Medzinárodná chemická olympiáda 2022 Tiencin, Čína

54 ICHO 2022 Tiencin, Čína

10. júl až 18. júl 2022

https://icho2022.cn/

CHANGE CREATION FUSION

54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad

TIANJIN, CHINA

Všeobecné informácie

- Tento test pozostáva z **9 úloh**.
- Používajte len pero a neprogramovateľné kalkulačky
- Na riešenie testu máte **5 hodín**.
- **Začnite** až zaznie povel **ŠTART**.
- Všetky výsledky musia byť zapísané perom na **odpoveďových hárkoch** v príslušných políčkach. Ak potrebujete pomocné papiere, použite zadné strany odpoveďových hárkov. Nezabudnite, že hodnotený bude len obsah zapísaný v políčkach.
- Výpočty zapíšte do príslušných políčok. Plné body za správne odpovede sa udelia len vtedy, keď bude doložený výpočet.
- Dozor Vás upozorní **30 minút** pred príkazom **STOP**.
- Po vyhlásení príkazu **STOP musíte prestať pracovať**. Ak neprestanete písať, budete diskvalifikovaný.
- V prípade veľkej potreby je na požiadanie k dispozícii oficiálna anglická verzia tohto testu.
- Nesmiete opustiť svoje miesto bez povolenia. Ak potrebujete pomoc (pokazená kalkulačka, toaleta atď.), zdvihnite ruku a počkajte na dozor.
- **Pri otázkach, pri ktorých sa od vás požaduje výber z viacerých možností, vyfajkajte svoju odpoveď pomocou znaku ✓ v hranatých zátvorkách [ ] uvedených pred písmenom Vašej voľby.**

  Napríklad, ak si si chcete vybrať (A) z možností (A), (B), (C) a (D):

  [✓] (A) [ ] (B) [ ] (C) [ ] (D)

Veľa šťastia! Eó!

Úlohy a ich bodovanie

#	Názov	Bodov spolu	% z celku
1	Vytri sa! Rýchle vizuálne testovanie nukleovej kyseliny COVID-19	14	9
2	Chróm kedysi a dnes	21	11
3	Hon na oxid uhľičitý	42	14
4	Nová cesta pre starodávnu síru	45	16
5	Premeny oxidov dusíka	45	15
6	Brutálne užitočné fosfány	36	7
7	Bol raz jeden (organický) život	32	9
8	Nadšený a úžasný spirokatalyzátor	36	10
9	Totálna syntéza kapitulaktónu	44	9
	Spolu		100

Fyzikálne konštanty a vzťahy

Avogadrova konštanta:	$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$
Univerzálna plynová konštanta:	$R = 8{,}31446\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
Štandardný tlak:	$p^{\ominus} = 1\,\mathrm{bar} = 10^5\,\mathrm{Pa}$
Štandardný atmosférický tlak:	$p_{\mathrm{atm}} = 1\,\mathrm{atm} = 1{,}01325\,\mathrm{bar} = 1{,}01325 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$
Nula na Celziovej stupnici:	$273{,}15\,\mathrm{K}$
Faradayova konštanta:	$F = 9{,}6485 \times 10^4\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
Planckova konštanta:	$h = 6{,}626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$
Hmotnosť elektrónu:	$m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
Rýchlosť svetla vo vákuu:	$c = 2{,}998 \times 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
Pomer obvodu Rasťovho bazéna k jeho priemeru:	$\pi = 3{,}141592653589793$
Energia fotónu:	$E = hc/\lambda$
Stavová rovnica ideálneho plynu:	$pV = nRT$
Prvý zákon termodynamiky:	$\Delta U = Q + W$
Entalpia:	$H = U + pV$
Zmena entropie:	$\Delta S = Q_{\mathrm{rev}}/T$
Gibbsova energia:	$G = H - TS$
	$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus}$
	$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{\mathrm{cell}}$
	$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT\ln Q$
Reakčný kvocient: *Pre reakciu* a[A] + b[B] $\rightleftharpoons$ c[C] + d[D]	$Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$
Nernstova rovnica:	$E = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{nF}\ln\dfrac{c_{\mathrm{red}}}{c_{\mathrm{ox}}}$
Rovnica Langmuirovej izotermy:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Arrheniova rovnica:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Rýchlostné rovnice (integrované tvary):	
pre reakcie nultého poriadku:	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$
pre reakcie prvého poriadku:	$\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$
pre reakcie druhého poriadku:	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt$

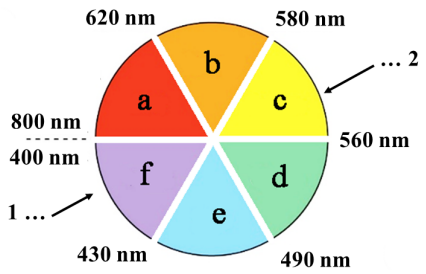
Polčas reakcie prvého poriadku:	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$
Polčas reakcie druhého poriadku:	$t_{1/2} = \frac{1}{k[\mathrm{A}]_0}$
Lambertov-Beerov zákon:	$A = \varepsilon l C$
Elektrická práca:	$W = UIt = UQ$
Elektrický náboj:	$Q = It$
Objem guľe:	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Povrch guľe:	$S = 4\pi r^2$

Periodická tabuľka

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											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	38 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 -

Koliesko farieb



a: červená b: oranžová c: žltá d: zelená e: modrá f: fialová
1: Ak látka absorbuje tu 2: má túto farbu.

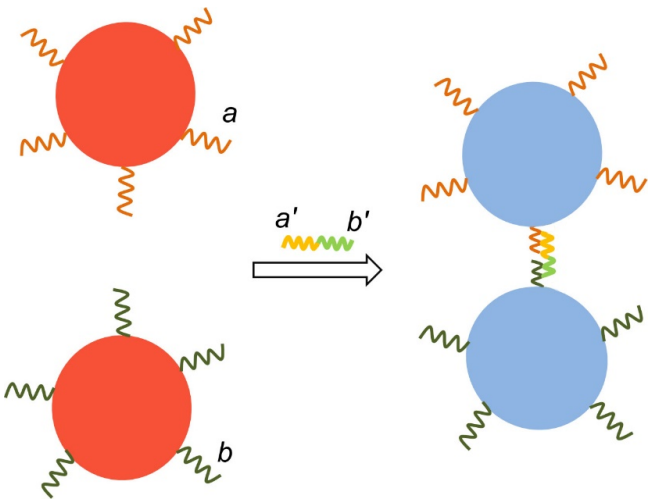
Obrázok 0.1

Vytri sa! Rýchle vizuálne testovanie nukleovej kyseliny COVID-19

9 % z celkového počtu bodov						
Otázka	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	**Spolu**
Pomocné body	1	1	4	4	4	**14**
Získané pb						

Potrebné sú rýchle a jednoduché metódy na včasné zistenie COVID-19. Jednou zo sľubných metód je detekcia pomocou nanočastíc zlata. Nanočastice zlata sú široko používané ako vizualizačné výstupy pre testovacie prúžky kvôli ich vysokým mólovým absorpčným koeficientom. Farba zlatých nanočastíc úzko súvisí s ich veľkosťou a disperzitou. Vo všeobecnosti platí, že čím väčšie sú nanočastice zlata, tým je farba červenšia. Akonáhle sú nanočastice agregované, farba sa posúva od červenej k modrej.

Keď je povrch zlatých nanočastíc modifikovaný dvoma druhmi jednovláknových fragmentov nukleovej kyseliny *a* a *b*, zlaté nanočastice sa v prítomnosti nukleovej kyseliny (*a′ b′*) agregujú, čo za niekoľko minút spôsobuje zmenu sfarbenia roztoku z červeného na modrý (ako je naznačené nižšie). Na základe tohto princípu je možné detegovať nukleovú kyselinu získanú z koronavírusu vo vzorke.



Dispergované (červená) Agregované (modrá)

1.1	<u>Určte</u> oblasť absorpčného pásu dispergovaných nanočastíc pomocou písmena (a-f v koliesku farieb na **Obrázku 0.1** vo <u>Všeobecných informáciách</u>)	1.0 pt

1.2	Určte zmenu v absorpčnom spektre po agregácii nanočastíc zlata. V porovnaní s dispergovanými nanočasticami zlata, vlnová dĺžka pre agregované nanočastice (a) je väčšia (b) je menšia (c) sa nemení.	1.0 pt

Atómy zlata v nanočasticiach sú v najtesnejšom usporiadaní ako v tuhom zlate (hustota $\rho = 19{,}3$ g cm^{-3}).

1.3	Vypočítajte koľko atómov zlata (*N*) je v guľových nanočasticiach zlata s **priemerom** 30,0 nm.	4.0 pt

Syntéza nanočastíc zlata vychádza z redoxnej reakcie medzi kyselinou chlórozlatitou ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, $M_W = 394$) a redukčným činidlom (napr. citran sodný). Guľové nanočastice zlata s priemerom 30,0 nm boli pripravené z 5,2 mg $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ v 100 mL reakčnej zmesi (predpokladajte úplnú reakciu). Absorbancia vzniknutého červeného roztoku nameraná UV-Vis spektrometrom pri vlnovej dĺžke 530 nm bola 0,800.

1.4	Vypočítajte mólový absorpčný koeficient vzniknutých nanočastíc zlata pri 530 nm. Optická dĺžka kyvety bola 1 cm. Ak ste nevypočítali počet atómov zlata (*N*) v časti **1.3**, použite hodnotu $N = 1{,}00 \times 10^5$.	4.0 pt

Metoda prídavku štandardu bola použitá pre fotometrickú detekciu cieľovej nukleovej kyseliny. Odobraná vzorka výteru hrdla bola rozdelená na dve časti. Po pridaní pracovných roztokov a vody (podľa tabuľky nižšie) boli absorbancie obidvoch výsledných roztokov namerané pri 600 nm zvlášť.

Číslo	Objem vzorky výteru hrdla (mL)	Objem roztoku modifikovaných nanočástic zlata fragmentami nukleovej kyseliny (mL)	Objem roztoku štandardu obsahujúceho 2,0 μg mL^{-1} nukleovej kyseliny (mL)	Objem vody (mL)	Absorbancia
1	0,10	0,80	0,00	0,10	0,400
2	0,10	0,80	0,10	0,00	0,900

1.5	Vypočítajte koncentráciu nukleovej kyseliny v pôvodnej vzorke výteru z hrdla.	4.0 pt

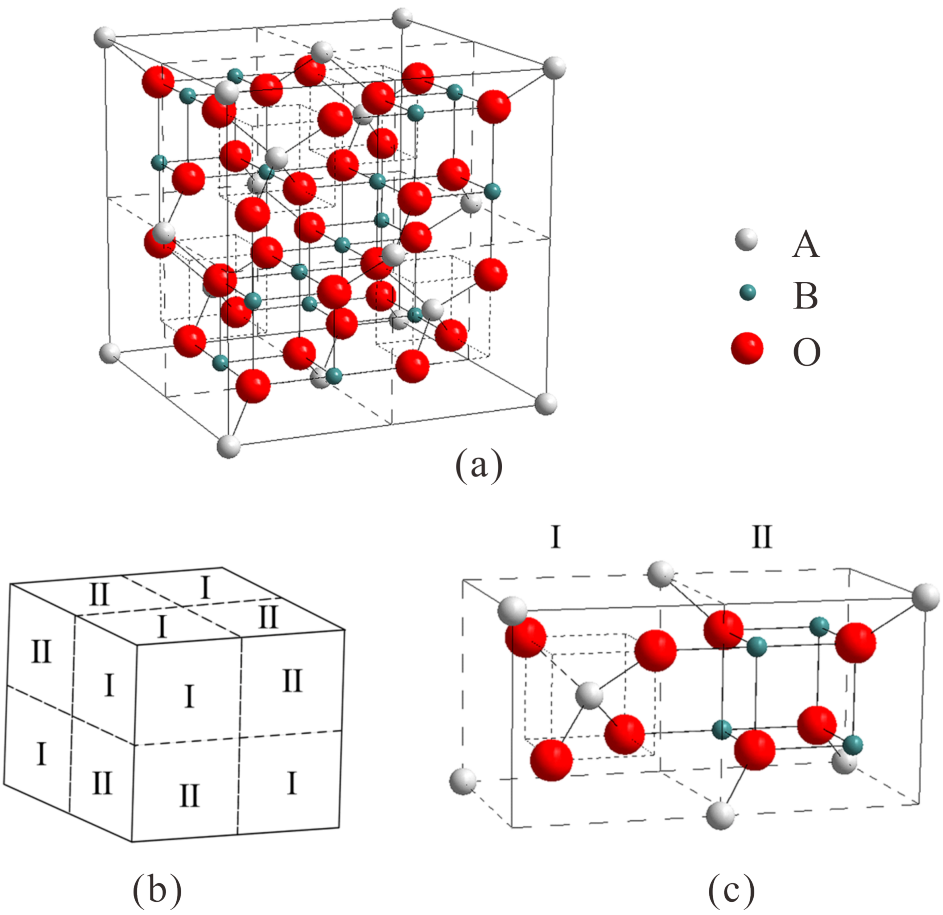
Chróm kedysi a dnes

11% z celkového počtu bodov										
Otázka	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	**Spolu**
Pomocné body	2	1	6	1	2	1	1	5	2	**21**
Získané pb										

(Obrázok z webovej stránky Palace Museum)

Čierny glazúrovaný čínsky porcelán bol populárny v dynastiách *Tang* a *Song* (približne pred 1000 rokmi). Hlavnou zložkou zodpovednou za jeho sfarbenie sú oxidy železa zmiešané s oxidmi ďalších prechodných prvkov, ktoré dodávajú tejto keramike gaštanovú, tmavohnedú alebo čiernu farbu. Čierny glazúrovaný porcelán je v Číne populárny aj v súčasnosti.

