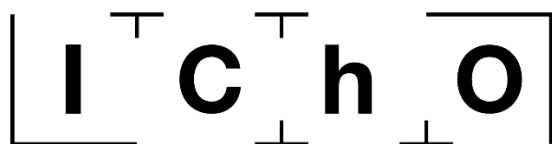


TEORETICKÁ ČÁST



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26

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

 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Obecné pokyny

- Zadání teoretické části má 66 stran.
- Můžete začít psát, jakmile zazní pokyn **Start**.
- Na vypracování teoretické části máte **5 hodin**.
- Všechny výsledky a odpovědi musí být zřetelně napsány **propiskou v odpovídajících rámečcích**. Odpovědi zapsané mimo rámečky nebudou hodnoceny.
- Pokud potřebujete šmírák, použijte zadní stranu odpovědních archů. **Nic mimo označené oblasti nebude hodnoceno.**
- Je povoleno používat pouze propisku a kalkulačku.
- Oficiální anglická verze zadání je k dispozici na vyžádání a slouží pouze pro upřesnění pochopení.
- Pokud potřebujete opustit místnost (skočit si na záchod, nebo se napít či něco zakousnout), zvedněte příslušnou kartu. Dozorce vás přijde doprovodit.
- Otázky s výběrem správných odpovědí: chcete-li změnit vaši odpověď, zabarvěte odpovědní okénko a označte vaši novou odpověď.
- Budete upozorněni na čas 30 minut před vypršením časového limitu.
- Ihned po zaznění pokynu **Stop** musíte okamžitě ukončit práci. Psaní více než ½ minuty po pokynu Stop vede k anulování teoretické části.
- Po zaznění pokynu **Stop** vložte vaše odpovědní archy do obálky a zůstaňte na místě. Obálku si vyzvedne dozorce a před vámi ji zapečetí.

Zlomte vaz!

Obsah

Teoretickou část tvoří 9 nezávislých úloh. V závorkách jsou uvedeny jejich relativní váhy.

Úloha T1: Nekonečná potenciálová jáma a butadien	(6%)	str. 8
Úloha T2: Výroba vodíku štěpením vody	(7%)	str. 13
Úloha T3: Chlorid stříbrný	(5%)	str. 19
Úloha T4: Od střelného prachu po objev jódu	(7%)	str. 24
Úloha T5: Komplexy Azobenzen – β -cyclodextrin pro přípravu nanostrojů	(8%)	str. 30
Úloha T6: Charakterizace blokového kopolymeru	(8%)	str. 39
Úloha T7: Prstencový pohyb v [2]katenanu	(6%)	str. 49
Úloha T8: Identifikace a syntéza inositolů	(6%)	str. 56
Úloha T9: Syntéza levobupivakainu	(7%)	str. 62

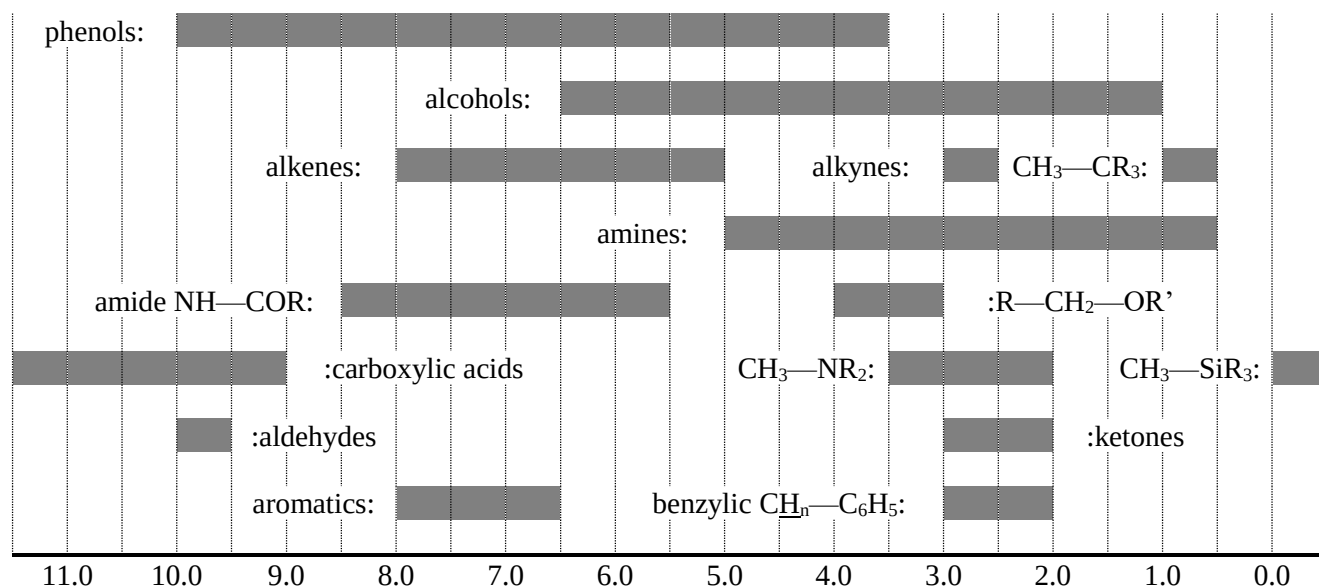
Fyzikální konstanty a vztahy

U následujících úloh předpokládejte, že aktivity všech částic vyskytujících se ve vodných roztocích jsou vhodně nahrazeny jejich příslušnými koncentracemi v mol L⁻¹. Pro zjednodušení následujících vztahů a výrazů není standardní koncentrace c° = 1 mol L⁻¹ uvedena.

Avogadrova konstanta:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Univerzální plynová konstanta:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standardní tlak:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosférický tlak:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Nula ve stupních Celsia:	273.15 K
Faradayova konstanta:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatthodina:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Planckova konstanta:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Rychlost světla ve vakuu:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementární náboj:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektronvolt:	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Elektrický výkon:	$P = \Delta E \times I$
Výkonová účinnost:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planckova-Einsteinova rovnice:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Stavová rovnice ideálního plynu:	$pV = nRT$
Gibbsova energie:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reakční kvocient Q pro reakci $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Hendersonova–Hasselbachova rovnice:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernstova–Petersonova rovnice:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
kde Q je reakční kvocient pro redukční poloreakci	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Beerův–Lambertův zákon:	$A = \varepsilon l c$
Integrované rychlostní rovnice:	
- nultý řád:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- první řád:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- druhý řád:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Poločas pro procesy prvního řádu:	$\frac{\ln 2}{k}$
Číselně střední molekulová hmotnost M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Hmotnostně střední molekulová hmotnost M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Disperzita I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

¹H NMR

Chemické posuny vodíků (v ppm / TMS)



Interakční konstanty H-H (v Hz)

Typ vodíku	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 je-li volná rotace: 6-8 ax-ax (cyclohexan): 8-12 ax-eq nebo eq-eq (cyclohexan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	je-li volná rotace: < 0,1 v ostatních případech (rigidní): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0,5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0,5-2,5

eq = equatorialní, ax = axiální

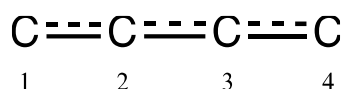
Tabulka pro IR spektroskopii

Vibrační mód	σ (cm ⁻¹)	Intenzita
alkoholy O—H (valenční)	3600-3200	strong
karboxylové kyseliny O—H (valenční)	3600-2500	strong
N—H (valenční)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (valenční)	3300	strong
=C—H (valenční)	3100-3000	weak
C—H (valenční)	2950-2840	weak
—(CO)—H (valenční)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (valenční)	2250	strong
C $\equiv$ C (valenční)	2260-2100	variable
aldehydy C=O (valenční)	1740-1720	strong
anhydridy C=O (valenční)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
estery C=O (valenční)	1750-1720	strong
ketony C=O (valenční)	1745-1715	strong
amidy C=O (valenční)	1700-1500	strong
alkeny C=C (valenční)	1680-1600	weak
aromatické cykly C=C (valenční)	1600-1400	weak
CH ₂ (deformační)	1480-1440	medium
CH ₃ (deformační)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (valenční)	1250-1050	strong
C—OH (valenční)	1200-1020	strong
NO ₂ (valenční)	1600-1500; 1400-1300	strong

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1 6%	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Score												

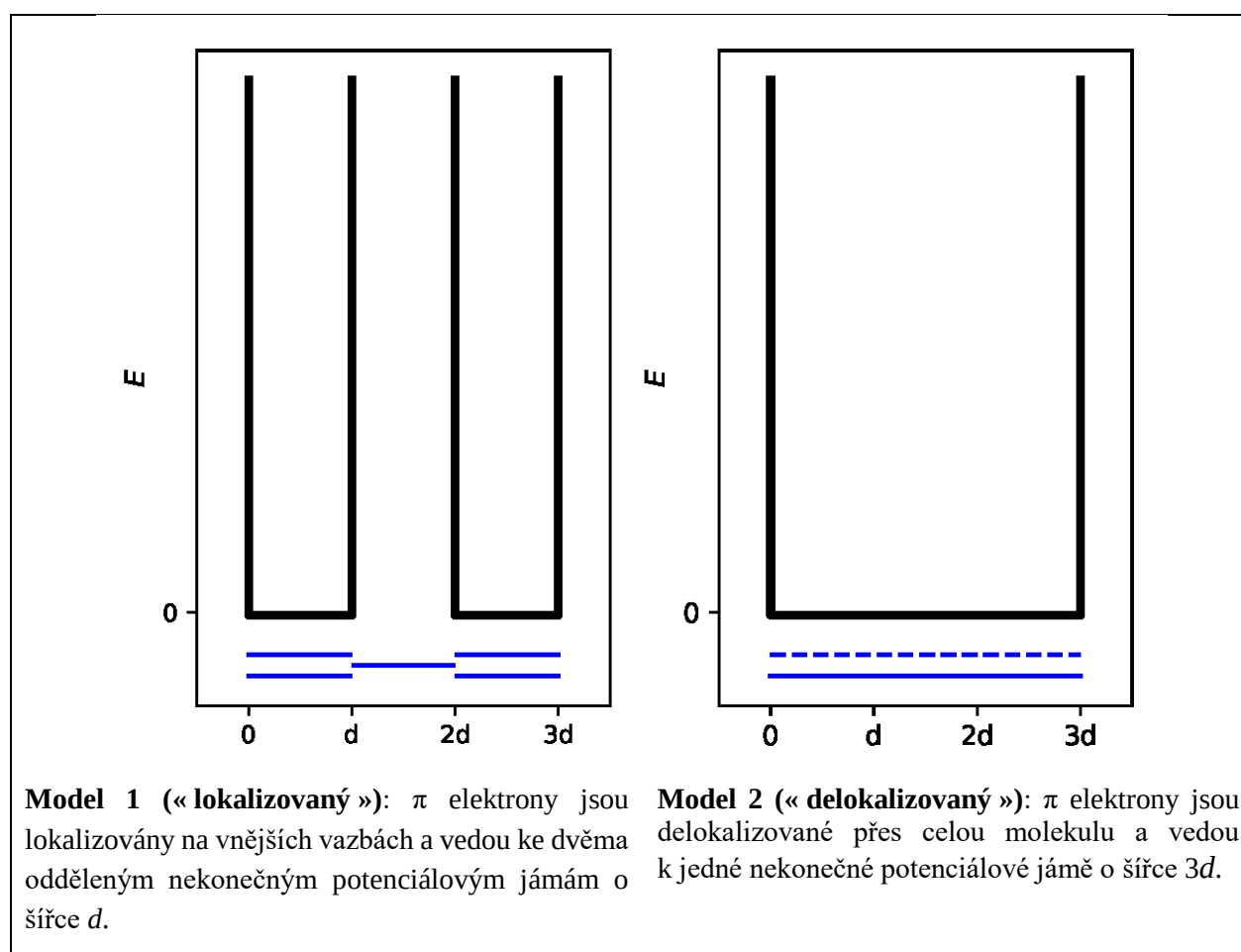
Úloha T1: Nekonečná potenciálová jáma a butadien

Molekula buta-1,3-dienu se běžně zapisuje pomocí střídání jednoduché a dvojných vazeb jako $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Nicméně, tento popis není v souladu s jeho chemickou reaktivitou, a proto je lepší popis s delokalizací π elektronů přes všechny tři vazby:



Tento systém může být popsán pomocí nekonečně hluboké potenciálové jámy (1D krabice), kde jsou elektrony volné. Energie elektronu v nekonečně hluboké potenciálové jámě o šířce L je: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, kde n je **přirozené číslo**.

- Uvažujte dva různé modely. V následujících diagramech **načrtněte** alespoň tři nejnižší energetické hladiny E_n **pro každý model**, tak aby relativní energetické hladiny reflektovaly rozdíly v a mezi modely.



- Do obrázku modelu 1 v předchozím diagramu **umístěte** π elektrony a **vyjádřete** celkovou energii π systému v modelu 1 jako funkci h , m_e a d .

$$E(1) =$$

3. Do obrázku modelu 2 v předchozím diagramu **umístěte** π elektrony a **vyjádřete** celkovou energii π systému v modelu 2 jako funkci h , m_e a d .

$$E(2) =$$

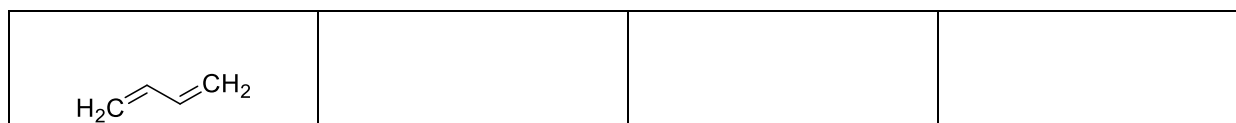
Delokalizační energie je celková energie π systému mínus součet energií molekul ethylenu se stejným počtem elektronů.

4. **Vyjádřete** delokalizační energii ΔE_c butadienu jako funkci h , m_e a d .

$$\Delta E_c =$$

Modely 1 a 2 jsou příliš zjednodušené. Lepší model bude přiblížen v následující části.

5. Pomocí Lewisovských vzorců **nakreslete** tři další rezonanční struktury butadienu.



S přihlédnutím k velikosti atomů uhlíku je model 2 upraven na model 3 následovně:

- potenciálové jáma (0 až L) má šířku L
- atomy uhlíku leží v pozicích $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ a $7L/8$.

