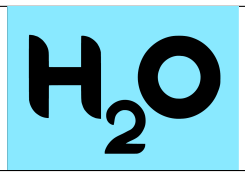
Všeobecné pokyny

- Toto zadanie má **10 úloh**.
- Každý signál bude oznámený zazvonením kravským zvoncom.
- Po zadaní pokynu **START** môžete hneď začať pracovať . Na vypracovanie úloh mate **5 hodín**.
- Všetky výsledky musia byť napísané **perom** do príslušných rámčekov v **odpoveďových hárkoch**. Ak potrebujete pomocný papier, použite zadnú stranu hárkov s otázkami. Pamätajte, že odpovede napísané mimo rámčeka odpovedí nebudú hodnotené. Nedostanete žiadne papiere navyše, takže svoj priestor využite rozumne.
- V prípade potreby zapíšte príslušné výpočty do príslušných rámčekov. Plné body budú udelené za správne odpovede iba vtedy, keď Vašu prácu bude vidieť.
- **Ak chcete**, v prípade otázok s možnosťou výberu z viacerých odpovedí, **zmeniť svoju odpoveď**, políčko úplne začiarkajte (vyšrafujte) a potom **vedľa neho vytvorte nové políčko**.
- Používajte iba obdržané pero a kalkulačku.
- Oficiálna anglická verzia zadania je k dispozícii na vyžiadanie a slúži len na upresnenie.
- Dozor vyhlási upozornenie **30 minút** pred povelom **STOP**.
- Po ohlásení príkazu **STOP** musíte okamžite **prestať pracovať**. Ak neprestanete písať, môže to viesť k anulovaniu Vašej teoretickej časti.
- Ak Vám dá dozor pokyn, vložte **všetky strany** odpoveďového hárku do pôvodnej obálky. Obálku **ne**zalepte.
- Bez povolenia nie je dovolené opustiť svoje pracovisko. Ak potrebujete pomoc, bez slov zdvihnite príslušnú komunikačnú kartu (významy nájdete v tabuľke nižšie).
- Do QR kódov ani do ich blízkosti **nič nekreslite**.

DELEGATION PRINT

		
Potrebujem použiť toaletu, občerstviť sa alebo si dať pauzu	Potrebujem si naplniť pohár s vodou	Pre upresnenie potrebujem vidieť anglický originál

Význam neverbálnych komunikačných kariet.

SLOVÁCI DO TEHO!

DELEGATION PRINT

Úlohy a ich hodnotenie

	Názov	Stránky s otázkami	Stránky s odpoveďami	Celkový zisk	Percento
1	Predstavovanie si molekúl	3	4	**22**	5
2	Elektrónmi proti CO_2	4	5	**33**	5
3	Umelecká fotosyntéza	4	6	**29**	6
4	Fluór hypervalentuje	5	3	**34**	6
5	Rozlúčka so sírou	3	4	**34.5**	7
6	Abrakadarbra - z metánu metanol	4	5	**32**	7
7	Enzýmová multiakcia	3	4	**34**	7
8	Nazarovova pentakcia	3	3	**31**	5
9	Elektrolízať v organickej syntéze	6	5	**29**	6
10	Švajčiarsko - krajina piluliek	6	4	**39**	6
Celkom					**60**

DELEGATION PRINT

Fyzikálne konštanty a rovnice

Konštanty

Planckova konštanta	$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s
Boltzmannova konštanta	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ m kg^2 s^{-1} K^{-2}
Rýchlosť svetla	$c = 2,998 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}
Elementárny náboj	$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Avogadrova konštanta	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Univerzálna plynová konštanta	$R = 8,314$ J mol^{-1} K^{-1}
Faradayova konštanta	$F = 96485$ C mol^{-1}
Štandardný tlak	$p_0 = 1 \cdot 10^5$ Pa $= 1$ bar
SHE:	Štandardná vodíková elektróda ($p = 1$ bar)
Elektrónvolt	1 eV $= 1,602 \cdot 10^{-19}$ J
Elektrický náboj a/alebo prúd	1 C $= 1$ A $\cdot$ 1 s
Absolútna nula	0 K $= -273,15$ °C
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
piko	1 pm $= 10^{-12}$ m
nano	1 nm $= 10^{-9}$ m
mikro (μ)	10^{-6}
mili (m)	10^{-3}
centi (c)	10^{-2}
deci (d)	10^{-1}
kilo (k)	10^{3}
mega (M)	10^{6}
giga (G)	10^{9}
tera (T)	10^{12}
Pi (π)	$\pi = 3,141592\ldots$
Eulerovo číslo	$e = 2,718281\ldots$

DELEGATION PRINT

Rovnice

Stavová rovnica ideálneho plynu	$pV = nRT = Nk_BT$
Gibbsova energia	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$ kde n je počet vymieňaných elektrónov $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reakčný kvocient Q pre reakciu: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Nernstova rovnica	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Elektrický prúd	$I = Q/t$
Faradayova rovnica	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Energia náboja q v elektrickom poli	$E = k\frac{q_1 q_2}{d}$
Arrheniova rovnica	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
Lambertov-Beerov zákon	$A = \varepsilon lc$
Hendersonova-Hasselbalchova rovnica	$\mathrm{pH} = \mathrm{pK_a} + \log(\frac{[A^-]}{[HA]})$
Energia fotónu	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Rýchlostné rovnice (v integrovanom tvare) pre ...	
... reakciu nultého poriadku	$[A] = [A]_0 - kt$
... reakciu prvého poriadku	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... reakciu druhého poriadku	$\frac{1}{A} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Polčas reakcie pre reakciu prvého poriadku	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Polčas reakcie pre reakciu druhého poriadku	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Aktivita (rádioaktivita)	$A = k \cdot N$
Povrch gule s polomerom R	$A = 4\pi R^2$
Objem gule s polomerom R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

DELEGATION PRINT

Periodická tabuľka prvkov

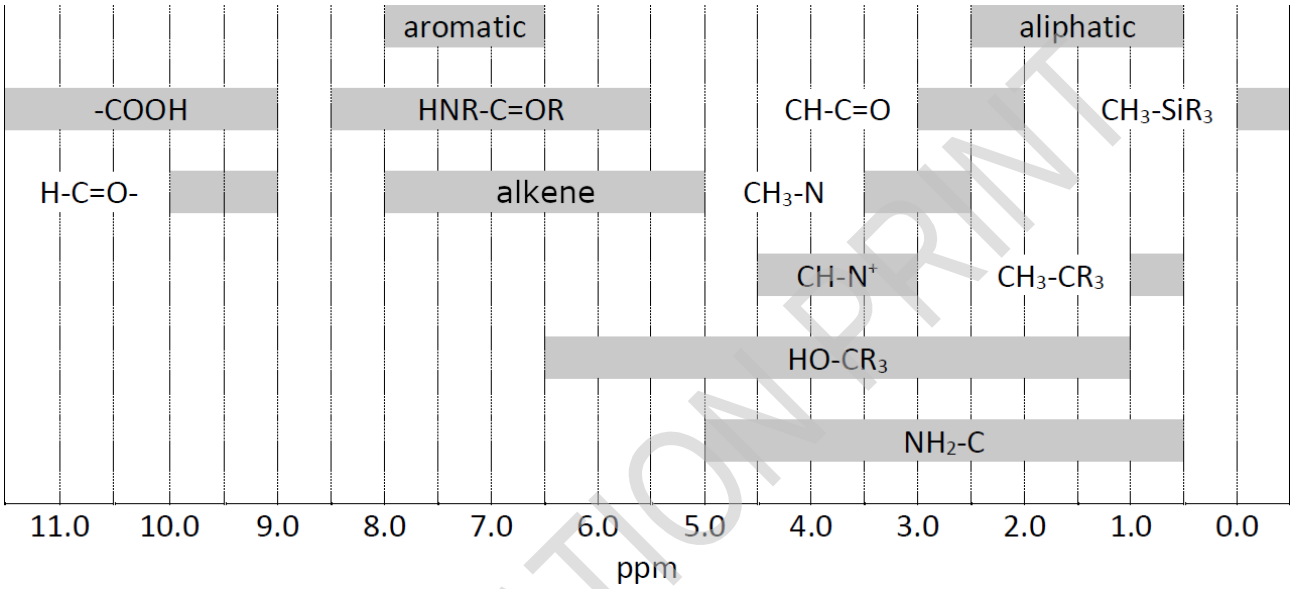
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	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 [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57–71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89–103	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]

DELEGATION PRINT

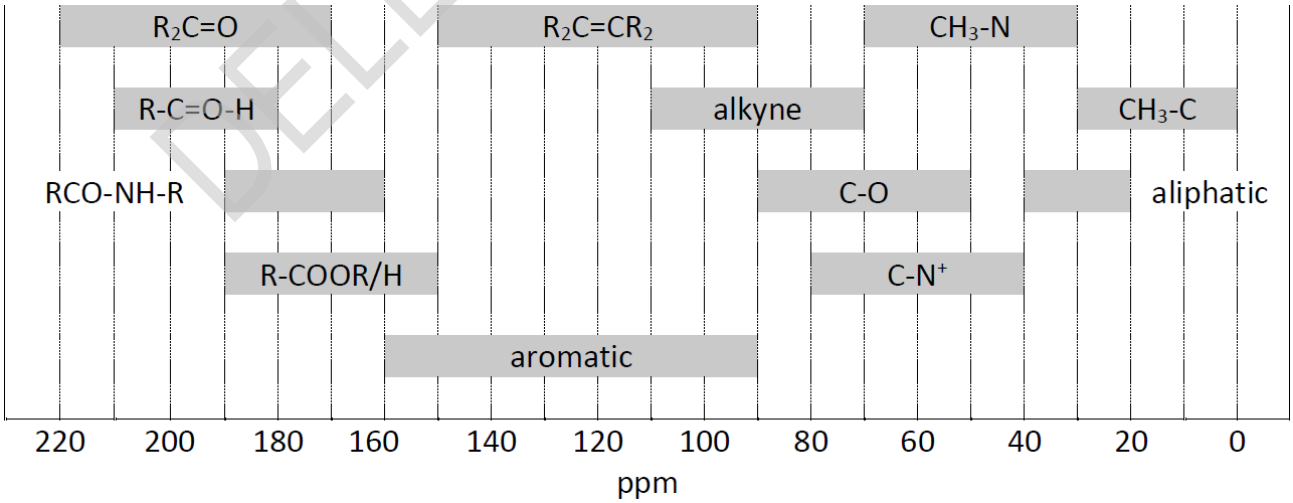
Tabuľka chemických posunov v NMR spektrách

^{1}H NMR chemické posuny



Možný preklad pre aromatické, alifatické a alkén

^{13}C NMR chemické posuny



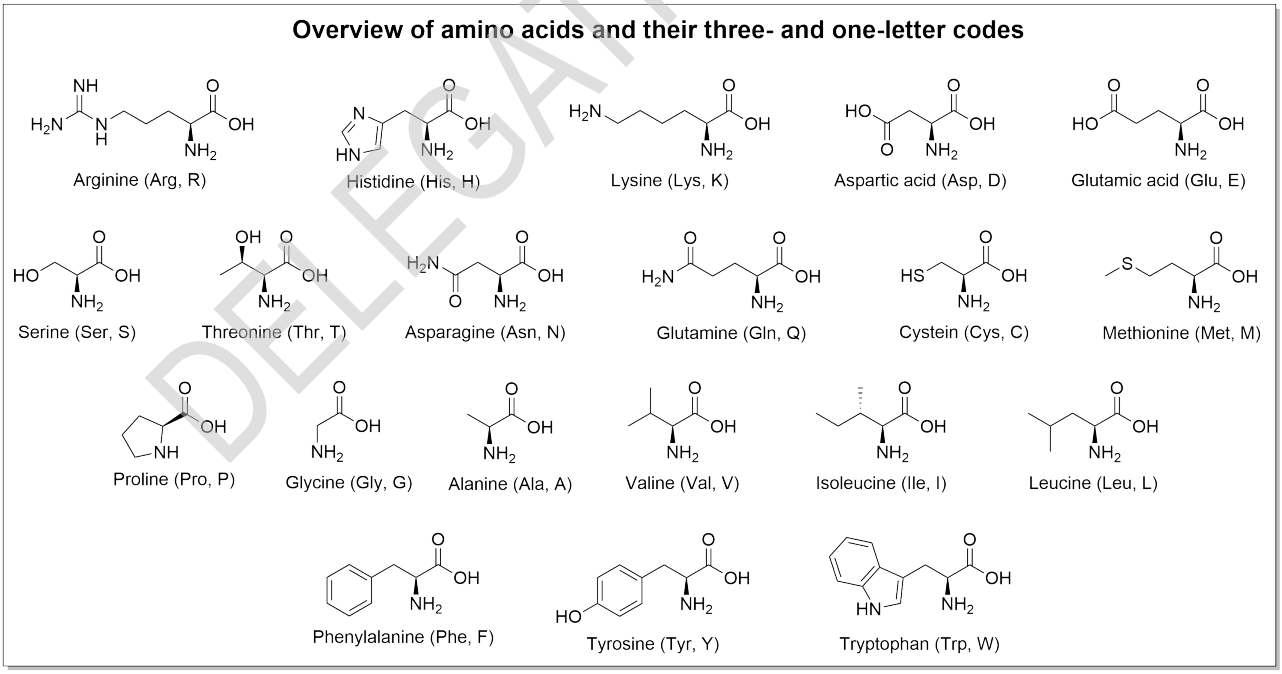
Možný preklad pre aromatické, alifatické a alkén

DELEGATION PRINT

^{1}H NMR interakčné konštanty

Typ atómov vodíka	$\|J_6\|$ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
R_2CH_a-CR_2H_b	2-12
R_2CH_a-CR_2-CR_2H_b	V prípade rotácie: < 0,1 Inak (fixovaná pozícia): 1-8
RH_aC=CRH_b	*cis*: 7-12 *trans*: 12-18
R_2C=CH_aH_b	0,5-3
RH_aC=CR-CR_2H_b	0,5-2.5

Zoznam aminokyselín



DELEGATION PRINT

Predstavovanie si molekúl

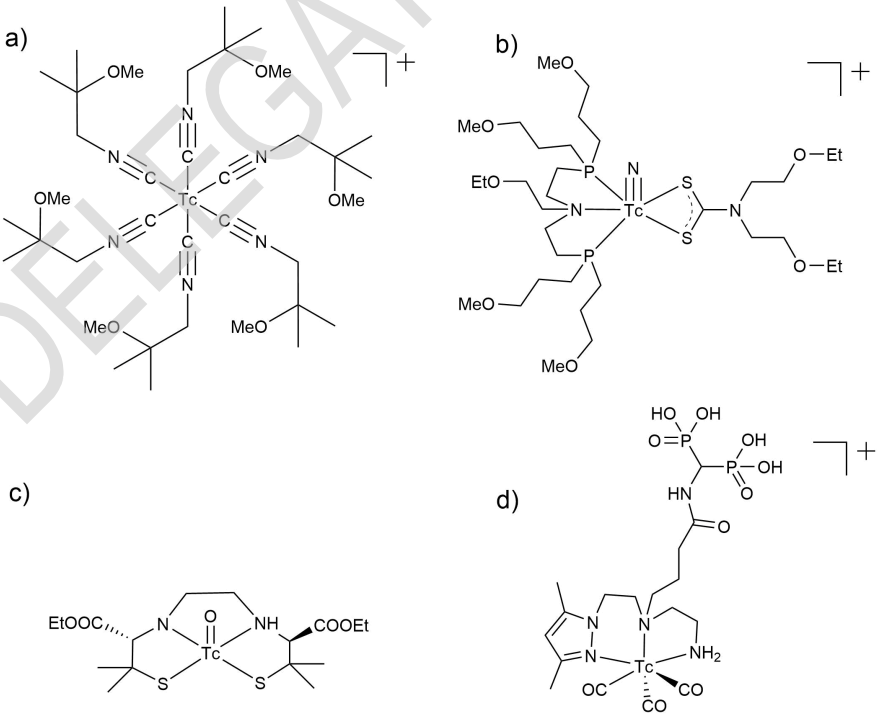
5% z celkového počtu bodov											
Otázka	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	**Spolu**
Body	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	**22**
Zisk											

Molekulové zobrazovanie je výkonným nástrojom v lekárskej diagnostike. Jadrový izomér ^{99m}Tc (m = metastabilný) izotopu ^{99g}Tc (g = základný stav) má vynikajúce radiačné vlastnosti na rádiové zobrazovanie (γ–žiarič, $t_{1/2} = 6.015$ h). ^{99m}Tc sa získava β^- rozpadom materského nuklidu v tzv. technéciovom generátore vo forme ^{99m}Tc-technecistanu $[^{99m}TcO_4]^-$.

1.1 **Určte** materský nuklid (**A**), z ktorého vzniká ^{99m}Tc a vyžiarenú časticu (**B**). 1.0pt

A $\longrightarrow$ $^{99m}\mathrm{Tc} + \mathbf{B}$

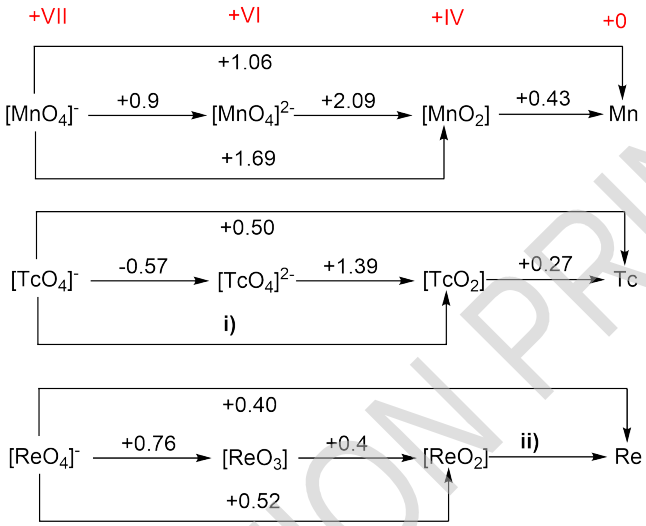
1.2 **Do odpoveďového hárku zapíšte** oxidačné čísla rádioaktívnych atómov ^{99m}Tc v nasledujúcich senzoroch. 2.0pt



Obrázok 1. a) ^{99m}Tc-Sestamibi (kardiolit) - zobrazovanie srdca, b) ^{99m}Tc--DBODC5 - zobrazovanie srdca, c) Neurolite® - zobrazovanie mozgu d) zobrazovanie kostí

DELEGATION PRINT

Redoxné potenciály prvkov siedmej skupiny: mangánu (**Mn**), technécia (**Tc**) a rénia (**Re**) vykazujú všeobecný trend podľa periodickej tabuľky prvkov (pozri **obrázok 2** nižšie).



Obrázok 2: Latimerov diagram pre Mn, Tc a Re v kyslom prostredí (hodnoty redoxných potenciálov sú uvedené vo voltoch voči štandardnej vodíkovej elektróde, SHE).

1.3	**Vypočítajte** dva chýbajúce redoxné potenciály **i)** a **ii)**.	2.0pt
1.4	Porovnajte $[MnO_4]^-$, $[TcO_4]^-$ a $[ReO_4]^-$. **Vyberte** najsilnejšie oxidačné činidlo a **označte** svoju odpoveď v odpoveďovom hárku.	1.0pt
1.5	Na základe hodnôt uvedených na **obrázku 2** hore **určte**, či TcO_2 v kyslom prostredí môže disproporcionovať na Tc a TcO_4^{2-}.	1.0pt

Komplexy Tc a Re v oxidačnom stave +V (systémy d^2), ktoré obsahujú koncový oxido-(O=) alebo nitrido-ligand (N≡), sú diamagnetické. Schéma v odpoveďovom hárku znázorňuje tri možné energetické diagramy molekulových orbitálov.

1.6	**Vyberte**, ktorý energetický diagram orbitálov vysvetľuje pozorovaný diamagnetizmus a **označte** svoju odpoveď. **Nakreslite** príslušnú elektrónovú konfiguráciu do označeného diagramu v odpoveďovom hárku.	2.0pt

Zlúčenina $[(C_4H_9)_4N][^{99g}TcO_4]$ je bezfarebný prášok. Pridaním koncentrovanej HCl sa táto bežná východisková zlúčenina používaná v chémii ^{99g}Tc mení na zelený komplex $[(C_4H_9)_4N][^{99g}TcOCl_4]$.

