TEORETICKÁ ČASŤ

51st — International Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

Robme vedu spolu!

26. 7. 2019

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 2019

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION

Všeobecné pokyny

- Zadanie teoretickej časti obsahuje 60 strán.
- Môžete začať písať okamžite po pokyne Start.
- Na teoretickú časť máte 5 hodín.
- Všetky výpočty, výsledky a odpovede musia byť zreteľne napísané perom v rámčekoch na príslušných miestach tohto zadania. Odpovede napísané mimo rámčekov nebudú hodnotené.
- Ak potrebujete pomocný papier, použite zadnú stranu zadaní. Pamätajte, že nič mimo rámčekov nebude hodnotené.
- Použite len pero a kalkulačku, ktorú ste dostali.
- Oficiálna anglická verzia zadaní je k dispozícii na požiadanie a slúži len na objasnenie zadania.
- Ak potrebujete opustiť miestnosť (ísť na toaletu, napiť sa alebo niečo zjesť), zdvihnite príslušnú IChO kartu. Dozor Vás bude sprevádzať.
- Otázky s výberom odpovede: ak chcete zmeniť svoju odpoveď, políčko úplne zamaľujte a potom nakreslite nové prázdne políčko vedľa pôvodného.
- Dozor Vás upozorní 30 minút pred skončením teoretickej časti.
- Musíte prestať pracovať okamžite po pokyne Stop. Ak neprestanete písať do ½ minúty po pokyne Stop, vaša teoretická časť bude anulovaná.
- Po pokyne Stop vložte brožúru zo zadaniami do obálky označenej vaším kódom a čakajte na svojom mieste. Dozor príde pred Vami zalepiť obálku a následne ju odnesie.

VEĽA ŠŤASTIA!

Obsah

Táto teoretická časť sa skladá z nasledujúcich deviatich nezávislých úloh. Ich relatívna váha v percentách z celkového počtu bodov je uvedená v zátvorke.

Úloha T1: Nekonečná potenciálová jama a butadién	(6%)	8
Úloha T2: Výroba vodíka štiepením vody	(7%)	13
Úloha T3: O chloride striebornom	(5%)	19
Úloha T4: Od strelného prachu k objavu jódu	(7%)	24
Úloha T5: Využitie komplexov azobenzén–β-cyclodextrín na konštrukciu nanostrojov	(8%)	31
Úloha T6: Charakterizácia blokového kopolyméru	(8%)	39
Úloha T7: Pohyb kruhov v [2]katenáne	(6%)	47
Úloha T8: Identifikácia a syntéza inozitolov	(6%)	52
Úloha T9: Syntéza levobupivakaínu	(7%)	57

Fyzikálne konštanty a vzťahy

V nasledujúcich úlohách predpokladáme, že aktivity všetkých častíc vo vodných roztokoch sú približne rovné ich koncentráciami v mol dm^{-3}. Ďalej je kvôli zjednodušeniu vynechaná štandardná koncentrácia $c° = 1$ mol dm^{-3}.

Avogadrova konštanta:	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
univerzálna plynová konštanta:	$R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1}
štandardný tlak:	$p° = 1$ bar $= 10^5$ Pa
atmosferický tlak:	$P_{atm} = 1$ atm $= 1{,}013$ bar $= 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa
nula na Celziovej stupnici:	273,15 K
Faradayova konštanta:	$F = 9{,}649 \cdot 10^4$ C mol^{-1}
watt:	1 W = 1 J s^{-1}
kilowatthodina:	1 kWh $= 3{,}6 \cdot 10^6$ J
Planckova konštanta:	$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s
rýchlosť svetla vo vákuu:	$c = 2{,}998 \cdot 10^8$ m s^{-1}
elementárny elektrický náboj:	$e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C
elektrónvolt:	1 eV $= 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ J
elektrický výkon:	$P = \Delta E \times I$
účinnosť:	$\eta = P_{obtained}/P_{applied}$
Planckova – Einsteinova rovnica:	$E = hc/\lambda$
stavová rovnica ideálneho plynu:	$pV = nRT$
Gibbsova voľná energia:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G° = -RT \ln K°$
	$\Delta_r G° = -n\,F\,E_{cell}°$
	$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$
reakčný kvocient Q pre reakciu a A(aq) + b B(aq) = c C(aq) + d D(aq):	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Hendersonova − Hasselbalchova rovnica:	$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$
Nernstova – Petersonova rovnica:	$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$
kde Q je reakčný kvocient pre reakciu v smere redukcie	at $T = 298$ K, $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}059$ V
Beerov – Lambertov zákon:	$A = \varepsilon l c$
rýchlostné rovnice v integrovanej forme:	
- nultý poriadok:	$[A] = [A]_0 - kt$
- prvý poriadok:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- druhý poriadok:	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
polčas reakcie pri reakcii prvého poriadku:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
početne priemerovaná mólová hmotnosť M_n:	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
hmotnostne priemerovaná mólová hmotnosť M_w:	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
index polydisperzity I_p:	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

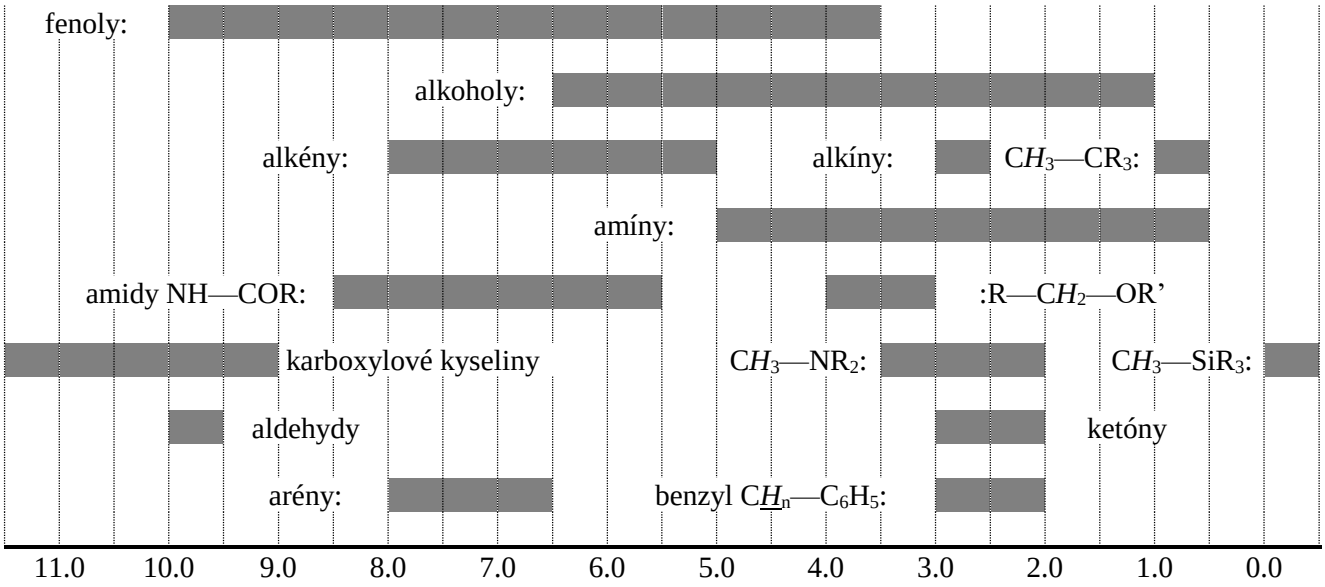
Periodická tabuľka

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

^{1}H NMR

Chemické posuny vodíka (v ppm/TMS)



Interakčné konštanty H-H (v Hz)

typ vodíka	$\lvert J_{ab} \rvert$ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 pri voľnej rotácii: 6-8 *a-a* (cyklohexán): 8-12 *a-e* alebo *e-e* (cyklohexán): 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	pri voľnej rotácii: < 0,1 inak (rigidné): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	*cis*: 7-12 *trans*: 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0.5-2.5

e = ekvatoriálny, *a* = axiálny

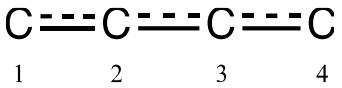
Tabuľka IČ spektroskopie

typ vibrácie	σ (cm^{-1})	intenzita
alkohol O—H (valenčná)	3600-3200	silná
karboxylová kyselina O—H (valenčná)	3600-2500	silná
N—H (valenčná)	3500-3350	silná
≡C—H (valenčná)	3300	silná
=C—H (valenčná)	3100-3000	slabá
C—H (valenčná)	2950-2840	slabá
–(CO)—H (valenčná)	2900-2800	slabá
C≡N (valenčná)	2250	silná
C≡C (valenčná)	2260-2100	premenlivá
aldehyd C=O (valenčná)	1740-1720	silná
anhydrid C=O (valenčná)	1840-1800; 1780-1740	slabá; silná
ester C=O (valenčná)	1750-1720	silná
ketón C=O (valenčná)	1745-1715	silná
amid C=O (valenčná)	1700-1500	silná
alkén C=C (valenčná)	1680-1600	slabá
aromáty C=C (valenčná)	1600-1400	slabá
CH_2 (deformačná)	1480-1440	stredná
CH_3 (deformačná)	1465-1440; 1390-1365	stredná
C—O—C (valenčná)	1250-1050	silná
C—OH (valenčná)	1200-1020	silná
NO_2 (valenčná)	1600-1500; 1400-1300	silná

Úloha T1 6%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	spolu
	maximálne	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	získané												

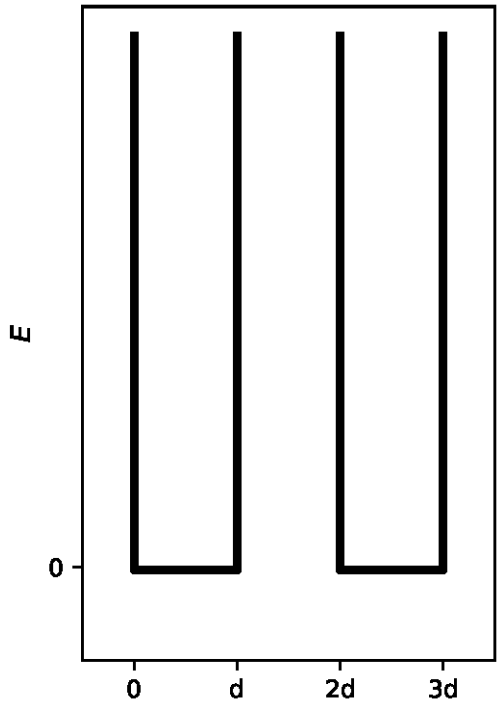
Úloha T1: Nekonečná potenciálová jama a butadién

Molekula buta-1,3-diénu sa bežne píše ako CH_2=CH–CH=CH_2, so striedajúcimi sa jednoduchými a dvojitými väzbami. Jeho chemická reaktivita však tomu nezodpovedá a lepším popisom je rozdelenie π elektrónov cez všetky tri väzby:

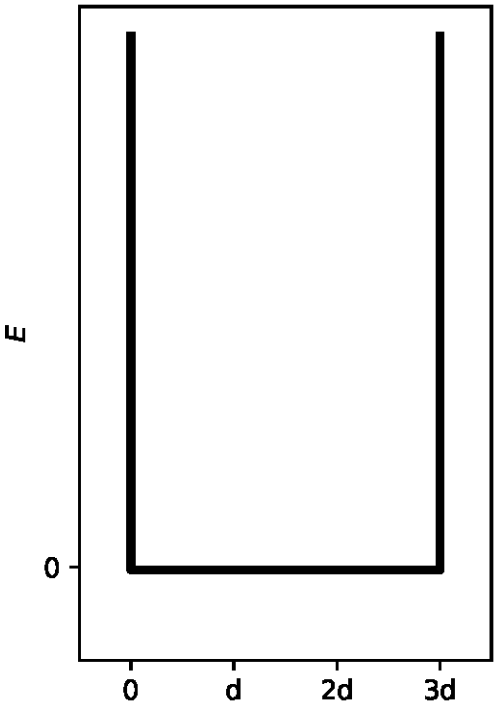


Tento systém môžeme modelovať ako voľné elektróny v 1D boxe (t.j. v nekonečnej potenciálovej jame). Energia elektrónu v nekonečnej potenciálovej jame šírky L je: $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$, kde n je **nenulové** kladné celé číslo.

1. Porovnáme dva rôzne modely. **Načrtnite** aspoň tri najnižšie energetické hladiny E_n **pre oba modely** v nasledujúcich diagramoch, ktoré majú znázorňovať rozdiely medzi energetickými hladinami v rámci modelov aj medzi modelmi navzájom.



Model 1 (lokalizovaný): π-elektróny sú lokalizované na krajných väzbách, ktoré predstavujú dve samostatné nekonečné potenciálové jamy so šírkami d.



Model 2 (delokalizovaný): π-elektróny sú delokalizované po celej molekule, ktorá predstavuje jedinú nekonečnú potenciálovú jamu so šírkou $3d$.

2. Do diagramu vyššie **umiestnite** π-elektróny pre model 1 a do rámčeka nižšie **vyjadrite** celkovú energiu π-systému modelu 1 ako funkciu h, m_e a d.

$E(1) =$

3. Do diagramu vyššie **umiestnite** π-elektróny pre model 2 a **vyjadrite** celkovú energiu π-systému modelu 2 ako funkciu h, m_e a d.

$E(2) =$

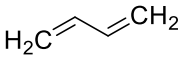
Konjugačná energia je celková energia reálneho π-systému mínus súčet energií etylénových molekúl s rovnakým počtom elektrónov.

4. **Vyjadrite** konjugačnú energiu ΔE_c butadiénu ako funkciu h, m_e a d.

$\Delta E_c =$

Modely 1 a 2 sú príliš zjednodušujúce. V nasledujúcich častiach úlohy zostrojíme lepší model.

5. **Nakreslite** tri ďalšie rezonančné štruktúry butadiénu ako elektrónové štruktúrne vzorce.

Aby sa zohľadnila skutočná veľkosť uhlíkových atómov, model 2 sa modifikuje na model 3 takto:
- nová šírka jamy je L a nachádza sa medzi súradnicami 0 a L;
- uhlíkové atómy sú na súradniciach $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ a $7L/8$.

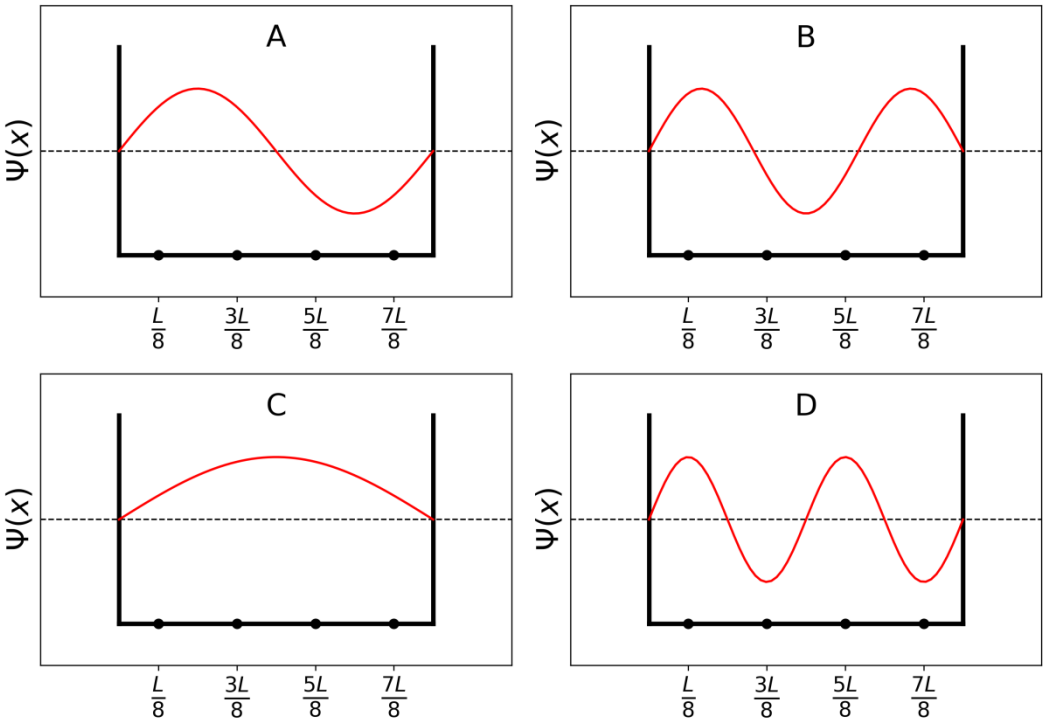
Hladine n zodpovedá π-vlnová funkcia:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

a π-elektrónová hustota systému s N elektrónmi π je:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Štyri π-vlnové funkcie, ktoré zodpovedajú molekulovým orbitálom daného π-systému, sú zobrazené na nasledovnom obrázku (**v náhodnom poradí**).