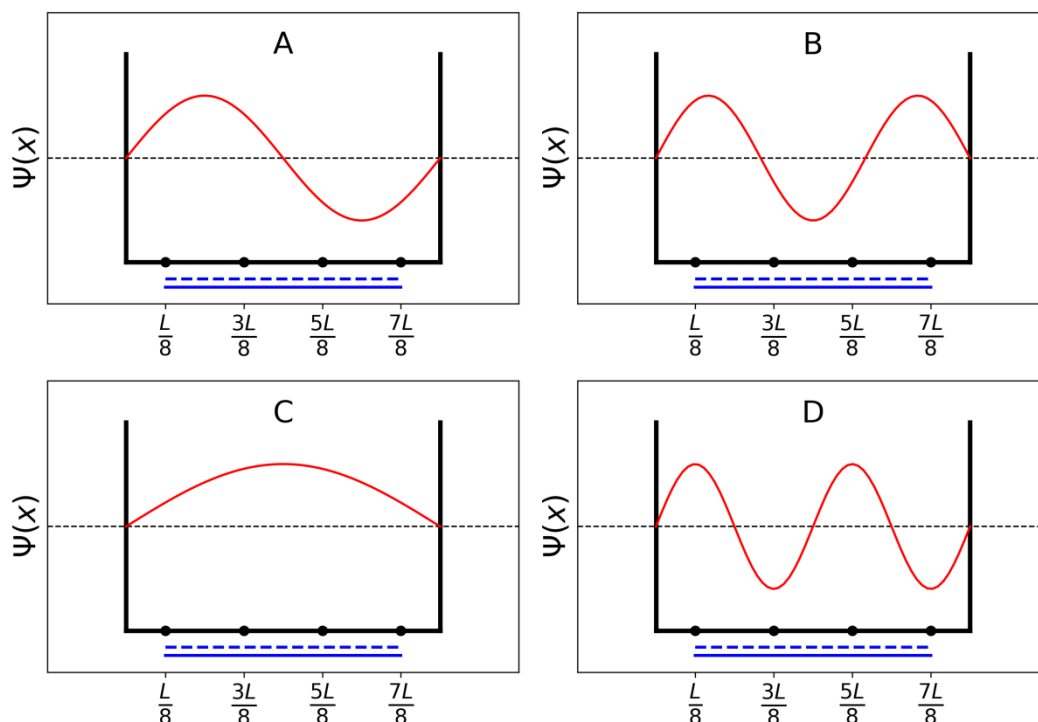
Pro každou hladinu n je vlnová funkce π elektronů:

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

a elektronová hustota π elektronů pro systém s N π elektrony je:

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

V následujícím schématu jsou v **náhodném pořadí** zobrazeny čtyři vlnové funkce π elektronů odpovídající molekulovým orbitalům π systému.



6. **Seřad'te** energie čtyř vlnových funkcí π elektronů (E_A , E_B , E_C and E_D).

< < <

7. **Napište** označení (A, B, C nebo D) orbitalů, které jsou v butadienu obsazeny elektrony.

8. S využitím modelu 3, **uved'te** hodnoty vlnových funkcí π elektronů ψ_n pro obsazené hladiny v pozicích 0, $L/4$ a $L/2$, pro $n = 1$ and $n = 2$, jako funkce L .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

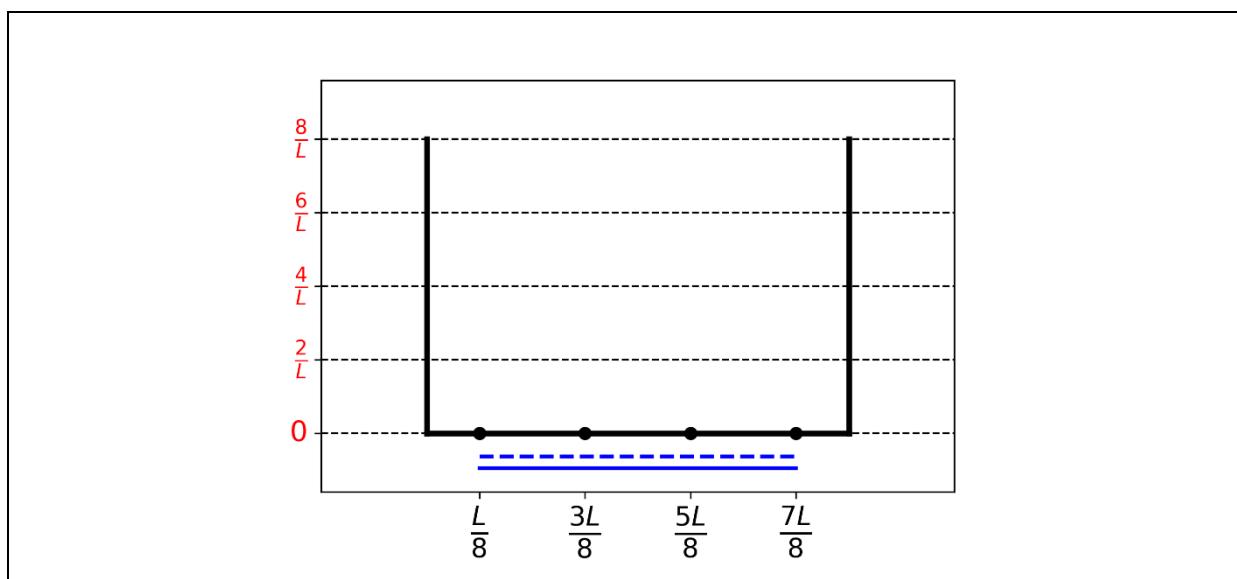
9. S využitím modelu 3 **uved'te** hodnoty elektronové hustoty π elektronů v pozicích 0, $L/4$ a $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nakreslete** elektronovou hustotu π elektronů mezi 0 a L .



11. **Seřad'te** následující CC vazby (B1, B2, ..., B5) podle vzrůstající délky. Použijte symboly = nebo <:

- B1: C1C2 v molekule butadienu
- B2 : C2C3 v molekule butadienu
- B3 : C3C4 v molekule butadienu
- B4 : CC v molekule ethanu
- B5 : CC v molekule ethenu

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Score											

Úloha T2: Výroba vodíku štěpením vody

Data:

Látka	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Molekulový vodík (H₂) může být alternativou k palivům uvolňujícím oxid uhličitý. Proto je hlavní výzvou snížení jeho ceny a dopadu výroby na životní prostředí. V tomto kontextu se štěpení vody jeví jako slibná technologie.

1. **Zapište** vyčíslenou rovnici chemické reakce štěpení kapalně vody tak, že voda má stechiometrický koeficient 1.

2. Pouze pomocí poskytnutých termodynamických dat, **vypočítejte a rozhodněte**, jestli je tato reakce termodynamicky výhodná při 298 K.

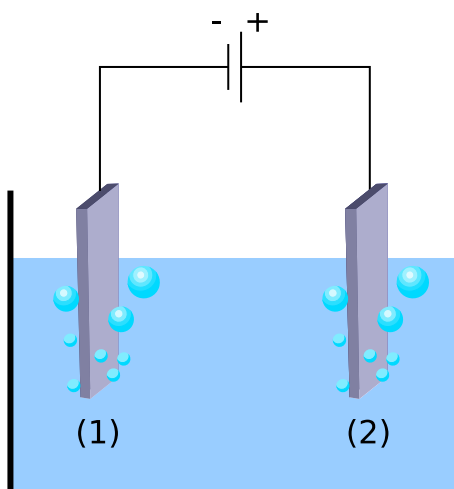
Výpočty:

Je reakce termodynamicky výhodná?

☐ Ano

☐ Ne

Štěpení vody může být provedeno elektrochemicky v kyselé vodní lázni pomocí dvou elektrod s připojeným zdrojem (Obr. 1). Na obou elektrodách vznikají bublinky plynu.



Obrázek 1 – Elektrochemická cela na štěpení vody.

3. **Zapište** vyčíslené elektrochemické poloreakce probíhající na příslušných elektrodách.

Na elektrodě (1):

Na elektrodě (2):

4. Pouze s využitím termodynamických dat (nebo otázky 2) **vypočítejte** teoretické napětí ΔE_{th} štěpení vody při 298 K (všechny reaktanty a produkty jsou v jejich standardních stavech) a **uved'te** numerickou hodnotu na 3 desetinná místa. **Zaškrtněte** správnou podmínku pro vložené napětí mezi elektrodami ΔE_{vloz} tak, aby byl proces termodynamicky výhodný.

Výpočet:

- ☐ $\Delta E_{\text{vloz}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{vloz}} > \Delta E_{\text{th}}$ $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (uved'te výsledek na 3 desetinná místa)
☐ $\Delta E_{\text{vloz}} < \Delta E_{\text{th}}$

Pokud jste nevypočítali ΔE_{th} , v následujících otázkách počítejte s hodnotou 1,200 V.

V praxi je pro štěpení vody potřeba vyšší napětí. Pro Pt katodu závisí minimální napětí potřebné pro štěpení vody ΔE_{min} na typu anody:

Anoda	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Rozdíl mezi $\Delta E_{\min}$ a ΔE_{th} odpovídá ztrátám v zařízení.

5. **Vyjádřete** výkonovou účinnost η_{elec} (zlomek výkonu použitý pro štěpení vody) jako funkci ΔE_{th} a $\Delta E_{\min}$. **Vypočtete** výkonovou účinnost elektrolýzy vody, jestliže jsou použity Pt katoda a Fe_2O_3 anoda. **Uved'te** anodu s nejvyšší účinností.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

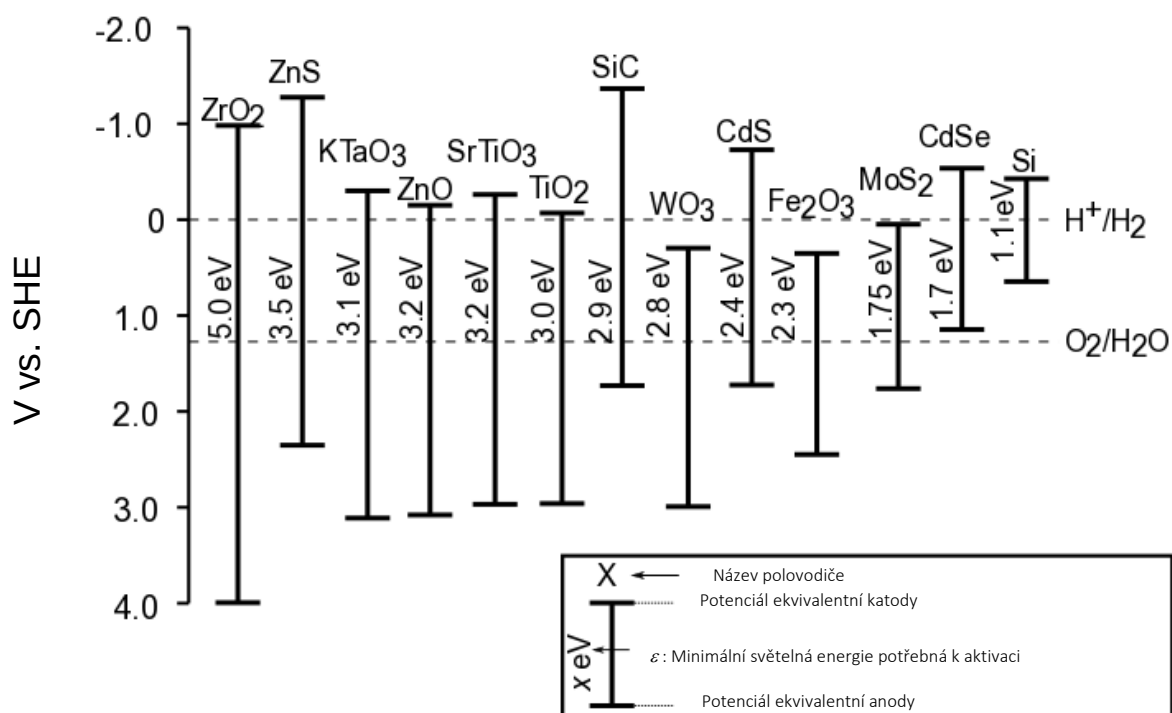
Výkonová účinnost při použití Pt a Fe_2O_3 elektrod:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

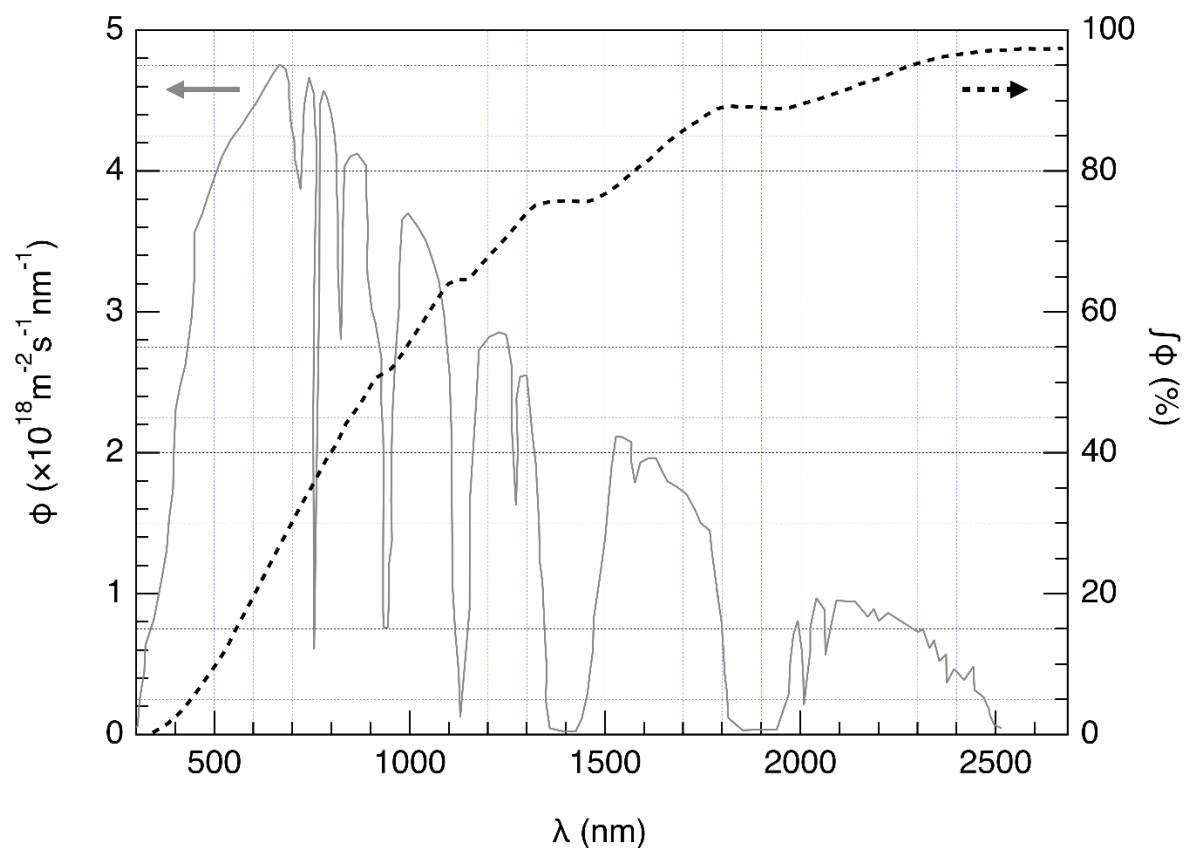
Anoda s nejvyšší účinností:

Pokud jste nevypočítali η_{elec} , v následujících otázkách použijte hodnotu $\eta_{\text{elec}} = 75\%$.

Alternativou k elektrolýze vody je její přímé fotokatalytické štěpení. Při tomto štěpení vody se používají polovodiče aktivované absorpcí světla.



Obrázek 2 – Aktivační podmínky a ekvivalentní elektrodové potenciály různých polovodičů. Čárkované čáry odpovídají oxidačnímu a redukčnímu potenciálu vody. SHE = Standard hydrogen electrode



Obrázek 3 – Levá osa: Spektrální distribuce toku slunečních fotonů ϕ . Tok fotonů je definován jako počet fotonů dopadajících na jednotkovou plochu polovodiče za jednotku času. Pravá osa a čárkovaná křivka: kumulativní tok fotonů (podíl celkového toku fotonů do dané vlnové délky).