DELEGATION PRINT

1.7	**Zapíšte** polreakcie oxidácie a redukcie s využitím iónov alebo neutrálnych molekúl a rovnicu celkovej redoxnej reakcie.	4.0pt

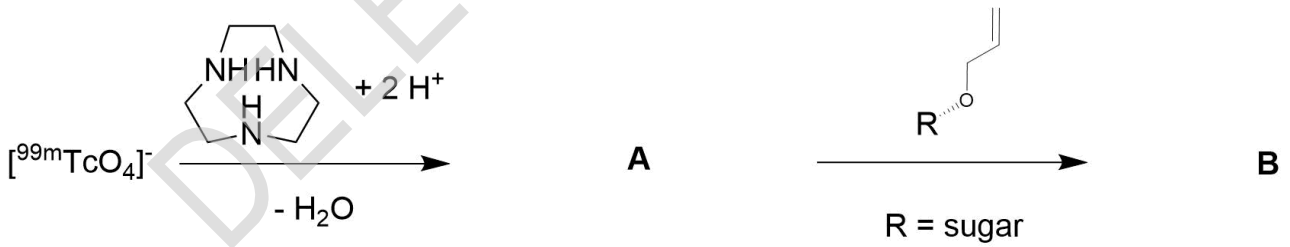
Všetky senzory obsahujúce ^{99m}Tc sa v nemocniciach pripravujú v jednom kroku s použitím komerčných súprav (polčas rozpadu pre ^{99m}Tc je $t_{1/2} = 6{,}015\ \mathrm{h}$). Aktivita vzoriek produkovaných ^{99m}Tc generátorom je obvykle $12{,}5\ \mathrm{GBq}$ ($\mathrm{GBq} = \text{giga Becquerel} = 10^9 \text{rozpadov za sekundu}$).

1.8	**Vypočítajte** látkové množstvo ^{99m}Tc v takýchto vzorkách (v mol).	4.0pt

Pri obvyklom postupe sa pacientovi podáva približne $200\ \mathrm{MBq}$ ^{99m}Tc.

1.9	Za predpokladu, že sa žiadna aktivita z tela nestratí vylučovaním, **vypočítajte**, koľko hodín musí pacient čakať, kým sa podaná aktivita zníži pod 1% počiatočnej hodnoty.	2.0pt

Naviazanie rádioaktívnych iónov kovov na biomolekuly je chemickou výzvou. Nedávnym príkladom je (3+2) cykloadícia $[^{99m}TcO_3(tacn)]^+$ (**A**) s alkénmi (tacn = 1,4,7-triazacyklononán). V tomto kontexte sa označenie (3 + 2) vzťahuje na počet zúčastnených atómov, nie na počet elektrónov. Nasledujúca schéma ukazuje príklad tejto reakcie na značenie chráneného sacharidu.



1.10	Do odpoveďového hárka **nakreslite** štruktúry zlúčenín **A** a **B** a **uveďte** oxidačné číslo technécia v týchto zlúčeninách.	3.0pt

DELEGATION PRINT

Predstavovanie si molekúl - odpoveďový hárok

5% z celkového počtu bodov											
Otázka	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	**Spolu**
Body	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	**22**
Zisk											

1.1 (1.0 pt)
Určte materský nuklid (**A**), z ktorého vzniká ^{99m}Tc a vyžiarenú časticu (**B**).
A $\longrightarrow$ $^{99m}\mathrm{Tc} + \mathbf{B}$

A=

B=

1.2 (2.0 pt)
Zapíšte oxidačné čísla rádioaktívnych atómov ^{99m}Tc v senzoroch nakreslených v zadaniach.
a)

b)

c)

d)

1.3 (2.0 pt)
Vypočítajte dva chýbajúce redoxné potenciály **i)** a **ii)**.

i)

ii)

1.4 (1.0 pt)
Porovnajte $[MnO_4]^-$, $[TcO_4]^-$ a $[ReO_4]^-$. **Vyberte** najsilnejšie oxidačné činidlo a **označte** svoju odpoveď.

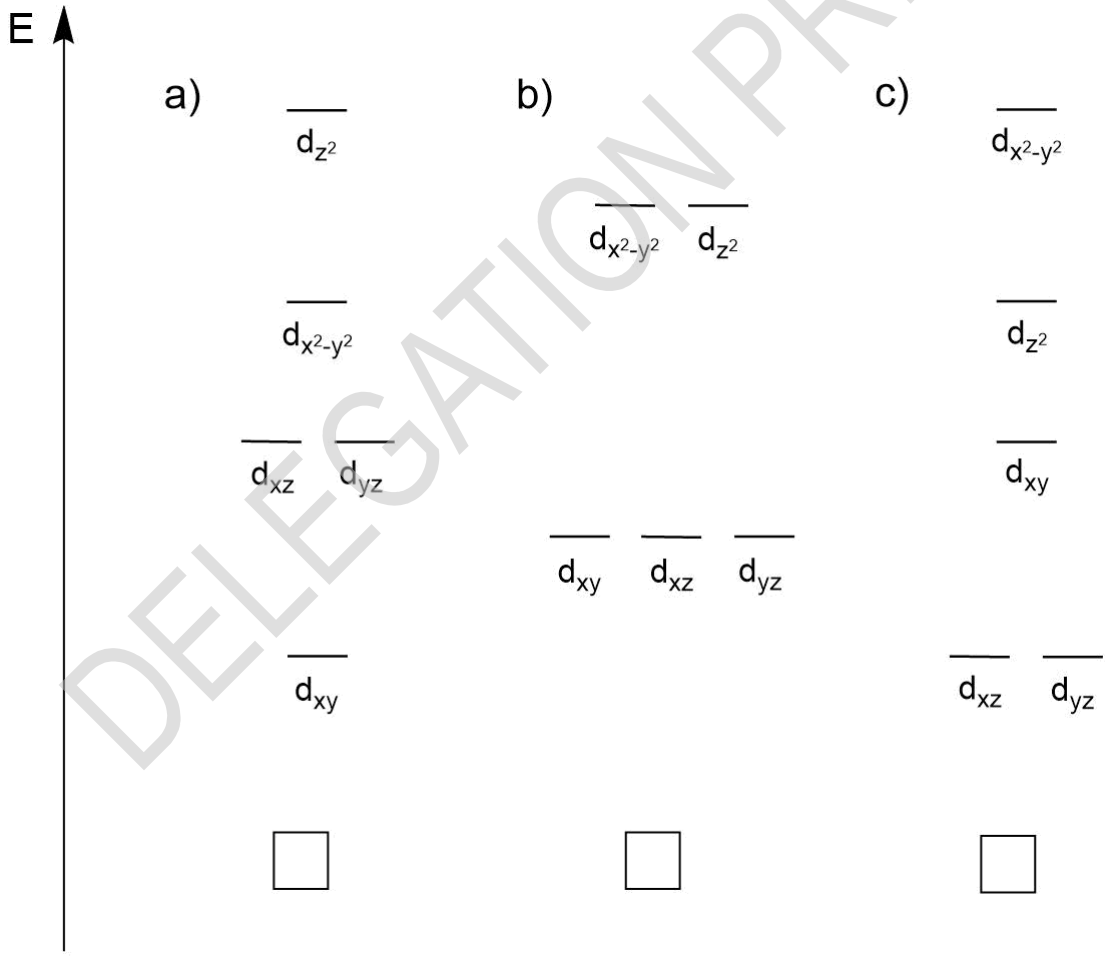
☐ $[MnO_4]^-$
☐ $[TcO_4]^-$
☐ $[ReO_4]^-$

DELEGATION PRINT

1.5 (1.0 pt)
Na základe hodnôt uvedených na **obrázku 2** hore **určte**, či TcO_2 v kyslom prostredí môže disproporcionovať na Tc a TcO_4^{2-}.

☐ áno .
☐ nie

1.6 (2.0 pt)
Vyberte, ktorý energetický diagram orbitálov vysvetľuje pozorovaný diamagnetizmus a **označte** svoju odpoveď. **Nakreslite** príslušnú elektrónovú konfiguráciu do označeného diagramu.



DELEGATION PRINT

1.7 (4.0 pt)

Zapíšte polreakcie oxidácie a redukcie s využitím iónov alebo neutrálnych molekúl a rovnicu celkovej redoxnej reakcie.

Polreakcia redukcie:

Polreakcia oxidácie:

Rovnica celkovej redoxnej reakcie:

1.8 (4.0 pt)

Vypočítajte látkové množstvo ^{99m}Tc v takýchto vzorkách (v mol).

_____ mol

DELEGATION PRINT

1.9 (2.0 pt)
Za predpokladu, že žiadna aktivita sa z tela nestratí vylučovaním, **vypočítajte**, koľko hodín musí pacient čakať, kým sa podaná aktivita zníži pod 1% počiatočnej hodnoty.

$t =$ _____ h

1.10 (3.0 pt)
Do odpoveďového hárka **nakreslite** štruktúry zlúčenín **A** a **B** a **uveďte** oxidačné číslo technécia v týchto zlúčeninách.

Oxidačné číslo technécia v zlúčenine **A**:

Oxidačné číslo technécia v zlúčenine **B**:

DELEGATION PRINT

Elektrónmi proti CO_2

5% z celkového počtu bodov								
Otázka	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	**Spolu**
Body	2	8	3	3	5	8	4	**33**
Zisk								

V posledných rokoch sa elektrochemická premena CO_2 na produkty s vyššou hodnotou považuje za sľubný a technologicky uskutočniteľný prístup k zmierneniu negatívnych klimatických účinkov spôsobených jeho rastúcim množstvom v atmosfére. Na dosiahnutie tohto cieľa bolo vyvinutých niekoľko technológií. Spomedzi nich si redukcia CO_2 elektrochemickými prostriedkami (CO_2RR) zasluhuje osobitnú pozornosť vzhľadom na jej schopnosť byť poháňaná obnoviteľnou energiou na premenu environmentálne škodlivého CO_2 na užitočné chemikálie.

Elektrokatalyzátory sú nevyhnutné nielen na urýchlenie vnútorne pomalého CO_2RR, ale aj na nasmerovanie elektrolýznej reakcie k požadovaným reakčným produktom (selektivita). V tomto kontexte je to nielen chemická povaha samotného katalyzátora, ktorá riadi výslednú distribúciu produktov CO_2RR, ale aj jeho morfologické vlastnosti. Nová koncepcia konštrukcie katalyzátora CO_2RR spočíva v elektrodepozícii materiálov penového typu, ktoré ponúkajú veľkú plochu povrchu prístupnú reaktantom (napr. H_2O, H_2 a CO_2). Materiály na báze medi sú jedinými známymi kovovými katalyzátormi CO_2RR, ktoré môžu z elektrolýzy CO_2 produkovať uhľovodíky a alkoholy vo významných množstvách.

Nižšie sú uvedené termodynamické údaje vybraných látok:

	$\triangle_f H^\ominus$ kJ mol^{-1}	$S^\ominus$, J mol^{-1} K^{-1}
H_2O (l)	-285,83	69,95
O_2 (g)	0	205,15
H_2 (g)	0	130,68
CO_2 (g)	-393,52	213,79
etanol (l)	-276,00	159,86
***n*-propanol (l)**	-302,54	192,80

Tabuľka 1. Štandardná tvorná entalpia $\triangle_f H^\ominus$ a štandardná entropia $S^\ominus$ pre niektoré látky za štandardných podmienok ($T = 298{,}15$ K, $p = 1$ bar).

DELEGATION PRINT

Článková reakcia	E, V voči SHE
$Cu^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Cu$	+0,34
$2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2$	0,00

Tabuľka 2. Vybrané článkové polreakcie a zodpovedajúce štandardné potenciály za štandardných podmienok.

2.1 **Napíšte a vyrovnajte** chemickú rovnicu článkovej polreakcie pre nasledujúce elektrochemické redukčné procesy v kyslom prostredí: (i) CO_2 na etanol; (ii) CO_2 na *n*-propanol. 2pt

2.2 **Skombinujte** polreakciu pre článok redukčného procesu s polreakciou pre článok $H_2/2H^+$, kde tento článok funguje ako anóda. **Vypočítajte** hodnotu štandardného potenciálu pre polreakciu článku redukcie CO_2 na **etanol**. 8pt

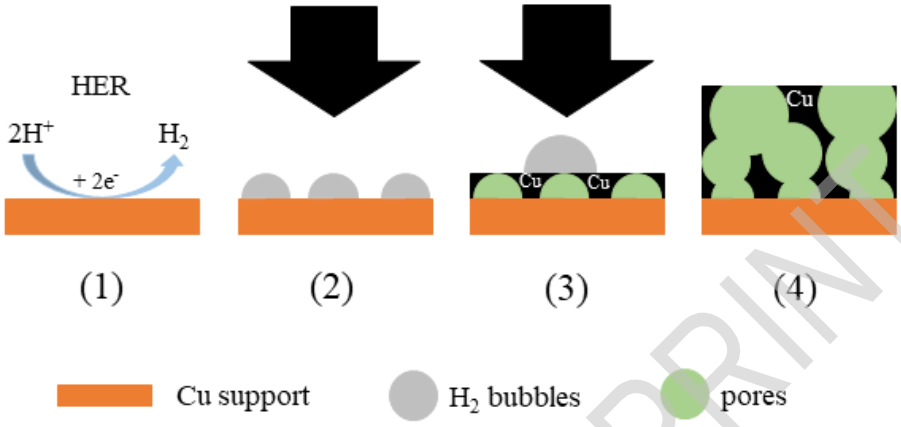
Procesy elektrodepozície Cu peny (pozri obr. 1) sa uskutočnili vo vodnom $1{,}5\ \mathrm{M}$ roztoku kyseliny sírovej obsahujúcom $0{,}2\ \mathrm{M}$ síranu meďnatého ($CuSO_4$-$5H_2O$) ako zdroj medi. Ako katóda slúžil Cu disk ($1\ \mathrm{cm}^2$) a ako anóda Pt fólia.

2.3 **Napíšte** všetky redukčné a oxidačné článkové polreakcie prebiehajúce na katóde a anóde. 3pt

Obrázok 1 znázorňuje princíp dynamického nanášania kovov pomocou vodíkových bublín.

Obrázok 2 zobrazuje snímky skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) pohľadom zhora na tri rôzne Cu peny získané po prerušení nanášania kovu v rôznych časoch: $5\ \mathrm{s}$, $20\ \mathrm{s}$ a $80\ \mathrm{s}$

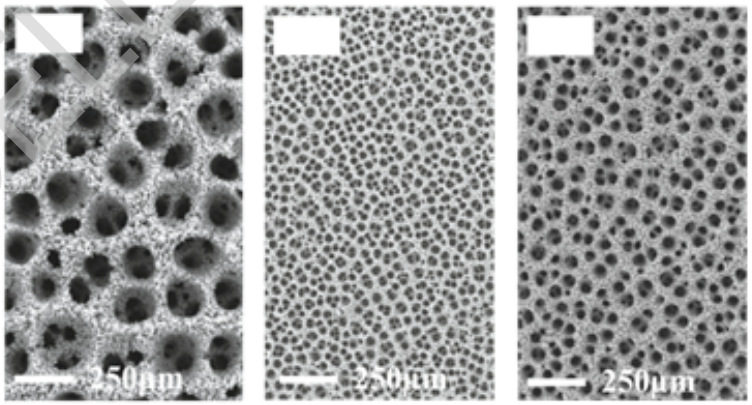
DELEGATION PRINT



Obrázok 1. Zobrazenie elektrodepozície materiálov penového typu. V priebehu elektrochemickej depozície kovov (čierne šípky) pri vysokých prúdových hustotách vo vodnom prostredí prebieha reakcia s vývojom vodíka (HER) na kovovom (Cu) nosiči (1). Povrch sa tak čiastočne pokrýva bublinkami H_2 (2). Bublinky H_2 pôsobia ako templát pre nanášanie kovu (3). V dôsledku toho vzniká vysoko porézna kovová pena (4).

DELEGATION PRINT

2.4 Vzhľadom na tento mechanizmus **priraďte** správny čas nanášania Cu peny znázornenej na **obrázku 2** v **odpoveďovom hárku (do bielych rámčekov v ľavom hornom rohu)**. 3pt



Obrázok 2. Cu peny získané galvanostatickou elektrodepozíciou Cu pri prúdovej hustote $j = -3\ \mathrm{A\ cm^{-2}}$ Nanášanie bolo pre každý prípad prerušené v stanovenom čase: $5\ \mathrm{s}$, $20\ \mathrm{s}$ a $80\ \mathrm{s}$. Stupnica je na všetkých paneloch rovnaká.

Bimetalické systémy CuAg sú vynikajúce katalyzátory na elektrosyntézu alkoholov z CO_2. $5{,}4\ \mathrm{mg}$ bimetalického penového katalyzátora Cu-Ag ($90\ \mathrm{hm.\%}$ Cu, $M_{Cu} = 63{,}546\ \mathrm{g}\ mol^{-1}$; $10\ \mathrm{hm.\%}$ Ag, $M_{Ag} =$

$107{,}868\ \mathrm{g}\ mol^{-1}$) bol galvanostaticky nanesený na Cu fóliu ($1\ \mathrm{cm}^2$) pri prúdovej hustote $j = -3\ \mathrm{A\ cm}^{-2}$ po dobu $20\ \mathrm{s}$ (znamienko mínus predstavuje redukčný=katódový proces).

2.5 **Vypočítajte** Faradayovu účinnosť (FE v %) tohto procesu nanášania kovov. FE je definovaná ako $Q_{\mathrm{product}}/Q_{\mathrm{total}} \cdot 100\%$. Q označuje náboj. 5pt

Uvažujme experiment elektrolýzy CO_2 uskutočnenom v $35\ \mathrm{mL}$ $0{,}5\ \mathrm{M}$ roztoku $KHCO_3$ elektrolytu nasýteného s CO_2 nad bimetalickým penovým katalyzátorom Cu-Ag ($90\ \mathrm{hm.\%\ Cu}; 10\ \mathrm{hm.\%\ Ag}$). Elektrolýza CO_2 prebiehala $3600\ \mathrm{s}$ pri konštantnej (celkovej) prúdovej hustote $j(tot) = -30\ \mathrm{mA\ cm}^{-2}$ (prúdová hustota je normalizovaná na geometrický povrch $1\ \mathrm{cm}^2$; znamienka mínus zohľadňujú redukčný=katódový proces). Analýza produktu po elektrolýze stanovila hmotnostnú koncentráciu etanolu $41{,}3\ \mathrm{mg\ L}^{-1}$ a *n*-propanolu $7{,}4\ \mathrm{mg\ L}^{-1}$. Oba alkoholy sú kvapalné reakčné produkty a v priebehu elektrolýznej reakcie sa hromadia v elektrolyte. Predpokladáme, že ako jediný vedľajší produkt procesu vzniká plynný vodík (H_2).

2.6 **Vypočítajte** prúdové hustoty potrebné pre vznik (a) etanolu ($M_{\mathrm{etanol}} = 46{,}08\ \mathrm{g\ mol}^{-1}$) a (b) *n*-propanolu ($M_{n\text{-propanol}} = 60{,}10\ \mathrm{g\ mol}^{-1}$) za predpokladu, že prúdové hustoty sa s časom elektrolýzy nemenia. 8pt

2.7 **Vypočítajte** objem vytvoreného vodíka na ploche 1 cm^2 katalyzátora pri teplote 298,15 K a tlaku 1 bar za predpokladu ideálneho správania sa vytvoreného vodíka a jeho úplného uvoľnenia do plynnej fázy. 4pt
Ak ste sa v otázke 2.5 nedopracovali k výsledku, vo výpočtoch ďalej pokračujte s hodnotami $FE_{(EtOH)} = 45{,}1\%$ a $FE_{(PrOH)} = 4{,}8\%$.

DELEGATION PRINT

Elektrónmi proti CO_2 - odpoveďový hárok

5% z celkového počtu bodov								
Otázka	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	**Spolu**
Body	2	8	3	3	5	8	4	**33**
Zisk								

2.1 (2 pt)

Napíšte a vyrovnajte chemickú rovnicu článkovej polreakcie pre nasledujúce elektrochemické redukčné procesy v kyslom prostredí: (i) CO_2 na etanol; (ii) CO_2 na n-propanol.

(i)

(ii)

2.2 (8 pt)

Skombinujte polreakciu pre článok redukčného procesu s polreakciou pre článok $H_2/2H^+$, kde tento článok funguje ako anóda. **Vypočítajte** hodnotu štandardného potenciálu pre redukciu CO_2 na **etanol**.

