ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

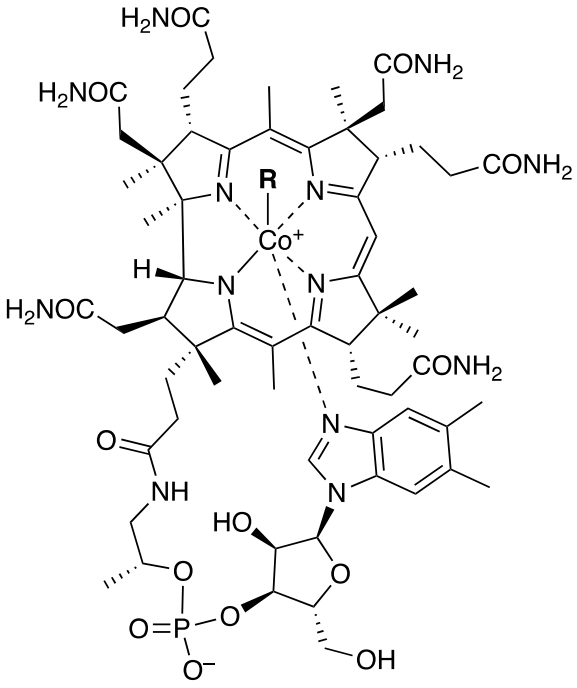
Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Krajské kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov
Doba riešenia 60 minút

Bioanorganická úloha 1, prvá časť (18 bodov)

Vitamín B12, známy aj ako kobalamín (Cbl), je jeden z ôsmich vitamínov skupiny B. V našom tele je kofaktorom enzýmov, ktoré katalyzujú netradičné reakcie, ako sú prenosy funkčných skupín. Zo štruktúrneho hľadiska je Cbl najkomplexnejší vitamín vôbec. Ide o koordinačnú zlúčeninu katiónu kobaltu v oxidačnom stupni III, organického ligandu na báze korínu a ďalšieho ligandu R. Všetky formy Cbl majú intenzívne červené sfarbenie (obr. 1).



Obrázok 1. Štruktúra vitamínu B12 (Cbl) a fyzický vzhľad MeCbl (R = CH_3).
Zdroj: https://en.wikipedia.org/wiki/Vitamin_B12

1. Základnou jednotkou Cbl je korín, štruktúrny analóg porfínu. Nakreslite štruktúru korínu v nekoordinovanej neutrálnej forme a jeho aniónu v nekoordinovanej forme po deprotonizácii. Aký je celkový záporný náboj aniónu korínu?
2. Koľko π-elektrónov obsahuje konjugovaný systém neutrálneho korínu? Koľko π-elektrónov by obsahoval konjugovaný systém neutrálneho korínu, keby boli všetky sp^3-hybridizované uhlíky zoxidované na sp^2? Je to viac alebo menej ako v prípade porfínu?

Funkcia Cbl v našom tele zahŕňa prenos metylovej a 5'-deoxyadenozylovej skupiny. Túto funkciu zabezpečujú dve formy Cbl: MeCbl (R = CH_3) a AdoCbl (R = 5'-deoxyadenozyl). Aj napriek tomu, že korín nemá úplne planárnu štruktúru, predpokladajme, že všetky formy Cbl majú geometriu ideálneho oktaédrického komplexu. Pre zjednodušenie budeme v podúlohách 3–5 považovať všetky donorové atómy dusíka za rovnocenné a π-donorové vlastnosti atómov dusíka zanedbáme.

3. Nakreslite a zdôvodnite štiepenie *d* orbitálov centrálneho atómu kobaltu a ich obsadenie elektrónmi v nízkospinovom komplexe MeCbl (R = CH_3), ak viete, že atóm uhlíka metylovej skupiny je silnejší σ-donor ako atómy dusíka.
4. Nakreslite a zdôvodnite štiepenie *d* orbitálov centrálneho atómu kobaltu a ich obsadenie elektrónmi v nízkospinovom komplexe, ktorý vznikne z MeCbl po formálnom odštiepení metylového katiónu. Ktorý *d* orbitál centrálneho atómu slúži ako donor elektrónov pri substitučných reakciách tohto „supernukleofilu“?
5. Nakreslite štiepenie *d* orbitálov centrálneho atómu kobaltu a ich obsadenie elektrónmi v komplexe, ktorý vznikne z AdoCbl po odštiepení 5'-deoxy-adenozylového radikálu. Vypočítajte magnetický moment tohto nízkospinového komplexu.

