

# TEORETICKÁ ČASŤ



Robme vedu spolu!

26. 7. 2019



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

## Všeobecné pokyny

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

**VEĽA ŠŤASTIA!**

## Obsah

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

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

**Fyzikálne konštanty a vzťahy**

V nasledujúcich úlohách predpokladáme, že aktivity všetkých častíc vo vodných roztokoch sú približne rovné ich koncentráciám v mol dm<sup>-3</sup>. Ďalej je kvôli zjednodušeniu vynechaná štandardná koncentrácia  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Avogadrova konštanta:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

univerzálna plynová konštanta:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

štandardný tlak:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

atmosferický tlak:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

nula na Celziovej stupnici:

$$273,15 \text{ K}$$

Faradayova konštanta:

$$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

kilowatthodina:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Planckova konštanta:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

rýchlosť svetla vo vákuu:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

elementárny elektrický náboj:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

elektrónvolt:

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

elektrický výkon:

$$P = \Delta E \times I$$

účinnosť:

$$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$$

Planckova – Einsteinova rovnica:

$$E = hc/\lambda$$

stavová rovnica ideálneho plynu:

$$pV = nRT$$

Gibbsova voľná energia:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

reakčný kvocient  $Q$  pre reakciu

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ :

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Hendersonova – Hasselbalchova rovnica:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernstova – Petersonova rovnica:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

kde  $Q$  je reakčný kvocient pre reakciu  
v smere redukcie

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Beerov – Lambertov zákon:

$$A = \varepsilon l c$$

rýchlostné rovnice v integrovanej forme:

- nultý poriadok:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- prvý poriadok:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- druhý poriadok:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

polčas reakcie pri reakcii prvého poriadku:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

početne priemerovaná mólová hmotnosť

$M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

hmotnostne priemerovaná mólová hmotnosť

$M_w$ :

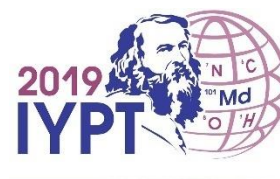
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

index polydisperzity  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

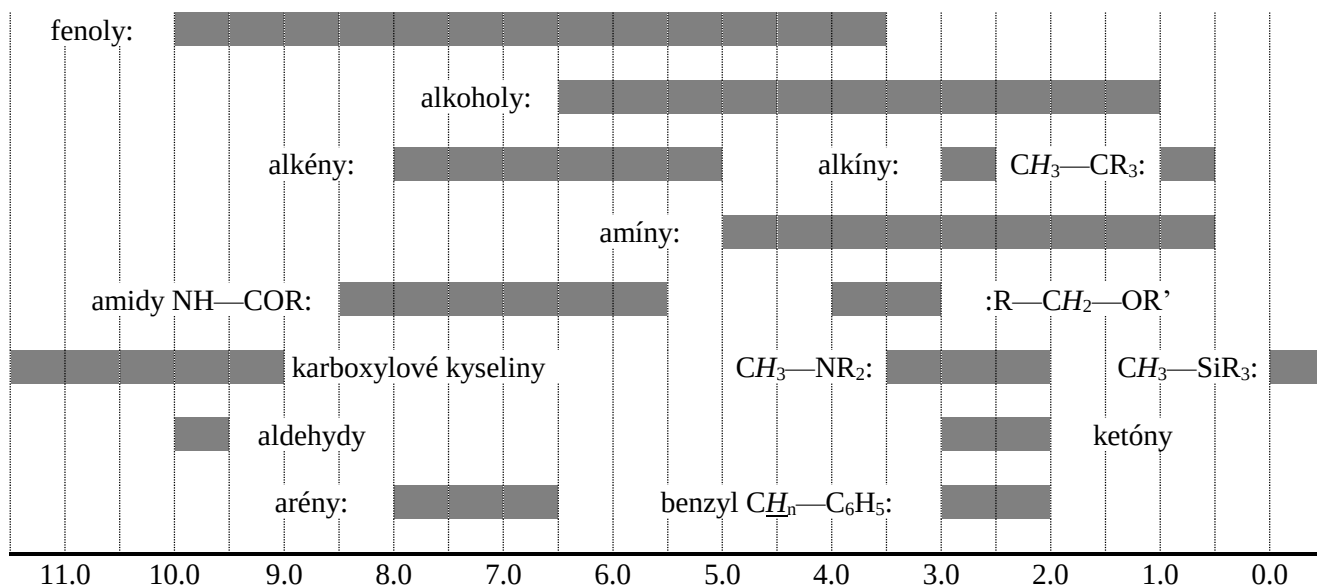
## Periodická tabuľka

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 18                |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                | 14                | 15                | 16                | 17                | 2<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.31 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   | 57<br>La<br>138.9 | 58<br>Ce<br>140.1 | 59<br>Pr<br>140.9 | 60<br>Nd<br>144.2 | 61<br>Pm<br>-     | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0 | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 | 69<br>Tm<br>168.9 | 70<br>Yb<br>173.0 | 71<br>Lu<br>175.0 |                   |
|                   |                   | 89<br>Ac<br>-     | 90<br>Th<br>232.0 | 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.0  | 93<br>Np<br>-     | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     | 99<br>Es<br>-     | 100<br>Fm<br>-    | 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-    |                   |



<sup>1</sup>H NMR

## Chemické posuny vodíka (v ppm/TMS)



## Interakčné konštanty H-H (v Hz)

| typ vodíka                                                | $ 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<br>pri voľnej rotácii: 6-8<br><i>a-a</i> (cyklohexán): 8-12<br><i>a-e</i> alebo <i>e-e</i> (cyklohexán): 2-5 |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$ | pri voľnej rotácii: < 0,1<br>inak (rigidné): 1-8                                                                  |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$                               | <i>cis</i> : 7-12<br><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                                                                                                           |

*e* = ekvatoriálny, *a* = axiálny

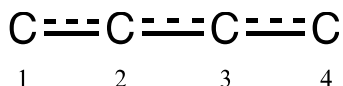
## Tabuľka IČ spektroskopie

| typ vibrácie                        | $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) | intenzita    |
|-------------------------------------|------------------------------|--------------|
| alkohol O—H (valenčná)              | 3600-3200                    | silná        |
| karboxylová kyselina O—H (valenčná) | 3600-2500                    | silná        |
| N—H (valenčná)                      | 3500-3350                    | silná        |
| $\equiv$ C—H (valenčná)             | 3300                         | silná        |
| =C—H (valenčná)                     | 3100-3000                    | slabá        |
| C—H (valenčná)                      | 2950-2840                    | slabá        |
| —(CO)—H (valenčná)                  | 2900-2800                    | slabá        |
| C $\equiv$ N (valenčná)             | 2250                         | silná        |
| C $\equiv$ C (valenčná)             | 2260-2100                    | premenlivá   |
| aldehyd C=O (valenčná)              | 1740-1720                    | silná        |
| anhydrid C=O (valenčná)             | 1840-1800; 1780-1740         | slabá; silná |
| ester C=O (valenčná)                | 1750-1720                    | silná        |
| ketón C=O (valenčná)                | 1745-1715                    | silná        |
| amid C=O (valenčná)                 | 1700-1500                    | silná        |
| alkén C=C (valenčná)                | 1680-1600                    | slabá        |
| aromáty C=C (valenčná)              | 1600-1400                    | slabá        |
| CH <sub>2</sub> (deformačná)        | 1480-1440                    | stredná      |
| CH <sub>3</sub> (deformačná)        | 1465-1440; 1390-1365         | stredná      |
| C—O—C (valenčná)                    | 1250-1050                    | silná        |
| C—OH (valenčná)                     | 1200-1020                    | silná        |
| NO <sub>2</sub> (valenčná)          | 1600-1500; 1400-1300         | silná        |

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

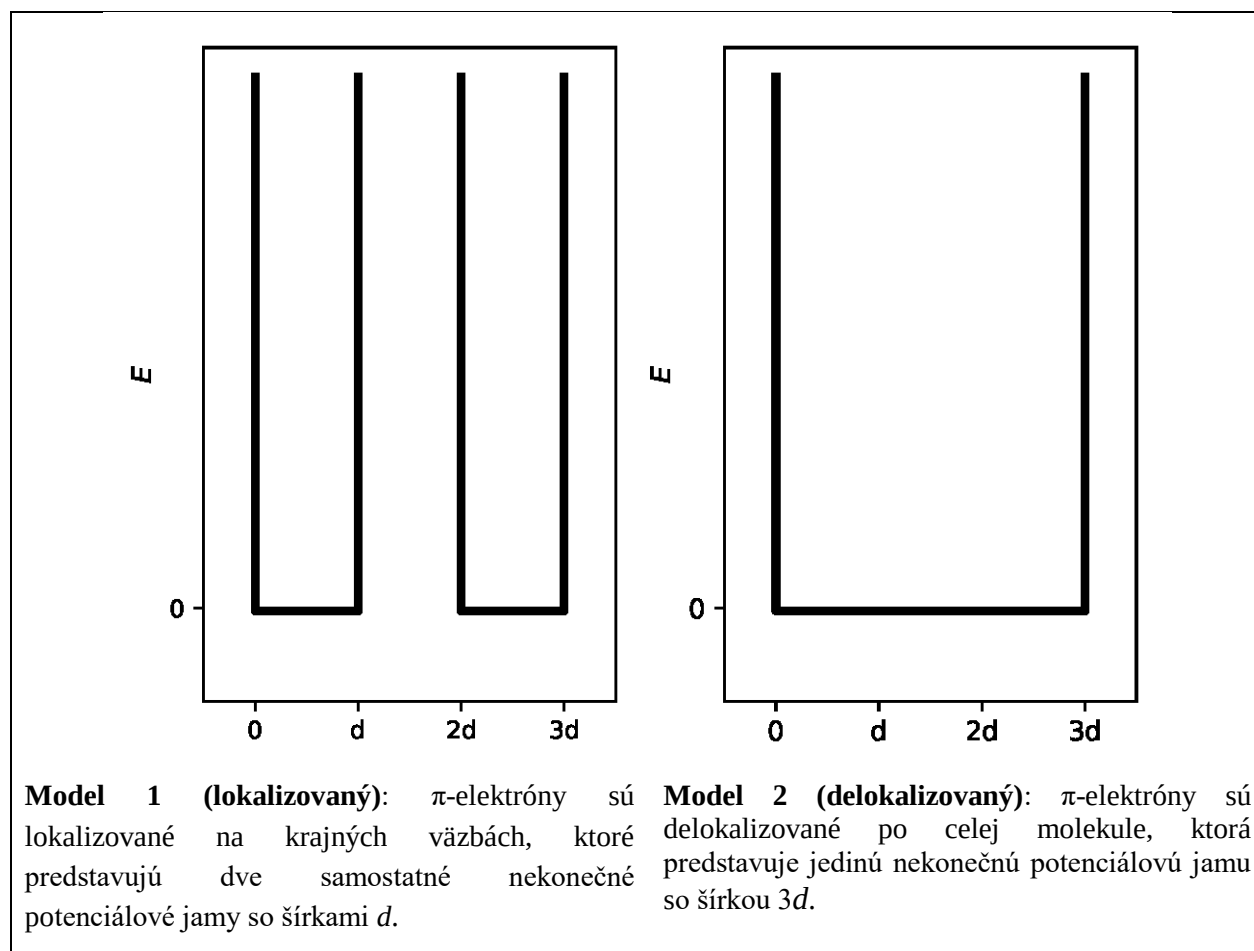
## Úloha T1: Nekonečná potenciálová jama a butadién

Molekula buta-1,3-diénu sa bežne píše ako  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , so striedajúcimi sa jednoduchými a dvojíťmi väzbami. Jeho chemická reaktivita však tomu nezodpovedá a lepším popisom je rozdelenie  $\pi$  elektrónov cez všetky tri väzby:



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

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



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

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

Konjugovaná energia je celková energia reálneho  $\pi$ -systému mínus súčet energií etylénových molekúl s rovnakým počtom elektrónov.

4. **Vyjadrite** konjugáciu energiu  $\Delta E_c$  butadiénu ako funkciu  $h$ ,  $m_e$  a  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

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

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

|                         |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|
| <chem>H2C=CH=CH2</chem> |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|

Aby sa zohľadnila skutočná veľkosť uhlíkových atómov, model 2 sa modifikuje na model 3 takto:

- nová šírka jamy je  $L$  a nachádza sa medzi súradnicami 0 a  $L$ ;
- uhlíkové atómy sú na súradniciach  $L/8$ ,  $3L/8$ ,  $5L/8$  a  $7L/8$ .

