováha sa posunie

a) doľava

b) doprava

c) doľava alebo doprava, pretože zvýšenie teploty a zníženie tlaku majú protichodné účinky

3.3 Rovnovážna konštanta $K_c(c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3})$ reakcie $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2 \text{NO}_2(\text{g})$ má pri teplote 373 K hodnotu 0,36. Zistite smer priebehu reakcie k rovnováhe, ak bolo na začiatku v reakčnej zmesi 0,25 mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a 0,25 mol $\text{NO}_2(\text{g})$ v nádobe s objemom 4,0 dm³.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Domáce kolo

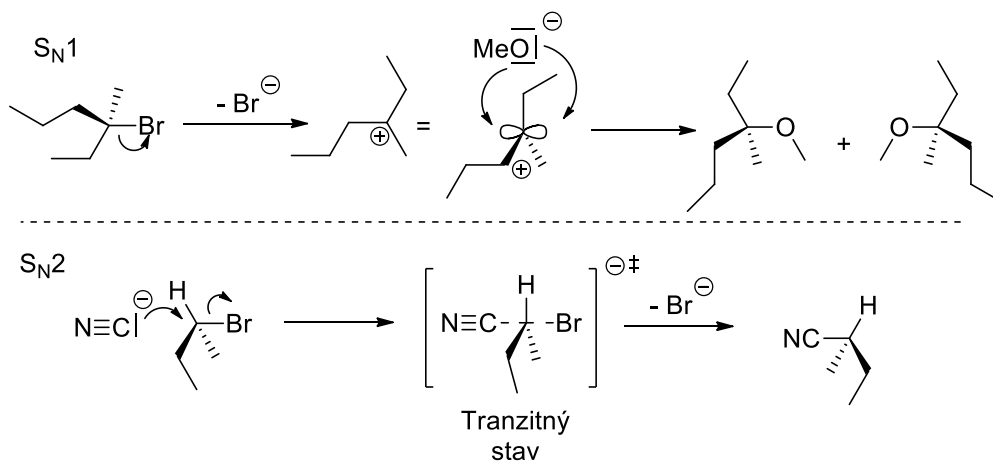
Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov (136 pb x 0,125 = 17 b)

Doba riešenia: neobmedzená

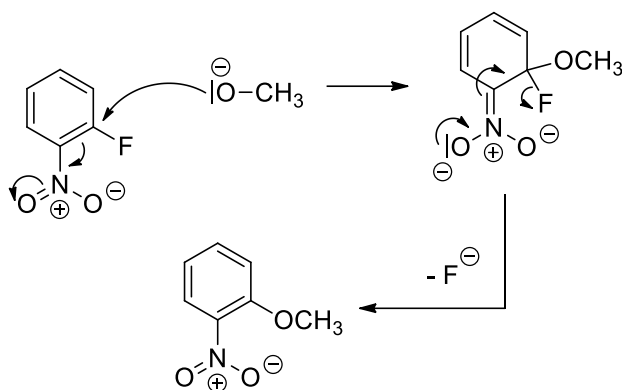
Úvod

V tomto ročníku sa zameriame na typ reakcie, s ktorým ste sa už stretli – nukleofilná substitúcia – ale pozrieme sa naň o trochu podrobnejšie. Nukleofilná substitúcia na nasýtenom uhlíku patrí do štandardného repertoára úloh chemickej olympiády – napríklad tvorba éterov reakciou alkoholátu a nasýteného halogénderivátu (alkylácia alkoholov – Williamsonova syntéza éterov). Táto reakcia však môže prebiehať dvoma rôznymi mechanizmami: S_N1 (monomolekulový) a S_N2 (bimolekulový). V prvom prípade dochádza najprv k odštiepeniu odstupujúcej skupiny a tvorbe intermediátu – karbokatiónu. Ten je až v druhom kroku zachytený nukleofilom. V druhom prípade nukleofil pristupuje zo strany oproti odstupujúcej skupine a k odštiepeniu odstupujúcej skupiny a tvorbe novej väzby dochádza v jednom kroku bez tvorby intermediátu. Z mechanizmu reakcie vyplýva, že v prvom prípade (S_N1) dochádza k strate stereochemickej informácie, ktorú pred tým niesol uhlík, na ktorom prebieha substitúcia – keďže ako intermediát vystupuje planárny karbokatión. Nukleofil môže pristúpiť ku katiónu z oboch strán, a tak vzniká racemická zmes produktov. V druhom prípade (S_N2) dochádza k inverzii konfigurácie na uhlíku, kde prebieha substitúcia, pretože sa nová väzba tvorí z opačnej strany než je zanikajúca väzba.