6. **Stanovte** podíl celkového toku slunečních fotonů, který dokáže aktivovat následující polovodiče: TiO_2 , CdS , Si . **Uveďte** explicitně rovnice a jednotky použité při výpočtu.

Vysvětlení / výpočet:

	Přibližný podíl
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Aktivace polovodiče vede k modifikaci povrchových potenciálů, důsledkem čehož se polovodič chová jako dvě elektrody o různých potenciálech.

7. S využitím dat z obr. 2, **vyberte** kter(ý)é z následujících polovodičů mohou po aktivaci sloužit jako anoda i katoda pro reakci štěpení vody.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Uved'te** polovodič, u kterého se při využití jako katoda i anoda očekává nejvyšší účinnost pro štěpení vody za předpokladu uvedeného slunečního záření.

Vývoj H₂ a O₂ byl studován po ozáření polovodiče umělým slunečním světlem při $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a p_{atm} . Při plošném výkonu dopadajícího světla $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ a s fotoelektrodou s povrchem $S = 16\text{ mm}^2$, bylo připraveno $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$ za $\Delta t = 1\text{ h}$ reakce.

9. **Vypočítejte** výkonovou účinnost η_{direct} konverze.

Výpočet:

$\eta_{\text{direct}} =$ %

Pokud jste nevypočítali η_{direct} , v následujících otázkách použijte hodnotu $\eta_{\text{direct}} = 10\text{ }\%$.

Dva modely převodu sluneční energie do vodíku mohou být porovnány: přímá (direct) fotokatalýza a nepřímá (indirect) fotoelektrolýza kombinující fotovoltaické panely s elektrolyzérem. Účinnost fotovoltaických panelů na trhu je přibližně $\eta_{\text{panel}} = 20 \%$.

10. **Porovnejte** výkonové účinnosti těchto dvou modelů, η_{direct} a η_{indirect} , využijte Fe_2O_3 a Pt elektrod pro elektrolýzu.

Výpočet:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Score													

Úloha T3: Chlorid stříbrný

Údaje pro 298 K:

$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Konstanta stability komplexu: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Potenciály (proti standardní vodíkové elektrodě):

Standardní potenciál systému $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = +0,80 \text{ V}$

Formální potenciál $\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})$ (v mořské vodě): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})) = +0,75 \text{ V}$

Část A: Citáty z hodiny chemie Louise Josepha gaye Lussaca

Následující citáty z hodiny chemie Louise Josepha gaye Lussaca (francouzský chemik a fyzik, 1778–1850) se týkají některých vlastností chloridu stříbrného.

Citát A: „Nyní budu mluvit o chloridu stříbrném, mléčně bílé pevné látce. Snadno se získá nalitím kyseliny chlorovodíkové do vodného roztoku dusičnanu stříbrného.“

Citát B: „Tato sůl nemá žádnou chuť, protože je nerozpustná.“

Citát C: „Tato sloučenina je zcela nerozpustná v alkoholu, a dokonce i v kyselinách, s výjimkou koncentrované kyseliny chlorovodíkové, která jej snadno rozpouští.“

Citát D: „Na druhou stranu, chlorid stříbrný je velmi dobře rozpustný ve vodném roztoku amoniaku.“

Citát E: „Následně můžeme chlorid stříbrný opět vysrážet přidáním kyseliny, která reaguje s amoniakem.“

Citát F: „Pokud vezmete misku ze stříbra k odpařování slané mořské vody, dostanete znečištěný chlorid sodný smíchaný s mléčně bílou pevnou látkou.“

1. **Citát A:** Zapište vyčíslenou chemickou rovnici přípravy AgCl(s) .

2. **Citát B:** Vypočítejte rozpustnost s pro AgCl(s) ve vodě při 298 K v mol L^{-1} .

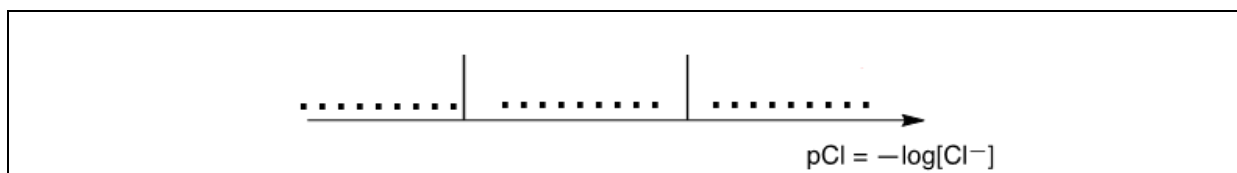
Výpočet:

$s =$

mol L^{-1}

3. **Citát C:** Ve velmi koncentrovaném roztoku chloridových iontů se vytvoří dobře definovaný komplex se stechiometrií 1:2. Na následující kvalitativní ose (s rostoucím $p\text{Cl}$ zleva doprava)

vepište do tří buněk vzorec chemické formy obsahující stříbro, která převládá (nebo existuje, pro pevné látky). Konkrétní číselné hodnoty pCl neuvádějte.



Citát D: Když se k chloridu stříbrnému přidá amoniak, vytvoří se dobře definovaný komplex o stechiometrii n .

4. **Napište** vyčíslenou rovnici odpovídající syntéze komplexu $[Ag(NH_3)_n]^+$ z chloridu stříbrného a **vypočtete** odpovídající rovnovážnou konstantu.

Rovnice:

Výpočet:

$$K =$$

Pokud nejste schopni vypočítat hodnotu rovnovážné konstanty K , v další části úkolu použijte hodnotu $K = 10^{-3}$.

5. K 0,1 mol chloridu stříbrného v 1 litru vody se přidává amoniak, dokud právě nezmizí poslední zrno pevné látky. V tuto chvíli je $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. Neuvažujte vliv naředění amoniakem a **určete** stechiometrii komplexu.

Výpočet:

$$n =$$

6. **Napište** vyčíslenou chemickou rovnici odpovídající **citátu E**.

7. Za předpokladu, že mořská voda je mírně bazická a bohatá na kyslík, který může být redukován za těchto podmínek kovovým stříbrem, **napište** vyčíslenou chemickou rovnici odpovídající tvorbě pevné látky uvedené v **citátu F**. Kyslíku přiřaďte stechiometrický koeficient 1. **Vypočítejte** příslušnou rovnovážnou konstantu při 298 K.

Rovnice:

Výpočet:

$K =$

Část B: Mohrova metoda

Mohrova metoda je založena na kolorimetrické titraci Cl^- pomocí Ag^+ v přítomnosti chromanu draselného (2K^+ , CrO_4^{2-}). K roztoku chloridu sodného o objemu $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ a neznámé koncentraci C_{Cl} jsou přidány tři kapky ($\sim 0,5 \text{ mL}$) roztoku K_2CrO_4 o koncentraci $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Tento roztok se poté titruje dusičnanem stříbrným (Ag^+ , NO_3^-) o koncentraci $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, což okamžitě vede k tvorbě pevné látky **A**. Červená sraženina (pevná látka **B**) se objeví při $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Napište** vyčíslené chemické rovnice obou reakcí, ke kterým dochází během experimentu. **Vypočítejte** odpovídající rovnovážné konstanty.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Identifikujte** pevné látky.

Pevná látka **A**:

Pevná látka **B**:

10. **Vypočítejte** neznámou koncentraci C_{Cl} chloridových iontů v roztoku chloridu sodného.

Výpočet:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Pokud nejste schopni vypočítat hodnotu C_{Cl} , v další části úkolu použijte hodnotu $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

11. **Vypočítejte** minimální objem $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, kdy se začne srážet AgCl(s) .

Výpočet:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Vypočítejte** zbytkovou koncentraci $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ chloridových iontů v okamžiku, kdy se začne srážet chroman stříbrný. Porovnáním dvou hodnot **zduvodněte**, proč je CrO_4^{2-} vhodným indikátorem koncového bodu titrace.

Výpočet:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} je vhodným indikátorem konce titrace, protože (porovnání dvou hodnot):

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Score									

Úloha T4: Od střelného prachu po objev jódu

V 19. století se francouzský podnikatel B. Courtois specializoval na výrobu dusičnanu **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), používaného při výrobě střelného prachu. Dusičnan A, původně dovážený z Asie, byl později vyroben z dusičnanu B ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) pomocí výměnné reakce se sloučeninou C, získanou z vodních řas.

1. **Napište** vzorce dusičnanů A a B s vědomím, že se jedná o bezvodé soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin ($\mathbf{M_A}$ a $\mathbf{M_B}$). Jeden z dusičnanů obsahuje ne více než 1 hm. % nekovových nečistot, zatímco druhý obsahuje 9 ± 3 hm. % nečistot. Obsah kovů $\mathbf{M_A}$ a $\mathbf{M_B}$ ve vzorcích je 38,4 hm. % a 22,4 hm. %, v tomto pořadí. **Podpořte** svou odpověď výpočty.

A:

a B:

K získání látky **A** bylo 262,2 g pevné sloučeniny **C** přidáno k roztoku obsahujícímu 442,8 g látky **B**. Látka **B** je v nadbytku. Při reakci vzniklo 190,0 g bílé sraženiny látky **D**, která byla odfiltrována. Filtrát byl odpařen a získaná pevná směs **E** byla zahřívána, dokud nebyla hmotnost vzorku (obsahující pouze dusitany, NO_2^-) konstantní. Jediným plynným produktem byl kyslík: 60,48 L při 0 °C při 1 atm (kyslík lze považovat za ideální plyn).

2. **Vypočítejte** složení (v hm. %) směsi **E** s tím, že obsahuje pouze sloučeniny **A** a **B** a žádné další nečistoty, a že látka **C** byla odebrána v čistém bezvodém stavu.

w hm.% pro **A**:

a pro **B**:

3. **Určete** vzorce sloučenin **C** a **D** a **napište** vyčíslenou rovnici reakce mezi látkami **B** a **C**.

C:

a **D:**

Reakce mezi **B** a **C**:

V roce 1811 Courtois při práci s popelem z řas pozoroval, že měděné nádoby byly opotřebovány rychleji než obvykle. Když studoval tento jev, jeho kočka se nenápadně vplížila do laboratoře, mňoukla a vylila

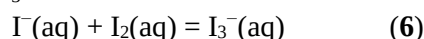
roztok koncentrované kyseliny sírové na popel ze suchých řas: z nádoby okamžitě vyšly fialové páry (**1**, kyselina sírová je oxidační činidlo): právě byl objeven jód (I_2)! Tento jód byl onou příčinou koroze mědi (**2**). Vzhledem k léčebným aplikacím jódu zavedl Courtois novou výrobu jódu, založenou na reakci řas s chlorem (**3**).

V současné době se jód připravuje ze sady reakčních složek (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) nebo (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Napište** vyčíslené rovnice reakcí **1–5**.

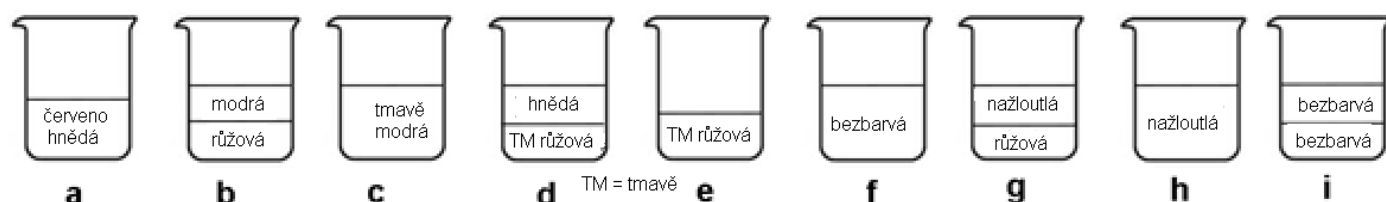
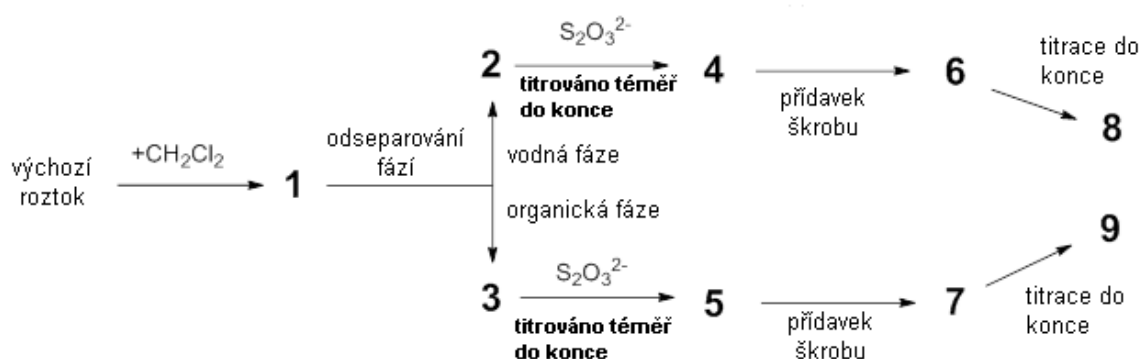
1
2
3
4
5

Rozpustnost jódu ve vodě je velmi nízká, ale významně vzroste, pokud jsou přidány jodidové ionty. Společně tvoří trijodidové ionty, I_3^- :



Rovnováhu (6) lze studovat extrakcí I_2 dichlormethanem. Ve skutečnosti se ionty I^- a I_3^- nerozpouštějí v organických rozpouštědlech, ale I_2 ano. Po extrakci je pak jeho koncentrace v dichlormethanu 15krát vyšší než ve vodě.

Byl proveden následující experiment. K přípravě výchozího roztoku bylo několik krystalků pevného jódu rozpuštěno v 50,0 ml vodného roztoku jodidu draselného (0,1112 g). Poté bylo přidáno 50,0 ml dichlormethanu a směs byla intenzivně protřepávána až do dosažení rovnováhy. Po oddělení fází byla každá fáze titrována 16,20 ml (organická fáze) a 8,00 ml (vodná fáze) standardního vodného roztoku pentahydrátu thiosíranu sodného (14,9080 g v 1,000 L roztoku) za přítomnosti škrobu. Proces je schematicky znázorněn níže:



5. **Přiřadte** obrázky kádinek (a – i) jednotlivým stavům ve schématu (1 – 9).

Stav ve schématu	Obrázek kádinky
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Napište** vyčíslené rovnice pro dvě možné chemické reakce ve vodné fázi během titrace zahrnující formy jódu a thiosíran sodný

7. **Vypočítejte** hmotnost jódu použitého k přípravě výchozího roztoku.