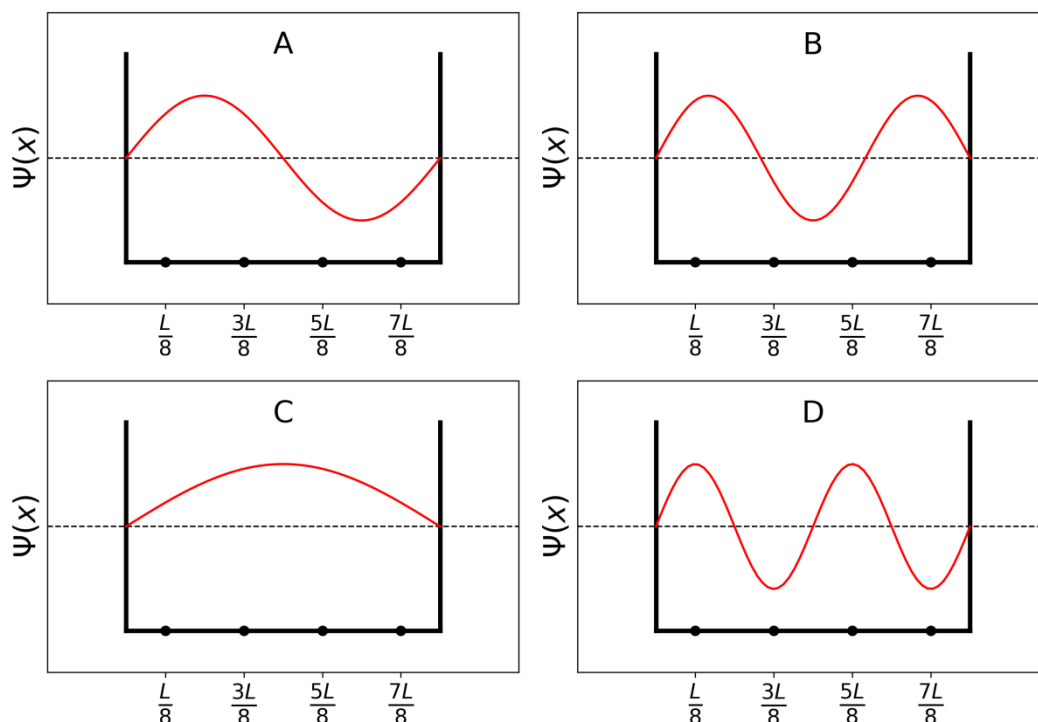
Hladine  $n$  zodpovedá  $\pi$ -vlnová funkcia:

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

a  $\pi$ -elektrónová hustota systému s  $N$  elektrónmi  $\pi$  je:

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

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



6. **Zorad'te** energie zobrazených  $\pi$ -vlnových funkcií ( $E_A, E_B, E_C$  a  $E_D$ ).

$< \quad < \quad <$

7. **Uved'te** označenie (A, B, C a D) tých orbitálov, ktoré sú v butadiéne obsadené elektrónmi.

8. V rámci modelu 3 **uved'te** hodnoty  $\pi$ -vlnových funkcií  $\psi_n$  v miestach 0,  $L/4$  a  $L/2$  pre hladiny  $n = 1$  a  $n = 2$  vyjadrené ako funkcie  $L$ .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

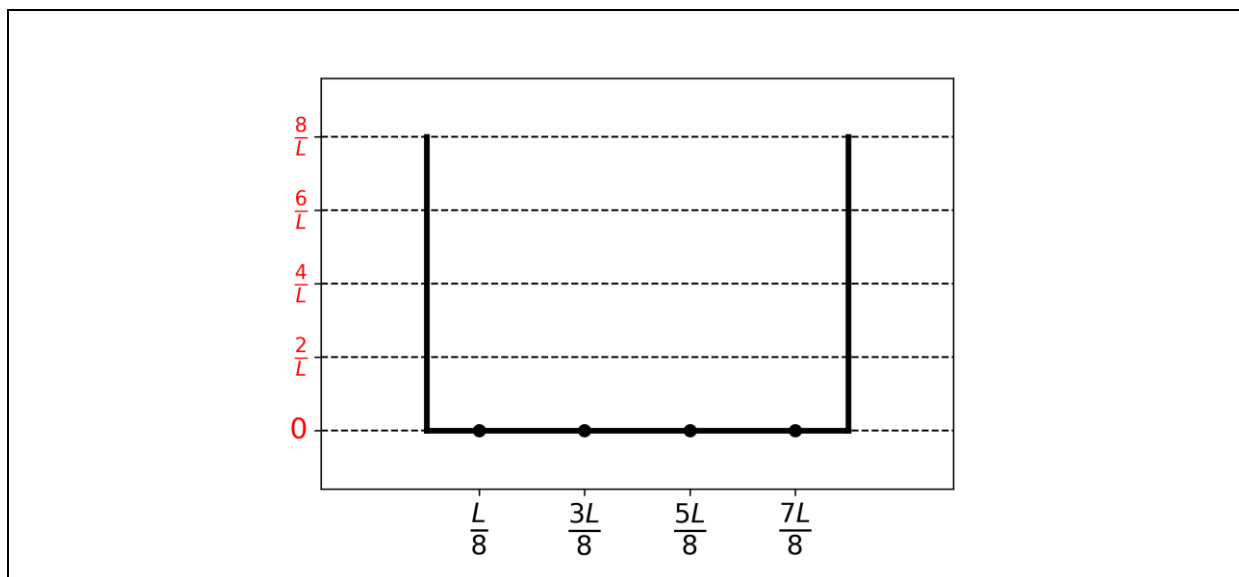
9. V rámci modelu 3 uved'te hodnoty  $\pi$ -elektrónovej hustoty v miestach 0,  $L/4$  a  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nakreslite** priebeh  $\pi$ -elektrónovej hustoty medzi 0 a  $L$ .



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

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

| Úloha<br>T2<br>7% | otázka    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | spolu |
|-------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|-------|
|                   | maximálne | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2  | 34    |
|                   | získané   |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |       |

## Úloha T2: Výroba vodíka štiepením vody

Údaje:

| zlúčenina                                          | H <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | O <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )         | 0                  | -285,8              | -241,8              | 0                  |
| $S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 130,6              | 69,9                | 188,7               | 205,2              |

Molekulový vodík (H<sub>2</sub>) by mohol byť alternatívou k palivám produkujúcim oxid uhličitý. Znižovanie nákladov a environmentálnych dopadov jeho výroby je preto dôležitou úlohou. Štiepenie vody je v tomto smere sľubným kandidátom na vhodnú technológiu.

1. **Napište** vyrovnanú rovnicu štiepenia kvapalnej vody, pričom vode priradíte stechiometrický koeficient 1.

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

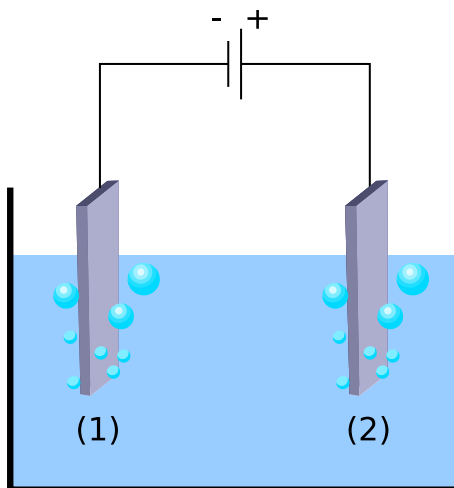
Výpočty:

Je reakcia termodynamicky výhodná?

☐ Áno

☐ Nie

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



Obr. 1 – Elektrochemický článok pre štiepenie vody.

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

na elektróde (1):

na elektróde (2):

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

Výpočet:

☐  $\Delta E_{th} =$

☐  $\Delta E_{th} >$  ..... V (uved'te na 3 desatinné miesta)

☐  $\Delta E_{th} <$

*Ak ste nevypočítali  $\Delta E_{th}$ , tak v ďalších častiach úlohy použite hodnotu 1,200 V.*

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

| Anóda                          | $\Delta E_{min}$ (V) |
|--------------------------------|----------------------|
| IrO <sub>x</sub>               | 1,6                  |
| NiO <sub>x</sub>               | 1,7                  |
| CoO <sub>x</sub>               | 1,7                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9                  |

Rozdiel medzi  $\Delta E_{\min}$  a  $\Delta E_{\text{th}}$  je zodpovedný za straty v zariadení.

5. **Napište** vzťah pre účinnosť zariadenia  $\eta_{\text{elec}}$  (zlomok výkonu využitý na štiepenie vody) vyjadrenú ako funkciu  $\Delta E_{\text{th}}$  a  $\Delta E_{\min}$ . **Vypočítajte** účinnosť elektrolýzy vody pomocou Pt katódy a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anódy. **Uved'te**, ktorá anóda bude najefektívnejšia.

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

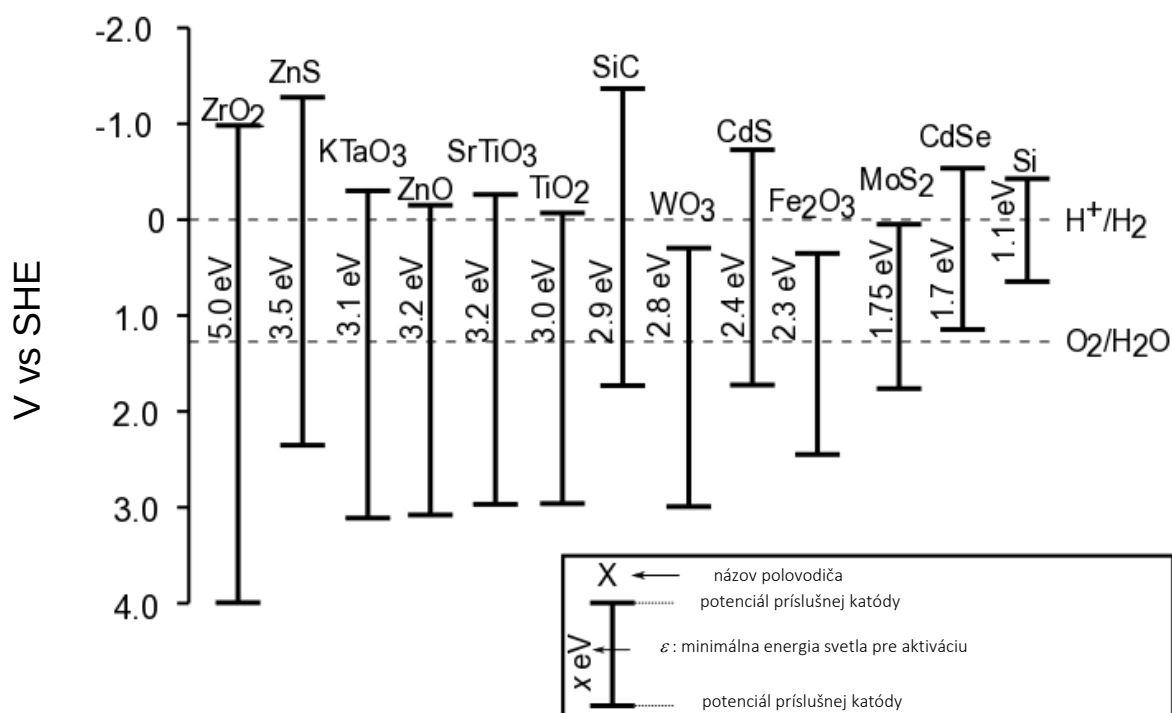
Účinnosť pri použití Pt a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elektród:

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

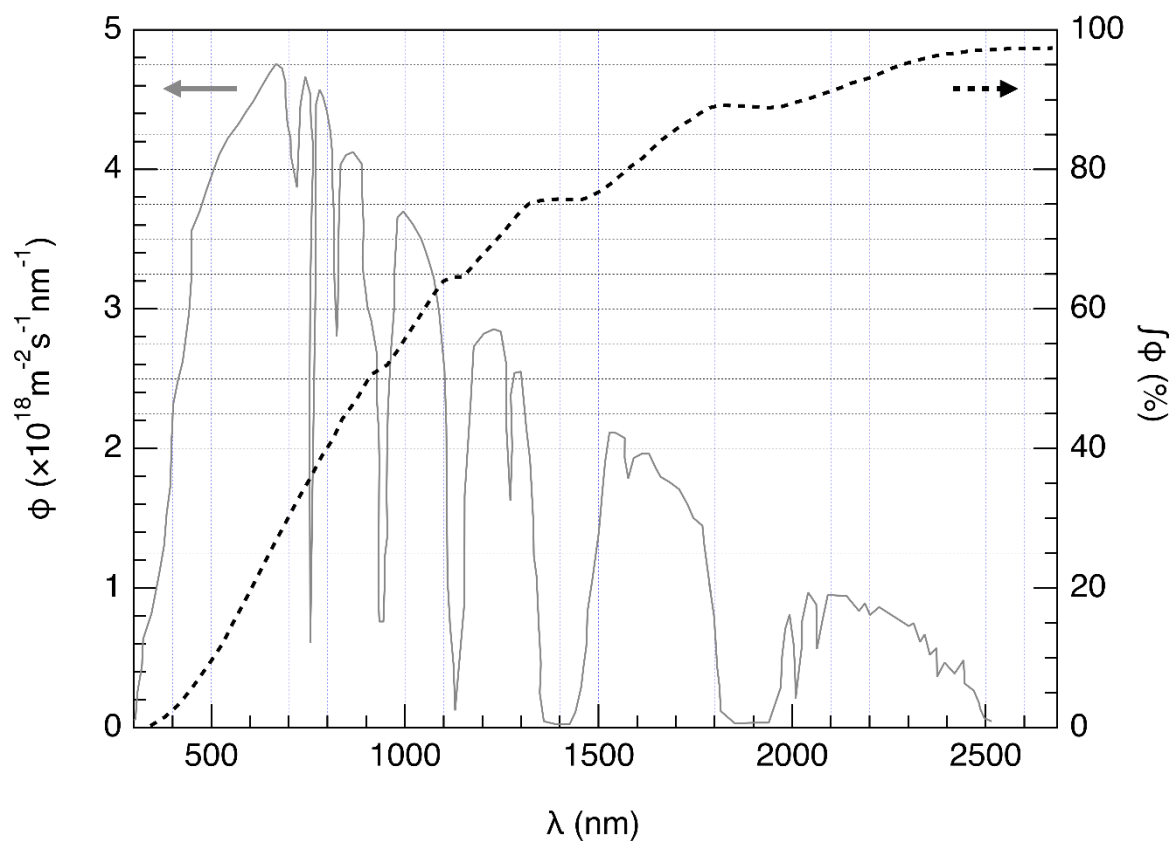
Najefektívnejšia anóda:

*Ak ste nevypočítali  $\eta_{\text{elec}}$ , tak v ďalších častiach úlohy použite hodnotu  $\eta_{\text{elec}} = 75\%$*

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



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



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

6. **Spravte odhad** zlomku fotónov, ktoré dokážu aktivovať nasledujúce polovodiče:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ .  
**Uved'te** explicitne rovnice aj jednotky použité pri výpočte.

