

TEORETICKÁ ČASŤ



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

Robme vedu spolu!

26. 7. 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
---	---	--

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– β -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 koncentraciami v mol dm⁻³. Ďalej je kvôli zjednodušeniu vynechaná štandardná koncentrácia c° = 1 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 :

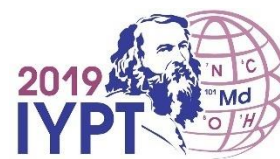
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

index polydisperzity I_p :

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

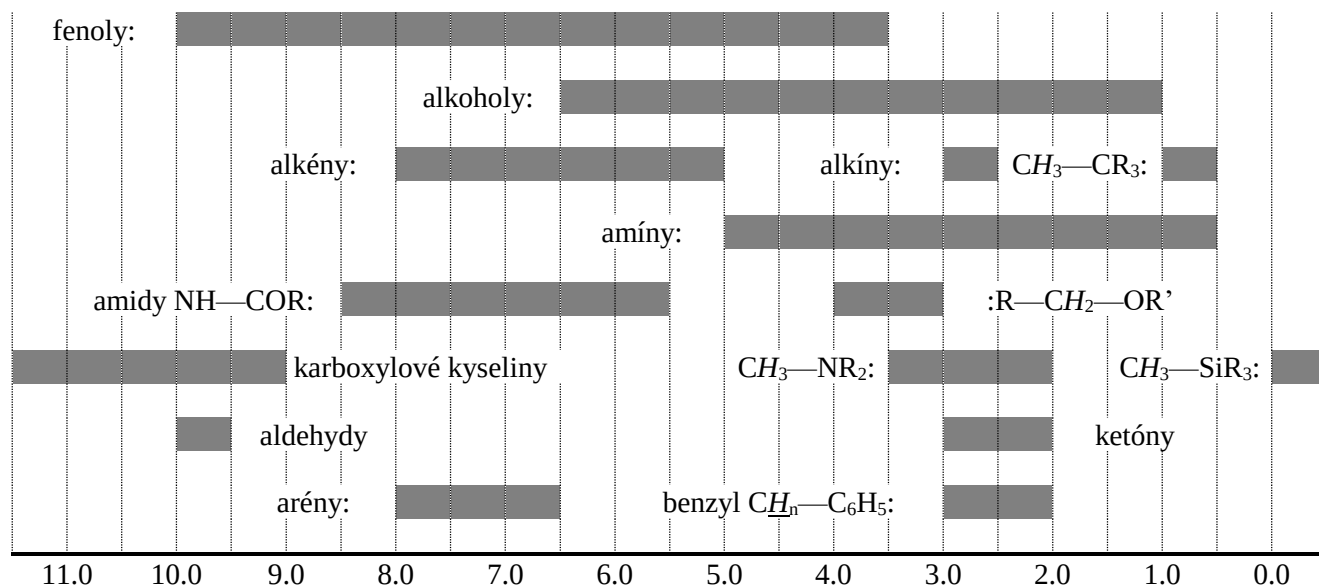
Periodická tabuľka

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



¹H 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 pri voľnej rotácii: 6-8 <i>a-a</i> (cyklohexán): 8-12 <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 inak (rigidné): 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

e = ekvatoriálny, *a* = axiálny

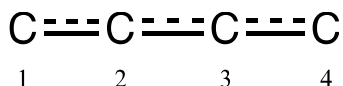
Tabuľka IČ spektroskopie

typ vibrácie	σ (cm ⁻¹)	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 ₂ (deformačná)	1480-1440	stredná
CH ₃ (deformačná)	1465-1440; 1390-1365	stredná
C—O—C (valenčná)	1250-1050	silná
C—OH (valenčná)	1200-1020	silná
NO ₂ (valenčná)	1600-1500; 1400-1300	silná

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

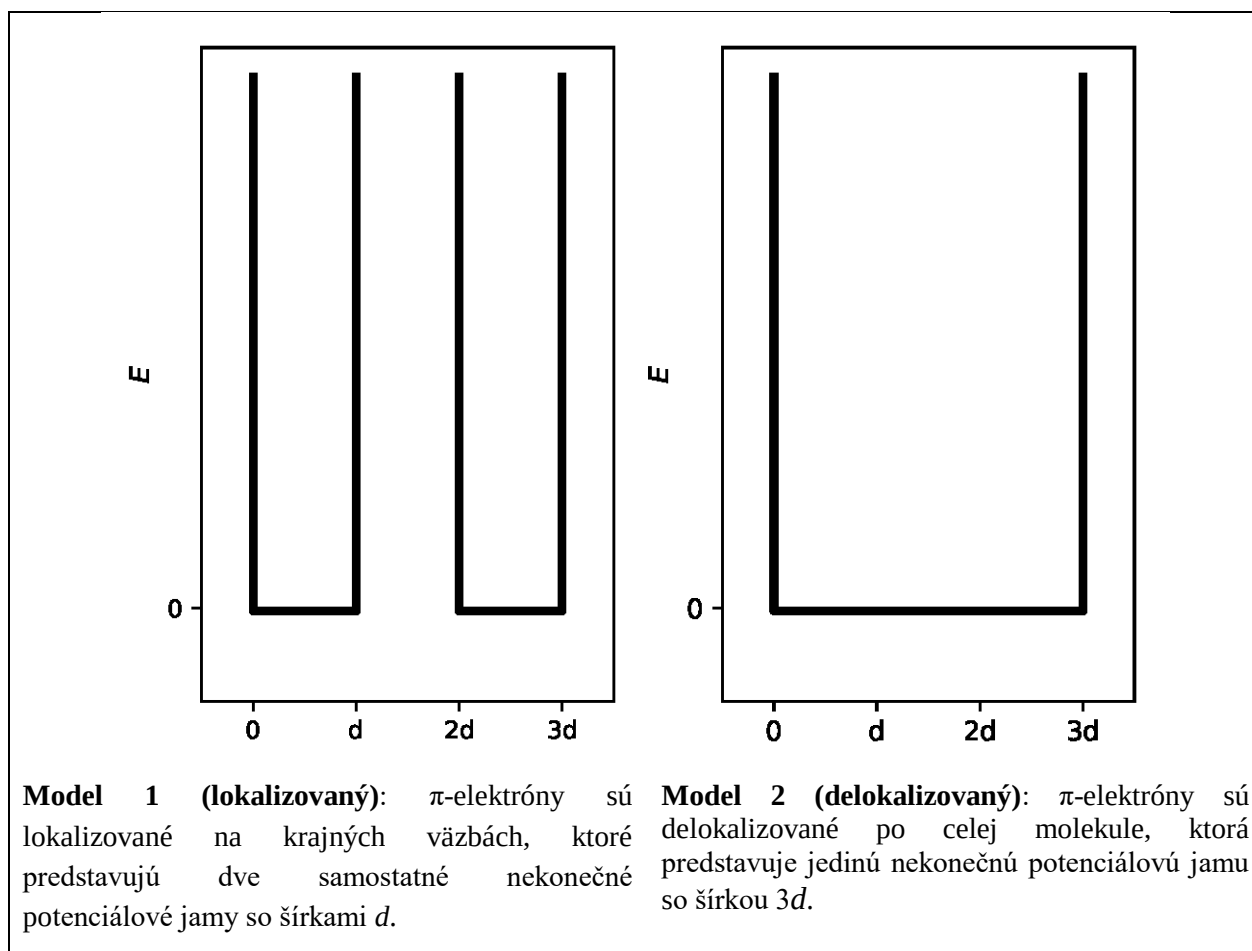
Úloha T1: Nekonečná potenciálová jama a butadién

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 π 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** π -elektróny pre model 1 a do rámčeka nižšie **vyjadrite** celkovú energiu π -systému modelu 1 ako funkciu h , m_e a d .

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

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

4. **Vyjadrite** konjugáciu energiu ΔE_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.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$			
--	--	--	--

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 $7L/8$.

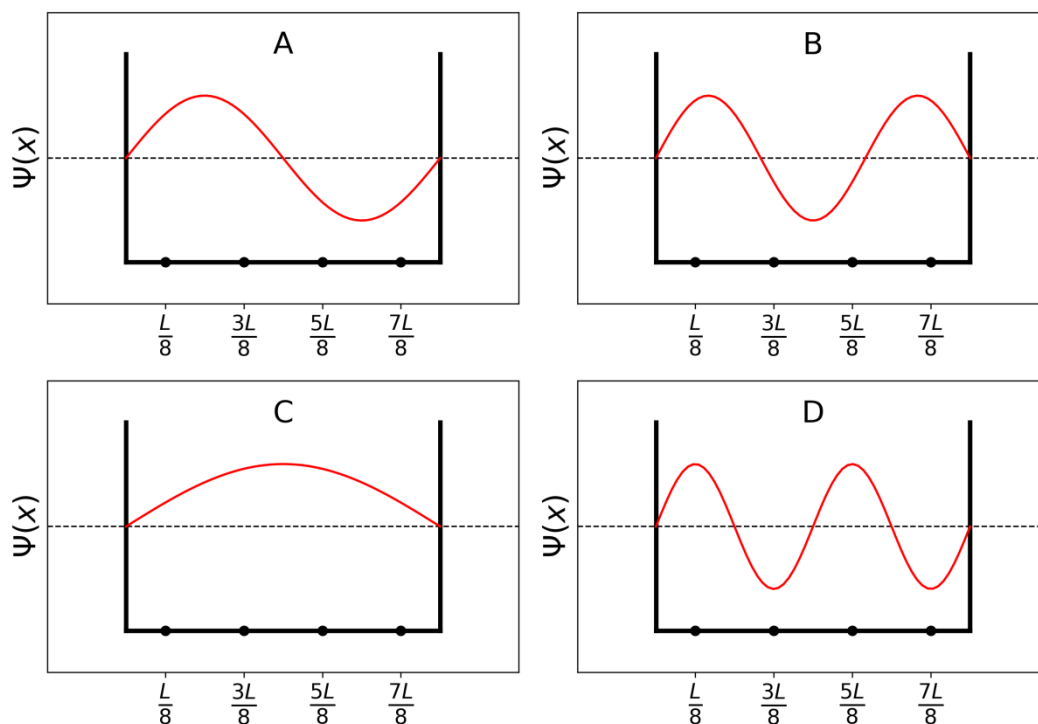
Hladina n zodpovedá π -vlnová funkcia:

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

a π -elektrónová hustota systému s N elektrónmi π je:

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

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



6. **Zorad'te** energie zobrazených π -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 π -vlnových funkcií ψ_n v miestach 0, $L/4$ a $L/2$ pre hladiny $n = 1$ a $n = 2$ vyjadrené ako funkcie L .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

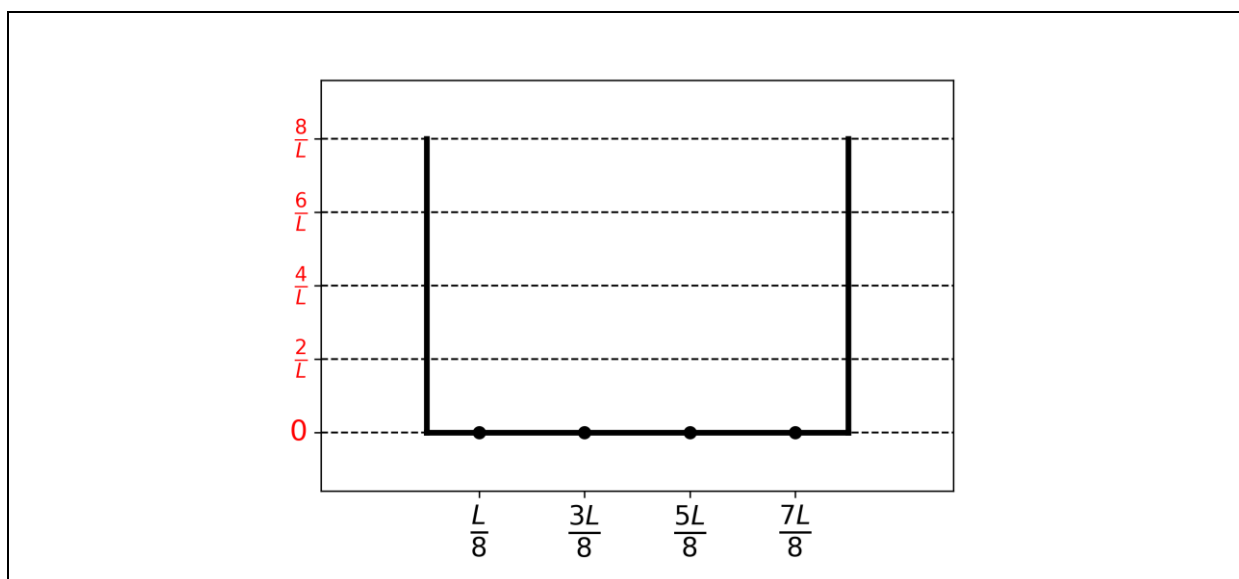
9. V rámci modelu 3 uved'te hodnoty π -elektrónovej hustoty v miestach 0, $L/4$ a $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nakreslite** priebeh π -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 T2 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 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) 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.