$m(\text{I}_2) =$

g

8. **Vypočítejte** rovnovážnou konstantu K° pro rovnováhu (6).

$$K^\circ =$$

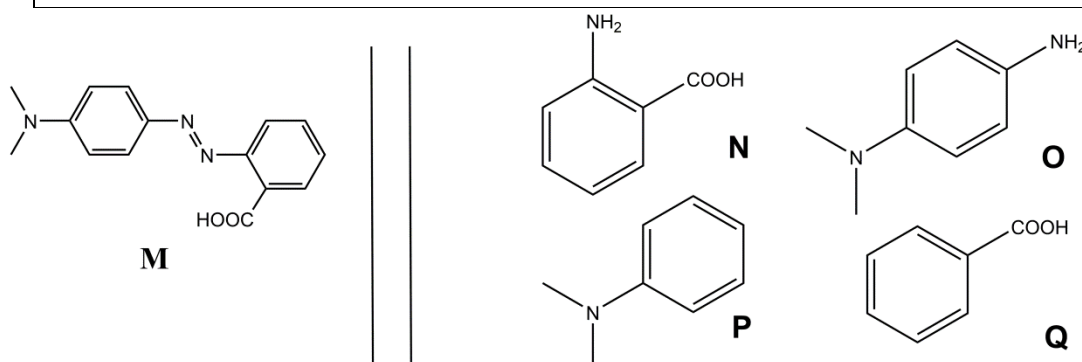
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Score													

Úloha T5: Komplexy Azobenzen – β -cyclodextrin pro přípravu nanostrojů

Nanostrojky jsou molekulární systémy, které umožňují transformaci zdrojů energie na tzv. nano-pohyb, využívaný např. při cíleném dávkování léčiva. Četné nanostrojky využívají izomerizaci azosloučenin ($R-N=N-R'$) po jejich ozáření.

1. **Nakreslete** stereoisomery azobenzenu ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) and **vyznačte** čáru spojující dva nejvzdálenější atomy uhlíku. **Porovnejte** tyto vzdálenosti u obou forem (d_{trans} a d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Porovnání:	d_{trans} d_{cis}



Obrázek 1 – Možné reaktanty pro syntézu M.

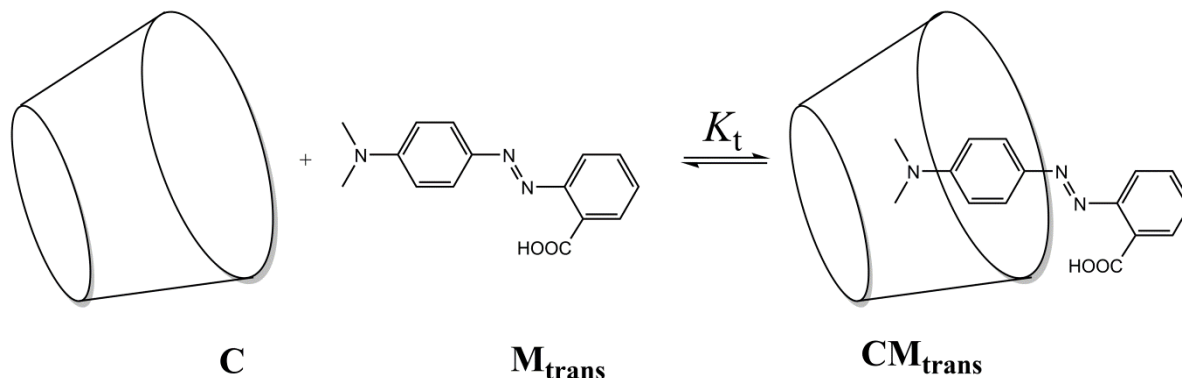
2. M lze syntetizovat ve dvou krocích z jednoduchých reaktantů (obr. 1). **Vyberte** mezi navrhanými reaktanty (N až Q) ty, které mohou poskytnout M s velmi vysokou regioselektivitou. Jako činidlo pro první krok syntézy se používá dusitan sodný ($NaNO_2$) ve studeném vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové.

Reaktanty:

a

Stanovení asociační konstanty K_t

β -cyclodextrin (**C**, obr. 2) je cyklický heptamer glukózy, který může tvořit inkluzní komplexy s azosloučeninami. V úkolech 3 až 6 určíme pomocí spektroskopie asociační konstantu K_t , odpovídající vytvoření inkluzního komplexu CM_{trans} , jak je znázorněno na obr. 2.



Obrázek 2 – Vznik inkluzního komplexu CM_{trans} .

Několik roztoků se připraví smícháním **C** a M_{trans} v různých poměrech pro dosažení počátečních koncentrací $[\text{C}]_0$ a $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Zatímco $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ je pro všechny roztoky identická, $[\text{C}]_0$ se liší. Při pevně zvolené vlnové délce sledujeme vývoj rozdílu v absorbanci ΔA mezi absorbancí každého roztoku a čistého roztoku M_{trans} . Zaznamenali jsme molární absorpční koeficienty CM_{trans} a M_{trans} , $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ a $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, v tomto pořadí. L je délka dráhy paprsku vzorkem. Absorbance **C** (ϵ_{C}) je zanedbatelná.

3. **Dokažte**, že $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ a **vyjádřete** α s využitím známých konstant (konstanty).

Důkaz:

$$\alpha =$$

4. **Dokažte**, že pokud je C ve velkém nadbytku vzhledem k M_{trans} (tj. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), může být koncentrace C považována za konstantní, tj. $[C] \simeq [C]_0$.

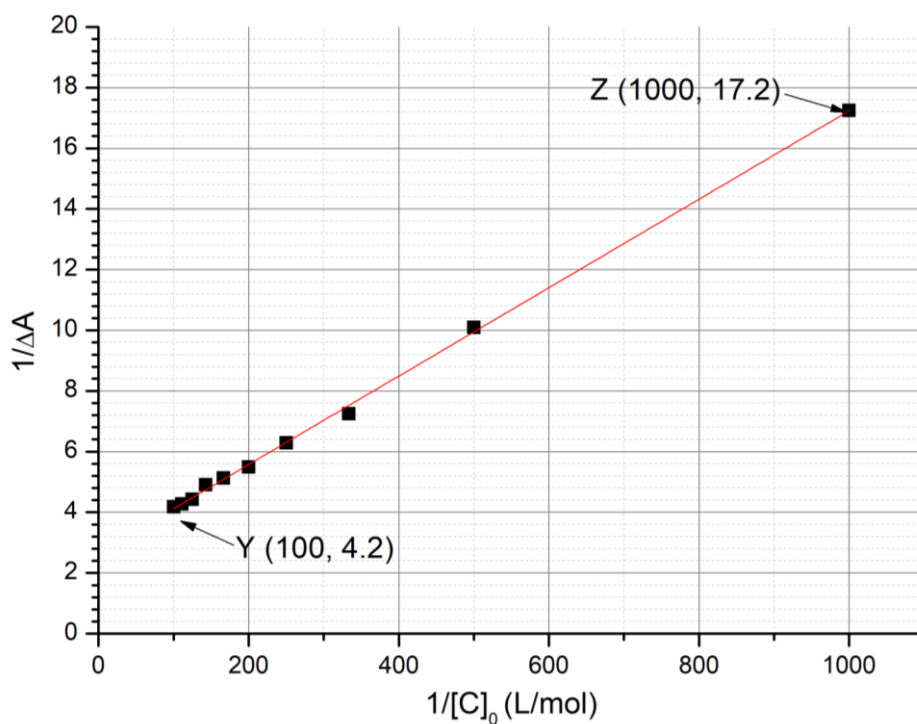
Důkaz:

5. **Dokažte**, že pokud je C ve velkém nadbytku vzhledem k M_{trans} (tj. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), pak $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ a **vyjádřete** β s využitím známých konstant (konstanty) a počátečních koncentrací (koncentrace).

Důkaz:

$$\beta =$$

6. **Stanovte** K_t pomocí následující experimentální křivky (Obr. 3).



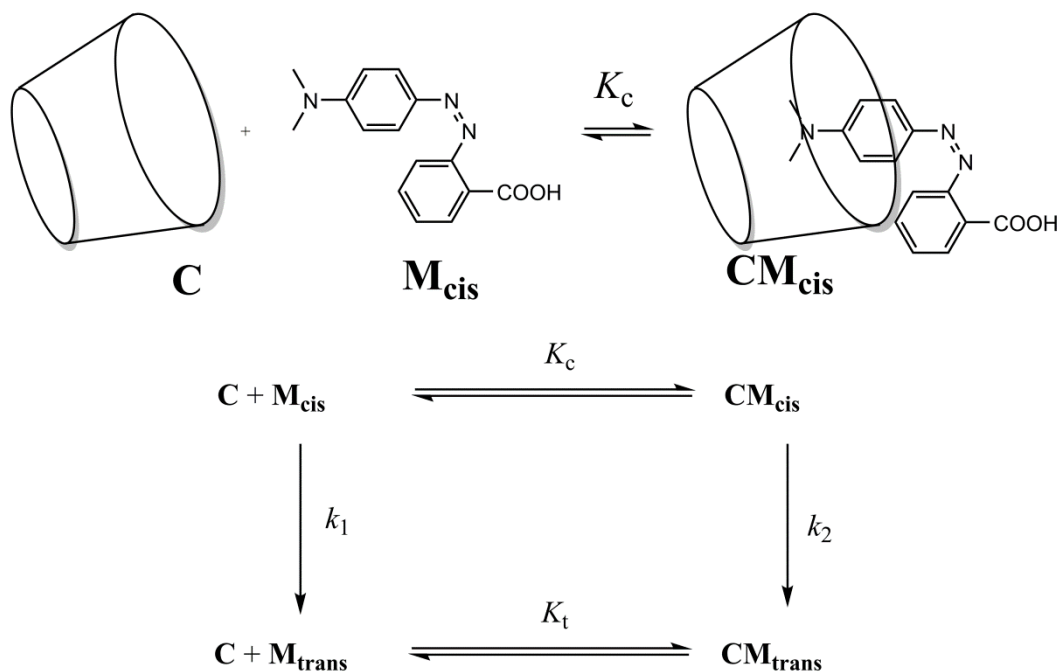
Obrázek 3 – Závislost $1/\Delta A$ jako funkce $1/[C]_0$.

Výpočty:

$$K_t =$$

Stanovení asociační konstanty K_c

V úkolech 7 až 9 určíme kinetickými studiemi asociační konstantu K_c odpovídající vytvoření inkluzního komplexu s M_{cis} , CM_{cis} . Vzorek obsahující pouze M_{trans} je ozářen, čímž se získá známé množství M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (volný nebo uvnitř inkluzního komplexu) pak tepelně izomerizuje na M_{trans} . V nepřítomnosti **C** izomerizace probíhá podle kinetiky prvního řádu s rychlostní konstantou k_1 . Všechny rovnovážné komplexace jsou rychlejší než izomerizační procesy. Kinetické schéma odpovídající tomuto experimentu je na obr. 4.



Obrázek 4 – Kinetické schéma izomerizace M_{cis} v přítomnosti **C**.

Rychlost úbytku r pro celkové množství M_{cis} (volný a vázaný) je definována jako

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

Experimentálně zjištěno, r odpovídá kinetice prvního řádu se zdánlivou rychlostní konstantou k_{obs} :

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

7. **Dokažte**, že $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$ a **vyjádřete** γ a δ s využitím známých konstant (konstanty).

Důkaz:

$$\gamma =$$

a

$$\delta =$$

8. **Zvolte**, za kterých podmínek (podmínky) může být poločas rozpadu $t_{1/2}$ odpovídající k_{obs} vyjádřen jako:

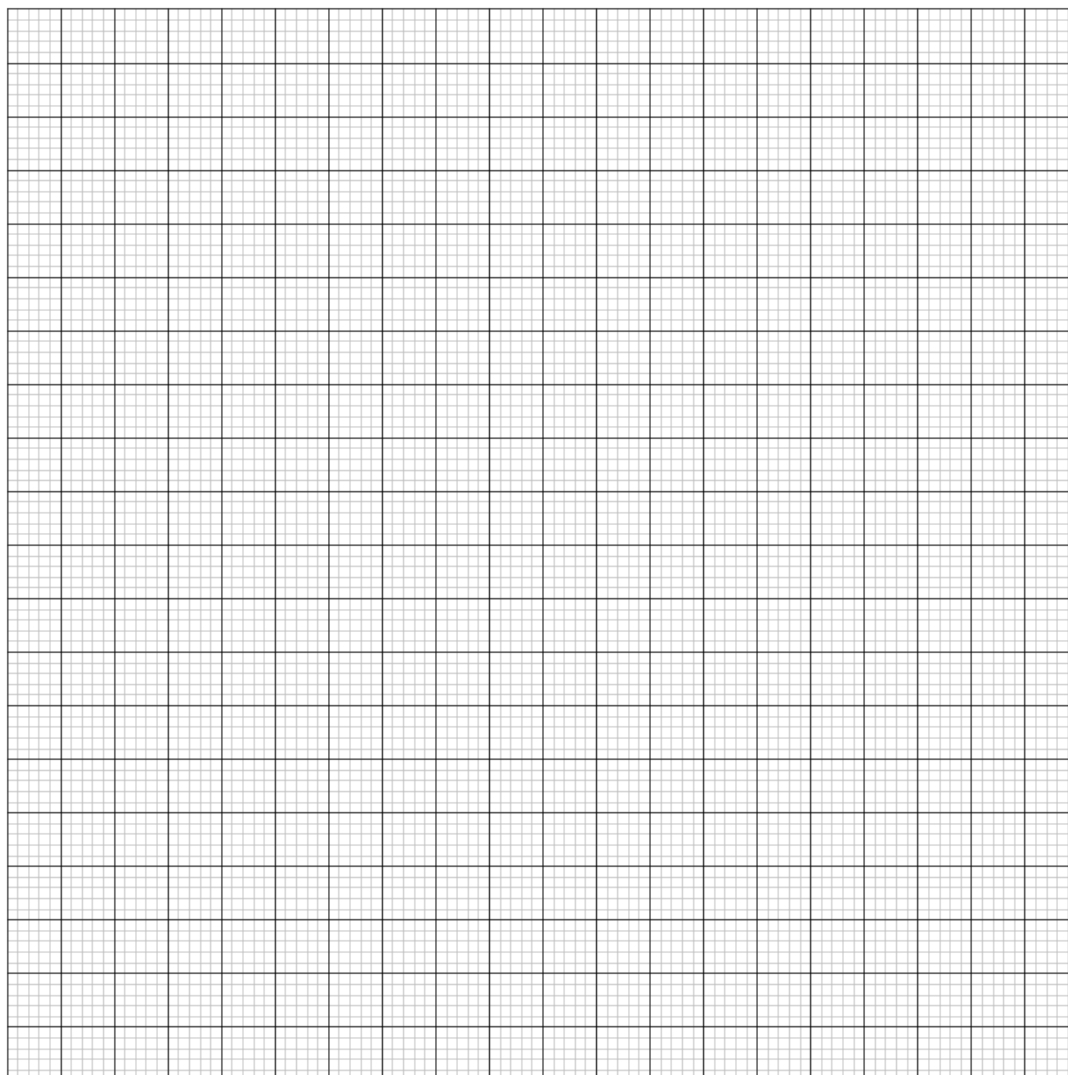
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\mathbf{C}]_0) \text{ pokud } [\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0. \text{ Matematicky } \underline{\text{zdůvodněte}} \text{ vaši odpověď.}$$

- ☐ Velmi pomalá izomerizace $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ uvnitř cyklodextrínu
- ☐ Velmi pomalá izomerizace volného $\mathbf{M}_{\text{cis}}$
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ je velmi stabilní
- ☐ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ je velmi stabilní

Zdůvodnění:

9. Za předpokladu, že je splněna podmínka(y) z úkolu 8, **určete** K_c pomocí lineární regrese pomocí níže uvedených údajů. Můžete použít kalkulačku nebo graf.