Zdôvodnenie / výpočet:

|                  | približný zlomok |
|------------------|------------------|
| TiO <sub>2</sub> | %                |
| CdS              | %                |
| Si               | %                |

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

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

|                                           |                                                         |                                           |                                          |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> ZrO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> ZnO                            | <input type="checkbox"/> TiO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> WO <sub>3</sub> |
| <input type="checkbox"/> CdS              | <input type="checkbox"/> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> CdSe             | <input type="checkbox"/> Si              |

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

Skúmal sa vývoj H<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> pri ožiarení simulovaným slnečným svetlom pri  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $p_{\text{atm}}$ . Použitím dopadajúceho žiarenia s výkonom  $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$  na fotoelektródu s plochou  $S = 16\text{ mm}^2$  sa po  $\Delta t = 1\text{ h}$  reakcie pozorovala tvorba H<sub>2</sub>(g) s objemom  $V = 0,37\text{ cm}^3$ .

9. **Vypočítajte** účinnosť konverzie  $\eta_{\text{direct}}$ .

Výpočet:

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

*Ak ste nevypočítali  $\eta_{\text{direct}}$ , tak v ďalších častiach úlohy  
použite hodnotu  $\eta_{\text{direct}} = 10\%$*

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

10. **Porovnaj**te účinnosti jednotlivých spôsobov konverzie,  $\eta_{\text{direct}}$  a  $\eta_{\text{indirect}}$ , ak sa na elektrolýzu použijú elektródy z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a Pt.

Výpočet:

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

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

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

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

## Úloha T3: O chloride striebornom

### Potrebné údaje a konštanty pri 298 K:

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

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

Elektrodové potenciály (vzhľadom na štandardnú vodíkovú elektródu):

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

Formálny elektrodový potenciál  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$  (v morskej vode):  $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

### Časť A: Citáty z prednášky Louisa Josepha Gay-Lussaca

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

**Citát A:** “Teraz budem hovoriť o chloride striebornom, mliečno-bielej tuhej látke. Dá sa ľahko pripraviť pridaním kyseliny chlorovodíkovej do vodného roztoku dusičnanu strieborného.”

**Citát B:** “Táto soľ nemá žiadnu chuť, keďže je nerozpustná.”

**Citát C:** “Táto zlúčenina sa vôbec nerozpúšťa v alkohole ani v kyselinách, okrem koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej, v ktorej sa rozpúšťa veľmi dobre.”

**Citát D:** “Na druhej strane, chlorid strieborný je veľmi dobre rozpustný vo vodnom roztoku amoniaku.”

**Citát E:** “Chlorid strieborný sa dá následne vyzrážať naspäť pridaním kyseliny, ktorá reaguje s amoniakom.”

**Citát F:** “Ak slanú morskú vodu odparíte v miske zo striebra, dostanete chlorid sodný znečistený mliečno-bielou tuhú látkou.”

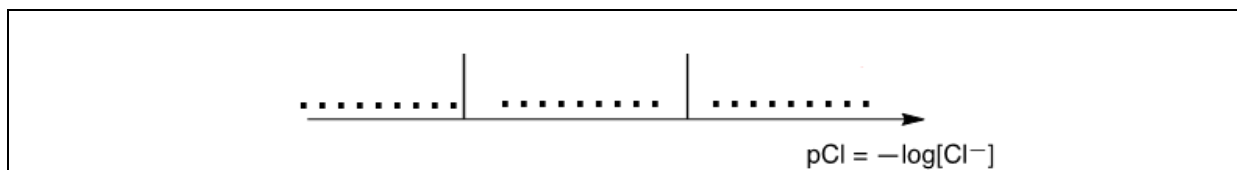
1. **Citát A:** Napište vyrovnanú chemickú rovnicu prípravy  $\text{AgCl(s)}$ .

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

Výpočet:

$s =$   $\text{mol dm}^{-3}$

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



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

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

Rovnica:

Výpočet:

$$K =$$

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

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

Výpočet:

$$n =$$

6. **Napište** vyrovnanú rovniciu chemickej reakcie odpovedajúcej **citátu E**.

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

Rovnica:

Výpočet:

$K =$

### Časť B: Mohrova metóda

Mohrova metóda je založená na kolorimetrickej titracii  $\text{Cl}^-$  striebornými kationmi  $\text{Ag}^+$  v prítomnosti chrómanu draselného ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Do roztoku chloridu sodného neznámej koncentrácie  $c_{\text{Cl}}$  sa pridajú tri kvapky ( $\sim 0,5$  ml) roztoku  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  koncentrácie približne  $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Tento roztok sa potom titruje dusičnanom strieborným ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) s koncentráciou  $c_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ , pričom sa okamžite vytvorí zrazenina **A**. Po pridaní  $V_{\text{Ag}} = 4,30$  ml trtrantu sa objaví červená zrazenina **B**.

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

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

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

9. **Napište vzorce** vznikajúcich zrazenín:

Zrazenina **A**:

Zrazenina **B**:

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

Výpočet:

$$c_{\text{Cl}} = \quad \text{mol dm}^{-3}$$

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

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

Výpočet:

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

12. **Vypočítajte** zvyškovú koncentráciu  $[\text{Cl}^-]_{\text{zv}}$  chloridových aniónov v roztoku v momente, keď sa začne zrážať chróman strieborný. Porovnaním dvoch hodnôt **zdôvodnite**, prečo je  $\text{CrO}_4^{2-}$  vhodným indikátorom bodu ekvivalencie.

Výpočet:

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

$\text{CrO}_4^{2-}$  je vhodným indikátorom bodu ekvivalencie pretože (porovnanie hodnôt):

| Úloha<br>T4<br>7% | otázky    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Celkovo |
|-------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|----|---------|
|                   | maximálne | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50      |
|                   | získané   |   |   |   |   |   |   |   |    |         |

## Úloha T4: Od strelného prachu k objavu jódu

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

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

**A:**

a **B:**

Pri príprave zlúčeniny **A** sa do roztoku obsahujúceho 442,8 g zlúčeniny **B** pridalo 262,2 g tuhej zlúčeniny **C**. O zlúčenine **B** viete, že je v nadbytku. Pri reakcii vzniklo 190,0 g bielej zrazeniny **D**, ktorá sa odfiltrovala. Filtrát sa odparil do sucha a získaná tuhá zmes **E** sa zahrieva do konštantnej hmotnosti. Výsledná vzorka obsahovala len dusitany ( $\text{NO}_2^-$ ). Jediným plynným produktom bol kyslík: 60,48 l pri 0 °C a tlaku 1 atm. Predpokladajte, že kyslík sa správa ako ideálny plyn.

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

hmotn. % látky **A**:                      a látky **B**:

3. **Určte** vzorce zlúčenín **C** a **D** a **napište** vyrovnanú rovnicu reakcie medzi **B** a **C**.

Výpočet:

**C:**

a **D:**

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

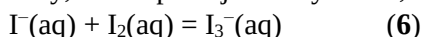
V roku 1811, keď Courtois pracoval s popolom rias, spozoroval, že medené nádoby skorodovali rýchlejšie ako obvykle. Keď študoval tento jav, do laboratória vbehla jeho mačka a rozliala koncentrovanú kyselinu sírovú na suchý popol rias. Okamžite sa uvoľňovali fialové pary (**1**, kyselina sírová je oxidačné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

V súčasnosti sa jód pripravuje buď reakciou  $NO_3^-$ ,  $I^-$  a  $H^+$  (**4**) alebo reakciou  $IO_3^-$ ,  $I^-$  a  $H^+$  (**5**).

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

|          |
|----------|
| <b>1</b> |
| <b>2</b> |
| <b>3</b> |
| <b>4</b> |
| <b>5</b> |

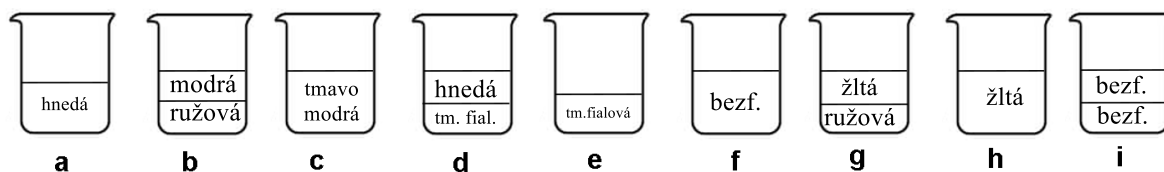
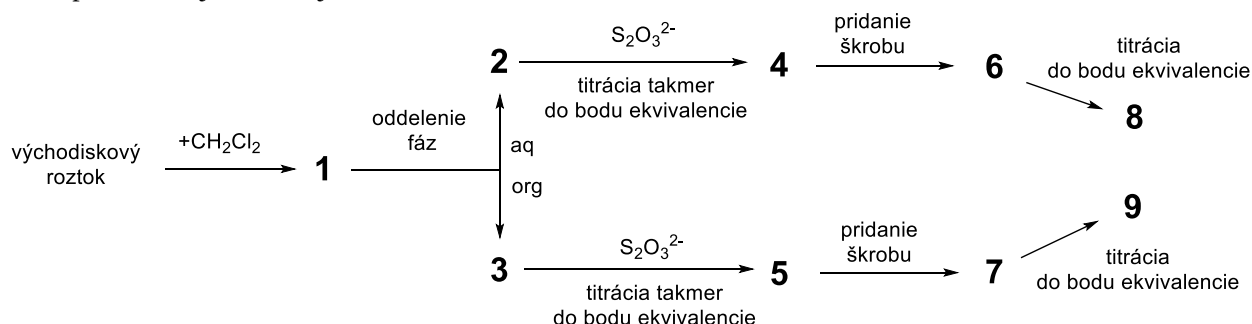
Rozpustnosť jódu vo vode je veľmi nízka, ale výrazne sa zvyšuje v prítomnosti jodidových aniónov. Vzájomnou reakciou sa vytvárajú ióny, ako napr. trijodidový anión,  $I_3^-$ :



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

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

Postup znázorňuje nasledujúca schéma:



bezf. = bezfarebná      tm. fial. = tmavofialová

5. Ku krokom 1–9 zo schémy **priradíte** písmeno obrázku (a–i), ktorý znázorňuje daný krok.

| krok | obrázok |
|------|---------|
| 1    |         |
| 2    |         |
| 3    |         |
| 4    |         |
| 5    |         |
| 6    |         |
| 7    |         |
| 8    |         |
| 9    |         |

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

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

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

8. **Vypočítajte** rovnovážnu konštantu  $K^\circ$  pre reakciu (6).

$$K^{\circ} =$$

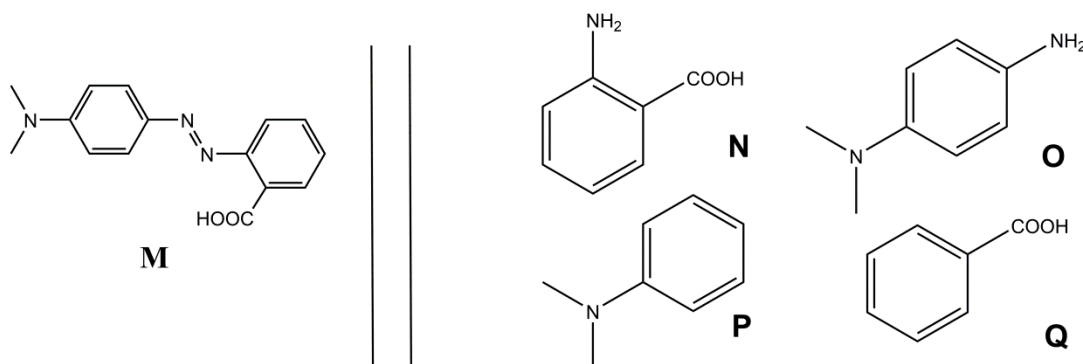
| Úloha<br>T5<br>8% | otázka    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | spolu |
|-------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|-------|
|                   | maximálne | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41    |
|                   |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

## Úloha T5: Využitie komplexov azobenzén- $\beta$ -cyclodextrín na konštrukciu nanostrojov

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

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

|              |                       |
|--------------|-----------------------|
| <i>trans</i> | <i>cis</i>            |
| Porovnanie:  | $d_{trans}$ $d_{cis}$ |



Obr. 1 – Možné reaktanty pre syntézu M.

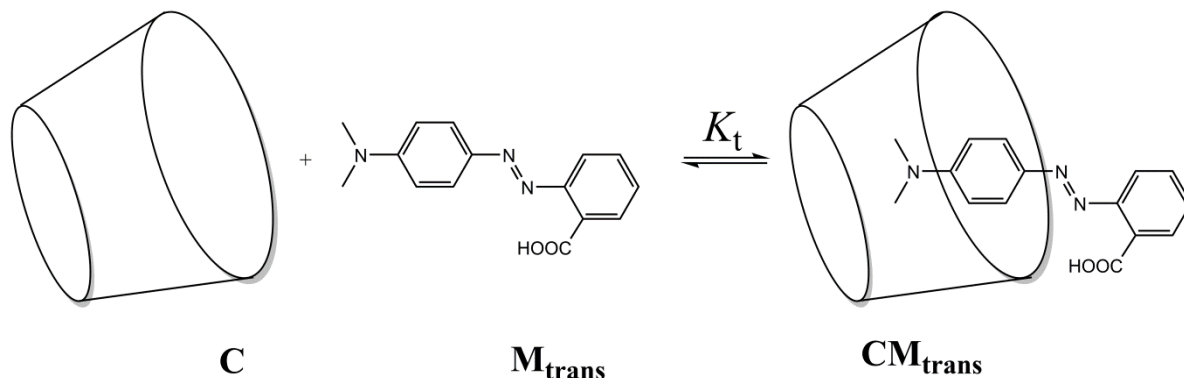
2. Azobenzén M sa môže syntetizovať z jednoduchých reaktantov v dvoch krokoch (obr. 1). **Vyberte** spomedzi navrhnutých reaktantov (N až Q) tie, ktoré poskytujú M s veľmi vysokou regioselektivitou. Ako činidlo sa v prvom kroku syntézy použije dusitan sodný ( $NaNO_2$ ) v studenom vodnom roztoku kyseliny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

Reaktanty:

a

**Stanovenie asociačnej konštanty  $K_t$** 

$\beta$ -Cyklodextrín (**C**, obr. 2) je cyklický heptamér glukózy, ktorý môže s azozlúčeninami tvoriť inklúzne komplexy. V otázkach 3 až 6 stanovíme spektrofotometricky hodnotu asociačnej konštanty  $K_t$ , ktorá zodpovedá tvorbe inklúzneho komplexu **CM<sub>trans</sub>** ako znázorňuje obr. 2.