Typická čierna glazúra je zložená z oxidov železa so štruktúrou spinelu. Takéto oxidy majú všeobecný vzorec AB_2O_4 a ich štruktúra pozostáva z najtesnejšieho kubického usporiadania iónov O^{2-}, v ktorej katióny **A** obsadzujú jednu osminu tetraédrických dutín a katióny **B** obsadzujú jednu polovicu oktaédrických dutín tak, ako je to znázornené v základnej bunke na **obrázku 2.1a**.



Obrázok 2.1 Nákres štruktúry spinelu

Kubickú základnú bunku štruktúry spinelu je možné rozdeliť na 8 kubických podjednotiek. Vnútorné hrany týchto podjednotiek sú znázornené prerušovanými čiarami. Štyri podjednotky sú typu I, zvyšné štyri sú typu II (**obrázok 2.1b**). **Obrázok 2.1c** znázorňuje zväčšený pohľad na susediace podjednotky typu I a II.

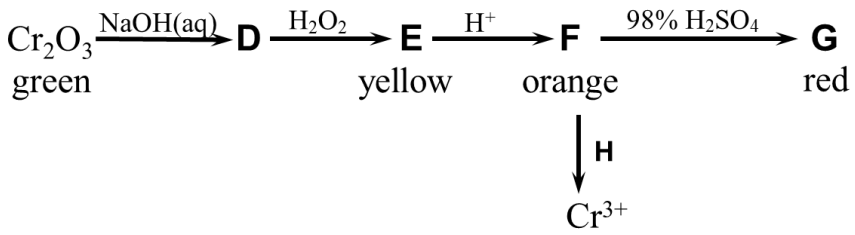
2.1	<u>Koľko</u> katiónov **A** a **B** obsahuje základná bunka?	2.0 pt

Čiernu keramickú glazúru so štruktúrou spinelu je možné pripraviť pražením Fe_2O_3 a Cr_2O_3 v určitom pomere v redukujúcej atmosfére (**reakcia I**). Ak spolu zreaguje Fe_2O_3 a Cr_2O_3 v hmotnostnom pomere 63,6 : 36,4, kompletne sa premenia na čistý produkt s definovanou stechiometriou. Tento produkt má štruktúru spinelu, v ktorej sú tetraédrické polohy **A** obsadené len katiónmi železa.

2.2	**Napíšte** značku prvku, ktorý sa redukuje v **reakcii I**.	1.0 pt

2.3	**Vypočítajte** počet katiónov Fe^{3+} and Cr^{3+}, ktoré sa nachádzajú v polohách **B** v jednej základnej bunke.	6.0 pt

Pigmenty obsahujúce chróm sa okrem dopovania čiernych keramických glazúr používajú aj na maľovanie a tlač. Intenzívne farby spôsobujú zlúčeniny chrómu v rozličných oxidačných číslach (napríklad +2, +3 and +6). Z chrómovej zelenej (Cr_2O_3) je možné nasledovným postupom pripraviť sériu zlúčenín **D-G**. Zlúčenina **E** je žltá, **F** je oranžová a **G** je červená.



2.4	**Napíšte** vzorec zlúčeniny **E**.	1.0 pt

2.5	**Napíšte** rovnicu reakcie **F** $\longrightarrow$ **G**.	2.0 pt

2.6	**Vyberte** zlúčeninu, ktorá môže byť činidlom **H**. (A) $FeSO_4$ (B) $FeCl_3$ (C) $ZnSO_4$ (D) $CuSO_4$	1.0 pt

Premenlivé oxidačné číslo chrómu je podstatné nielen pri výrobe pigmentov, ale aj pre katalýzu. Príkladom je Phillipsov katalyzátor polymerizácie eténu zložený z oxidov chrómu nanesených na porézny materiál (napríklad amorfný oxid kremičitý). Hlavnou zložkou pre-katalyzátora je tetrakoordinovaná forma (špécia) Cr(VI) (**1**). Podľa navrhnutého mechanizmu sa **1** na začiatku reakcie molekulami eténu rýchlo redukuje na 6-koordinovanú formu Cr(II) (**2**), ktorá následne ďalej katalyzuje polymerizáciu eténu.

2.7	Reakcia **1** s eténom sa dá sledovať pomocou UV-vis spektier. Forma **1** absorbuje viditeľné svetlo pri 21500 cm^{-1}, forma **2** pri 16700 cm^{-1}. Vyberte správnu kombináciu farieb formy **1** a **2**. (A) oranžová a biela (v tomto poradí) (B) oranžová a modrá (v tomto poradí) (C) modrá a oranžová (v tomto poradí) (D) modrá a biela (v tomto poradí)	1.0 pt

2.8	Za predpokladu, že ión Cr(II) vo forme **2** sa nachádza v pravidelnom oktaédrickom kryštálovom poli s energiou štiepenia Δ_o = 16000 cm^{-1}, nakreslite konfiguráciu *d* elektrónov iónu Cr(II) vo forme **2** a vypočítajte príslušnú stabilizačnú energiu kryštálového poľa (CFSE). (Poznámka: energia spárovania *P* pre Cr(II) vo forme **2** je 23500 cm^{-1}).	5.0 pt

2.9	Koordinačné zlúčeniny/ióny sú paramagnetické, ak obsahujú nespárené elektróny. Príslušný magnetický moment (μ) katiónov prechodných kovov sa dá vypočítať ako $\mu = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$ kde n je počet nespárených elektrónov. Vypočítajte magnetický moment iónu Cr(II) vo forme **2** v jednotkách μ_B.	2.0 pt

Hon na oxid uhličitý

14% z celkového počtu bodov													
Otázka	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	**Spolu**
Pomocné body	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	**42**
Získané pb													

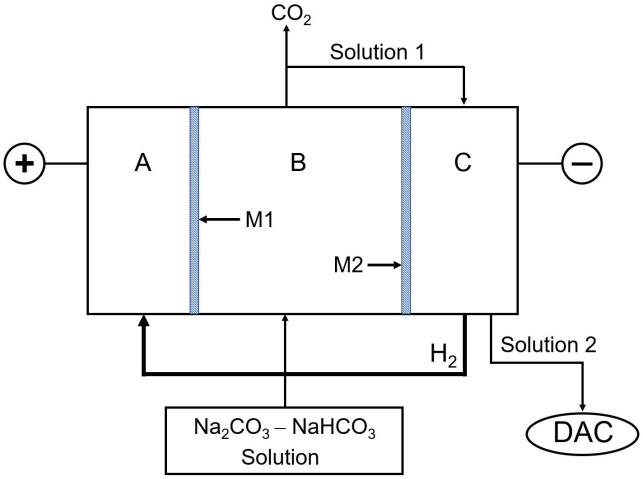
Klimatická zmena je obrovským globálnym problémom súčasnosti. Hlavnou príčinou globálneho otepľovania je narastajúca koncentrácia CO_2 v atmosfére. Práve preto sa venuje veľká pozornosť výskumu zachytávania a premien CO_2 z atmosféry.

Sľubnou technológiou je priame zachytávanie CO_2 z okolitého vzduchu (*angl.* direct air capture, DAC). Obvyklý postup DAC je premývanie vzduchu s roztokmi alkalických hydroxidov (najmä NaOH). Vzdušný CO_2 sa absorbuje až kým pH nedosiahne hodnotu približne 10 (**krok 1**). Použitý absorbent sa regeneruje pridaním hydroxidu vápenatého do systému (**krok 2**). Biela zrazenina vznikajúca v **kroku 2** sa rozkladá pri 700 °C za vzniku CO_2 a ďalšej bielej zlúčeniny **B** (**krok 3**). Posledným krokom je regenerácia hydroxidu vápenatého hydratáciou zlúčeniny **B**. Tento proces je však veľmi energeticky náročný. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4{,}5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4{,}7 \times 10^{-11}$)

3.1	Napíšte vzorce látok **A** a **B**.	2.0 pt

3.2	Napíšte vyrovnané rovnice všetkých možných reakcií, ktoré môžu prebiehať v **krokoch 1-3**. Ako absorbent bol použitý roztok NaOH.	5.0 pt

Nedávno bol na regeneráciu zásaditého roztoku z premývania vzduchu počas DAC vyvinutý elektrochemický proces, ktorý taktiež umožňuje získať čistý plynný CO_2 - ten je možné uskladniť alebo ďalej využiť. Tento proces využíva H_2-recyklujúci elektrochemický systém (HRES) znázornený na **obrázku 3.1**.



Obrázok 3.1 Nákres experimentálneho článku HRES

Elektrochemický článok sa skladá z troch častí: anódový priestor (A), okysľovací priestor (B) a katódový priestor (C). Tieto priestory sú oddelené iónovo-selektívnymi priepustnými membránami M1 a M2. Počas činnosti článku protóny vznikajúce oxidáciou H_2 na anóde prechádzajú do okysľovacieho priestoru, kde sa privádza spotrebovaný roztok (obsahujúci Na_2CO_3 a $NaHCO_3$), ktorý bol v kontakte so vzduchom. Znižujúce sa pH roztoku spôsobí premenu uhličitanov na hydrogenuhličitany (**reakcia 1**) a hydrogenuhličitanov na kyselinu uhličitú (**reakcia 2**). Keď sa roztok nasýti rozpusteným CO_2 (rozpustnosť: 0,033 mol L^{-1}), ďalšie zníženie pH spôsobí uvoľnenie plynného CO_2 (**reakcia 3**). H_2 vznikajúci na katóde sa zavádza do anódového priestoru a roztok z katódového priestoru je možné opätovne použiť ako DAC absorbent.

3.3	Napíšte rovnice elektródových reakcií prebiehajúcich na anóde (A) a katóde (C).	2.0 pt

3.4	Napíšte vyrovnané rovnice reakcií **1 - 3**, ktoré prebiehajú v okysľovacom priestore.	3.0 pt

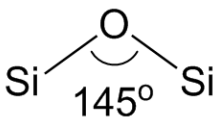
3.5	Odfajknite všetky možnosti, ktoré správne popisujú pohyb katiónov počas činnosti článku. (a) Ióny H^+ prechádzajú membránou M1 z A do B. (b) Ióny H^+ prechádzajú membránou M2 z B do C. (c) Ióny Na^+ prechádzajú membránou M1 z B do A. (d) Ióny Na^+ prechádzajú membránou M2 z B do C. (e) Cez membrány M1 a M2 môžu súčasne prechádzať aj H^+ aj Na^+ ióny.	2.0 pt

Článok pracuje v ustálenom stave, ak ním prechádza prúd s veľkosťou 2,00 A a rýchlosť prítoku roztoku (obsahujúceho 0,050 mol L^{-1} Na_2CO_3 a 0,10 mol L^{-1} $NaHCO_3$) do priestoru B je 10,0 mL min^{-1}. pH anódového priestoru v ustálenom stave sa udržiava na hodnote 1.