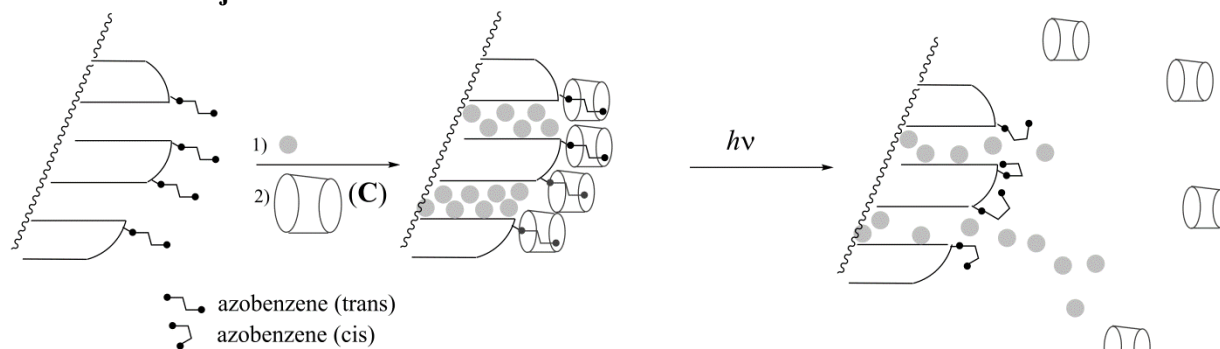
$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Rovnice lineární regrese:

$$K_c =$$

Tvorba nanostrojků



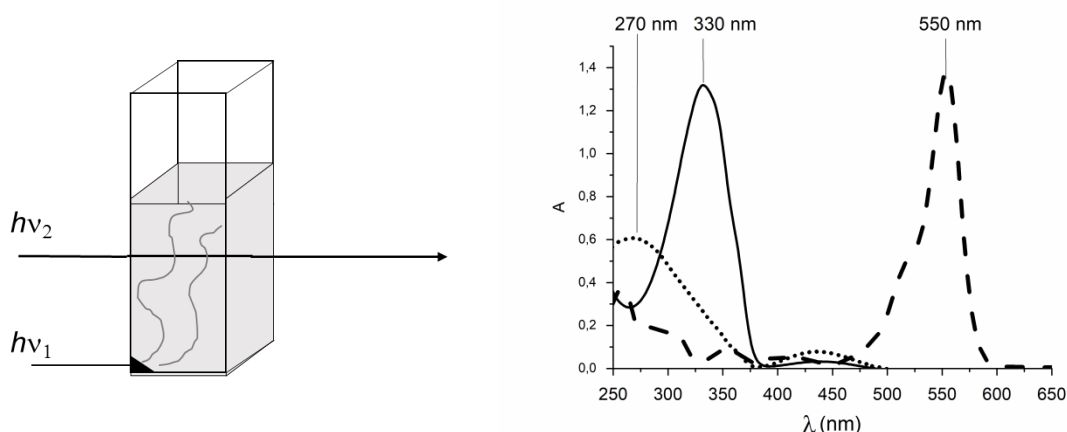
Obrázek 5 – Štěpení inkluzního komplexu azobenzen–cyclodextrin indukovaného izomerizací vyvolanou zářením, což umožňuje uvolnění barviva (šedá kolečka).

Další azobenzenová sloučenina (pro kterou $K_c \ll K_t$), původně v *trans* formě, se kovalentně roubuje na oxid křemičitý (obr. 5). Póry oxidu křemičitého jsou naplněny barvivem (rhodamin B, šedá kolečka na obr. 5). Po přidání C se vytvoří inkluzní komplex, který blokuje póry a zabraňuje uvolňování barviva.

Vyberte nejvhodnější podmínku (pouze jednu) tak, že póry jsou zpočátku blokovány v přítomnosti C a barvivo může být uvolněno po ozáření.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ a $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ a $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Tento prášek (azobenzen-oxid křemičitý) naplněný barvivem je umístěn do rohu kyvety (obr. 6) tak, že se prášek nemůže pohybovat v roztoku. Prášek je ozářen vlnovou délkou λ_1 , aby se spustilo uvolňování barviva z pórů (obr. 5). Pro sledování tohoto uvolňování pomocí absorpční spektroskopie měříme absorbanci roztoku na vlnové délce λ_2 .



Obrázek 6 – Vlevo: experimentální uspořádání použité pro sledování uvolňování barviva; Vpravo: Absorpční spektra *trans*-azobenzenu (plná čára), *cis*-azobenzenu (tečkovaná čára) and rhodaminu B (čárkovaná čára).

10. **Určete** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

11. **Určete** λ_2 .

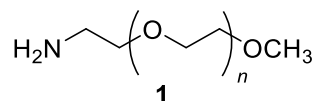
$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6 8%	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Score										

Úloha T6: Charakterizace blokového kopolymery

Blokové kopolymery vzniklé spojením různých polymerů (bloků) mají unikátní vlastnosti, např. samoskladnost. Tato úloha je věnována syntéze a charakterizaci takové makromolekuly.

Studium prvního bloku

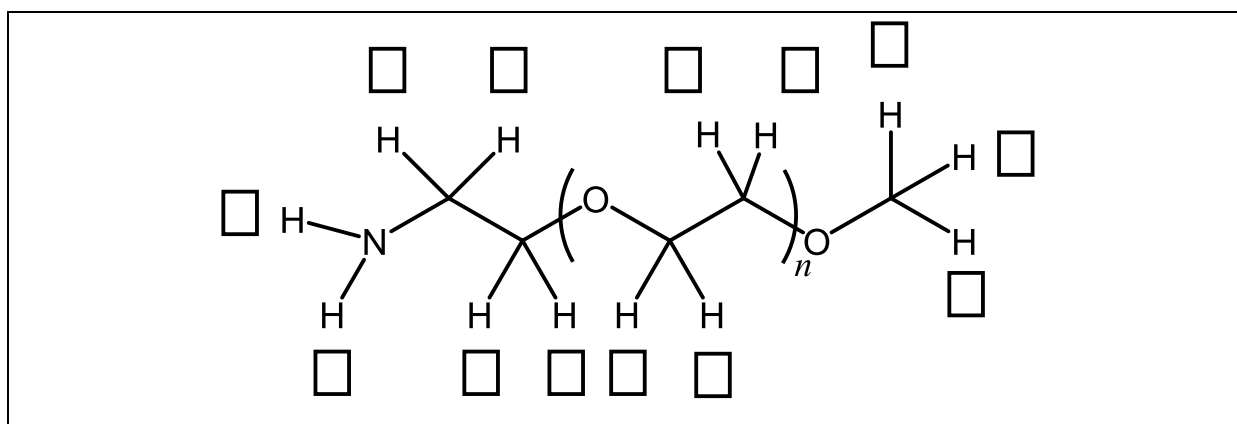


V této části studujeme homopolymer **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethylenglykol) rozpustný ve vodě. ^1H NMR spektrum látky **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) obsahuje následující signály:

Index	δ (ppm)	Plocha píku
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabulka 1, *v D_2O signál při 2.7 ppm vymizí.

1. Protonům **přiřad'te** ^1H NMR signály (**a**, **b**, **c**, **d**) z Tab. 1.



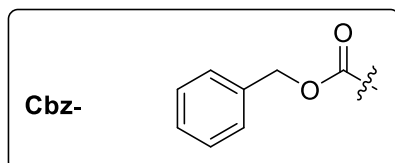
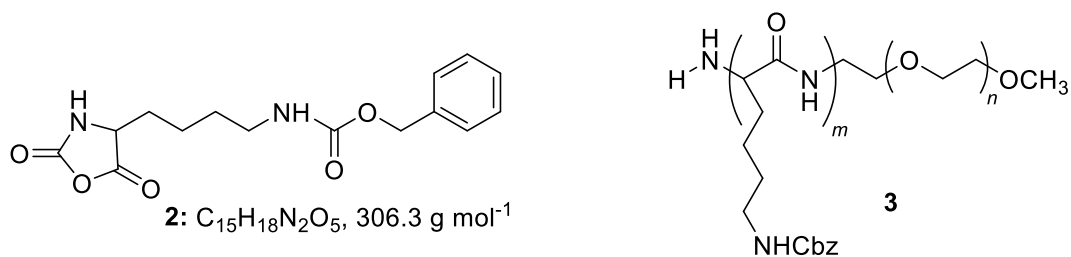
2. **Vyjádřete** střední hodnotu polymeračního stupně n jako funkci plochy $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ NMR píku opakující se jednotky a plochy A_{OCH_3} NMR píku koncového methylu. **Vypočítejte** n .

$$n =$$

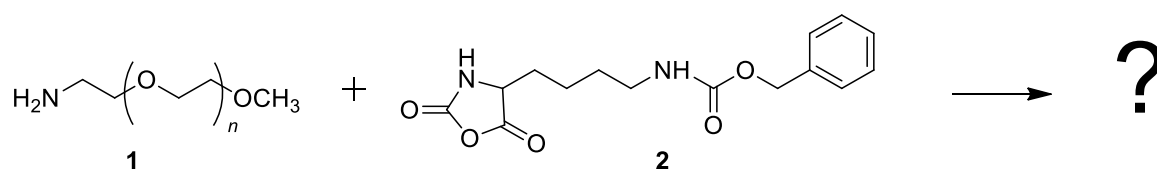
Pokud jste nevypočítali n , počítejte dál s hodnotou $n = 100$.

Studium dvojblokového kopolymeru

Dvojblokový kopolymer **3** se syntetizuje reakcí látek **1** a **2** (ϵ -(benzyloxykarbonyl)-lysine-*N*-karboxyanhydrid).

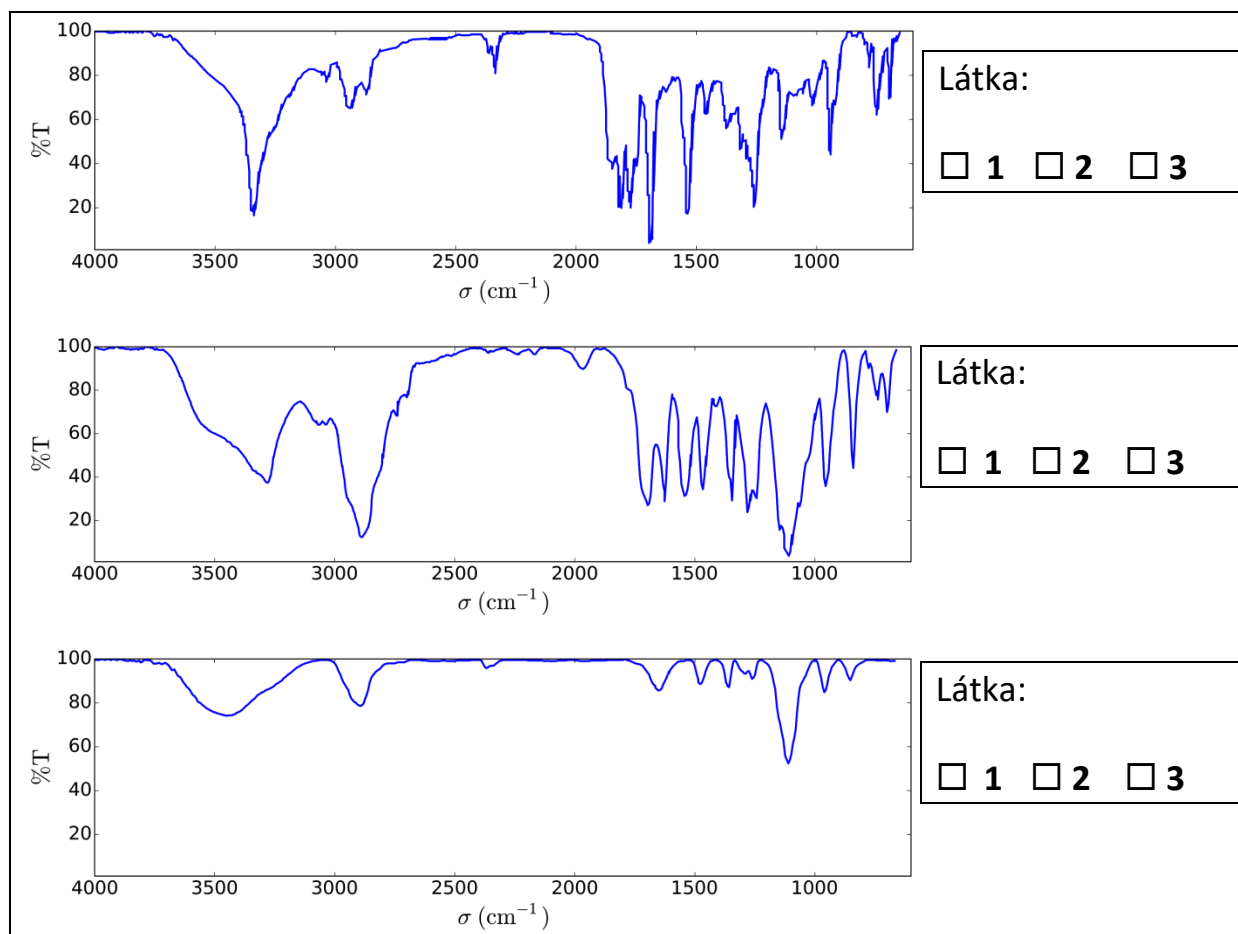


3. **Nakreslete** vzorec reakčního intermediátu, který vzniká v prvním kroku adice látky **1** na **2**. V druhém kroku mechanismu vzniká molekula plynu **G**. **Nakreslete** jeho strukturní vzorec.

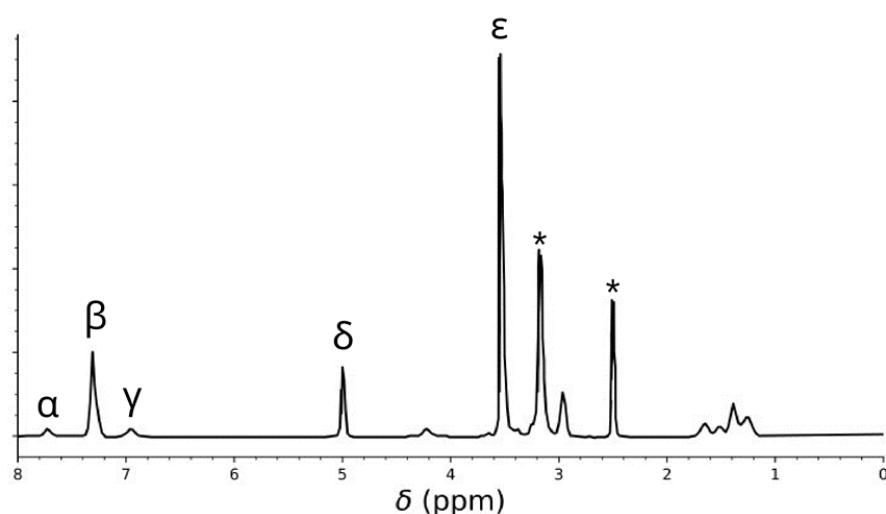


G:

4. Přiřaďte následující infračervená (IR) spektra, **přiřaďte** sloučeninám **1**, **2** a **3**.



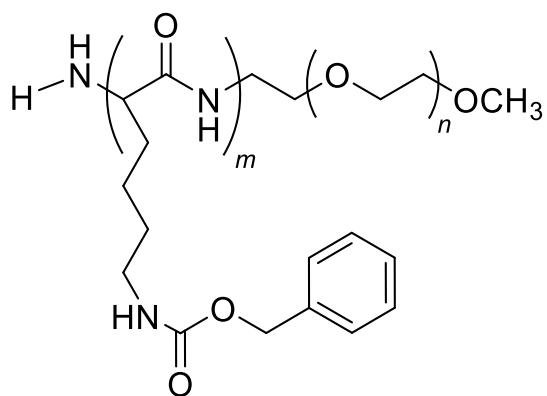
5. ^1H NMR spektrum kopolymeru **3** (v $\text{DMSO-}d_6$, při 60°C , 500 MHz) uvádí Obr. 1. S využitím některých nebo všech NMR signálů, jejichž plochy uvádí Tab. 2, **vypočítejte** číselně střední molekulovou hmotnost M_n ; použijte hodnotu n z otázky 2. **Zakroužkujte** skupinu/skupiny atomů použitých pro výpočet a **označte** je příslušnými symboly (α , β ...).