Obr. 2 – Tvorba inklúzneho komplexu **CM<sub>trans</sub>**.

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

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

Odvodenie:

$$\alpha =$$

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

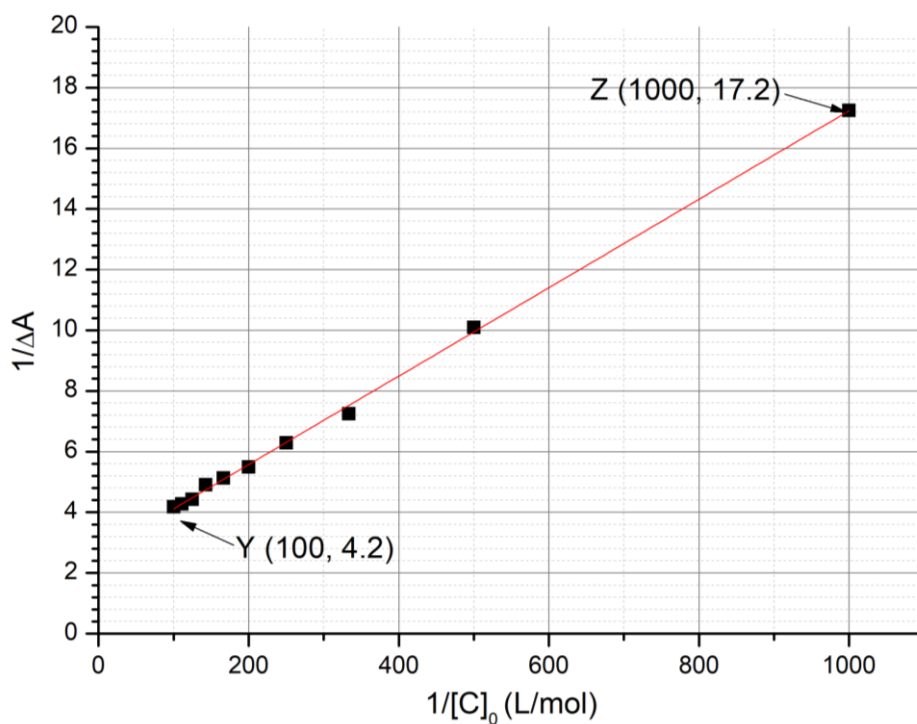
Odvodenie:

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

Odvodenie:

$$\beta =$$

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



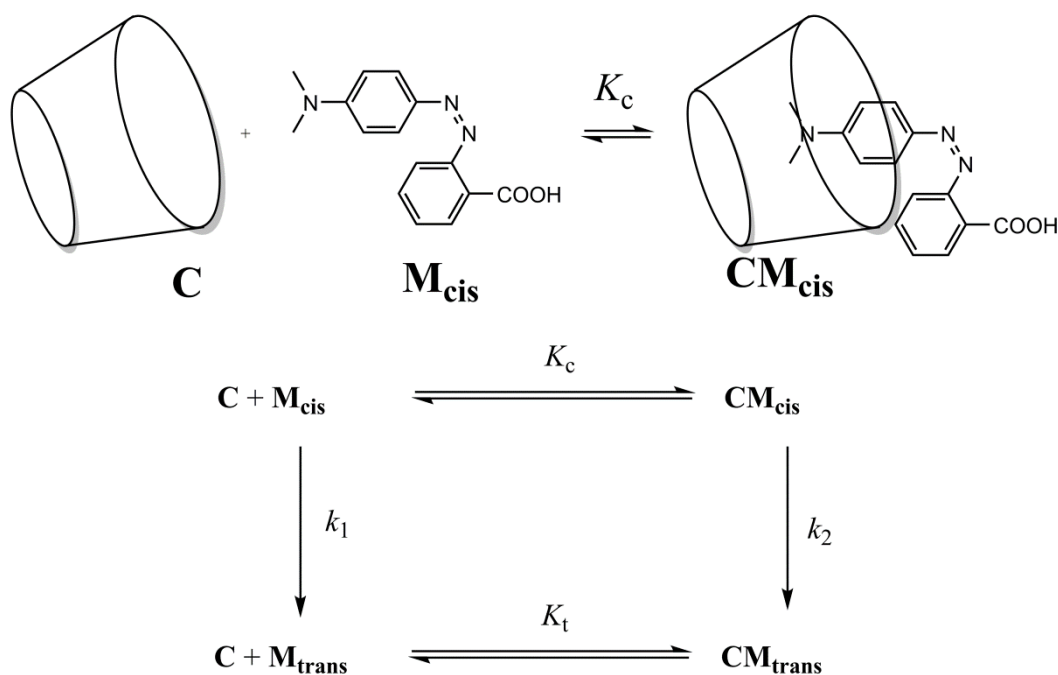
Obr. 3 – Závislosť hodnoty  $1/\Delta A$  od hodnoty  $1/[C]_0$ .

Výpočet:

$$K_t =$$

### Stanovenie asociačnej konštanty $K_c$

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



Obr. 4 – Kinetická schéma izomerizácie  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  v prítomnosti  $\mathbf{C}$ .

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

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

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

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Dokážte**, že  $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}$  a **vyjadrite**  $\gamma$  a  $\delta$  ako funkcie známych konštant(y).

Odvodenie:

$$\gamma = \quad \quad \quad \text{a} \quad \quad \quad \delta =$$

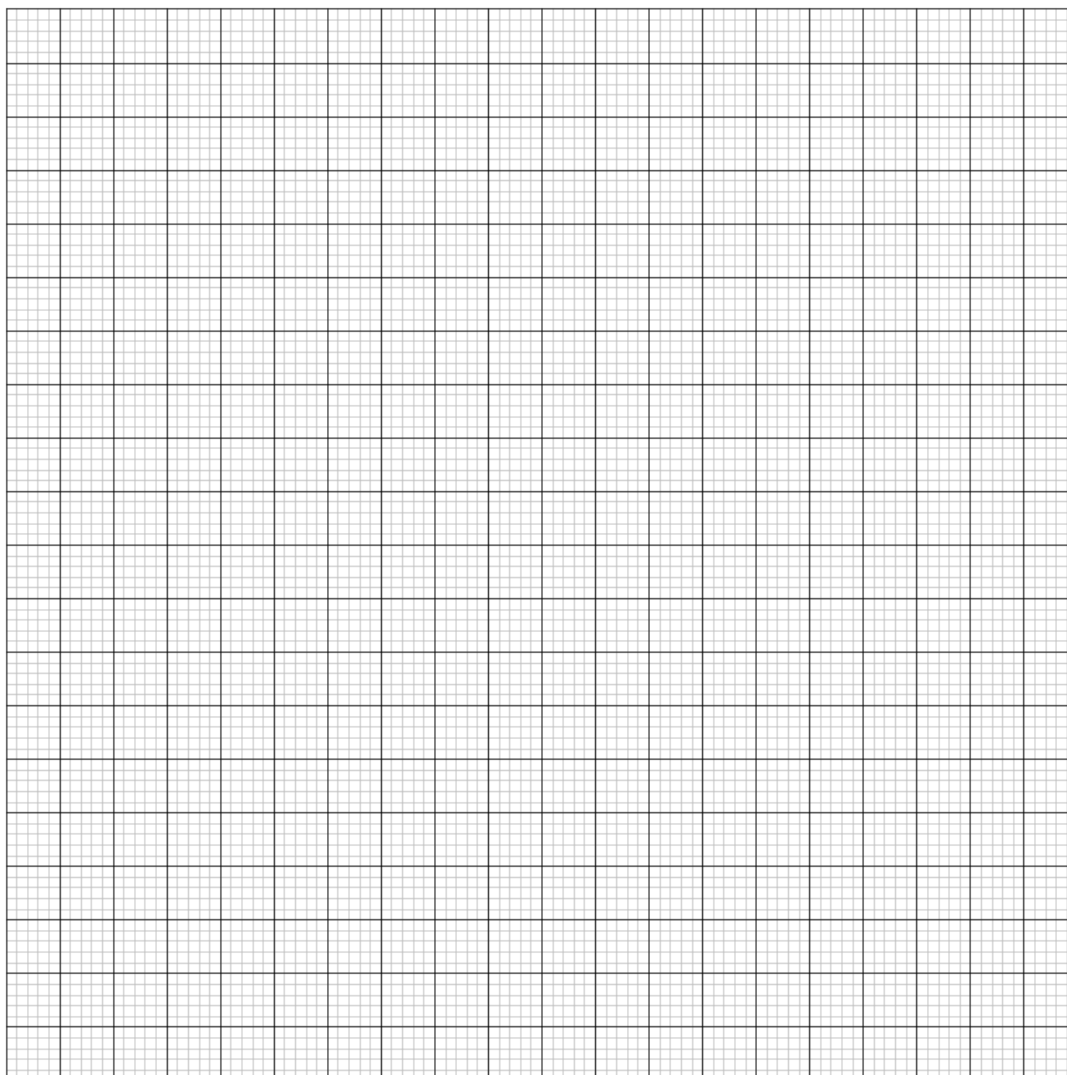
8. **Vyberte**, za ktorých podmienok môžeme polčas  $t_{1/2}$  prislúchajúci  $k_{\text{obs}}$  vyjadriť v tvare  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ , keď  $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ . Matematicky **podložte** svoju odpoveď.

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

Odvodenie:

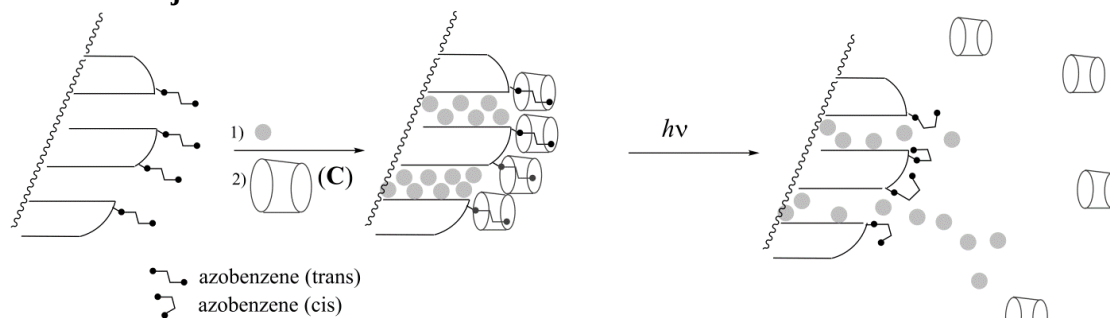
9. Za predpokladu, že sú splnené podmienky z otázky 8, **stanovte** hodnotu  $K_c$  z nasledovných údajov pomocou lineárnej regresie. Môžete použiť kalkulačku alebo zostrojiť graf.

| $[\text{C}]_0$ (mol dm <sup>-3</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[\text{C}]_0$ (mol dm <sup>-3</sup> ) | $t_{1/2}$ (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          |



rovnica priamky lineárnej regresie:

$$K_c =$$

**Tvorba nanostrojov**

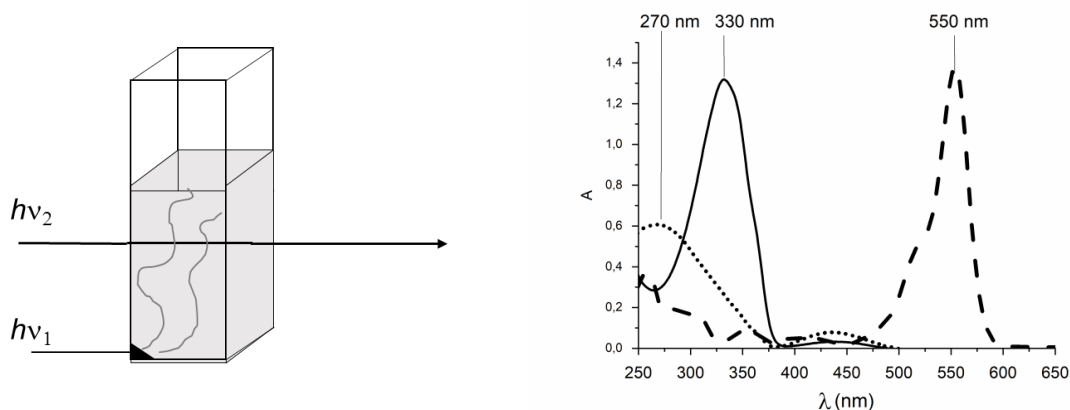
Obr. 5 – Rozpad inklúzneho komplexu azobenzén–cyclodextrín vyvolaný svetlom spúšťanou izomerizáciou, čo umožňuje uvoľnenie liečiva (sivé krúžky).