Kedy prebieha reakcia mechanizmom S_N1 a kedy mechanizmom S_N2 ? Keďže reakcia S_N1 vyžaduje tvorbu kladne nabitého intermediátu tento mechanizmus prebieha len ak je možná tvorba relatívne stabilného karbokatiónu – takže tento mechanizmus prebieha veľmi ochotne v prípade substitúcie na terciárnom uhlíku, čiastočne sekundárnom uhlíku a prakticky vôbec v prípade primárneho uhlíka. Mechanizmus S_N2 vyžaduje tvorbu stéricky náročného tranzitného stavu, v ktorom je okolo uhlíka ďalších 5 atómov. Preto tento mechanizmus prevažuje v prípade substitúcie na primárnom uhlíku, čiastočne prebieha v prípade sekundárneho uhlíka a vôbec neprebieha na terciárnom uhlíku. Pri substitúcii S_N1 nie je potrebné aby bol nukleofil veľmi reaktívny, keďže reaguje s veľmi reaktívnym karbokatiónom – pri už spomenutej Williamsonovej syntéze metyl-*terc*-butyl-éteru z *t*-butylbromidu tak netreba použiť ako nukleofil metanolát, ale postačuje metanol. Naopak v prípade substitúcie S_N2 je potrebné, aby bol nukleofil dostatočne reaktívny. Na reaktivitu nukleofilu má veľký vplyv rozpúšťadlo. Reakcie S_N2 obvykle prebiehajú v polárnych neprotických rozpúšťadlách, ako acetonitril, acetón, alebo dimetylsulfoxid. V polárnych protických rozpúšťadlách (alkoholy, voda) dochádza k solvatácii nukleofilu, čím sa znižuje jeho reaktivita. Takéto rozpúšťadlá sú vhodné na reakcie typu S_N1 . Ako konkurenčná reakcia k reakciám S_N1 a S_N2 obvykle vždy prebieha eliminácia. Nukleofily sa totiž môžu v systéme prejavíť aj ako bázy. Eliminácia prevažuje v prípade, že použijeme veľmi stéricky bránené nukleofily (bázy) ako terciárny butanolát. K väčšej miere eliminácie dochádza, ak reakciu necháme prebiehať pri zvýšenej teplote (a naopak podiel substitúcie sa dá zvýšiť znížením teploty).

Nukleofilná substitúcia môže prebiehať aj na nenasýtenom uhlíku. S takýmto prípadom ste sa stretli u karbonylového uhlíka napríklad v prípade tvorby rôznych derivátov karboxylových kyselín. Za istých okolností však prebieha aj aromatická nukleofilná substitúcia S_NAr . Táto reakcia prebieha najmä na uhlíku, ktorý je substituovaný veľmi elektronegatívnou funkčnou skupinou, ako fluór, a aromatické jadro obsahuje ďalšie funkčné skupiny, ktoré sú schopné stabilizovať negatívny náboj v záporne nabitom intermediáte:



Keďže pri substitúcii na nasýtenom uhlíku dochádza často k zmene konfigurácie na stereogénnych centrách molekúl, v tomto ročníku sa budeme venovať aj tomuto aspektu. Chirálné molekuly otáčajú rovinu polarizovaného svetla – a pretože veľkosť tejto zmeny je priamo úmerná koncentrácii opticky aktívnej látky, tento fenomén sa dá využiť na štúdium zmien chiralít. Špecifická optická otáčavosť látky $[\alpha]_D^{20}$ je definovaná ako uhol, o ktorý otočí rovinu polarizovaného svetla roztok s koncentráciou 1 g/ml v polarimetri, ktorý má 10 cm za daných podmienok. Opačný stereoizomér má rovnakú špecifickú optickú otáčavosť, avšak s opačným znamienkom. To znamená, že racemická zmes neotáča rovinu polarizovaného svetla – nie je opticky aktívna. Niekedy je výhodnejšie pracovať s molárnou optickou otáčavosťou: $[m] = [\alpha]_D^{20} \cdot M$, kde M je molárna hmotnosť danej látky. Optickú čistotu zlúčenín, ktoré obsahujú dva stereoizoméry potom môžeme charakterizovať tzv. enantiomérnym prebytkom e.e. (enantiomeric excess). Ten je definovaný ako podiel prebytku jedného izoméru a celkového množstva danej látky, t. j. v zmesi 95 % izoméru S a 5 % izoméru R je optická čistota e.e. = 90 % a racemát má e.e. = 0 %.

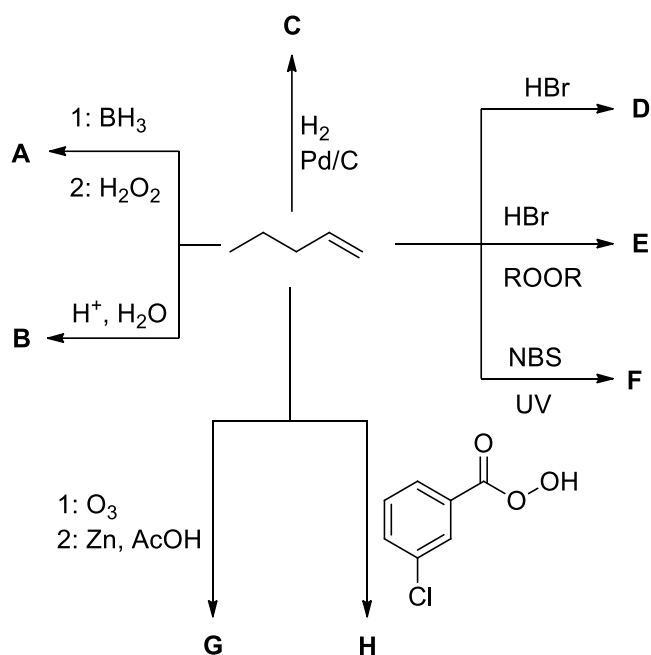
Odporúčaná literatúra

1. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
2. M. Mečiarová, P. Zahradník, *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015.
3. J. McMurry: *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM, 2007.
4. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
5. J. Kováč, S. Kováč, Ľ. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia 1 a 2*, Alfa Bratislava, 1992.
6. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.

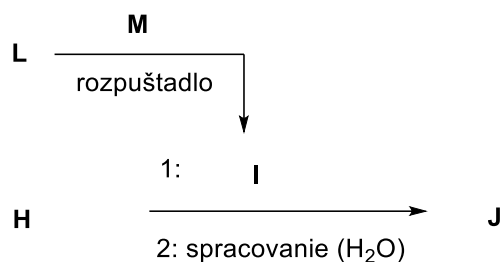
7. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN Bratislava, 2004; Pozri aj: <http://www.schems.sk> – Archív – pedagogika - názvoslovie. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, PRIF UK Bratislava 2002.
8. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

Úloha 1 (2,875 bodov)

Alkény poskytujú celý rad reakcií, ktoré umožňujú zavedenie nových funkčných skupín do molekúl. Napriek tomu sa pri syntézach v laboratóriu nevyskytujú až tak často. Dôvodom je, že ich príprava je často príliš zložitá. Vďaka ich vysokej reaktivite často podliehajú aj rôznym vedľajším reakciám, ktoré znižujú výťažok žiaduceho produktu a znemožňujú ich dlhšie skladovanie za laboratórných podmienok.