3.6	Vypočítajte rýchlosť tvorby plynného CO_2 (v mmol min^{-1}).	8.0 pt

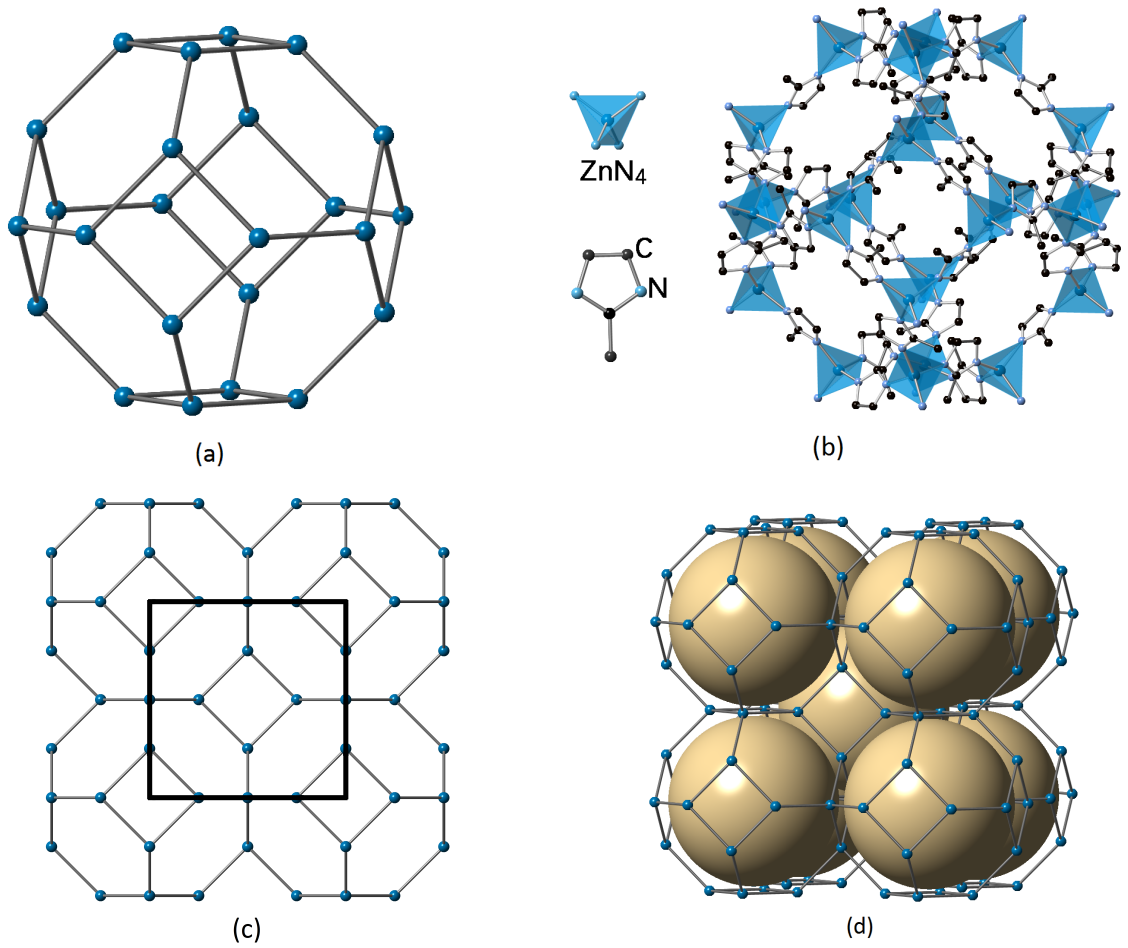
Zeolitické imidazolátové siete (*angl. z*eolitic imidazolate frameworks, ZIFs), predstavujúce podtriedu metalo-organických sietí (MOFs), sú perspektívne materiály pre zachytávanie a využitie CO_2. Štruktúra ZIFs pripomína štruktúru zeolitov. Vytvárajú 3D usporiadania s tetraédricky koodinovanými iónmi kovov (napríklad Zn^{2+}, Co^{2+}), ktoré sú premostené imidazolátom (Im^{-}) a jeho derivátmi. Imidazolát (konjugovaná zásada imidazolu, HIm), sa viaže na katióny kovov (M) pomocou dvoch atómov N. Podobnosť väzbového uhla M-Im-M na väzbový uhol Si-O-Si v zeolitoch (145°) viedla k príprave veľkého počtu ZIFs s tetraédrickými usporiadaniami zeolitového typu.

M—Im–M



Si—O—Si

Jedným z predstaviteľov ZIFs je ZIF-8 - jeho štruktúra je podobná sodalitu (**SOD**) - pozri **obrázok 3.2**. ZIF-8 po prvý raz pripravili čínski vedci pod vedením *Čao-Ming Čena* reakciou Zn^{2+} s 2-metylimidazolom ($CH_3(C_3N_2H_3)$, HmIm). ZIF-8 kryštalizuje v kubickej sústave (s dĺžkou hrany základnej bunky a = 1,632 nm), neobsahuje zvyšky rozpúšťadiel a efektívny priemer jedného póru (znázornený virtuálnymi hnedými guľami vo vnútri štruktúry na **obrázku 3.2d**) je 1,16 nm.



Obrázok 3.2 Štruktúra **SOD** a ZIF-8

(a) Štruktúra **SOD** klietky;

(b) **SOD** klietka v ZIF-8 vytvorená Zn^{2+} (nachádzajúcimi sa v strede tetraédrov) and imidazolátom (atómy H boli pre zjednodušenie vynechané);

(c) Štruktúra **SOD** (základná bunka je zvýraznená štvorcom);

(d) Niektoré z pórov v ZIF-8 sú zvýraznené virtuálnymi hnedými guľami.

Poznámka: pri riešení nasledovných úloh môžete použiť skratky ”HmIm” pre 2-metylimidazol a ”mIm” pre 2-metylimidazolát.

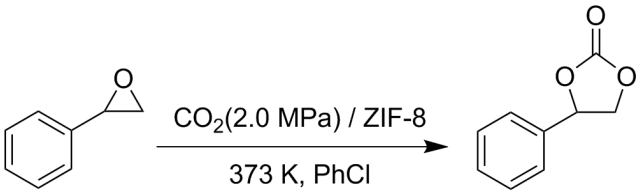
3.7	**Napíšte** sumárny vzorec jednej samostatnej sodalitovej klietky.	2.0 pt

3.8	**Napíšte** zloženie (sumárny vzorec) základnej bunky ZIF-8.	2.0 pt

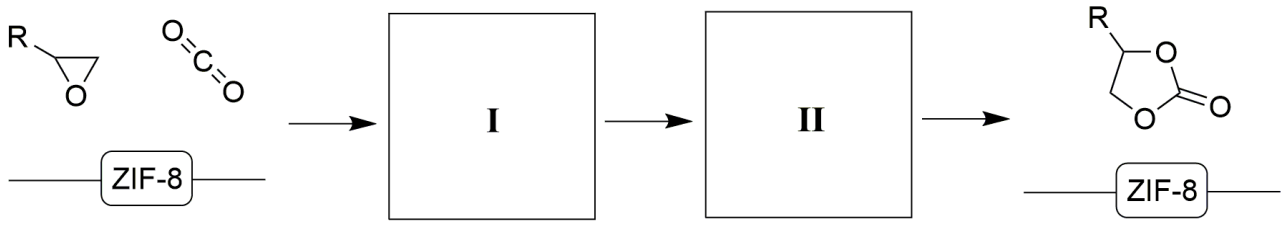
3.9	**Vypočítajte** vnútorný povrch (S) pórov (znázornený virtuálnymi guľami) v 1 g ZIF-8 (v m^2). Ak ste neurčili vzorec základnej bunky, ako jej molárnu hmotnosť použite hodnotu 3500.	5.0 pt

3.10	**Vypočítajte** porozitu (R) materiálu ZIF-8 (R je podiel objemu pórov k celkovému objemu materiálu) a celkový objem pórov v 1 g ZIF-8 (V_p, v cm^3).	7.0 pt

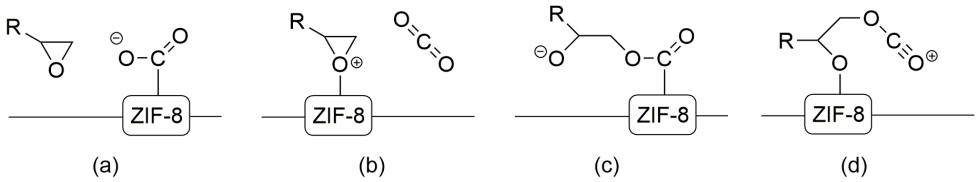
ZIF-8 je taktiež možné použiť ako katalyzátor na premenu CO_2 na cenné chemikálie. Jednou z najsľubnejších ciest pre viazanie CO_2 je príprava cyklických esterov kyseliny uhličitej. Príkladom je nasledovná reakcia:



Pre katalytickú premenu CO_2 na cyklický ester kyseliny uhličitej pomocou katalyzátora ZIF-8 bol navrhnutý takýto mechanizmus:



3.11 Za predpokladu, že ZIF-8 pre túto katalytickú reakciu poskytuje kyslé reakčné miesta, určte, ktoré z nasledovných štruktúr predstavujú vhodné medziprodukty I a II. 2.0 pt



Z horeuvedených štruktúr **vyberte** medziprodukty **I** a **II**.

ZIF-8 má relatívne vysokú tepelnú stabilitu. Nedávna štúdia však ukázala, že jeho štruktúra sa rozpadá vplyvom kyslého a vlhkého prostredia. V prítomnosti CO_2 a H_2O sa ZIF-8 rozkladá za vzniku $ZnCO_3$.

3.12 **Napíšte** vyrovnanú rovnicu reakcie ZIF-8 s CO_2 a H_2O. 2.0 pt

Nová cesta pre starodávnu síru

16% z celkového počtu bodov													
Otázka	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	**Spolu**
Pomocné body	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	**45**
Získané pb													

Síra bola známa a používaná už v staroveku. V súčasnosti je síra hojne používaná v chemickom a farmaceutickom priemysle ako lacná surovina.

Pyrit (FeS_2) je bežnou surovinou na priemyselnú výrobu síry. Zohrievaním pyritu za obmedzeného prístupu vzduchu je teoretický výťažok síry 100 %, pričom ďalším produktom je čierny magnetický oxid (Fe_3O_4).

4.1 Napíšte stechiometricky vyrovnanú rovnicu horeuvedenej chemickej premeny. 2.0 pt

Pri reálnej výrobe okrem síry vzniká ako vedľajší produkt aj malé množstvo SO_2. Túto reakciu je možné sledovať stanovením množstva vzniknutého SO_2 nasledujúcim postupom:

Surová ruda vo forme prášku sa zohrieva v rúrkovej peci. Vznikajúci SO_2 sa absorbuje do roztoku NaOH s koncentráciou 2 mol L^{-1}. Po skončení reakcie sa roztok prenesie do 500 mL odmernej banky a doplní vodou po značku. Z tohto roztoku sa 25,00 mL odpipetuje do jódovej banky obsahujúcej 50,00 mL štandardného roztoku I_2 s koncentráciou 0,05122 mol L^{-1} a 5 mL 20% H_2SO_4. Jódová banka sa na 5 min odloží do tmy a následne sa titruje roztokom $Na_2S_2O_3$ s koncentráciou 0,1012 mol L^{-1}. Keď sa farba roztoku zmení na svetlohnedú, pridajú sa 3 mL 0,5% škrobového indikátora a dotitruje sa do odfarbenia.

4.2	**Napíšte** stechiometricky vyrovnané rovnice chemických premien I_2 prebiehajúcich pri uvedenom stanovení.	4.0 pt

4.3	Pri stanovení vychádzajúcom z pyritu sa získalo 17,6 g elementárnej síry. Analýza plynných produktov horeuvedeným postupom viedla k spotrebe 18,47 mL roztoku $Na_2S_2O_3$. Za predpokladu, že nevznikajú iné zlúčeniny síry, **vypočítajte** percento síry, ktoré sa stratilo vo forme vedľajšieho produktu.	4.0 pt

Batéria lítium-síra je sľubnou možnosťou skladovania energie, pretože jej teoretická hustota energie prevyšuje bežné lítium-iónové batérie. Výslednú článkovú reakciu lítium-sírovej batérie možno zjednodušene zapísať ako $16\,Li + S_8 \longrightarrow 8\,Li_2S$. Pri vybíjaní batérie tvorí síra katódu a kovové lítium je aktívnym materiálom anódy.

4.4	**Napíšte** stechiometricky vyrovnané polreakcie, ktoré prebiehajú na katóde (**a**) a anóde (**b**) počas vybíjania.	3.0 pt

4.5	**Vypočítajte** hmotnostný pomer aktívneho materiálu katódy k aktívnemu materiálu anódy na základe výslednej článkovej reakcie.	1.0 pt

Lítium-iónová batéria (LIB), ktorá má priemerné pracovné napätie 3,8 V a kapacitu 3110 mAh dokáže po plnom nabití napájať mobilný telefón počas 22 hodín.

4.6	Ak sa LIB nahradí ideálnou lítium-sírovou batériou, ktorá má priemerné pracovné napätie 4,2 V a obsahuje 23 g síry ako aktívneho materiálu elektródy, ktorá môže stechiometricky zreagovať počas vybíjania, **vypočítajte**, koľko hodín bude nová batéria napájať telefón po úplnom nabití.	5.0 pt

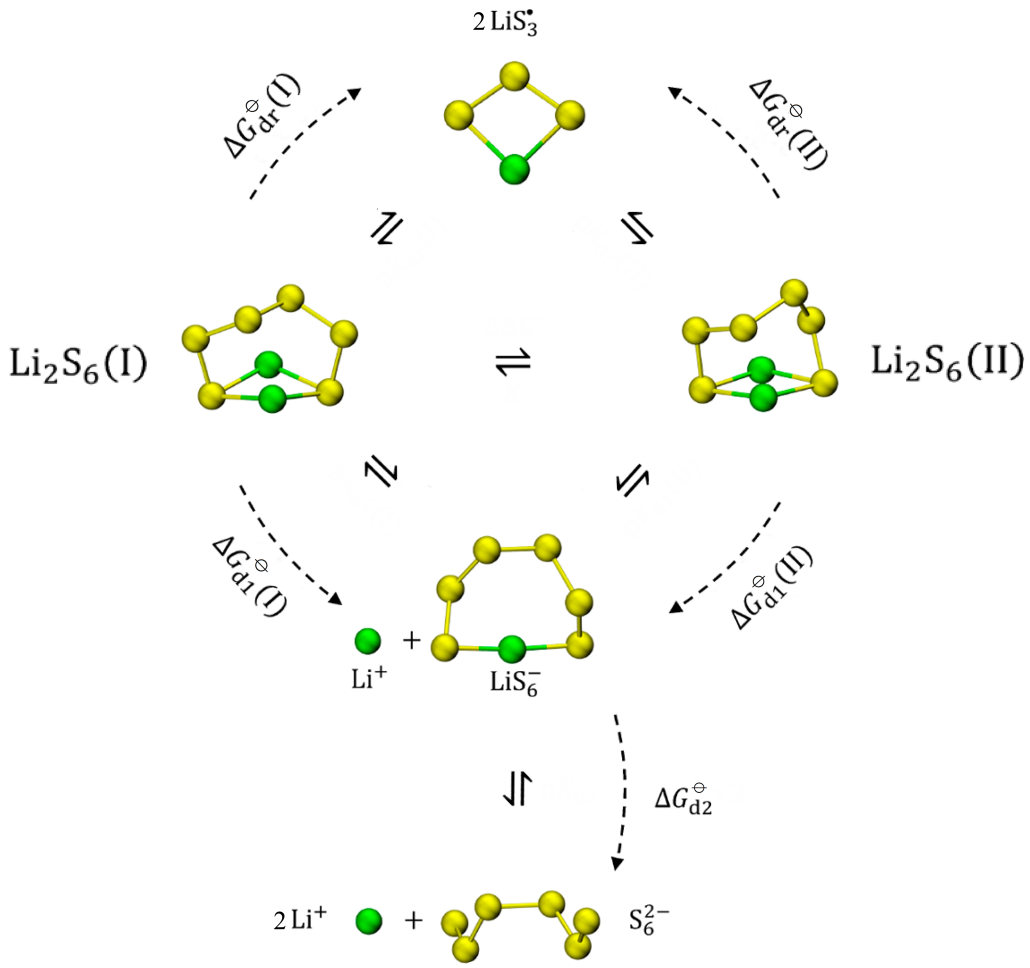
Vo všeobecnosti elementárna síra existuje vo forme molekúl S_8. Pri vybíjaní reálnej lítium-sírovej batérie S_8 nie je priamo redukované na Li_2S, ale dochádza k postupným reakciám produkujúcim rozpustné polysulfidy lítia (Li_2S_n, $n = 3 - 8$). Tieto polysulfidy môžu difundovať k anóde a spôsobovať jej koróziu a tým aj stratu aktívneho materiálu (tzv. *shuttle* efekt) .