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

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

- ☐  $K_t \gg 1$
- ☐  $K_t \gg 1$  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 azobenzén-silikagélový prášok naplnený farbivom sa vložil do rohu kyvety (obr. 6), pričom azobenzén nemôže prejsť do roztoku. Prášok sa ožiari pri vlnovej dĺžke  $\lambda_1$ , aby sa spustilo uvoľnenie farbiva z pórov (obr. 5). Za účelom monitorovania tohto uvoľnenia absorpčnou spektroskopiou sa meria absorbanca roztoku pri vlnovej dĺžke  $\lambda_2$ .



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

11. **Určte**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Určte**  $\lambda_2$ .

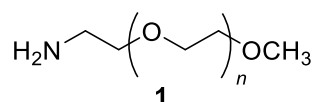
$\lambda_2 =$             nm

| Úloha    | otázka    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | spolu |
|----------|-----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|-------|
| T6<br>8% | maximálne | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48    |
|          | získané   |   |   |   |   |    |   |   |   |   |       |

## Úloha T6: Charakterizácia blokového kopolyméru

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

### Štúdium prvého bloku



Najprv sa budeme zaoberať štúdiom homopolyméru **1** ( $\alpha$ -metoxy- $\omega$ -aminopolyetylén glykol), rozpustného vo vode.

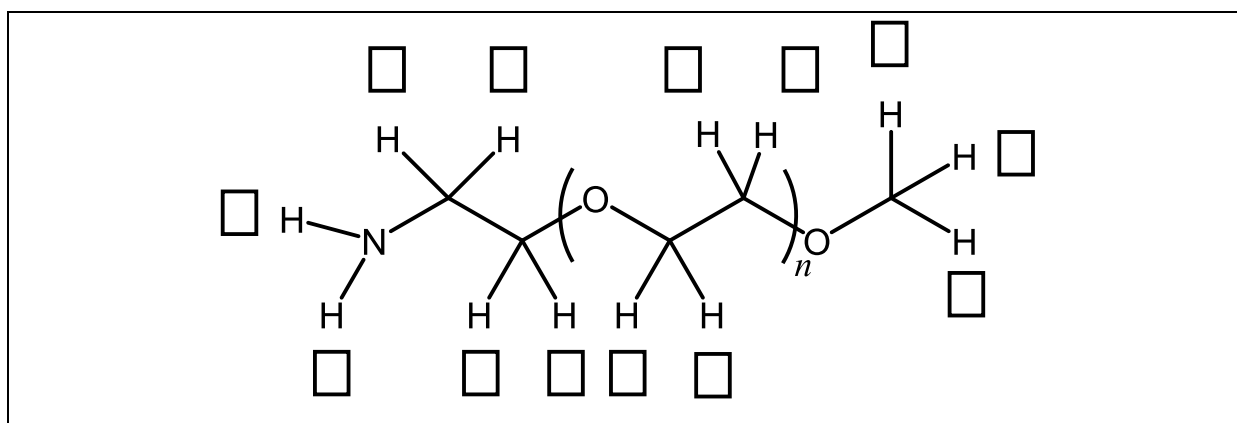
V  $^1\text{H}$  NMR spektre **1** ( $\text{DMSO}-d_6$ , 60 °C, 500 MHz) sú tieto signály:

Tabuľka 1

| označenie | $\delta$ (ppm) | plocha píku |
|-----------|----------------|-------------|
| <b>a</b>  | 2,7*           | 0,6         |
| <b>b</b>  | 3,3            | 0,9         |
| <b>c</b>  | 3,4            | 0,6         |
| <b>d</b>  | ~ 3,5          | 133,7       |

\*po pridaní  $\text{D}_2\text{O}$  signál pri 2,7 ppm vymizne.

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



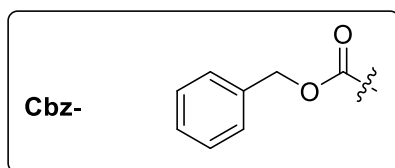
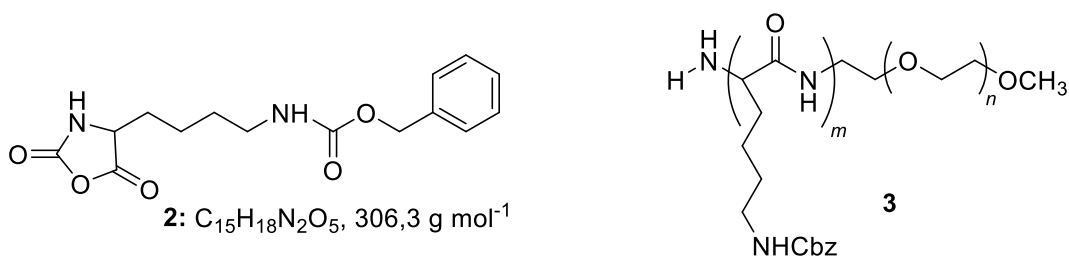
2. **Vyjadrite** priemerný stupeň polymerizácie  $n$  ako funkciu plochy  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  NMR píku opakujúcej sa jednotky a plochy  $A_{\text{OCH}_3}$  NMR píku koncovej metylovej skupiny. **Vypočítajte** hodnotu  $n$ .

$$n =$$

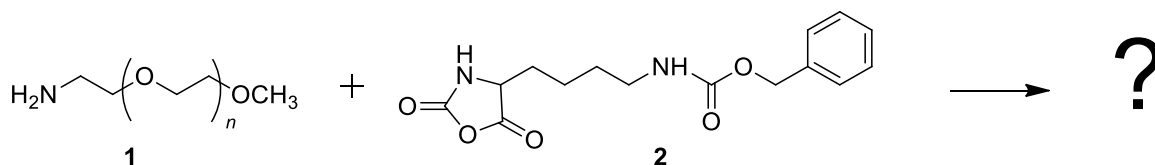
Ak neviete vypočítať  $n$ , vo zvyšku úlohy použite hodnotu  $n = 100$ .

### Štúdium dvojblokového kopolyméru

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

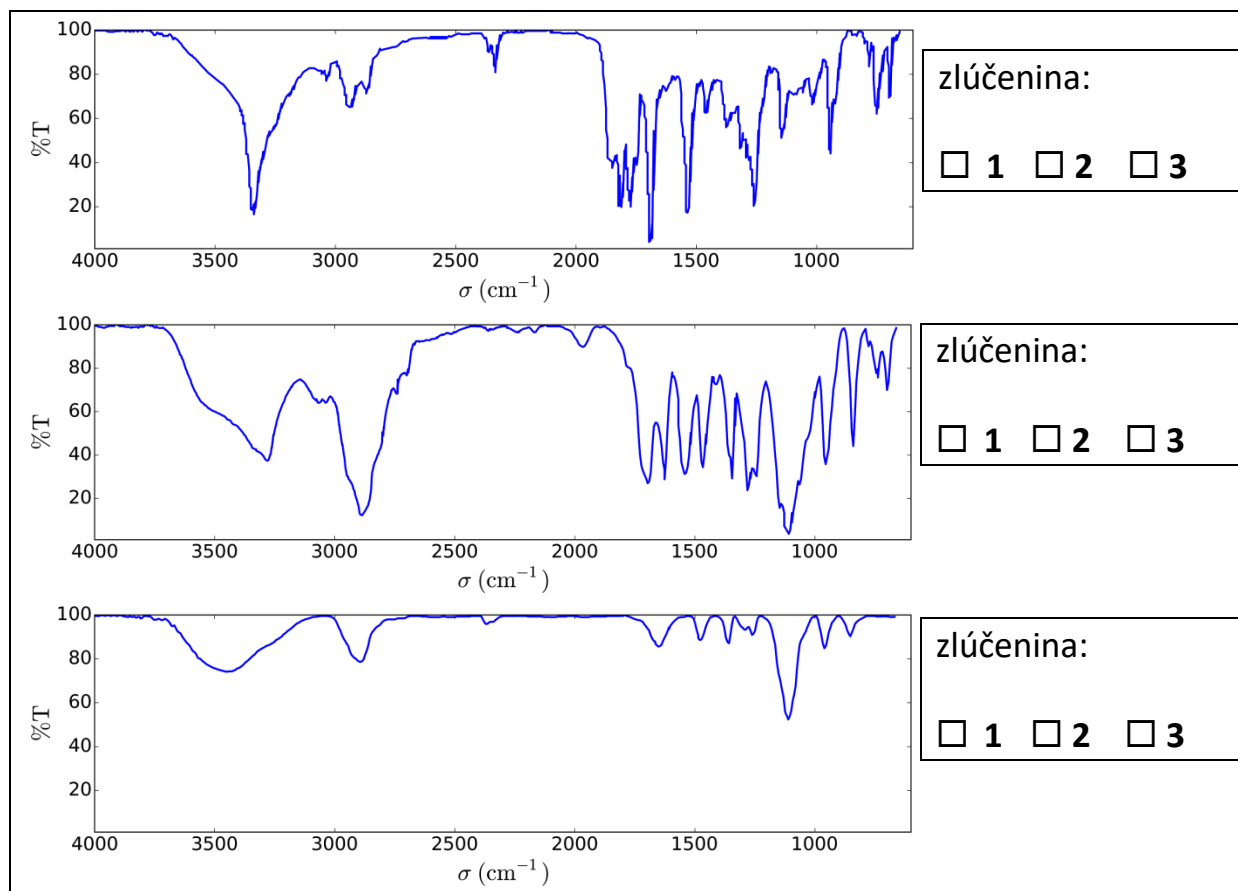


3. **Nakreslite** štruktúru reakčného intermediátu, ktorý vzniká v prvom stupni adície **1** na **2**. V druhom stupni mechanizmu vzniká plynná zlúčenina **G**. **Nakreslite** jej štruktúrny vzorec.

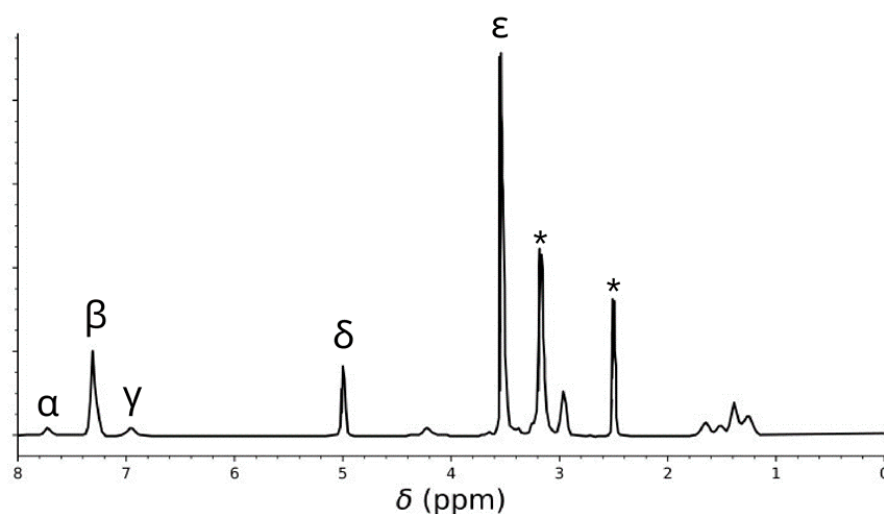


**G:**

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



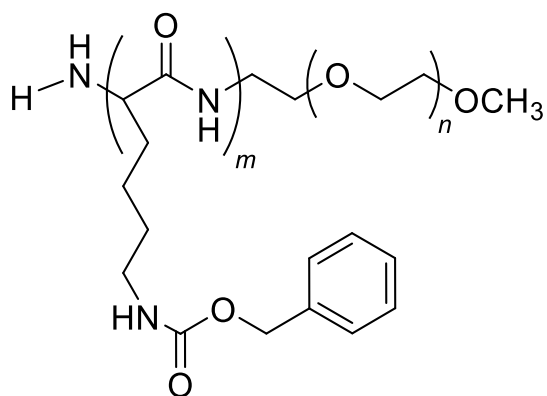
5. Na obr. 1 je  $^1\text{H}$  NMR spektrum kopolyméru **3** ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 500 MHz). Na základe vybraných alebo všetkých NMR signálov uvedených v tab. 2 **vypočítajte** priemernú molekulovú hmotnosť  $M_n$  pre hodnotu  $n$  z otázky 2. Vo vzorci kopolyméru **prirad'te** signály jednotlivých skupín uvedením symbolu  **$\alpha$** ,  **$\beta$** ,  **$\gamma$** ,  **$\delta$** ,  **$\epsilon$** , a **označ'te** skupinu(y) atómov, ktoré ste použili vo výpočte.