$E_{(CO_2 \text{ to ethanol})}$ _____ V

DELEGATION PRINT

2.3 (3 pt)

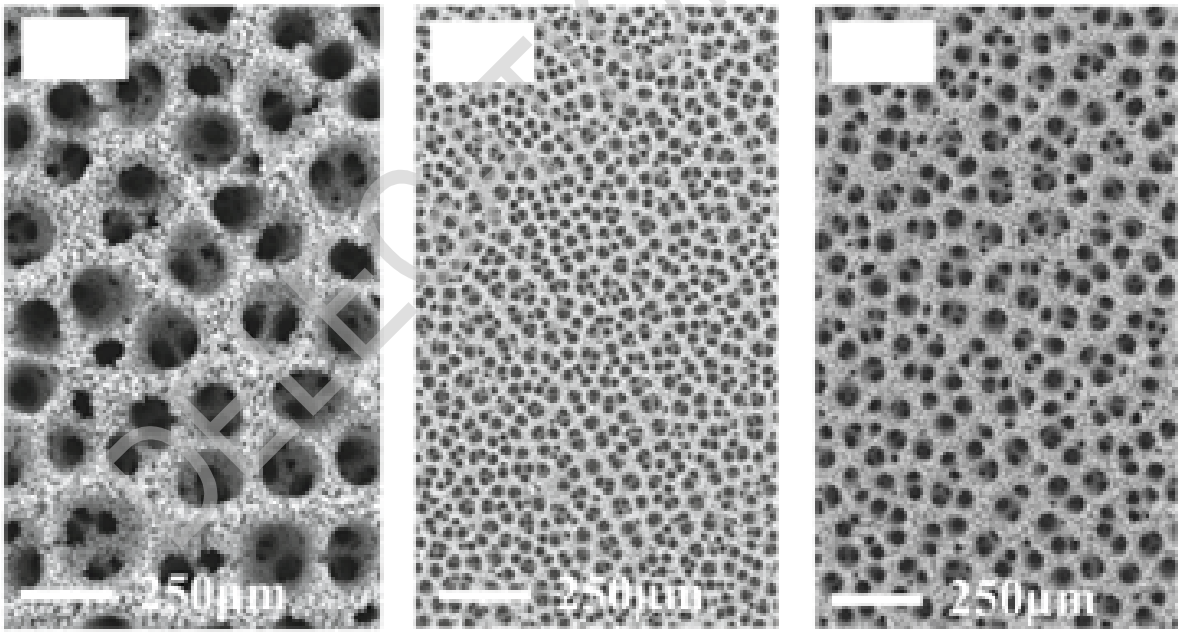
Napíšte všetky redukčné a oxidačné článkové polreakcie prebiehajúce na katóde a anóde.

Anódová(-é) reakcia(-e):

Katódová(-é) reakcia(-e):

2.4 (3 pt)

Vzhľadom na tento mechanizmus **priraďte** správny čas nanášania Cu peny znázornenej na **obrázku 2** (**do bielych rámčekov v ľavom hornom rohu**).



SELECTION PRINT

2.5 (5 pt)

Vypočítajte Faradayovu účinnosť (FE v %) tohto procesu depozície kovov. FE je definovaná ako $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$. Q označuje náboj.

$FE =$ _____ %

DELEGATION PRINT

2.6 (8 pt)

Vypočítajte prúdovú hustotu potrebnú pre vznik (a) etanolu ($M_{\text{etanol}} = 46{,}08\ \text{g mol}^{-1}$) a (b) n-propanolu ($M_{n\text{-propanol}} = 60{,}10\ \text{g mol}^{-1}$) za predpokladu, že prúdové hustoty sa s časom elektrolýzy nemenia.

DELEGATION PRINT

(a) $j(\text{ethanol}) =$ _____ A cm^{-2}

(b) $j(n\text{-propanol}) =$ _____ A cm^{-2}

2.7 (4 pt)

Vypočítajte objem vytvoreného vodíka na ploche 1 cm^2 katalyzátora pri teplote 298,15 K a tlaku 1 bar za predpokladu ideálneho správania sa vytvoreného vodíka a jeho úplného uvoľnenia do plynnej fázy.

Ak ste sa v otázke 2.5 nedopracovali k výsledku, vo výpočtoch ďalej pokračujte s hodnotami $FE_{(EtOH)} = 45{,}1\%$ *a* $FE_{(PrOH)} = 4{,}8\%$.

$V_{H_2} =$ _____ cm^3

DELEGATION PRINT

Umelecká fotosyntéza

6% z celkového počtu bodov									
Otázka	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	**Spolu**
Body	3	4	3	2	6	6	1	4	**29**
Zisk									

Oblasť výskumu umelej fotosyntézy sa zameriava na uchovávanie slnečnej energie v chemických väzbách. Fotóny sú absorbované excitovanými senzibilizátormi, čím vzniká stav oddeleného náboja. Excitovaný elektrón sa prenesie na katalyzátor (katalyzátor vyvoja vodíka, HER), ktorý sa dvakrát zredukuje a následne produkuje H_2. Fotosenzibilizátorom alebo absorbérom svetla je často $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy=2,2'-bipyridín) a HER sú často kobaltové komplexy.

Energetika štiepenia vody

3.1 **Vypočítajte** entalpiu reakcie $\mathrm{H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2e^-}$. 3pt

Rozpúšťacia entalpia protónu: $\Delta \mathrm{H}_{aq}(\mathrm{H^+}) = -1190\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Ionizačná energia vodíka: $\mathrm{IE}_1 = 13,6\ \mathrm{eV}$

Disociačná entalpia H_2: $\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{diss}}(\mathrm{H_2}) = 432\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

Ideálne elektrochemické štiepenie vody na O_2 a H_2 prebieha pri $1{,}23\ \mathrm{V}$ pri $25\ ^\circ\mathrm{C}$. Keďže $T\Delta S$ pre tento proces je > 0, je potrebné teplo z prostredia. Ak dodatočné napätie produkuje teplo potrebné na kompenzáciu poklesu teploty, proces sa nazýva **termoneutrálny**.

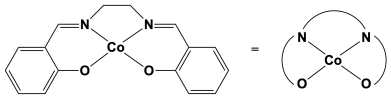
Entalpia vzniku $H_2O(l)$ pri $25\ ^\circ\mathrm{C}$, $\Delta \mathrm{H}^\circ_{\mathrm{H_2O}}$, je $-285\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

3.2 **Vypočítajte** a) entropiu reakcie štiepenia vody $\Delta S^\circ_{\mathrm{R}}$ pri $25\ ^\circ\mathrm{C}$ 1 mol H_2O a b) napätie, pri ktorom je štiepenie vody termoneutrálne. 4pt

Katalyzátory

Komplexy typu kobalt-salen (salkomín) sú potenciálnymi katalyzátormi pre tvorbu H_2 z protónov a elektrónov. Štruktúra salkomínu je uvedená nižšie:

DELEGATION PRINT



Obrázok 1. Štruktúra salkomínu.

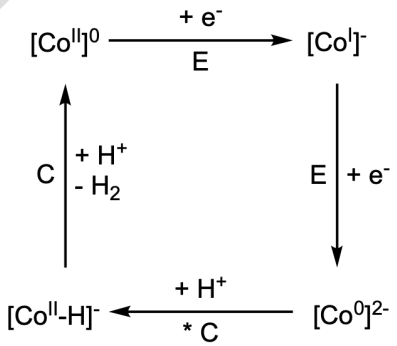
3.3	• **Určte** oxidačné číslo atómu kobaltu v salkomíne. • **Určte** geometriu okolo kobaltového centra salkomínu, pričom si vyberte z týchto troch možností: tetraedrická, štvorcovo planárna alebo oktaedrická. **Označte** políčko v **odpoveďovom hárku**.	3pt

V roztoku môže salkomín viazať O_2, ktorý spája dve salkomínové časti koordináciou s dvoma Co centrami. Oxidačný stav oboch Co centier je potom +III.

3.4	**Nakreslite** výslednú štruktúru.	2pt

Tvorba H_2 prebieha výlučne na kobaltovom centre. Reakcia prebieha v 4-stupňovom katalytickom cykle, ktorý začína s Co^{2+} pomocou 2 H^+ a 2 elektrónov. Počas jedného kroku vzniká hydrid vnútromolekulovým prenosom elektrónov.

3.5	**Napíšte** dva možné varianty katalytického cyklu s nábojmi komplexu a oxidačnými stavmi Co centra. Oxidačný stupeň na Co centre nie je väčší ako +III. **Označte** hviezdičkou krok tvorby hydridového iónu, písmenom **C** (chemická reakcia) príjem H^+ a písmenom **E** (elektrochemická reakcia) príjem elektrónu. Pozri príklad cyklu na **obrázku 2** nižšie. [Co^{II}] znamená kobalt-salenový komplex .	6pt



Obrázok 2. Príklad cyklu pre **otázku 3.5**.

Redoxné potenciály

DELEGATION PRINT

3.6 6pt

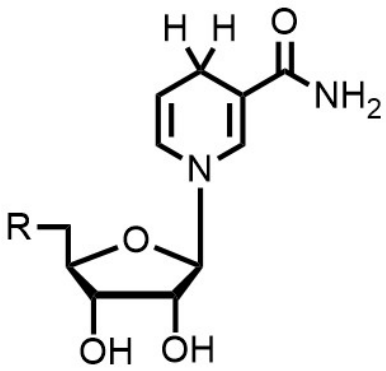
- Na základe hodnôt redox potenciálu rôznych kobaltových komplexov uvedených v **tabuľke 1 napíšte**, ktorý komplex je vhodný na **a)** oxidáciu vody pri neutrálnom pH **b)** redukciu vody pri neutrálnom pH.
- **Napíšte** príslušnú celkovú reakciu pre oba procesy (len pre komplexy, ktoré sú jej schopné) a **vypočítajte** potenciály článkov pri neutrálnom pH.
- Potenciál pre polreakciu redukcie protónov pri pH = 7, T = 298 K je -0,41 V.

Redoxný pár Co(III/II)	**E° voči štandardnej vodíkovej elektróde**
$[Co(H_2O)_6]^{3+/2+}$	$+1{,}92$ V
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-/4-}$	$+0{,}55$ V
$[Co(EDTA)]^{1-/2-}$	$+0{,}38$ V
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	$+0{,}06$ V
$[Co(en)_3]^{3+/2+}$	-0,18 V
$[Co(CN)_5]^{2-/3-}$	-0,6 V

Tabuľka 1. Možné redoxné páry pre **úlohu 3.6**. $[C_2O_4]^{2-}$ = oxalát, en = etyléndiamín.

Pohľad na prírodný proces

Prírodným zásobníkom biologických ekvivalentov H_2 je NADPH, ktorý sa tvorí z $NADP^+$ pridaním hydridového iónu. Štruktúra NADPH je znázornená na **obrázku 3**.



Obrázok 3. Štruktúra NADPH.

3.7 **Nakreslite** štruktúru $NADP^+$. 1pt

Chlorofyl má mólový absorpčný koeficient približne $\varepsilon = 8 \cdot 10^4\ \mathrm{M^{-1}\ cm^{-1}}$ pri $680\ \mathrm{nm}$.

DELEGATION PRINT

3.8	Za predpokladu účinnosti (fotón na atóm vodíka H) $\phi = 20\%$ pri 680 nm a pri toku fotónov $100\ \mathrm{nE\ s^{-1}\ cm^{-2}}$ ($1\ \mathrm{E} = 1\ \mathrm{mol}$ fotónov), **vypočítajte** a) počet fotónov za sekundu a b) koncentráciu chlorofylu v bunke 1x1x1 cm potrebnú na dosiahnutie čísla premeny $1\ \mathrm{nmol\ H_2}$ za sekundu.	4pt

DELEGATION PRINT

Umelecká fotosyntéza - odpoveďový hárok

6% z celkového počtu bodov									
Otázka	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	**Spolu**
Body	3	4	3	2	6	6	1	4	**29**
Zisk									

3.1 (3 pt)
Vypočítajte entalpiu reakcie $\mathrm{H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2e^-}$.

DELEGATION PRINT

3.2 (4 pt)

Vypočítajte a) entropiu reakcie štiepenia vody ΔS°_R pri 25 °C 1 mol H_2O a b) napätie, pri ktorom je štiepenie vody termoneutrálne.

(a) $\Delta S^\circ_R =$ _____ J mol^{-1} K^{-1}

(b) _____ V

DELEGATION PRINT

3.3 (3 pt)

- **Určte** oxidačné číslo atómu kobaltu v salkomíne.
- **Určte** geometriu okolo kobaltového centra salkomínu, pričom si vyberte z týchto troch možností: tetraedrická, štvorcovo planárna alebo oktaedrická. **Označte** príslušné políčko.

Oxidačné číslo:

Geometria (**Označte** príslušné políčko):

☐ tetraedrická

☐ štvorcovo planárna

☐ oktaedrická

3.4 (2 pt)
Nakreslite výslednú štruktúru.

DELEGATION PRINT

3.5 (6 pt)

Napíšte dva možné varianty katalytického cyklu s nábojmi komplexu a oxidačnými stavmi Co centra. Oxidačný stupeň na Co centre nie je väčší ako +III. **Označte** hviezdičkou krok tvorby hydridového iónu, písmenom **C** (chemická reakcia) príjem H^+ a písmenom **E** (elektrochemická reakcia) príjem elektrónu. Pozri príklad cyklu na **obrázku 2** v zadaní. [Co^{II}] znamená kobalt-salenový komplex.

DELEGATION PRINT

3.6 (6 pt)

- Na základe hodnôt redox potenciálu rôznych kobaltových komplexov uvedených v **tabuľke 1** **napíšte**, ktorý komplex je vhodný na **a)** oxidáciu vody pri neutrálnom pH **b)** redukciu vody pri neutrálnom pH.
- Potenciál polreakcie článku pre redukciu protónov pri pH = 7, T = 298 K je -0,41 V.

a)

b)

- **Zapíšte** príslušnú celkovú reakciu pre oba procesy (len pre komplexy, ktoré sú jej schopné) a **vypočítajte** potenciály článkov pri neutrálnom pH.

a)

b)

3.7 (1 pt)

Nakreslite štruktúru $NADP^+$.

DELEGATION PRINT

3.8 (4 pt)

Za predpokladu účinnosti (fotón na atóm vodíka H) $\phi = 20\%$ pri toku fotónov 680 nm $100\ \mathrm{nE\ s^{-1}\ cm^{-2}}$ ($1\ \mathrm{E} = 1\ \mathrm{mol\ fotónov}$), **vypočítajte** a) počet fotónov za sekundu a b) koncentráciu chlorofylu v bunke 1x1x1 cm potrebnú na dosiahnutie čísla premeny $1\ \mathrm{nmol\ H_2\ za\ sekundu}$.

_____M

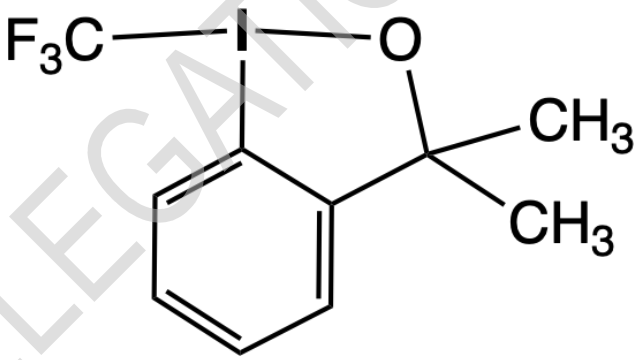
DELEGATION PRINT

Hypervalentné zlúčeniny obsahujúce fluór

6% z celkového počtu bodov										
Otázka	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	**Spolu**
Body	4	4	4	2	6	4	1	4	5	**34**
Zisk										

Úvod - Fluór tvorí stabilné a izolovateľné zlúčeniny v podstate so všetkými prvkami vrátane vzácnych plynov Kr a Xe. Molekuly obsahujúce fluór sa často vyznačujú neobvyklými štruktúrami. Fluór sa často podieľa na tvorbe zlúčenín s prvkami 14. až 18. skupiny. Takéto zlúčeniny často patria medzi hypervalentné. Syntéza fluórovaných organických zlúčenín je v súčasnosti vo veľkej miere založená na dostupnosti špeciálne navrhnutých činidiel, pričom príkladom je zlúčenina **4** uvedená nižšie.

Pomôcka: Každý prvok E v rade ***E*^{1}*-E*^{8}** *môže byť zastúpený viac ako raz.*

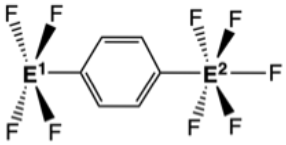


4

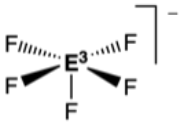
DELEGATION PRINT

Časť I Molekulová geometria

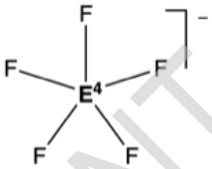
4.1 **Určte** prvky **E**^{1}, **E**^{2}, **E**^{3}, a **E**^{4} v troch zlúčeninách/iónoch **1**, [**2**]$^-$ a [**3**]$^-$. Odpoveď **napíšte** do príslušného políčka v odpoveďovom hárku. 4.0pt



1



[**2**]$^-$



[**3**]$^-$

1: neutrálna nezwitteriónová molekula, **E**^{1} - tvar štvorcovej pyramídy;
E^2 - oktaédrický tvar,
d(E^1-F)=1,91Å; d(E^2-F)=1,58Å

[**2**]$^-$: anión, tvar štvorcovej pyramídy
d(E^3-F)=1,96Å

[**3**]$^-$: anión, päťuholníkový planárny tvar
d(E^4-F)=1,98Å

15.	16.	17.	18.
d(P–F), 1,50-1,68 Å	d(S–F) 1,52-1,60 Å	d(Cl–F), 1,63-1,85 Å	
d(As–F), 1,68-1,72 Å	d(Se–F), 1,75-1,80 Å	d(Br–F), 1,77-1,97 Å	d(Kr–F), 1,77-1,89 Å
d(Sb–F), 1,85-2,05 Å	d(Te–F), 1,80-2,00 Å	d(I–F), 1,90-2,00 Å	d(Xe–F), 1,77-2,00 Å

Tabuľka 1. Typické rozsahy väzbových dĺžok **E**-F pre vybrané prvky v 15. - 18. skupine

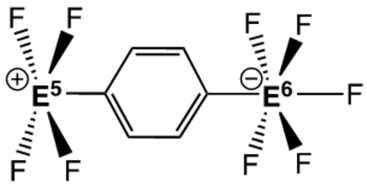
Pomôcky:

1. *Uvedené molekulové geometrie sa vzťahujú na usporiadanie atómov viažucich sa na atómy E^1-E^4*
2. *Elementárnou analýzou zlúčeniny **1** sa zistilo, že obsahuje 17,75 hm.% uhlíka.*

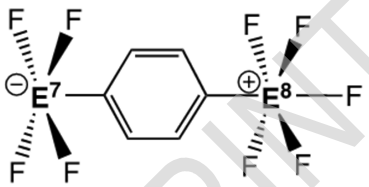
DELEGATION PRINT

V nasledovnej úlohe predpokladajte, že molekula **1** je zwitterión s jednotkovými formálnymi nábojmi na oboch atómoch **E**^{1} a **E**^{2}, čím vzniknú hypotetické molekuly **1'** a **1"**, ktoré sú znázornené nižšie.

4.2 **Vyberte**, ktoré prvky **E**^{5} /**E**^{6} a **E**^{7} / **E**^{8} by mohli existovať v daných molekulových geometriách vrátane vzdialeností väzieb **E**-F blízkych vzdialenostiam v zlúčenine **1** (pozri tabuľku 1). Odpoveď **napíšte** do políčok uvedených v odpoveďovom hárku. 4.0pt



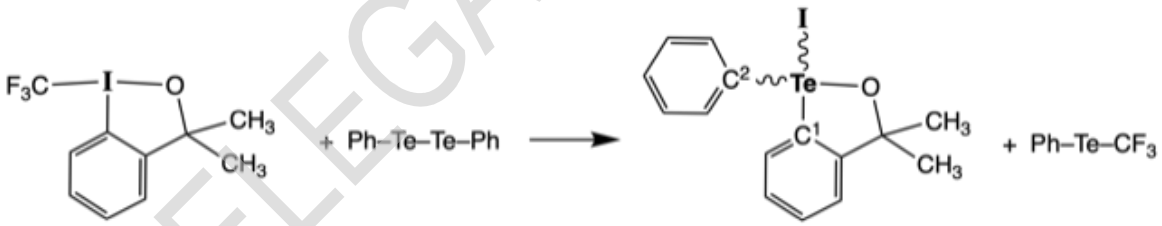
1'



1''

Časť II Reaktivita a štruktúra

Uvažujte o nasledovnej reakcii:



4 **5** **6** **7**

4.3
- **Uveďte** ideálnu geometriu v okolí atómu Te v zlúčenine **6** z hľadiska teórie VSEPR. **Označte** správne políčko v odpoveďovom hárku.
- **Uveďte** očakávané ideálne väzbové uhly C^1-Te-I, C^2-Te-I, I-Te-O a C^1-Te-C^2. Odpoveď **napíšte** do príslušného políčka v odpoveďovom hárku.