4.7	**Napíšte** stechiometricky vyrovnanú chemickú rovnicu korózie anódy vplyvom rozpustných polysulfidov lítia (Li_2S_n), ktorou vzniká Li_2S.	2.0 pt

Pre potlačenie *shuttle* efektu sa študujú formy polysulfidov prítomné v elektrolyte. Jedným z reprezentatívnych medziproduktov je Li_2S_6:

$$2Li^+ + S_8 + 2e^- \longrightarrow Li_2S_6 + 2S$$

Teoretická štúdia ukázala, že v 1,2-dimetoxyetáne (DME) koexistujú dva konforméry $Li_2S_6(I)$ a $Li_2S_6(II)$ s porovnateľnými energiami. DME je rozpúšťadlo používané v lítium-sírových batériách; disociácia Li_2S_6 v DME je zobrazená nižšie:



Chemické rovnováhy Li_2S_6, LiS_6^-, S_6^{2-} a $LiS_3^\bullet$ v DME

Table 4.1 Disociačné Gibbsove energie (kJ mol^{-1}) rôznych reakcií v DME (298,15 K, 1 bar)

$\Delta G^\ominus_{d1}(I)$	$\Delta G^\ominus_{d1}(II)$	$\Delta G^\ominus_{d2}$	$\Delta G^\ominus_{dr}(I)$	$\Delta G^\ominus_{dr}(II)$
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

4.8 Pomocou údajov z **Tabuľky 4.1** vypočítajte rovnovážny pomer koncentrácií dvoch konformérov v DME (298,15 K, 1 bar), $\frac{[Li_2S_6(II)]}{[Li_2S_6(I)]}$. 4.0 pt

4.9 Pomocou údajov z **Tabuľky 4.1** vypočítajte zdanlivú disociačnú konštantu pre $Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6^-$ v DME (298,15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 Zoraďte nasledujúce rovnovážne koncentrácie v DME v klesajúcom poradí: $[Li_2S_6]$, $[LiS_6^-]$, $[S_6^{2-}]$, $[LiS_3^\bullet]$. 4.0 pt

4.11 Štandardný elektródový potenciál kovového lítia vo vode pri 298,15 K a 1 bar je: 6.0 pt

$$E^\ominus\left(Li^+/Li\right) = -3{,}040\ \text{V}$$

Štandardné solvatačné Gibbsove energie plynného $Li^+(g)$ na $Li^+(sol)$ v rôznych rozpúšťadlách.

	$Li^+(H_2O)$	$Li^+(DME)$
$\Delta G^\ominus$/kJ mol^{-1}	−116,9	−114,6

Vypočítajte štandardný elektródový potenciál kovového lítia v DME.

Elektromotorické napätie lítium-sírovej batérie sa zvýši, ak sa DME nahradí dimetylsulfoxidom (DMSO). Preto je zaujímavé študovať aj formy polysulfidov v DMSO.

Určité množstvo Li_2S a 4,81 mg práškovej síry sa pridalo do 10,00 mL DMSO a zohrialo až do úplného rozpustenia (zmenu celkového objemu zanedbajte). Predpokladajte, že v DMSO sú prítomné iba nasledujúce polysulfidy: $S_3^{\bullet-}$, S_4^{2-}, S_5^{2-}, S_6^{2-}, S_7^{2-}, S_8^{2-}. Pomer rovnovážnych koncentrácií častíc obsahujúcich síru bol nasledujúci:

$$[S_3^{\bullet-}] : [S_4{}^{2-}] : [S_5{}^{2-}] : [S_6{}^{2-}] : [S_7{}^{2-}] : [S_8{}^{2-}] = 17{,}50 : 1{,}00 : 4{,}50 : 55{,}00 : 5{,}00 : 0{,}75$$

4.12 Vypočítajte pôvodnú hmotnosť m (v mg) vzorky Li_2S pridanej do DMSO. 5.0 pt

Premeny oxidov dusíka

15% z celkového počtu bodov											
Otázka	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	**Total**
Pomocné body	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
Získané pb											

Oxidy dusíka (N_2O, NO, NO_2, N_2O_4 a pod., obvykle zapisované ako NO_x) sú jednými z hlavných polutantov spôsobujúcich problémy ako je ozónová diera, kyslé dažde, fotochemický smog a skleníkový efekt. Na zvýšenie kvality ovzdušia musia byť emisie a následné premeny NO_x udržiavané pod kontrolou. Venujme sa teraz oxidácii NO na NO_2 reakciou $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$.

Časť A

Predpokladá sa, že táto reakcia prebieha v atmosfére nasledujúcim mechanizmom:

$$2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2 \tag{1}$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \tag{2}$$

Reakcie (1) a (2) a spätná reakcia k (1) sú elementárne reakcie. Reakcia (1) tvorí predrovnováhu a jej koncentračnú rovnovážnu konštantu označíme K_{c1}. Reakcia (2) je rýchlosť určujúcim krokom mechanizmu a jej rýchlostná konštanta je k_2.

5.1 Odvoďte výraz pre rýchlostnú rovnicu výslednej reakcie $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ ako funkciu $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} a k_2. 4.0 pt

Teplotnú závislosť K_{c1} môžeme približne vystihnúť rovnicou $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M a N sú konštanty). Závislosť k_2 od teploty vystihuje Arrheniova rovnica s predexponenciálnym faktorom A_2 a zdanlivou aktivačnou energiou $E_{a,2}$. Predpokladajte, že $E_{a,2}$ a A_2 nezávisia od teploty.

5.2 Odvoďte výrazy pre predexponenciálny faktor (A_+) a zdanlivú aktivačnú energiu (E_{a^+}) reakcie $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ ako funkcie M, N, A_2 a $E_{a,2}$. 4.0 pt

Zdanlivá rýchlostná konštanta (k_+) výslednej reakcie má hodnotu $6{,}63 \times 10^5$ $L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}$ pri 600 K, a jej zdanlivá aktivačná energia je 1,20 kJ mol^{-1}.

5.3	Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie (v $L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}$) pri 700 K.	2.0 pt

Štandardné tvorné entalpie ($\Delta_f H_m^\ominus$) a štandardné entropie ($S_m^\ominus$) pri 298,15 K sú nasledujúce:

	$NO(g)$	$O_2(g)$	$NO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol^{-1})	91,3		33,1
$S_m^\ominus$ (J K^{-1} mol^{-1})	210,8	205,2	240,1

Štandardnú reakčnú entalpiu a entropiu reakcie $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ možno považovať za nezávislé od teploty. V nasledujúcich otázkach možno všetky plyny považovať za ideálne.

5.4	Vypočítajte termodynamickú rovnovážnu konštantu ($K_p^\ominus$) tejto reakcie pri 600 K.	4.0 pt

5.5	Vypočítajte štandardnú reakčnú vnútornú energiu $\Delta_r U_m^\ominus$ (v kJ mol^{-1}) tejto reakcie pri 600 K.	3.0 pt

Experimentálne pozorovania ukázali, že rýchlosť reakcie $2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ nezávisí od koncentrácie NO a O_2.

5.6	Odvoďte výraz pre rýchlostnú rovnicu tejto reakcie (zdanlivú rýchlostnú konštantu možno použiť priamo ako $k_$) a vypočítajte hodnotu $k_$ pri 600 K. (Ak ste v otázke **5.4** nevypočítali $K_p^\ominus$ (600 K), potom použite $K_p^\ominus$ (600 K) $=$ 350,0)	8.0 pt

Plynný NO_2 sa priviedol do nádoby s konštantným objemom a udržiaval sa pri 600 K až do ustálenia rovnováhy. V rovnováhe sa 20 % reaktantu premenilo na NO a O_2. Všetky plyny považujte za ideálne.

5.7	Vypočítajte celkový tlak v reakčnej sústave v rovnováhe. (Ak ste v otázke **5.4** nevypočítali $K_p^\ominus$(600 K), potom použite $K_p^\ominus$(600 K) $=$ 350,0)	4.0 pt

Časť B

Priemyselné exhaláty sú hlavným zdrojom NO_x. Možnosťou na zníženie emisií je oxidácia NO na NO_2 a následná absorpcia vzniknutého NO_2 do absorbentov. Pre nízku koncentráciu NO v exhalátoch je samovoľná oxidácia v atmosfére príliš pomalá. Na urýchlenie tejto reakcie sa používajú tuhé katalyzátory. Oxidácia prebieha na povrchu špecifického katalyzátora (**CatX**) prostredníctvom nasledujúceho mechanizmu (adsorpčné miesto je tu označené ako Site):

$$O_2(g) + 2\,\text{Site} \underset{k_{S-1}}{\overset{k_{S+1}}{\rightleftharpoons}} 2\,\text{O-Site} \tag{S1}$$

$$r_{S+1} = k_{S+1}\,[O_2]\,\theta_v^2 \qquad r_{S-1} = k_{S-1}\theta_O^2$$

$$NO\,(g) + \text{Site} \underset{k_{S-2}}{\overset{k_{S+2}}{\rightleftharpoons}} \text{NO-Site} \tag{S2}$$

$$r_{S+2} = k_{S+2}[NO]\theta_v \qquad r_{S-2} = k_{S-2}\theta_{NO}$$

$$NO\,(g) + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+3}} NO_2\text{-Site} \tag{S3}$$

$$r_{S+3} = k_{S+3}[NO]\theta_O$$

$$NO_2\text{-Site} \underset{k_{S-4}}{\overset{k_{S+4}}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + \text{Site} \tag{S4}$$

$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{NO_2} \qquad r_{S-4} = k_{S-4}\,[NO_2]\,\theta_v$$

Predpokladajte, že adsorpcia NO, NO_2 a O (z disociácie O_2) nemôže prekročiť monomolekulovú vrstvu a že všetky častice sa viažu na rovnaký typ adsorpčných miest. Ich zlomky pokrytia θ (definované ako pomer počtu obsadených miest k celkovému počtu adsorpčných miest) sú označené θ_{NO}, θ_{NO_2} a θ_O, Zlomok voľných adsorpčných miest (θ_v) je teda $\theta_v = 1 - \theta_{NO} - \theta_{NO_2} - \theta_O$. Predpokladajte, že všetky adsorpčno--desorpčné deje sú výrazne rýchlejšie než reakcia (S3).

5.8	<u>Odvoďte</u> výraz pre θ_v ako funkciu $[NO]$, $[O_2]$, $[NO_2]$ a rýchlostných konštánt vystupujúcich v reakciách (S1)–(S4).	6.0 pt

5.9 Vyberte správny výraz pre rýchlosť reakcie $2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g)$ na jej počiatku. Predpokladajte, že koncentrácia aj miera adsorpcie NO_2 sú zanedbateľné. 4.0 pt

(A) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(B) $r_{S+} = \dfrac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(C) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[NO][O_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[O_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

(D) $r_{S+} = \dfrac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[NO][O_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([O_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[NO]/k_{S-2}}$

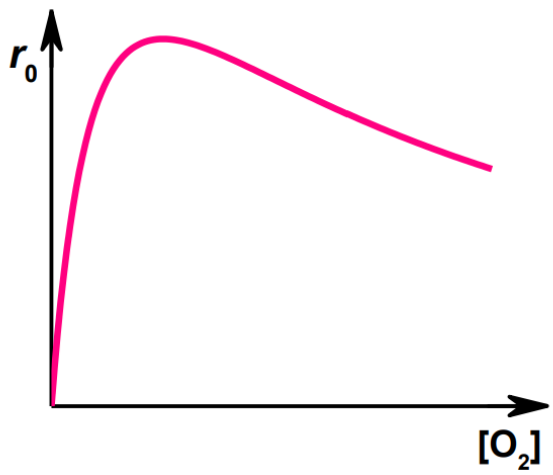
Pri určitom katalyzátore namiesto reakcie (S3) prebieha na povrchu alternatívna reakcia:

$$\text{NO-Site} + \text{O-Site} \xrightarrow{k_{S+5}} \text{Site} + \text{NO}_2\text{-Site} \tag{S5}$$

$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{NO}\theta_{O}$$

Tento krok je tiež rýchlosť určujúcim krokom výslednej reakcie.