Tabuľka 2

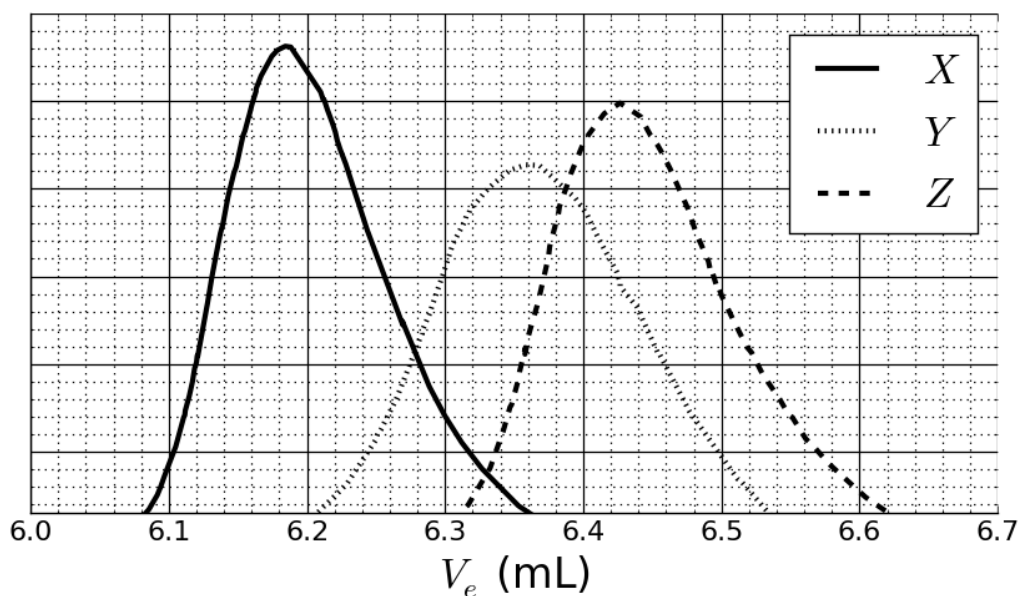
| pík        | plocha |
|------------|--------|
| $\alpha$   | 22,4   |
| $\beta$    | 119    |
| $\gamma$   | 23,8   |
| $\delta$   | 47,6   |
| $\epsilon$ | 622    |

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



$M_n =$   $\text{kg mol}^{-1}$   
 Výsledok uveďte na dve desatinné miesta.

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



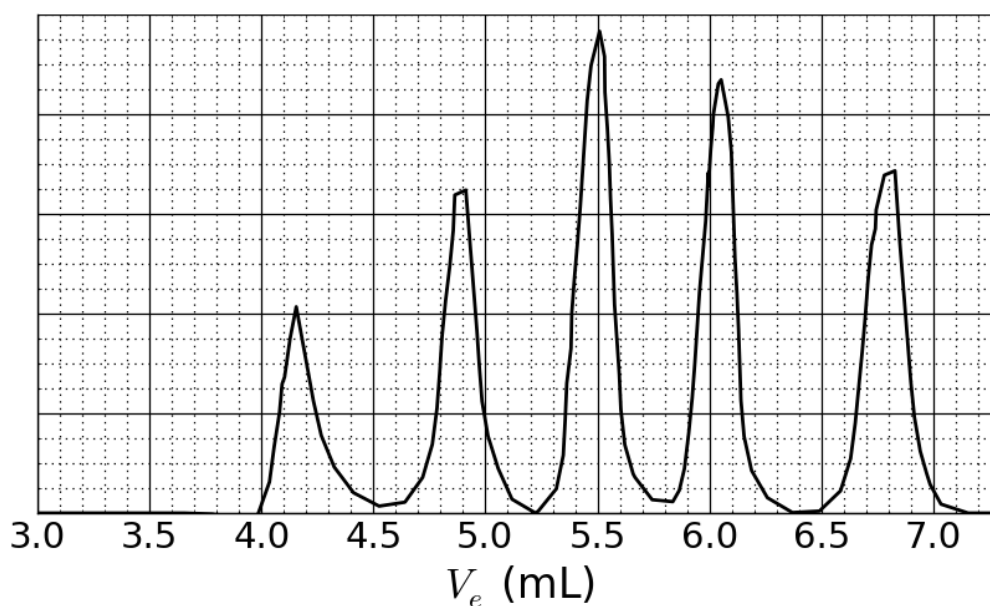
Obrázok 2 – SEC chromatogramy kopolymérov **3a**, **3b** a **3c** ako funkcie elučného objemu,  $V_e$ .

6. **Priradiť** chromatogramy na obr. 2 jednotlivým kopolymérom **3a**, **3b** a **3c**.

|            |                            |                            |                            |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>3a:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3b:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3c:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |

Kalibrácia sa urobila so zmesou štandardných polymérov so známymi molekulovými hmotnosťami (3, 30, 130, 700 a 7000 kg mol<sup>-1</sup>) (obr. 3).

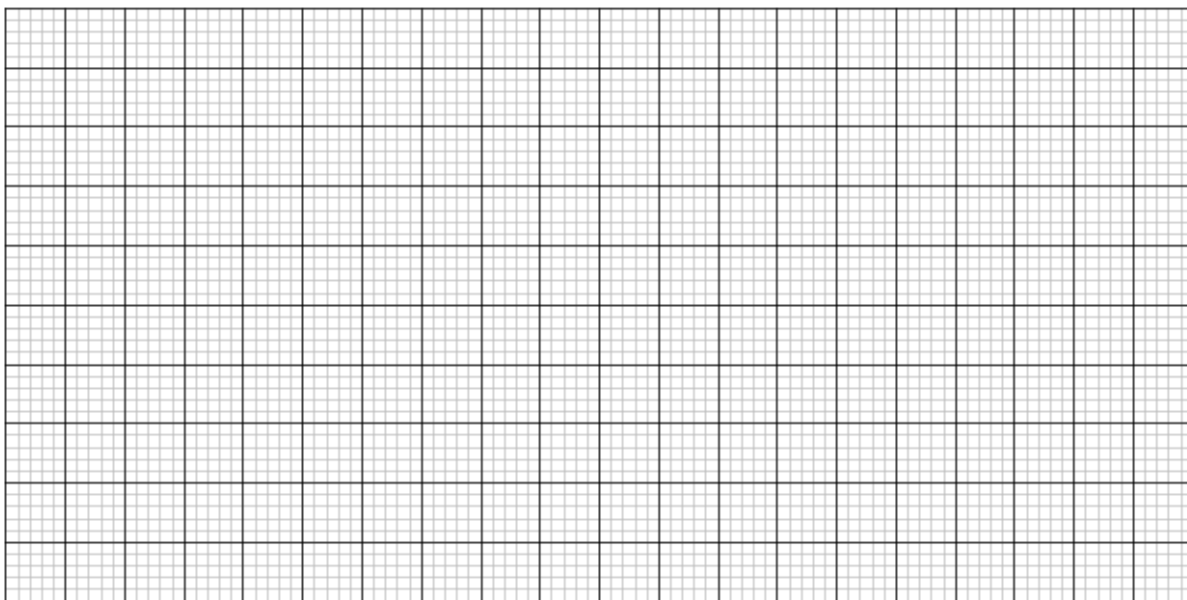
Pričom log hodnoty molekulovej hmotnosti je lineárnou funkciou elučného objemu,  $V_e$ .



Obrázok 3 – SEC chromatogram zmesi štandardov.

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

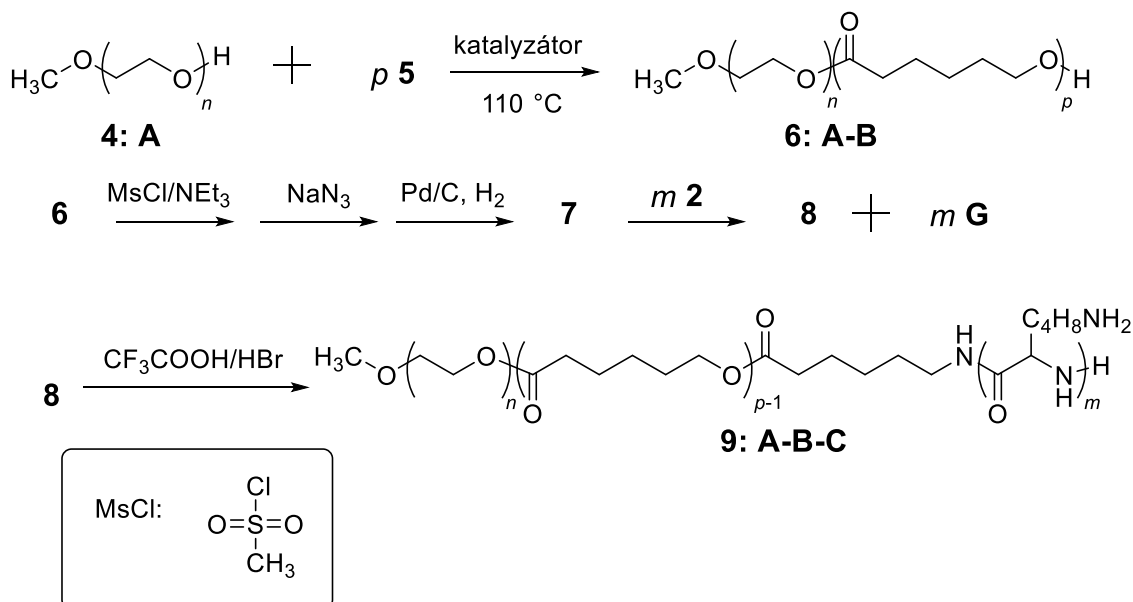
$V_e =$  ml



$m =$

## Syntéza trojblokového kopolyméru

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



8. **Nakreslite** štruktúrne vzorce **5**, **7** a **8**.

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

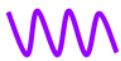
**7** (v záverečnom stupni jeho reakcie vzniká plyn)

**8**

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

|           |                                     |                                     |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofóbny | <input type="checkbox"/> hydrofilný |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofóbny | <input type="checkbox"/> hydrofilný |
| <b>C:</b> | <input type="checkbox"/> hydrofóbny | <input type="checkbox"/> hydrofilný |

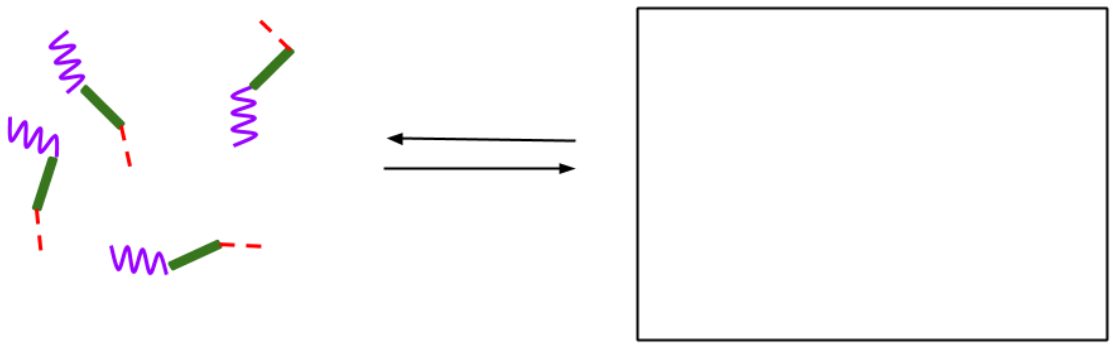
  

**A** 

**B** 

**C** 

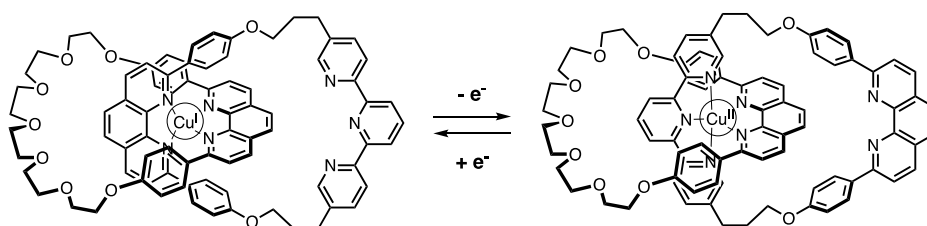
  



| Úloha    | otázka    | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | spolu |
|----------|-----------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|-------|
| T7<br>6% | maximálne | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54    |
|          | získané   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |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

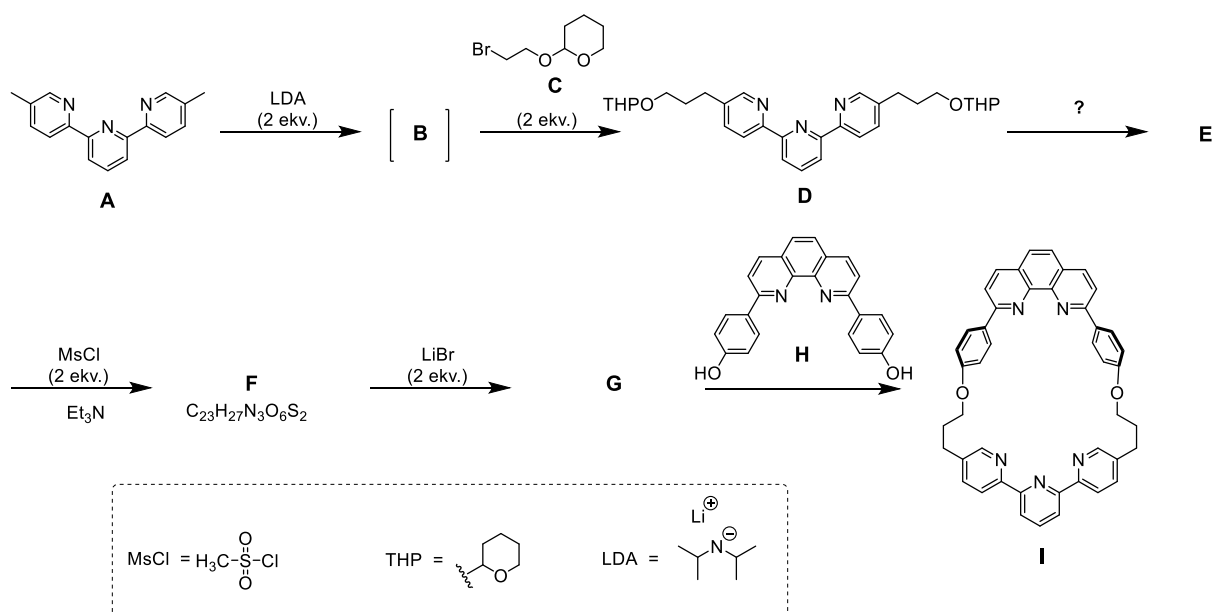
## Úloha T7: Pohyb kruhov v [2]katenáne

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



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

Jeden z makrocyklov sa dá pripraviť podľa schémy:



1. **Nakreslite** štruktúrny vzorec látky **B**.