Tabulka 2

Pík	Plocha
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

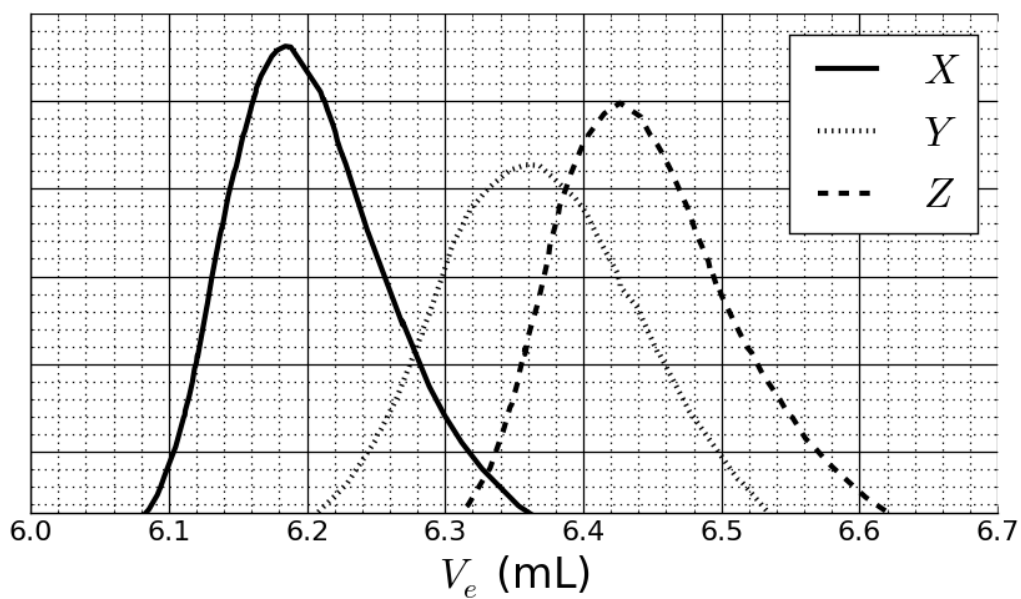
Obrázek 1 – signály označené * odpovídají rozpouštědлу a vodě.



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Výsledek uveďte na dvě desetinná místa.

Reakce **1** s **2** poskytuje kopolymery **3a** po 20 h, **3b** po 25 h a **3c** po 30 h při 40 °C. Výsledky size-exclusion chromatografie (SEC) uvádí Obr. 2.



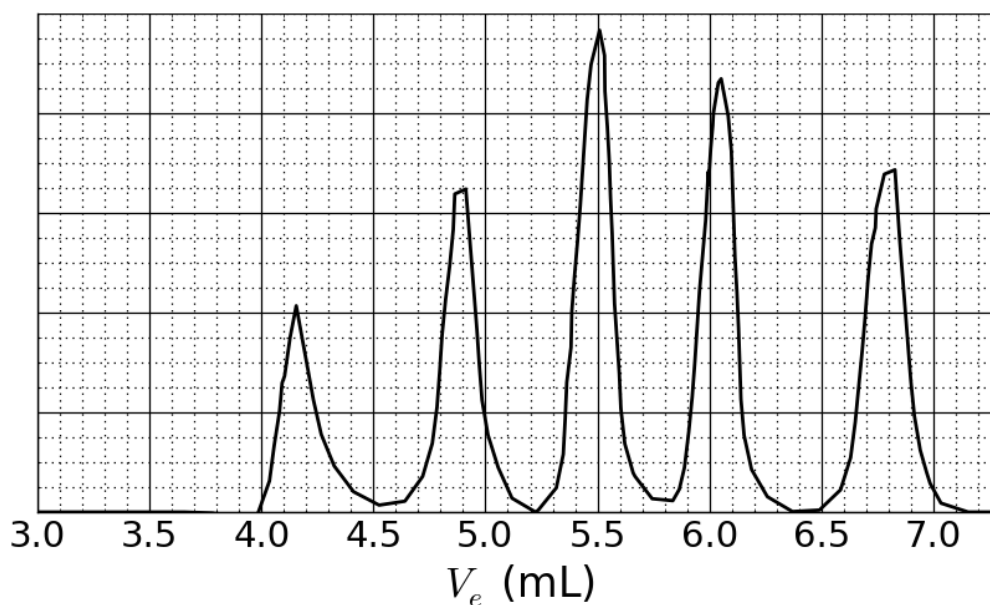
Obrázek 2 – SEC chromatogramy **3a**, **3b** a **3c** jako funkce elučního objemu V_e .

6. **Přiřaďte** signály z Obr. 2 kopolymérům **3a**, **3b** a **3c**.

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

Kalibrace chromatogramu byla provedena pomocí směsi standardních polymerů známých molárních hmotností (3, 30, 130, 700 a 7000 kg mol⁻¹) (Obr. 3).

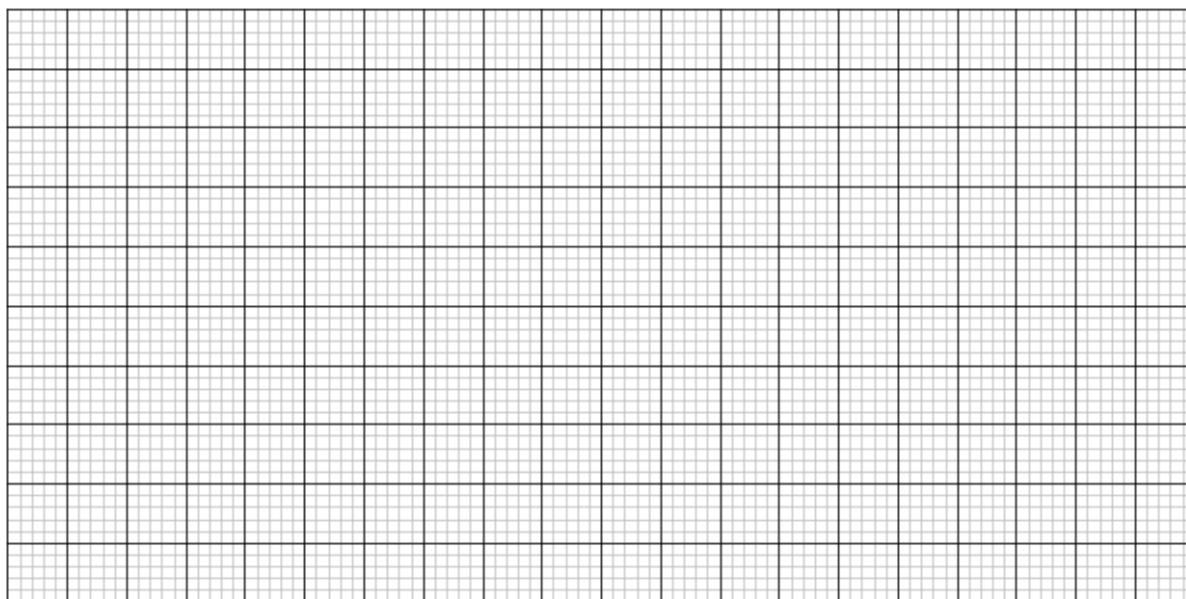
Logaritmus molární hmotnosti je lineární funkcí elučního objemu V_e .



Obrázek 3 – SEC chromatogram směsi standardů.

7. S pomocí SEC křivek na Obr. 2 a 3 **určete** V_e polymeru, který odpovídá křivce X a **použijte** ho k odhadu stupně polymerace m druhého bloku. **Uved'te** postup výpočtu; pro první část výpočtu můžete použít kalkulačku nebo nakreslit graf.

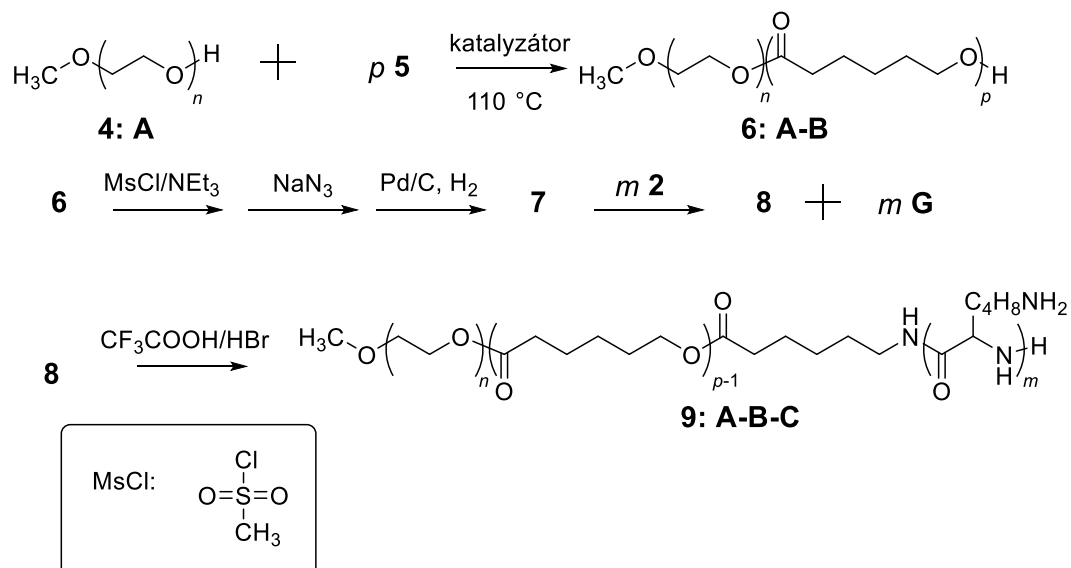
$V_e =$ mL



$$m =$$

Syntéza trojblokového kopolymeru

Pro biologické aplikace včetně tvorby micel se trojblokový kopolymer **9** syntetizuje zavedením středního bloku **B** s využitím monomeru **5**.



8. **Nakreslete** struktury **5**, **7** a **8**.

5 (žádné další produkty kromě **6:A-B** nevznikají)

7 (v posledním kroku vzniká plyn)

8

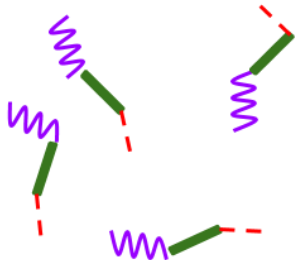
9. Amfifilní blokový kopolymer jako je **9: A-B-C**, může být použit pro medicínální aplikace, neboť ve vodě ($\text{pH} = 7$) samoskladně vytváří micely, které mohou nést léčivo. **Přiřadte** každému bloku vlastnost. **Nakreslete** schematicky micely tvořené 4 polymerními řetězci.

A:	☐ hydrofobní	☐ hydrofilní
B:	☐ hydrofobní	☐ hydrofilní
C:	☐ hydrofobní	☐ hydrofilní

A 

B 

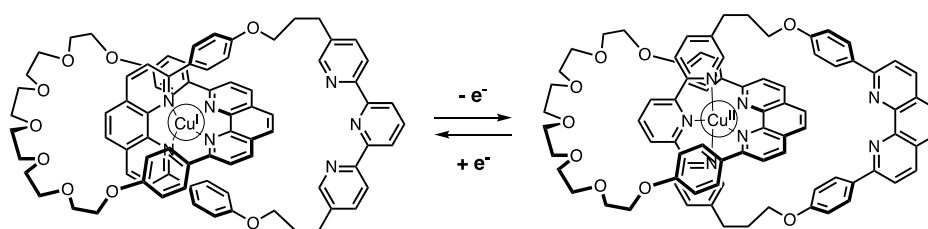
C 


⇌

Úloha T7: Prstencový pohyb v [2]katenanu

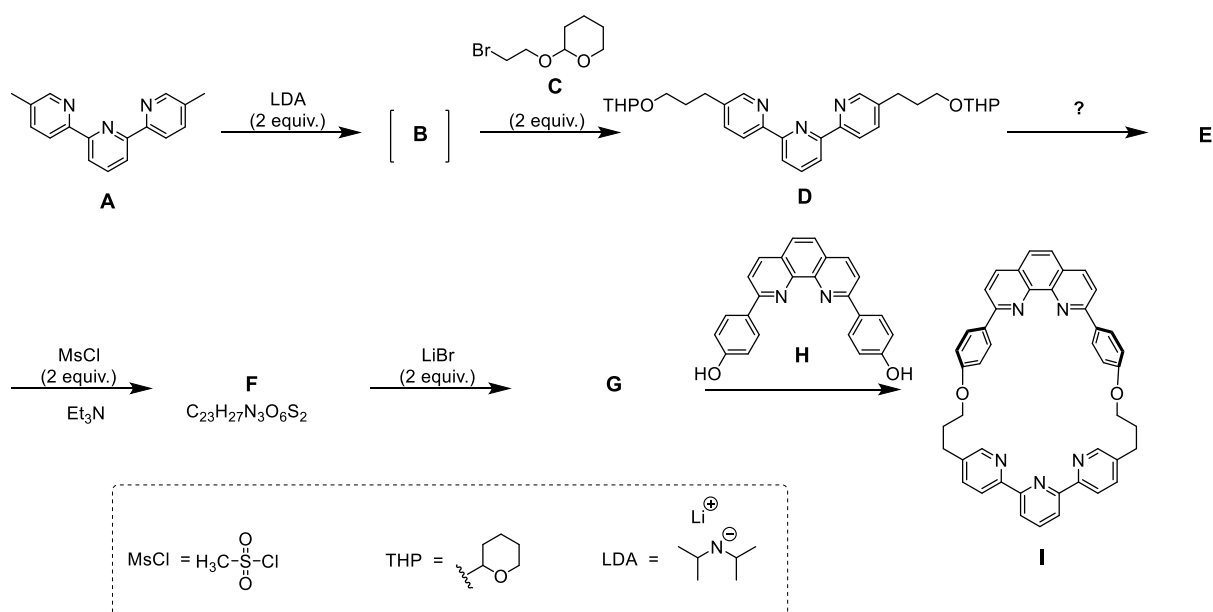
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Score												

V roce 2016 byla nobelovka udělena J.-P. Sauvagovi, Siru J. F. Stoddartovi a B. L. Feringovi "za design a syntézu molekulových strojů". Příkladem je [2]katenan složený ze dvou prstenců. V tomto systému jeden makrocyklus obsahuje jeden fenantrolin (bidentátní) a druhý obsahuje dva ligandy: fenantrolin a terpyridin (tridentátní). Ion mědi je koordinován jedním ligandem z každého makrocyklu. V závislosti na oxidačním stavu mědi (+I nebo +II) jsou možné dvě konfigurace (Obr. 1).