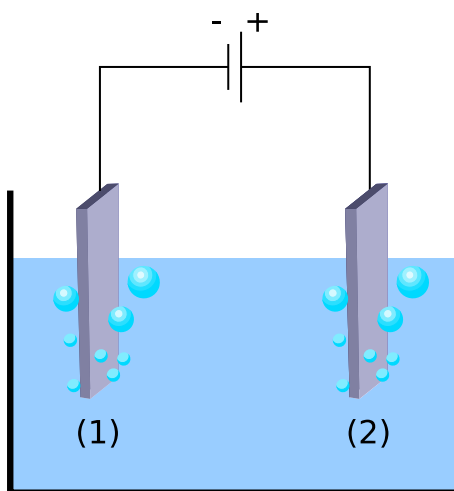
Výpočty:

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 ΔE_{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 ΔE_{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 ΔE_{min} závisí od povahy anódy ako to uvádza nasledujúca tabuľka:

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

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

5. **Napište** vzťah pre účinnosť zariadenia η_{elec} (zlomok výkonu využité na štiepenie vody) vyjadrenú ako funkciu ΔE_{th} a $\Delta E_{\min}$. **Vypočítajte** účinnosť elektrolýzy vody pomocou Pt katódy a Fe_2O_3 anódy. **Uved'te**, ktorá anóda bude najefektívnejšia.

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

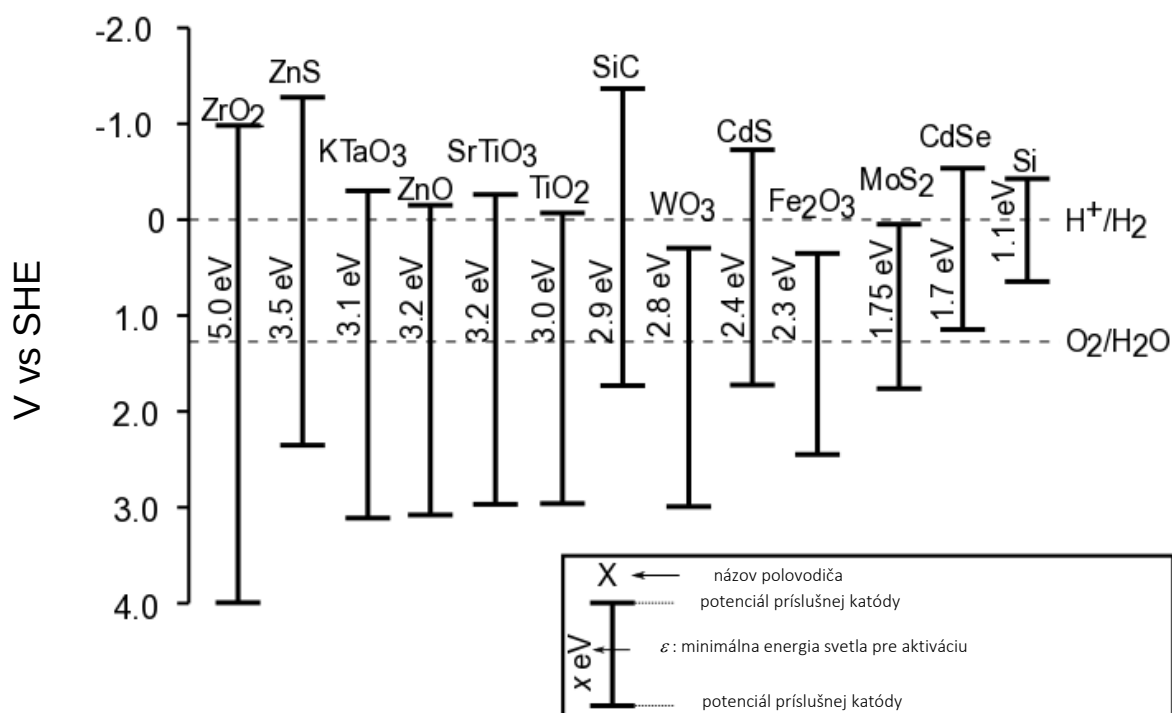
Účinnosť pri použití Pt a Fe_2O_3 elektród:

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

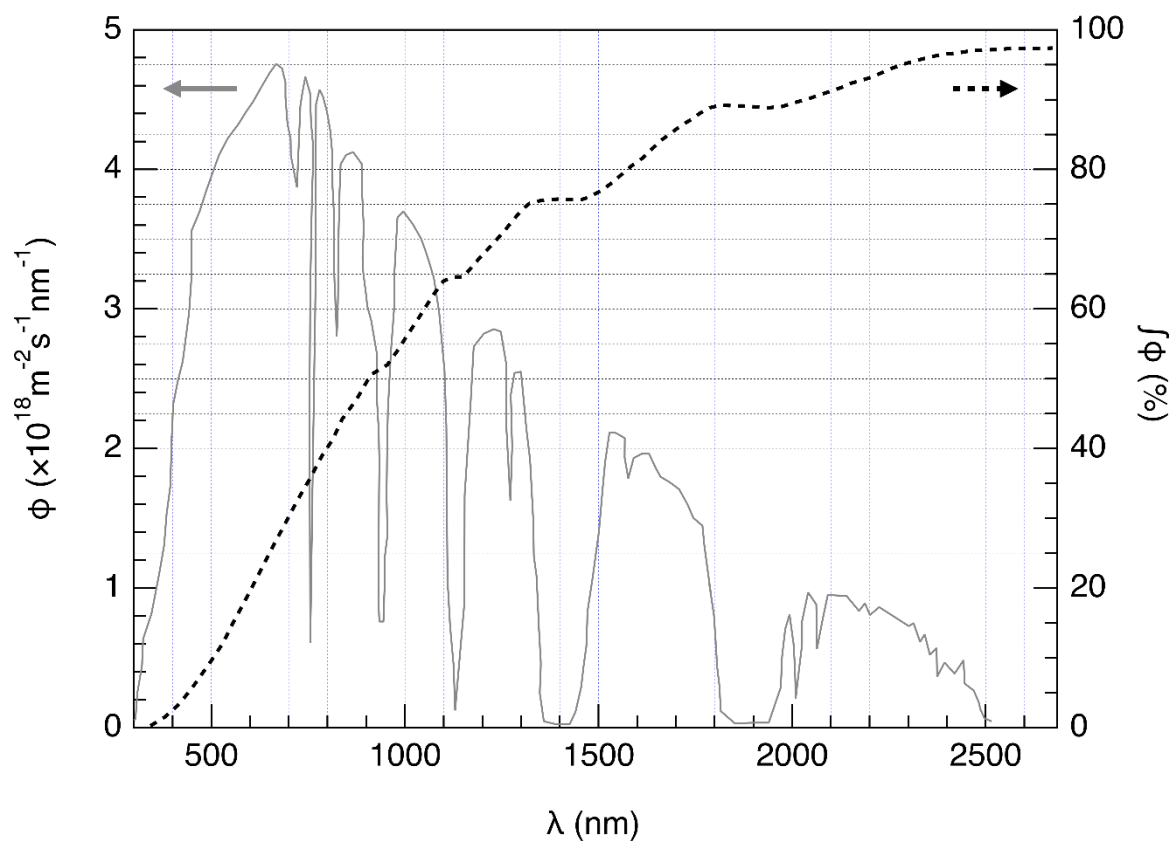
Najefektívnejšia anóda:

Ak ste nevypočítali η_{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 ϕ 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: TiO_2 , CdS , Si . **Uved'te** explicitne rovnice aj jednotky použité pri výpočte.

Zdôvodnenie / výpočet:

	približný zlomok
TiO ₂	%
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.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ 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 H₂ a O₂ pri ožiarení simulovaným slnečným svetlom pri $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a p_{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 H₂(g) s objemom $V = 0,37\text{ cm}^3$.

9. **Vypočítajte** účinnosť konverzie η_{direct} .

Výpočet:

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

*Ak ste nevypočítali η_{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, η_{direct} a η_{indirect} , ak sa na elektrolýzu použijú elektródy z Fe_2O_3 a Pt.

Výpočet:

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

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

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

Úloha T3 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.”

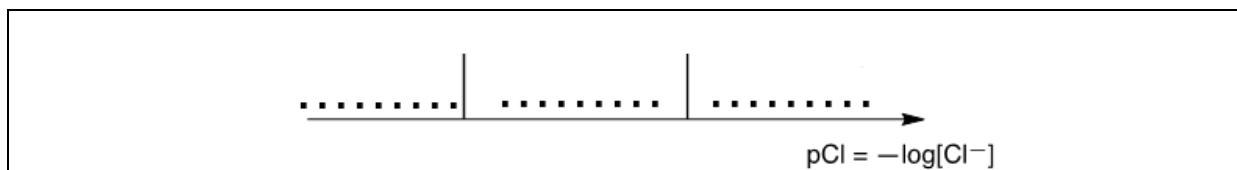
1. **Citát A:** Napište vyrovnanú chemickú rovnicu prípravy AgCl(s) .

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

Výpočet:

$s =$ 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 napište 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. Napište 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 Cl^- striebornými kationmi Ag^+ v prítomnosti chrómanu draselného (2K^+ , CrO_4^{2-}). Do roztoku chloridu sodného neznámej koncentrácie c_{Cl} sa pridajú tri kvapky ($\sim 0,5$ ml) roztoku K_2CrO_4 koncentrácie približne $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Tento roztok sa potom titruje dusičnanom strieborným (Ag^+ , 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_{Cl} v roztoku chloridu sodného.

Výpočet:

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

Ak neviete vypočítať c_{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 CrO_4^{2-} vhodným indikátorom bodu ekvivalencie.