- a) Doplňte produkty reakcií **A-H**.
- b) V prípade, že sa alkén nechá reagovať pri zvýšenej teplote a koncentrácii za prítomnosti kyslej katalýzy, neposkytne produkt **B**, ale namiesto neho vzniká tuhý gumový polymér. Uveďte jeho štruktúru.
- c) Látka **H** sa dá premeniť reakciou s Grignardovým činidlom **I** (po spracovaní) na **symetrický** alkohol **J**. Uveďte štruktúru alkoholu **J**. Akú organickú látku **L** a aký kov **K** by ste použili pri syntéze Grignardovho činidla **I**? Navrhnite aj aké rozpúšťadlo by ste použili pri tejto reakcii.



d) Alkohol **J** vznikol pri predchádzajúcej reakcii ako:

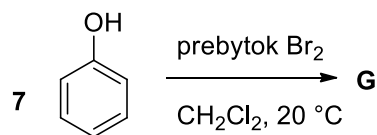
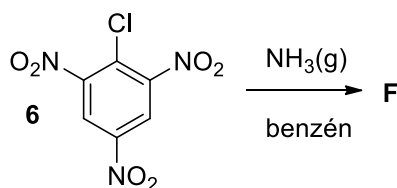
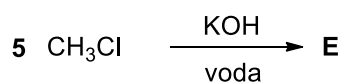
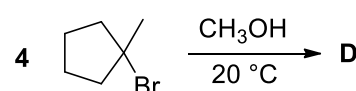
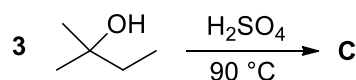
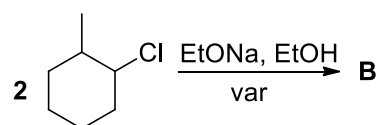
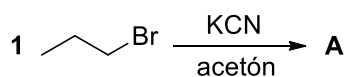
A – racemická zmes dvoch enantiomérov

B – zmes enantiomérov s e.e. > 0

C – zmes diastereomérov

D – jediný stereoizomér

Úloha 2 (3,0 bodov)



a) Doplňte produkty reakcií **A-G**.

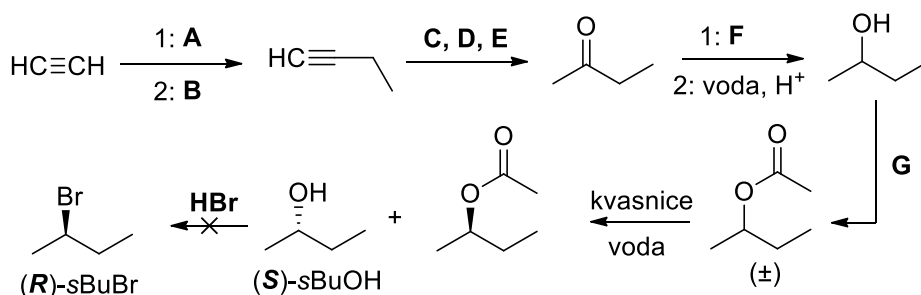
b) Napíšte, akými mechanizmami budú reakcie **1-7** prebiehať. Stačí určiť typ reakcie ($\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ alebo E).

c) Reakcia **5** musí prebiehať vo väčšom zriedení, inak je produkt **E** znečistený produktom následnej reakcie **N**. Napíšte, aká je štruktúra tohto produktu **N**.

d) Pri reakcii **6** zostáva organický produkt **F** rozpustený v benzéne a z reakčnej zmesi vypadávajú kryštáliky anorganickkej soli **S**. Aký je vzorec látky **S**? Krátko vysvetlite, ako je možné, že aj produkt **F** netvorí za reakčných podmienok soľ.

Úloha 3 (3,5 bodov)

Chemik Emil má za úlohu sledovať reaktivitu sekundárneho butylbromidu (s-BuBr) za rôznych podmienok. Aby mohol pozorovať aj vplyv mechanizmu na stereochemický priebeh reakcie, potreboval by opticky čistý s-BuBr, ten sa však na sklade nenachádza. Emil však objavil fľašu acetylénu a tak sa rozhodol pripraviť si z neho opticky čistý s-BuBr.

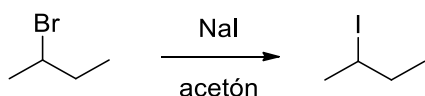


a) Doplňte reaktanty A-G.

Na Emilovo nemilé prekvapenie však nie všetko fungovalo tak ako si naplánoval. Kľúčovým krokom v jeho syntéze bola kinetická rezolúcia sekundárneho butyl acetátu pomocou esterázy z kvasníc, ktorá selektívne hydrolyzuje len jeden enantiomér. Literatúra navrhovala použiť geneticky modifikované kvasnice, ktoré však Emil nemal, a tak ich nahradil obyčajnými kvasnicami z obchodu. Enzým z nich poskytol len neúplnú selektivitu, a tak bol výsledný produkt – (S)-sBuOH čiastočne znečistený opačným izomérom (R)-sBuOH.