6. **<u>Zoraďte</u>** energie zobrazených π-vlnových funkcií (E_A, E_B, E_C a E_D).

< < <

7. **<u>Uveďte</u>** označenie (A, B, C a D) tých orbitálov, ktoré sú v butadiéne obsadené elektrónmi.

8. V rámci modelu 3 **<u>uveďte</u>** hodnoty π-vlnových funkcií ψ_n v miestach 0, $L/4$ a $L/2$ pre hladiny $n = 1$ a $n = 2$ vyjadrené ako funkcie L.

$\psi_1(0) =$
$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$

$\psi_2\ (0) =$

$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\psi_2\ \left(\frac{L}{2}\right) =$

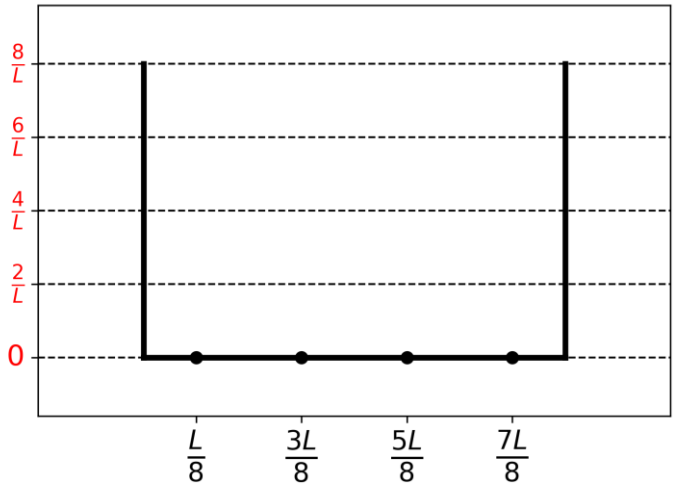
9. V rámci modelu 3 **<u>uveďte</u>** hodnoty π-elektrónovej hustoty v miestach 0, *L*/4 a *L*/2.

$\rho(0) =$

$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$

10. **Nakreslite** priebeh π-elektrónovej hustoty medzi 0 a L.



11. **Zoraďte** nasledujúce CC väzby (B1, B2, …, B5) podľa rastúcej dĺžky väzby, pomocou znamienok = alebo < :

B1 : C1C2 v butadiéne
B2 : C2C3 v butadiéne
B3 : C3C4 v butadiéne
B4 : CC v etáne
B5 : CC v eténe

Úloha T2 7%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	spolu
	maximálne	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	získané											

Úloha T2: Výroba vodíka štiepením vody

Údaje:

zlúčenina	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	0	−285,8	−241,8	0
$S_m°$ (J mol^{-1} K^{-1})	130,6	69,9	188,7	205,2

Molekulový vodík (H_2) by mohol byť alternatívou k palivám produkujúcim oxid uhličitý. Znižovanie nákladov a environmentálnych dopadov jeho výroby je preto dôležitou úlohou. Štiepenie vody je v tomto smere sľubným kandidátom na vhodnú technológiu.

1. **Napíšte** vyrovnanú rovnicu štiepenia kvapalnej vody, pričom vode priraďte stechiometrický koeficient 1.

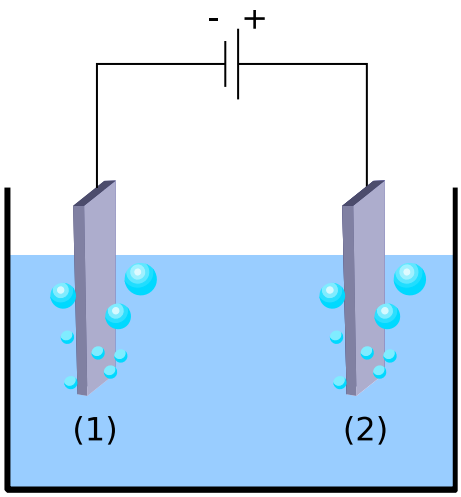
2. Použitím iba uvedených termodynamických údajov **číselne zdôvodnite**, či je táto reakcia termodynamicky výhodná pri 298 K.

Výpočty:

Je reakcia termodynamicky výhodná?

☐ Áno ☐ Nie

Štiepenie vody sa môže vykonať elektrochemicky pomocou dvoch elektród v okyslenom roztoku pripojených ku zdroju (obr. 1). Bublinky plynov sa tvoria na oboch elektródach.



Obr. 1 – Elektrochemický článok pre štiepenie vody.

3. **Napíšte** vyrovnané polreakcie prebiehajúce na oboch elektródach.

na elektróde (1):
na elektróde (2):

4. Použitím iba uvedených termodynamických údajov (a/alebo otázky 2) **odvoďte** podmienku pre napätie $\Delta E_{applied}$, ktoré je potrebné aplikovať medzi elektródami, aby bol proces termodynamicky výhodný pri 298 K, v porovnaní s napätím ΔE_{th} (ktoré musíte **stanoviť**), keď všetky reaktanty a produkty sú v ich štandardnom stave. **Označte** správne znenie podmienky a **doplňte** numerickú hodnotu vyjadrenú na tri desatinné miesta.

Výpočet:

☐ $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$

☐ $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$ kde ΔE_{th} …….. V (uveďte na 3 desatinné miesta)

☐ $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$

Ak ste nevypočítali ΔE_{th}, tak v ďalších častiach úlohy použite hodnotu 1,200 V.

V skutočnosti je na štiepenie vody potrebné napätie, ktoré je väčšie. Ak sa použije Pt katóda, minimálne napätie potrebné na štiepenie vody ΔE_{min} závisí od povahy anódy ako to uvádza nasledujúca tabuľka:

Anóda	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1,6
NiO_x	1,7
CoO_x	1,7
Fe_2O_3	1,9

Rozdiel medzi ΔE_{min} a ΔE_{th} je zodpovedný za straty v zariadení.

5. **Napíšte** vzťah pre účinnosť zariadenia η_{elec} (zlomok výkonu využitý na štiepenie vody) vyjadrenú ako funkciu ΔE_{th} a ΔE_{min}. **Vypočítajte** účinnosť elektrolýzy vody pomocou Pt katódy a Fe_2O_3 anódy. **Uveďte**, ktorá anóda bude najefektívnejšia.

η_{elec} =

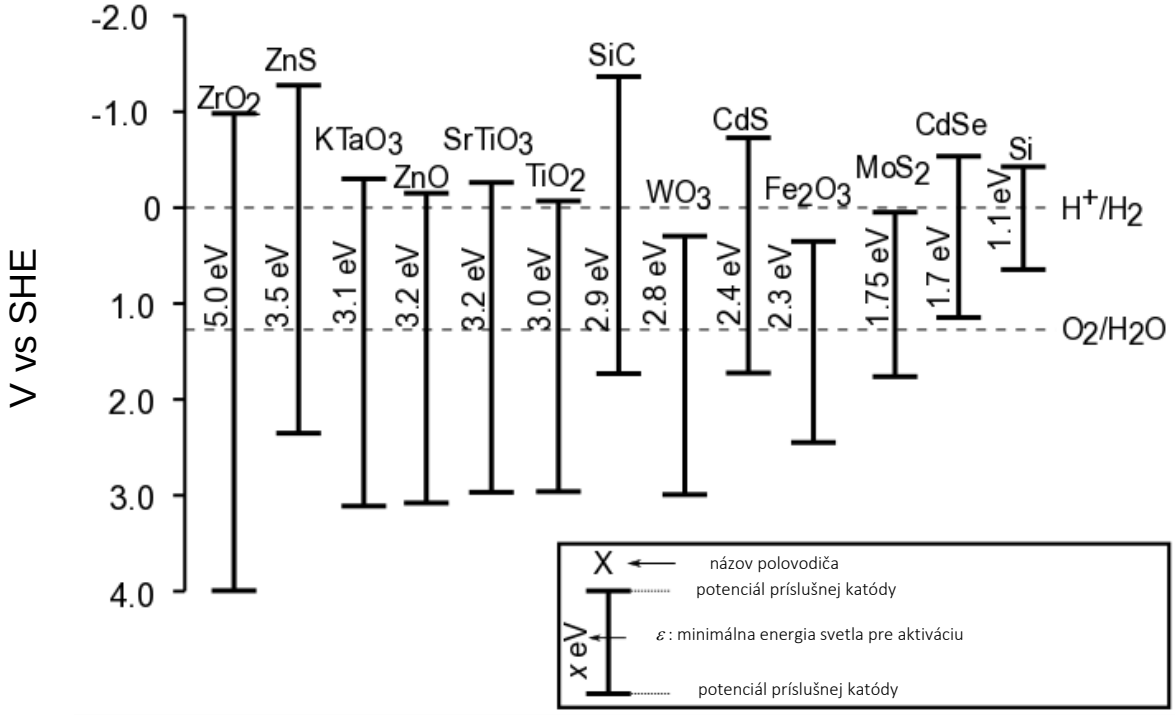
Účinnosť pri použití Pt a Fe_2O_3 elektród:

η_{elec} = %

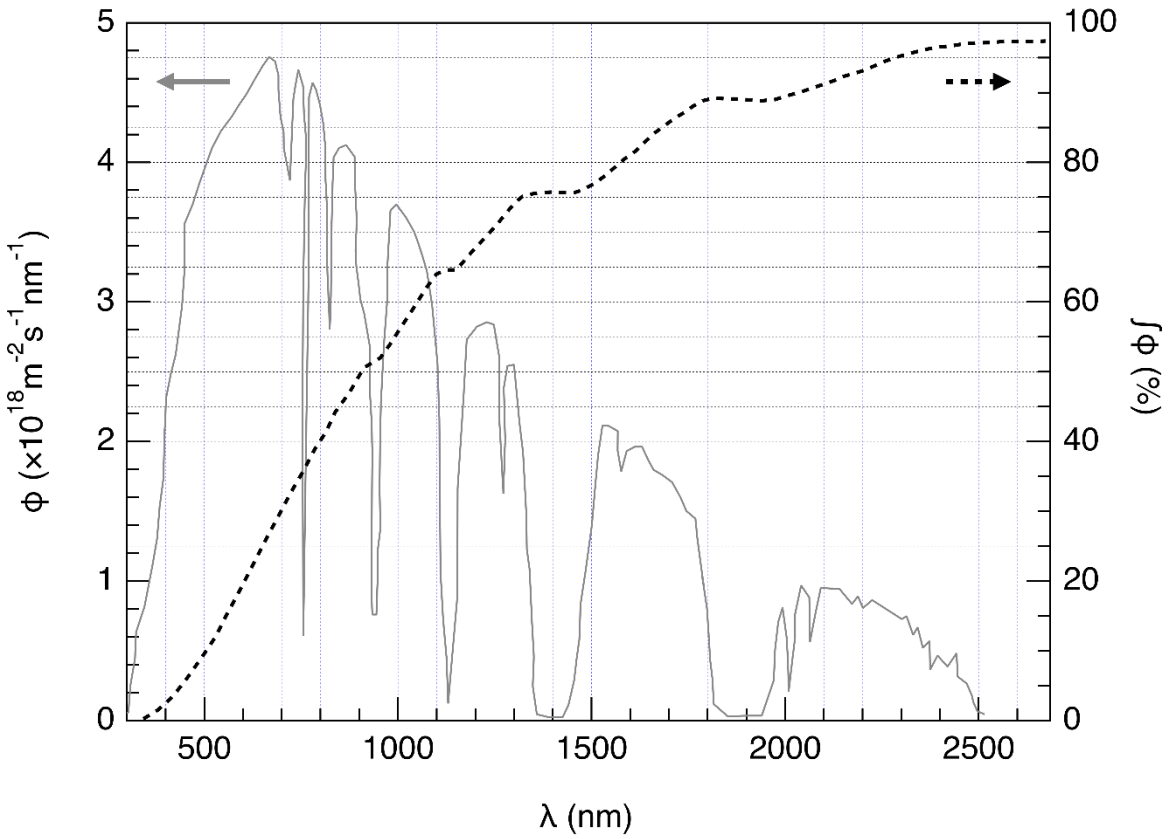
Najefektívnejšia anóda:

Ak ste nevypočítali η_{elec}, tak v ďalších častiach úlohy použite hodnotu η_{elec} = 75%

Alternatívou k elektrolýze vody je priame štiepenie vody fotokatalýzou. Využíva polovodiče, ktoré sa aktivujú absorpciou svetla.



Obr. 2 – Podmienky aktivácie a potenciály príslušných elektród pre rôzne polovodiče. Čiarkovaná čiara reprezentuje potenciály oxidácie a redukcie vody. SHE = štandardná vodíková elektróda



Obr. 3 – Stupnica vľavo: spektrálna distribúcia svetelného toku ϕ zo slnka. Svetelný tok je počet fotónov dopadajúcich na polovodič na jednotku plochy za jednotku času. Stupnica vpravo a čiarkovaná čiara: kumulatívny svetelný tok (zlomok toku fotónov s danou alebo menšou vlnovou dĺžkou).

6. **Spravte odhad** zlomku fotónov, ktoré dokážu aktivovať nasledujúce polovodiče: TiO_2, CdS, Si. **Uveďte** explicitne rovnice aj jednotky použité pri výpočte.

Zdôvodnenie / výpočet:

	približný zlomok
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Aktivácia polovodiča spôsobuje zmenu povrchových potenciálov, v dôsledku čoho môžeme polovodič chápať ako dvojicu elektród s rôznymi potenciálmi.

7. Použitím údajov z obr. 2 **označte** v nasledujúcom zozname polovodič(e), ktoré po aktivácii dokážu v reakcii štiepenia vody plniť obe úlohy a správať sa aj ako anóda aj ako katóda.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. Z polovodičov použiteľných ako anóda aj ako katóda **vyberte** ten polovodič, ktorý bude pri tom istom slnečnom žiarení štiepiť vodu najúčinnejšie.

Skúmal sa vývoj H_2 a O_2 pri ožiarení simulovaným slnečným svetlom pri T = 25 °C a p_{atm}. Použitím dopadajúceho žiarenia s výkonom P = 1,0 kW m^{-2} na fotoelektródu s plochou S = 16 mm^2 sa po Δt = 1 h reakcie pozorovala tvorba H_2(g) s objemom V = 0,37 cm^3.