AdoCbl a MeCbl su biologicky aktívne formy Cbl. Ďalšie dve známe formy sú OHCbl (R = OH) a CNCbl (R = CN). Ako doplnok stravy sa najčastejšie používa CNCbl, ktorý sa v tele premieňa na MeCbl a AdoCbl.

6. Ktoré orbitály katiónu kobaltu a kyanido ligandu v CNCbl sa podieľajú na vzniku π-väzieb Co–C? Nakreslite vznik jednej Co–C π-väzby pomocou orbitálov.

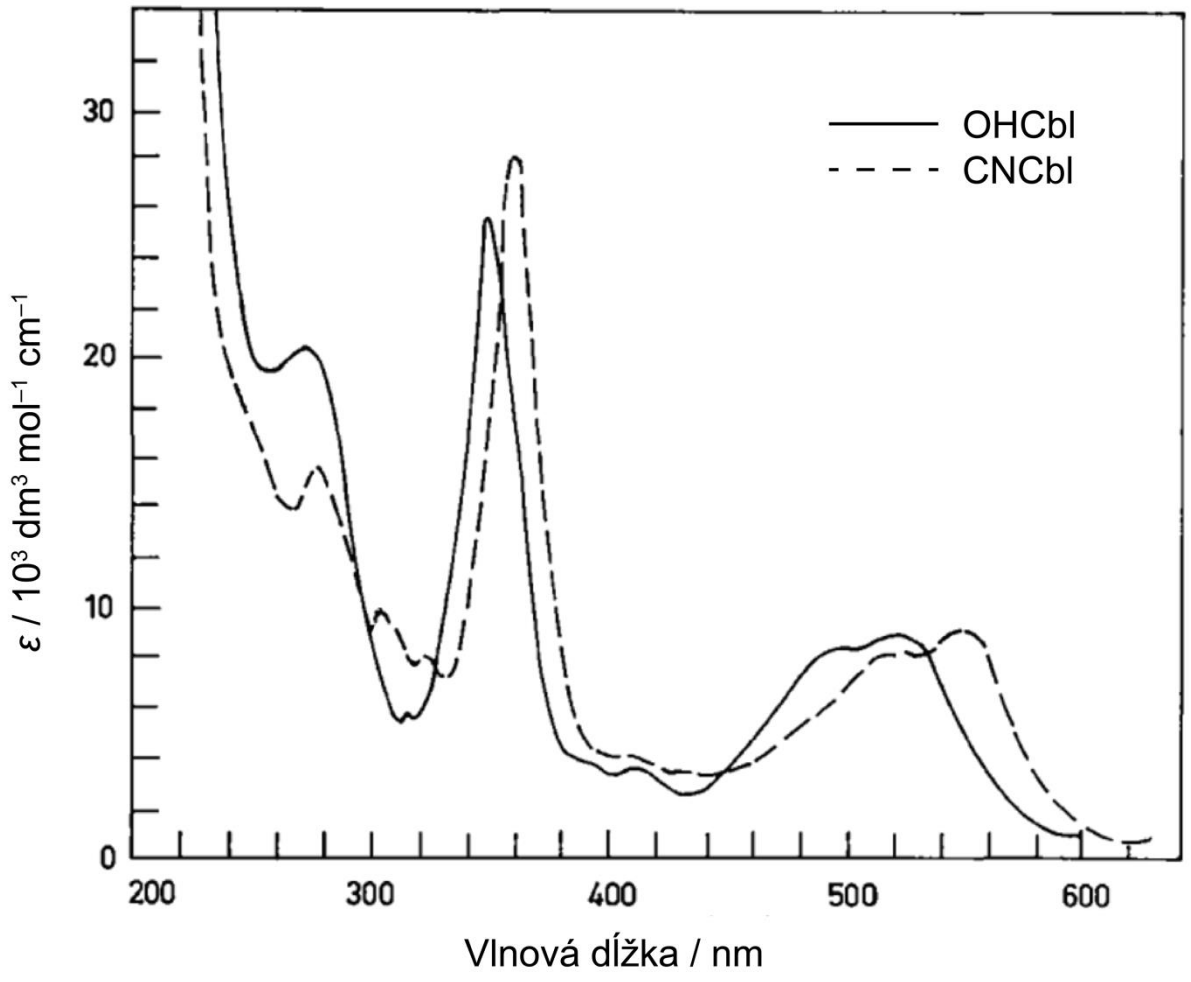
Existuje viacero metód stanovenia vitamínu B12. Jedna z tých starších je stanovenie obsahu kobaltu vo vzorke. Postup stanovenia je nasledovný: Tabletku s hmotnosťou 200,0 mg obsahujúcu vitamín B12 vo forme kyanokobalamínu (CNCbl) rozpustíme v zmesi 2 – 10 cm^3 koncentrovanej kyseliny sírovej a 5 cm^3 kyseliny dusičnej v Kjeldahlovej aparatúre. Opatrne zahrievame. Ak je roztok ešte sfarbený, pridá sa ešte pár cm^3 kyseliny dusičnej. Následne sa odparí čo najviac kyseliny a zvyšok sa rozpustí v približne 5 cm^3 destilovanej vody. Tento roztok sa prenesie do 10,00 cm^3 odmernej banky, ktorá obsahuje 1,000 cm^3 roztoku tiokyanatanu sodného s koncentráciou 5,000 mol dm^{-3} a 3,5 cm^3 HMPA (hexametylfosforamid). Odmerná banka sa následne doplní destilovanou vodou po značku. Tiokyanatan sodný a HMPA vytvoria s kobaltom sfarbený komplex. Z tohto roztoku sa odoberie približne 3 cm^3 do kyvety s hrúbkou 1,000 cm a zmeria sa absorbancia pri 317 nm.