Výpočet:

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

CrO_4^{2-} je vhodným indikátorom bodu ekvivalencie pretože (porovnanie hodnôt):

Úloha T4 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**, ($M_A(\text{NO}_3)_m$), ktorý sa používal v strelnom prachu. Dusičnan **A** sa na začiatku dovážal z Ázie, neskôr sa vyrábal z dusičnanu **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) 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 M_A a M_B . Jeden z nich obsahuje menej než 1 hmotn. % nečistôt, druhý obsahuje 9 ± 3 hmotn. % nečistôt. Obsah kovov M_A a 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 (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**:

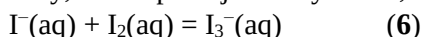
V roku 1811, keď Courtois pracoval s popolom rias, spozoroval, že medené nádoby skorodovali rýchlejšie ako obvykle. Keď študoval tento jav, do laboratória vbehla jeho mačka a rozliala koncentrovanú kyselinu sírovú na suchý popol rias. Okamžite sa uvoľňovali fialové pary (**1**, kyselina sírová je oxidačné 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. **Napíšte** vyrovnané rovnice chemických reakcií **1–5**.

1
2
3
4
5

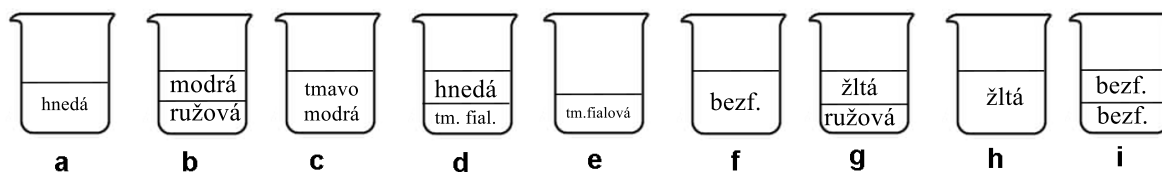
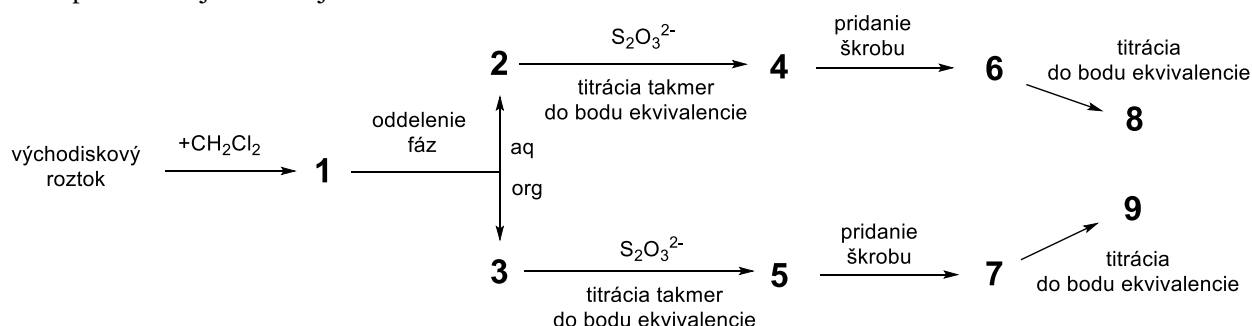
Rozpustnosť jódu vo vode je veľmi nízka, ale výrazne sa zvyšuje v prítomnosti jodidových aniónov. Vzájomnou reakciou sa vytvárajú ióny, ako napr. trijodidový anión, I_3^- :



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° pre reakciu (6).

$$K^{\circ} =$$

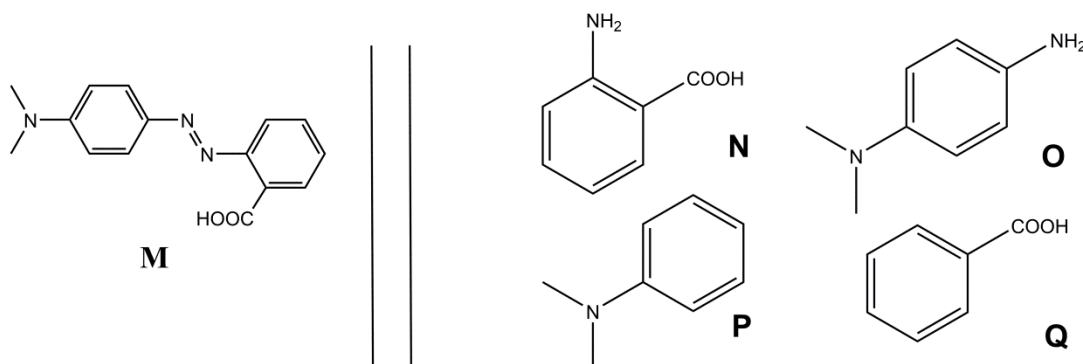
Úloha T5 8%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	spolu
	maximálne	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	získané													

Úloha T5: Využitie komplexov azobenzén- β -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 ($R-N=N-R'$) ožiarení.

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.

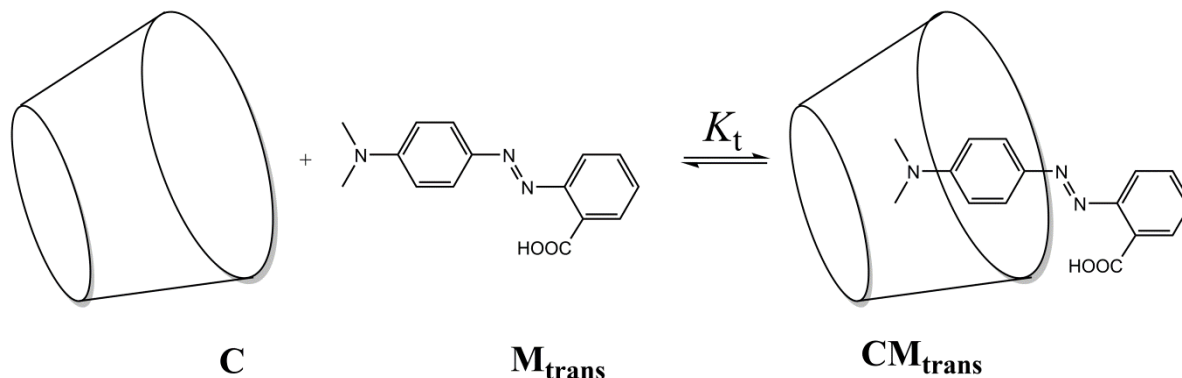
2. Azobenzén M sa môže syntetizovať z jednoduchých reaktantov v dvoch krokoch (obr. 1). **Vyberte** spomedzi navrhnutých reaktantov (N až Q) tie, ktoré poskytujú M s veľmi vysokou regioselektivitou. Ako činidlo sa v prvom kroku syntézy použije dusitan sodný ($NaNO_2$) v studenom vodnom roztoku kyseliny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

Reaktanty:

a

Stanovenie asociačnej konštanty K_t

β -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_{trans}** ako znázorňuje obr. 2.



Obr. 2 – Tvorba inklúzneho komplexu **CM_{trans}**.

Pripravilo sa niekoľko roztokov zmiešaním **C** a **M_{trans}** 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 ΔA medzi absorbanciami pripravených zmesí a absorbanciou čistého roztoku **M_{trans}**. Molárne absorpčné koeficienty **CM_{trans}** a **M_{trans}** označíme $\varepsilon_{CM_{trans}}$ a $\varepsilon_{M_{trans}}$. Dĺžka optickej dráhy lúča vzorkou je L . Absorbancia **C** (resp. ε_C) je zanedbateľná.

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

Odvodenie:

$$\alpha =$$

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

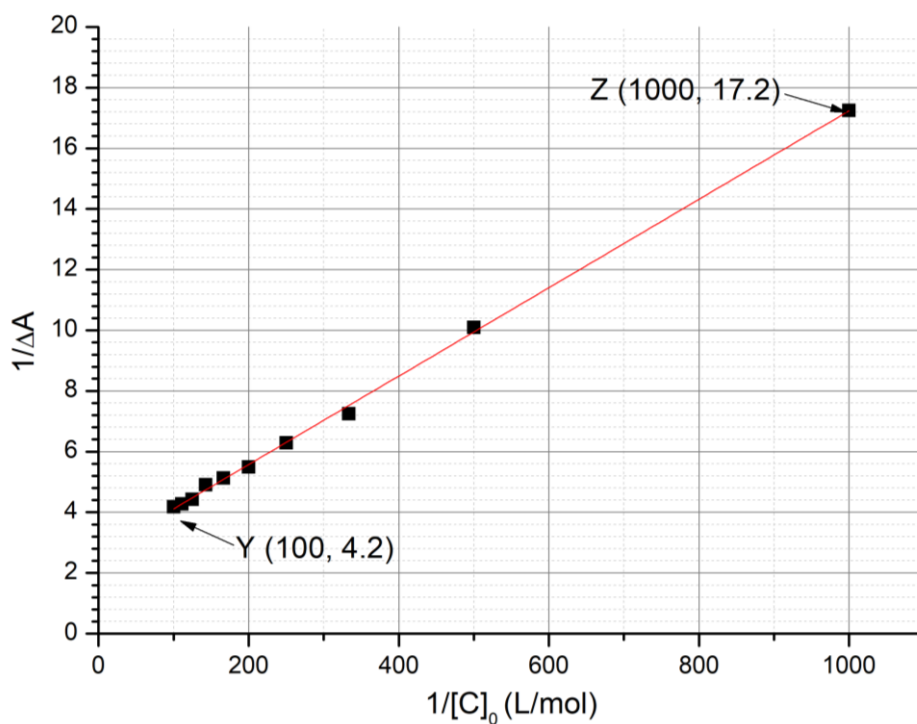
Odvodenie:

5. **Ukážte**, že keď je **C** oproti **M_{trans}** 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** β ako funkciu známych konštánt(y) a počiatočných koncentrácií(e).

Odvodenie:

$$\beta =$$

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



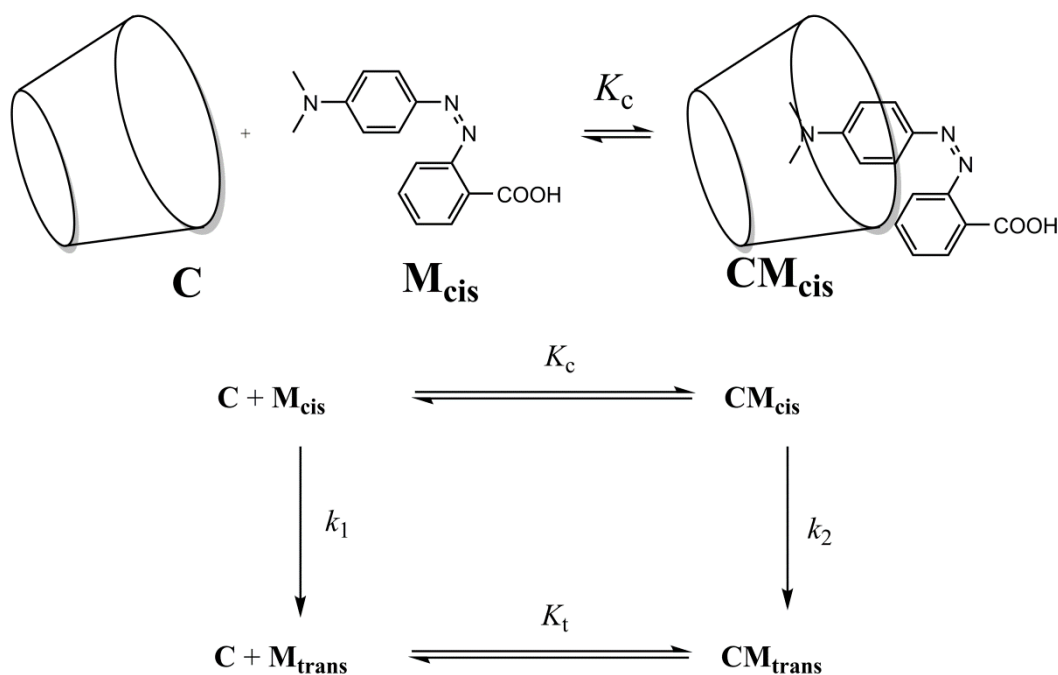
Obr. 3 – Závislosť hodnoty $1/\Delta A$ od hodnoty $1/[C]_0$.