Obrázek 1 – Multi-stabilita prstence v [2]katenanu.

Syntéza makrocyklu je následující:



1. **Nakreslete** strukturu **B**.

B

2. **Nakreslete** struktury **E**, **F** a **G**.

E

F

G

3. Z následujících reakčních podmínek **vyberte** ty, které povedou k přeměně **D** na **E**.

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

4. V rámci syntézy je MsCl použit k zavedení:

- ☐ odstupující skupiny
- ☐ chránicí skupiny
- ☐ deaktivující skupiny
- ☐ dirigující skupiny

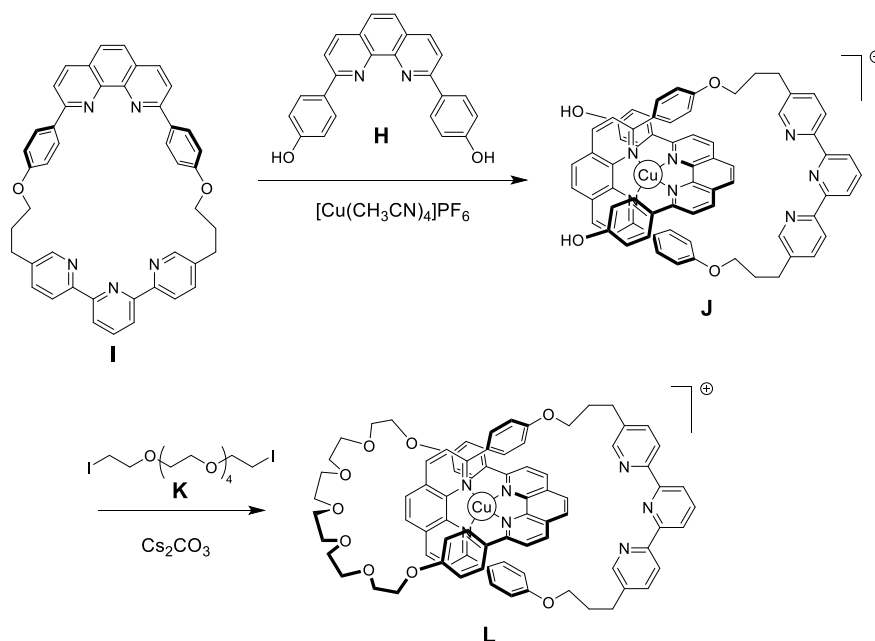
5. **G** se získá reakcí **F** a LiBr v acetonu. Tato reakce je:

- ☐ elektrofilní aromatická substituce
- ☐ nukleofilní aromatická substituce
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Nakreslete** tranzitní stav (aktivovaný komplex) rychlost určujícího kroku reakce **F** → **G** s vyznačením 3D geometrie. Znázorněte pouze jedno reakční centrum. Hlavní uhlíkatý řetězec uveďte jako R.

Tranzitní stav:

Syntéza [2]katenanu **L** využívá templátový efekt komplexu s iontem mědi:



7. **Napište** úplnou elektronovou konfiguraci Cu(0) v základním stavu. **Napište** oxidační stav Cu v komplexu **J** a **zapište** elektronovou konfiguraci Cu ve volném iontu odpovídajícím **J**.

Elektronová konfigurace Cu(0):

Oxidační stav Cu v **J**:

Elektronová konfigurace Cu v **J**:

8. **Vyberte** geometrii okolí iontu mědi v **L**. Za předpokladu ideální geometrie ligandů v okolí centrálního atomu **nakreslete** diagram štěpení d-orbitalů krystalovým polem. Diagram **obsad'te** elektrony. **Uved'te** hodnotu spinu (*S*) tohoto komplexu.

Geometrie okolí Cu v **L** je:

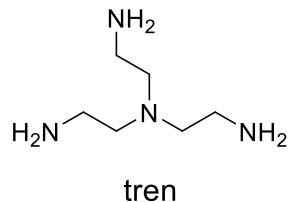
- ☐ oktaedrická
☐ tetraedrická
☐ čtvercově-planární
☐ trigonálně-pyramidální

Diagram štěpení a obsazení d-orbitalů:

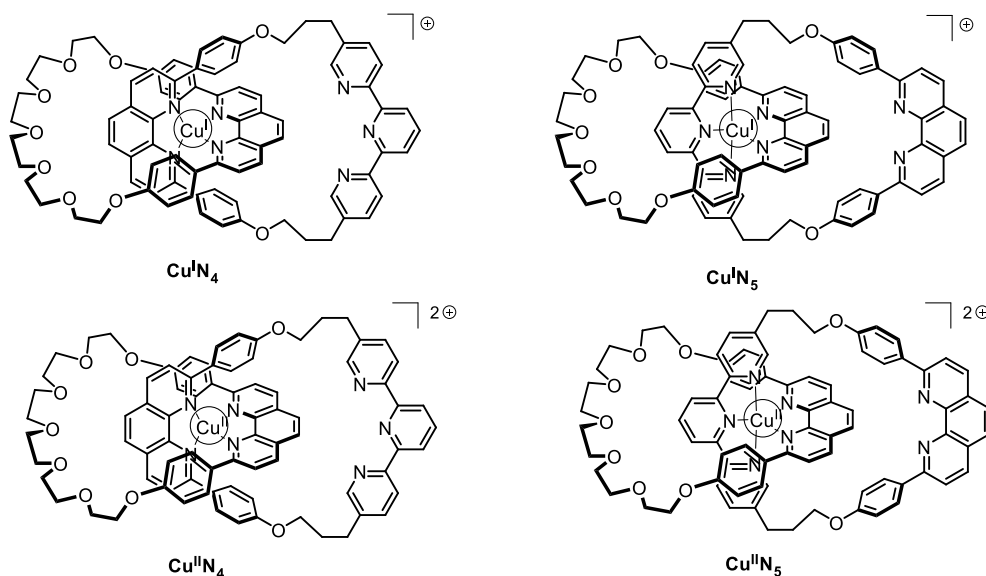
S =

9. Z následujících sloučenin vyberte tu/ty, které dokážou vyvázat Cu ion z **L** za vzniku volného [2]katenanu:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



Ve [2]katenanu **L** může být centrální atom ve dvou oxidačních stavech (+I) nebo (+II), každý z nich má jiné koordinační okolí (tetra- resp. penta-koordinovaný).



Stabilita Cu(I) komplexů může být vyvozena porovnáním jejich elektronových konfigurací vzhledem ke konfiguraci vzácného plynu.

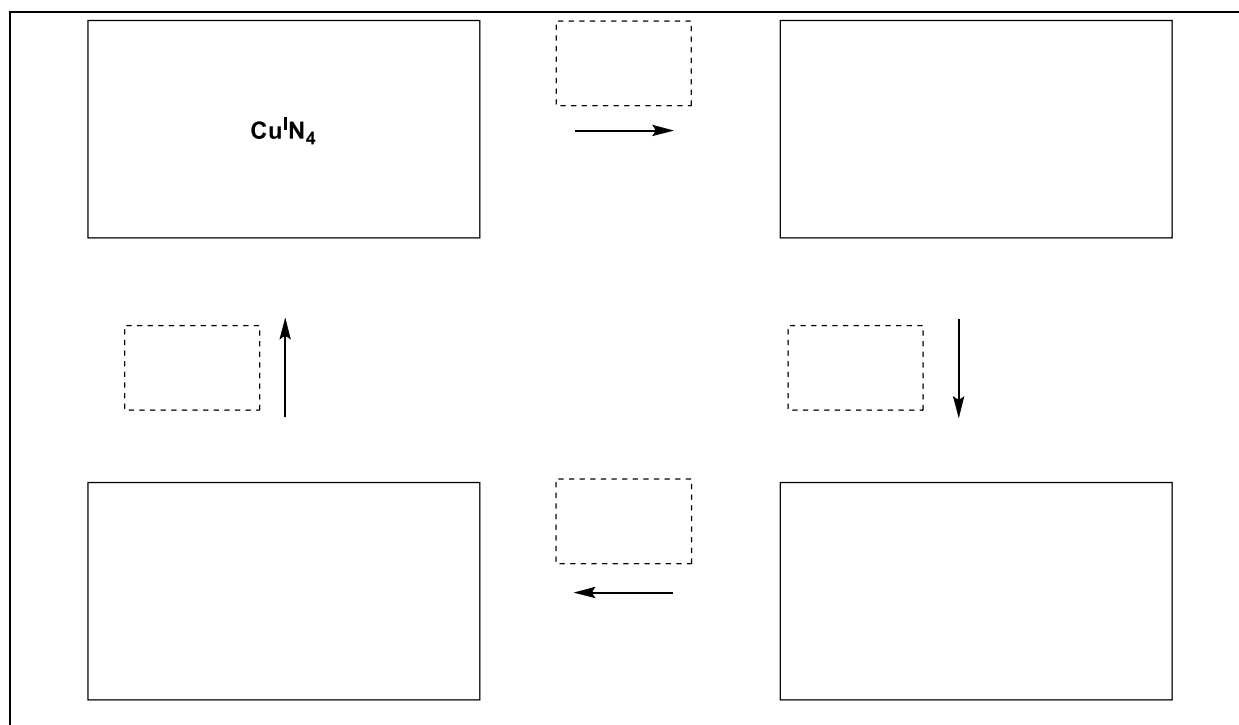
10. **Doplňte** čísla a zaškrtněte:

Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ má v koordinační sféře centrálního atomu elektronů.

Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ má v koordinační sféře centrálního atomu elektronů.

Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ je ☐ více / ☐ méně stabilní než komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

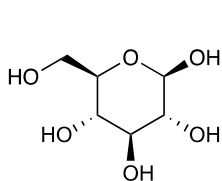
11. Do velkých rámečků **doplňte** zkratky příslušných komplexů z Obr. 2, do čárkovaných rámečků doplňte symboly ( (rotace); $+e^-$; $-e^-$) tak, aby cyklus vyjadřoval elektrochemickou kontrolu systému.



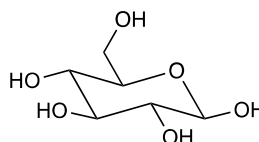
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Úloha T8: Identifikace a syntéza inositolů

V této úloze definujeme “3D strukturu” a “perspektivní vzorec” tak, jak je ukázáno na příkladu β -glukosy:



3D structure



perspective formula

Inositoly jsou cyklohexan-1,2,3,4,5,6-hexoly. Některé z těchto 6-členných karbocyklů, např. *myo*-inositol, se podílí na řadě biologických procesů.

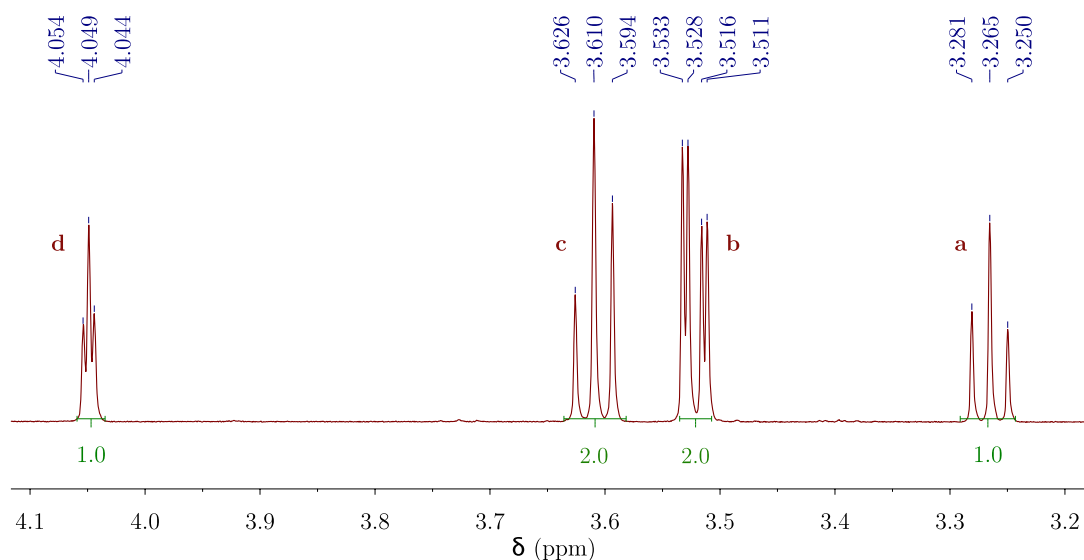
Struktura *myo*-inositolu

1. **Nakreslete** strukturní vzorec inositolů bez uvedení stereochemie.

Tato skupina molekul je tvořena 9 různými stereoizomery, včetně enantiomerů.

2. **Nakreslete** 3D struktury všech stereoisomerů, které jsou opticky aktivní.

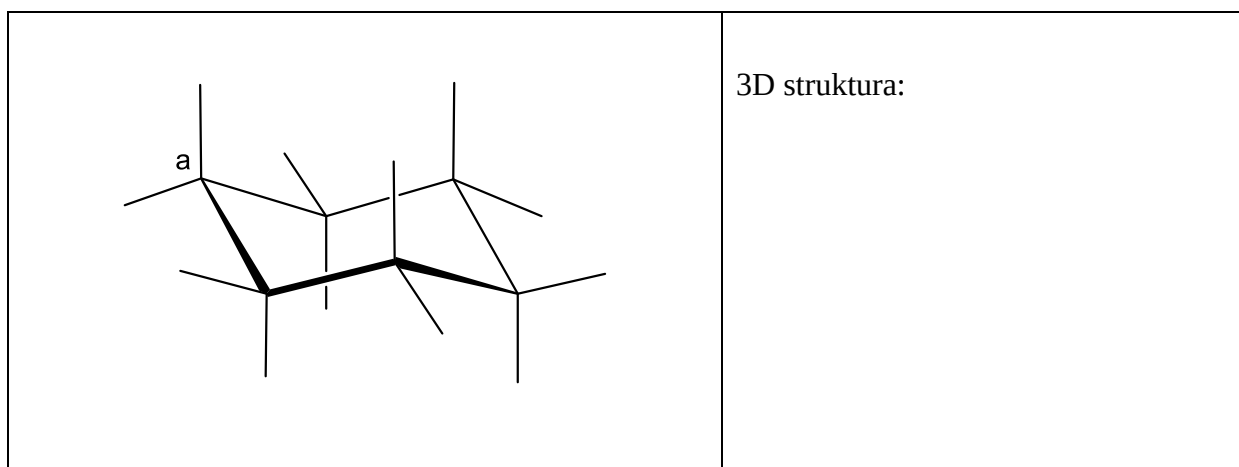
Dále se budeme věnovat struktuře *myo*-inositolu. Jeden z jeho židličkových konformerů je predominantní a jeho strukturu lze odvodit z ^1H NMR spektra. Uvedené spektrum bylo změřeno v D_2O při 600 MHz. Žádný další signál sloučeniny nebyl ve spektru pozorován. Integrály jsou ve spektru uvedeny vždy pod příslušným signálem.



3. **Uved'te** molekulový vzorec predominantní formy sloučeniny odvozené od *myo*-inositolu přítomné ve vzorku, který je konzistentní s počtem protonů pozorovaných v ^1H NMR spektru.