7. Vypočítajte obsah vitamínu B12 v tabletke v hmotnostných percentách, ak sa namerala absorbancia 0,9629.

Vitamín B12 vo forme hydroxykobalamínu (OHCbl) sa používa aj ako protijed pri otrave kyanidmi. Po zavedení do krvi sa OH^- vymení za CN^- a CNCbl sa z tela vylúči močom. V tomto prípade je dôležité, aby liečivo obsahujúce OHCbl neobsahovalo CNCbl, ktorý je síce lacnejší, ale v tomto prípade neúčinný. Jedna z efektívnych metód na stanovenie percentuálneho obsahu CNCbl v OHCbl je založená na zmeraní absorbancií pri dvoch vlnových dĺžkach, 351 a 361 nm. Na obrázku 2 môžete vidieť elektrónové absorpčné spektrá týchto dvoch látok. Princíp je rovnaký ako v pulznej oxymetrii, nezaujíma nás absolútna hodnota koncentrácií, ale len pomer.

8. Vypočítajte obsah kyanokobalamínu v hmotnostných percentách vo vzorke hydroxykobalamínu, ak hodnota absorbancie v kyvete hrúbky 1,000 cm bola 0,8861 pri 351 nm a 0,5493 pri 361 nm.

Pomôcky: M(CNCbl) = 1355,388 g mol^{-1}, M(OHCbl) = 1346,377 g mol^{-1},
ε_{317}(Co-SCN-HMPA) = 12 400 dm^3 mol^{-1} cm^{-1},
ε_{351}(CNCbl) = 16 886 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}, ε_{361}(CNCbl) = 27 500 dm^3 mol^{-1} cm^{-1},
ε_{351}(OHCbl) = 23 000 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}, ε_{361}(OHCbl) = 14 030 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}.



Obrázok 2. Elektrónové absorpčné spektrá OHCbl a CNCbl.
Zdroj: Zenon Schneider, Andrzej Stroinski: Comprehensive B12: Chemistry, Biochemistry, Nutrition, Ecology, Medicine, De Gruyter, 2011, 978-3110082395

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – šk. rok 2020/21
Krajské kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: 40 minút