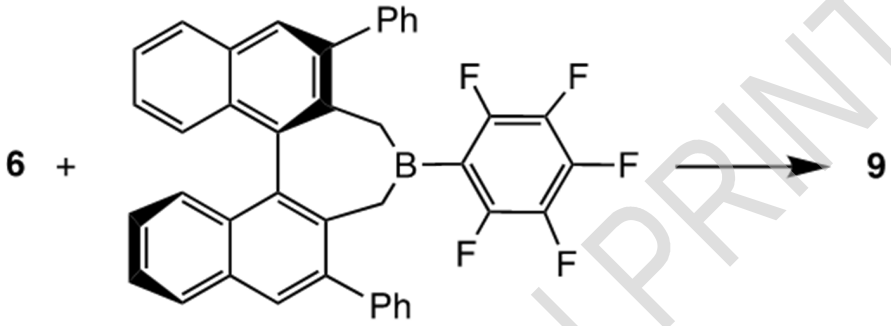
4.0pt

4.4 Do odpoveďového hárku **napíšte** počet ^{1}H-NMR signálov, ktoré očakávate pre dve metylové skupiny v zlúčeninách **4** a **6**. 2.0pt

4.5 Zlúčenina **6** postupne reaguje s AgF a $(H_3C)_3SiCF_3$ ($TMSCF_3$). Do odpoveďového hárku **nakreslite** medziprodukt **A** a konečný produkt **B** vrátane ich správnej geometrie (oba obsahujú Te). **Napíšte** aj vedľajšie produkty **C** a **D**.
*Pomôcka: Mólová hmotnosť **D** je 92,08* $g\ mol^{-1}$. 6.0pt

DELEGATION PRINT

Predpokladajme, že zlúčenina **6** reaguje so stéricky objemnou, chirálnou, enantiomérne čistou Lewisovou kyselinou, ako je napríklad známy derivát bóru **8** na obrázku nižšie. Táto reakcia vedie k vzniku nového produktu **9**, ktorého zloženie zodpovedá súčtu zloženia látok **6** a **8**. Ďalej vieme, že zlúčenina **9** je soľ, v ktorej kation pochádza zo zlúčeniny **6** a anión zo zlúčeniny **8**.

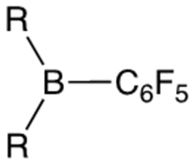


8

DELEGATION PRINT

4.6 Do odpoveďového hárku **nakreslite** štruktúru katiónu (obsahujúceho Te) a aniónu (obsahujúceho bór) a **označte** políčko zodpovedajúce ideálnej geometrii katiónu okolo atómu Te z hľadiska teórie VSEPR. 4.0pt

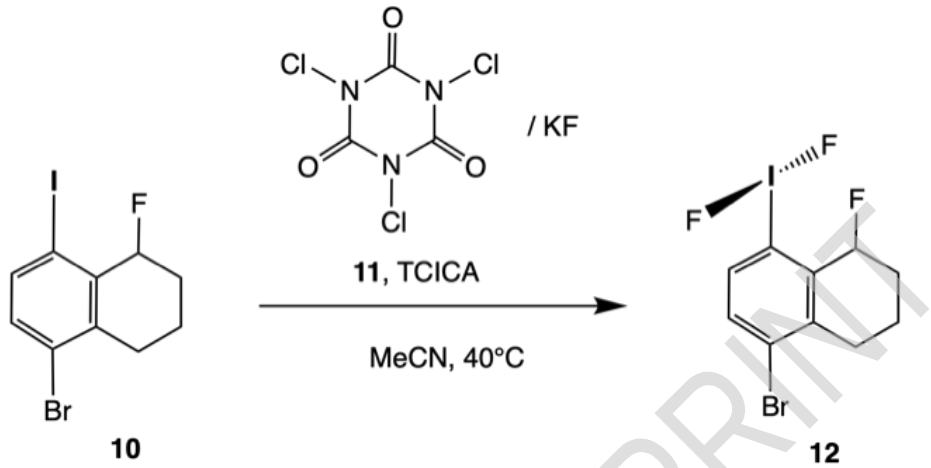
*Pomôcka: Pre zlúčeninu **8** (ktorá je chirálna, enantiomérne čistá) použite nasledujúce všeobecné schematické znázornenie:*



4.7 **Napíšte** počet možných stereochemicky odlišných solí **9** do odpoveďového hárku. 1.0pt

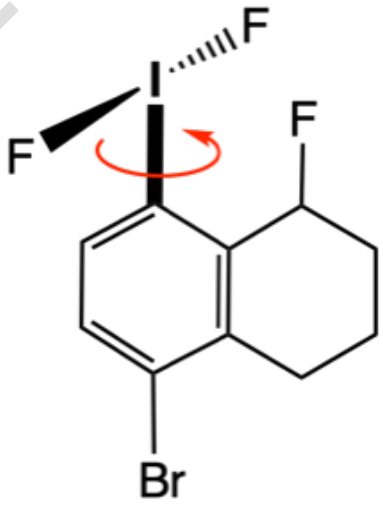
Časť III Syntéza λ^3-difluórjodánu a rotácia okolo jednoduchej väzby

Zlúčenina **12** sa pripravuje oxidáciou zlúčeniny **10** pomocou kyseliny trichlórizokyanurovej (TCICA, **11**) v prítomnosti nadbytku KF v suchom acetonitrile podľa doluuvedenej schémy.



4.8	Do odpoveďového hárku **napíšte** stechiometricky vyrovnané polreakcie oxidácie a redukcie a rovnicu celkovej reakcie tejto prípravy. *Pomôcka: Zlúčeninu **10** zapíšte ako R-I, zlúčeninu **12** ako R-IF$_2$ a TCICA ako $C_3Cl_3N_3O_3$. Šesťčlenný kruh TCICA zostáva pri redukcii neporušený.*	4.0pt

Skupina IF_2 v **12** môže rotovať okolo väzby I-C (predstavte si molekulovú vrtuľu). Príslušná bariéra rotácie bola určená experimentálne: $E_a = 30\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$. Okrem toho poznáme rýchlostnú konštantu rotácie rotácie $k = 2500\ \mathrm{s^{-1}}$ pri $228\ \mathrm{K}$.



12

DELEGATION PRINT

4.9	**Určte**, ako rýchlo sa skupina IF_2 otáča pri laboratórnej teplote ($298\ \mathrm{K}$). Postupujte, ako keby išlo o chemickú reakciu, pre ktorú určujete rýchlostnú konštantu. Jednotku rýchlostnej konštanty uveďte v s^{-1}.	5.0pt

DELEGATION PRINT

Fluór hypervalentuje - odpoveďový hárok

6% z celkového počtu bodov										
Otázka	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	**Spolu**
Body	4	4	4	2	6	4	1	4	5	**34**
Zisk										

4.1 (4.0 pt)
Určte prvky **E**^{1}, **E**^{2}, **E**^{3}, a **E**^{4} v troch zlúčeninách/iónoch **1**, [**2**]$^{-}$ a [**3**]$^{-}$.

E^1=	E^2=	E^3=	E^4=

4.2 (4.0 pt)
Vyberte, ktoré prvky **E**^{5} /**E**^{6} a **E**^{7} / **E**^{8} by mohli existovať v daných molekulových geometriách vrátane vzdialeností väzieb **E**-F blízkych vzdialenostiam v zlúčenine **1**.

E^5=	E^6=	E^7=	E^8=

4.3 (4.0 pt)
Uveďte ideálnu geometriu v okolí atómu Te v zlúčenine **6** z hľadiska teórie VSEPR. **Označte** jednu správnu možnosť.

- ☐ štvorcovo-planárna geometria
- ☐ trigonálna bipyramída
- ☐ tetraéder
- ☐ štvorcová pyramída
- ☐ oktaéder

Uveďte očakávané ideálne väzbové uhly C^1-Te-I, C^2-Te-I, I-Te-O a C^1-Te-C^2.

C^1-Te-I = °	C^2-Te-I = °	I-Te-O = °	C^1-Te-C^2 = °

DELEGATION PRINT

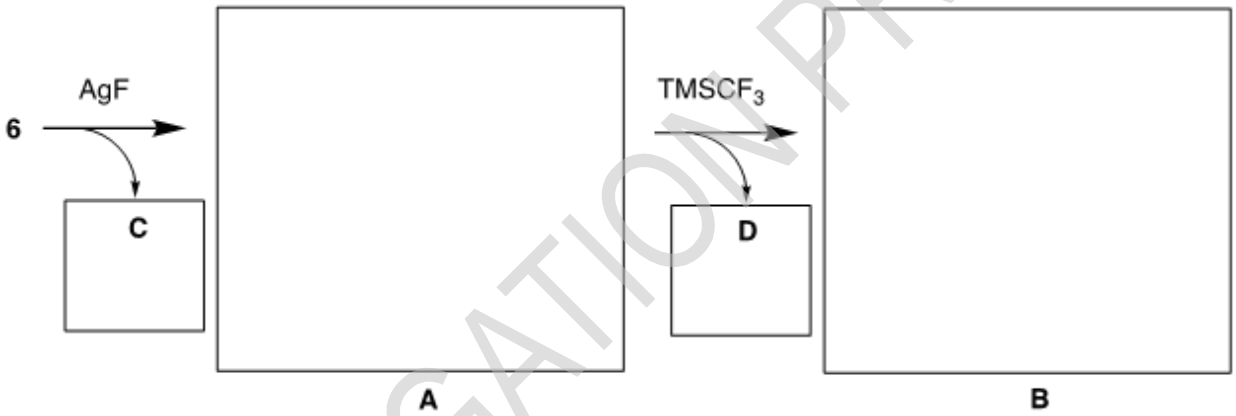
4.4 (2.0 pt)

Napíšte počet ^{1}H-NMR signálov, ktoré očakávate pre dve metylové skupiny v zlúčeninách **4** a **6**.

Zlúčenina **4**:	signál(y)	Zlúčenina **6**:	signál(y)

4.5 (6.0 pt)

Nakreslite medziprodukt **A** a konečný produkt **B** (oba obsahujú Te) vrátane ich správnej geometrie. **Napíšte** aj vedľajšie produkty **C** a **D**. *Nápoveda: Mólová hmotnosť **D** je 92,08* $g\ mol^{-1}$.



DELEGATION PRINT

4.6 (4.0 pt)

Nakreslite štruktúru katiónu (obsahujúceho Te) aj aniónu (obsahujúceho bór) a **označte** políčko zodpovedajúce ideálnej geometrii katiónu okolo atómu Te z hľadiska teórie VSEPR.

*Pomôcka: Pre zlúčeninu **8** (chirálna, enantiomérne čistá) použite všeobecné schematické znázornenie uvedené v zadaniach.*

katión	**anión**

Označte políčko s ideálnou molekulovou geometriou:

- ☐ štvorcovo-planárna geometria
- ☐ trigonálna planárna geometria
- ☐ tetraéder
- ☐ trigonálna pyramída
- ☐ trigonálna bipyramída

4.7 (1.0 pt)

Napíšte počet možných stereochemicky odlišných solí **9**.

DELEGATION PRINT

4.8 (4.0 pt)
Napíšte stechiometricky vyrovnané polreakcie oxidácie a redukcie a rovnicu celkovej reakcie prípravy zlúčeniny **12**.

*Pomôcka: Pre zjednodušenie zlúčeninu **10** zapíšte ako R-I, zlúčeninu **12** ako R-IF_2 a TCICA ako $C_3Cl_3N_3O_3$. Šesťčlenný kruh TCICA zostáva pri redukcii neporušený.*

4.9 (5.0 pt)
Určte, ako rýchlo sa skupina IF_2 otáča pri izbovej teplote (298 K). Postupujte, ako keby išlo o chemickú reakciu, pre ktorú určujete rýchlostnú konštantu. Jednotku rýchlostnej konštanty uveďte v s^{-1}.

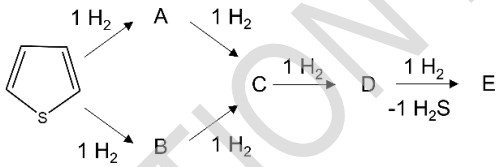
DELEGATION PRINT

Rozlúčka so sírou

7% z celkového počtu bodov							
Otázka	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	**Spolu**
Body	2.5	3	3.5	5	8	12.5	**34.5**
Zisk							

Výroba bezsírnych palív je všeobecným trendom v znižovaní emisií sírnych zlúčenín. Na odstránenie síry sa v rafinériách využíva desulfurizačný proces pomocou vodíka.

5.1 **Nakreslite** štruktúrne vzorce produktov **A** až **E** hydrodesulfurizácie tiofénu, ak viete, že **A** a **B** sú cyklické regioizoméry a **C** je tiež cyklický. 2.5pt



Obrázok 1. Hydrodesulfurizácia tiofénu

Síra má dva hlavné stabilné prírodné izotopy ^{32}S a ^{34}S s relatívnym atómovým výskytom $\chi(^{32}\mathrm{S}) = 94{,}8\%$ a $\chi(^{34}\mathrm{S}) = 4{,}37\%$. Vodík má dva stabilné prírodné izotopy ^{1}H a ^{2}H (D) s relatívnym atómovým výskytom $\chi(^{1}\mathrm{H}) = 99{,}986\%$ a $\chi(^{2}\mathrm{H}) = 0{,}014\%$.

5.2 **Napíšte** všetky možné izotopológy H_2S s uvážením vyššie uvedených izotopov. 3pt

5.3 S uvážením vyššie uvedených izotopov **napíšte** všetky možné izotopológy H_2S, ktoré súčasne obsahujú jadrá D a ^{34}S a pre každý **vypočítajte** jeho relatívny molárny výskyt v %. 3.5pt

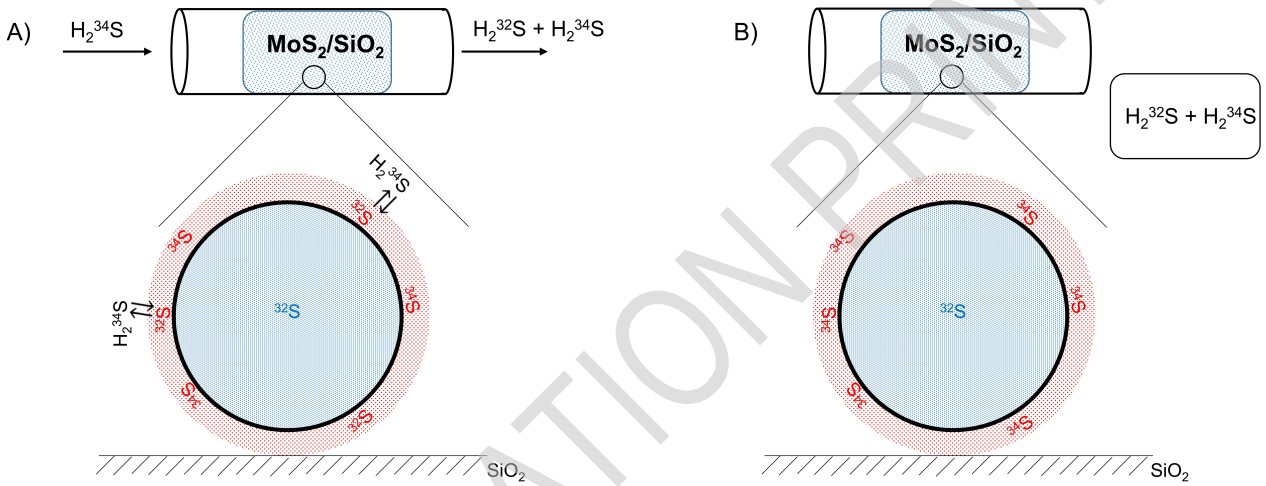
Odsírenie sa obvykle uskutočňuje na katalyzátore MoS_2 nanesenom na SiO_2 (MoS_2/SiO_2). Na štúdium povrchu katalyzátora sa môžu použiť metódy výmeny izotopov. Reakcia výmeny izotopov prebieha na rozhraní plyn-pevná látka, výsledkom čoho je výlučne výmena povrchových atómov. V prvej aproximácii sa vnútorné (nepovrchové) atómy výmeny nezúčastňujú (**obrázok 2**).

V prietokovom reaktore prebiehal experiment s MoS_2/SiO_2 katalyzátorom (hmotnostný zlomok Mo $w_{\mathrm{Mo}} = 4{,}280\ \mathrm{hm.\%}$), ktorý na začiatku obsahoval len ^{32}S a s plynným izotopicky značeným $H_2{}^{34}S$ (**obrázok 2**). Katalyzátor MoS_2/SiO_2 ($m_{\mathrm{cat}} = 1{,}2350\ \mathrm{g}$) bol udržiavaný v prúde ($\mathrm{p} = 1{,}00\ \mathrm{bar}; v = 20{,}0\ \mathrm{mL\ min^{-1}}; \mathrm{T} = 23{,}0\,^{\circ}\mathrm{C}$) plynnej zmesi obsahujúcej $H_2{}^{34}S$ a doplnenej argónom (objemový zlomok $\phi_{H_2^{34}S} = 1{,}00\ \mathrm{obj.\%}$,

DELEGATION PRINT

^{34}S izotopická čistota $\alpha = 99{,}95$ mol.%).

Experiment trval *t* = 10,0 min a plyn sa na výstupe zachytával počas celého experimentu. Nameraný zlomok izotopu ^{34}S medzi atómami síry (γ) v zozbieranej plynnej fáze bol $\gamma = 87{,}3$ mol.%. Predpokladajme, že plyn je ideálny, elementárne (nie izotopové!) zloženie MoS_2 na povrchu a vo vnútri je identické a na konci experimentu sa všetky atómy síry z povrchu vymenia s plynnou fázou.



Obrázok 2. Schematické znázornenie experimentu v priebehu (**A**) a v záverečnej fáze (**B**). Atómy síry na povrchu sú znázornené červenou farbou, vnútorné atómy síry sú znázornené modrou farbou. Atómy molybdénu nie sú zobrazené.

5.4	**Vypočítajte** počet vymenených atómov síry $n(S)_{\text{surface}}$, odpoveď uveďte v mol.	5pt

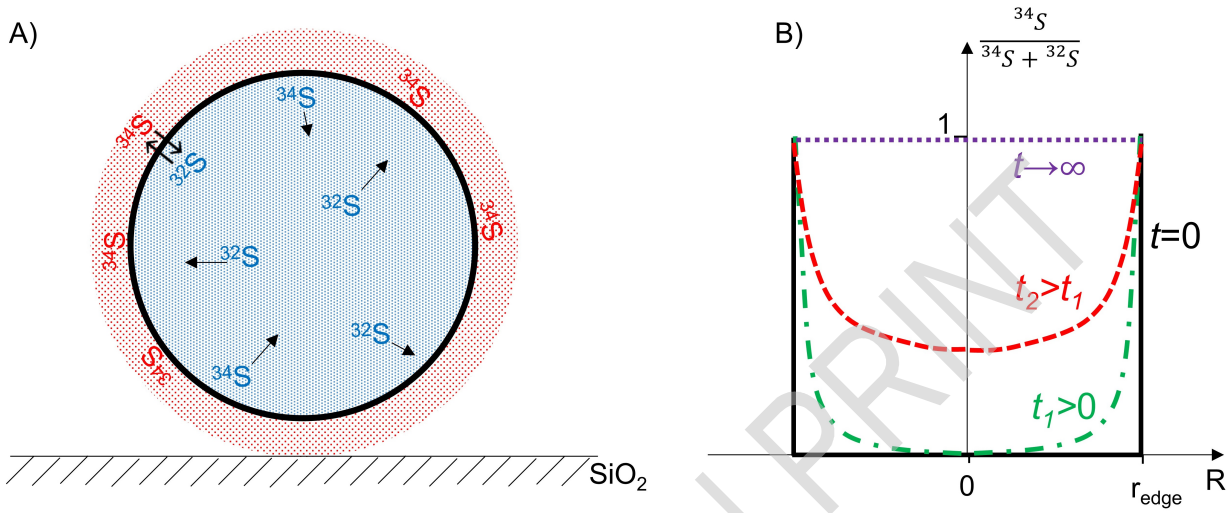
Ak sa vám nepodarilo vypočítať počet všetkých vymenených atómov síry, použite hodnotu $1{,}53 \cdot 10^{-5}$ mol *vo všetkých nasledujúcich výpočtoch.*

Predpokladajme, že fáza MoS_2 pozostáva z identických guľovitých častíc a na konci experimentu sa vymenia všetky atómy síry nachádzajúce sa na povrchu, zatiaľ čo atómy vo vnútri sa výmennej reakcie nezúčastnili. Hustota MoS_2 je $\rho = 5{,}06$ g cm^{-3}, priemerná plocha obsadená atómami S a Mo na povrchu sa rovná $A_{\text{S}} = 3{,}00 \cdot 10^{-19}$ m^2 a $A_{\text{Mo}} = 5{,}00 \cdot 10^{-19}$ m^2. Povrch guľe s polomerom R je $S = 4\pi R^2$ a jej objem $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Predpokladajte, že izotopické zloženie nemá vplyv na hustotu MoS_2.