9. **Vypočítajte** účinnosť konverzie η_{direct}.

Výpočet:

η_{direct} = %

Ak ste nevypočítali η_{direct}, tak v ďalších častiach úlohy použite hodnotu η_{direct} = 10%

Teraz teda môžeme porovnať dva spôsoby konverzie solárnej energie na vodík: priamu fotokatalýzu a nepriamu foto-elektrolýzu, ktorá kombinuje fotovoltaický panel a elektrolyzér. Účinnosť fotovoltaických panelov na trhu je okolo η_{panels} = 20%.

10. **Porovnajte** účinnosti jednotlivých spôsobov konverzie, η_{direct} a $\eta_{indirect}$, ak sa na elektrolýzu použijú elektródy z Fe_2O_3 a Pt.

Výpočet:

☐ $\eta_{direct} > \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} \approx \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} < \eta_{indirect}$

Úloha T3 5%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	spolu
	maximálne	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	získané													

Úloha T3: O chloride striebornom

Potrebné údaje a konštanty pri 298 K:

$pK_{s1}(AgCl) = 9,7$ $pK_{s2}(Ag_2CrO_4) = 12$
Celková konštanta stability komplexu $[Ag(NH_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$
Elektródové potenciály (vzhľadom na štandardnú vodíkovú elektródu):
Štandardný elektródový potenciál $Ag^+/Ag(s)$: $E°(Ag^+/Ag(s)) = 0,80$ V
Formálny elektródový potenciál $O_2(aq)/HO^-(aq)$ (v morskej vode): $E'(O_2(aq)/HO^-(aq)) = 0,75$ V

Časť A: Citáty z prednášky Louisa Josepha Gay-Lussaca

Nasledovné citáty z prednášky Josepha Gay-Lussaca (francúzskeho chemika a fyzika, 1778–1850) sa týkajú niektorých vlastností chloridu strieborného.

Citát A: "Teraz budem hovoriť o chloride striebornom, mliečno-bielej tuhej látke. Dá sa ľahko pripraviť pridaním kyseliny chlorovodíkovej do vodného roztoku dusičnanu strieborného."
Citát B: "Táto soľ nemá žiadnu chuť, keďže je nerozpustná."
Citát C: "Táto zlúčenina sa vôbec nerozpúšťa v alkohole ani v kyselinách, okrem koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, v ktorej sa rozpúšťa veľmi dobre."
Citát D: "Na druhej strane, chlorid strieborný je veľmi dobre rozpustný vo vodnom roztoku amoniaku."
Citát E: "Chlorid strieborný sa dá následne vyzrážať naspäť pridaním kyseliny, ktorá reaguje s amoniakom."
Citát F: "Ak slanú morskú vodu odparíte v miske zo striebra, dostanete chlorid sodný znečistený mliečno-bielou tuhou látkou."

1. **Citát A:** **Napíšte** vyrovnanú chemickú rovnicu prípravy AgCl(s).

2. **Citát B:** **Vypočítajte** rozpustnosť AgCl(s) vo vode pri 298 K v mol dm^{-3}.

Výpočet:

$s =$ mol dm^{-3}

3. **Citát C:** Pri veľmi vysokej koncentrácii chloridových aniónov v roztoku sa vytvára komplex známej stechiometrie 1:2. Na nasledujúcej kvalitatívnej osi (kde pCl narastá v smere zľava doprava) do každej oblasti **napíšte** prevládajúcu formu striebra. Hodnoty pCl na hraniciach medzi oblasťami nemusíte dopĺňať.

Citát D: Keď sa k chloridu striebornému pridá amoniak, vytvára sa komplex definovanej stechiometrie 1:*n*.

4. **Napíšte** vyrovnanú rovnicu chemickej reakcie prípravy komplexu $[Ag(NH_3)_n]^+$ z chloridu strieborného a vypočítajte príslušnú rovnovážnu konštantu.

Rovnica:

Výpočet:

K =

Ak neviete vypočítať K, v ďalších otázkach použite hodnotu $K = 10^{-3}$.

5. K vodnému roztoku 0,1 mol chloridu strieborného v 1 litri vody sa pridá amoniak, až kým sa nerozpustia posledné čiastočky tuhej látky. V tomto momente je koncentrácia amoniaku $[NH_3]$ = 1,78 mol dm^{-3}. **Určte** stechiometriu komplexu (efekt zriedenia roztoku môžete zanedbať).

Výpočet:

n =

6. **Napíšte** vyrovnanú rovnicu chemickej reakcie odpovedajúcej **citátu E**.

7. Predpokladajme, že morská voda je mierne zásaditá a bohatá na molekulový kyslík, ktorý môže byť v takýchto podmienkach redukovaný kovovým striebrom. **Napíšte** vyrovnanú rovnicu reakcie tvorby tuhej látky spomenutej v **citáte F**. Kyslík v rovnici má mať stechiometrický koeficient 1. **Vypočítajte** príslušnú rovnovážnu konštantu pri 298 K.

Rovnica:

Výpočet:

K =

Časť B: Mohrova metóda

Mohrova metóda je založená na kolorimetrickej titrácii Cl^- striebornými katiónmi Ag^+ v prítomnosti chrómanu draselného ($2K^+$, CrO_4^{2-}). Do roztoku chloridu sodného neznámej koncentrácie c_{Cl} s objemom V_0 = 20,0 ml sa pridajú tri kvapky (~ 0,5 ml) roztoku K_2CrO_4 koncentrácie približne $7{,}76 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}. Tento roztok sa potom titruje dusičnanom strieborným (Ag^+, NO_3^-) s koncentráciou c_{Ag} = 0,050 mol dm^{-3}, pričom sa okamžite vytvorí zrazenina **A**. Po pridaní V_{Ag} = 4,30 ml titrantu sa objaví červená zrazenina **B**.

8. **Napíšte** vyrovnané rovnice oboch chemických reakcií prebiehajúcich počas tohto experimentu. **Vypočítajte** príslušné rovnovážne konštanty.

$K°_1$ =

$K°_2$ =

9. **Napíšte vzorce** vznikajúcich zrazenín:

Zrazenina **A**:

Zrazenina **B**:

10. **Vypočítajte** neznámu koncentráciu chloridových aniónov c_{Cl} v roztoku chloridu sodného.

Výpočet:

c_{Cl} = mol dm^{-3}

Ak neviete vypočítať c_{Cl}, v ďalších otázkach použite hodnotu c_{Cl} = 0,010 mol dm^{-3}

.

11. **Vypočítajte** minimálny objem titrantu V_{Ag}(min) potrebný na to, aby sa začal zrážať AgCl.

Výpočet:

V_{Ag}(min) = ml

12. **Vypočítajte** zvyškovú koncentráciu $[Cl^-]_{zv}$ chloridových aniónov v roztoku v momente, keď sa začne zrážať chróman strieborný. Porovnaním dvoch hodnôt **zdôvodnite**, prečo je CrO_4^{2-} vhodným indikátorom bodu ekvivalencie.

Výpočet:

$[Cl^-]_{zv}$ = mol dm^{-3}

CrO_4^{2-} je vhodným indikátorom bodu ekvivalencie pretože (porovnanie hodnôt):

Úloha T4 7%	otázky	1	2	3	4	5	6	7	8	Celkovo
	maximálne	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	získané									

Úloha T4: Od strelného prachu k objavu jódu

Francúzsky podnikateľ B. Courtois sa v 19. storočí špecializoval na výrobu dusičnanu **A**, ($\mathbf{M_A}(NO_3)_m$), ktorý sa používal v strelnom prachu. Dusičnan **A** sa na začiatku dovážal z Ázie, neskôr sa vyrábal z dusičnanu **B** ($\mathbf{M_B}(NO_3)_n$) reakciou podvojnej zámeny so zlúčeninou **C**, ktorá sa získavala z rias.

1. **Určte** vzorce dusičnanov **A** a **B**, ak viete, že sú to bezvodé soli alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín $\mathbf{M_A}$ a $\mathbf{M_B}$. Jeden z nich obsahuje menej než 1 hmotn. % nečistôt, druhý obsahuje 9 ± 3 hmotn. % nečistôt. Obsah kovov $\mathbf{M_A}$ a $\mathbf{M_B}$ vo vzorkách je 38,4 hmotn. % a 22,4 hmotn. % (v tomto poradí). Svoju odpoveď **podložte** výpočtom.

A: a **B**:

Pri príprave zlúčeniny **A** sa do roztoku obsahujúceho 442,8 g zlúčeniny **B** pridalo 262,2 g tuhej zlúčeniny **C**. O zlúčenine **B** viete, že je v nadbytku. Pri reakcii vzniklo 190,0 g bielej zrazeniny **D**, ktorá sa odfiltrovala. Filtrát sa odparil do sucha a získaná tuhá zmes **E** sa zahrievala do konštantnej hmotnosti. Výsledná vzorka obsahovala len dusitany (NO_2^-). Jediným plynným produktom bol kyslík: 60,48 l pri 0 °C a tlaku 1 atm. Predpokladajte, že kyslík sa správa ako ideálny plyn.

2. **Vypočítajte** zloženie zmesi **E** v hmotn. % za predpokladu, že zmes obsahovala len zlúčeniny **A** a **B** a žiadne nečistoty. Látka **C** použitá do reakcie bola vo forme čistej bezvodej soli.

hmotn. % látky **A**: a látky **B**:

3. **<u>Určte</u>** vzorce zlúčenín **C** a **D** a **<u>napíšte</u>** vyrovnanú rovnicu reakcie medzi **B** a **C**.

Výpočet:

C: a **D**:

Reakcia medzi **B** a **C**:

V roku 1811, keď Courtois pracoval s popolom rias, spozoroval, že medené nádoby skorodovali rýchlejšie ako obvykle. Keď študoval tento jav, do laboratória vbehla jeho mačka a rozliala koncentrovanú kyselinu sírovú na suchý popol rias. Okamžite sa uvoľňovali fialové pary (**1**, kyselina sírová je oxidačné činidlo). A tak bol objavený jód (I_2)! Ten bol príčinou korózie medi (**2**). Aj napriek tomu si kvôli použitiu jódu v medicíne Courtois otvoril novú továreň, v ktorej sa jód vyrábal reakciou rias s chlórom (**3**).
V súčasnosti sa jód pripravuje buď reakciou NO_3^-, I^- a H^+ (**4**) alebo reakciou IO_3^-, I^- a H^+ (**5**).

4. **Napíšte** vyrovnané rovnice chemických reakcií **1–5**.

1	
2	
3	
4	
5	

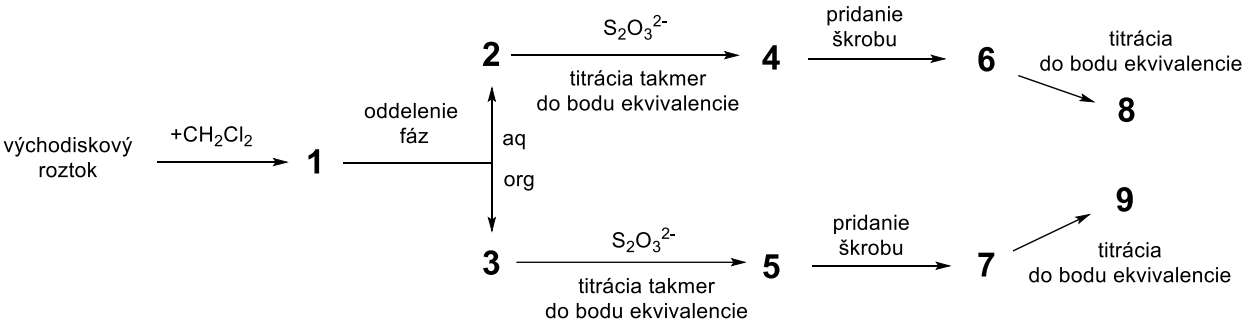
Rozpustnosť jódu vo vode je veľmi nízka, ale výrazne sa zvyšuje v prítomnosti jodidových aniónov. Vzájomnou reakciou sa vytvárajú ióny, ako napr. trijodidový anión, I_3^-:

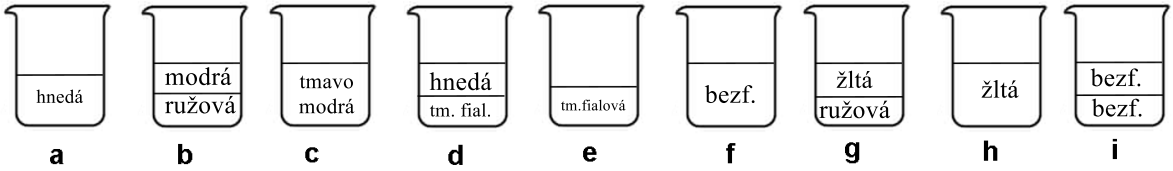
$$I^-(aq) + I_2(aq) = I_3^-(aq) \qquad (\mathbf{6})$$

Rovnováhu (**6**) je možné študovať pomocou extrakcie jódu do dichlórmetánu. Anióny I^- a I_3^- sa v organických rozpúšťadlách nerozpúšťajú, no jód áno. Po extrakcii je jeho koncentrácia v dichlórmetáne 15-krát vyššia ako koncentrácia vo vode.

Uskutočnil sa nasledovný experiment: východiskový roztok sa pripravil rozpustením niekoľkých kryštálikov tuhého jódu v 50,0 ml vodného roztoku jodidu draselného s hmotnosťou 0,1112 g. Následne sa pridalo 50,0 ml dichlórmetánu a zmes sa intenzívne pretrepávala až do ustálenia rovnováhy. Po oddelení fáz sa obe stitrovali štandardným roztokom pentahydrátu tiosíranu sodného (14,9080 g v 1,000 l roztoku) v prítomnosti škrobu, pričom spotreba pri titrácii organickej fázy bola 16,20 ml a pri titrácii vodnej fázy 8,00 ml.

Postup znázorňuje nasledujúca schéma:





bezf. = bezfarebná tm. fial. = tmavofialová

5. Ku krokom **1**–**9** zo schémy **<u>priraďte</u>** písmeno obrázku (**a**–**i**), ktorý znázorňuje daný krok.

krok	obrázok
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Napíšte** vyrovnané rovnice oboch chemických reakcií, ktoré prebiehajú vo vodnej fáze počas titrácie rôznych foriem jódu tiosíranom sodným.

7. **Vypočítajte** hmotnosť jódu použitého na prípravu východiskového roztoku.

$m(I_2)$ = g

8. **Vypočítajte** rovnovážnu konštantu $K°$ pre reakciu (**6**).

$K° =$

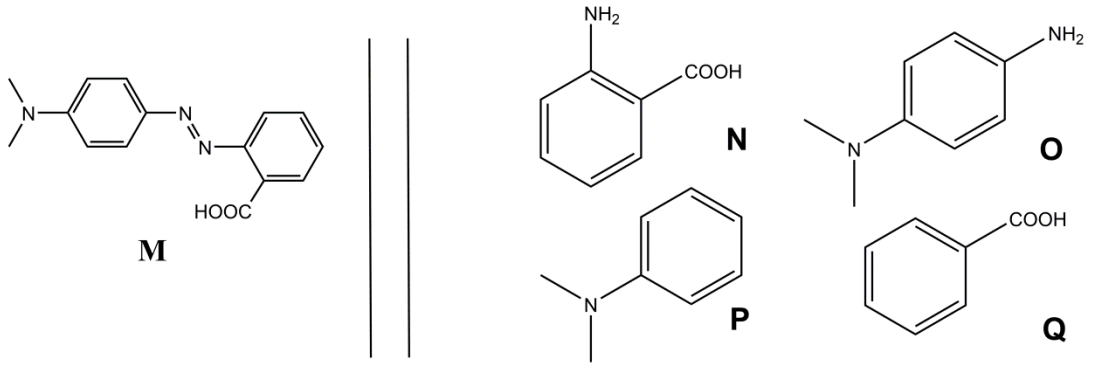
Úloha T5 8%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	spolu
	maximálne	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	získané													

Úloha T5: Využitie komplexov azobenzén–β-cyclodextrín na konštrukciu nanostrojov

Nanostroje sú molekulové zoskupenia, ktoré umožňujú premenu energie na nano-pohyby a uplatňujú sa v aplikáciách ako napr. cielené dávkovanie liečiv. Mnohé nanostroje pracujú na báze izomerizácie azozlúčenín (R–N=N−R') ožiarením.