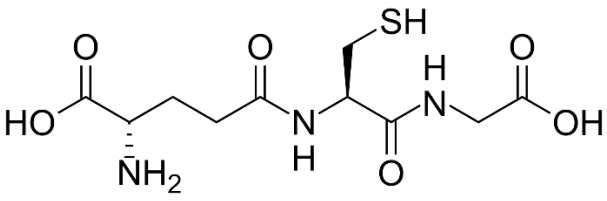
Bioanorganická úloha 1, druhá časť

Kobalamín (vitamín B12) je najväčší a štruktúrne najkomplexnejší vitamín. Pre väčšinu prokaryotických organizmov a pre živočíchy je nevyhnutný ako kofaktor/koenzým pre enzýmy katalyzujúce niekoľko dôležitých reakcií. Rastliny ani huby ho nepotrebujú a preto ani nesyntetizujú. Živočíchy, vrátane človeka, ho musia prijímať buď priamo alebo nepriamo z baktérií.

Zo štruktúry uvedenej na obrázku 1 v prvej časti našej bioanorganickej úlohy je zrejmé, že kobalamín pozostáva z modifikovaného porfyrínového skeletu – dve zo štyroch pyrolových jadier sú spojené priamou väzbou (bez metínového mostíku). Tento typ skeletu označovaného ako korínový systém viaže vo svojom centre ión kobaltu a na kobalt sa viažu rozličné substituenty. Pod rovinou korínového skeletu sa zvyčajne viaže dimetylbenzimidazol a nad rovinou skeletu to môže byť voda (akvakobalamín), kyanid (kyanokobalamín), glutatión (glutationylkobalamín), 5´-deoxyadenozín (adenozylkobalamín) alebo metylová skupina (metylkobalamín). V biochemických reakciách, v ktorých kobalamín vystupuje ako koenzým sa nachádza ako adenozylkobalamín (AdoCbl).

1. Nakreslite štruktúru 5´-deoxyadenozínu.

Glutationylkobalamín je jedným z medziproduktov pri tvorbe aktívnej (koenzýmovej) formy B12. Glutatión (GSH) je tripeptid s jednou netypickou peptidovou väzbou. Jednou z aminokyselín, ktoré tvoria GSH je aminokyselina obsahujúca vo svojej štruktúre -SH (sulfanylovú, tiolovú) skupinu (Obr. 1).



Obrázok 1: Štruktúra glutatiónu.

2. Napíšte názvy a trojpísmenové skratky aminokyselín tvoriacich molekulu GSH.
3. Ako označujeme netypický typ peptidovej väzby prítomný v molekule GSH. Vyznačte jej polohu v štruktúre GSH.

Nedostatok vitamínu B12 v tele vedie u človeka k pernicióznej anémii. Ide zvyčajne o autoimunitné ochorenie, ktorého výsledkom je nedostatok tzv. vnútorného faktoru, ktorý je produkovaný bunkami sliznice žalúdka a ktorý zabezpečuje transport B12 do tenkého čreva. Pernicióza anémia však môže byť spôsobená aj nedostatočným príjmom vitamínu B12 v potrave.

4. Uvážte a odpovedzte, ktorý typ diéty (spôsob stravovania) môže viesť k nedostatku B12 v organizme.

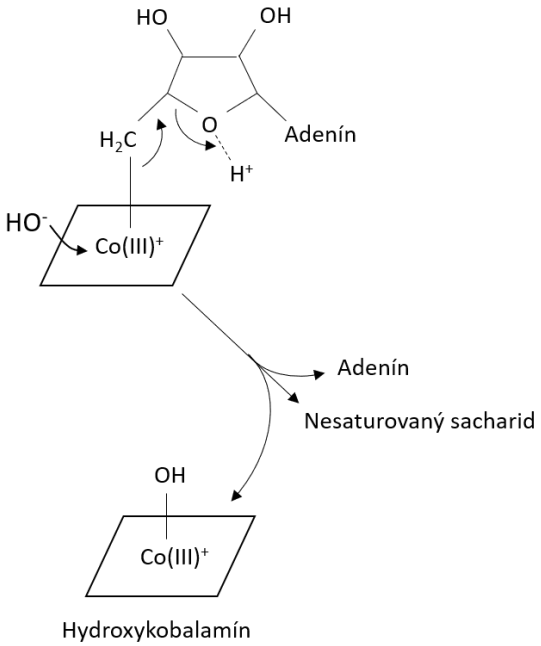
Predpokladajte, že normálna hodnota koncentrácie aktívnej formy vitamínu B12 (AdoCbl) v ľudskej krvi je 2.10^{-10} mol.dm^{-3}. Obsah AdoCbl v pečeni, ktorý predstavuje jeho zásoby pre organizmus je 1 mg/kg. Najnižšie možné množstvo AdoCbl v pečeni, ktoré ešte nespôsobí zdravotné problémy je 0,4 mg/kg. Priemerná hmotnosť pečene dospelého zdravého jedinca je 1,5 kg. $M_{(AdoCbl)}$ = 1580 g.mol^{-1}. Objem krvi zdravého jedinca je 5,5 dm^3.