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_{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** γ a δ ako funkcie známych konštant(y).

Odvodenie:

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

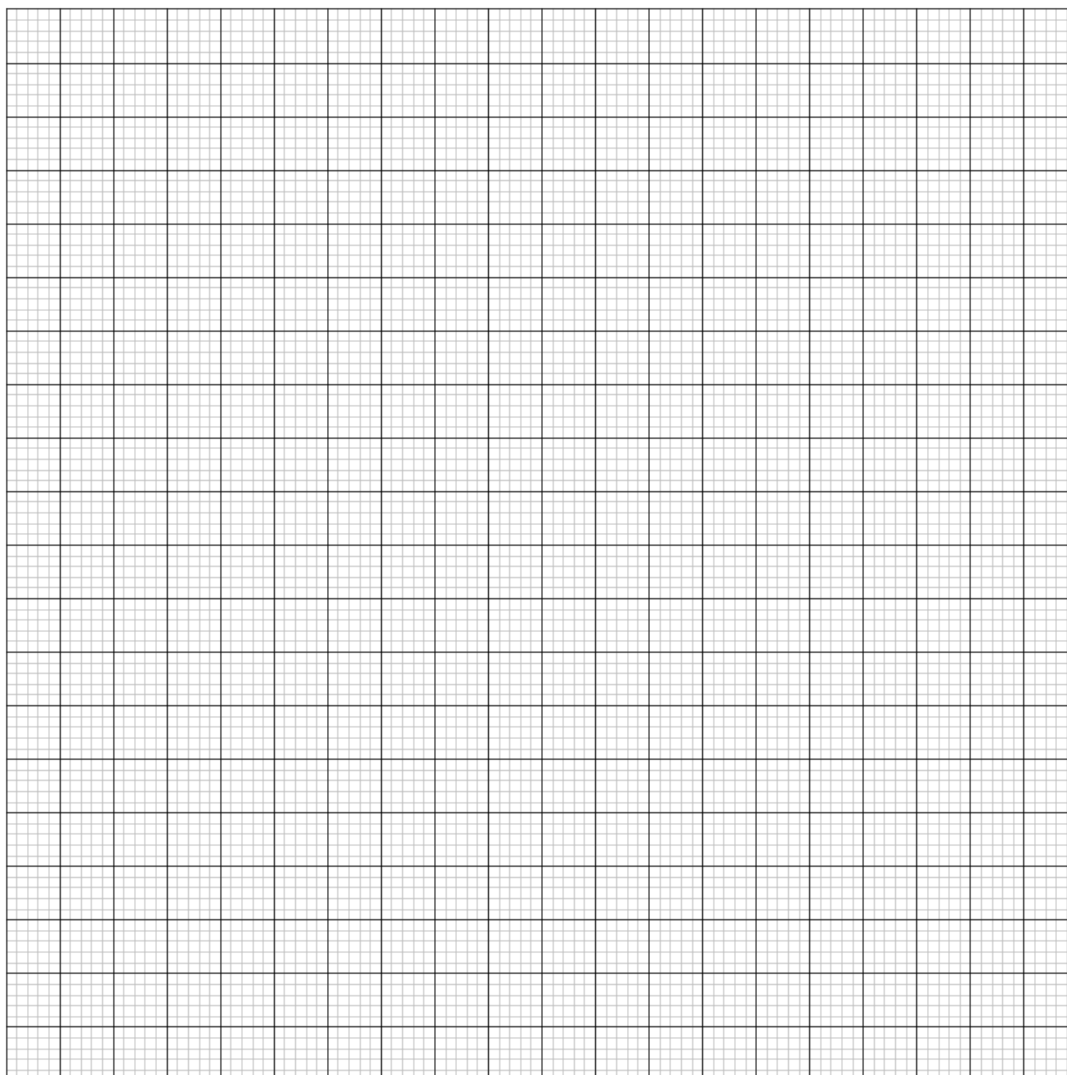
8. **Vyberte**, za ktorých podmienok môžeme polčas $t_{1/2}$ prislúchajúci k_{obs} vyjadriť v tvare $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$, keď $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Matematicky **podložte** svoju odpoveď.

- ☐ veľmi pomalá izomerizácia M_{cis} vnútri cyklodextrínu
☐ veľmi pomalá izomerizácia voľného M_{cis}
☐ CM_{cis} je veľmi stabilný
☐ CM_{trans} je veľmi stabilný

Odvodenie:

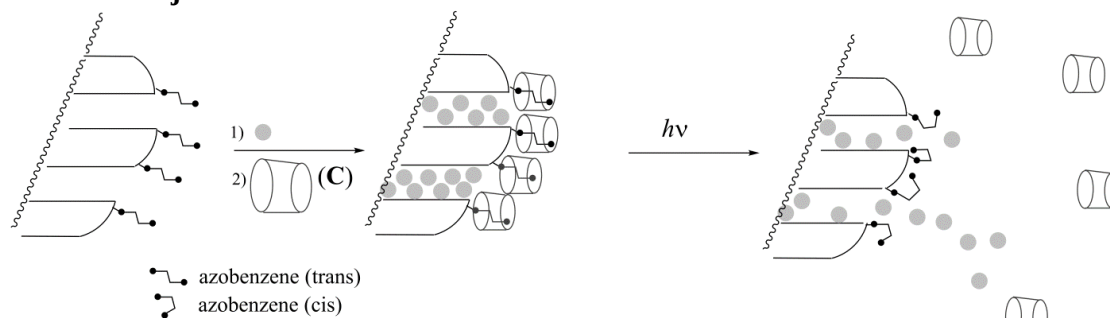
9. Za predpokladu, že sú splnené podmienky z otázky 8, **stanovte** hodnotu K_c z nasledovných údajov pomocou lineárnej regresie. Môžete použiť kalkulačku alebo zostrojiť graf.

$[\text{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (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

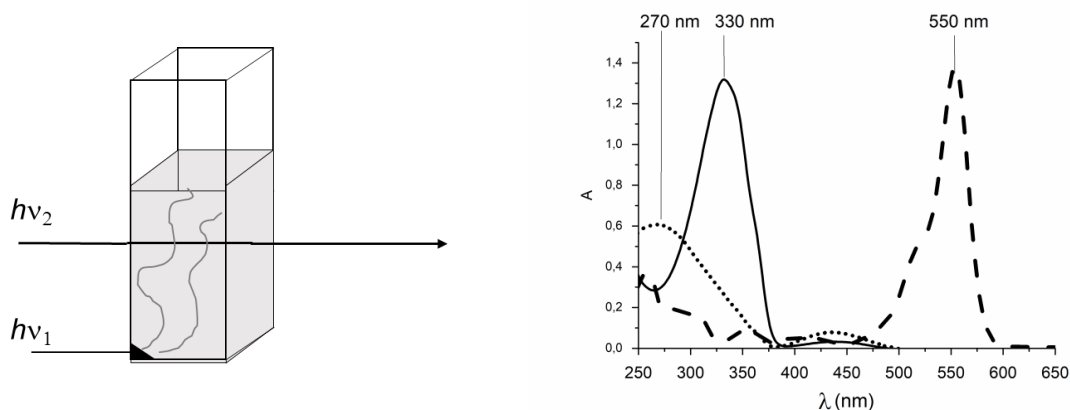
Obr. 5 – Rozpad inklúzneho komplexu azobenzén–cyclodextrín vyvolaný svetlom spúšťanou izomerizáciou, čo umožňuje uvoľnenie liečiva (sivé krúžky).

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 (rodamin 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 λ_1 , aby sa spustilo uvoľnenie farbiva z pórov (obr. 5). Za účelom monitorovania tohto uvoľnenia absorpčnou spektroskopiou sa meria absorbanca roztoku pri vlnovej dĺžke λ_2 .



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

11. **Určte** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Určte** λ_2 .

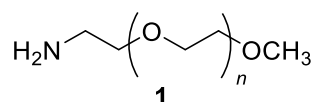
$\lambda_2 =$ nm

Úloha	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	spolu
T6 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** (α -metoxy- ω -aminopolyetylén glykol), rozpustného vo vode.

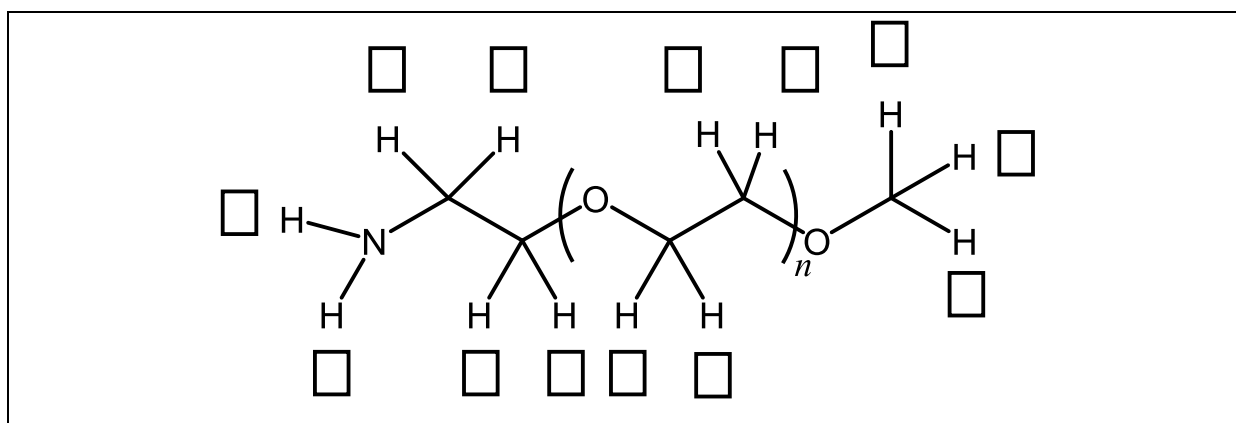
V ^1H NMR spektre **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) sú tieto signály:

Tabuľka 1

označenie	δ (ppm)	plocha píku
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	~ 3,5	133,7

*po pridaní D_2O signál pri 2,7 ppm vymizne.

- Priradte** ^1H NMR signály (**a**, **b**, **c**, **d**) z tabuľky 1 pre každý protón v štruktúre.