Katalyzátor (**CatY**) urýchľuje reakciu $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$. Pri konštantnej teplote a konštantnej koncentrácii NO vyzerá závislosť počiatočnej rýchlosti reakcie od koncentrácie O_2 nasledovne:

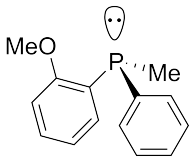


5.10	Vyberte mechanizmus, ktorý je konzistentný s uvedenou závislosťou. (A) S3 (B) S5 (C) nedá sa určiť	6.0 pt

Brutálne užitočné fosfány

7 % z celkového počtu bodov								
Otázka	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	**Spolu**
Pomocné body	3	6	8	5	6	3	5	**36**
Získané pb								

Fosfány sú fosforovými analógmi amínov. Vďaka voľnému elektrónovému páru na atóme fosforu sú nukleofilné a patria medzi Lewisove bázy. Avšak na rozdiel od amínov sa dajú chirálne fosfány nesúce tri rôzne substituenty, ako napr. **P1**, izolovať ako čisté enantioméry. Chirálne fosfány sa často používajú ako chirálne ligandy v reakciách katalyzovaných prechodnými kovmi.



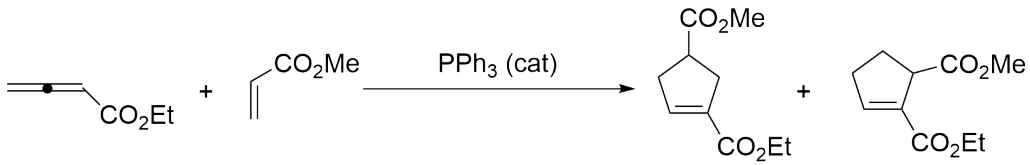
P1

$[\alpha]_D^{20}$ = +46

6.1	Pomocou symbolov *R*/*S* <u>**určte**</u> absolútnu konfiguráciu fosfánu **P1**.	3.0 pt

V posledných dvadsiatich rokoch bolo s rozvojom organokatalýzy objavených viacero reakcií katalyzovaných nukleofilnými fosfánmi. Patrí k nim aj Luova (3+2) cykloadícia, ktorú vyvinul čínsky chemik Xiyan Lu. Napríklad v trifenylfosfánom katalyzovanej reakcii etyl-alenoátu **1** s metyl-akrylátom **2** vznikajú dva cyklopenténové deriváty – hlavný produkt **3** a vedľajší produkt **4**.

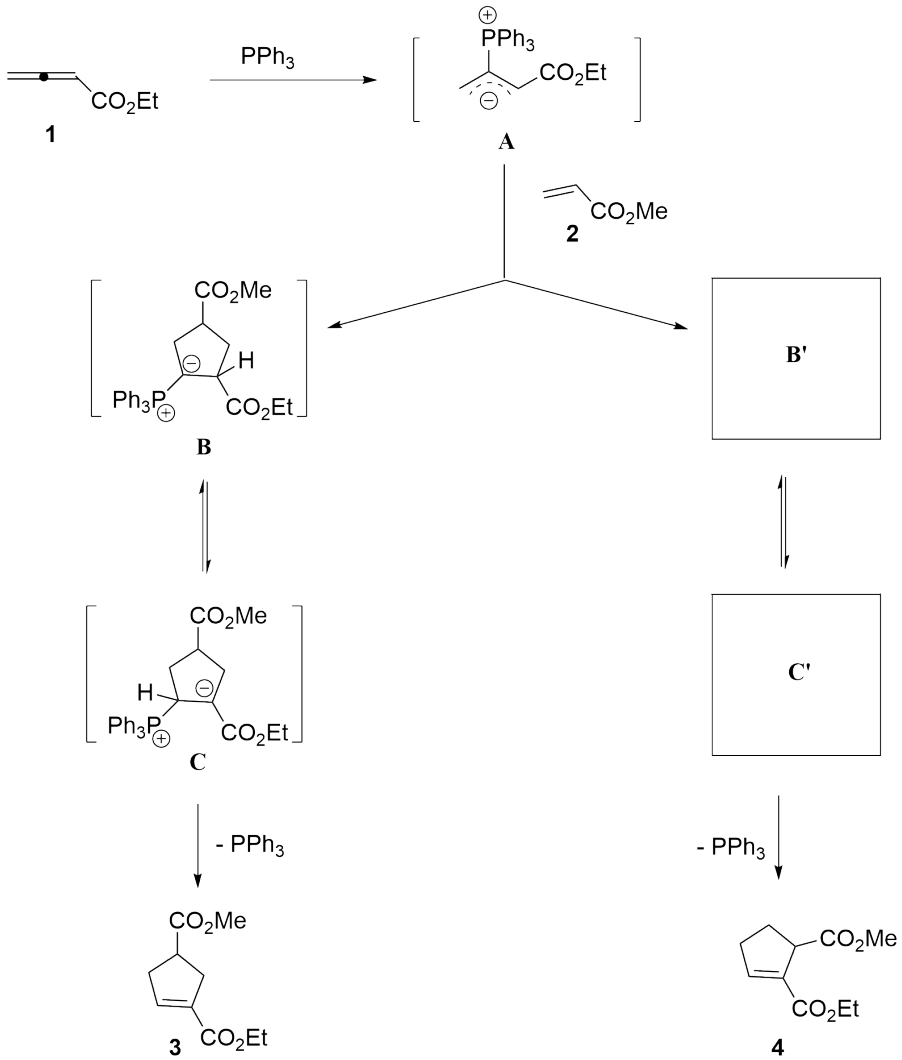
Luova (3+2) cykloadícia:



1 **2** **3** **4**

Podľa všeobecne akceptovaného mechanizmu je Luova (3+2) reakcia *formálne* cykloadíciou. V prvom kroku dochádza k nukleofilnej adícii katalyzátora − trifenylfosfánu − na etyl-alenoát **1** za vzniku zwitteriónového intermediátu **A**, ktorý následne cyklizuje s metyl-akrylátom **2** dvoma možnými spôsobmi. V reakčnej ceste vedúcej k produktu **3** sa reverzibilným prenosom protónu *in situ* generovaný fosforový ylid (medziprodukt **B**) premieňa na medziprodukt **C**. Látka **C** potom podlieha eliminácii za vzniku hlavného produktu **3** a uvoľnenia fosfánového katalyzátora. V reakčnej ceste vedúcej k produktu **4** vzniká fosforový ylid − medziprodukt **B'**, ktorý sa reverzibilný prenosom protónu premieňa na medziprodukt **C'**. Látka **C'** potom podlieha eliminácii za vzniku vedľajšieho produktu **4** a uvoľnenia fosfánového katalyzátora.

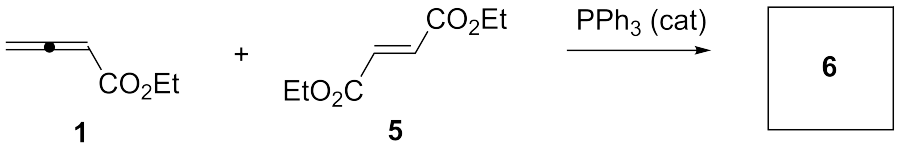
Mechanizmus:



6.2	<u>Nakreslite</u> štruktúrne vzorce dvoch **hlavných** rezonančných štruktúr, ktoré rozpisujú delokalizovaný štruktúrny vzorec **A** (neuvažujte zapojenie esterovej skupiny ani stereochémiu).	6.0 pt

6.3	<u>Nakreslite</u> štruktúrne vzorce intermediátov **B'** a **C'** (stereochémia sa nevyžaduje).	8.0 pt

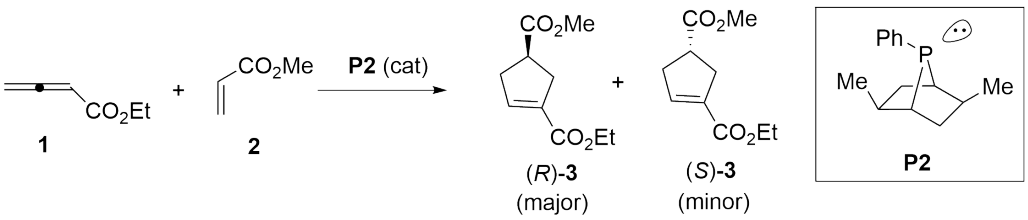
Za podobných podmienok reakciou etyl-alenoátu **1** a dietyl-fumarátu **5** vzniká cykloadičný produkt **6**.



6.4	<u>Nakreslite</u> štruktúrny vzorec zlúčeniny **6** (stereochémia sa ńevyžaduje).	5.0 pt

Ak použijeme chirálny fosfánový katalyzátor, dá sa uskutočniť asymetrická Luova (3+2) cykloadícia. Napríklad reakciou etyl-alenoátu **1** a metyl-akrylátu **2** za katalýzy chirálnym bicyklickým fosfánom **P2** vzniká enantiomérne obohatený produkt **3** s 80 % ee (enantiomérny nadbytok).

Asymetrická Luova (3+2) cykloadícia:



Výpočet enantiomérneho nadbytku (ee):

$$\mathrm{ee} = \frac{n_{\mathrm{major}} - n_{\mathrm{minor}}}{n_{\mathrm{major}} + n_{\mathrm{minor}}} \times 100\%$$

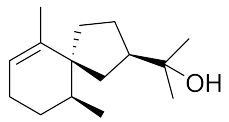
$n_{\mathrm{major}} =$ látkové množstvo majoritného enantioméru

$n_{\mathrm{minor}} =$ látkové množstvo minoritného enantioméru

6.5	Hviezdičkou **označte** stereogénne centrá v chirálnom fosfáne **P2**. (**Poznámka:** za nesprávne umiestnené hviezdičky sa odpočítavajú body, minimálny bodový zisk je 0 bodov.)	6.0 pt

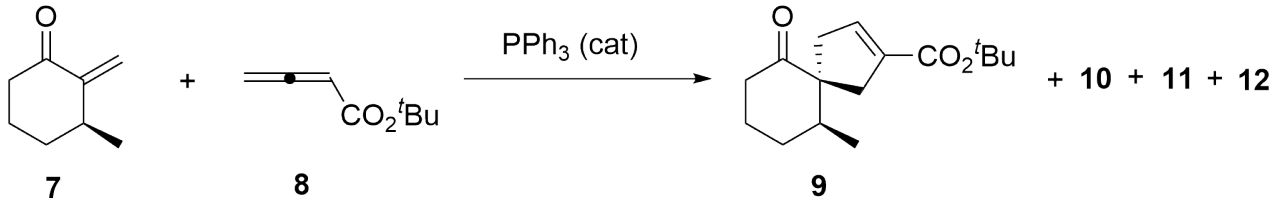
6.6	**Uveďte** pomer $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ pre produkt **3**.	3.0 pt

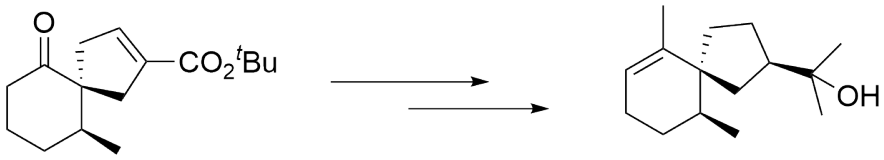
Luova (3+2) cykloadicia sa úspešne využila pri syntéze (–)-hinesolu, zložky čínskej bylinky Chang Zhu (*Atractylodes lancea var Chinensis*). Za katalýzy PPh_3 sa chirálny cyklohexanón **7** cyklizoval s *terc*-butyl-alenoátom **8** za vzniku hlavného produktu **9** a troch vedľajších produktov **10**, **11** a **12**. Vedľajšie produkty **10**–**12** sú izomérmi látky **9**. Zlúčenina **9** sa ďalej premenila na (–)-hinesol niekoľkostupňovou syntézou.