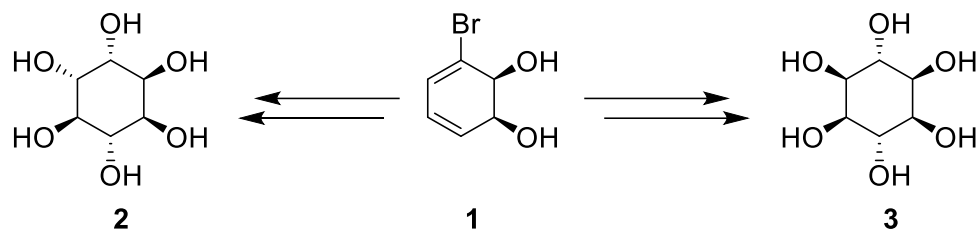
4. Na základě počtu a integrálů signálů vodíků **uved'te** počet rovin symetrie přítomných v této molekule.

5. **Doplňte** následující perspektivní vzorec nejstabilnější konformace *myo*-inositolu. Pak **označte** každý vodík písmenem (**a**, **b**, **c** nebo **d**) odpovídajícím výše uvedenému NMR spektru. V tomto vzorci musí být proton **a** na uhlíku **a**. **Nakreslete** odpovídající 3D strukturu.



Syntéza inositolů

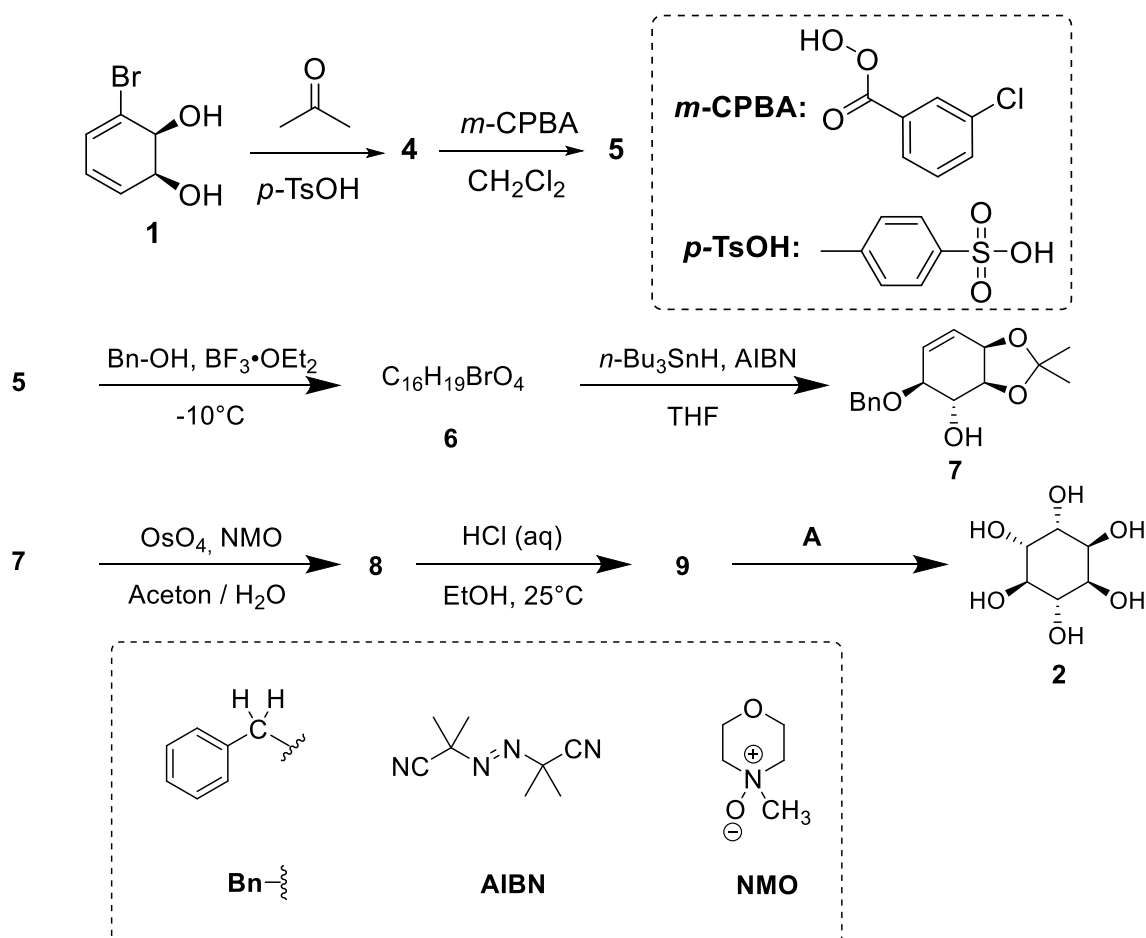
Pro lékařské účely se některé inositol-fosfáty vyrábí ve velkém množství. Budeme se věnovat syntéze inositolu **2** z bromdiolu **1**.



6. **Vyberte** správný/é strukturní vztah/y mezi **2** a **3**.

- ☐ enantiomery
☐ epimery
☐ diastereomery
☐ atropoisomery

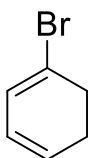
Inositol **2** lze připravit ze sloučeniny **1** v 7 krocích.



7. **Nakreslete** 3D strukturu **4**.

4

8. Reakce vzniku **5** probíhá na dvojně vazbě s vyšší elektronovou hustotou. Uvažte 1-bromcyklohexa-1,3-dien, který je modelovou strukturou látky **4**. **Zakroužkujte** dvojnou vazbu s vyšší elektronovou hustotou. Do samostatných vzorců **zakreslete** všechny typy elektronových efektů způsobených atomem bromu.



9. **Nakreslete** 3D strukturu majoritního diastereomeru **5**.

5

10. **Uved'te** celkový počet stereoisomerů látky **5**, které mohou vzniknout uvedenou syntézou z enantiomerně čisté látky **1**.

11. V kroku **5** $\rightarrow$ **6** může vzniknout další produkt **6'** se stejným molekulovým vzorcem. **Nakreslete** 3D struktury **6** a **6'**.

6	6'
----------	-----------

12. **Nakreslete** 3D struktury majoritních diastereomerů **8** and **9**.

8	9
----------	----------

13. **Vyberte** správné činidlo **A** pro získání **2**.

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">☐ H₂, Pd/C☐ K₂CO₃, HF☐ HCOOH, H₂O☐ BF₃·OEt₂ |
|--|

14. Pokud by ve sloučenině **1** nebyl atom bromu, vznikl by kromě **2** další stereoisomer. Předpokládejte, že stereoselektivita reakcí probíhajících při syntéze zůstala stejná a že v následujících krocích byl použit stejný počet ekvivalentů činidel jako pro **2**. **Nakreslete** 3D strukturu tohoto stereoisomeru a **uved'te** jeho vztah k **2**.

-
- ☐ enantiomer
 - ☐ epimer
 - ☐ diastereoisomer
 - ☐ atropoisomer

15. **Vyberte** krok/y syntézy **2** z **1**, kdy dochází k odstranění chránících nebo dirigujících skupin.

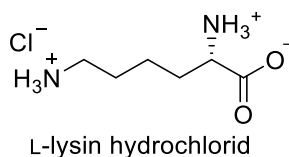
- ☐ **1** → **4**
 - ☐ **4** → **5**
 - ☐ **5** → **6**
 - ☐ **6** → **7**
 - ☐ **7** → **8**
 - ☐ **8** → **9**
 - ☐ **9** → **2**

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	Score														

Úloha T9: Syntéza levobupivakainu

Část I.

Lokální anestetikum bupivakain, prodávané pod obchodním názvem Marcaine, je zapsané na WHO seznamu esenciálních léčiv. I když se v současné době používá jako racemát, studie ukázaly, že jeden z enantiomerů, levobupivakain, je méně kardiotoxický, a tudíž bezpečnější než racemát. Levobupivakain může být syntetizován z přírodní aminokyseliny L-lysinu.



1. **Určete** absolutní konfiguraci na stereogenním centru v L-lysin hydrochloridu a **podložte** svou odpověď seřazením substituentů podle jejich priority.

Konfigurace: ☐ R ☐ S	Priorita 1 > 2 > 3 > 4:
--	--

2. Předpona L v L-lysinu se vztahuje k relativní konfiguraci. **Vyberte** všechna správná tvrzení:

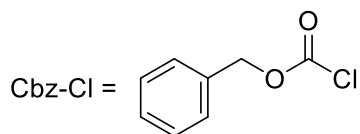
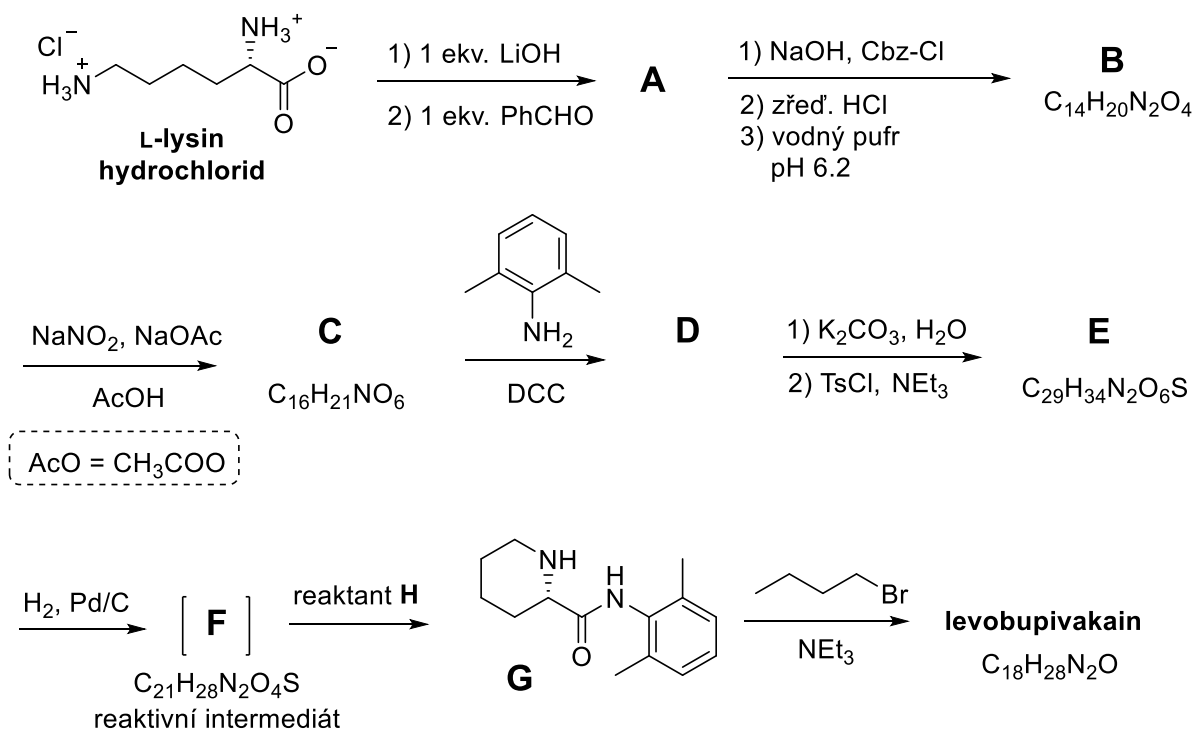
- ☐ Všechny přírodní L-aminokyseliny jsou levotočivé.
☐ Přírodní L-aminokyseliny mohou být levo- i pravotočivé.
☐ Všechny přírodní L-aminokyseliny jsou (S).
☐ Všechny přírodní L-aminokyseliny jsou (R).

Často je naším cílem provést reakci pouze na jedné aminoskupině v L-lysinu. K maskování reaktivity jedné z aminoskupin se často používá měďnatá (Cu^{2+}) sůl v nadbytku vodného roztoku hydroxidu. Po vzniku komplexu se může pouze nekomplexovaná NH_2 skupina účastnit reakce.

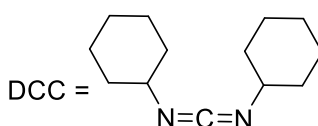
3. **Nakreslete** strukturu vzniklého komplexu. Předpokládejte, že L-lysin vystupuje jako bidentátní ligand a že se k jednomu iontu Cu^{2+} ve vodném hydroxidu koordinují dva L-lysinu.

Komplex

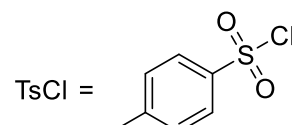
Při syntéze levobupivakainu, zobrazené na následujícím schématu, reaguje ta samá aminoskupina i bez přítomnosti Cu^{2+} soli.



(benzyloxykarbonyl chlorid)



(N,N'-dicyklohexylkarbodiimid)



(p-toluensulfonyl chlorid)

V následujících otázkách můžete užívat zkratky použité ve výše uvedeném schématu.

4. **Nakreslete** strukturu látky **A**, včetně stereochemie.

A

5. Přeměna L-lysinu na **A** je (**vyberte** správnou odpověď/správné odpovědi):

- ☐ enantioselektivní reakce.
☐ enantiospecifická reakce.
☐ regioselektivní reakce.

6. **Nakreslete** struktury látek **B–F**, včetně stereochemie.

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

7. Jaká je role DCC v kroku **C** $\rightarrow$ **D**?

- | |
|---|
| ☐ Chránicí skupina pro aminoskupinu.
☐ Chránicí skupina pro hydroxyskupinu.
☐ Aktivační činidlo pro tvorbu amidické vazby. |
|---|

8. Použití TsCl při syntéze umožňuje:

- ☐ Nukleofilní substituci aminoskupiny.
- ☐ Elektrofilní substituci aminoskupiny.
- ☐ Nukleofilní substituci hydroxyskupiny.
- ☐ Elektrofilní substituci hydroxyskupiny.

9. **Vyberte** všechna činidla, která mohou být použita jako reaktant **H**:

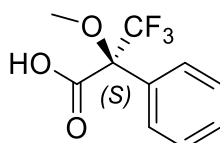
- | | |
|---|---|
| ☐ zředěná HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ zředěný KMnO ₄ | ☐ zředěný NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Nakreslete** strukturu levobupivakainu, včetně stereochemie.

levobupivakain C₁₈H₂₈N₂O

Část II.

Syntéza levobupivakainu vyžaduje použití enantiomerně čistého L-lysinu. Jednou z běžně používaných metod pro potvrzení enantiomerní čistoty aminokyselin je jejich přeměna na amidy reakcí s Mosherovou kyselinou (struktura (S) isomeru je zobrazena níže).



(S)-Mosherova kyselina

11. **Nakreslete** strukturu amidu vznikajícího reakcí α -amino skupiny L-lysinu s (S)-Mosherovou kyselinou. Zřetelně vyznačte stereochemii na každém stereogenním centru.

12. **Kolik produktů** vznikne reakcí racemického lysinu s (S)-Mosherovou kyselinou (uvažujte, že je derivatizována pouze jedna α -amino skupina lysinu)?

- ☐ Dva diastereoismery.
☐ Čtyři diastereoismery.
☐ Racemická směs dvou enantiomerů.
☐ Čtyři sloučeniny: dva enantiomery a dva diastereoismery.

13. **Vyberte** metodu/metody, která/které mohou být použity ke kvantifikaci enantiomerní čistoty lysinu po jeho derivatizaci (S)-Mosherovou kyselinou:

- ☐ NMR spektroskopie.
☐ Kapalinová chromatografie.
☐ Hmotnostní spektrometrie.
☐ UV-VIS spektroskopie.