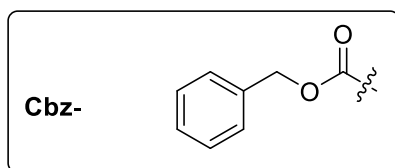
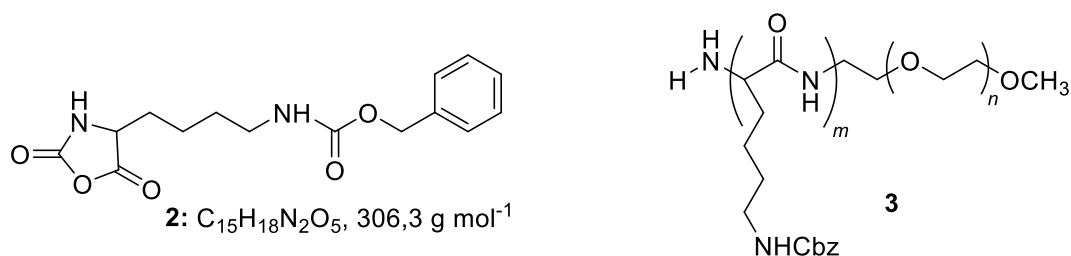
- Vyjadrite** priemerný stupeň polymerizácie n ako funkciu plochy $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ NMR píku opakujúcej sa jednotky a plochy A_{OCH_3} NMR píku koncovej metylovej skupiny. **Vypočítajte** hodnotu n .

$$n =$$

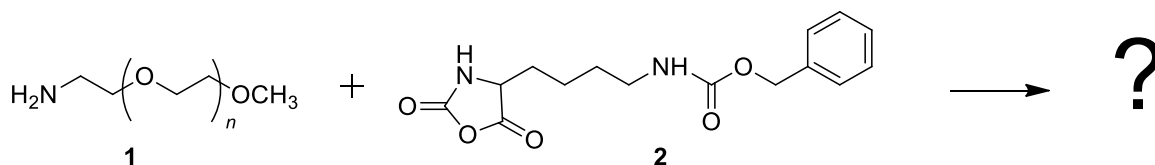
Ak neviete vypočítať n , vo zvyšku úlohy použite hodnotu $n = 100$.

Štúdium dvojblokového kopolyméru

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

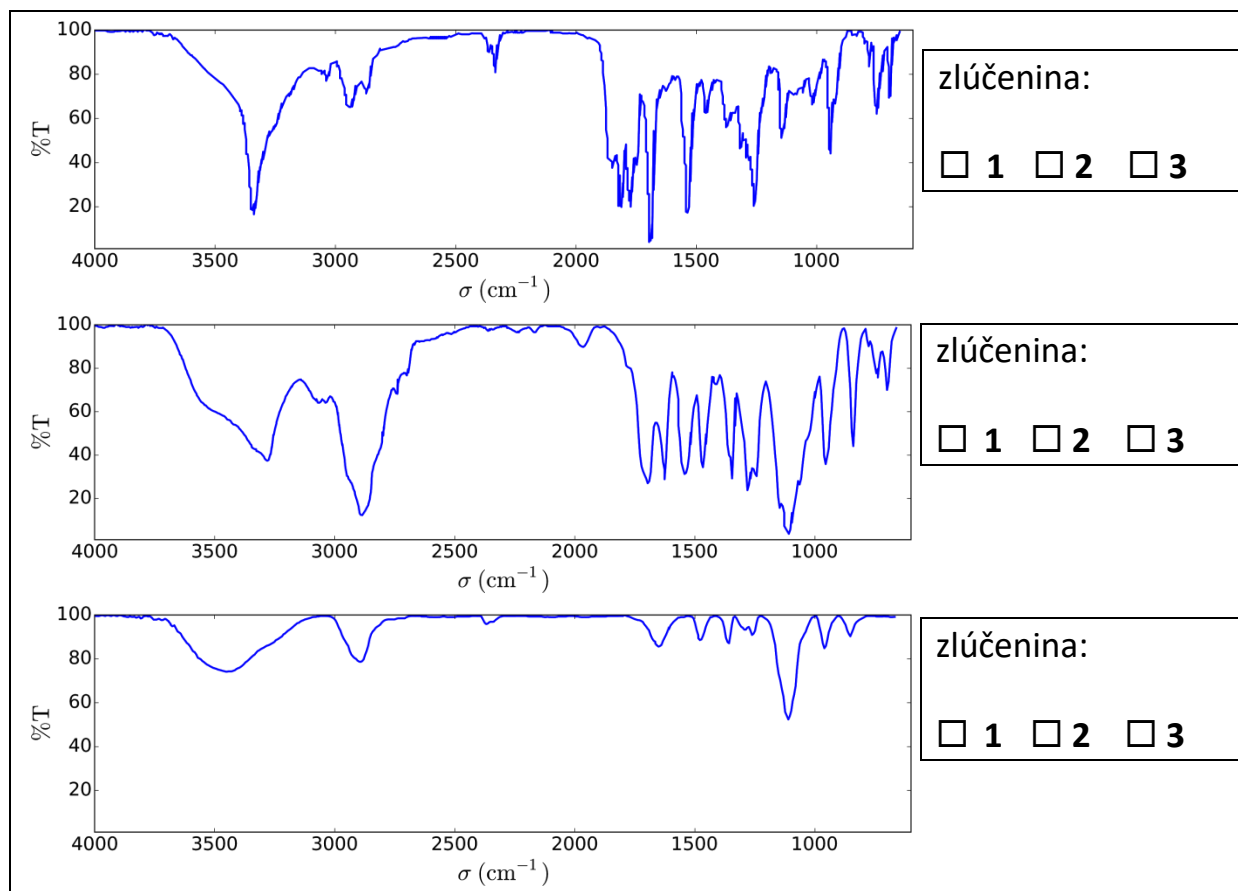


3. **Nakreslite** štruktúru reakčného intermediátu, ktorý vzniká v prvom stupni adície **1** na **2**. V druhom stupni mechanizmu vzniká plynná zlúčenina **G**. **Nakreslite** jej štruktúrny vzorec.

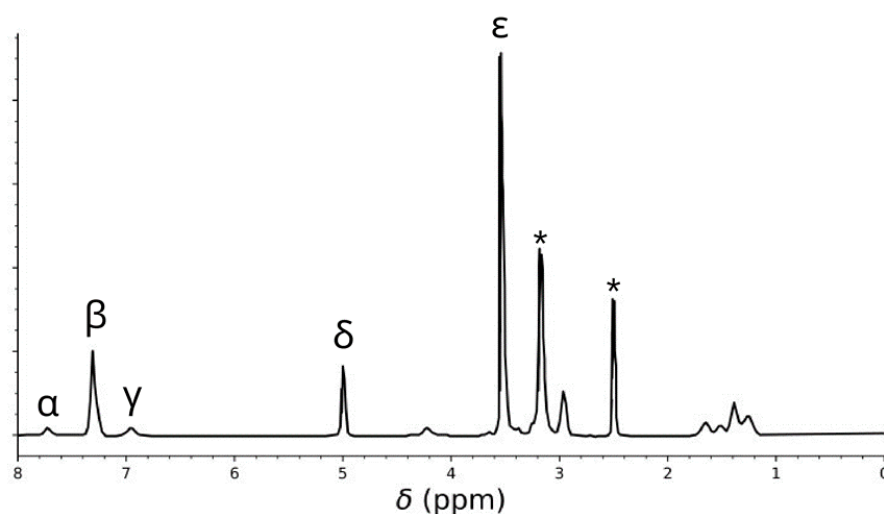


G:

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



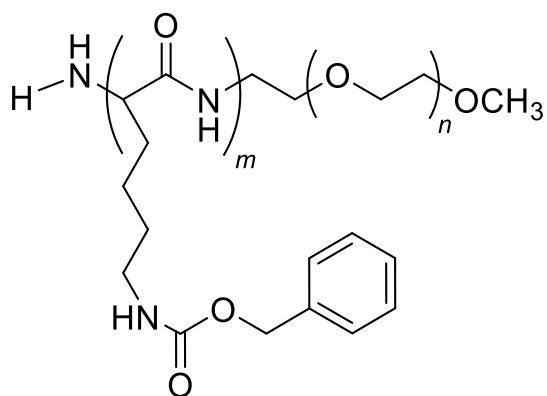
5. Na obr. 1 je ^1H NMR spektrum kopolyméru **3** ($\text{DMSO-}d_6$, 60°C , 500 MHz). Na základe vybraných alebo všetkých NMR signálov uvedených v tab. 2 **vypočítajte** priemernú molekulovú hmotnosť M_n pre hodnotu n z otázky 2. Vo vzorci kopolyméru **prirad'te** signály jednotlivých skupín uvedením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



Tabuľka 2

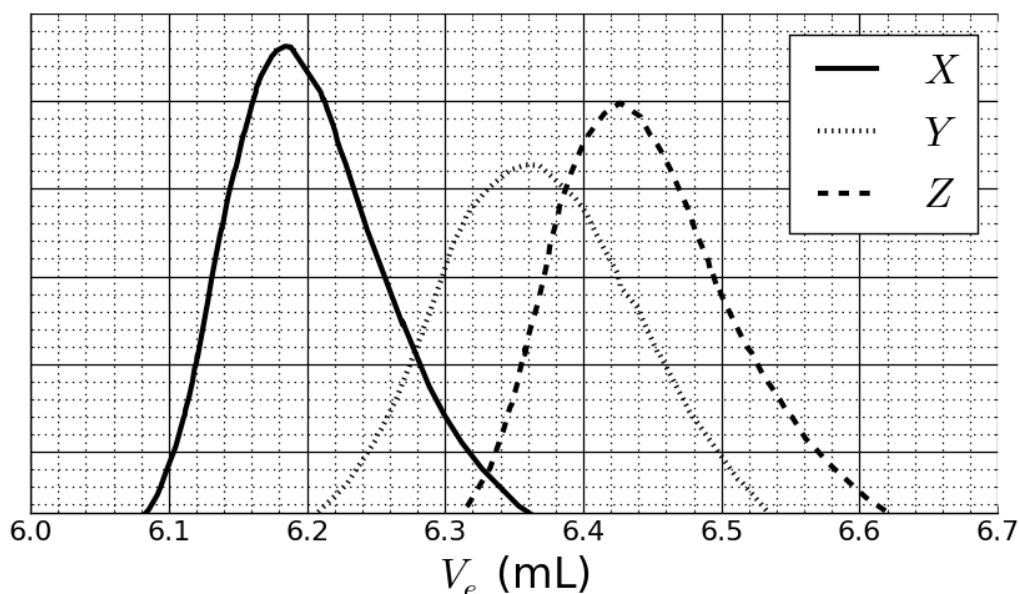
pík	plocha
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Obrázok 1 – signály označené * patria rozpúšťadlu a vode.



$M_n =$ 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).



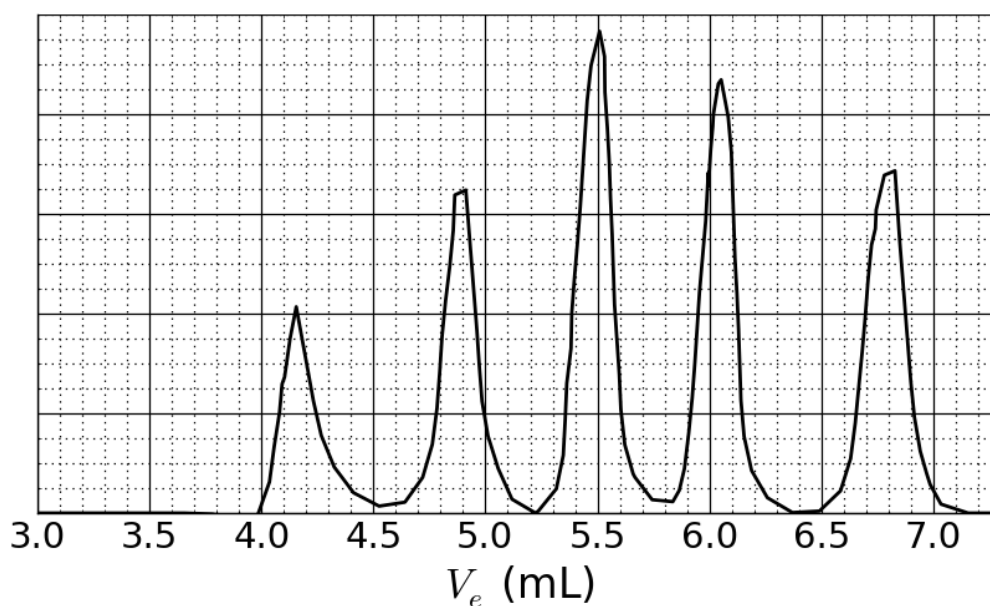
Obrázok 2 – SEC chromatogramy kopolymérov **3a**, **3b** a **3c** ako funkcie elučného objemu, V_e .