1. **Nakreslite** stereoizoméry azobenzénu (H_5C_6–N=N–C_6H_5) a **vyznačte** čiarou spojnicu uhlíkových atómov, ktoré sú v danej molekule od seba najďalej. **Zapíšte** znamienko porovnania medzi tieto dve vzdialenosti (d_{trans} a d_{cis}).

trans	*cis*
Porovnanie: d_{trans}	d_{cis}



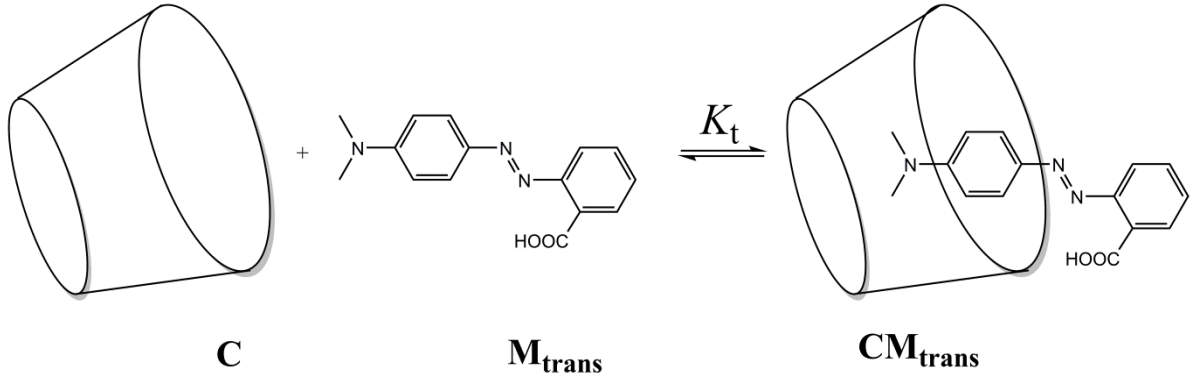
*Obr. 1 – Možné reaktanty pre syntézu **M**.*

2. Azobenzén **M** sa môže syntetizovať z jednoduchých reaktantov v dvoch krokoch (obr. 1). **Vyberte** spomedzi navrhnutých reaktantov (**N** až **Q**) tie, ktoré poskytujú **M** s veľmi vysokou regioselektivitou. Ako činidlo sa v prvom kroku syntézy použije dusitan sodný ($NaNO_2$) v studenom vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej.

Reaktanty:	a

Stanovenie asociačnej konštanty K_t

β-Cyklodextrín (**C**, obr. 2) je cyklický heptamér glukózy, ktorý môže s azozlúčeninami tvoriť inklúzne komplexy. V otázkach 3 až 6 stanovíme spektrofotometricky hodnotu asociačnej konštanty K_t, ktorá zodpovedá tvorbe inklúzneho komplexu $\mathbf{CM_{trans}}$ ako znázorňuje obr. 2.



Obr. 2 – Tvorba inklúzneho komplexu $\mathbf{CM_{trans}}$.

Pripravilo sa niekoľko roztokov zmiešaním **C** a $\mathbf{M_{trans}}$ v rôznych množstvách, čím sa dosiahli rôzne počiatočné koncentrácie $[\mathbf{C}]_0$ a $[\mathbf{M_{trans}}]_0$. Zatiaľ čo $[\mathbf{M_{trans}}]_0$ bola vo všetkých roztokoch rovnaká, $[\mathbf{C}]_0$ sa menila. Pri istej vlnovej dĺžke sa pozorovali rozdiely absorbancií ΔA medzi absorbanciami pripravených zmesí a absorbanciou čistého roztoku $\mathbf{M_{trans}}$. Molárne absorpčné koeficienty $\mathbf{CM_{trans}}$ a $\mathbf{M_{trans}}$ označíme $\varepsilon_{\mathbf{CMtrans}}$ a $\varepsilon_{\mathbf{Mtrans}}$. Dlžka optickej dráhy lúča vzorkou je L. Absorbancia **C** (resp. $\varepsilon_{\mathbf{C}}$) je zanedbateľná.

3. **<u>Dokážte</u>**, že $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM_{trans}}]$ a **<u>vyjadrite</u>** α ako funkciu známych parametrov.

Odvodenie:

$\alpha =$

4. **<u>Ukážte</u>**, prečo keď je **C** oproti $\mathbf{M_{trans}}$ vo veľkom nadbytku (t.j. $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), tak koncentráciu **C** môžeme považovať za približne konštantnú, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

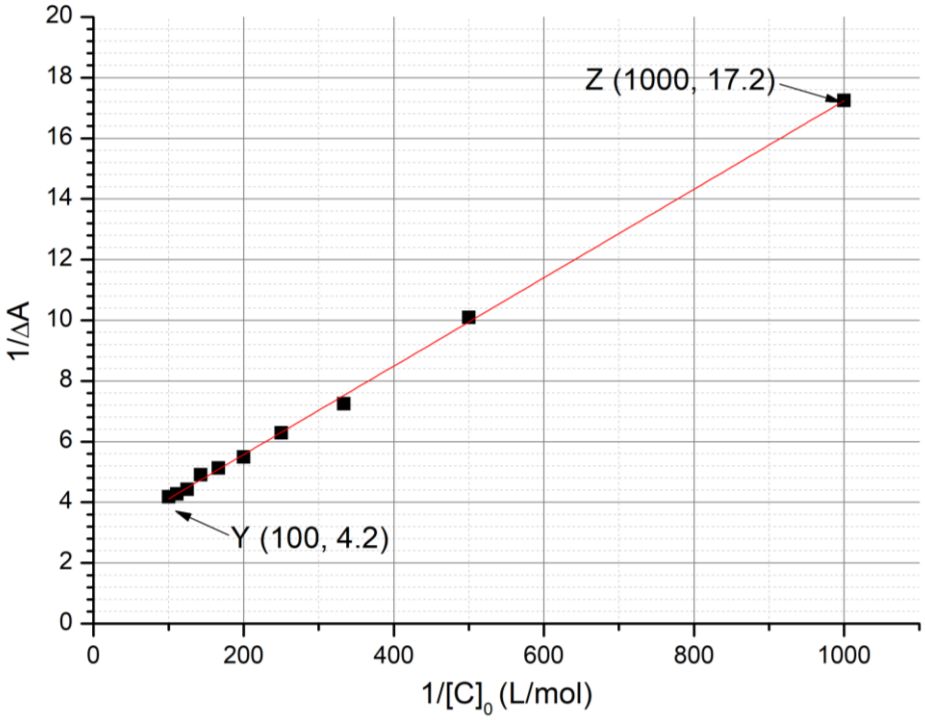
Odvodenie:

5. **<u>Ukážte</u>**, že keď je **C** oproti $\mathbf{M_{trans}}$ vo veľkom nadbytku (t.j. $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), tak platí, že $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1+K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$ a **<u>vyjadrite</u>** β ako funkciu známych konštánt(y) a počiatočných koncentrácií(e).

Odvodenie:

$\beta =$

6. **Stanovte** hodnotu K_t na základe nasledujúcej experimentálnej závislosti (obr. 3).



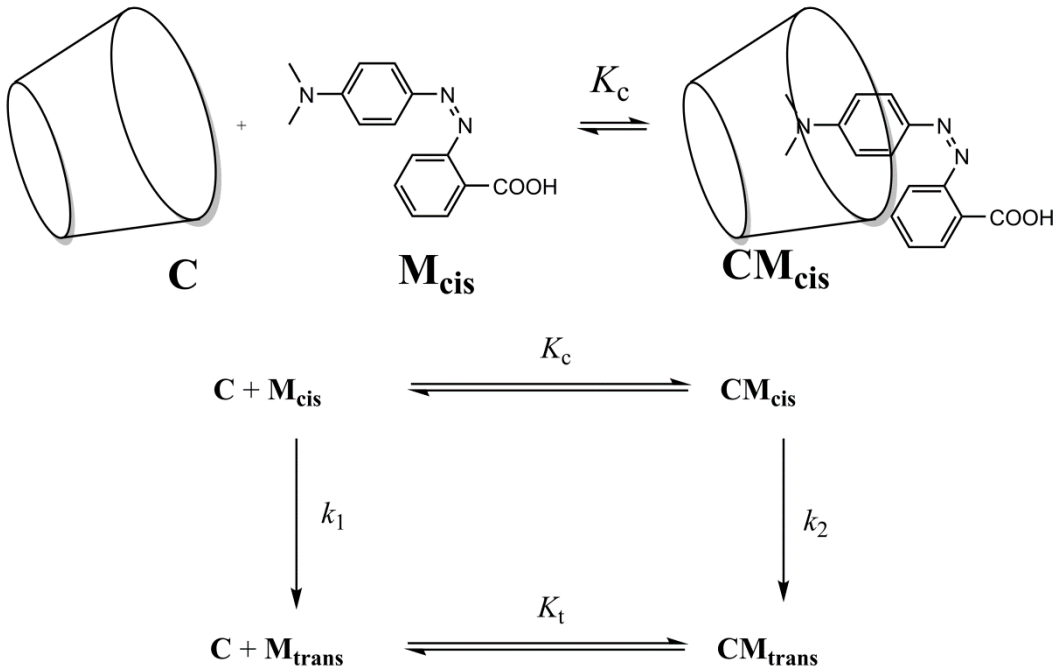
*Obr. 3 – Závislosť hodnoty 1/ΔA od hodnoty 1/[**C**]$_0$.*

Výpočet:

K_t =

Stanovenie asociačnej konštanty K_c

V otázkach 7 až 9 využijeme kinetiku na stanovenie asociačnej konštanty K_c, ktorá zodpovedá tvorbe $\mathbf{CM_{cis}}$, t.j. inklúzneho komplexu s $\mathbf{M_{cis}}$. Vzorka obsahujúca iba $\mathbf{M_{trans}}$ sa ožiari, čím sa vytvorí známe množstvo $\mathbf{M_{cis}}$, $[\mathbf{M_{cis}}]_0$. Izomér $\mathbf{M_{cis}}$ (či už voľný alebo vnútri inklúzneho komplexu) potom termálne izomerizuje späť na $\mathbf{M_{trans}}$. V neprítomnosti **C** izomerizácia prebieha podľa kinetiky prvého poriadku s rýchlostnou konštantou k_1. Všetky komplexačné rovnováhy sú omnoho rýchlejšie ako procesy izomerizácie. Kinetickú schému zodpovedajúcu tomuto experimentu zachytáva obr. 4.



*Obr. 4 – Kinetická schéma izomerizácie $\mathbf{M_{cis}}$ v prítomnosti **C**.*

Rýchlosť r ubúdania celkového množstva $\mathbf{M_{cis}}$ (voľného aj viazaného spolu) je definovaná ako

$$r = k_1[\mathbf{M_{cis}}] + k_2[\mathbf{CM_{cis}}]$$

Experimentálne sa stanovilo, že r približne popisuje kinetika prvého poriadku so zdanlivou rýchlostnou konštantou k_{obs}:

$$r = k_{obs}([\mathbf{M_{cis}}] + [\mathbf{CM_{cis}}])$$

7. **<u>Dokážte</u>**, že $k_{\mathrm{obs}} = \frac{\gamma+\delta\cdot k_2[\mathbf{C}]}{1+K_c[\mathbf{C}]}$ a **<u>vyjadrite</u>** γ a δ ako funkcie známych konštánt(y).

Odvodenie:

γ = a δ =

8. **Vyberte**, za ktorých podmienok môžeme polčas $t_{1/2}$ prislúchajúci k_{obs} vyjadriť v tvare $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma}(1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$, keď $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M}_{cis}]_0$. Matematicky **podložte** svoju odpoveď.

- ☐ veľmi pomalá izomerizácia $\mathbf{M}_{cis}$ vnútri cyklodextrínu
- ☐ veľmi pomalá izomerizácia voľného $\mathbf{M}_{cis}$
- ☐ $\mathbf{CM}_{cis}$ je veľmi stabilný
- ☐ $\mathbf{CM}_{trans}$ je veľmi stabilný

Odvodenie:

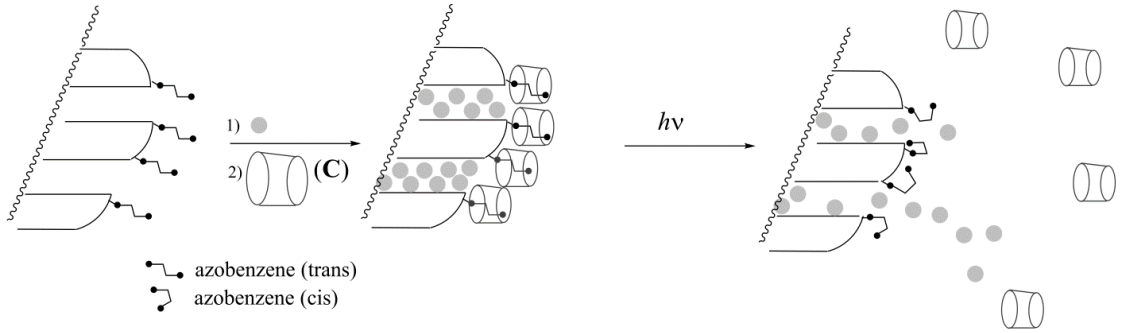
9. Za predpokladu, že sú splnené podmienky z otázky 8, **stanovte** hodnotu K_c z nasledovných údajov pomocou lineárnej regresie. Môžete použiť kalkulačku alebo zostrojiť graf.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol dm^{-3})	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol dm^{-3})	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3{,}0\cdot10^{-3}$	5,9
$1{,}0\cdot10^{-4}$	3,2	$5{,}0\cdot10^{-3}$	7,7
$5{,}0\cdot10^{-4}$	3,6	$7{,}5\cdot10^{-3}$	9,9
$1{,}0\cdot10^{-3}$	4,1	$1{,}0\cdot10^{-2}$	12,6

rovnica priamky lineárnej regresie:

K_c =

Tvorba nanostrojov



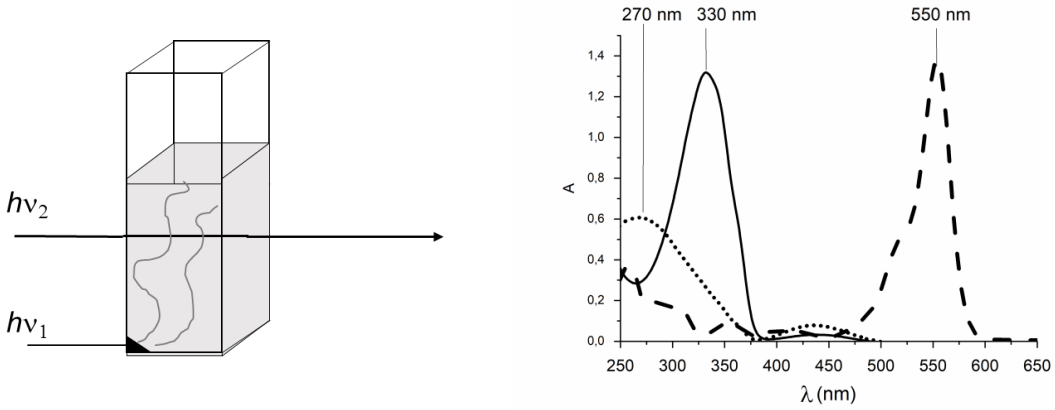
Obr. 5 – Rozpad inklúzneho komplexu azobenzén–cyclodextrín vyvolaný svetlom spúšťanou izomerizáciou, čo umožňuje uvoľnenie liečiva (sivé krúžky).