- b) Emil v ďalšom kroku H použil svoje obľúbené bromáčne činidlo – vodný roztok HBr. Na jeho prekvapenie výsledný produkt vykazoval nulovú optickú otáčavosť. Vysvetlite ako je to možné.
- c) Navrhните, ako by ste vy previedli (S)-sBuOH na (R)-sBuBr, tak aby nedošlo k ďalšej degradácii optickej čistoty (dá sa v jednom kroku, ale môžete použiť aj dva kroky).

Emil použil takto pripravený sBuBr, ktorý je obohatený o (R)-sBuBr, na kinetické štúdium reakcie s jodidom sodným v acetóne:

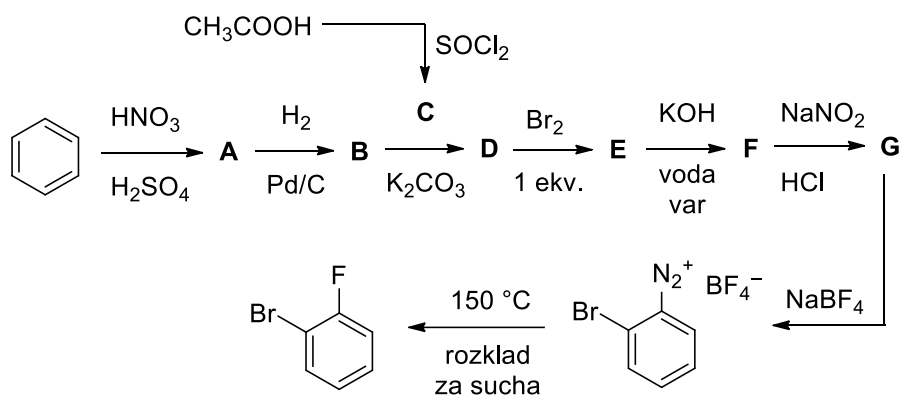


- d) Viete, že špecifická optická otáčavosť (S)-sBuI je $[\alpha]_D^{20}((S)\text{-sBuI}) = +15,9^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Vypočítajte molárnu optickú otáčavosť (S)-sBuI (jednotky $^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

- e) Roztok, pripravený z 11,7 g sBuBr a prebytku NaI doplnením do 10 ml acetónom, prenesený do polarimetrickej rúrky s dĺžkou 10 cm, mal na začiatku optickú otáčavosť $\alpha(0) = -37,9^\circ$. Po skončení reakcie v čase T bola optická otáčavosť $\alpha(T) = +18,5^\circ$. Študovaná reakcia prebiehala za daných podmienok čisto S_N2 mechanizmom. Vypočítajte optickú čistotu východiskového (**R**)-sBuBr (ako e.e.).
- f) Vypočítajte špecifickú optickú otáčavosť $[\alpha]_D^{20}((\textbf{S})\text{-sBuBr})$.
- g) Načrtnite graf priebehu $\alpha(t)$ reakčnej zmesi v čase, ak viete, že reakcia prebiehala čas T , kým došlo k celkovej ($> 99,9\%$) konverzii východiskovej látky.
- h) Vypočítajte, aká bola hodnota nameranej optickej otáčavosti $\alpha(x)$ reakčnej zmesi, v čase, keď bola konverzia východiskovej látky 50% .

Úloha 4 (2,25 body)

1-Bróm-2-fluórbenzén je významnou východiskovou látkou pre niektoré syntézy. Ako jedna z mála látok sa dá totiž použiť na prípravu dehydrobenzénu – benzénu, ktorý má formálne trojitú väzbu. Grignardovo činidlo pripravené z 1-bróm-2-fluórbenzénu je totiž nestabilné a eliminuje fluoridový anión, pričom vzniká dehydrobenzén. V tejto úlohe sa pozrieme na syntézu tohto dihalogenovaného aromátu.

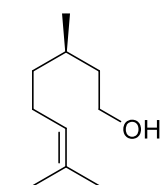


- a) Doplňte intermediáty **A** – **G**.
- b) Ako sa volá posledná reakcia (suchý rozklad tetrafluóroborátu diazóniovej soli)?
- c) Pri poslednej reakcii sa uvoľňuje veľké množstvo plynov, ktoré sú prudko toxické a silno dymia na vzduchu. Ktorá látka, ktorá vzniká pri reakcii, je zodpovedná za tento jav?

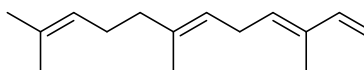
Úloha 5 (1,5 bodov)

Terpenoidy sú veľká skupina štruktúrne rôznorodých zlúčenín, ktoré sa nachádzajú v mnohých rastlinách. Mnohé z nich dávajú rastlinám charakteristickú vôňu alebo chuť. Napríklad v silici tymiánu sa nachádza myrcén, 7-metyl-3-metylénokta-1,6-dién (**A**) alebo v chmeli je humulén, (1*E*,4*E*,8*E*)-2,6,6,9-tetrametylcykloundeka-1,4,8-trién (**B**). Zložitejšie terpenoidy obsahujú aj kyslíkaté funkčné skupiny alebo stereogénne centrá, a tým sú chirálne. Práve s chiralitou terpenoidov sa spája aj zaujímavá vlastnosť, že zlúčeniny, ktoré sa líšia len tým, že sú navzájom zrkadlové obrazy, majú zásadne odlišnú chuť alebo vôňu. Napríklad (*S*)-karvón ((*S*)-2-metyl-5-(prop-1-én-2-yl)-cyklohex-2-én-1-ón, **C**) má korenistú vôňu rasce, zatiaľ čo jeho enantiomér, (*R*)-karvón má sladkastú mentolovú vôňu mäty. Ďalšími príkladmi sú citronelol a α -farnezen, ktoré sú znázornené na obrázku.