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

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

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

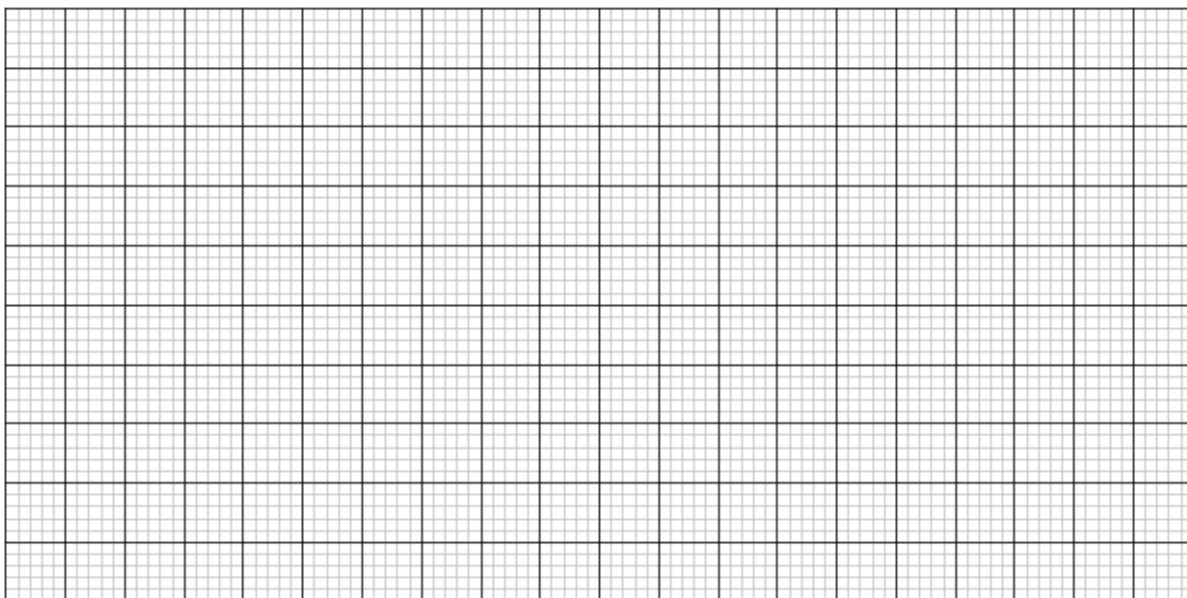
Pričom log hodnoty molekulovej hmotnosti je lineárnou funkciou elučného objemu, V_e .



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. **Doložite** výpočet; v jeho prvej časti použite kalkulačku alebo zostrojte graf.

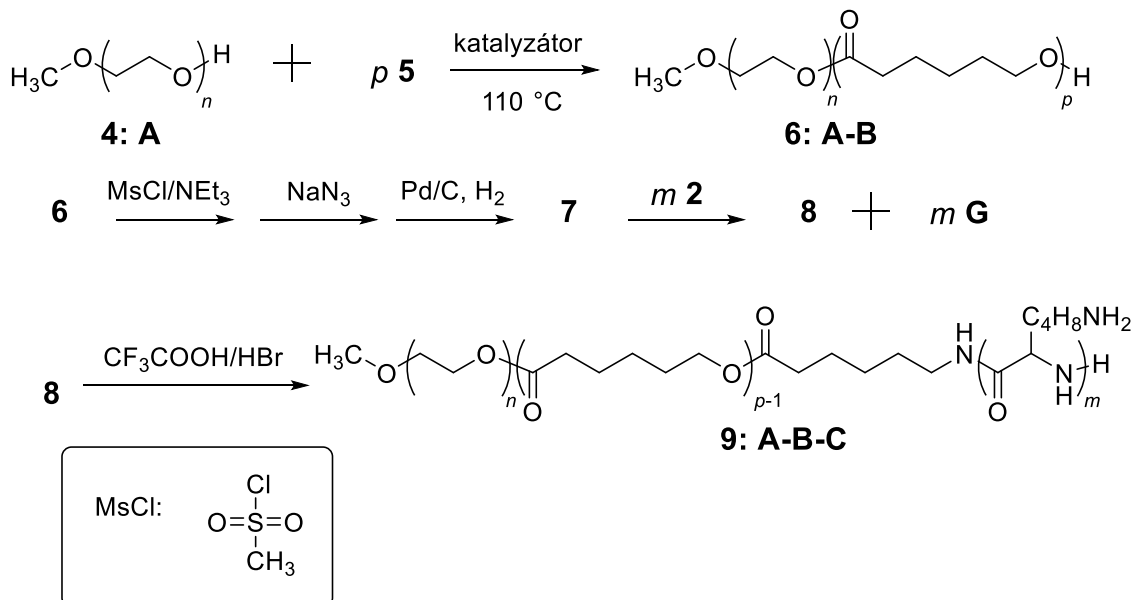
$V_e =$ ml



$m =$

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

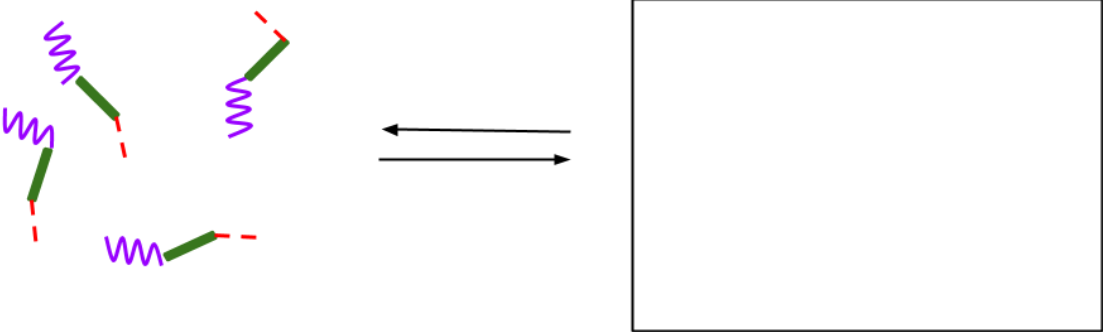
9. Amfifilné blokové kopolyméry ako **9: A-B-C** sú vhodné pre použitie v medicíne, nakoľko sa samousporiadavajú vo vode do micel (pH = 7). Môžu tak slúžiť ako nosiče liečiv. **Prirad'te** každému bloku kopolyméru jeho vlastnosť. **Načrtnite** schému micely, v ktorej použite iba 4 polymérne reťazce.

A:	☐ hydrofóbny	☐ hydrofilný
B:	☐ hydrofóbny	☐ hydrofilný
C:	☐ hydrofóbny	☐ hydrofilný

A 

B 

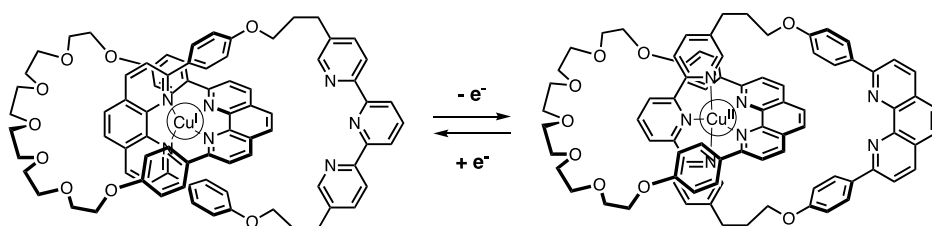
C 



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

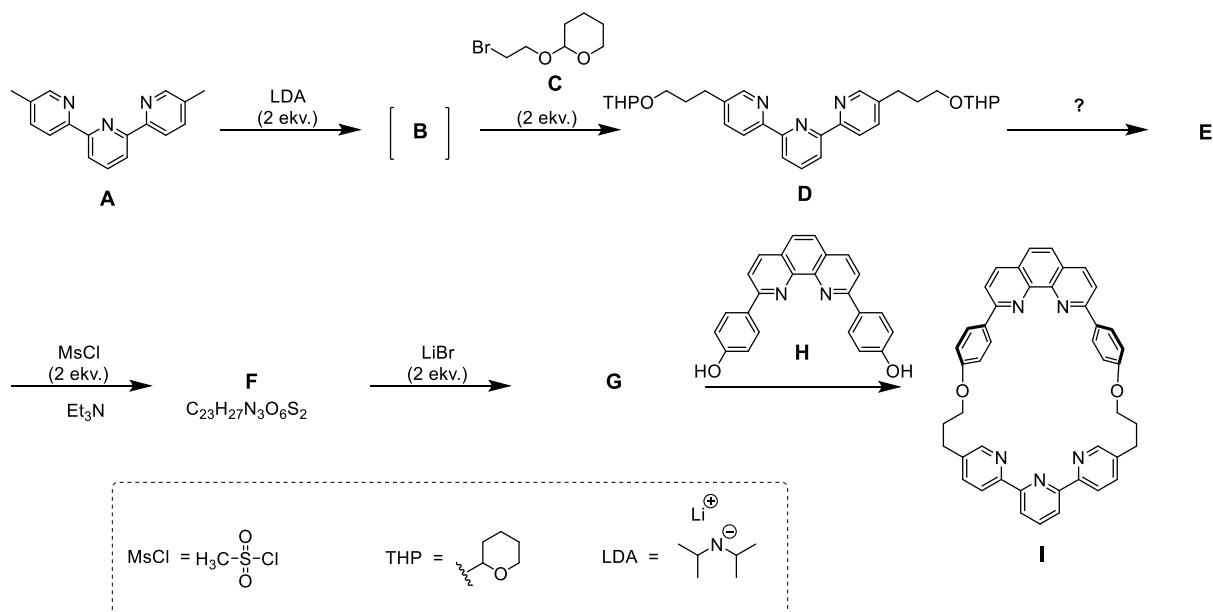
Úloha T7: Pohyb kruhov v [2]katenáne

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**.