Iná azobenzénová zlúčenina (pre ktorú $K_c << K_t$), spočiatku v *trans* forme, je kovalentne naviazaná na silikagél (obr. 5). Póry silikagélu sú vyplnené farbivom (rodamín B, na obr. 5 ako sivé krúžky). Po pridaní **C** sa tvorí inklúzny komplex, ktorý póry blokuje a zabraňuje, aby sa farbivo uvoľnilo.

10. **Vyberte** najvhodnejšie podmienky (iba jedna možnosť), aby sa póry pomocou **C** najprv zablokovali a aby sa farbivo uvoľnilo po ožiarení.

☐	$K_t >> 1$
☐	$K_t >> 1$ a $K_c << 1$
☐	$K_t / K_c << 1$
☐	$K_t >> 1$ a $K_c >> 1$
☐	$K_c << 1$

Tento azobenzén-silikagélový prášok naplnený farbivom sa vložil do rohu kyvety (obr. 6), pričom azobenzén nemôže prejsť do roztoku. Prášok sa ožiari pri vlnovej dĺžke λ_1, aby sa spustilo uvoľnenie farbiva z pórov (obr. 5). Za účelom monitorovania tohto uvoľnenia absorpčnou spektroskopiou sa meria absorbancia roztoku pri vlnovej dĺžke λ_2.



Obr. 6 – vľavo: schéma experimentu pre monitorovanie uvoľňovania farbiva; vpravo: absorpčné spektrá trans-azobenzénu (plná čiara), cis-azobenzénu (bodkované) a rodamínu B (čiarkované).

11. **Určte** λ_1.

λ_1 =	nm

12. **Určte** λ_2.

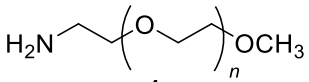
λ_2 =	nm

Úloha T6 8%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	spolu
	maximálne	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	získané										

Úloha T6: Charakterizácia blokového kopolyméru

Blokové kopolyméry sa získavajú prepojením rozdielnych polymérov (blokov). Majú niektoré osobité vlastnosti, napríklad schopnosť sa samousporiadať. Táto úloha je zameraná na syntézu a charakterizáciu takejto makromolekuly.

Štúdium prvého bloku



1

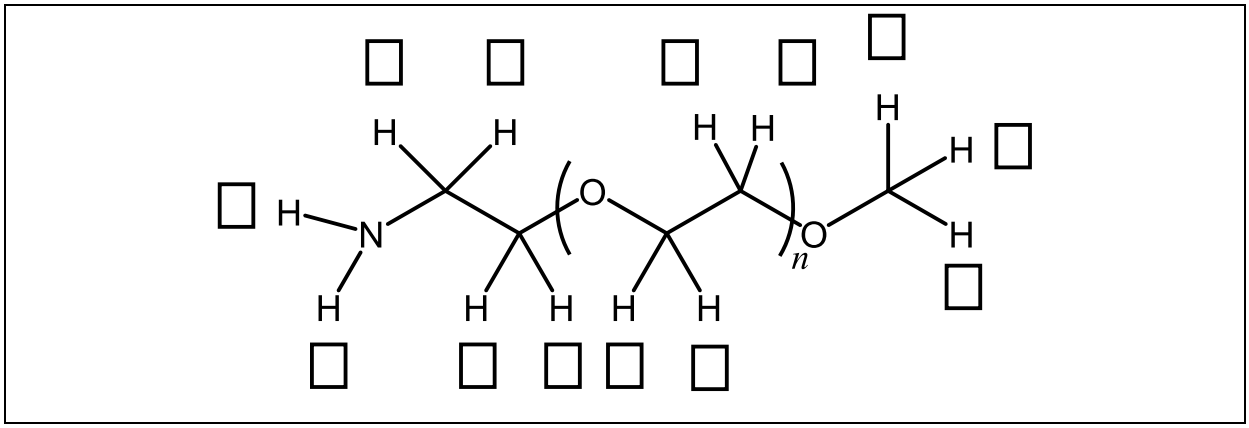
Najprv sa budeme zaoberať štúdiom homopolyméru **1** (α-metoxy-ω-aminopolyetylénglykol), rozpustného vo vode.
V ^{1}H NMR spektre **1** (DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz) sú tieto signály:

Tabuľka 1

označenie	δ (ppm)	plocha píku
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	~ 3,5	133,7

**po pridaní D_2O signál pri 2,7 ppm vymizne.*

1. **Priraďte** ^{1}H NMR signály (**a**, **b**, **c**, **d**) z tabuľky 1 pre každý protón v štruktúre.



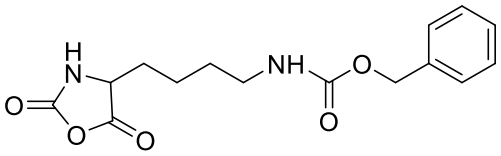
2. **Vyjadrite** priemerný stupeň polymerizácie n ako funkciu plochy A_{OC2H4} NMR píku opakujúcej sa jednotky a plochy A_{OCH3} NMR píku koncovej metylovej skupiny. **Vypočítajte** hodnotu n.

n =

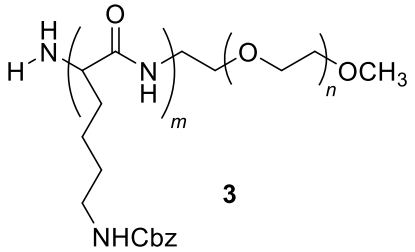
Ak neviete vypočítať n, vo zvyšku úlohy použite hodnotu n = 100.

Štúdium dvojblokového kopolyméru

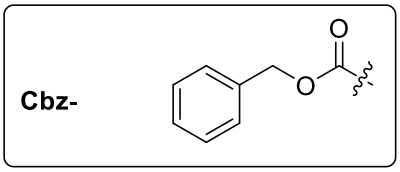
Druhý blok sa vytvára reakciou **1** s **2** (ε-(benzyloxykarbonyl)-lyzín-*N*-karboxy-anhydrid). Vznikne tak blokový kopolymér **3**.



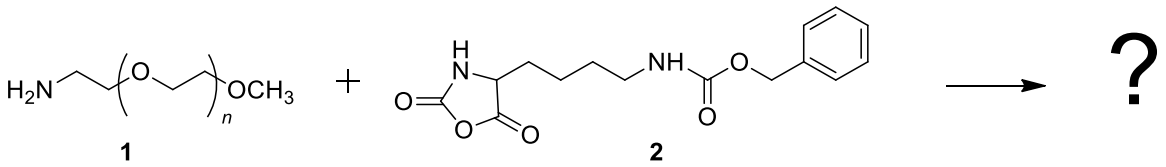
2: $C_{15}H_{18}N_2O_5$, 306,3 g mol^{-1}



3

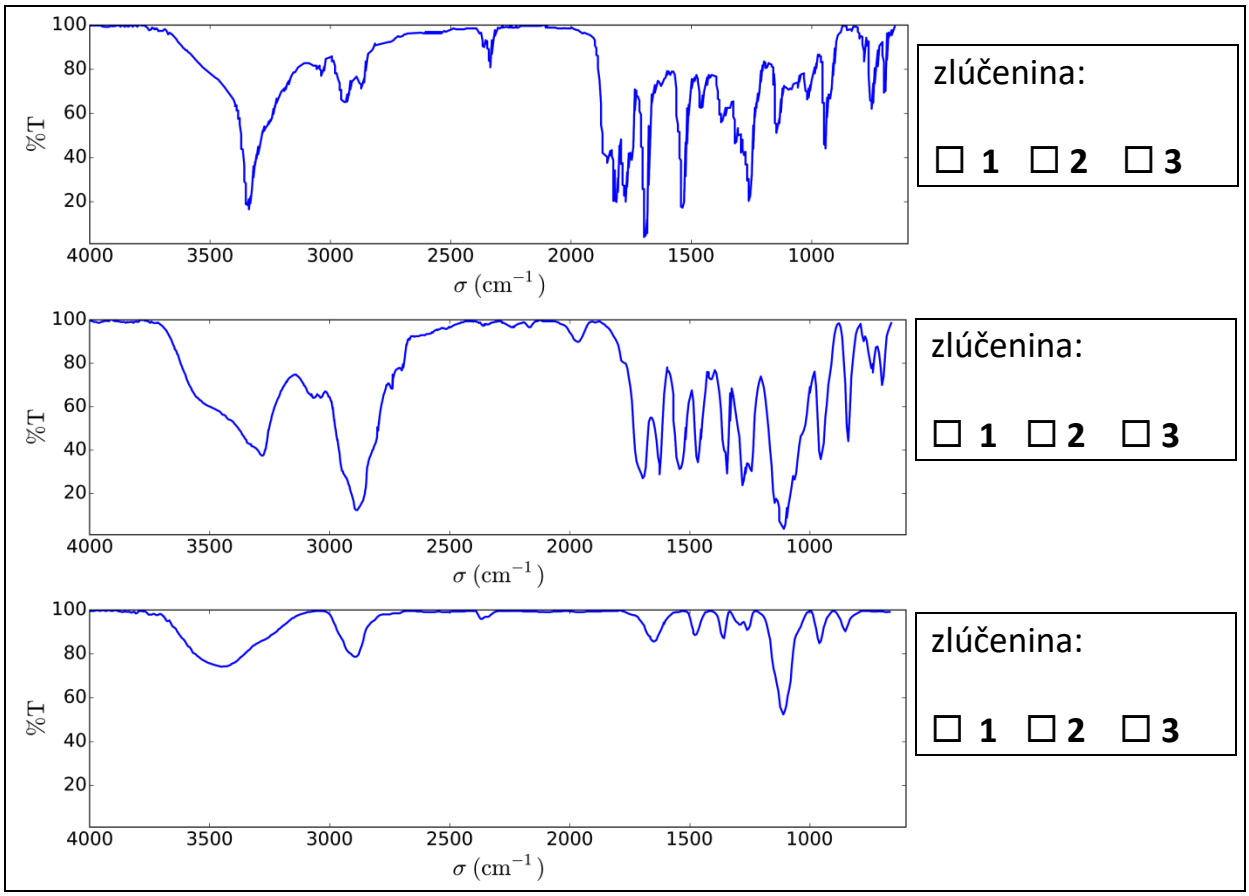


3. **Nakreslite** štruktúru reakčného intermediátu, ktorý vzniká v prvom stupni adície **1** na **2**. V druhom stupni mechanizmu vzniká plynná zlúčenina **G**. **Nakreslite** jej štruktúrny vzorec.

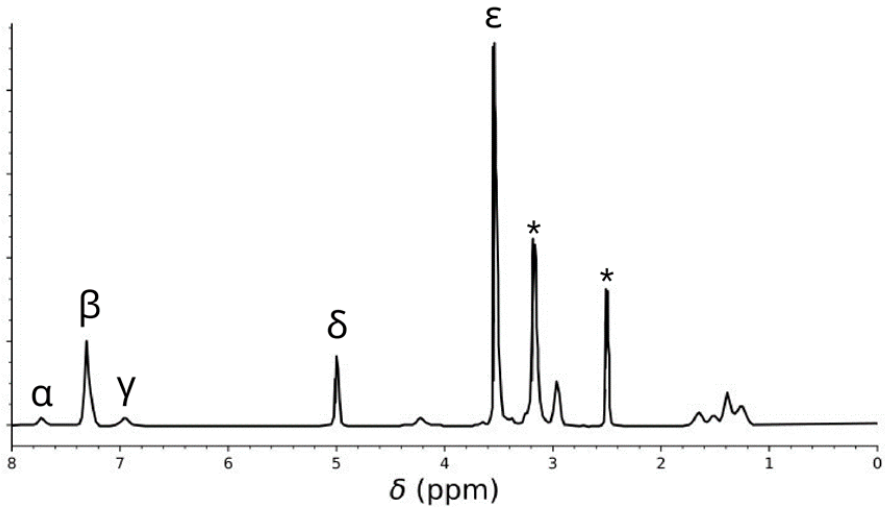


G:

4. Tieto zlúčeniny sa charakterizovali infračervenou (IČ) spektroskopiou. **Priraďte** namerané IČ spektrá zlúčeninám **1**, **2** a **3**.



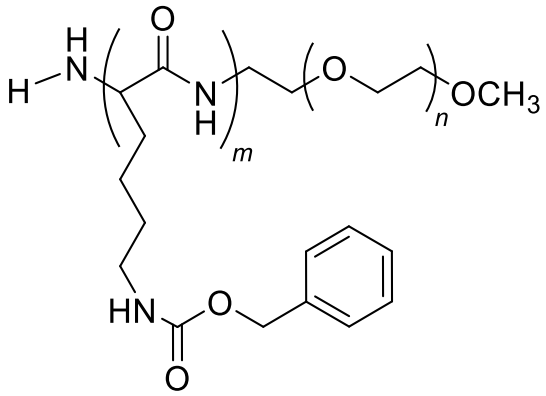
5. Na obr. 1 je ^{1}H NMR spektrum kopolyméru **3** (DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz). Na základe vybraných alebo všetkých NMR signálov uvedených v tab. 2 **vypočítajte** priemernú molekulovú hmotnosť M_n pre hodnotu *n* z otázky 2. Vo vzorci kopolyméru **priraďte** signály jednotlivých skupín uvedením symbolu **α**, **β**, **γ**, **δ**, **ε**, a **označte** skupinu(y) atómov, ktoré ste použili vo výpočte.



*Obrázok 1 – signály označené * patria rozpúšťadlu a vode.*

Tabuľka 2

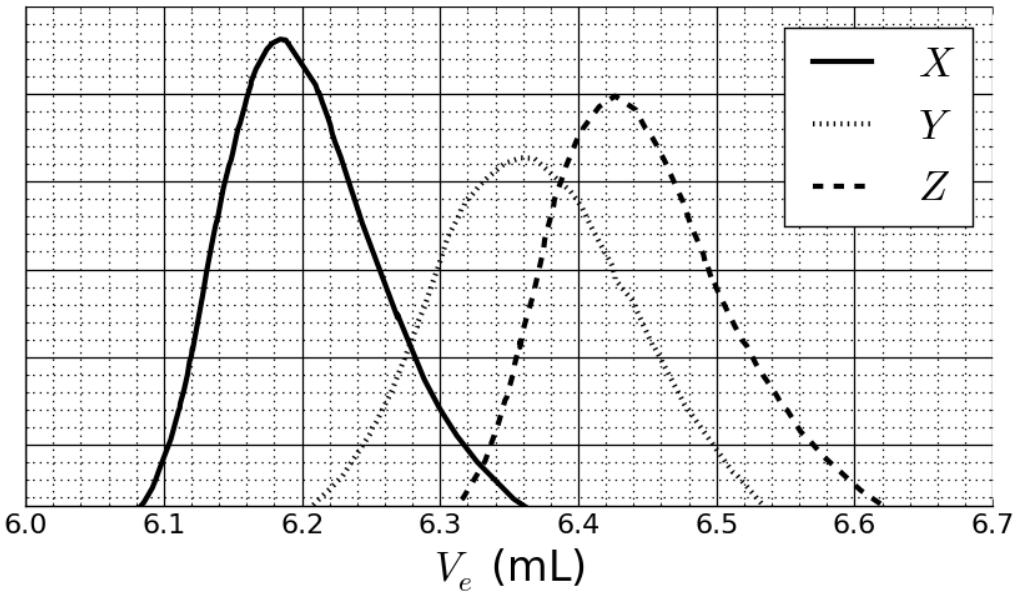
pík	plocha
α	22,4
ß	119
γ	23,8
δ	47,6
ε	622



M_n = kg mol^{-1}

Výsledok uveďte na dve desatinné miesta.