5.5	**Vypočítajte** polomer *R* častíc MoS_2, odpoveď uveďte v nm.	8pt

V skutočnosti izotopicky značené atómy z povrchu difundujú do vnútra vzorky a neoznačené atómy z vnútra vzorky putujú na povrch, čím dochádza k postupnej výmene (**obrázok 3A**). Preto v danom okamihu klesá podiel označených atómov smerom od povrchu častice k jej stredu. Súčasne s predlžovaním času výmeny sa zvyšuje účasť vnútorných atómov na výmennej reakcii, ako je to načrtnuté na **obrázku 3B**.

DELEGATION PRINT



Obrázok 3. A) Schematické znázornenie difúzie izotopov síry z povrchu do vnútra častice MoS_2. Atómy síry na povrchu sú znázornené červenou farbou, vnútorné atómy síry sú znázornené modrou farbou. Atómy molybdénu nie sú zobrazené. **B**) Zlomok vnútorných atómov ^{34}S v závislosti od času a vzdialenosti od stredu častice. r_{edge} je polomer častice MoS_2.

Na konci experimentu sa úplne vymenia povrchové atómy a navyše sa v dôsledku difúzie vymení aj časť atómov vo vnútri častic. Podiel (*F*) vymenených atómov vo vnútri častíc ($n(S)^{ex}_{bulk}$) a všetkých atómov síry vo vnútri častíc ($n(S)^{total}_{bulk}$) sa vypočíta ako $F = n(S)^{ex}_{bulk}/n(S)^{total}_{bulk} = 1 - e^{-\frac{D\,t}{R^2}}$, kde t je trvanie výmenného experimentu (opísaného vyššie), R je veľkosť častice (polomer pre guľovité častice) a D je difúzny koeficient. *Bulk* je označenie vnútra častice. Katalyzátor tvoria častice MoS_2 s identickým polomerom $35{,}0\ \mathrm{nm}$.

5.6 S použitím $R = 35{,}0\ \mathrm{nm}$ ako polomeru častíc a údajov z opísaného výmenného experimentu **vypočítajte** difúzny koeficient *D* pre difúziu atómov síry v MoS_2, odpoveď uveďte v $\mathrm{m^2\ s^{-1}}$. Pri výpočtoch použite nasledujúcu aproximáciu: $e^x \approx 1 + x$ pre $x \ll 1$. 12.5pt

DELEGATION PRINT

Rozlúčka so sírou - odpoveďový hárok

7% z celkového počtu bodov							
Otázka	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	**Spolu**
Body	2.5	3	3.5	5	8	12.5	**34.5**
Zisk							

5.1 (2.5 pt)

Nakreslite štruktúrne vzorce produktov **A** až **E** hydrodesulfurizácie tiofénu, pričom viete, že **A** a **B** sú cyklické regioizoméry a **C** je tiež cyklický.

A	**B**	**C**	**D**	**E**

5.2 (3 pt)

Napíšte všetky možné izotopológy H_2S s uvážením iba izotopov uvedených v zadaní.

DELEGATION PRINT

5.3 (3.5 pt)

S uvážením len izotopov uvedených v zadaní, **napíšte** všetky izotopológy H_2S, ktoré súčasne obsahujú jadrá D a ^{34}S a pre každý **vypočítajte** jeho relatívny molárny výskyt v %.

_____ %

5.4 (5 pt)

Vypočítajte počet vymenených atómov síry $n(S)_{\text{surface}}$, odpoveď uveďte v mol.

$n(S)_{\text{surface}} =$ _____ mol

DELEGATION PRINT

5.5 (8 pt)
Vypočítajte polomer R častíc MoS_2, odpoveď uveďte v nm.

5.5 (cont.)

$R =$ _____ nm

DELEGATION PRINT

5.6 (12.5 pt)

S použitím $R = 35{,}0\ \mathrm{nm}$ ako polomeru častíc a údajov z výmenného experimentu opísaného z zadaní **vypočítajte** difúzny koeficient *D* pre difúziu atómov síry v MoS_2, odpoveď uveďte v $\mathrm{m^2\ s^{-1}}$.

DELEGATION PRINT

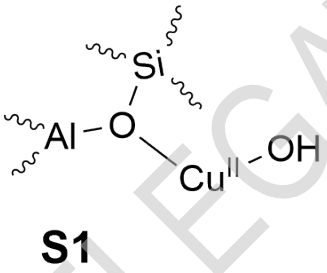
$D =$ _____ $\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$

Abrakadabra - z metánu metanol

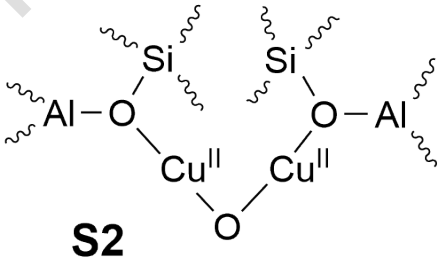
7% z celkového počtu bodov											
Otázka	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	**Spolu**
Body	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	**32**
Zisk											

Metán je široko dostupný ako zemný plyn, čo z neho robí atraktívnu surovinu pre chemický priemysel, napríklad na výrobu metanolu. Regulácia tohto procesu je však náročná, pretože metanol sa ďalej oxiduje ešte ľahšie ako metán.

Nadmernej oxidácii sa predchádza chemickým cyklom. Aktívne miesta zeolitových Cu katalyzátorov poskytujú iba jediný atóm kyslíka potrebný na oxidáciu na metanol, ktoré sa v prvom kroku spotrebúvajú. V druhom kroku sa katalyzátor regeneruje kyslíkom bez prítomnosti metánu. Na schéme nižšie sú znázornené dva možné typy katalytických miest.



S1



S2

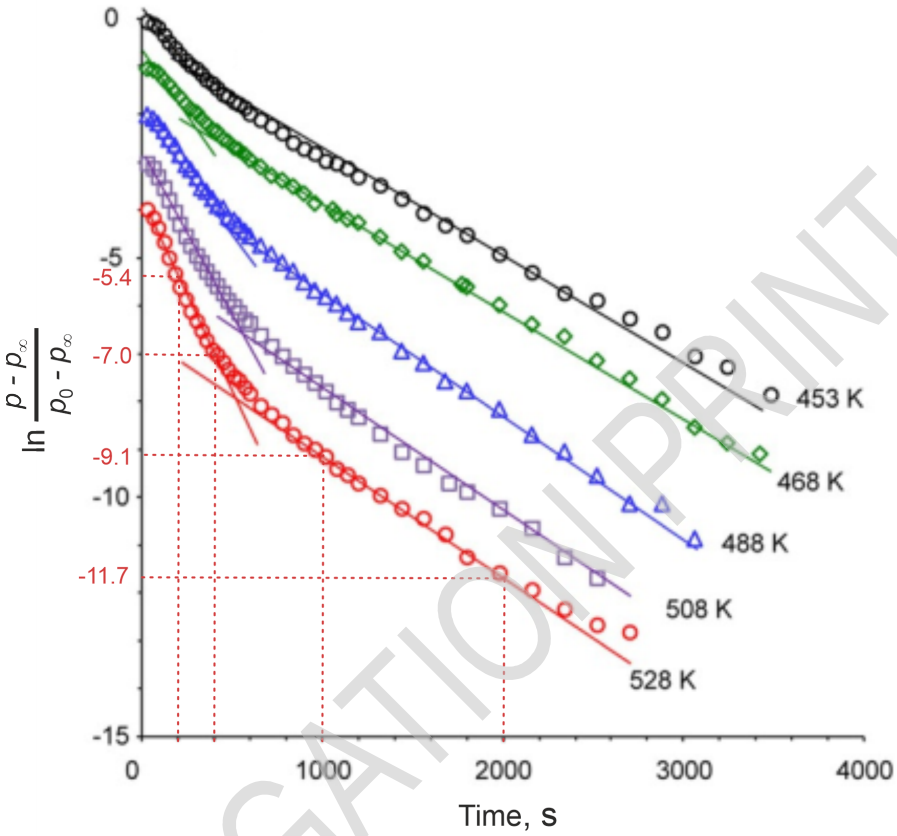
Počas reakcie sa $\mathrm{Cu^{II}}$ redukuje na $\mathrm{Cu^{I}}$.

6.1 **Uveďte** počet miest **S1** a tiež počet miest **S2** potrebných na oxidáciu jednej molekuly metánu na metanol. 2pt

Bez prítomnosti kyslíka sa vytvorený metanol zo zeolitu nedesorbuje. Ak reakcia prebieha v nádobe s konštantným objemom a teplotou, k poklesu tlaku dochádza len v dôsledku spotreby metánu, ktorý možno považovať za ideálny plyn. V $1\ \mathrm{L}$ nádobe obsahujúcej $200\ \mathrm{mg}$ zeolitu s $4{,}3\ \mathrm{hm.\%}$ medi bol počiatočný tlak metánu $p_0 = 933\ \mathrm{Pa}$ a klesol na $p_\infty = 925\ \mathrm{Pa}$ po dokončení reakcie pri $528\ \mathrm{K}$.

6.2 **Vypočítajte** percento medi, ktoré zreagovalo. 4pt

DELEGATION PRINT



Obrázok 1: Semilogaritmický graf normalizovaného tlaku metánu p v závislosti od času pre reakciu s Cu zeolitom obsahujúcim miesta **S1** a **S2** v uzavretej nádobe pri rôznych teplotách. Symboly označujú experimentálne body. Plné čiary sú lineárne trendy pre príslušné časové rozsahy. Prerušované čiary sú pomocné čiary na odčítanie hodnôt z grafu.

DELEGATION PRINT

6.3	Experimentálne údaje sú znázornené na **obrázku 1**. Na ich základe **rozhodnite** o (pseudo)poriadku reakcie oxidácie CH_4. **Označte v odpoveďovom hárku** rámček s odpoveďou.	1pt

6.4	**Napíšte** (pseudo)rýchlostnú rovnicu pre oxidáciu CH_4, ktorá je v súlade s experimentálnymi údajmi za daných podmienok. Výsledná rovnica môže závisieť od: koncentrácie CH_4, koncentrácií miest **S1** a **S2** a od rýchlostných konštánt.	2pt

6.5	**Označte** políčka so správnymi tvrdeniami **v odpoveďovom hárku**.	4pt

Paramagnetické miesta **S1** možno pozorovať pomocou elektrónovej paramagnetickej rezonancie (EPR), zatiaľ čo diamagnetické miesta **S2** nedávajú EPR signál. EPR spektroskopia meria počet elektrónových spinov. Počet miest **S1** je teda úmerný dvojitému integrálu I_2 EPR spektra, teda **[S1]** $\propto I_2$. Spektrá sa merali pri rôznych teplotách T a pri každej teplote v rôznom čase t od začiatku reakcie.

6.6	**Odvoďte** rovnicu lineárnu voči času, ktorá dáva do súvisu $I_2(t)$ s rýchlostnou konštantou pre úbytok miest **S1** .	3pt

6.7	**Označte** políčka **v odpoveďovom hárku** pre každé meranie, ktoré je potrebné kalibrovať so známym štandardom Cu(II).	3pt

Z EPR meraní je známe, že rýchlostná konštanta reakcie s miestami **S1** má hodnotu $2{,}604 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}.

6.8	S ohľadom na **obrázok 1** a **na základe výpočtu rozhodnite v odpoveďovom hárku**, či metán reaguje rýchlejšie alebo pomalšie s miestami **S2** ako s miestami **S1** .	3pt

Metanol možno ďalej premeniť na olefíny pomocou iných zeolitových katalyzátorov. Pri tomto procese sa pozoruje medziprodukt s molárnou hmotnosťou 86,09 g mol^{-1}, elementárna analýza ($55{,}8$ hm.% C, $7{,}0$ hm.% H) a ^{1}H NMR spektrum pozostávajúce zo signálov pri štyroch chemických posunoch (**a**: $12{,}2$ ppm (1H, s), široký, zaniká po pridaní D_2O; **b**: $6{,}3$ ppm (1H, d); **c**: $5{,}7$ ppm (1H, d); **d**: $2{,}0$ ppm (3H, s)).

6.9	**Nakreslite** štruktúrny vzorec medziproduktu a **priraďte** protónom v ňom signály **a** a **d**.	4pt

Ministerstvo energetiky USA priradilo 12 chemických zlúčenín obsahujúcich iba C, H a O k tzv. platformovým chemikáliám. Ide o zlúčeniny, ktoré sa dajú ľahko pripraviť z obnoviteľných zdrojov a je možné z nich pripraviť viacero cieľových derivátov.

Jednou z nich je zlúčenina **A**, ktorú možno buď ďalej derivatizovať, alebo použiť napríklad v medicíne či v detergentoch.

- ^{1}H NMR v DMSO: $7{,}81$ ppm (**a**, s), $13{,}0$ ppm (**b**, s, široký, zaniká po pridaní D_2O), oba signály majú integrál.
- ^{13}C NMR: $165{,}1$ ppm (**1**), $150{,}6$ ppm (**2**) a $120{,}6$ ppm (**3**).
- M = $156{,}03$ g mol^{-1}. Elementárna analýza: $46{,}15$ hm.% C, $2{,}56$ hm.% H.

6.10	**Nakreslite** možnú štruktúru **A** a v nej **priraďte** signály všetkých protónov a uhlíka **1**.	6pt

DELEGATION PRINT

Abrakadabra - z metánu metanol - odpoveďový hárok

7% z celkového počtu bodov											
Otázka	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	**Spolu**
Body	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	**32**
Zisk											

6.1 (2 pt)
Uveďte počet miest **S1** a tiež počet miest **S2** potrebných na oxidáciu jednej molekuly metánu na metanol.

6.2 (4 pt)
Vypočítajte percento medi, ktoré zreagovalo.

6.3 (1 pt)
Experimentálne údaje sú znázornené na **obrázku 1**. Na ich základe **rozhodnite** o (pseudo)poriadku reakcie oxidácie CH_4. **Označte** políčko so správnym tvrdením.

☐ Reakcia je (pseudo)nultého poriadku.
☐ Reakcia je (pseudo)prvého poriadku.
☐ Reakcia je (pseudo)druhého poriadku.

DELEGATION PRINT

6.4 (2 pt)
Napíšte (pseudo)rýchlostnú rovnicu pre oxidáciu CH_4, ktorá je v súlade s experimentálnymi údajmi za daných podmienok. Výsledná rovnica môže závisieť od: koncentrácie CH_4, koncentrácií miest **S1** a **S2** a od rýchlostných konštánt.

6.5 (4 pt)
Označte políčka so správnymi tvrdeniami:
☐ Reagujú najmenej dva typy Cu miest, každé s inou rýchlostnou konštantou.
☐ Oxidácia metánu Cu zeolitom je rýchlejšia pri vyššej teplote.
☐ Pri vyššej teplote bude väčšia časť medených miest po ukončení reakcie reagovať s metánom.
☐ Jedna z reakcií sa pri vyššej teplote stáva pomalšou.

6.6 (3 pt)
Odvoďte rovnicu lineárnu voči času, ktorá dáva do súvisu $I_2(t)$ s rýchlostnou konštantou pre úbytok **S1** miest.

6.7 (3 pt)
Označte políčko pre každé meranie, ktoré je potrebné kalibrovať so známym štandardom Cu(II).
☐ Celkový počet paramagnetických miest Cu(II) vo vzorke
☐ Koncentrácia paramagnetických miest Cu(II) vo vzorke
☐ Rýchlostná konštanta
☐ Typy rôznych paramagnetických miest s Cu(II) vo vzorke

DELEGATION PRINT

6.8 (3 pt)
Podľa **obrázka 1** v zadaní a **na základe výpočtu** **rozhodnite**, či metán reaguje rýchlejšie alebo pomalšie s miestami **S2** ako s miestami **S1**.

☐ Metán reaguje rýchlejšie s **S1**.
☐ Rýchlosti oboch reakcií sú rovnaké.
☐ Metán reaguje rýchlejšie s **S2**.

6.9 (4 pt)
Nakreslite štruktúrny vzorec medziproduktu a **priraďte** protónom v ňomsignály **a** a **d**.

DELEGATION PRINT

6.10 (6 pt)

Nakreslite možnú štruktúru **A** a v nej **priraďte** signály všetkým protónom a uhlíku **1**.

DELEGATION PRINT

Enzýmová multiakcia

7 % z celkového počtu bodov						
Otázka	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	**Spolu**
Body	3	4	2	8	17	**34**
Zisk						

DELEGATION PRINT

Michaelisov-Mentenovej (MM) mechanizmus bol navrhnutý v roku 1913 na opis kinetiky enzýmovej katalýzy. V tomto mechanizme enzým **E** katalyzuje premenu substrátu **S** na produkt **P**:

$$\mathbf{E} + \mathbf{S} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathbf{ES} \xrightarrow{k_3} \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

Počiatočná rýchlosť enzymatickej reakcie podľa MM mechanizmu sa zvyčajne zapisuje ako:

$$v_0 = \frac{v_{\max}[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M} \tag{1}$$

keď je počiatočná koncentrácia **E** oveľa nižšia ako počiatočná koncentrácia **S** ($[\mathbf{E}]_0 \ll [\mathbf{S}]_0$). Michaelisova konštanta je definovaná ako $K_M = \frac{k_2+k_3}{k_1}$. Počiatočnú rýchlosť možno vyjadriť aj ako súčin relatívneho toku j a $[\mathbf{E}]_0$:

$$v_0 = j[\mathbf{E}]_0 \tag{2}$$

Poznámka: *Otázky **7.1** a **7.2** môžu mať jednu, viacero alebo žiadnu správnu odpoveď.*

7.1	V **odpoveďovom hárku vyberte** správne alternatívne tvar(y) výrazov (1) a (2) pre počiatočnú rýchlosť. $[\mathbf{ES}]_{\max}$ je maximálna koncentrácia **ES**.	3pt

7.2	V **odpoveďovom hárku vyberte** dvojice osí (y vs. x), ktoré dávajú lineárny graf.	4pt

Enzýmy katalyzujú skôr viacsubstrátové než len jednosubstrátové premeny. Ak je však koncentrácia jedného zo substrátov oveľa vyššia ako koncentrácia druhého substrátu alebo je udržiavaná konštantná, aj tu platí MM kinetika. Ďalej sa budeme zaoberať *dvomi nezávislými enzymatickými systémami*, ktoré sa riadia MM kinetikou.

Enzymatický systém I

Enzým **E** premieňa substráty **A** a **B** na produkty $\mathbf{P_A}$ a $\mathbf{P_B}$. Pri predrovnováhe medzi voľným enzýmom a všetkými komplexmi enzým-substrát platí nasledujúca rovnica pre v_0:

$$v_0 = \frac{k[\mathbf{E}]_0[\mathbf{A}]_0[\mathbf{B}]_0}{(K+[\mathbf{A}]_0)(K+[\mathbf{B}]_0)} \tag{3}$$

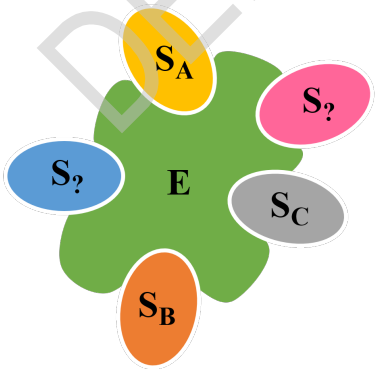
kde k je rýchlostná konštanta jednej z reakcií. Rovnaká rovnovážna konštanta K charakterizuje disociáciu jedného zo substrátov z príslušného aktívneho miesta **E**.