5. Vypočítajte za aký dlhý čas by došlo k poklesu zásob AdoCbl na hraničnú úroveň, za predpokladu, že pečeň by bola jediným jeho zdrojom a denná spotreba AdoCbl organizmom predstavuje 5 μg.
6. Vypočítajte celkovú hmotnosť AdoCbl v krvi dospelého zdravého človeka. Výsledok uveďte v gramoch.

Existujú tri typy enzýmových reakcií, v ktorých vystupuje koenzým B12. Jedným z typov týchto reakcií je izomerizácia. Aktivita enzýmu glutamátmutáza vedie k premene kyseliny L-glutámovej na kyselinu L-β-metylasparágovú.

7. Nakreslite štruktúry substrátu a produktu reakcie katalyzovanej týmto enzýmom.

Ak by ste AdoCbl vystavili kyslej hydrolýze za podmienok uvedených v zátvorke (1 M HCl, 100°C, 90 min), jej výsledkom by bol hydroxykobalamín, adenín a nesaturovaný derivát sacharidu. Schéma je na obrázku nižšie.



8. Nakreslite štruktúru vzniknutého sacharidu. Tento sacharidový derivát pomenujte systémovým názvom.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Krajské kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov,
doba riešenia 60 minút

Úloha 1 (2 body)

V nádobe s objemom 1 dm^3 je plyn pri teplote 27 °C a tlaku 101 325 Pa. Hodnota Poissonovej konštanty pre tento plyn $\kappa = 1{,}4$. Plyn, ktorý sa správa stavovo ideálne, bol vratne adiabaticky stlačený na objem 0,1 dm^3. Vypočítajte látkové množstvo plynu, jeho konečnú teplotu a konečný tlak a zmenu vnútornej energie pri tejto kompresii.

Úloha 2 (5 bodov)

Sústavu tvorí desať mólov stavovo ideálneho plynu ($C_{V,m} = {}^5/_2\, R$), ktorý zaberá objem 1 m^3 pri tlaku 5.10^4 Pa. Plyn vratne adiabaticky expanduje na tlak 2.10^4 Pa.

Vypočítajte konečný objem, počiatočnú a konečnú teplotu, zmenu vnútornej energie a entalpie sústavy a prácu, ktorú sústava vykonala.

Sústavu sme následne zbavili tepelnej izolácie a vratne izotermicky sme ju stlačili na počiatočný objem. Akú prácu sme pritom museli vykonať?

Nakoniec sme v tomto objeme sústavu zohriali, aby sa dostala späť do počiatočného stavu. Aké teplo sme jej dodali?

Znázornite priebeh na *p*-*V* diagrame.

Úloha 3 (2,5 bodu)

Jeden mól ideálneho plynu ($C_{p,m} = 40\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) je pri teplote 300 K a tlaku 0,2 MPa. Plyn expanduje

a) izobaricky vratne proti tlaku 0,2 MPa z $T_1 = 300$ K na $T_2 = 400$ K;

b) nevratne proti tlaku 100 kPa až na objem 24,94 dm^3 (konečný tlak je tiež 100 kPa).

V oboch prípadoch určte množstvo vykonanej práce, teplo, zmenu vnútornej energie a zmenu entalpie.

Úloha 4 (3 body)

Celkový tlak nasýtených pár kvapalného roztoku, ktorý obsahuje jeden mól zložky A a dva móly zložky B pri teplote 50 °C je 50 kPa. Keď kvapalná fáza obsahuje 4 móly zložky A a 2 móly zložky B, potom pri 50 °C celkový tlak nasýtených pár je 70 kPa. Kvapalný roztok uvedených zložiek sa správa podľa Raoultovho zákona a ich plynná (parná) fáza je stavovo ideálna. Vypočítajte tlaky nasýtených pár oboch čistých zložiek a zloženie parnej fázy pri 50 °C, ak celkový tlak je 60 kPa.