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

4. MsCl sa v syntéze používa na zavedenie:

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

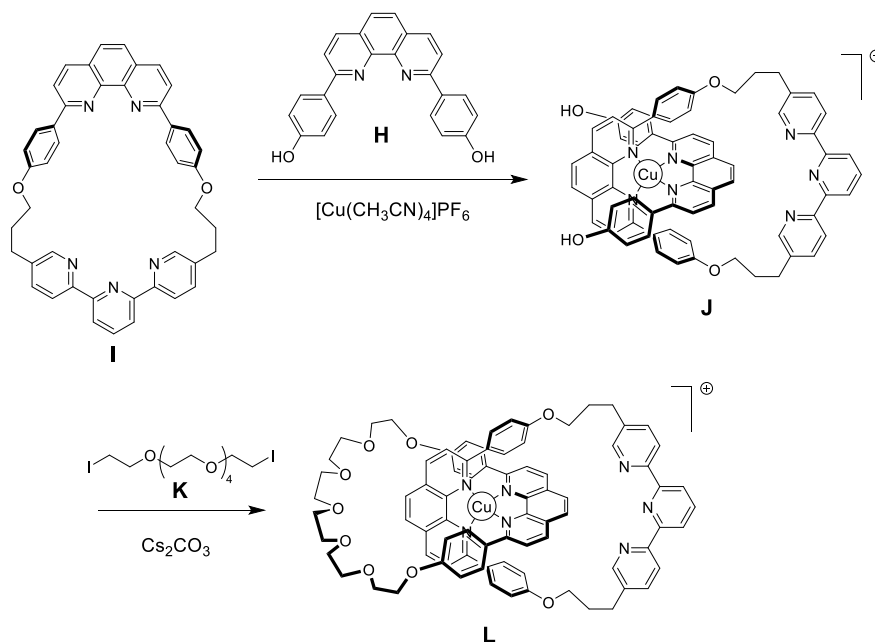
5. Zlúčenina **G** vzniká reakciou medzi **F** a LiBr v acetóne. Táto reakcia je:

- ☐ 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** → **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:

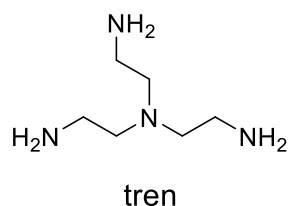
- ☐ oktaédrická
☐ tetraedrická
☐ štvorcovo-planárna
☐ trigonálna bipyramída

Štiepenie a obsadenie *d* orbitálov:

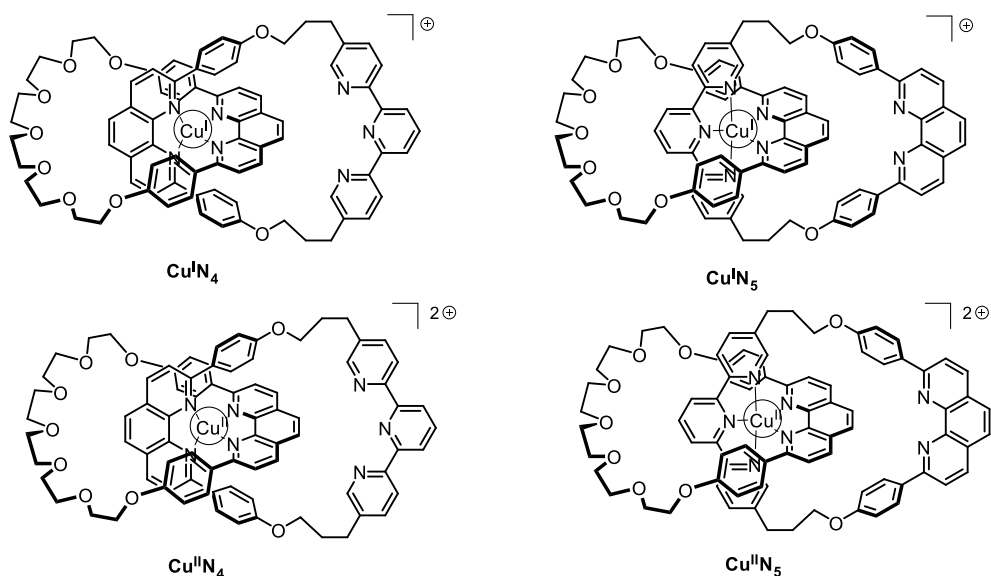
S =

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

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ 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.

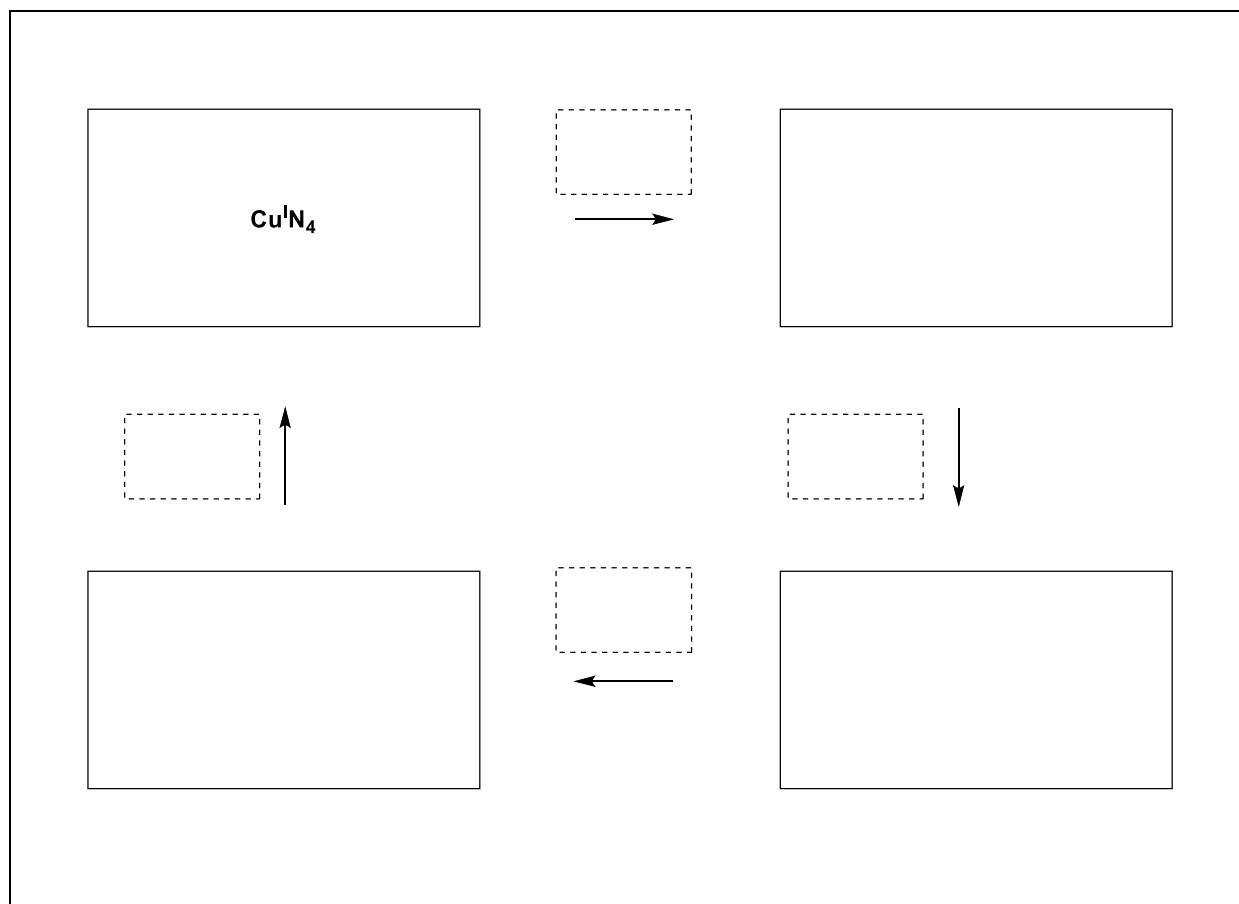
Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ má v koordinačnej sfére kovu ... elektrónov.

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:

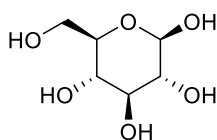
 (rotácia); $+e^-$; $-e^-$.



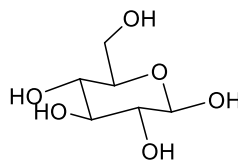
Úloha T8 6%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	spolu
	maximálne	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	získané																

Úloha T8: Identifikácia a syntéza inozitolov

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

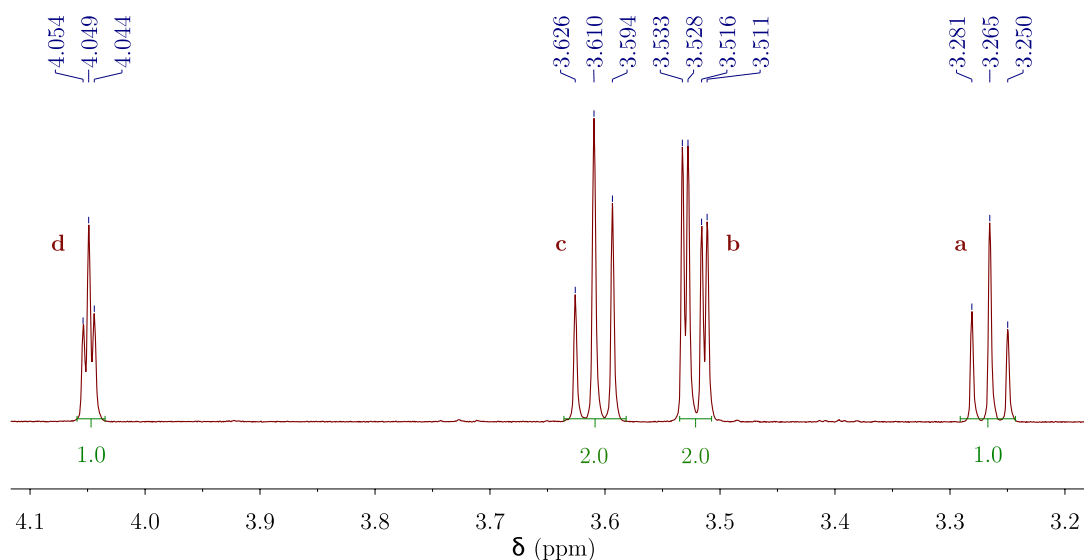
Štruktúra *myo*-inozitolu

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.

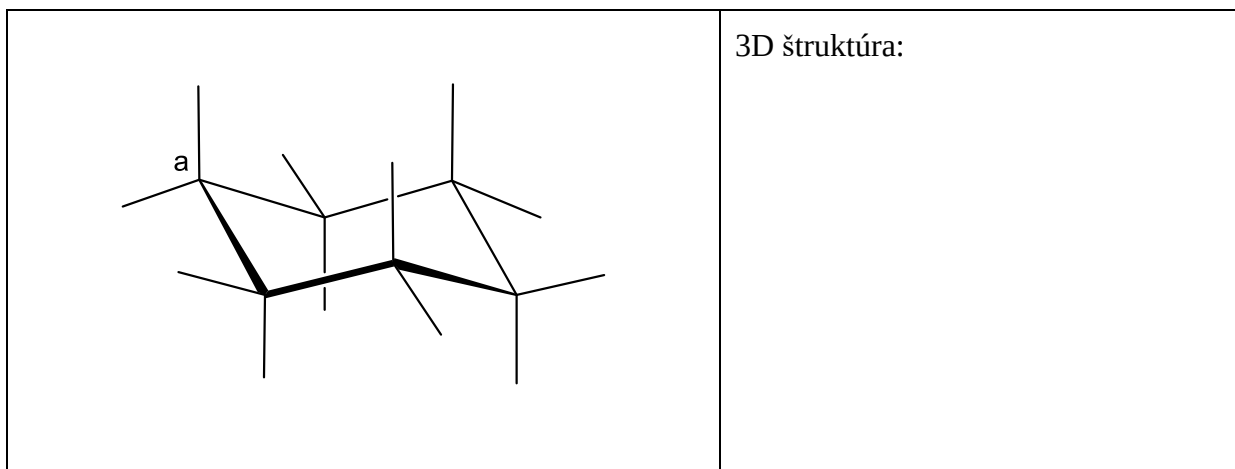
Ďalej sa študoval konkrétny inozitol, nazývaný *myo*-inozitol. Prevažne sa vyskytuje vo forme jedného stoličkového konforméru, ktorého štruktúra sa dá určiť na základe ^1H NMR spektra. Toto spektrum sa nameralo pri 600 MHz v D_2O a neobsahuje žiadny iný signál meranej zlúčeniny než sú signály viditeľné v uvedenom výseku zo spektra. Integrálne intenzity sú uvedené v spektre pod každým signálom.