- Nakreslite štruktúre vzorce zlúčenín **A** – **C** vrátane správnej konfigurácie na dvojitych väzbách a stereogénnom centre.
- Napište systematické názvy zlúčenín **D** a **E**. Pri citronelole určte aj absolútnu konfiguráciu na stereogénnom centre.



citronelol (**D**)



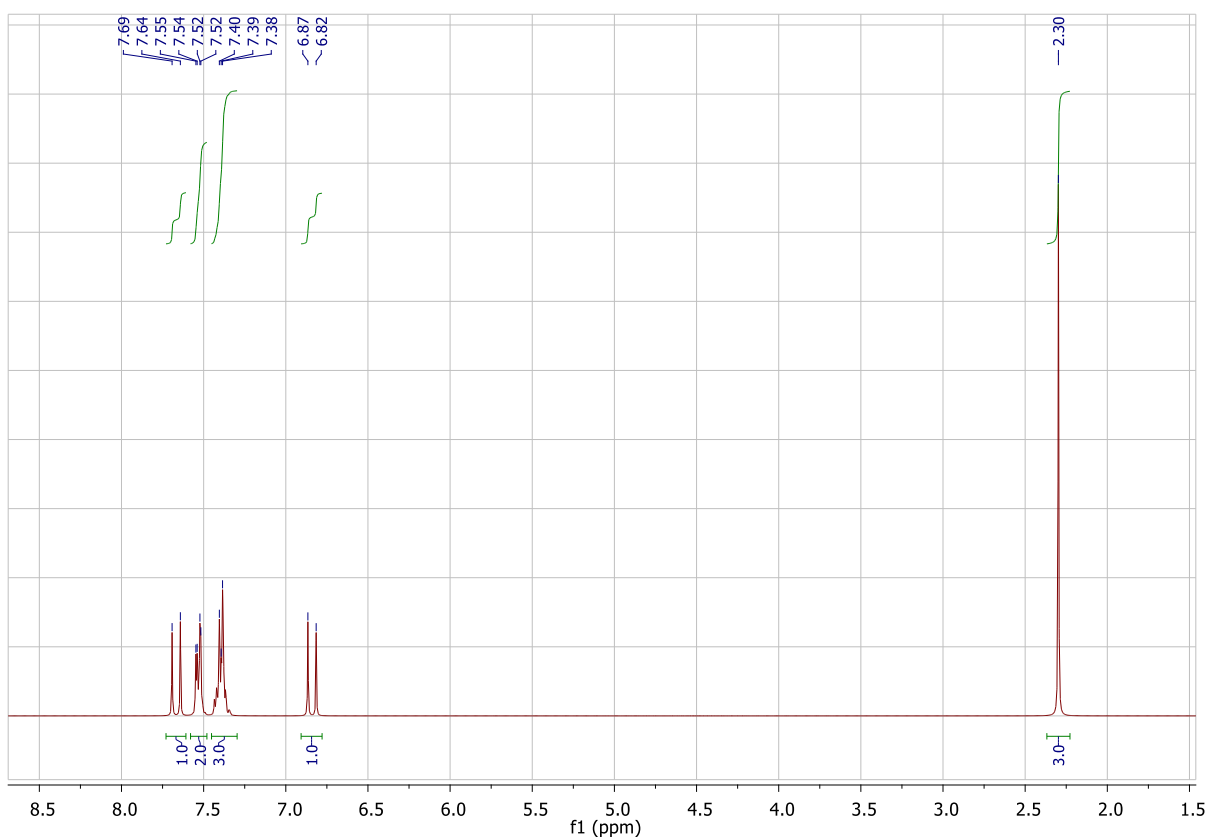
α -farnezen (**E**)

Úloha 6 (3,125 bodu)

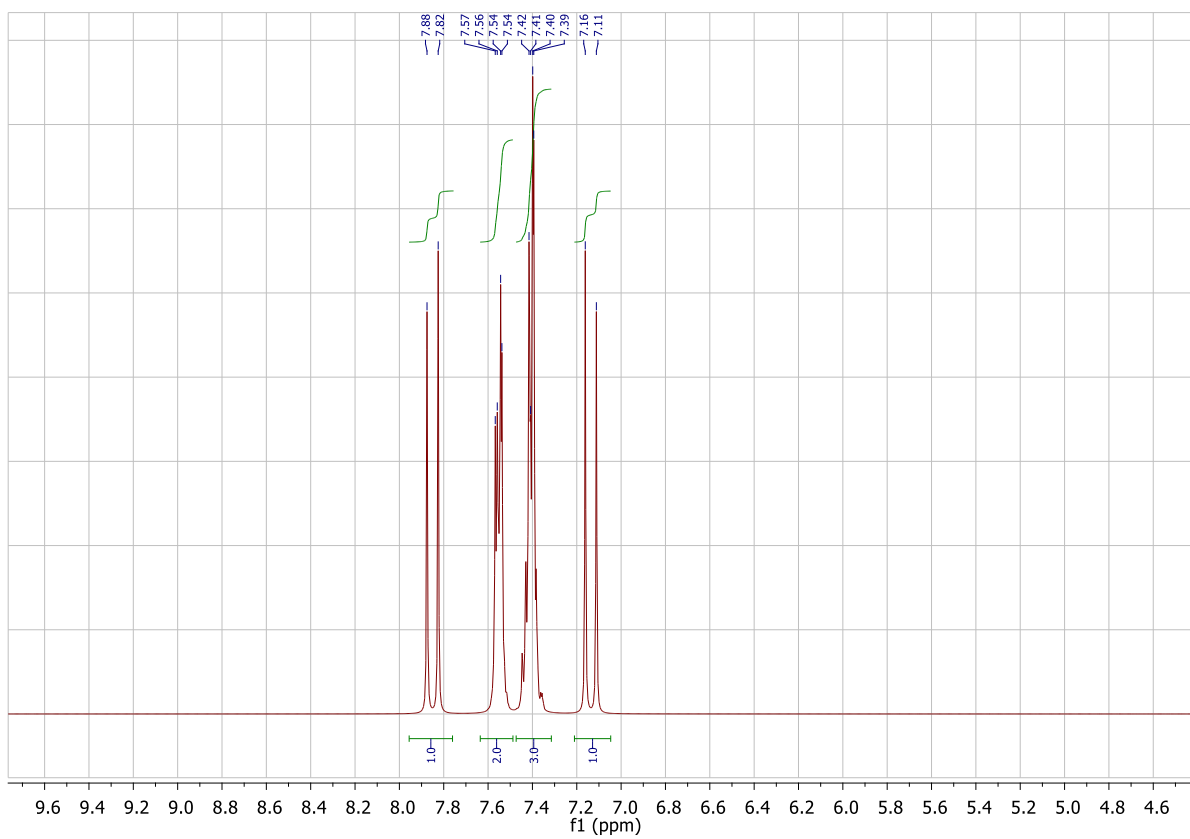
Ak rozpustíme benzaldehyd a acetón (propanón) v pomere 1:1 v etanole a pridáme NaOH, vznikne produkt **A**. Ak však použijeme pomer reaktantov benzaldehyd/acetón 2:1 dostaneme iný produkt **B**. Ak náhodou zabudnete pridať do reakcie acetón a bude tam len benzaldehyd a NaOH, získame po spracovaní dva produkty **C** a **D**.