Úloha 5 (1,5 bodu)

Celkový tlak nasýtenej pary nad 100 kg roztoku benzénu (A) a toluénu (B) pri teplote 100 °C je p = 126 kPa. Vypočítajte, koľko kilogramov benzénu a toluénu obsahuje roztok, ak tlak nasýtenej pary čistého benzénu pri danej teplote je p_{A}^{*} = 179,2 kPa a toluénu p_{B}^{*} = 74,17 kPa. Predpokladajte ideálne chovanie parnej aj kvapalnej fázy uvedenej sústavy. Molárna hmotnosť benzénu je 78,11 g mol^{-1} a toluénu 92,14 g mol^{-1}.

Úloha 6 (3 body)

Pre jednosmernú reakciu prvého poriadku A → R bola počiatočná reakčná rýchlosť r_0 = 1.10^{-3} mol dm^{-3} min^{-1} a po jednej hodine klesla na r = 2,5.10^{-4} mol dm^{-3} min^{-1}. Vypočítajte rýchlostnú konštantu, polčas reakcie a počiatočnú koncentráciu látky A.

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 Šípoš, PhD.

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

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2021

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Krajské kolo

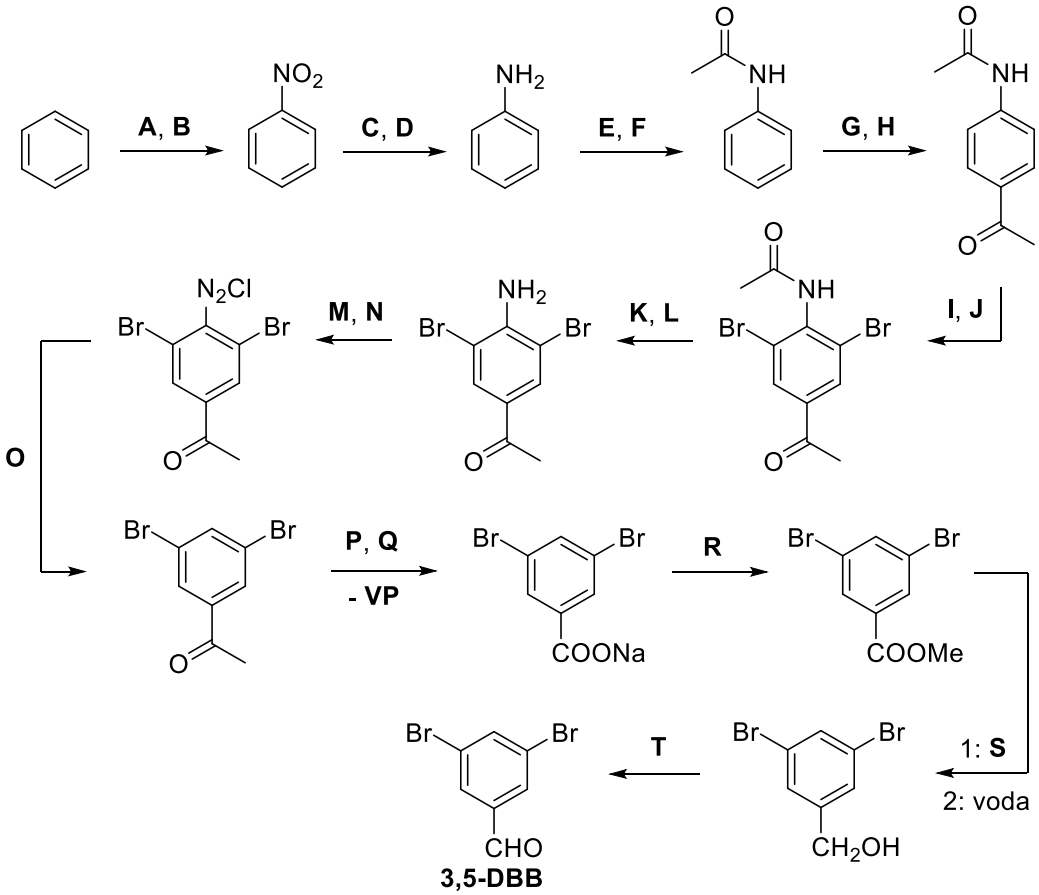
Radovan Šebesta, Michal Májek

Maximálne 17 bodov
Doba riešenia: 50 minút

Úloha 1 (6,6 bodov)