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

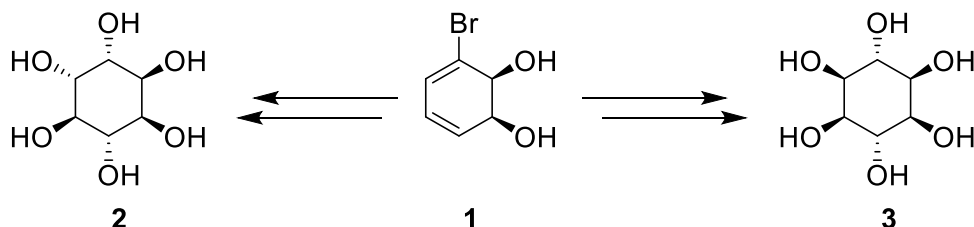
4. Na základe počtu a integrálnych intenzít protónových signálov **uved'te** počet rovín symetrie, ktorú(é) táto molekula obsahuje.

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

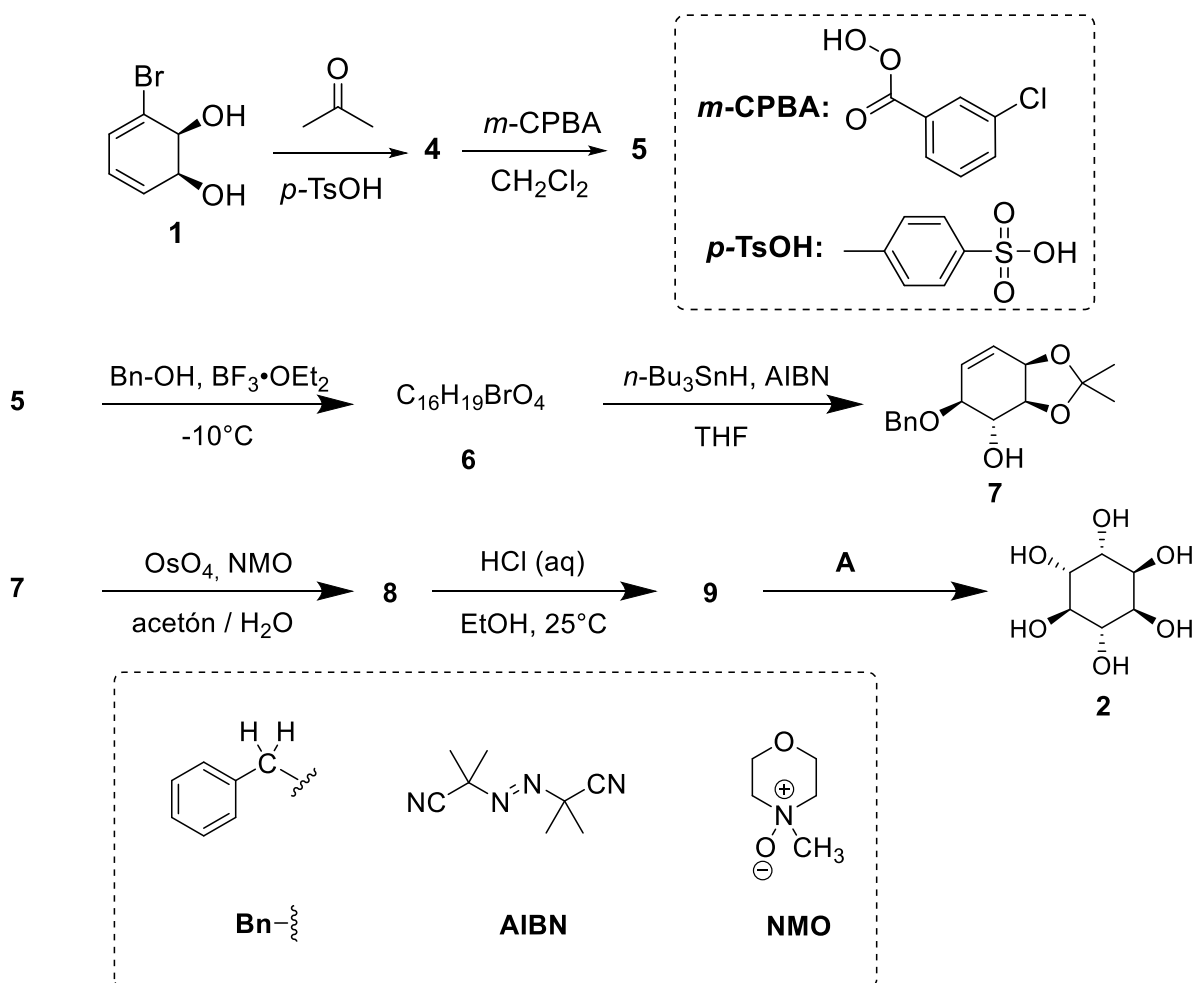
Pre medicínske aplikácie je dôležitá syntéza fosfátov niektorých inozitolov vo väčšom merítku. Tu sa zaoberáme štúdiom syntézy inozitolu **2** z brómdiolu **1**.



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

- ☐ enantioméry
☐ epiméry
☐ diastereoméry
☐ atropoizoméry

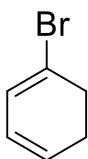
Inozitol **2** sa dá pripraviť 7 krokovou syntézou zo zlúčeniny **1**.



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**.

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

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

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

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**

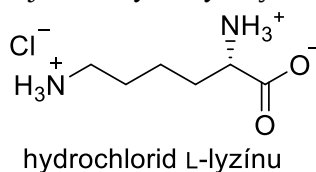
Úloha T9 7%	otázka	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	spolu
	maximálne	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	získané														

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:
☐ R ☐ S	

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

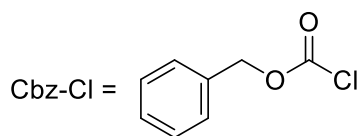
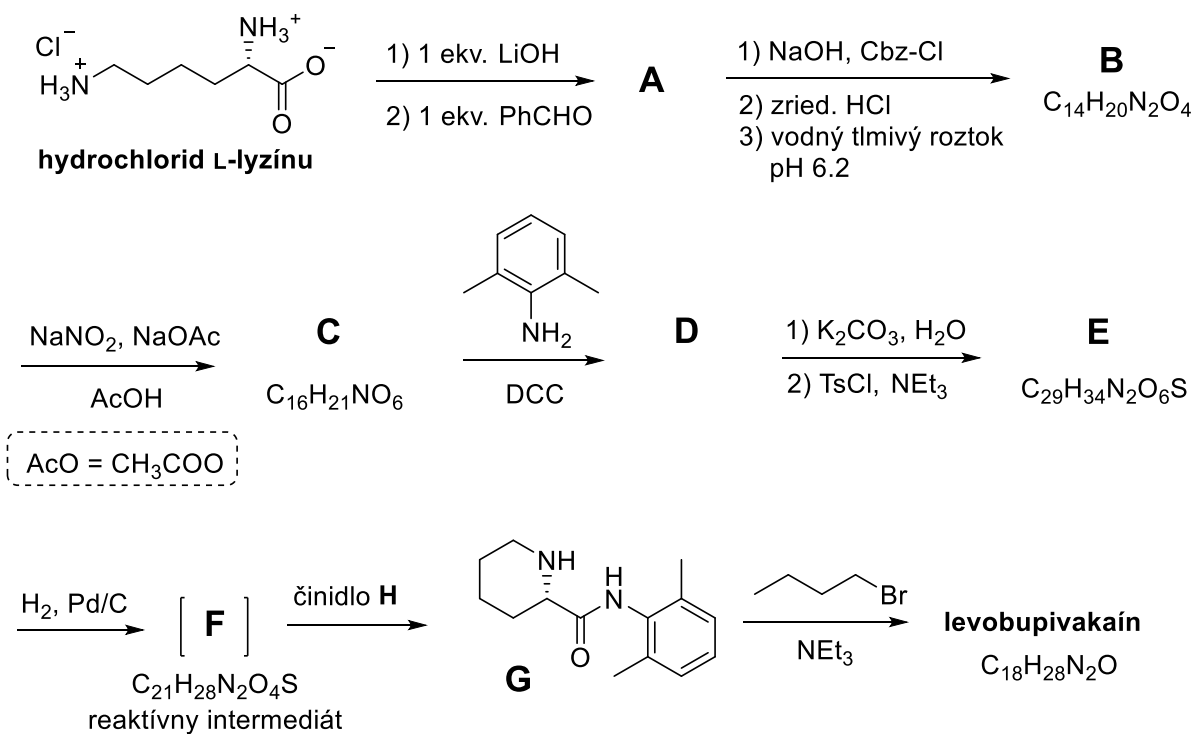
- | |
|--|
| ☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny sú ľavotočivé.
☐ Prírodné L-aminokyseliny môžu byť ľavo- i pravotočivé.
☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny majú konfiguráciu (S).
☐ Všetky prírodné L-aminokyseliny majú konfiguráciu (R). |
|--|

Často chceme uskutočniť reakciu len s jednou aminoskupinou L-lyzínu. K maskovaniu jednej z aminoskupín sa často používa meďnatá (Cu^{2+}) soľ v nadbytku vodného roztoku hydroxidu. Po vzniku komplexu môže ďalej reagovať len nekomplexovaná NH_2 skupina.

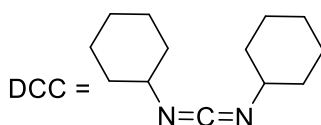
3. **Nakreslite** štruktúrny vzorec vznikajúceho komplexu. Predpokladajte, že L-lyzín vystupuje ako bidentátny ligand a že k jednému iónu Cu^{2+} sa vo vodnom roztoku hydroxidu koordinujú dva L-lyzíny.

Komplex

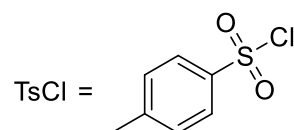
Zhodou okolností pri nasledovnej syntéze levobupivakaínu do následnej reakcie vstupuje iba tá istá aminoskupina aj bez prítomnosti Cu^{2+} soli.



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 $C_{14}H_{20}N_2O_4$	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. 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**:

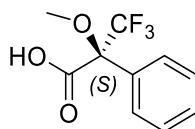
- | | |
|---|---|
| ☐ zriedená HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ zriedený KMnO ₄ | ☐ zriedený NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

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

levobupivakaín C₁₈H₂₈N₂O

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.

- | |
|--|
| ☐ dva diastereoizoméry |
| ☐ štyri diastereoizoméry |
| ☐ racemická zmes dvoch enantiomérov |
| ☐ 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:

- | |
|---|
| ☐ NMR spektroskopia |
| ☐ kvapalinová chromatografia |
| ☐ hmotnostná spektrometria |
| ☐ UV-Vis spektroskopia |