Touto reakciou zlúčenín **1** a **2** pri 40 °C vznikol kopolymér **3a** po 20 h, kopolymér **3b** po 25 h a kopolymér **3c** po 30 h. Na obr. 2 je výsledok charakterizácie týchto kopolymérov pomocou vylučovacej chromatografie podľa veľkosti (*size-exclusion chromatography*, SEC).

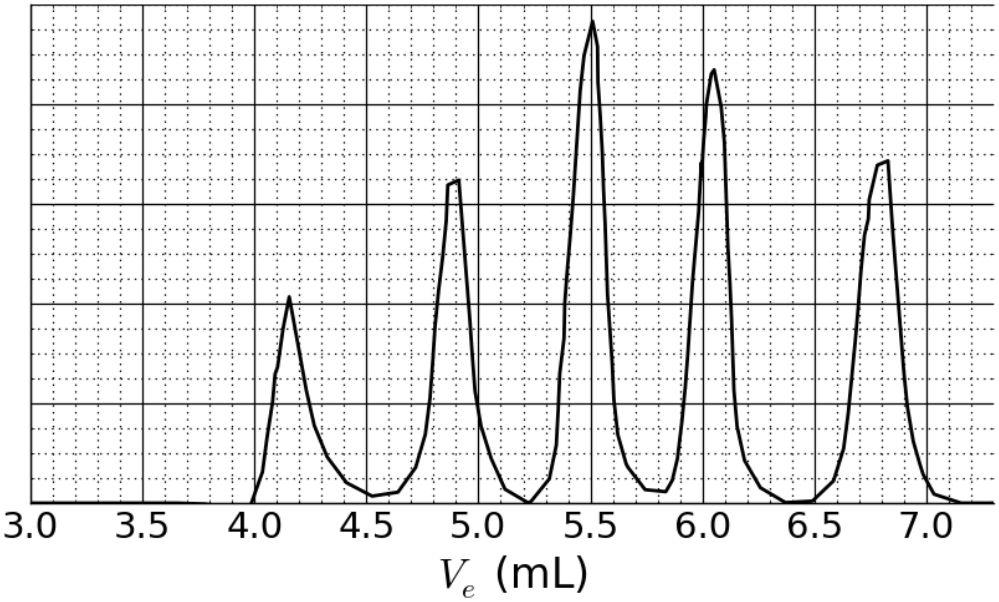


*Obrázok 2 – SEC chromatogramy kopolymérov **3a**, **3b** a **3c** ako funkcie elučného objemu, V_e.*

6. **<u>Priraďte</u>** chromatogramy na obr. 2 jednotlivým kopolymérom **3a**, **3b** a **3c**.

3a:	☐ *X*	☐ *Y*	☐ *Z*
3b:	☐ *X*	☐ *Y*	☐ *Z*
3c:	☐ *X*	☐ *Y*	☐ *Z*

Kalibrácia sa urobila so zmesou štandardných polymérov so známymi molekulovými hmotnosťami (3, 30, 130, 700 a 7000 kg mol^{-1}) (obr. 3).
<u>Pričom log hodnoty molekulovej hmotnosti je lineárnou funkciou elučného objemu, V_e.</u>



Obrázok 3 – SEC chromatogram zmesi štandardov.

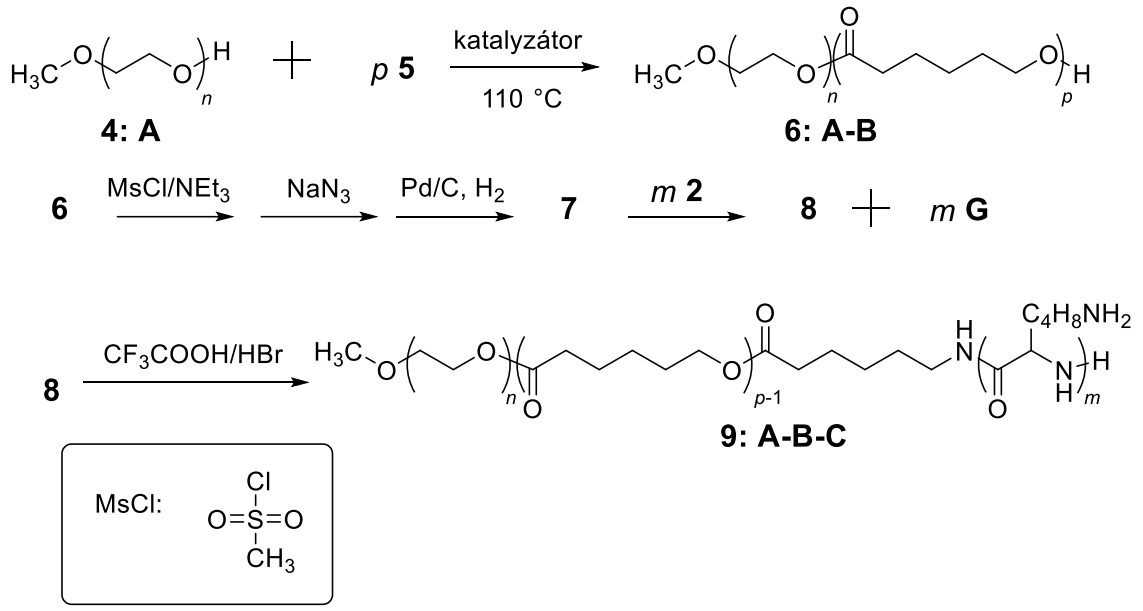
7. Na základe SEC kriviek na obr. 2 a 3 **<u>určte</u>** V_e polyméru, ktorému patrí chromatogram *X* a **<u>použite</u>** ho na určenie stupňa polymerizácie *m* druhého bloku. **<u>Doložte</u>** výpočet; v jeho prvej časti použite kalkulačku alebo zostrojte graf.

V_e = ml

m =

Syntéza trojblokového kopolyméru

Pre biologické aplikácie ako je tvorba miciel sa pripravil trojblokový kopolymér **9**, pričom prostredný blok **B** sa zaviedol použitím monoméru **5**.



8. **<u>Nakreslite</u>** štruktúrne vzorce **5**, **7** a **8**.

5 (v jeho reakcii s **4:A** nevzniká žiaden iný produkt než **6:A-B**)

7 (v záverečnom stupni jeho reakcie vzniká plyn)

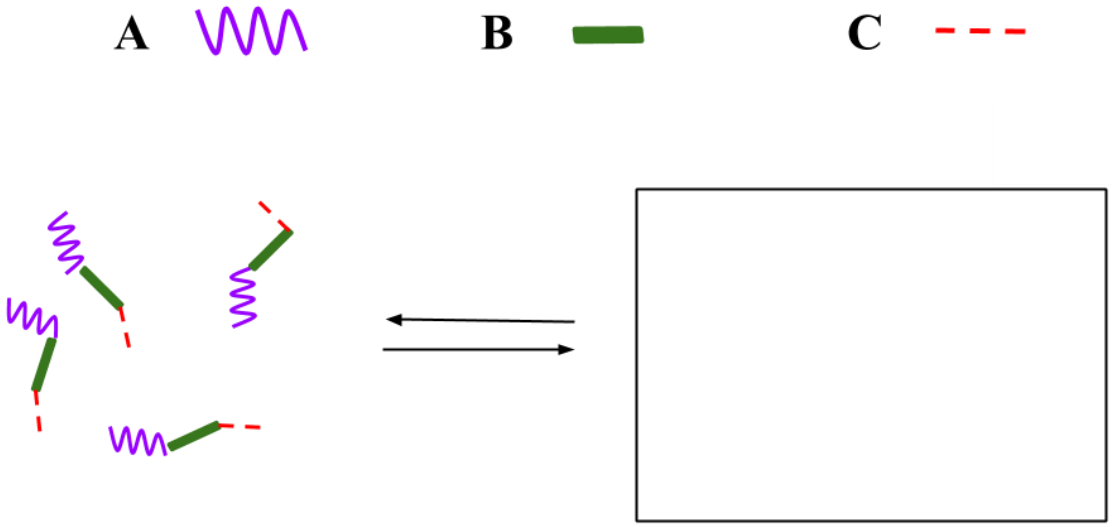
8

9. Amfifilné blokové kopolyméry ako **9: A-B-C** sú vhodné pre použitie v medicíne, nakoľko sa samousporiadavajú vo vode do miciel (pH = 7). Môžu tak slúžiť ako nosiče liečiv. **Priraďte** každému bloku kopolyméru jeho vlastnosť. **Načrtnite** schému micely, v ktorej použite iba 4 polymérne reťazce.

A: ☐ hydrofóbny ☐ hydrofilný

B: ☐ hydrofóbny ☐ hydrofilný

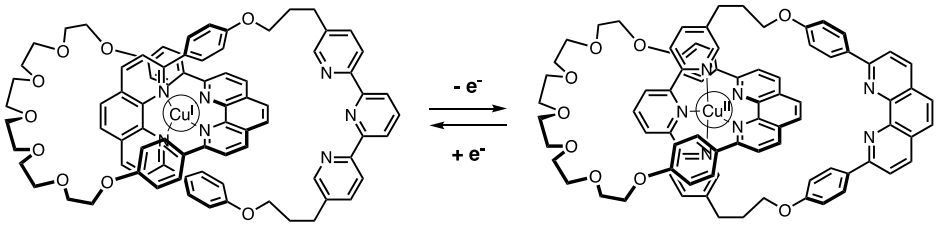
C: ☐ hydrofóbny ☐ hydrofilný



Úloha T7 6%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	spolu
	maximálne	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	získané												

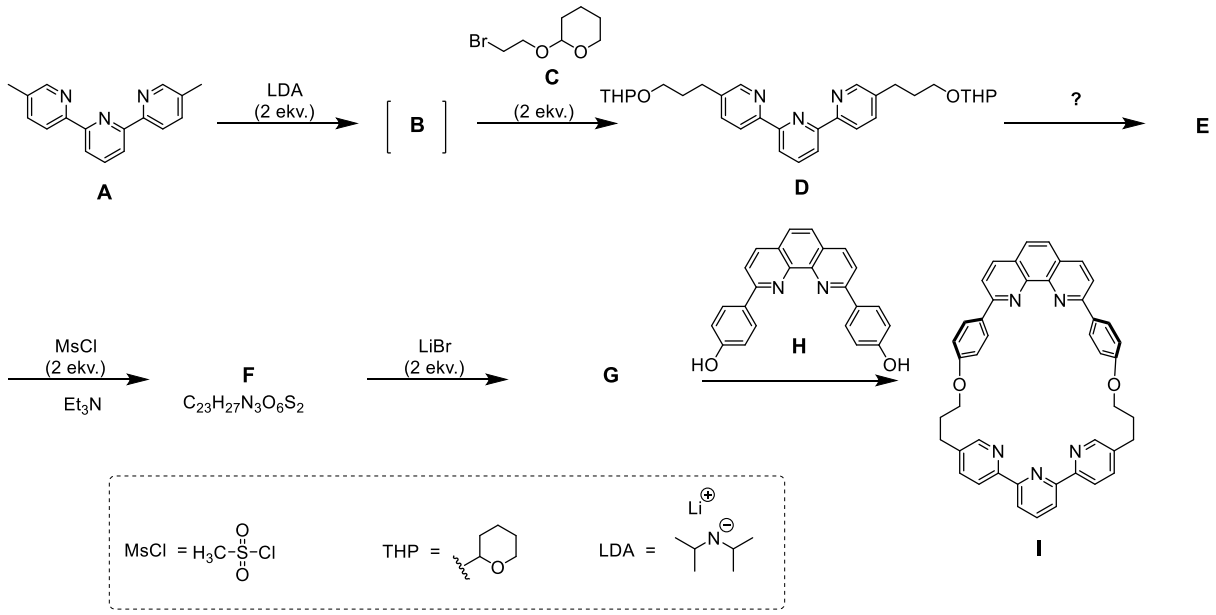
Úloha T7: Pohyb kruhov v [2]katenáne

Nobelovu cenu za chémiu v roku 2016 dostali J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart a B. L. Feringa *"za objav a syntézu molekulových strojov"*. Príkladom je [2]katenán, molekula, ktorá pozostáva z dvoch do seba uzamknutých kruhov. V tomto systéme jeden makrocyklus obsahuje jediný bidentátny fenantrolínový ligand, druhý makrocyklus obsahuje dva ligandy: fenantrolín a tridentátny terpyridín. Katión medi je koordinovaný jedným ligandom z každého makrocyklu. V závislosti na oxidačnom čísle medi (I alebo II) sú možné dve konfigurácie (obr. 1):



Obr. 1 – Poloha kruhov v stabilných konfiguráciach [2]katenánu.

Jeden z makrocyklov sa dá pripraviť podľa schémy:



1. **<u>Nakreslite</u>** štruktúrny vzorec látky **B**.

B

2. **Nakreslite** štruktúrne vzorce látok **E**, **F** a **G**.

E
F
G

3. **Vyberte**, ktorá(é) z nasledovných reakčných podmienok budú viesť ku vzniku **E** z **D.**

- ☐ H^+, H_2O
- ☐ OH^-, H_2O
- ☐ $NaBH_4$, CH_3OH
- ☐ H_2, Pd/C, THF

4. MsCl sa v syntéze používa na zavedenie:

- ☐ odstupujúcej skupiny
- ☐ chrániacej skupiny
- ☐ deaktivujúcej skupiny
- ☐ orientujúcej skupiny

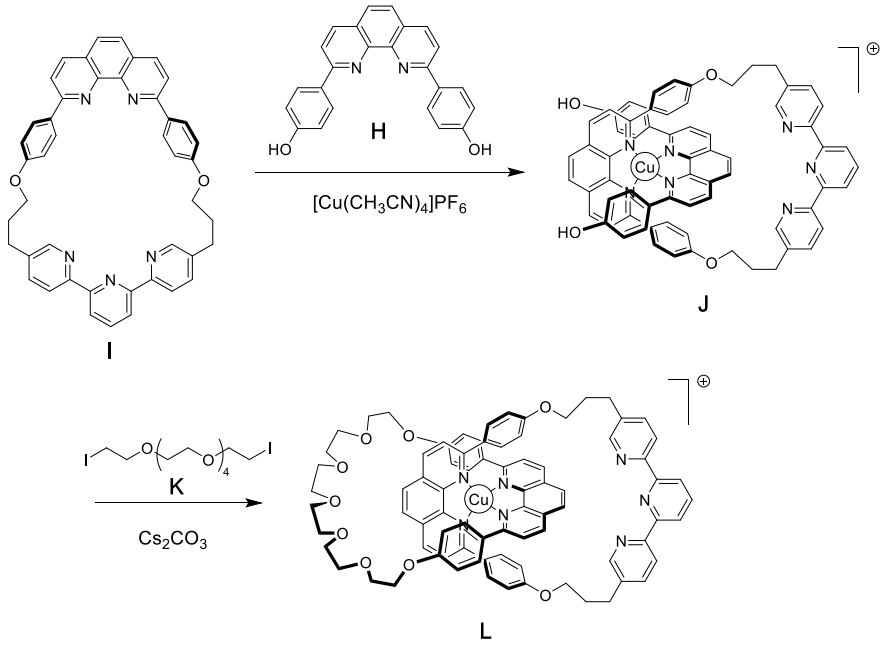
5. Zlúčenina **G** vzniká reakciou medzi **F** a LiBr v acetóne. Táto reakcia je:

- ☐ elektrofilná aromatická substitúcia
- ☐ nukleofilná aromatická substitúcia
- ☐ S_N1
- ☐ S_N2

6. Nakreslite tranzitný stav rýchlosť určujúceho kroku reakcie **F** → **G**, v ktorom znázorníte priestorovú orientáciu (3D štruktúru). Znázornite len jedno reakčné centrum. Hlavný uhľovodíkový reťazec znázornite ako –R.