7.3	**Ukážte**, že rovnica (3) nadobudne tvar (1), ak sa koncentrácia substrátu **B** udržiava na konštantnej hodnote c_0. **Napíšte** výraz pre $v_{\max}$ v tomto prípade.	2pt

7.4	**Navrhnite** kinetickú schému mechanizmu pre enzýmový systém I, ktorá je v súlade s rovnicou (3) a obsahuje všetky medziprodukty a produkty. V schéme **zobrazte** rýchlostnú konštantu k k zopovedajúcemu kroku mechanizmu.	8pt

Enzymatický systém II

Enzým **E** má päť aktívnych miest, z ktorých každé je špecifické pre jeden zo substrátov $\mathbf{S_A}$, $\mathbf{S_B}$, alebo $\mathbf{S_C}$, ktoré sa selektívne transformujú na produkty $\mathbf{P_A}$, $\mathbf{P_B}$, resp. $\mathbf{P_C}$. Pre každý substrát existuje aspoň jedno aktívne miesto. Každé aktívne miesto je nezávislé od ostatných.



$$\mathbf{E} + \mathbf{S_A} \underset{k_{a2}}{\overset{k_{a1}}{\rightleftarrows}} \mathbf{ES_A} \overset{k_{a3}}{\rightarrow} \mathbf{E} + \mathbf{P_A}$$

$$\mathbf{E} + \mathbf{S_B} \underset{k_{b2}}{\overset{k_{b1}}{\rightleftarrows}} \mathbf{ES_B} \overset{k_{b3}}{\rightarrow} \mathbf{E} + \mathbf{P_B}$$

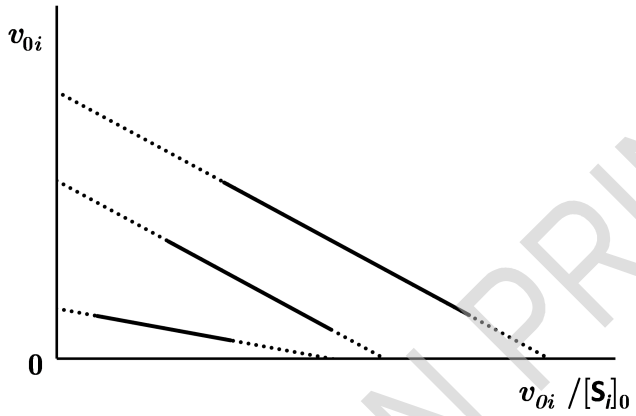
$$\mathbf{E} + \mathbf{S_C} \underset{k_{c2}}{\overset{k_{c1}}{\rightleftarrows}} \mathbf{ES_C} \overset{k_{c3}}{\rightarrow} \mathbf{E} + \mathbf{P_C}$$

Pre **E** je známe, že:

1. Afinia k $\mathbf{S_C}$ je vyššia než k $\mathbf{S_B}$.

DELEGATION PRINT

2. Graf v_{0i} vs. $v_{0i}/[\mathbf{S_i}]_0$, známy ako Eadieho-Hofsteeho graf, pre $\mathbf{S_A}$, $\mathbf{S_B}$, $\mathbf{S_C}$, pričom v_{0i} je rýchlosť na 1 aktívne miesto, je zobrazený nižšie (mierka a legenda sú vynechané).



3. Keď **E** je nasýtený súčasne $\mathbf{S_A}$, $\mathbf{S_B}$, $\mathbf{S_C}$, potom číslo premeny (TON) pre $\mathbf{S_C}$ na 1 aktívne miesto je $10200\ \mathrm{min}^{-1}$ a za 1 sekundu celkovo vzniká 2023 molekúl $\mathbf{P_A}$, $\mathbf{P_B}$ a $\mathbf{P_C}$. Zároveň v tomto okamihu nevznikne viac než $5{,}94 \cdot 10^6$ molekúl $\mathbf{P_A}$ a $\mathbf{P_B}$ za hodinu.

4. Pri ekvimolárnych koncentráciách $\mathbf{S_A}$, $\mathbf{S_B}$, $\mathbf{S_C}$, ktoré sú aspoň 1000-krát nižšie ako zodpovedajúce hodnoty K_M sa koncentrácie $\mathbf{P_A}$, $\mathbf{P_B}$ a $\mathbf{P_C}$ stávajú úmernými katalytickej účinnosti ($\varepsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$) a ich pomer je $3 : 2 : 5$.

5. Dva $\mathbf{ES_i}$ komplexy majú rovnaké rýchlostné konštanty disociácie na **E** a $\mathbf{S_i}$. Aktivačná bariéra pre rozpad $\mathbf{ES_C}$ na reaktanty je o $1266\ \mathrm{J\ mol}^{-1}$ vyššia než bariéra reakcie na konečné produkty. Predpokladajme, že predexponenciálne faktory sú rovnaké pre obe reakcie a $T = 25\ ^\circ\mathrm{C}$.

6. Pre reakciu **E** + $\mathbf{S_i}$ je $k_{c1} = 1{,}57 \cdot 10^7\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}}$ a $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 **Vyplňte** tabuľku v **odpoveďovom hárku** a **uveďte** svoje výpočty. 17pt

Pomôcky:

- Použite informácie z bodov 1 a 2 na zistenie vzťahov medzi $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ a $K_{M,C}$ ($<, >, =$).
- Informácie z bodov 3 a 5 umožňujú doplniť prvý stĺpec tabuľky (*počet aktívnych miest pre každý substrát*) a posledný riadok *(všetky konštanty pre substrát $\mathbf{S_C}$). Skontrolujte, či sa súčet aktívnych miest rovná 5.*

DELEGATION PRINT

Enzýmová multiakcia - odpoveďový hárok

7% z celkového počtu bodov						
Otázka	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	**Spolu**
Body	3	4	2	8	17	**34**
Zisk						

7.1 (3 pt)
Vyberte alternatívne tvar(y) výrazov (1) a (2): pre počiatočnú rýchlosť (v_0):

☐ $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0+K_M}$ ☐ $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]}{1+K_M/[\mathbf{S}]_0}$ ☐ $v_0 = j[\mathbf{ES}]_{\max}$

☐ $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{ES}]_{\max}}{[\mathbf{S}]_0+K_M}$ ☐ $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0}{1+K_M/[\mathbf{S}]_0}$ ☐ $v_0 = \frac{j[\mathbf{E}]_0}{K_M+[\mathbf{S}]_0}$

7.2 (4 pt)
Vyberte dvojice osí (y vs. x), ktoré dávajú lineárny graf:

☐ v_0 vs. $1/[\mathbf{S}]_0$ ☐ v_0 vs. v_0/K_M ☐ v_0 vs. K_M/v_0

☐ $1/v_0$ vs. $v_0/[\mathbf{S}]_0$ ☐ $1/v_0$ vs. v_0/K_M ☐ $[\mathbf{S}]_0/v_0$ vs. $[\mathbf{S}]_0$

DELEGATION PRINT

7.3 (2 pt)

Ukážte, že rovnica (3) nadobudne tvar (1), ak sa koncentrácia substrátu **B** udržiava na konštantnej hodnote c_0:

Napíšte výraz pre $v_{\max}$ v tomto prípade.

$v_{\max} =$ _____

DELEGATION PRINT

7.4 (8 pt)

Navrhnite kinetickú schému mechanizmu pre enzýmový systém I, ktorá je v súlade s rovnicou (3) a obsahuje všetky medziprodukty a produkty. V schéme **zobrazte** rýchlostnú konštantu k k zopovedajúcemu kroku mechanizmu.

DELEGATION PRINT

7.5 (17 pt)
Vyplňte tabuľku:

	Počet aktívnych miest	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1{,}57 \cdot 10^7\ \mathrm{M^{-1}s^{-1}}$			

DELEGATION PRINT

7.5 (cont.)
Uveďte vaše výpočty:

DELEGATION PRINT

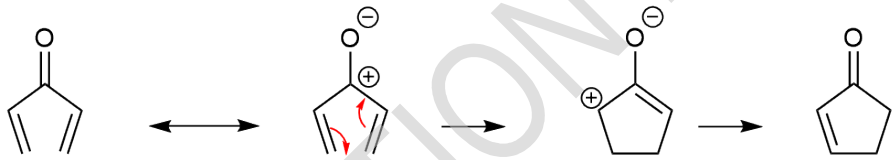
7.5 (cont.)

DELEGATION PRINT

Nazarovova pentakcia

5% z celkového počtu bodov							
Otázka	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	**Spolu**
Body	5	2	6	2	8	8	**31**
ZIsk							

Nazarovova reakcia je často využívaná reakcia divinylketónov za vzniku cyklopentenónov. Prebieha buď fotochemicky alebo prostredníctvom kyslej katalýzy. Ide o elektrocyklizačnú reakciu, po ktorej nasleduje prenos protónu.

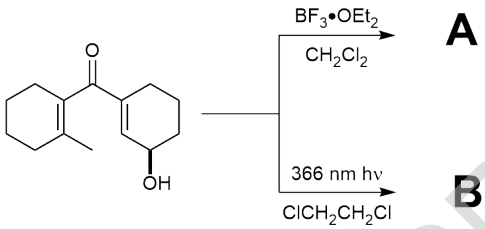


8.1 **Nakreslite** všetky pí-molekulové orbitály potrebné na opis Nazarovovej reakcie. **Vyplňte** elektróny do príslušných energetických hladín. **Označte** krížikom (X) **i)** HOMO (najvyšší obsadený molekulový orbitál) a **ii)** LUMO (najnižší neobsadený molekulový orbitál). Pre túto otázku môžete divinylketón považovať za pentadienylový katión s piatimi p-orbitálmi. 5pt

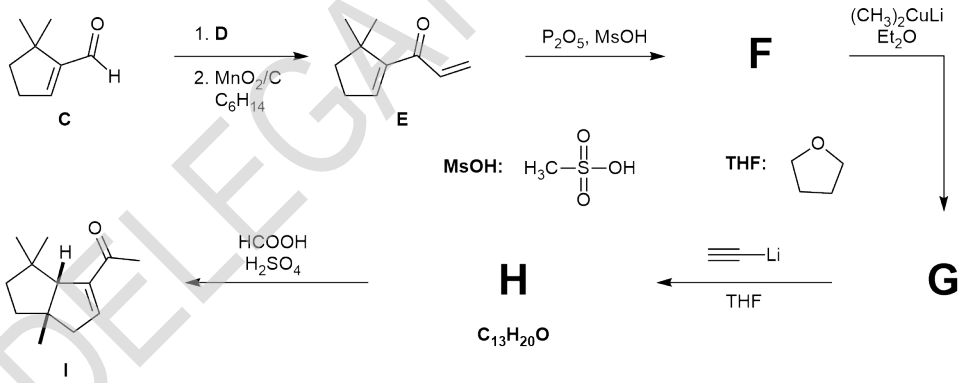
8.2 Z pí-molekulových orbitálov, ktoré ste odvodili v **otázke 8.1**, **predpovedzte**, za akých podmienok bude Nazarovova reakcia divinylketónu prebiehať disrotáciou a za akých konrotáciou. V **tabuľke v odpoveďovom hárku označte** krížikom (X) podmienky, za ktorých je reakcia povolená. 2pt

DELEGATION PRINT

8.3 Nazarovova reakcia sa použila ako kľúčová reakcia pri syntéze farnezínu. Pre obidve nižšie uvedené podmienky **nakreslite** po jednej možnej štruktúre pre **A** a **B** vrátane stereochémie. Produkty oboch reakcií vykazujú signál pri 6,70 - 6,73 ppm v ^{1}H NMR. 6pt



Syntéza kapnelénu vychádza z nenasýteného aldehydu **C**. Pôsobením činidla (činidiel) **D** a následnou reakciou s MnO_2 na uhlíku sa získal divinylketón **E**. Pôsobením zmesi P_2O_5 a MsOH sa získal **F**, ktorý sa následnými reakciami premenil na nenasýtený ketón **I**.

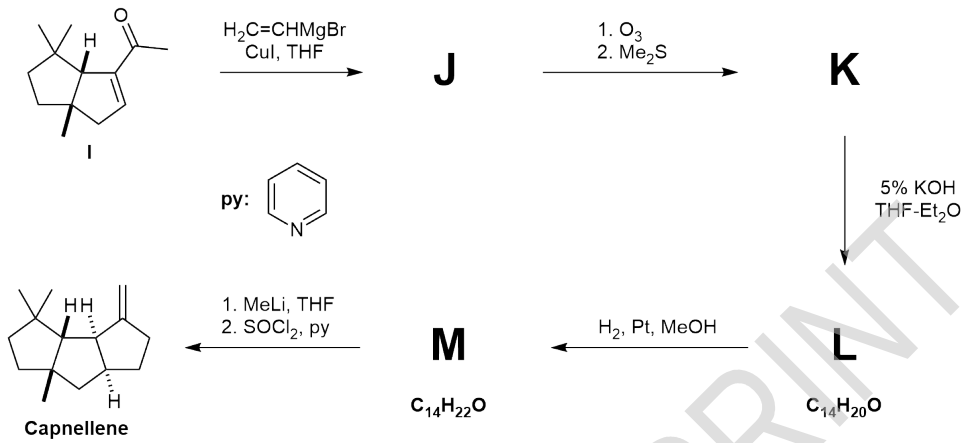


DELEGATION PRINT

8.4 **Vyberte** zo zoznamu v odpoveďovom hárku činidlo (činidlá), ktoré by bolo vhodné ako **D**. 2pt

8.5 **Nakreslite** štruktúrne vzorce medziproduktov **F**, **G** a **H** vrátane stereochémie. 8pt

Enón **I** bol potom podrobený H_2C=CHMgBr a CuI v THF za vzniku medziproduktu **J**, po ktorom nasledovala ozonolýza za vzniku medziproduktu **K**, ktorý vykazuje signál pri 9,61 ppm v ^{1}H NMR. Pôsobením 5 % KOH v zmesi THF a éteru sa získal medziprodukt **L**. Hydrogenáciou v atmosfére H_2 na Pt-katalyzátore sa získal **M**, z ktorého nakoniec vznikol kapnelén.



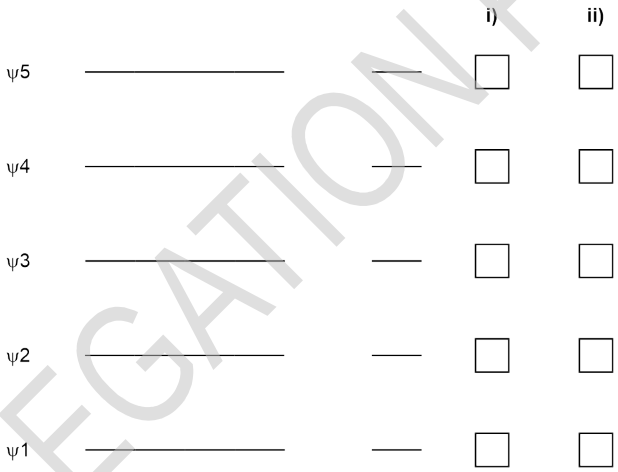
8.6	**Nakreslite** štruktúrne vzorce **J**, **K**, **L** a **M** vrátane stereochémie.	8pt

DELEGATION PRINT

Nazarovova pentakcia - odpoveďový hárok

5% z celkového počtu bodov							
Otázka	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	**Spolu**
Body	5	2	6	2	8	8	**31**
Zisk							

8.1 (5 pt)
Nakreslite všetky pí-molekulové orbitály potrebné na opis Nazarovovej reakcie. **Vyplňte** elektróny do príslušných energetických hladín. **Označte** krížikom (X) **i)** HOMO (najvyšší obsadený molekulový orbitál) a **ii)** LUMO (najnižší neobsadený molekulový orbitál).



8.2 (2 pt)
Z pí-molekulových orbitálov, ktoré ste odvodili v **úlohe 8.1**, **predpovedzte**, za akých podmienok bude Nazarovova reakcia divinylketónu prebiehať disrotáciou a za akých konrotáciou. V **tabuľke označte** krížikom (X) podmienky, za ktorých je reakcia povolená.

	disrotácia	konrotácia
termicky		
fotochemicky		

DELEGATION PRINT

8.3 (6 pt)
Nakreslite po jednej možnej štruktúre pre **A** a **B** vrátane stereochémie.

A	**B**

8.4 (2 pt)
Vyberte zo zoznamu činidlo (činidlá), ktoré by bolo vhodné ako **D**.
☐ $H_2C{=}CHMgBr$
☐ 1. $NaBH_4$ 2. $H_2C{=}CHLi$
☐ $H_2C{=}CHBr$, $Pd(PPh_3)_4$
☐ $H_2C{=}CHMgBr$, CuI

8.5 (8 pt)
Nakreslite štruktúrne vzorce medziproduktov **F**, **G** a **H** vrátane stereochémie.

F	**G**	**H**

DELEGATION PRINT

8.6 (8 pt)

Nakreslite štruktúrne vzorce **J**, **K**, **L** a **M** vrátane stereochémie.

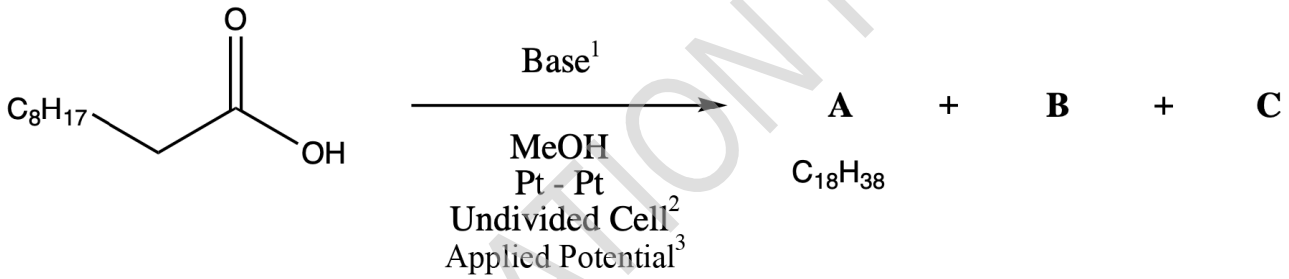
J	**K**
L	**M**

DELEGATION PRINT

Elektrolízať v organickej syntéze

6 % z celkového počtu bodov								
Otázka	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	**Spolu**
Body	3	3	2	5	5	2	9	29
Zisk								

Kolbeho elektroľýza je dekarboxylačná dimerizácia dvoch karboxylových kyselín a prebieha len vtedy, ak je kyselina deprotonizovaná. Uvedená je nevyrovnaná rovnica.



1: báza, 2: nedelený článok, 3: aplikácia napätia

Počas reakcie vznikajú dva plyny (**B** a **C**). **B** reaguje s $Ca(OH)_2$, zatiaľ čo **C** je vysoko horľavý.

9.1	**Nakreslite** štruktúrne vzorce **A**, **B** a **C**.	3pt

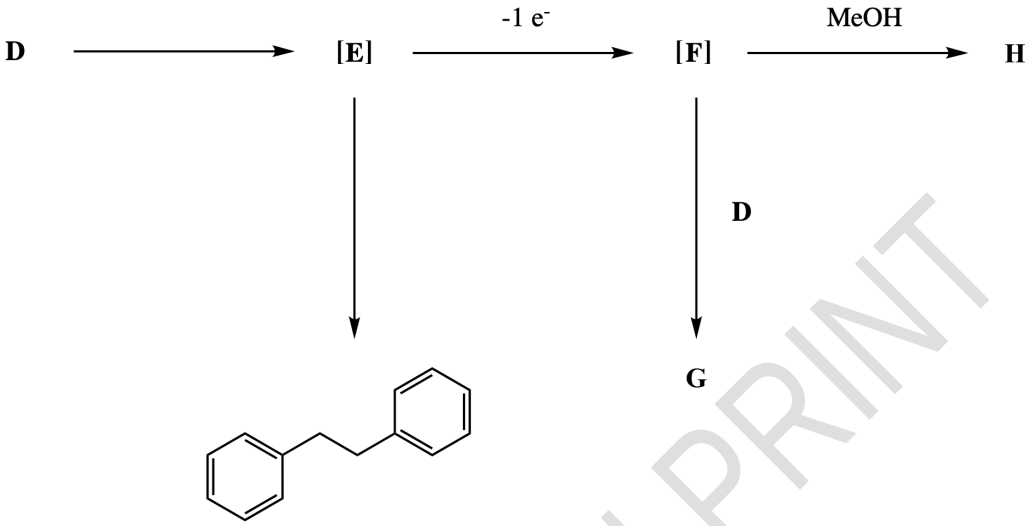
9.2	Syntéza je formálne redoxná reakcia, pri ktorej sa karboxylát oxiduje a rozpúšťadlo sa redukuje. **Napíšte** rovnice oxidačnej a redukčnej polreakcie a rovnicu úplnej redoxnej reakcie.	3pt

9.3	**Nakreslite** štruktúrne vzorce medziproduktov v mechanizme oxidačnej dekarboxylácie a tvorby produktu.	2pt

Kolbeho elektrolýza je zvyčajne efektívna len pre nasýtené karboxylové kyseliny s dlhým reťazcom a nie pre niektoré karboxylové kyseliny, ako napríklad **D**. V takom prípade ľahko prebieha následná oxidácia radikálového medziproduktu **E** na kladne nabitú časticu **F**.

Medziprodukt **F** môže reagovať s nukleofilmi za vzniku rôznych vedľajších produktov, napríklad reaguje s **D** za vzniku esteru **G** a s MeOH za vzniku **H**.