(–)-hinesol

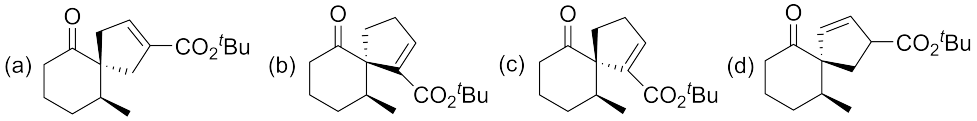
Chang Zhu





(–)-hinesol

6.7 Z nasledujúcich zlúčenín **vyberte** tú jednu, ktorá **nepatrí** medzi vedľajšie produkty **10**–**12**. 5.0 pt



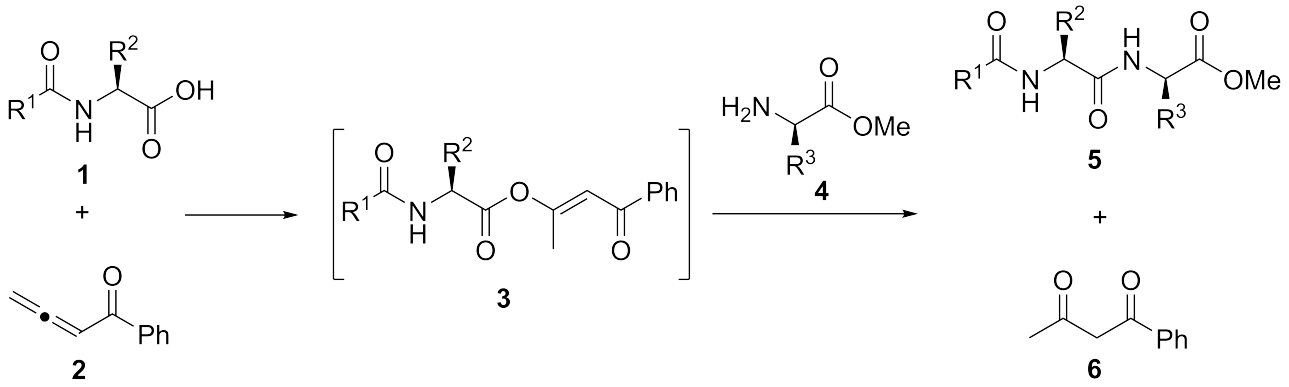
Bol raz jeden (organický) život

9 % z celkového počtu bodov				
Otázka	7.1	7.2	7.3	**Spolu**
Pomocné body	12	8	12	**32**
Získané pb				

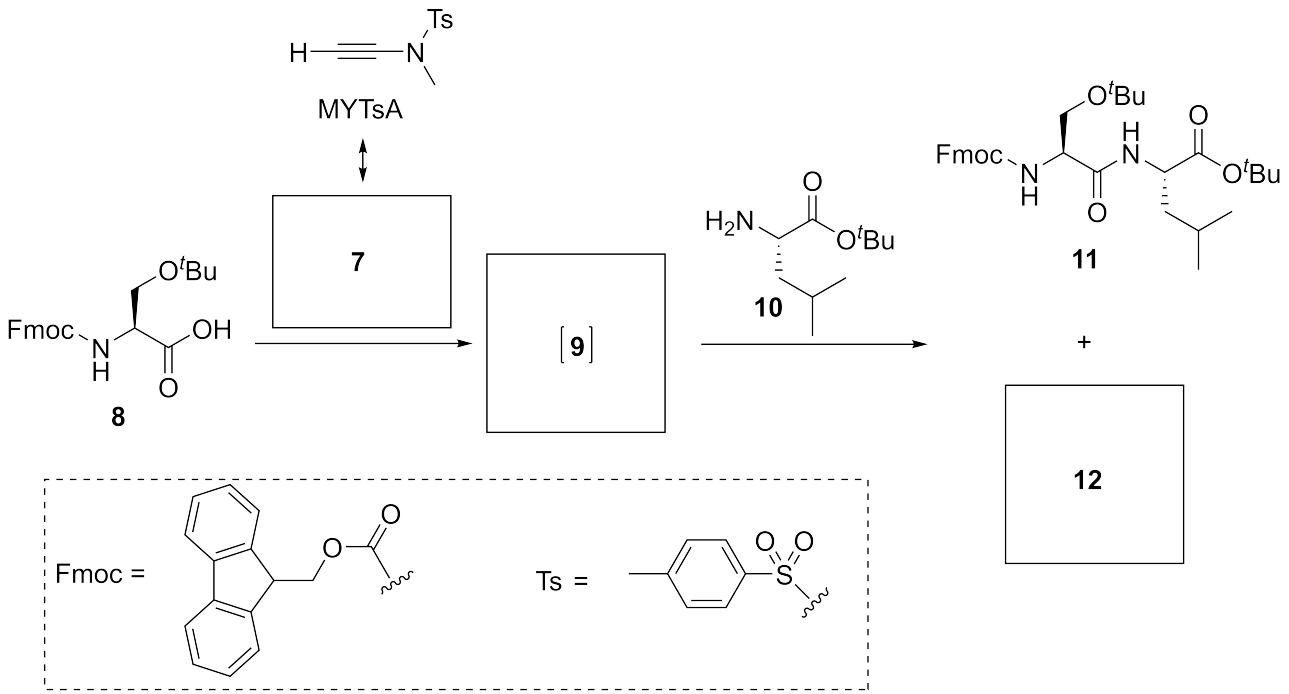
Syntéza zložitejších peptidov a proteínov je veľmi náročná. 17. septembra 1965 sa čínskym vedcom prvý krát podarilo umelo syntetizovať kryštalický hovädzí inzulín. Tento úspech predstavoval dôležitý krok v objavovaní tajomstiev života ako aj v oblasti syntézy proteínov.

Známka vydaná v r. 2015 pri príležitosti 50. výročia prvej syntézy kryštalického hovädzieho inzulínu.

Kondenzácia karboxylových kyselín a amínov za vzniku amidovej väzby patrí k základným reakciám pri syntéze peptidov a proteínov. Alenón **2** aktivuje karboxylovú kyselinu **1** za miernych reakčných podmienok za vzniku medziproduktu **3**, ktorý následne reaguje s amínom **4.** Táto reakcia poskytuje vo vysokých výťažkoch amid **5** spoločne s vedľajším produktom **6**.



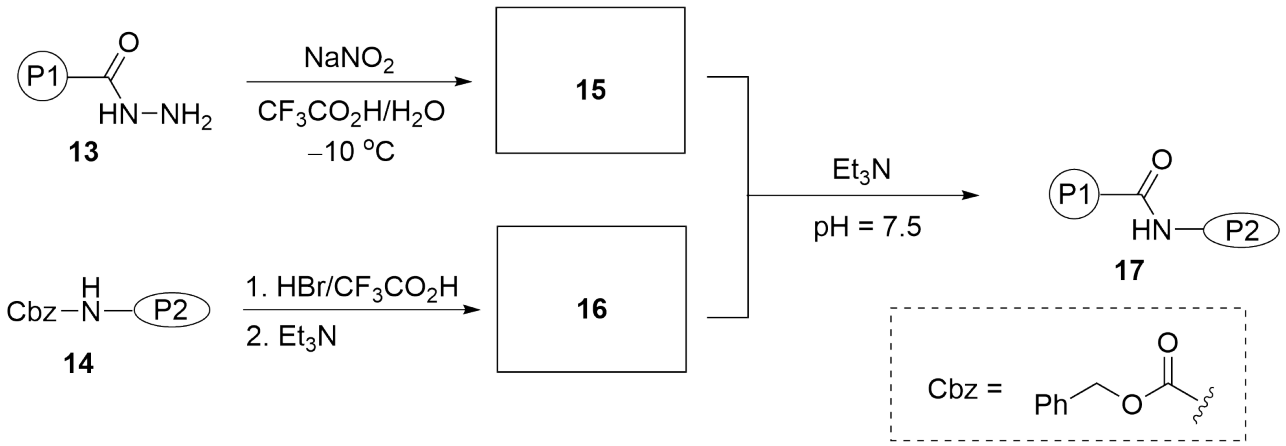
N-Etinyl-*N*-metyl-*p*-toluénsulfónamid (MYTsA) s hlavnou rezonančnou štruktúrou **7** (pri kreslení rezonančnej štruktúry neuvažujte zapojenie skupiny Ts) je schopný aktivovať karboxylové kyseliny analogicky ako alenón **2**.



7.1	<u>**Nakreslite**</u> štruktúrny vzorec rezonančnej štruktúry **7**, medziproduktu **9** a vedľajšieho produktu **12.** Znázornite stereochémiu na všetkých stereocentrách.	12.0 pt

So zvyšujúcou sa dĺžkou peptidového reťazca sa tvorba amidov stáva čím ďalej zložitejšia a bežné kondenzačné metódy sa nedajú použiť. Pri prvej syntéze kryštalického hovädzieho inzulínu bola za úče-

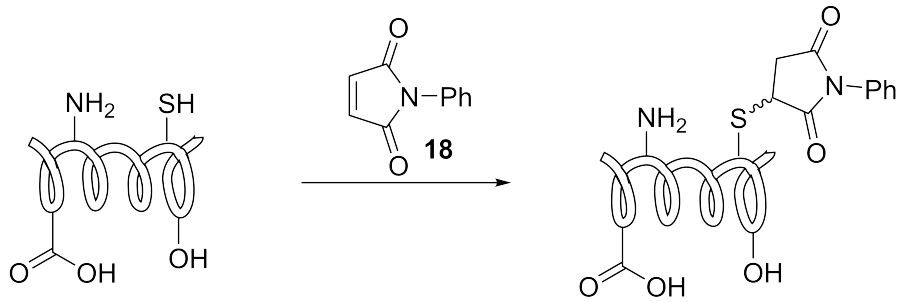
lom tvorby amidovej väzby medzi dvomi peptidmi vyvinutá metóda založená na chémii acylhydrazínu **13**. Ako zobrazuje nasledujúca schéma, zlúčenina **15** ochotne reaguje so zlúčeninou **16** v prítomnosti trietylamínu.



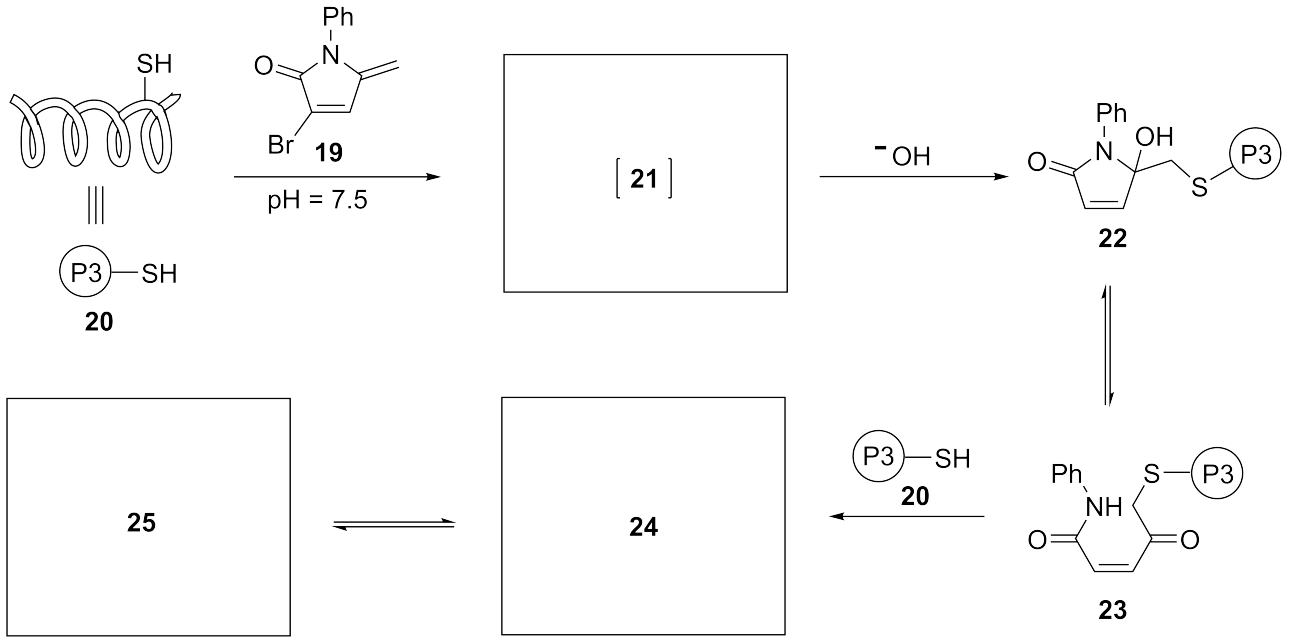
Poznámka: P1, P2 = peptidy

7.2	7.2 <u>Nakreslite</u> štruktúrne vzorce zlúčenín **15** a **16**.	8.0 pt

Okrem syntézy *de novo* sú vedci schopní modifikovať existujúce proteíny. Na povrchu proteínu sa síce nachádza mnoho reaktívnych funkčných skupín, ako sú aminoskupiny, tiolové skupiny a karboxylové skupiny. Najnuklefilnejšie z nich, tiolové skupiny, prednostne reagujú Michaelovou adíciou s elektrofilnými činidlami, napr. *N*-fenylmaleimidom **18**.



V mierne bázickom prostredí (pH = 7,5) reaguje látka **19** s tiolovou skupinou proteínu **20** za vzniku neutrálneho medziproduktu **21**. Atakom hydroxidových aniónov z neho vzniká látka **22,** ktorá je v rovnováhe so svojou acyklickou formou **23.** Tá následne reaguje s ďalším proteínom **20**. Výsledný hlavný produkt môže existovať buď vo svojej acyklickej forme **24** alebo v cyklickej forme **25**. Tieto dve formy sú spolu v rovnováhe analogicky ako látky **22** a **23**.