**B**

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

**E**

**F**

**G**

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

- ☐  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- ☐  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4.  $\text{MsCl}$  sa v syntéze používa na zavedenie:

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

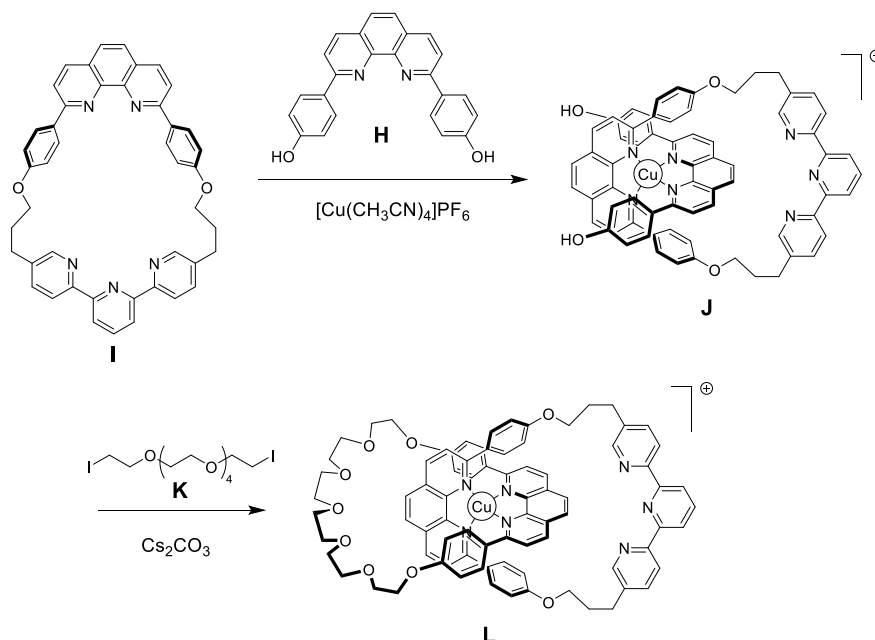
5. Zlúčenina **G** vzniká reakciou medzi **F** a  $\text{LiBr}$  v acetóne. Táto reakcia je:

- ☐ elektrofilná aromatická substitúcia
- ☐ nukleofilná aromatická substitúcia
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}2$

6. Nakreslite tranzitný stav rýchlost' určujúceho kroku reakcie **F**  $\rightarrow$  **G**, v ktorom znázorníte priestorovú orientáciu (3D štruktúru). Znázorníte len jedno reakčné centrum. Hlavný uhl'ovodíkový reťazec znázorníte ako –R.

Tranzitný stav:

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



7. **Napište** úplný zápis elektrónovej konfigurácie Cu(0) v základnom stave. **Uved'te** oxidačné číslo Cu v komplexe **J** a **napište** elektrónovú konfiguráciu voľného iónu medi s oxidačným číslom ako v komplexe **J**.

Elektrónová konfigurácia Cu(0):

Oxidačné číslo Cu v komplexe **J**:

Elektrónová konfigurácia Cu v komplexe **J**:

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

Geometria Cu v komplexe **L** je:

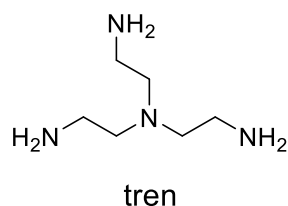
- ☐ oktaédrická  
☐ tetraedrická  
☐ štvorcovo-planárna  
☐ trigonálna bipyramída

Štiepenie a obsadenie *d* orbitálov:

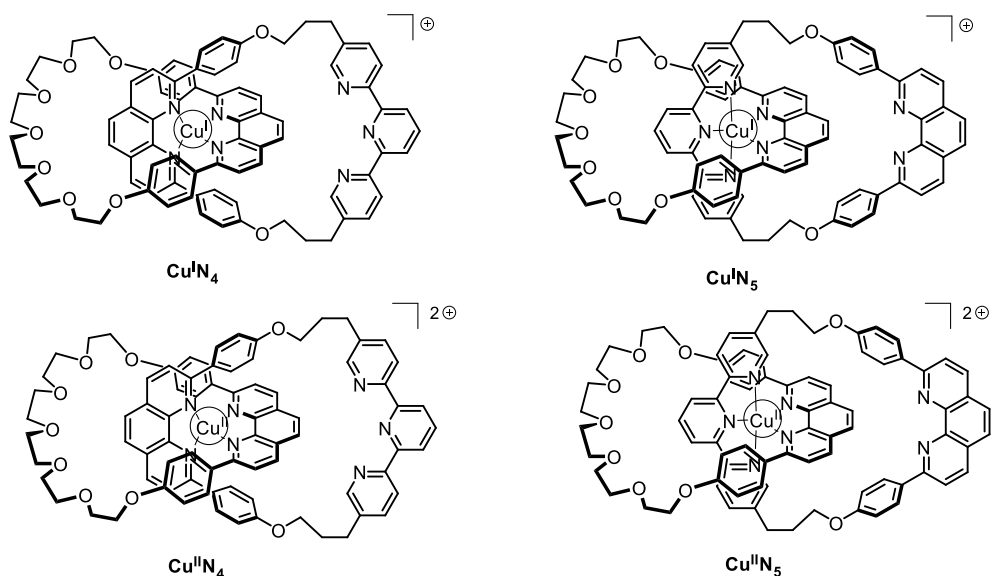
*S* =

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

- ☐ CH<sub>3</sub>CN  
☐ NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>  
☐ KCN  
☐ tren



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



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

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

Komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  má v koordinačnej sfére kovu ... elektrónov.

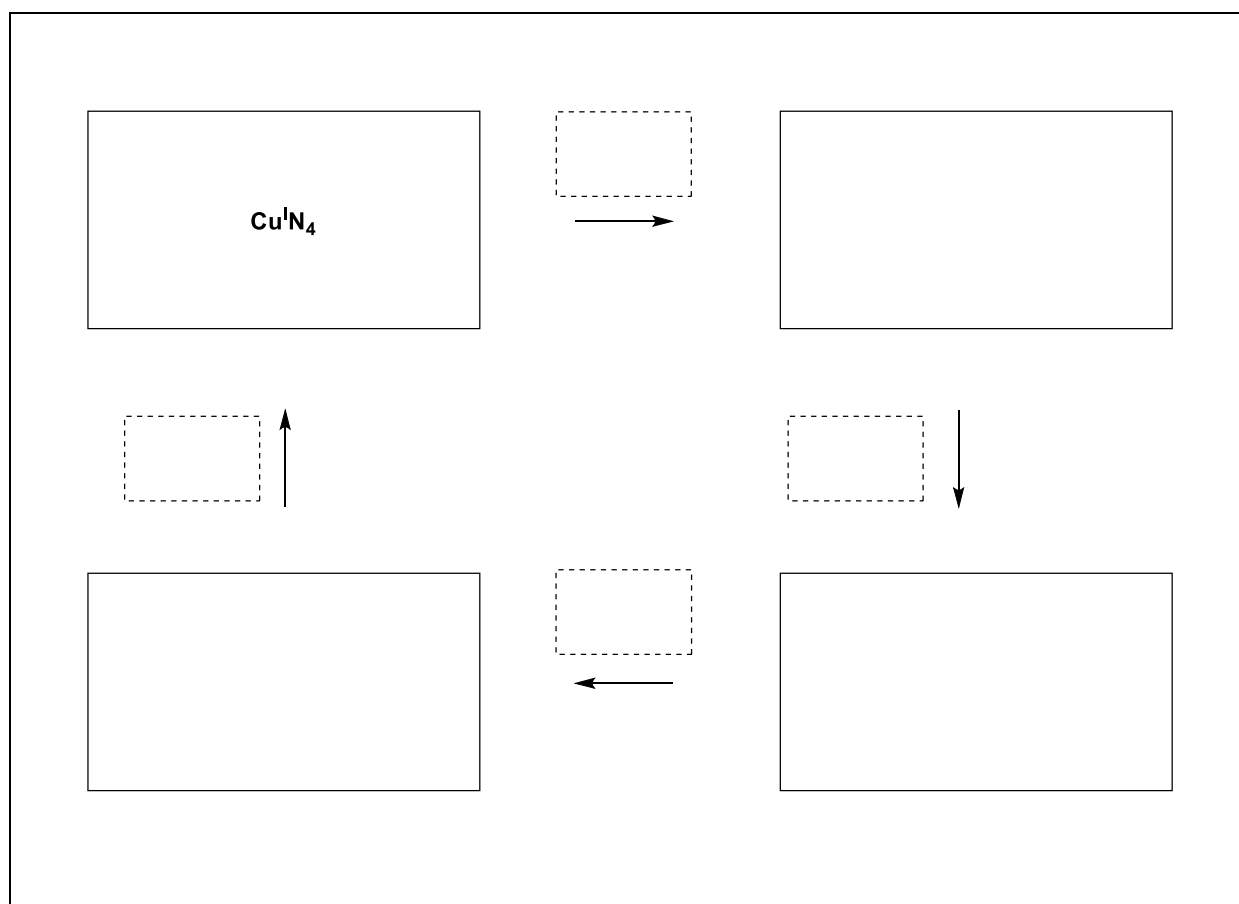
Komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$  má v koordinačnej sfére kovu ... elektrónov.

Komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$  je ☐ viac / ☐ menej stabilný ako komplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ .

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

Použite nasledovné značky:

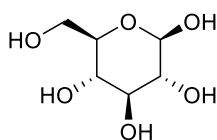
 (rotácia);  $+e^-$ ;  $-e^-$ .



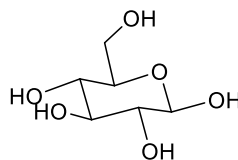
| Úloha<br>T8<br>6% | otázka    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | spolu |
|-------------------|-----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|-------|
|                   | maximálne | 2 | 6 | 2 | 2 | 11 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2  | 6  | 8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

## Úloha T8: Identifikácia a syntéza inozitolov

V tejto úlohe sa pod termínom “3D štruktúra” a “konformačný vzorec” rozumejú typy vzorcov tu uvedené pre  $\beta$ -glukózu.



3D štruktúra



konformačný vzorec

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

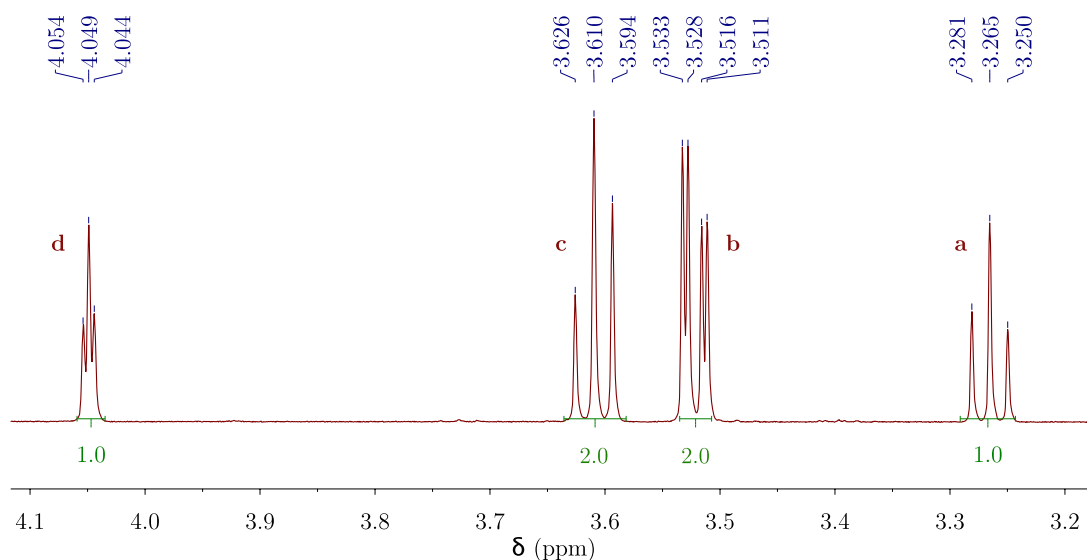
### Štruktúra *myo*-inozitolu

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

Vrátane enantiomérov existuje 9 rôznych stereoizomérnych inozitolov.

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

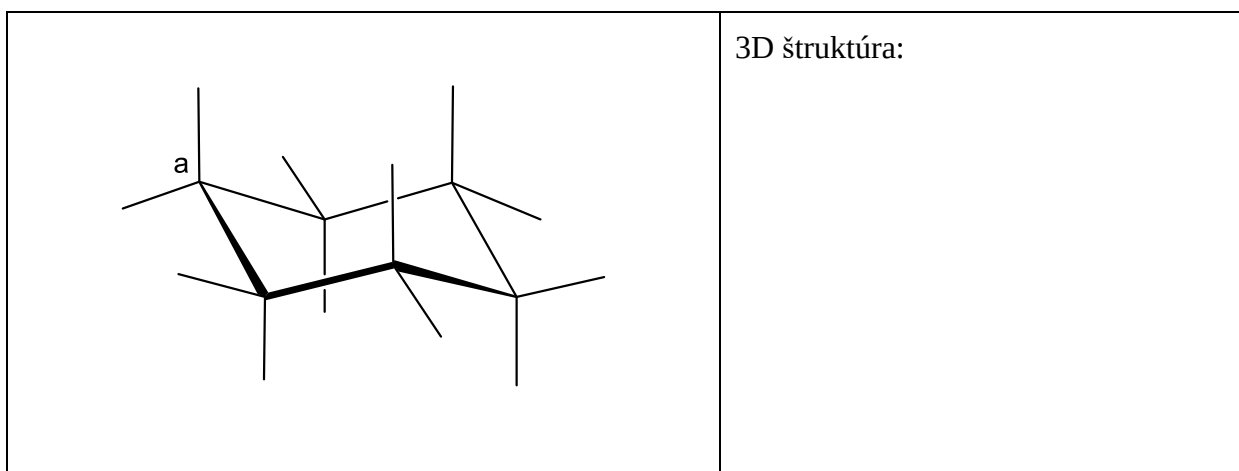
Ďalej sa študoval konkrétny inozitol, nazývaný *myo*-inozitol. Prevažne sa vyskytuje vo forme jedného stoličkového konforméru, ktorého štruktúra sa dá určiť na základe  $^1\text{H}$  NMR spektra. Toto spektrum sa nameralo pri 600 MHz v  $\text{D}_2\text{O}$  a neobsahuje žiadny iný signál meranej zlúčeniny než sú signály viditeľné v uvedenom výseku zo spektra. Integrálne intenzity sú uvedené v spektre pod každým signálom.