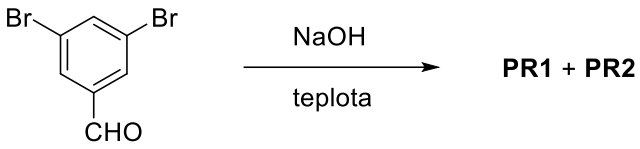
Väčšina redoxných reakcií, ktoré v organickej chémii poznáte je založená na oxidácii/redukcii anorganickými činidlami. V tejto úlohe si posvietime na jednu reakciu, kde však ako oxidačné/redukčné činidlo pôsobí tá istá organická látka, Cannizarovu reakciu. Najprv si však musíme pripraviť východiskovú látku pre túto reakciu 3,5-dibrómbenzaldehyd **3,5-DBB**:

a) Doplňte činidlá/katalyzátory **A-T**. Reakcia s činidlom **R** nebola robená v kyslom prostredí.



b) Aký vedľajší produkt **VP** vzniká pri reakcii s reagentmi **P**, **Q**?

c) Aké produkty **PR1** a **PR2** vzniknú Cannizarovou reakciou z 3,5-DBB? (tieto látky sa obe vyskytujú ako medziprodukty v reakčnej sekvencii z úlohy a)

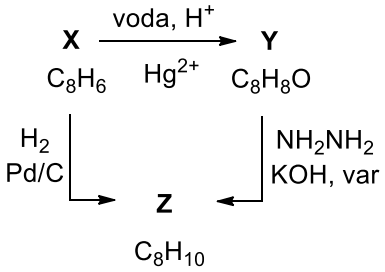


3,5-DBB

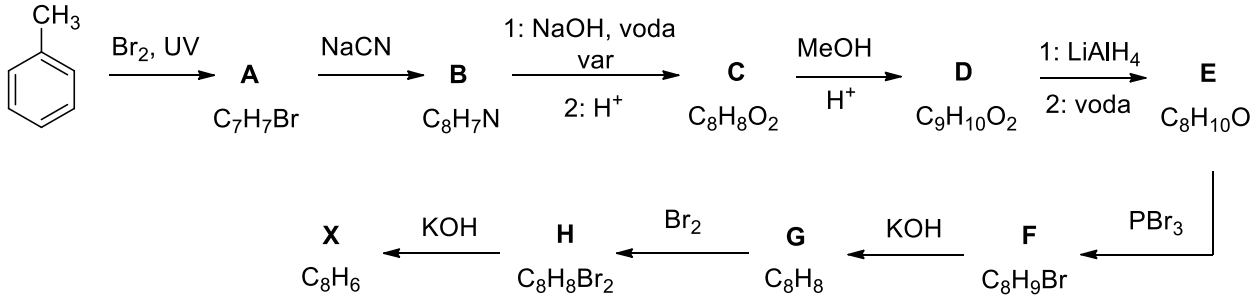
d) Na určenie mechanizmu Cannizarovej reakcie sme si pripravili rádioaktívne značený **3,5-DBB** – s atómom trícia namiesto vodíka na formylovej skupine (3,5-diBrPh-CTO). Po Cannizarovej reakcii tejto látky v prítomnosti NaOH sme zistili, že iba jeden z produktov **PR1** a **PR2** bol rádioaktívny – a mal dvojnásobnú rádioaktivitu (na mol) oproti východiskovej látke. Na základe tohto pozorovania navrhnite mechanizmus premeny **3,5-DBB** na **PR1** a **PR2** (Pomôcka: Viete, že prvý krok je atak hydroxidového aniónu za vzniku tetraédrického intermediátu).

Úloha 2 (5,8 bodov)

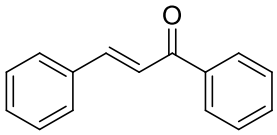
a) Identifikujte neznáme látky **X**, **Y** a **Z**, ktoré sa chovajú podľa nasledovnej schémy:



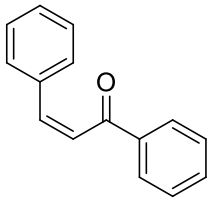
b) Látku **X** možno pripraviť z toluénu nasledovnou reakčnou sekvenciou. Aké sú medziprodukty **A-H**?