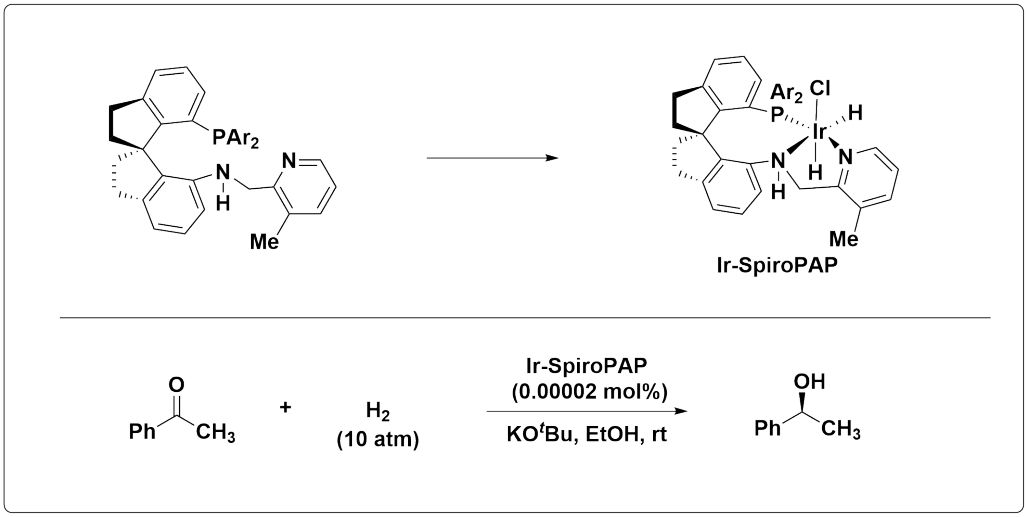


7.3	<u>**Nakreslite**</u> štruktúrne vzorce medziproduktu **21** a zlúčenín **24** a **25** (stereochémia sa nevyžaduje).	12.0 pt

Nadšený a úžasný spirokatalyzátor

10 % z celkového počtu bodov									
Otázka	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Spolu**
Pomocné body	16	2	2	2	2	8	2	2	**36**
Získané pb									

U viac ako 50 % v súčasnosti používaných liečiv je používaný len jeden enantiomér chirálnej zlúčeniny. Syntéza chirálnych zlúčenín v enantiomérne čistej forme je však veľkou výzvou. Skupina profesora Qilina Zhou z Nankai univerzity v Číne vyvinula sériu vysoko aktívnych chirálnych spirokatalyzátorov, ktoré významne zvýšili účinnosť asymetrických reakcií a sú dnes široko využívané vo farmaceutickom priemysle. Tieto katalyzátory poskytujú enantiomérny nadbytok až 99,9% ee a môžu sa používať vo veľmi nízkych množstvách, až 0,00002 mol. %. Tento objav bol v roku 2019 ocenený hlavnou cenou National Natural Science Award of China.

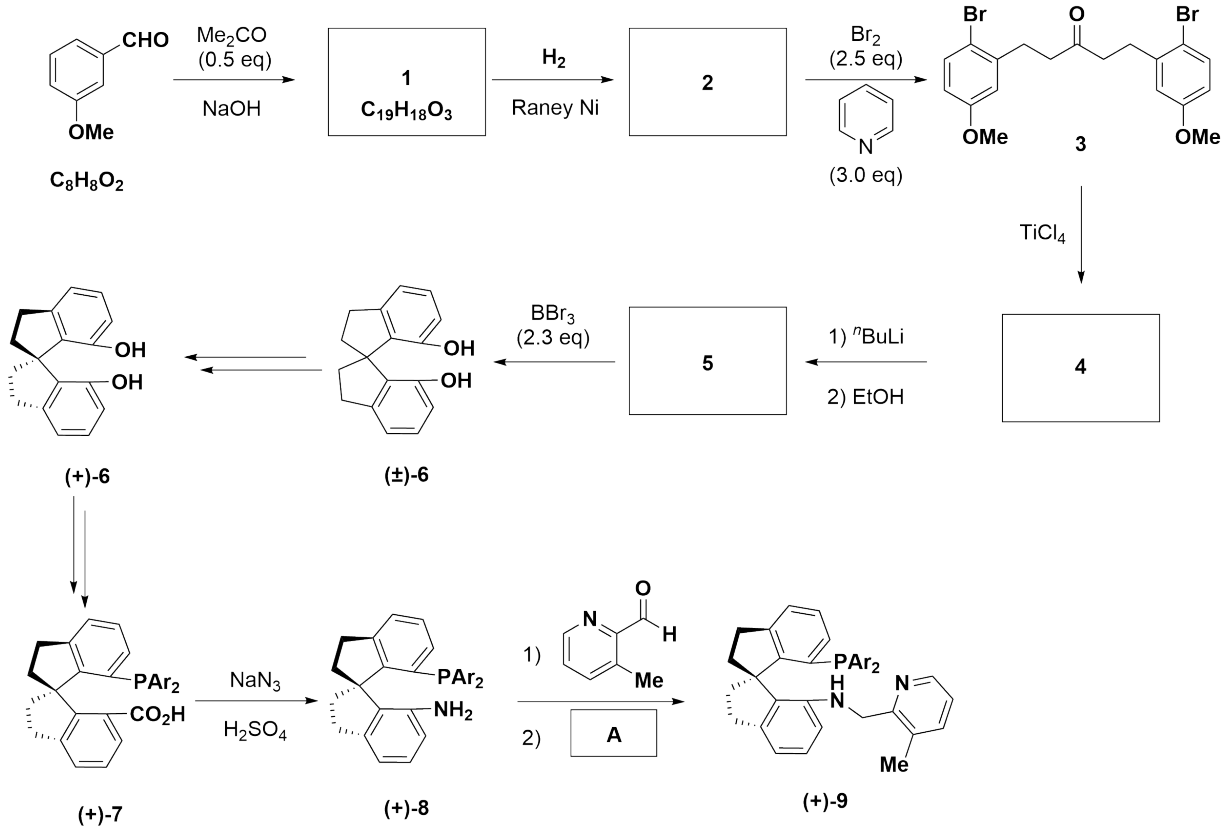


Poznámka:

Ar = 3,5-$(^t\mathrm{Bu})_2\mathrm{C}_6\mathrm{H}_3$

Časť A

Nasledujúca schéma znázorňuje syntézu chirálneho ligandu SpiroPAP.



Poznámka:

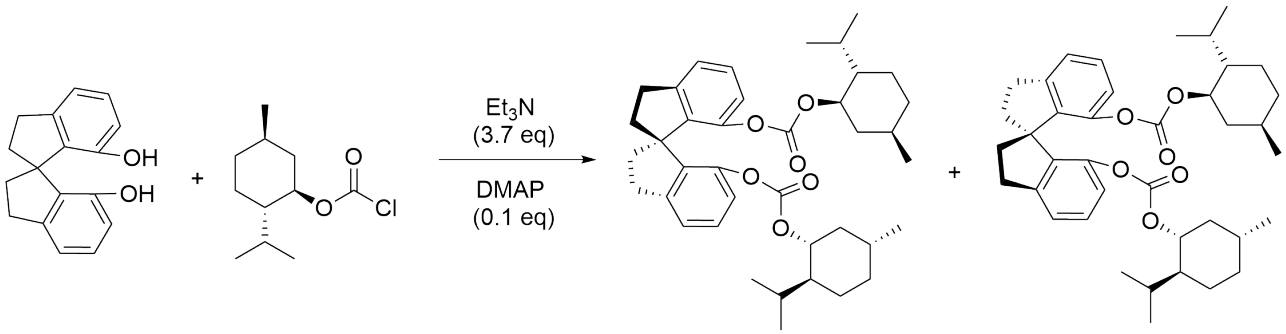
eq = ekvivalent

Ar = 3,5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

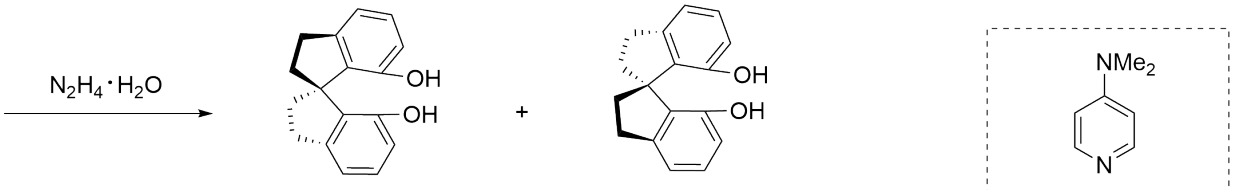
8.1	<u>**Nakreslite**</u> štruktúrne vzorce látok **1**, **2**, **4** a **5** (stereochémia sa nevyžaduje).	16.0 pt

8.2	Z nasledujúcich činidiel <u>**vyberte**</u> to, ktoré **NEMÔŽE** byť použité ako činidlo **A** pre premenu látky **8** na **9**. (a) $NaBH(OAc)_3$ (b) $NaBH_3CN$ (c) NH_2NH_2, NaOH (d) $NaBH_4$	2.0 pt

Racemická spirozlúčenina **6** reaguje s (–)-mentyl-chlórformiátom (**10**) za vzniku látok **11a** a **11b**, ktoré sa dajú rozdeliť stĺpcovou chromatografiou a po nasledujúcej hydrazinolýze poskytnú opticky čisté látky (+)-**6** a (–)-**6**.



(±)-6 **10** (2.4 eq) **11a** **11b**



(+)-6 **(-)-6** DMAP

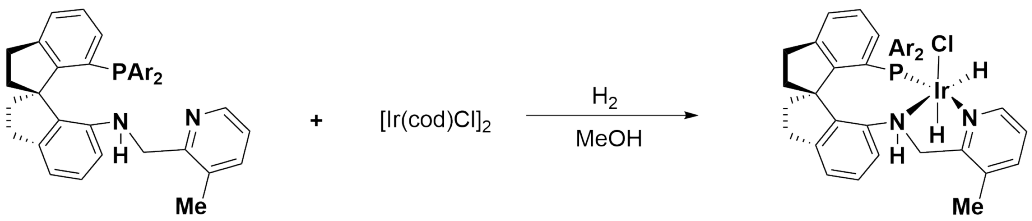
Poznámka:

eq = ekvivalent

8.3	Vyberte správne tvrdenie. (a) Látky **11a** a **11b** sú pár enantiomérov. (b) Látky **11a** a **11b** sú pár diastereomérov. (c) Látky **11a** a **11b** sú pár *cis*/*trans* izomérov. (d) Látky **11a** a **11b** sú pár konformačných izomérov.	2.0 pt

Časť B

Komplex Ir-SpiroPAP sa pripravil reakciou SpiroPAP s $[Ir(cod)Cl]_2$ (cod = cyklookta-1,5-dién) v MeOH v atmosfére vodíka, ako zobrazuje nasledujúca schéma.



SpiroPAP **Ir-SpiroPAP**

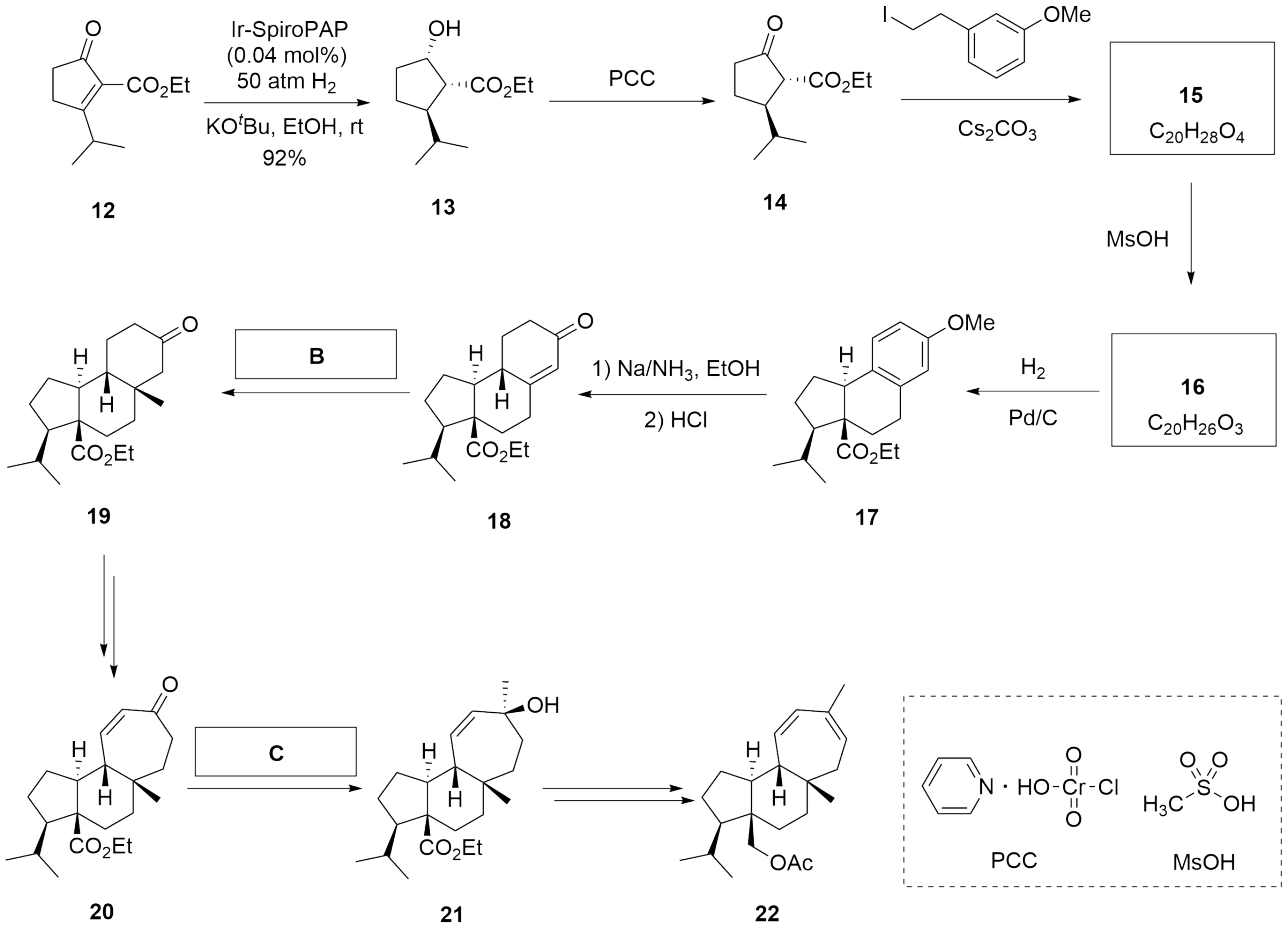
Poznámka:

Ar = 3,5-(^{t}Bu)$_2$C$_6$H$_3$

8.4	**Určte** oxidačné číslo Ir v katalyzátore Ir-SpiroPAP.	2.0 pt

8.5	**Napíšte** počet valenčných elektrónov v d-orbitáloch Ir v katalyzátore Ir--SpiroPAP.	2.0 pt

Chirálny spirokatalyzátor Ir-SpiroPAP sa použil v totálnej asymetrickej syntéze diterpénu mulinánového typu **22**, ako zobrazuje nasledujúca schéma.