DELEGATION PRINT



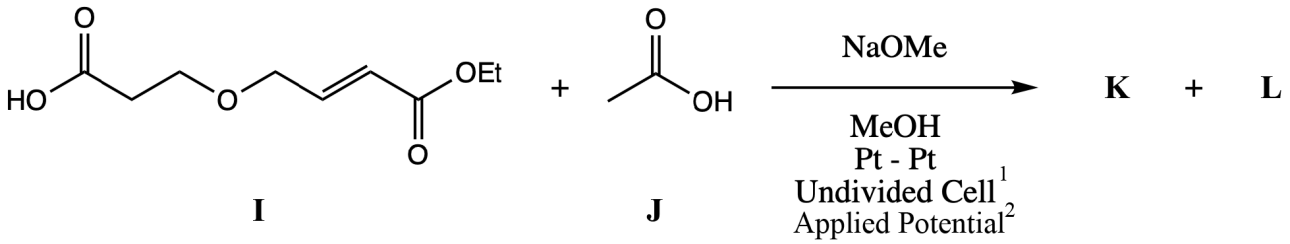
9.4	**Nakreslite** štruktúrne vzorce **D**-**H**.	5pt

Elektrolýzou karboxylovej kyseliny **I** v prítomnosti nadbytku ďalšej kyseliny **J** sa získavajú dva hlavné produkty (podľa ^{1}H NMR analýzy), ktoré sa nepodarilo oddeliť na silikagéli. Ich spektrálne údaje sú takmer identické. V ^{1}H NMR spektre sú tieto dva produkty rozlíšiteľné len dvoma signálmi s malými rozdielmi v hodnotách chemického posunu. Zápis spektra vyzerá takto (zmes produktov 1:1):

^{1}H NMR (spoločné signály pre **K** a **L**): $4,18-4,08\,(\mathrm{m},4\ \mathrm{H})$, $3,95-3,60\,(\mathrm{m},6\ \mathrm{H})$, $3,43\,(\mathrm{dt},2\ \mathrm{H},J=7,8,2,2\ \mathrm{Hz})$, $2,55-2,25\ (\mathrm{m},4\ \mathrm{H})$, $2,20-1,95\ (\mathrm{m},2\ \mathrm{H})$, $1,65-1,50\ (\mathrm{m},2\ \mathrm{H})$.

Špecifické signály pre **K**: $1,26\ (\mathrm{t},3\ \mathrm{H},J=7,2\ \mathrm{Hz})$, $1,20\ (\mathrm{d},3\ \mathrm{H},J=6,6\ \mathrm{Hz})$.

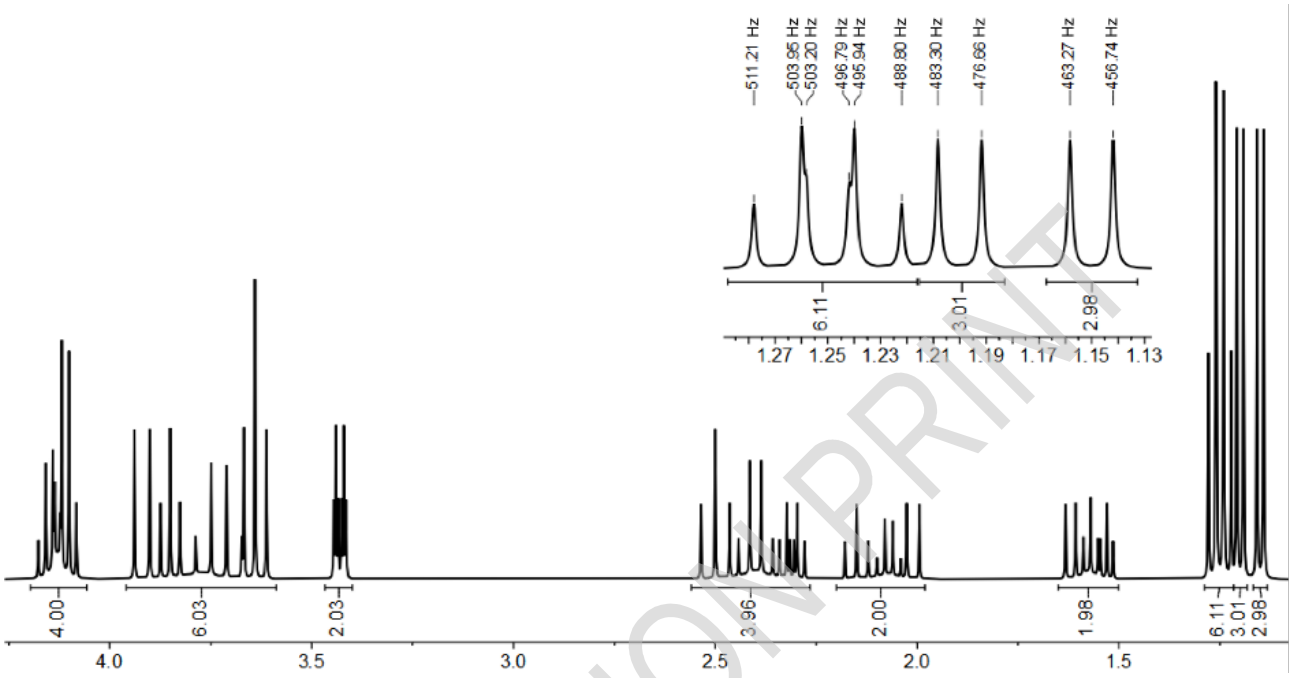
Špecifické signály pre **L**: $1,24\ (\mathrm{t},3\ \mathrm{H},J=7,2\mathrm{Hz})$, $1,15\ (\mathrm{d},3\ \mathrm{H},J=6,6\ \mathrm{Hz})$.



I **J**

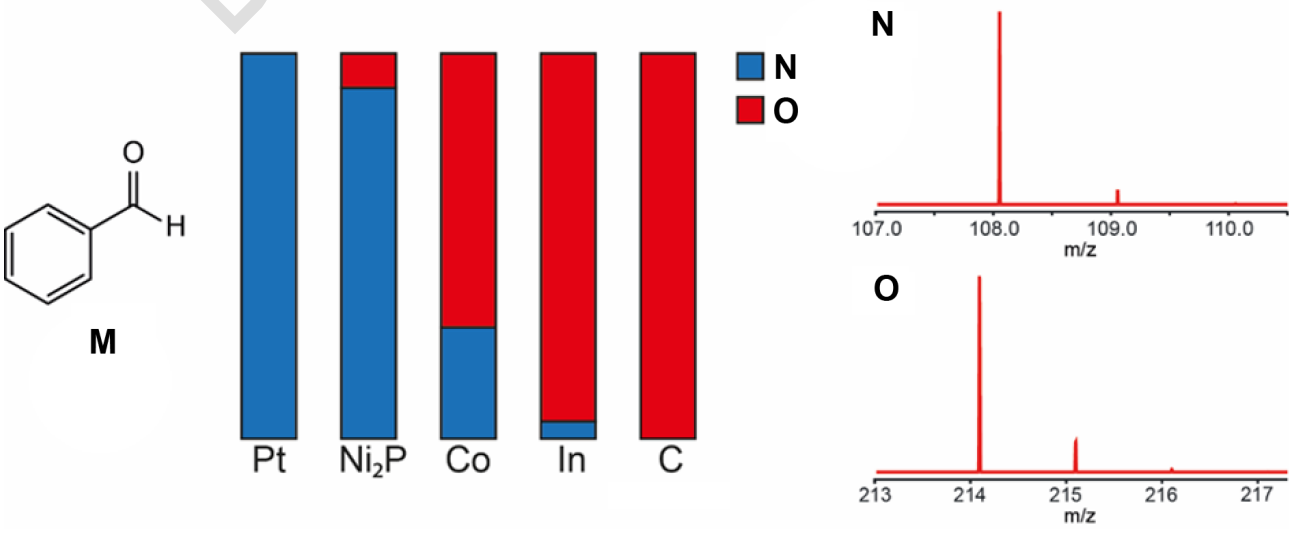
1: nedelený článok, 2: aplikácia napätia

DELEGATION PRINT



9.5 **Nakreslite** štruktúrne vzorce oboch produktov **K** a **L**. **Označte**, aký je vzájomný vzťah medzi týmito produktami. 5pt

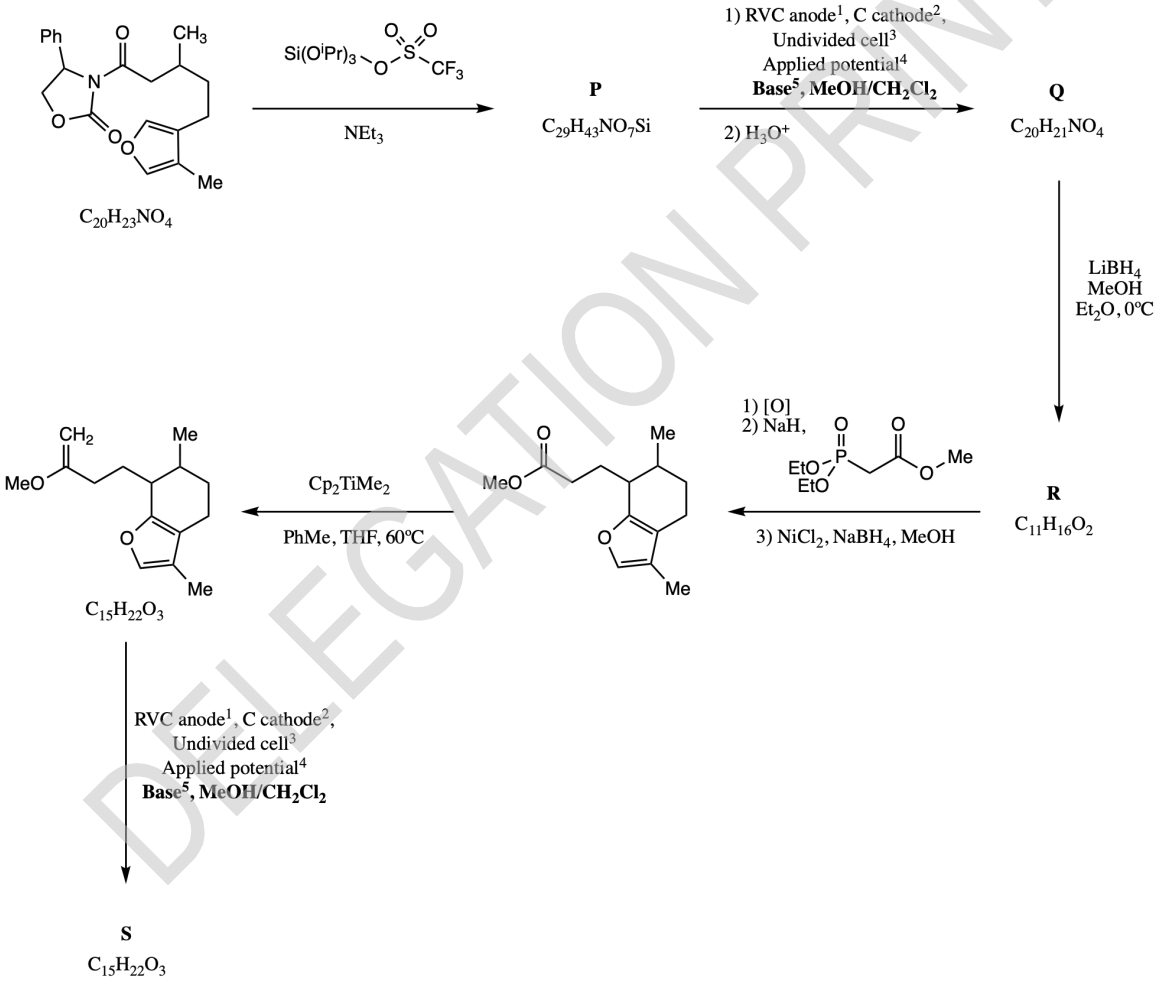
Výber materiálu elektródy môže ovplyvniť selektivitu organickej elektrosyntetickej reakcie. Redukčná elektrolýza benzaldehydu (**M**) ($16\ \mathrm{mM}$ vo $1\ \mathrm{M}$ vodnom KOH, Pt anóda, $-1.3\ \mathrm{V}$ vs. Ag/AgO) poskytuje rôzne produkty v závislosti od použitého materiálu katódy. Silná väzba na povrch uprednostňuje medzimolekulové reakcie. Na nasledujúcom obrázku je znázornené zastúpenie produktov pre rôzne katódové materiály a hmotnostné spektrá týchto produktov.



DELEGATION PRINT

9.6	**Nakreslite** štruktúrne vzorce **N** a **O**.	2pt

Alkény, ako napríklad enolétery, sa dajú oxidačne spájať. To zvyčajne zahŕňa anodickú oxidáciu alkénového fragmentu za vzniku radikálového katiónu, ktorý môže byť zachytený nukleofilom.



1: RVC = sklovitý uhlík, 2: C katóda, 3: nedelený článok, 4: aplikácia napätia, 5: báza

9.7	**Nakreslite** štruktúrne vzorce zlúčenín **P**, **Q**, **R** a **S**. Nevyžaduje sa znázornenie stereochémie. *Nápoveda*: **S** je tricyklický produkt.	9pt

DELEGATION PRINT

Elektrolízať v organickej syntéze - odpoveďový hárok

6% z celkového počtu bodov								
Otázka	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	**Spolu**
Body	3	3	2	5	5	2	9	29
Zisk								

9.1 (3 pt)
Nakreslite štruktúrne vzorce **A**, **B** a **C**.

A

B

C

9.2 (3 pt)
Napíšte rovnice oxidačnej a redukčnej polreakcie a rovnicu úplnej redoxnej reakcie.
Redukčná polreakcia:

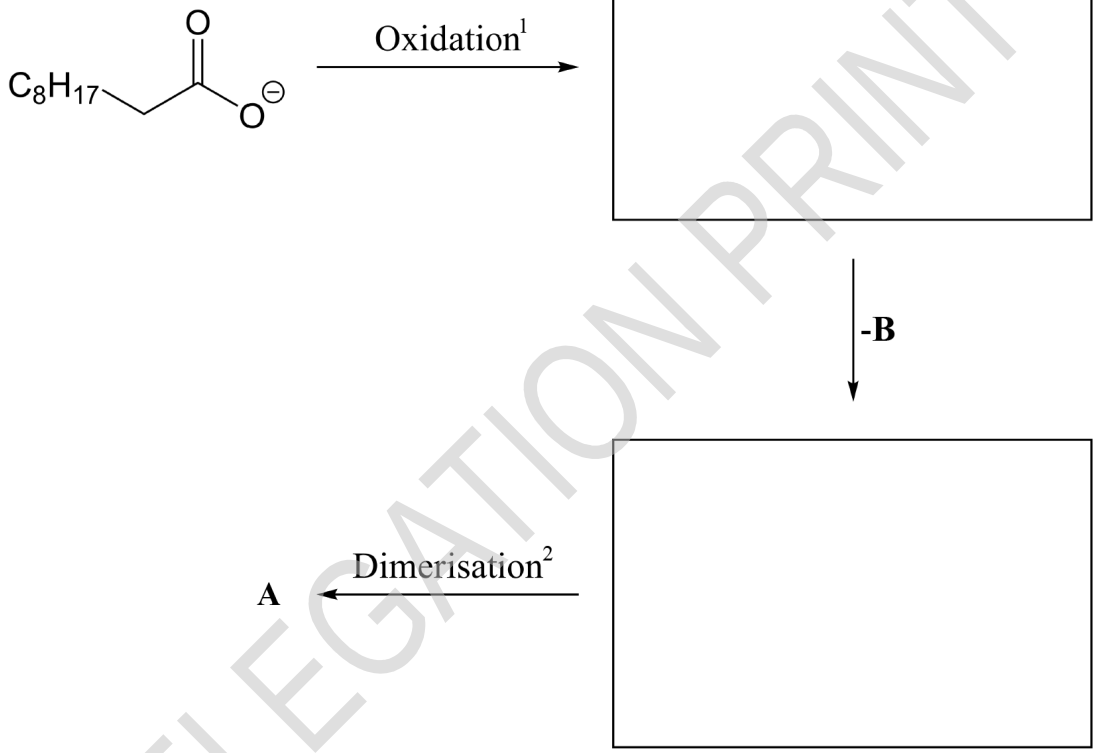
Oxidačná polreakcia:

Úplná redoxná reakcia:

DELEGATION PRINT

9.3 (2 pt)

Nakreslite štruktúrne vzorce medziproduktov v mechanizme oxidačnej dekarboxylácie a tvorby produktu.



1: oxidácia, 2: dimerizácia

DELEGATION PRINT

9.4 (5 pt)
Nakreslite štruktúrne vzorce **D**-**H**.

D

E

F

G

H

DELEGATION PRINT

9.5 (5 pt)
Nakreslite štruktúrne vzorce oboch produktov **K** a **L**. **Označte**, aký je vzájomný vzťah medzi týmito produktami.

K	**L**

☐ epiméry
☐ diastereoméry
☐ enantioméry
☐ konštitučné izoméry

9.6 (2 pt)
Nakreslite štruktúrne vzorce **N** a **O**.

N	**O**

DELEGATION PRINT

9.7 (9 pt)

Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **P**, **Q**, **R** a **S**. Nevyžaduje sa znázornenie stereochémie. *Nápoveda:* **S** je tricyklický produkt.

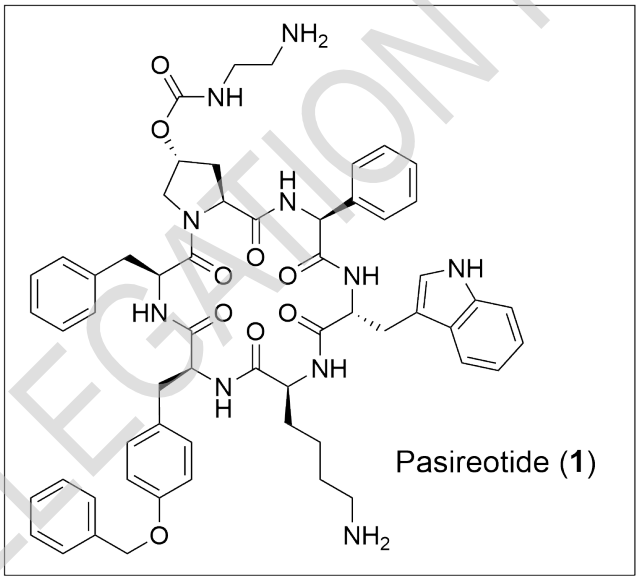
P	**Q**
R	**S**

DELEGATION PRINT

Švajčiarsko - krajina piluliek

6% z celkového počtu bodov								
Otázka	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	**Spolu**
Body	2	11	6	6	6	6	2	**39**
Zisk								

Pasireotid (**1**) je liek na báze peptidov vyvinutý švajčiarskou farmaceutickou spoločnosťou Novartis na liečbu Cushingovej choroby.



Pasireotide (**1**)

DELEGATION PRINT

10.1 **Určte** počet stereogénnych centier (n) v pasireotide (**1**). **Vypočítajte** celkový počet všetkých možných stereoizomérov (t) pasireotidu (**1**). 2pt

Pasireotid (**1**) je cyklický peptid. Pokročilý medziprodukt pri jeho syntéze (lineárny peptid **2**) sa dá pripraviť syntézou peptidov na tuhej fáze (SPPS) pomocou stratégie Fmoc/^{t}Bu, ako je uvedené v **schéme 1**.