Tranzitný stav:

Pri syntéze [2]katenánu **L** sa využíva templátový efekt komplexu medi:



7. **Napíšte** úplný zápis elektrónovej konfigurácie Cu(0) v základnom stave. **Uveďte** oxidačné číslo Cu v komplexe **J** a **napíšte** elektrónovú konfiguráciu voľného iónu medi s oxidačným číslom ako v komplexe **J**.

Elektrónová konfigurácia Cu(0):
Oxidačné číslo Cu v komplexe **J**:
Elektrónová konfigurácia Cu v komplexe **J**:

8. **Označte** geometriu atómu medi v zlúčenine **L**. Za predpokladu, že ligandy okolo centrálneho atómu medi majú ideálnu geometriu, **nakreslite** štiepenie energetických hladín *d* orbitálov vplyvom kryštálového poľa. **Znázornite** obsadenie energetických hladín elektrónmi. **Napíšte** maximálnu hodnotu spinu (*S*) pre tento komplex.

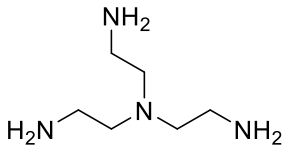
Geometria Cu v komplexe **L** je:
- ☐ oktaédrická
- ☐ tetraedrická
- ☐ štvorcovo-planárna
- ☐ trigonálna bipyramída

Štiepenie a obsadenie *d* orbitálov:

S =

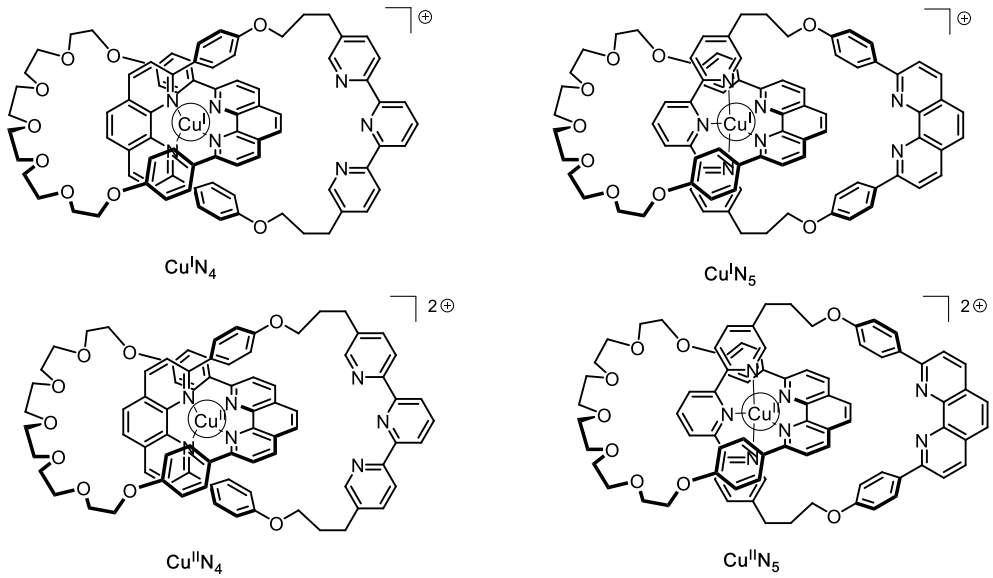
9. Z nasledujúcich zlúčenín vyberte tie, ktorými je možné odstrániť katión medi z komplexu **L** a pripraviť tak voľný [2]katenán.

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren



tren

Katión medi v [2]katenáne môže mať oxidačné čísla I alebo II. Každý z nich má inú koordinačnú sféru: I tetrakoordinovaný, II pentakoordinovaný centrálny atóm.



Obr. 2 – Rôzne formy [2]katenánu

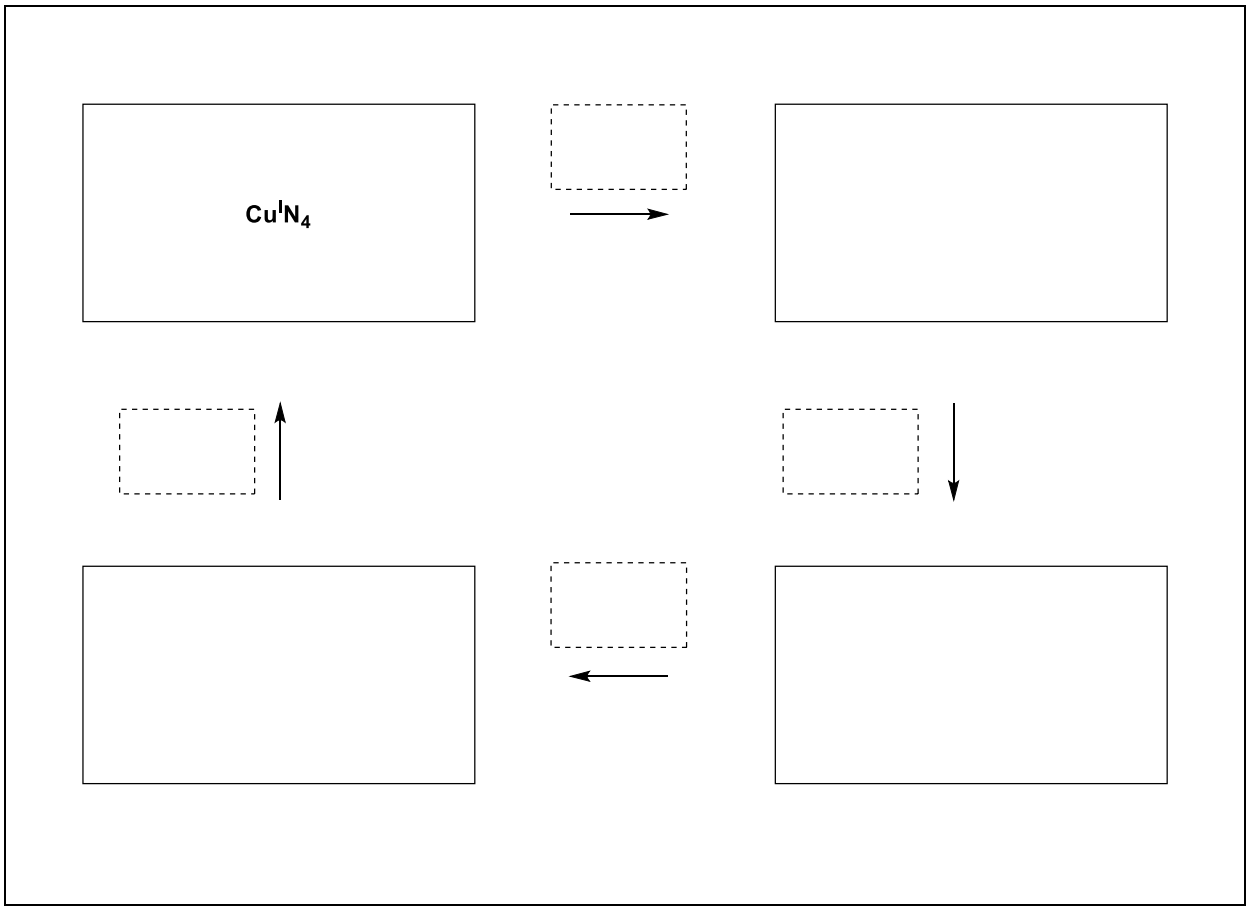
Stabilita komplexov Cu(I) môže byť posudzovaná na základe porovnania ich elektrónovej štruktúry s elektrónovou štruktúrou vzácnych plynov.

10. Na prázdne miesta **doplňte** číslo alebo do políčka správnej odpovede **vpíšte** fajku:

Komplex $Cu^{I}N_4$ má v koordinačnej sfére kovu … elektrónov.
Komplex $Cu^{I}N_5$ má v koordinačnej sfére kovu … elektrónov.
Komplex $Cu^{I}N_4$ je ☐ viac / ☐ menej stabilný ako komplex $Cu^{I}N_5$.

11. V nasledovnej schéme do rámčekov ohraničených plnou čiarou **napíšte** označenia jednotlivých komplexov (ako na obr. 2) a do rámčekov s prerušovanou čiarou **doplňte** značky, ktorá znázorňujú, ako je možné uvedený systém elektrochemicky riadiť.

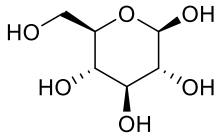
Použite nasledovné značky: ↺ (rotácia); $+ e^-$; $- e^-$.



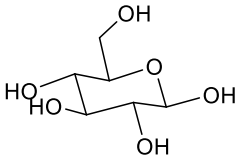
Úloha T8 6%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	spolu
	maximálne	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	získané																

Úloha T8: Identifikácia a syntéza inozitolov

V tejto úlohe sa pod termínom "3D štruktúra" a "konformačný vzorec" rozumejú typy vzorcov tu uvedené pre β-glukózu.



3D štruktúra



konformačný vzorec

Inozitoly sú cyklohexán-1,2,3,4,5,6-hexoly. Niektoré z týchto 6-článkových karbocyklických zlúčenín, predovšetkým *myo*-inozitol, sú súčasťou mnohých biologických procesov.

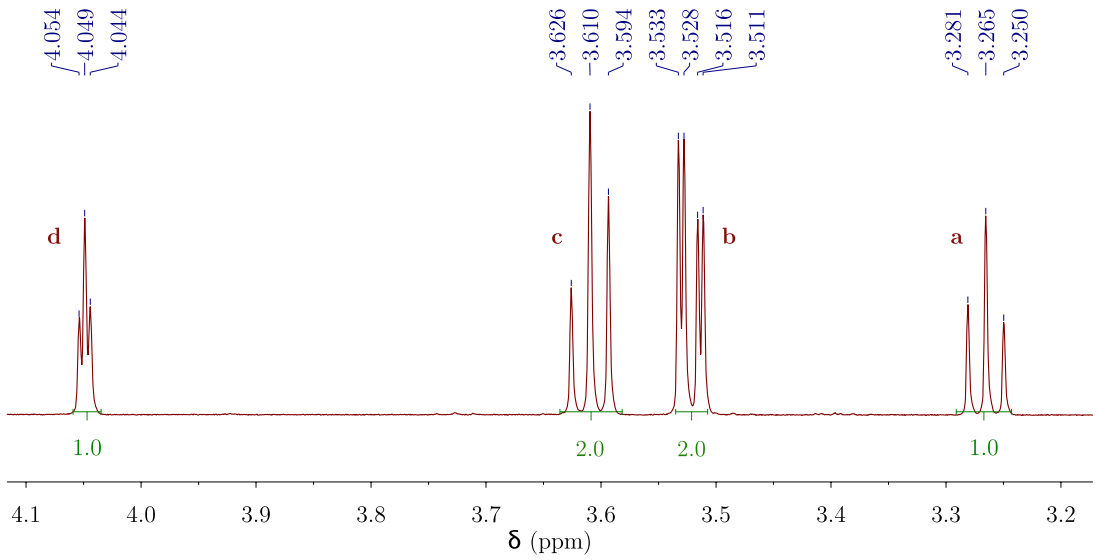
Štruktúra *myo*-inozitolu

1. **Nakreslite** štruktúrny vzorec inozitolov, bez znázornenia stereochémie.

Vrátane enantiomérov existuje 9 rôznych stereoizomérnych inozitolov.

2. **Nakreslite** 3D štruktúry všetkých stereoizomérov, ktoré sú opticky aktívne.

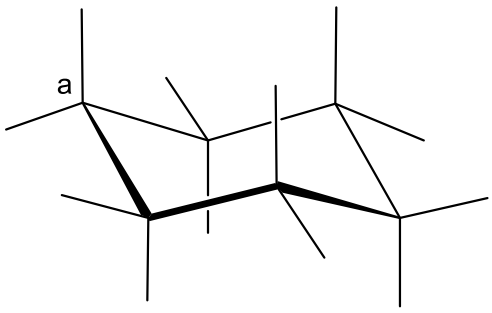
Ďalej sa študoval konkrétny inozitol, nazývaný *myo*-inozitol. Prevažne sa vyskytuje vo forme jedného stoličkového konforméru, ktorého štruktúra sa dá určiť na základe ^{1}H NMR spektra. Toto spektrum sa nameralo pri 600 MHz v D_2O a neobsahuje žiadny iný signál meranej zlúčeniny než sú signály viditeľné v uvedenom výseku zo spektra. Integrálne intenzity sú uvedené v spektre pod každým signálom.



3. **Napíšte** sumárny molekulový vzorec prevažujúcej zlúčeniny, ktorá sa vytvorila z *myo*-inozitolu v meranej vzorke a je konzistentný s počtom protónov pozorovaných v ^{1}H NMR spektre.

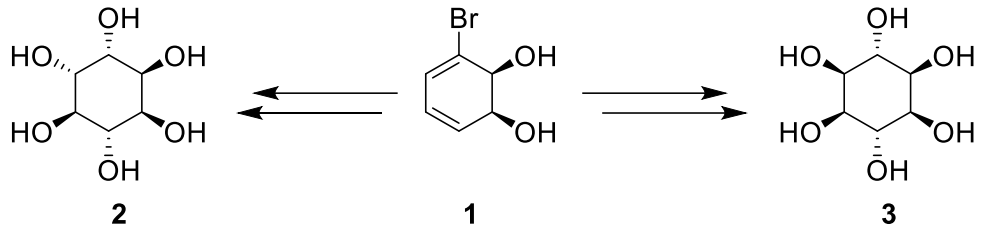
4. Na základe počtu a integrálnych intenzít protónových signálov **uveďte** počet rovín symetrie, ktorú(é) táto molekula obsahuje.

5. **Doplňte** doleuvedený konformačný vzorec najstabilnejšej konformácie *myo*-inozitolu. Potom **priraďte** každý atóm vodíka signálu v horeuvedenom NMR spektre uvedením príslušného písmena (**a**, **b**, **c** alebo **d**). Protón **a** musí byť v obrázku na uhlíku označenom **a**. Ďalej **nakreslite** 3D štruktúru *myo*-inozitolu.