8.6	**Nakreslite** štruktúrne vzorce látok **15** a **16** vrátane stereochémie.	8.0 pt

8.7	Z nasledujúcich činidiel vyberte najlepšie činidlo **B**. (a) MeLi/$CeCl_3$ (b) MeLi/CuI (c) $MePh_3P^+I^-$, ^{n}BuLi (d) $Me_3S^+I^-$, NaH	2.0 pt

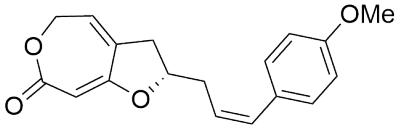
8.8	Z nasledujúcich činidiel vyberte najlepšie činidlo **C**. (a) MeLi/$CeCl_3$ (b) MeLi/CuI (c) $MePh_3P^+I^-$, ^{n}BuLi (d) $Me_3S^+I^-$, NaH	2.0 pt

Totálna syntéza kapitulaktónu

9 % z celkového počtu bodov					
Otázka	9.1	9.2	9.3	9.4	**Spolu**
Pomocné body	24	2	16	2	**44**
Získané pb					

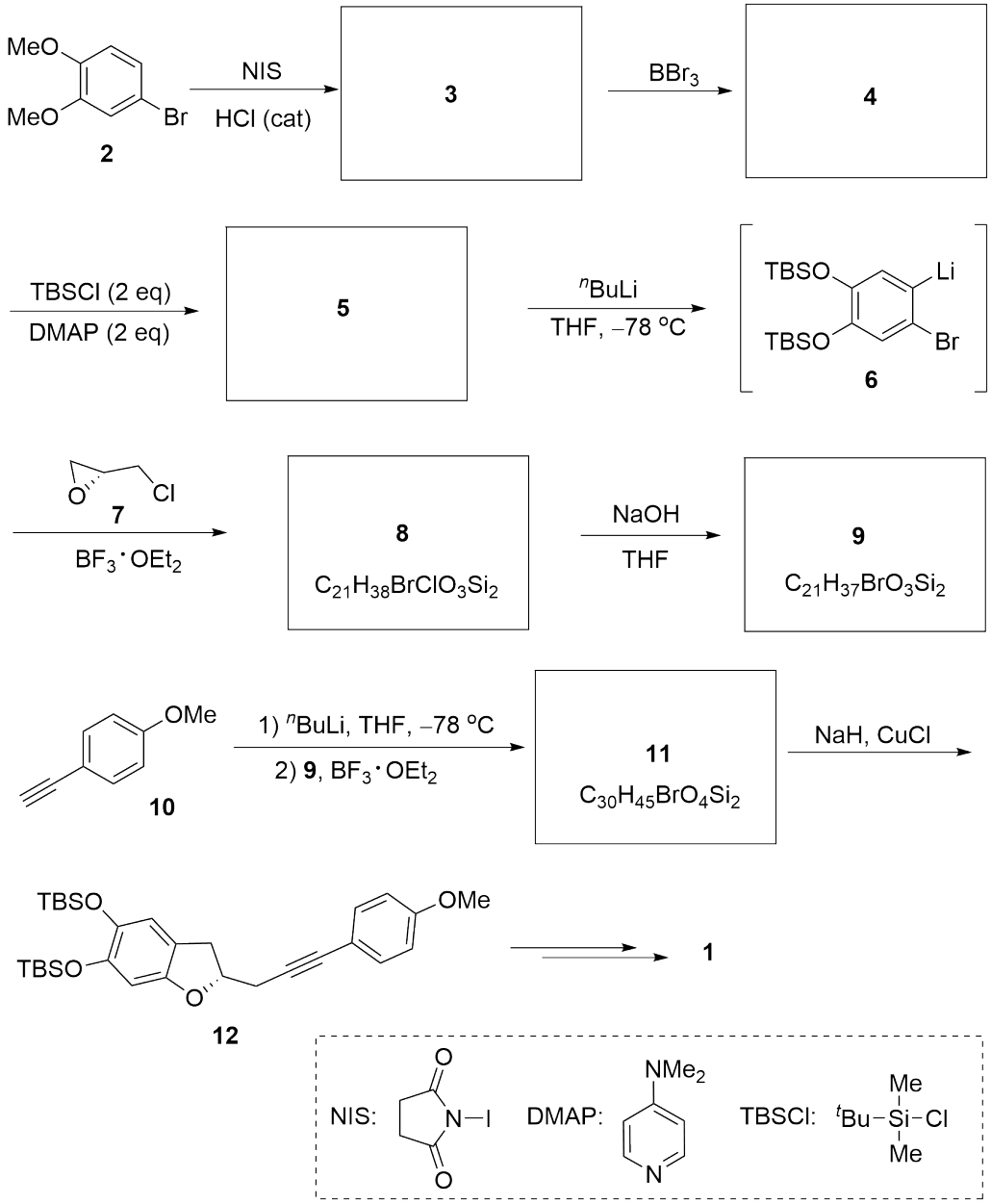
Rastlina *Curculigo capitulata* rastie na juhu Číny a využíva sa v tradičnej Čínskej medicíne na liečbu rôznych chorôb. Z koreňa *Curculigo capitulata* bol izolovaný kapitulaktón (**1**). Jeho štruktúra vrátane stereochémie bola jednoznačne určená pomocou spektroskopie a informácií získaných pri jeho totálnej syntéze.

Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Totálna syntéza kapitulaktónu (**1**) začína jodáciou komerčne dostupného 4-brómveratrolu (**2**) cez kľúčový medziprodukt **12** ako zobrazuje nasledujúca schéma.



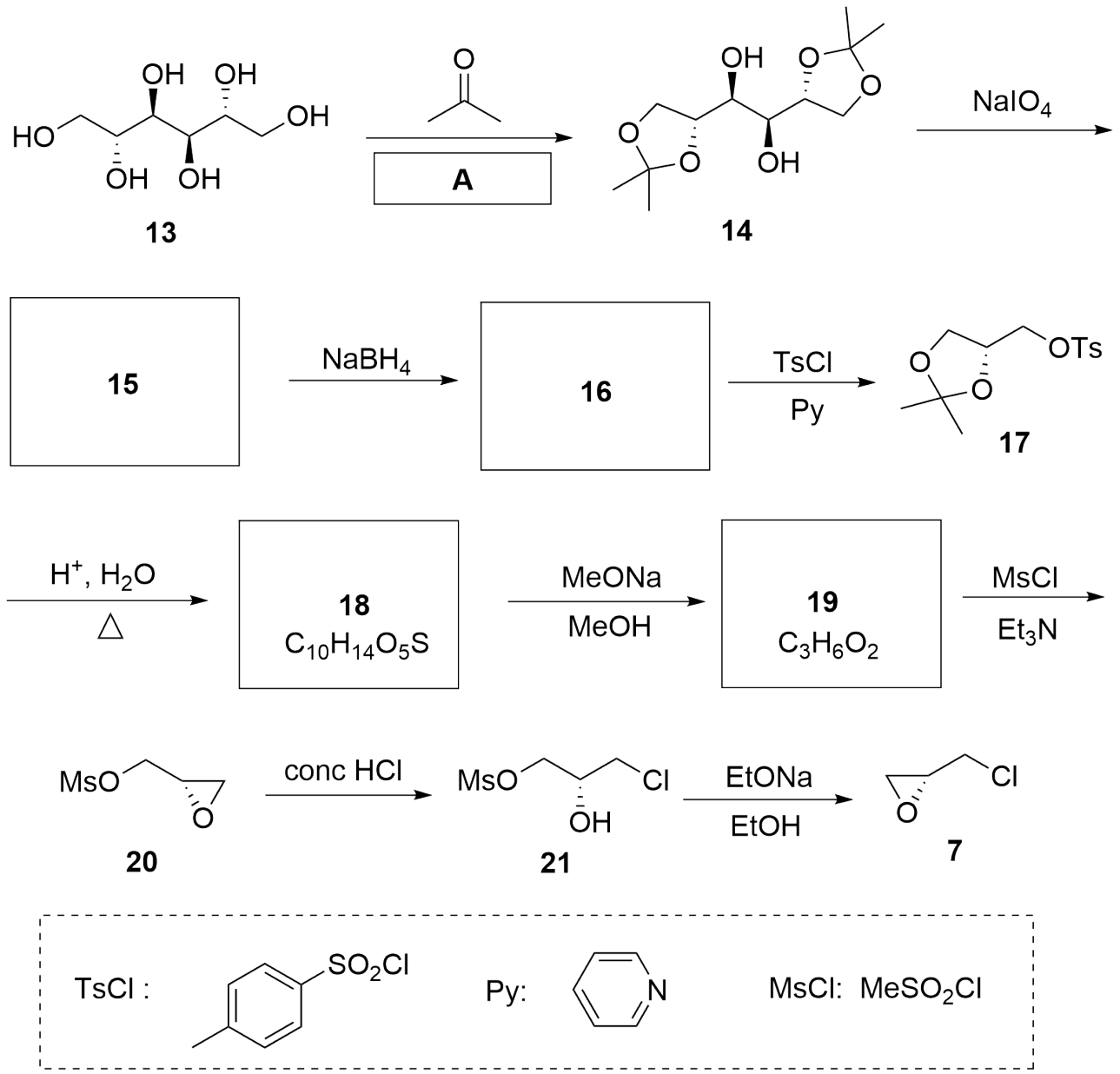
Poznámka:

cat = katalyzátor

eq = ekvivalent

9.1	<u>Nakreslite</u> štruktúrne vzorce látok **3-5**, **8**, **9** a **11**. Znázornite stereochémiu na všetkých stereocentrách.	24.0 pt

(*R*)-Epichlórhydrín (**7**) bol pripravený z (+)-manitolu (**13**) sekvenciou reakcií zobrazených na nasledujúcej schéme.



Poznámka:

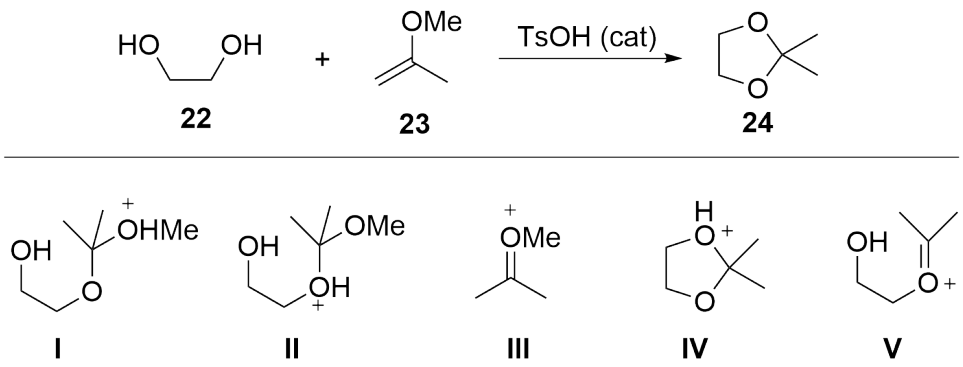
eq = ekvivalent

conc = koncentrovaný

9.2	Z nasledujúcich možností **vyberte** najvhodnejšie reakčné podmienky **A**. (a) Pyridín (b) 5% KOH/H_2O (c) 1% HCl/H_2O (d) Bezvodý $ZnCl_2$	2.0 pt

9.3	**Nakreslite** štruktúrne vzorce medziproduktov **15**, **16**, **18** a **19**. Znázornite stereochémiu na všetkých stereocentrách.	16.0 pt

Diketál **14** sa dá pripraviť aj reakciou (+)-manitolu (**13**) s 2-metoxypropénom (**23**) v prítomnosti katalytického množstva kyseliny *p*-toluénsulfónovej (TsOH) v bezvodom toluéne. Modelovú reakciu zobrazuje nasledujúca schéma.



9.4	Navrhovaný mechanizmus pre túto reakciu zahŕňa vyššie zobrazené kľúčové medziprodukty (**I**-**V**). **Vyberte** z nasledujúcich možností správne poradie tvorby kľúčových medziproduktov počas tohto procesu. (a) **I, II, III, IV, V** (b) **III, II, I, V, IV** (c) **III, I, II, IV, V** (d) **III, I, II, V, IV**	2.0 pt