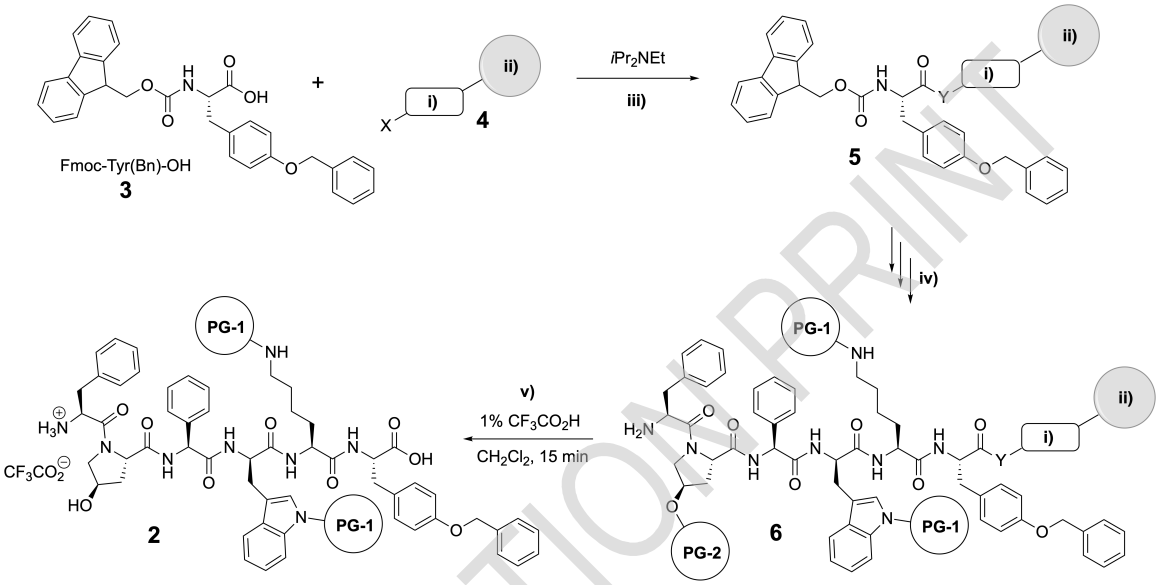
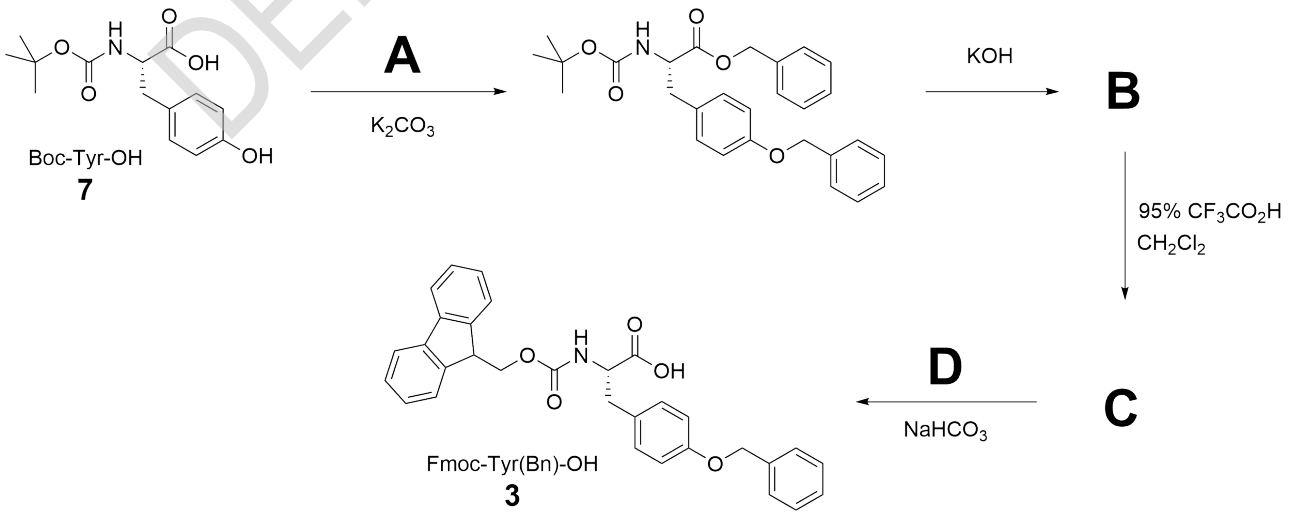


Schéma 1. SPPS peptidu **2**: **i)** linker; **ii)** živica; **iii)** ukotvenie na živicu; **iv)** SPPS: opakovanie 1) Fmoc deprotekcie, 2) spojenie aminokyselín + konečná Fmoc deprotekcia; **v)** Odštiepenie peptidu zo živice a deprotekcia **PG-2**.

Syntéza začína prípravou Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) z Boc-Tyr-OH (**7**).



DELEGATION PRINT

10.2 **Nakreslite** činidlá **A** a **D** a medziprodukty **B** a **C** pri vyššie uvedenej syntéze Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**). 11pt

SPPS medziproduktu **2** začína pripojením Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) k vhodnému linkeru viazanému na živicu.

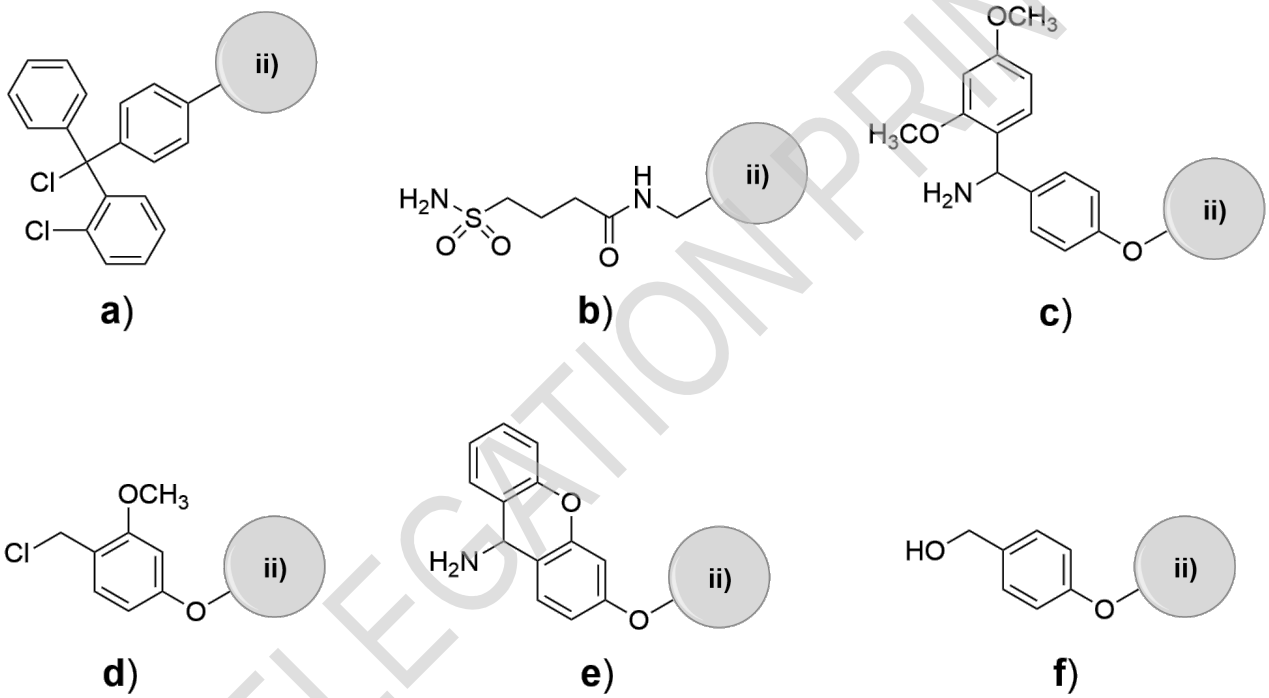


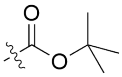
Schéma 2. Navrhované štruktúry linkerov **4**: **ii)** živica; **a)** 2-chlórtrityl-chloridový linker; **b)** "safety-catch" sulfónamidový linker; **c)** Rinkov amidový linker; **d)** SASRIN-chloridový linker; **e)** Sieberov amidový linker; **f)** Wangov linker.

DELEGATION PRINT

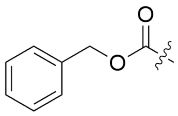
10.3 **Vyberte** linker(y) **4**, ktoré sú vhodné pre SPPS peptidu **2** podľa **schémy č. 1**. (Nesprávne odpovede budú penalizované, ale celkové skóre nesmie byť záporné.) 6pt

g

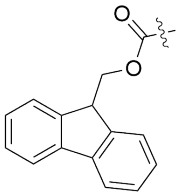
h



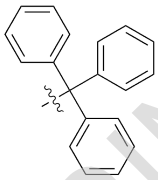
i



j



k



l

DELEGATION PRINT

10.4	**Vyberte** najvhodnejšie ochranné skupiny bočného reťazca **PG-1** a **PG-2** pre SPPS **2** podľa **schémy 1**, ktoré možno ortogonálne štiepiť v prítomnosti všetkých ostatných funkčných skupín prítomných v pasireotide (**1**). Pre každú z ochranných skupín je správna len jedna odpoveď.	6pt

Napokon lineárny peptid **2** prejde vnútromolekulovou reakciou za vzniku cyklického peptidu **8** podľa nasledujúcej schémy:

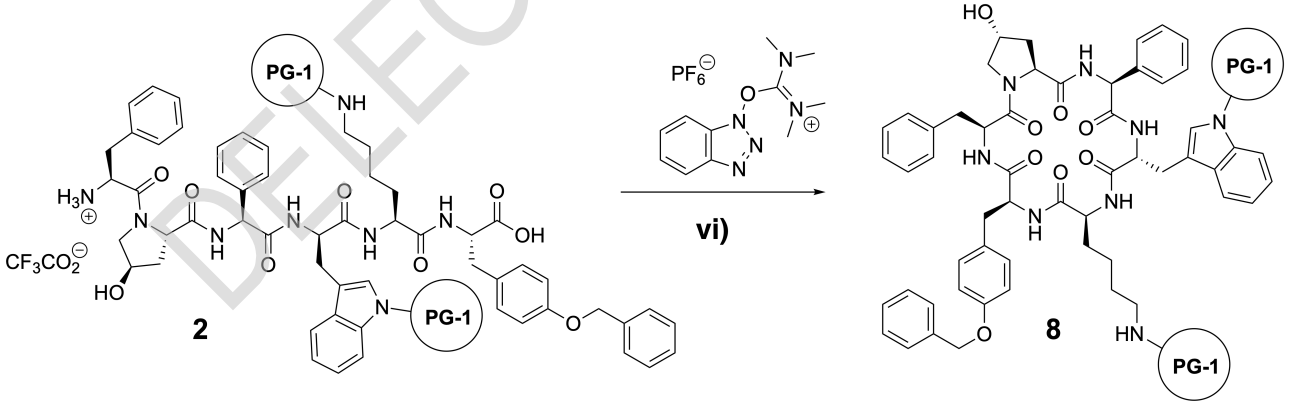
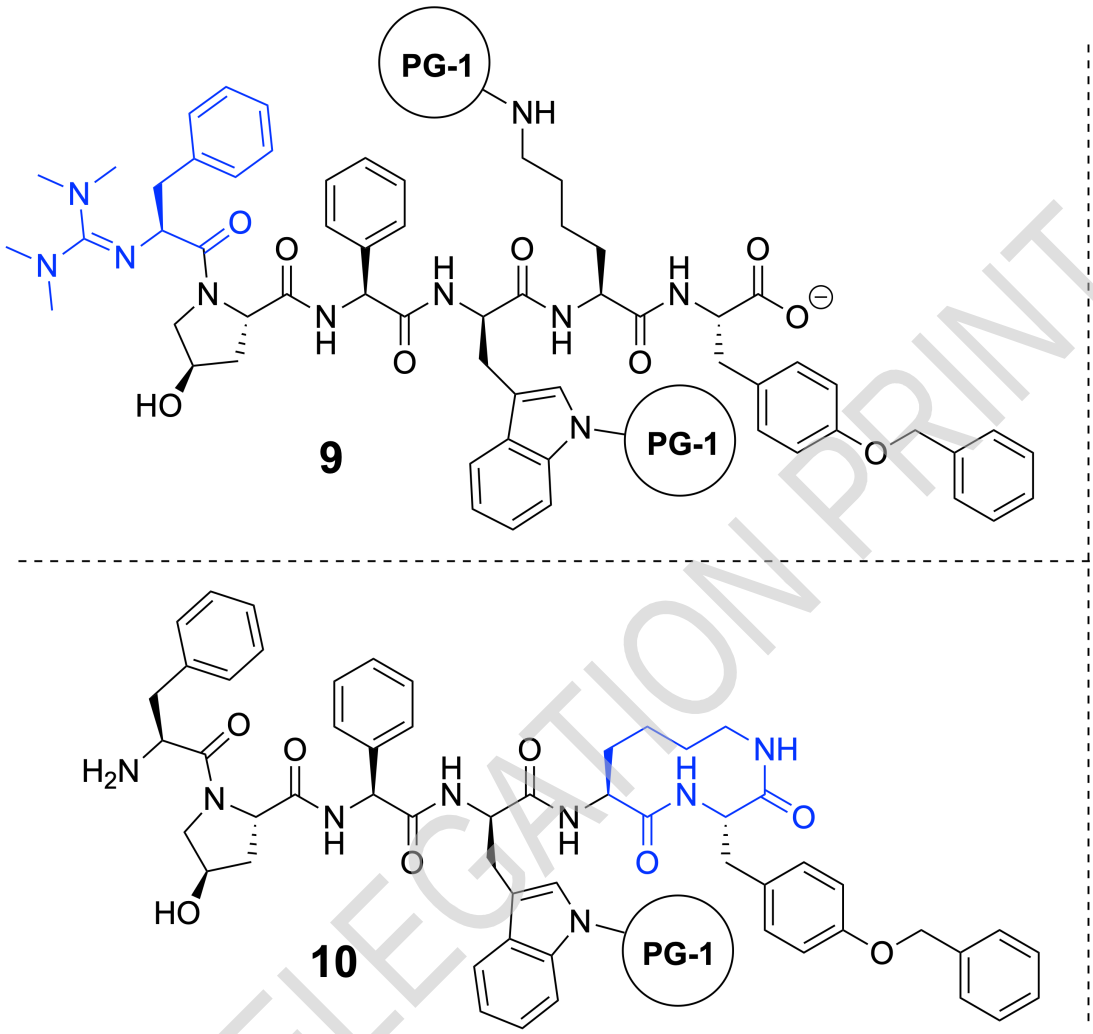
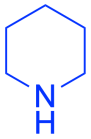


Schéma 3. **vi)** Báza.

10.5	V odpoveďovom hárku **vyberte** správne tvrdenie (tvrdenia) o vyššie uvedenej cyklizácii peptidu **2** na **8** . Príslušné štruktúry sú uvedené v **schéme 4**. (Nesprávne odpovede budú penalizované, ale celkové skóre nesmie byť záporné.)	6pt





11

Schéma 4. Štruktúry k otázke **10.5**.

DELEGATION PRINT

Posledné kroky syntézy zahŕňajú funkcionalizáciu OH-skupiny 4-hydroxyprolínového zvyšku v **8**, po ktorej nasleduje odštiepenie všetkých ochranných skupín, čím sa získa pasireotid (**1**).

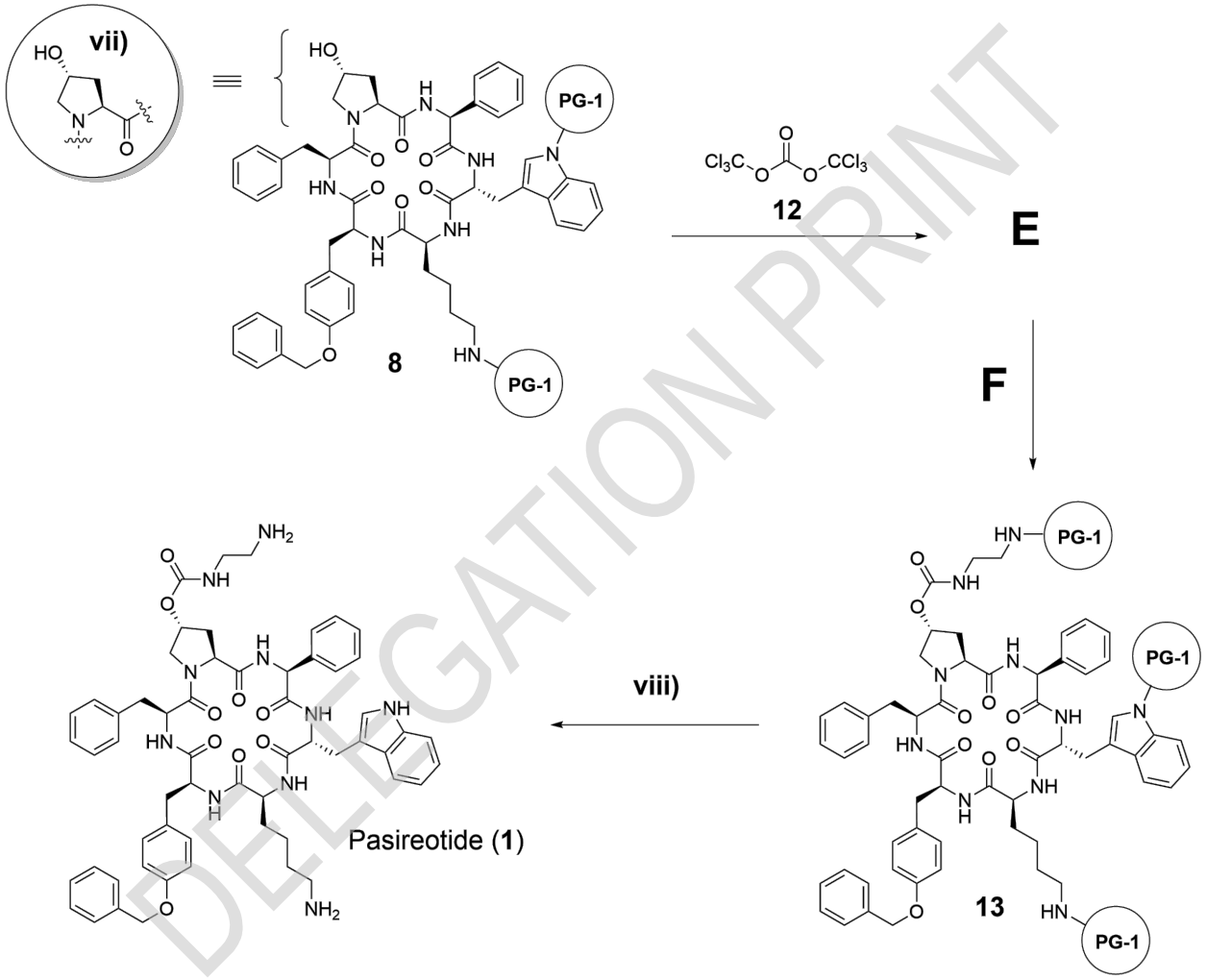


Schéma 5. vii) použite ako zjednodušenie **8**; **viii)** odštiepenie ochranných skupín.

10.6	**Nakreslite** štruktúrne vzorce medziproduktu **E** (vrátane stereochémie) a činidla **F**. V štruktúrach **E** a **F** vyjadrite medziprodukt **8** skratkou **(vii)** a ochrannú skupinu **PG-1** (podľa znázornenia v **schéme 5**).	6pt

10.7	**Určte** najnižší možný počet mólových ekvivalentov zlúčeniny **12**, ktorý je potrebný na úplnú premenu **8** na **13**.	2pt

DELEGATION PRINT

Švajčiarsko - krajina piluliek - odpoveďový hárok

6% z celkového počtu bodov								
Question	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	**Spolu**
Body	2	11	6	6	6	6	2	**39**
Zisk								

10.1 (2 pt)

Určte počet stereogénnych centier (n) v pasireotide (**1**). **Vypočítajte** celkový počet všetkých možných stereoizomérov (t) pasireotidu (**1**).

$n =$ _____

$t =$ _____

DELEGATION PRINT

10.2 (11 pt)

Nakreslite činidlá **A** a **D** a medziprodukty **B** a **C** pri syntéze Fmoc-Tyr(Bn)-OH.

A

B

C

D

DELEGATION PRINT

10.3 (6 pt)

Vyberte linker(y) **4**, ktoré sú vhodné pre SPPS peptidu **2** podľa **Schémy 1** v hárku s otázkami. (Nesprávne odpovede budú penalizované, ale celkové skóre nesmie byť záporné.)

☐ 2-chlórtrityl-chloridový linker (**a**)
☐ "safety-catch" sulfónamidový linker (**b**)
☐ Rinkov amidový linker (**c**)
☐ SASRIN chloridový linker (**d**)
☐ Sieberov amidový linker (**e**)
☐ Wangov linker (**f**)

10.4 (6 pt)

Vyberte najvhodnejšie ochranné skupiny bočného reťazca **PG-1** a **PG-2** pre SPPS **2** podľa **schémy 1**, ktoré možno ortogonálne štiepiť v prítomnosti všetkých ostatných funkčných skupín prítomných v pasireotide. Pre každú z ochranných skupín je správna len jedna odpoveď.

PG-1

- ☐ **g**
- ☐ **h**
- ☐ **i**
- ☐ **j**
- ☐ **k**
- ☐ **l**

PG-2

- ☐ **g**
- ☐ **h**
- ☐ **i**
- ☐ **j**
- ☐ **k**
- ☐ **l**

10.5 (6 pt)

Vyberte správne tvrdenie (tvrdenia) o cyklizácii peptidu **2** na **8**. (Nesprávne odpovede budú penalizované, ale celkové skóre nesmie byť záporné.)

☐ Možným vedľajším produktom reakcie je tetrametylguanidylácia *N*-koncového zvyšku fenylalanínu, ktorá poskytuje zlúčeninu **9**.
☐ Možným vedľajším produktom reakcie je odštiepenie ochrannej skupiny **PG-1** a cyklizácia cez aminoskupinu lyzínového zvyšku za vzniku zlúčeniny **10**.
☐ Reakcia sa musí uskutočniť pri vysokej koncentrácii peptidu, aby sa dosiahla dostatočná rýchlosť reakcie.
☐ Reakcia sa musí uskutočniť pri nízkej koncentrácii peptidu, aby sa zabránilo polykondenzácii.
☐ Piperidín (**11**) je vhodnou bázou pre reakciu.

DELEGATION PRINT

10.6 (6 pt)
Nakreslite štruktúrne vzorce medziproduktu **E** (vrátane stereochémie) a činidla **F**. V štruktúrach **E** a **F** vyjadrite medziprodukt **8** skratkou **(vii)** a ochrannú skupinu **PG-1** (podľa znázornenia v **schéme 5**).

E

F

DELEGATION PRINT

10.7 (2 pt)
Určte najnižší možný počet mólových ekvivalentov zlúčeniny **12**, ktorý je potrebný na úplnú premenu **8** na **13**.