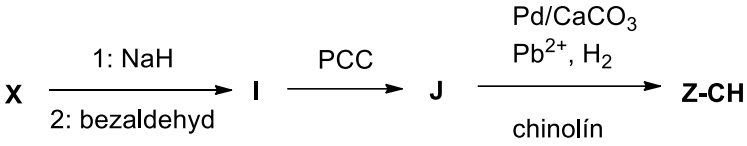
Chemik Emil potrebuje pre svoj výskum nových kovových katalyzátorov ako ligandy látky **E-CH** a **Z-CH**. Látku **Z-CH** možno syntetizovať z látky **X**:



E-CH



Z-CH

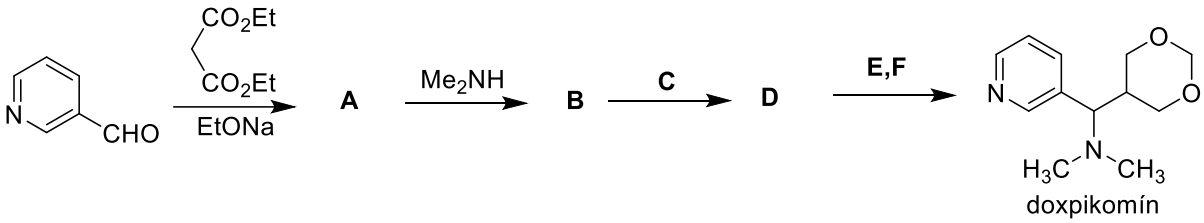


c) Aké sú medziprodukty **I** a **J**?

d) Navrhnite ako by ste pomocou aldolovej reakcie syntetizovali látku **E-CH**.

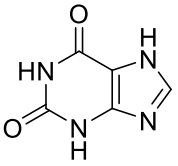
Úloha 3 (2,8 bodov)

Analgetiká sú liečivá proti bolesti. Jedným z takých liekov je doxpikomín, ktorý možno pripraviť sledom štyroch reakcií z pyridín-3-karbaldehydu. Doplňte činidlá a medziprodukty syntézy **A** - **F**. Pomenujte doxpikomín systematickým názvom.

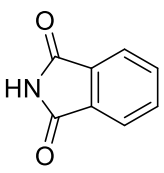


Úloha 4 (1,8 bodov)

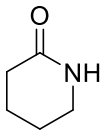
Heterocyklická zlúčenina xantín je jednou z tzv. purínových báz a nachádza sa v mnohých organizmoch aj ľudských tkanivách. Zaujímavé je tiež, že je základnou stavebnou jednotkou mnohých biologicky účinných zlúčenín pochádzajúcich z rastlín. Napríklad káva a čaj obsahujú zlúčeninu **A** $C_8H_{10}N_4O_2$ a kakaové bôby zlúčeninu **B** $C_7H_8N_4O_2$ a zlúčeninu **C** $C_7H_8N_4O_2$, ktoré sú tiež derivátmi xantínu. ^{1}H NMR spektrum zlúčeniny **A** obsahuje nasledujúce signály δ^H: 7,88 (s, 1H); 3,88 (s, 3H); 3,38 (s, 3H); 3,21 (s, 3H). ^{1}H NMR spektrum zlúčeniny **B** u δ^H: 11,1 (s, 1H); 7,96 (s, 1H); 3,84 (s, 3H); 3,32 (s, 3H). Zlúčenina **C** má v ^{1}H NMR spektre nasledujúce signály δ^H: 14,0 (br s, 1H); 7,98 (s, 1H); 3,44 (s, 3H); 3,24 (s, 3H). Určte štruktúry zlúčenín **A – C**. Pomôckou by Vám mohli byť údaje o chemických posunoch NH vodíkov vo ftalimide (δ^H: 11,4 ppm) a piperidín-2-óne (δ^H: 7,4 ppm).



Xantín ($C_5H_4N_4O_2$)



Ftalimid



Piperidín-2-ón