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

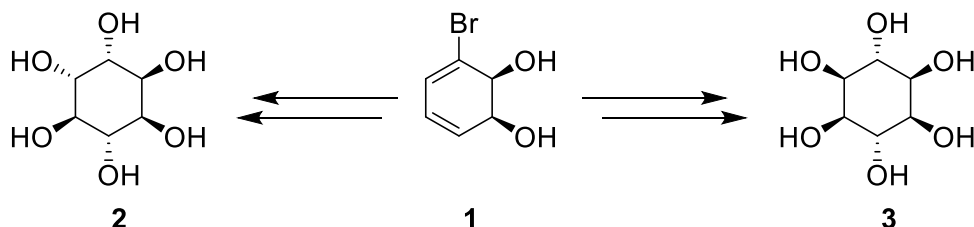
4. Na základe počtu a integrálnych intenzít protónových signálov **uved'te** počet rovín symetrie, ktorú(e) táto molekula obsahuje.

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



## Syntézy inozitolov

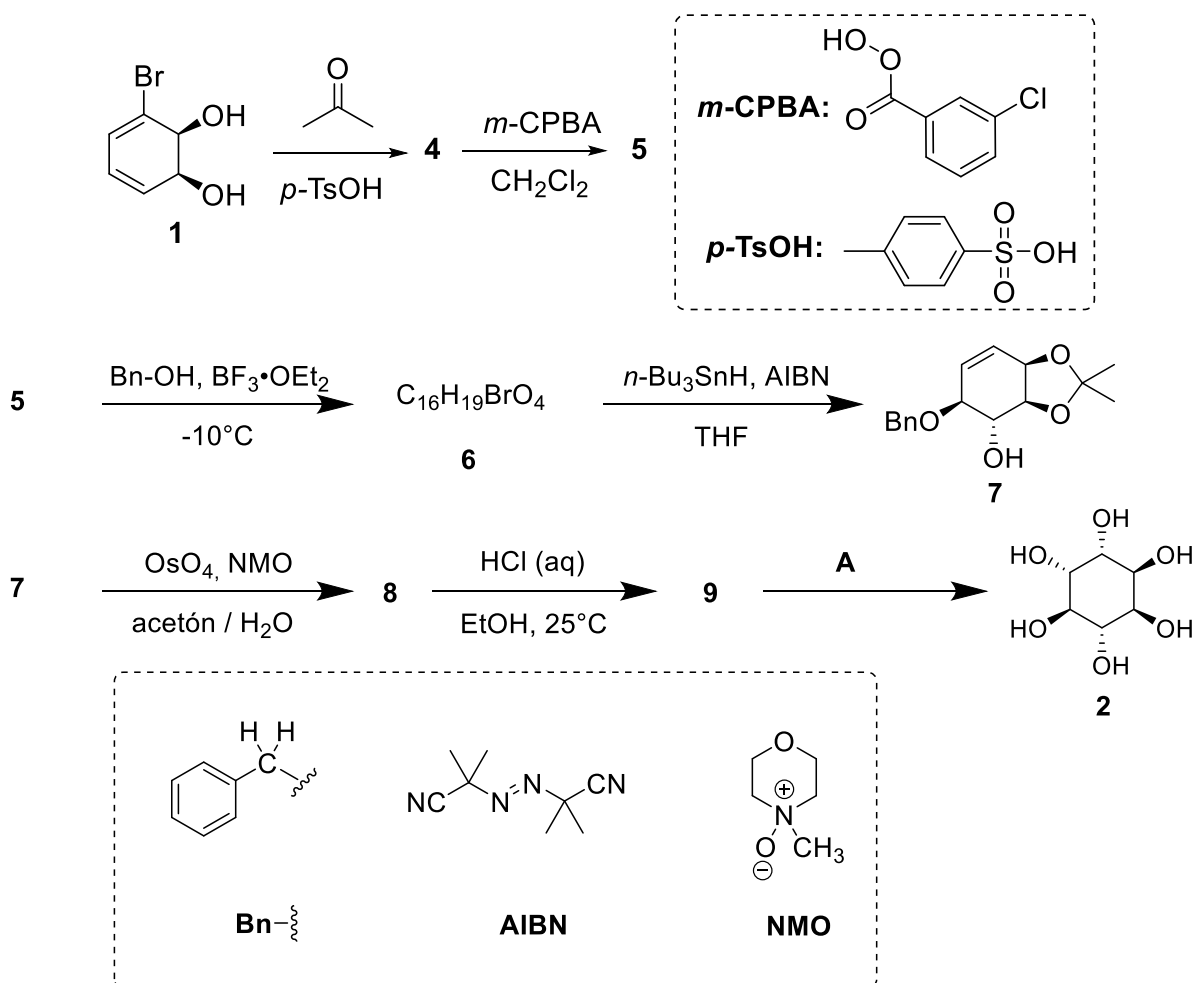
Pre medicínske aplikácie je dôležitá syntéza fosfátov niektorých inozitolov vo väčšom merítke. Tu sa zaoberáme štúdiom syntézy inozitolu **2** z brómdiolu **1**.



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

- ☐ enantioméry  
☐ epiméry  
☐ diastereoméry  
☐ atropoizoméry

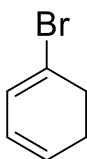
Inozitol **2** sa dá pripraviť 7 krokovou syntézou zo zlúčeniny **1**.



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

**4**

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



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

**5**

10. **Uved'te** počet všetkých stereoizomérov **5**, ktoré môžu vznikáť v tejto syntéze, ak sa vychádza z enantiomérne čistej zlúčeniny **1**.

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

**6**

**6'**

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

|          |          |
|----------|----------|
| <b>8</b> | <b>9</b> |
|----------|----------|

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

- ☐  $\text{H}_2$ , Pd/C  
☐  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , HF  
☐ HCOOH,  $\text{H}_2\text{O}$   
☐  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

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

- ☐ enantioméry  
☐ epiméry  
☐ diastereoizoméry  
☐ atropoizoméry

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

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

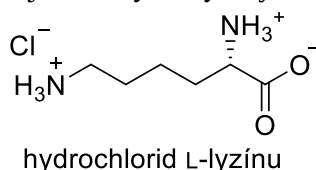
| Úloha<br>T9<br>7% | otázka    | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | spolu |
|-------------------|-----------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|-------|
|                   | maximálne | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44    |
|  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

## Úloha T9: Syntéza levobupivakaínu

### Časť I.

Lokálne anestetikum bupivakaín, predávané pod obchodným názvom Marcaine, je zapísané do WHO zoznamu esenciálnych liečiv. I keď sa v súčasnosti používa ako racemát, štúdie ukázali, že enantiomér levobupivakaín je menej kardiotoxický, a teda bezpečnejší ako racemát.

Levobupivakaín sa dá pripraviť z prírodnej aminokyseliny L-lyzínu.



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

|                                                          |                          |
|----------------------------------------------------------|--------------------------|
| Konfigurácia:                                            | Priorita: 1 > 2 > 3 > 4: |
| <input type="checkbox"/> R<br><input type="checkbox"/> S |                          |

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

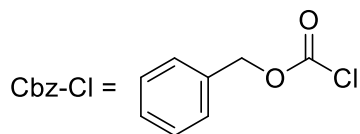
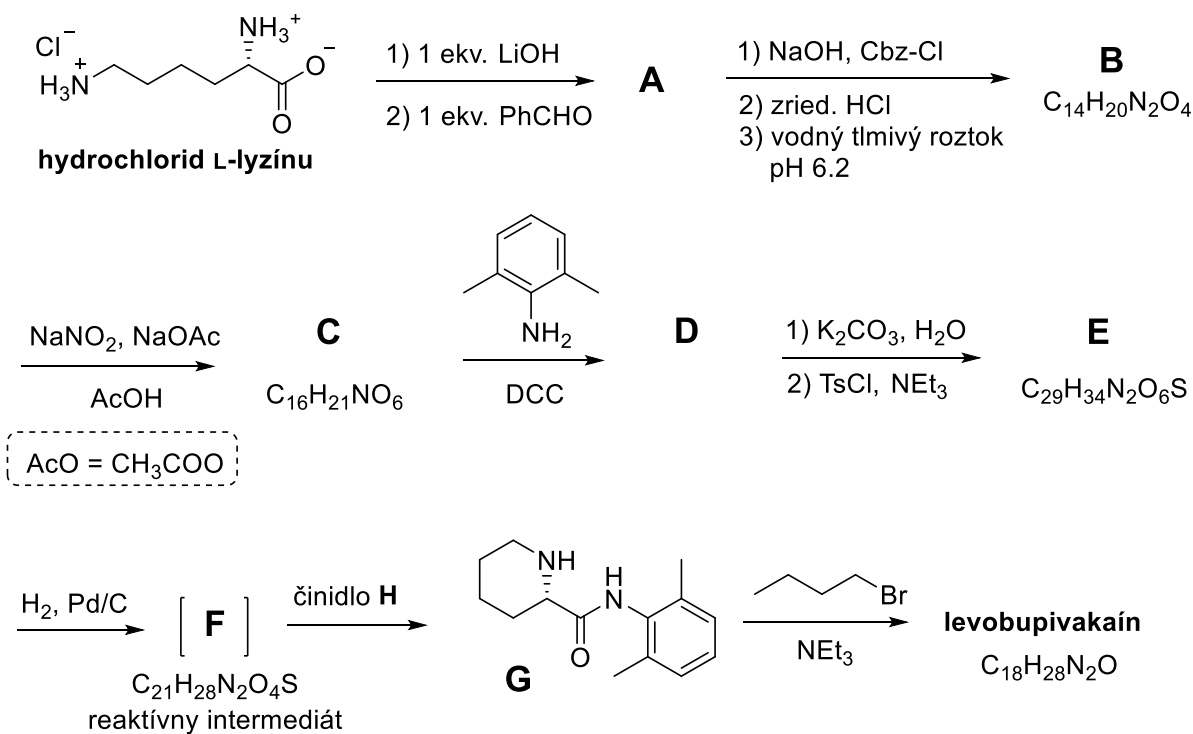
- ☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny sú ľavotočivé.  
☐ Prírodné L-aminokyseliny môžu byť ľavo- i pravotočivé.  
☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny majú konfiguráciu (S).  
☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny majú konfiguráciu (R).

Často chceme uskutočniť reakciu len s jednou aminoskupinou L-lyzínu. K maskovaniu jednej z aminoskupín sa často používa meďnatá ( $\text{Cu}^{2+}$ ) soľ v nadbytku vodného roztoku hydroxidu. Po vzniku komplexu môže ďalej reagovať len nekomplexovaná  $\text{NH}_2$  skupina.

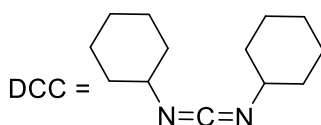
3. **Nakreslite** štruktúrny vzorec vznikajúceho komplexu. Predpokladajte, že L-lyzín vystupuje ako bidentátny ligand a že k jednému iónu  $\text{Cu}^{2+}$  sa vo vodnom roztoku hydroxidu koordinujú dva L-lyzíny.

Komplex

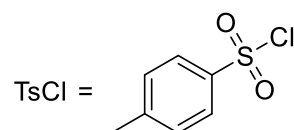
Zhodou okolností pri nasledovnej syntéze levobupivakaínu do následnej reakcie vstupuje iba tá istá aminoskupina aj bez prítomnosti  $\text{Cu}^{2+}$  soli.



benzyloxykarbonylchlorid



N,N'-dicyklohexylkarbodiimid



p-toluénsulfonylchlorid

V nasledujúcich otázkach môžete používať skratky použité v horeuvedenej schéme.

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

**A**

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

- ☐ enantioselektívna reakcia  
☐ enantiošpecifická reakcia  
☐ regioselektívna reakcia

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

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$  | <b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$    |
| <b>D</b>                       | <b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ |
| <b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ |                                |

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

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

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

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

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

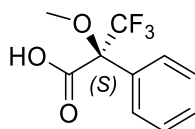
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> zriedená HCl                   | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> zriedený KMnO <sub>4</sub>     | <input type="checkbox"/> zriedený NaOH                  |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

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

levobupivakaín C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## Časť II.

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



(S)-Mosherova kyselina

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

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

- |                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> dva diastereoizoméry                                    |
| <input type="checkbox"/> štyri diastereoizoméry                                  |
| <input type="checkbox"/> racemická zmes dvoch enantiomérov                       |
| <input type="checkbox"/> štyri zlúčeniny: dva enantioméry a dva diastereoizoméry |

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

- |                                                     |
|-----------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> NMR spektroskopia          |
| <input type="checkbox"/> kvapalinová chromatografia |
| <input type="checkbox"/> hmotnostná spektrometria   |
| <input type="checkbox"/> UV-Vis spektroskopia       |