- Určte štruktúry produktov **A** – **D** a priradte signály v NMR spektrách.
- Ako sa nazýva reakcia, ktorou vznikajú produkty **C** a **D**?

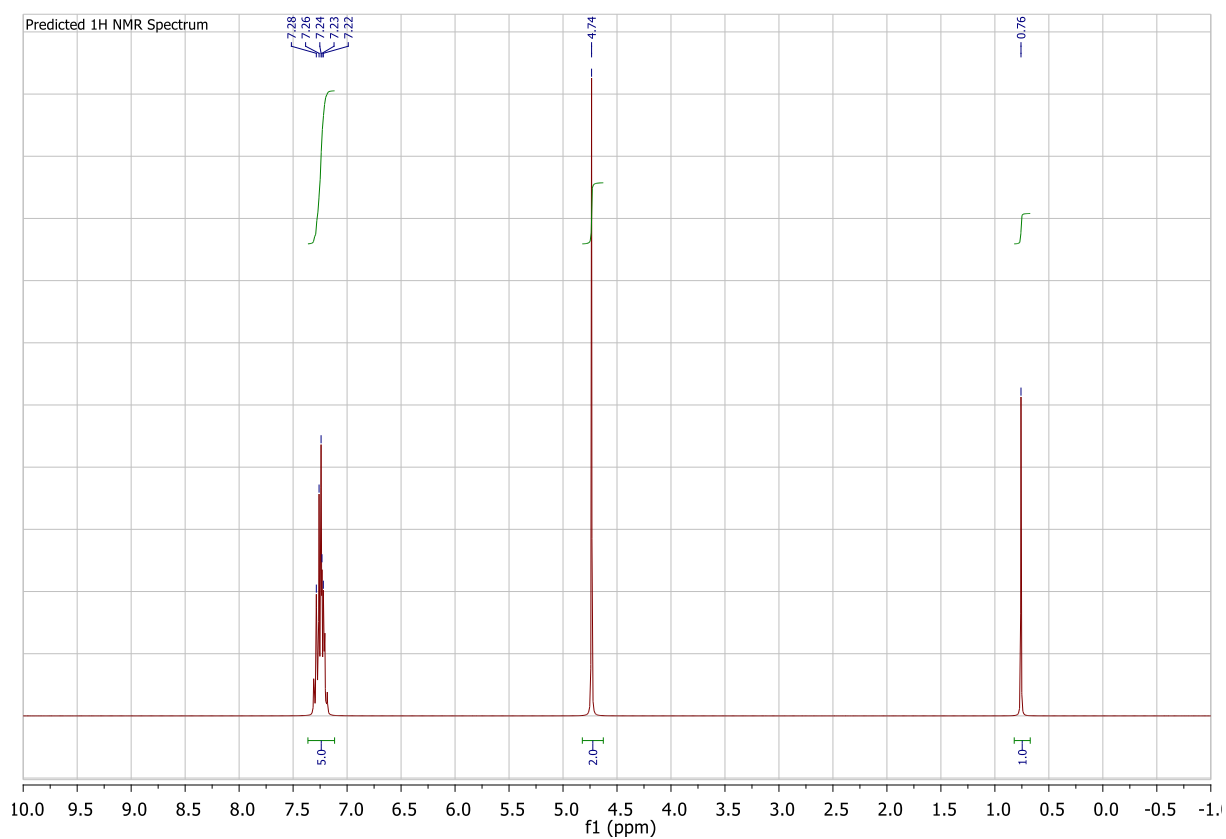
Spektrum A



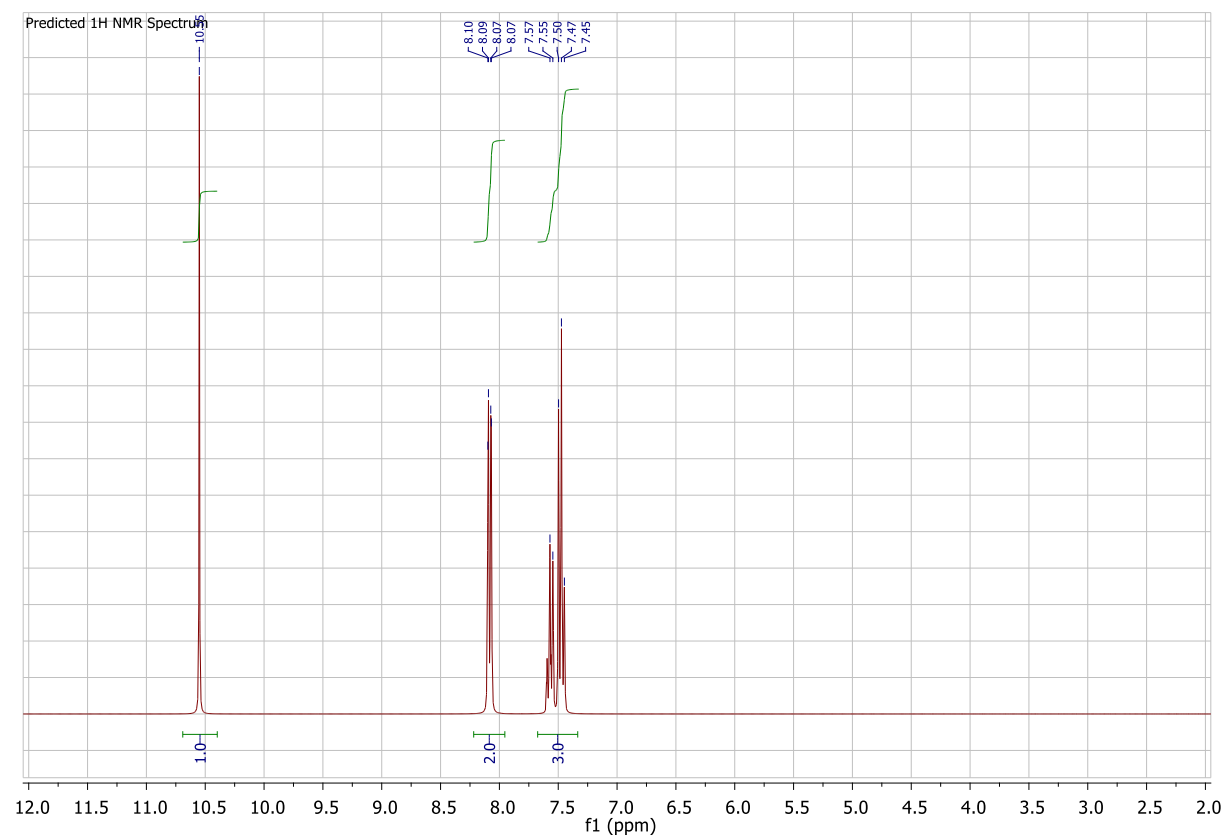
Spektrum B



Spektrum C

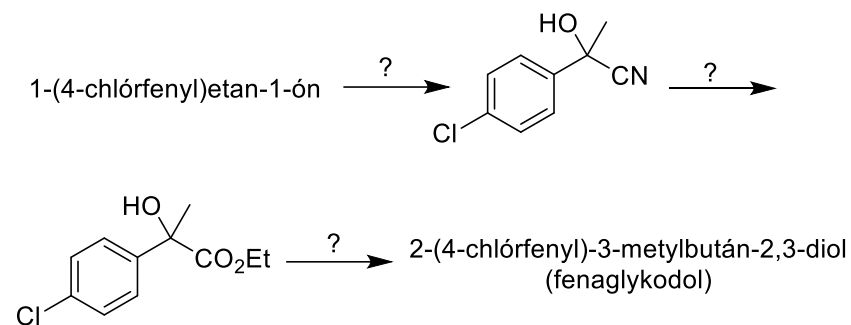


Spektrum D



Úloha 7 (0,75 bodov)

Sedatívum fenaglykodol (2-(4-chlórfenyl)-3-metylbután-2,3-diol) možno syntetizovať v troch krokoch z 1-(4-chlorfenyl)etan-1-ónu. Navrhňte vhodné činidlá a reakčné podmienky pre uskutočnenie syntézy fenaglykodolu.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – šk. rok 2019/20

Študijné kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

ÚVOD

Témou úloh z biochémie je tento rok dusík a jeho rozličné formy v živých organizmoch.

Úlohy budú orientované na procesy ako je asimilácia a premeny dusíka (dusík obsahujúcich molekúl) v živých systémoch a tiež na funkcie dusíkatých zlúčenín. Časť úloh bude venovaná aj metabolizmu aminokyselín a iných biologicky významných molekúl (napr.: biogénnych amínov, porfyrínov a nukleových kyselín) a potenciálnemu využitiu metabolitov v diagnostike ochorení.

Dôležitou súčasťou metabolizmu dusíkatých zlúčenín je odstraňovanie degradačných produktov, napr. močovinový cyklus u človeka, resp. iných cicavcov.

Pre úspešné zvládnutie úloh je potrebné naštudovať nasledujúce oblasti: spôsoby asimilácie a disimilácie dusíka, štruktúra, fyzikálno-chemické vlastnosti aminokyselín, biosyntéza a degradácia aminokyselín aj nukleotidov. Pre zvládnutie výpočtov bude potrebné osvojiť si aj základy spektrofotometrie. A isto pomôžu aj vedomosti o acidobázických vlastnostiach molekúl a spôsoboch výpočtu pH. Taktiež pomôže znalosť redoxných rovnováh a zodpovedajúcich výpočtov.

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.

Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 23, 24, 25).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 4, 10, 25, 26).

Kodíček M., Valentová O., Hynek R.: *Biochemie*, VŠCHT Praha, 2015.