	3D štruktúra:

Syntézy inozitolov

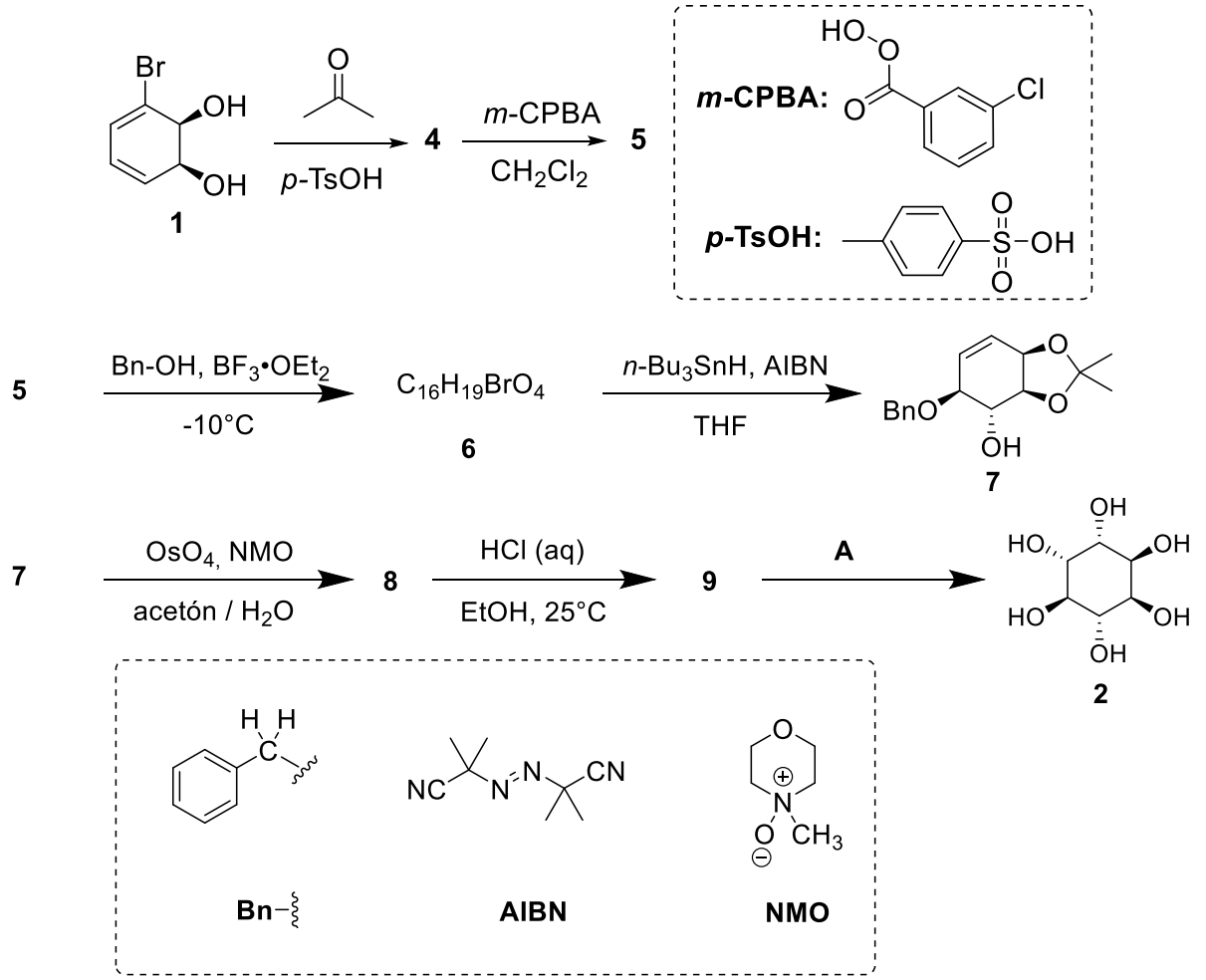
Pre medicínske aplikácie je dôležitá syntéza fosfátov niektorých inozitolov vo väčšom merítku. Tu sa zaoberáme štúdiom syntézy inozitolu **2** z brómdiolu **1**.



6. **<u>Vyznačte</u>**, aký je / aké sú stereochemický(é) vzťah(y) **2** a **3**.

☐ enantioméry
☐ epiméry
☐ diastereoméry
☐ atropoizoméry

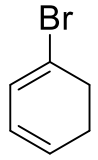
Inozitol **2** sa dá pripraviť 7 krokovou syntézou zo zlúčeniny **1**.



7. **Nakreslite** 3D štruktúru zlúčeniny **4**.

4

8. Reakcia tvorby zlúčeniny **5** prebieha na dvojitej väzbe s vyššou elektrónovou hustotou. Toto znázornite nižšie na štruktúre 1-brómcyklohexa-1,3-diénu, ktorý je zjednodušeným modelom zlúčeniny **4**. V ňom **zakrúžkujte** dvojitú väzbu s vyššou elektrónovou hustotou. Vedľa **znázornite** všetky typy elektrónových efektov, ktoré tu spôsobuje atóm brómu.



9. **Nakreslite** 3D štruktúru dominantného diastereoméru **5**.

5

10. **Uveďte** počet všetkých stereoizomérov **5**, ktoré môžu vznikať v tejto syntéze, ak sa vychádza z enantiomérne čistej zlúčeniny **1**.

11. V stupni **5** → **6** môže vznikať aj ďalší produkt s rovnakým sumárnym molekulovým vzorcom, ktorý označíme **6'**. **Nakreslite** 3D štruktúry zlúčenín **6** a **6'**.

6	**6'**

12. **Nakreslite** 3D štruktúry dominantných diastereomérov **8** a **9**.

8	**9**

13. **Vyznačte** reakčné podmienky **A**, ktoré umožnia získať **2**.

- ☐ H_2, Pd/C
- ☐ K_2CO_3, HF
- ☐ HCOOH, H_2O
- ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$

14. Ak by zlúčenina **1** neobsahovala bróm, tak by popri produkte **2** vznikal ďalší stereoizomér. Predpokladajte, že stereoselektivita všetkých reakcií v syntéze ostane zachovaná a v jednotlivých stupňoch sa použijú rovnaké ekvivalenty činidiel. **Nakreslite** 3D štruktúru tohto druhého stereoizoméru a **vyznačte** jeho vzťah k stereoizoméru **2**.

- ☐ enantioméry
- ☐ epiméry
- ☐ diastereoizoméry
- ☐ atropoizoméry

15. **Vyznačte** tie stupne(stupeň) zo syntézy **2** z **1**, v ktorom sa odstraňuje (sníma) chrániaca alebo orientujúca skupina.

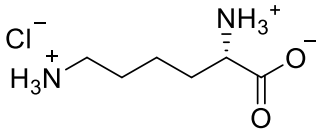
- ☐ **1 → 4**
- ☐ **4 → 5**
- ☐ **5 → 6**
- ☐ **6 → 7**
- ☐ **7 → 8**
- ☐ **8 → 9**
- ☐ **9 → 2**

Úloha T9 7%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	spolu
	maximálne	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	získané														

Úloha T9: Syntéza levobupivakaínu

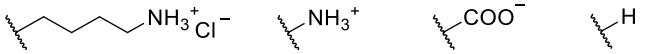
Časť I.

Lokálne anestetikum bupivakaín, predávané pod obchodným názvom Marcaine, je zapísané do WHO zoznamu esenciálnych liečiv. I keď sa v súčasnosti používa ako racemát, štúdie ukázali, že enantiomér levobupivakaín je menej kardiotoxický, a teda bezpečnejší ako racemát.
Levobupivakaín sa dá pripraviť z prírodnej aminokyseliny L-lyzínu.



hydrochlorid L-lyzínu

1. **Určte** absolútnu konfiguráciu na stereogénnom centre v hydrochloride L-lyzínu a **podložte** svoju odpoveď zoradením substituentov podľa ich priority.

Konfigurácia:	Priorita: 1 > 2 > 3 > 4:
☐ *R* ☐ *S*	

2. Predpona L v L-lyzíne sa vzťahuje k relatívnej konfigurácii. **Vyberte** správne tvrdenie(a):

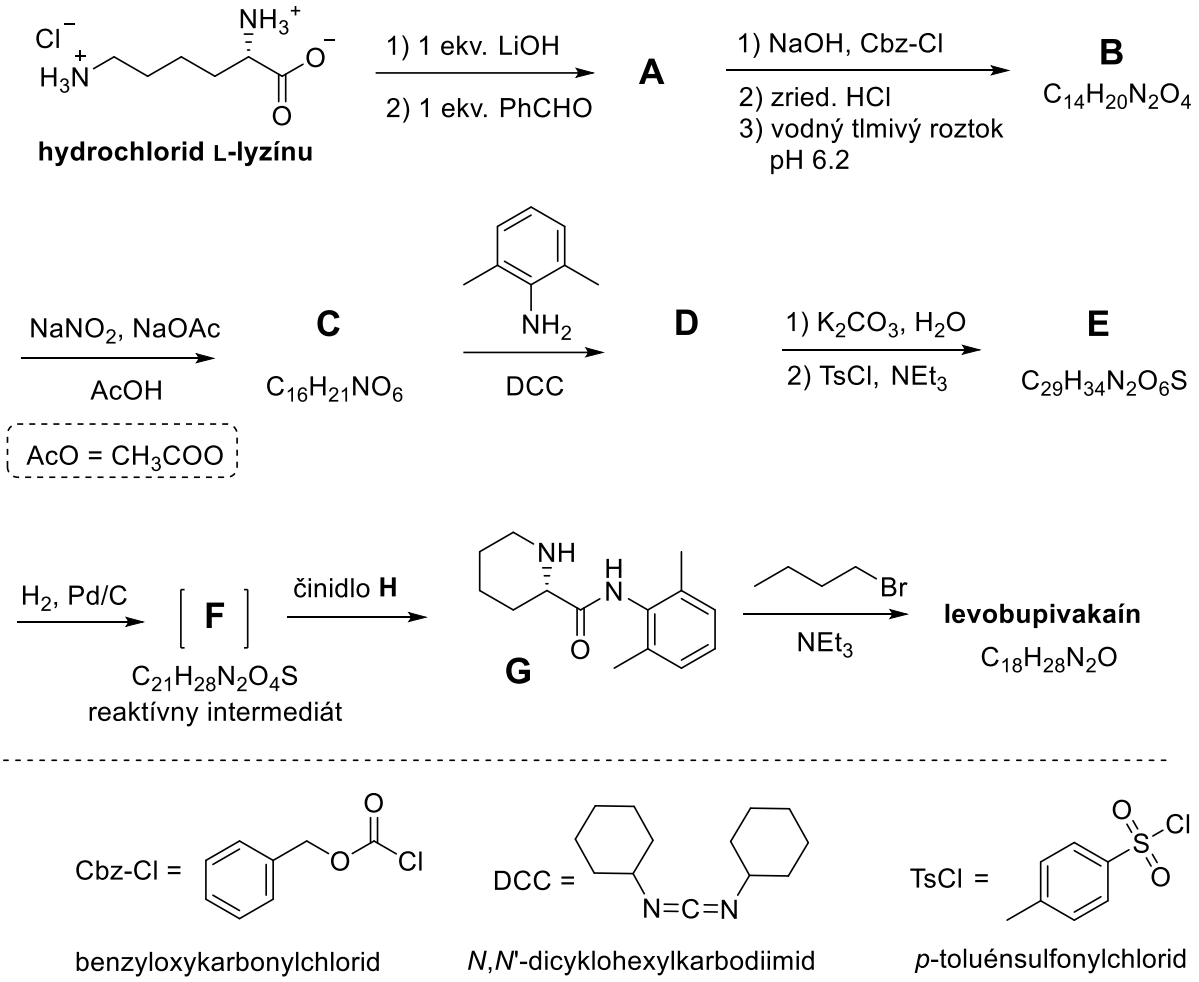
- ☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny sú ľavotočivé.
- ☐ Prírodné L-aminokyseliny môžu byť ľavo- i pravotočivé.
- ☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny majú konfiguráciu (*S*).
- ☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny majú konfiguráciu (*R*).

Často chceme uskutočniť reakciu len s jednou aminoskupinou L-lyzínu. K maskovaniu jednej z aminoskupín sa často používa meďnatá (Cu^{2+}) soľ v nadbytku vodného roztoku hydroxidu. Po vzniku komplexu môže ďalej reagovať len nekomplexovaná NH_2 skupina.

3. **Nakreslite** štruktúrny vzorec vznikajúceho komplexu. Predpokladajte, že L-lyzín vystupuje ako bidentátny ligand a že k jednému iónu Cu^{2+} sa vo vodnom roztoku hydroxidu koordinujú dva L-lyzíny.

Komplex

Zhodou okolností pri nasledovnej syntéze levobupivakaínu do následnej reakcie vstupuje iba tá istá aminoskupina aj bez prítomnosti Cu^{2+} soli.



V nasledujúcich otázkach môžete používať skratky použité v horeuvedenej schéme.

4. **Nakreslite** štruktúrny vzorec látky **A**, vrátane stereochémie.

A

5. Premena L-lyzínu na **A** je (**označte** správnu odpoveď(e)):

- ☐ enantioselektívna reakcia
- ☐ enantiošpecifická reakcia
- ☐ regioselektívna reakcia

6. **Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **B**–**F**, vrátane stereochémie.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	**C** $C_{16}H_{21}NO_6$
D	**E** $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Aká je úloha DCC pri premene **C** → **D**?

- ☐ chrániaca skupina pre aminoskupinu
- ☐ chrániaca skupina pre hydroxyskupinu
- ☐ aktivačné činidlo pre tvorbu amidovej väzby

8. TsCl sa použil v tejto syntéze, aby sa umožnila:

- ☐ nukleofilná substitúcia aminoskupiny
- ☐ elektrofilná substitúcia aminoskupiny
- ☐ nukleofilná substitúcia hydroxyskupiny
- ☐ elektrofilná substitúcia hydroxyskupiny

9. **Označte** všetky činidlá, ktoré sa môžu použiť ako činidlo **H**:

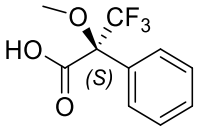
☐ zriedená HCl	☐ Zn/HCl
☐ K_2CO_3	☐ H_2SO_4
☐ zriedený $KMnO_4$	☐ zriedený NaOH
☐ $SOCl_2$	☐ PCl_5

10. **Nakreslite** štruktúrny vzorec levobupivakaínu, vrátane stereochémie.

levobupivakaín $C_{18}H_{28}N_2O$

Časť II.

Pre syntézu levobupivakaínu je potrebný enantiomérne čistý L-lyzín. Jednou z bežne používaných metód na potvrdenie enantiomérnej čistoty aminokyselín je ich premena na amidy reakciou s Mosherovou kyselinou (štruktúra jej (*S*)-izoméru je zobrazená nižšie).



(*S*)-Mosherova kyselina

11. **Nakreslite** štruktúrny vzorec amidu, ktorý vzniká derivatizáciou α-aminoskupiny L-lyzínu s (*S*)-Mosherovou kyselinou. Vyznačte stereochémiu na každom stereogénnom centre.

12. **Vyznačte**, koľko a akých produktov vznikne reakciou racemického lyzínu s (*S*)-Mosherovou kyselinou. Uvažujte, že sa derivatizuje iba α-aminoskupina lyzínu.

- ☐ dva diastereoizoméry
- ☐ štyri diastereoizoméry
- ☐ racemická zmes dvoch enantiomérov
- ☐ štyri zlúčeniny: dva enantioméry a dva diastereoizoméry

13. **Vyberte** metódu(y), ktoré sa môžu použiť na kvantitatívne stanovenie enantiomérnej čistoty lyzínu po jeho derivatizácii (*S*)-Mosherovou kyselinou:

- ☐ NMR spektroskopia
- ☐ kvapalinová chromatografia
- ☐ hmotnostná spektrometria
- ☐ UV-Vis spektroskopia