ÚLOHA 1 (3 b)

Rozsievky sú jednobunkové mikroskopické riasy žijúce v sladkej aj slanej vode, kde predstavujú bohatý zdroj potravy pre ďalšie organizmy. Rozsievky sú schopné syntetizovať sacharidy fotosyntézou z oxidu uhličitého a vody.

a) Napíšte súhrnnú rovnicu fotosyntézy

Kril je súhrnné označenie pre malé morské kôrovce žijúce vo svetových oceánoch. Práve kril patrí k labužníkom, ktorí si pochutnávajú na rozsievkach.

Počas prvých piatich rokov života musí vráskavec ozrutný (veľryba) pribrať na hmotnosti 75 kg denne tým, že skonzumuje desaťnásobnú hmotnosť krilu. Aby došlo k produkcii 1 kg krilu je potrebných 10 kg rozsievok.

b) Za predpokladu, že prírastok hmotnosti počas prvých rokov života veľryby je spôsobený konzumáciou sacharidov ($C_6H_{12}O_6$) vypočítajte objem CO_2 pri STP ($0\text{ }^{\circ}C$, 101 kPa), ktorý musí byť využitý rozsievkami na produkciu sacharidov skonzumovaných veľrybou počas prvých piatich rokov života.

Predstavte si, že 3 % z celkovej hmotnosti vráskavca ozrutného vážiaceho $9,1 \cdot 10^4\text{ kg}$ predstavuje dusík.

c) Vypočítajte aké maximálne množstvo NH_4^+ bude dostupné pre ostatné morské organizmy po smrti veľryby. Výsledok uveďte v móloch aj gramoch.

ÚLOHA 2 (4 b)

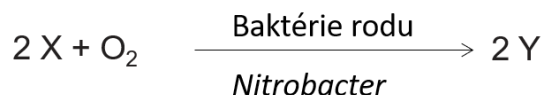
Amoniak je pre organizmy toxický už pri relatívne nízkych koncentráciách. Napríklad pre morské organizmy je toxický už pri prekročení koncentrácie 1 ppm. Nitrifikačné baktérie zohrávajú veľmi dôležitú úlohu pri postupnej premene NH_3 najskôr na menej oxidovanú formu a následnou oxidáciou na formu v akej je dusík uložený v pôde.



a1) Aká forma dusíka vzniká pôsobením nitrifikačných baktérií rodu *Nitrosomonas*?

a2) Pomenujte NADH/NAD⁺ a vysvetlite aká je jeho funkcia v uvedenej reakcii.

Následne dochádza pôsobením iného rodu baktérií k premene molekuly **X** na asi najviac prítomnú formu N v pôde.



b) Napíšte aká forma dusíka (**Y**) vzniká pôsobením baktérií rodu Nitrobacter na **X**.

c) Napíšte oxidačné stavy dusíka v jednotlivých formách, pri premene amoniaku účinkom nitrifikačných baktérií.

Spektrofotometrické stanovenie dusitanu je založené na reakcii s indikátorom. Farebný produkt vzniknutý reakciou má absorpčné maximum pri $\lambda = 543 \text{ nm}$.

Pre kvantitatívne stanovenie je potrebné zostrojiť kalibračnú čiaru, v ktorej je absorbancia pri absorpčnom maxime meraná v závislosti na koncentrácii dusitanu v sérii štandardných roztokov.

d) Merania sú vykonávané pri absorpčnom maxime pretože (vyberte správnu možnosť):

- ☐ Nedochádza k interfencii s nečistotami.
- ☐ Nie je ovplyvnené rozptýleným svetlom.
- ☐ Presnosť merania je optimálna.
- ☐ Žiadne z uvedených.

e) Prítomnosť dusitanu v pitnej vode sa kvôli jeho negatívnym účinkom na ľudské zdravie prísne kontroluje. Vypočítajte koncentráciu dusitanu vo vzorke pitnej vody, ak ste na jeho stanovenie použili 0,5 cm³ vzorky a ak kalibračná čiara bola zostrojená na základe údajov uvedených v tabuľke nižšie. Meranie prebiehalo v celkovom objeme 1,0 cm³. Koncentrácia štandardného roztoku dusitanu bola 0,1 mol dm⁻³. Meranie koncentrácie dusitanu vo vzorke ste opakovali trikrát a namerané absorbancie boli nasledovné: $A_1 = 0,315$, $A_2 = 0,325$ a $A_3 = 0,320$.

Všt. (μl)	Ašt.
0	0
20	0,1
40	0,2
60	0,3
80	0,4
100	0,5

- f) Na základe výpočtu z predchádzajúcej časti rozhodnite, či testovaná vzorka vody spĺňa normu pre obsah dusitanu v pitnej vode. Limit je $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

ÚLOHA 3 (1 b)

Degradáciou purínových báz, ktoré sú súčasťou nukleových kyselín vzniká xantín a jeho následnou oxidáciou vzniká látka **A**. Zvýšenie koncentrácie tejto látky v ľudskom organizme, ktoré môže byť spôsobené napríklad nesprávnou činnosťou obličiek alebo nevhodnou stravou spôsobuje ochorenie dna. Pri tomto ochorení sa látka **A** v dôsledku zvýšenej koncentrácie v krvi ukladá v chrupavkách kĺbov vo forme kryštálikov a vyvoláva zápalový proces, ktorý spôsobuje výraznú bolesť a zníženú pohyblivosť postihnutého kĺbu.

- Uvedte názvy a nakreslite vzorce purínových báz prítomných v nukleových kyselinách.
- Napíšte názov látky **A**.
- Nakreslite vzorce dvoch tautomérnych foriem látky **A**. O aký druh tautómérie ide?

Autori: Mgr. Michal Juríček, 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 Šipoš, PhD.

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2019.