



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Pokyny

- Tento sešit obsahuje **8** úloh a periodickou tabulku a má celkem 49 stran.
- Na práci máte **5 hodin**. Začít pracovat smíte až po vydání pokynu **START**.
- Používat smíte pouze pero a kalkulačku, které jste dostali od organizátorů.
- Všechny výsledky musíte zapsat do příslušných rámečků. Pokud něco napíšete někam jinam, nezískáte za to žádné body. Pokud potřebujete papír na čmárání, použijte druhou stranu zadání.
- Případné mezivýpočty rovněž zapisujte do příslušných rámečků. Plný počet bodů získáte za správnou odpověď, pouze pokud uvedete postup, kterým jste k řešení došli.
- Po skončení práce vložte všechny papíry do obálky, kterou jste dostali od organizátorů. Obálku nezalepujte.
- Jakmile je vydán příkaz **STOP**, musíte ukončit práci.
- Neopouštějte své pracovní místo, dokud vám to nepovolí dozorce.
- Oficiální anglická verze této úlohy je na vyžádání k dispozici, ovšem pouze v případě nejasností

Fyzikální konstanty, vzorce a rovnice

Avogadrovo číslo, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmannova konstanta, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Univerzální plynová konstanta, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rychlost světla, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planckova konstanta, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Hmotnost elektronu, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standardní tlak, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosferický tlak, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr}$

Nula na Celsiově teplotní stupnici, $273,15 \text{ K}$

1 nanometr (nm) = 10^{-9} m

1 pikometr (pm) = 10^{-12} m

Rovnice kružnice, $x^2 + y^2 = r^2$

Obsah kruhu, πr^2

Obvod kruhu, $2\pi r$

Objem koule, $4\pi r^3/3$

Povrch koule, $4\pi r^2$

Braggův (difrakční) zákon: $\sin \theta = n\lambda/2d$

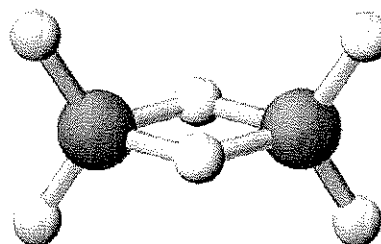
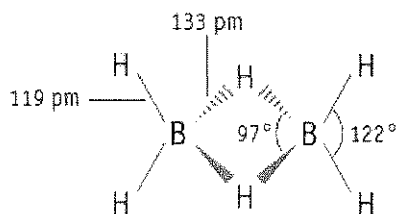
ÚLOHA 1

7,5 % celkového skóre

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Úloha 1	
4	2	2	2	10	20	7,5 %

a. Hydridy a další sloučeniny bóru

Studium chemie hydridů bóru odstartoval Alfred Stock (1876–1946). Charakterizoval více než 20 neutrálních molekulárních hydridů obecného vzorce B_xH_y . Nejjednodušším hydridem bóru je diboran, B_2H_6 .



i. S využitím dat v tabulce odvodte molekulové vzorce dvou dalších hydridů bóru, A a B.

Sloučenina	Skupenství (25 °C, 1 bar)	Hmotnostní zlomek bóru (%)	Molární hmotnost (g mol ⁻¹)
A	kapalné	83,1	65,1
B	pevné	88,5	122,2

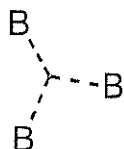
A = _____

B = _____

ii. William Lipscomb získal Nobelovu cenu za chemii v roce 1976 za “studium struktury hydridů bóru prosvětlující teorii chemické vazby.” Lipscomb zjistil, že ve všech hydridech bóru je na každý atom *B* vázán alespoň jeden atom *H* normální 2-elektronovou vazbou (B–H). Dále jsou přítomny další různé typy vazeb a on odvodil způsob popisu struktury boranů pomocí čísla *styx*, kde:

s = počet B–H–B můstků v molekule

t = počet třístředových vazeb BBB v molekule



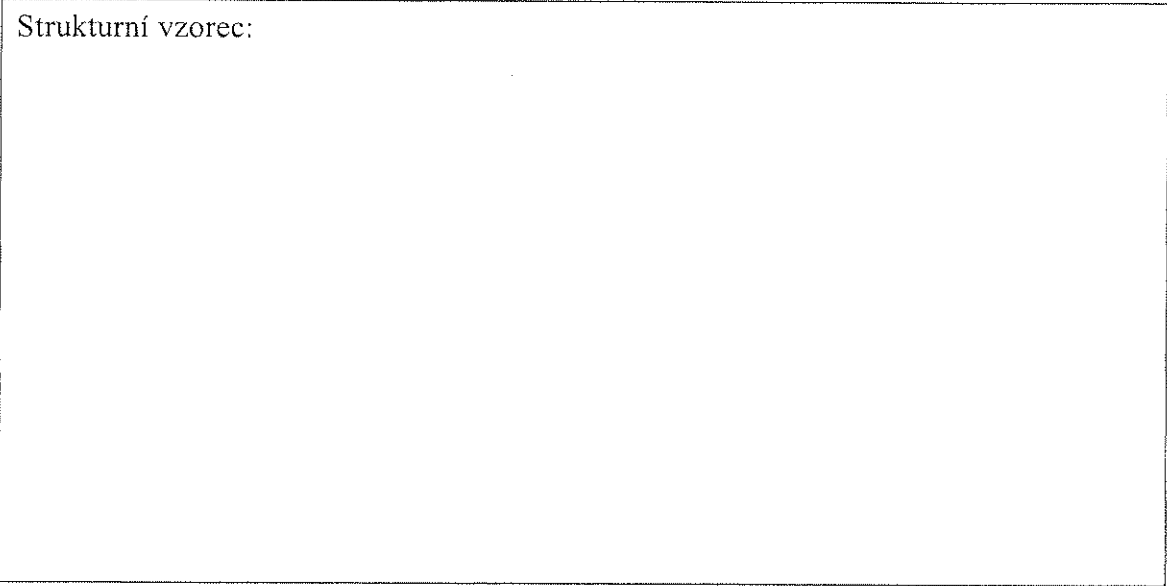
y = počet dvoustředových vazeb B–B v molekule

x = počet skupin BH₂ v molekule

Číslo *styx* pro B₂H₆ je 2002. Navrhněte strukturu tetraboranu B₄H₁₀ s číslem *styx* 4012.

iii. Sloučenina bóru obsahuje bór, uhlík, chlór a kyslík (B_4CCl_6O). Ze spekter vyplývá, že jsou v molekule dva typy atomů bóru – s tetraedrickou a s trojúhelníkovou (planární) geometrií v poměru 1:3 (v tomto pořadí). Tato spektra také odpovídají přítomnosti trojné vazby CO. Odvoďte strukturu molekuly B_4CCl_6O .

Strukturní vzorec:

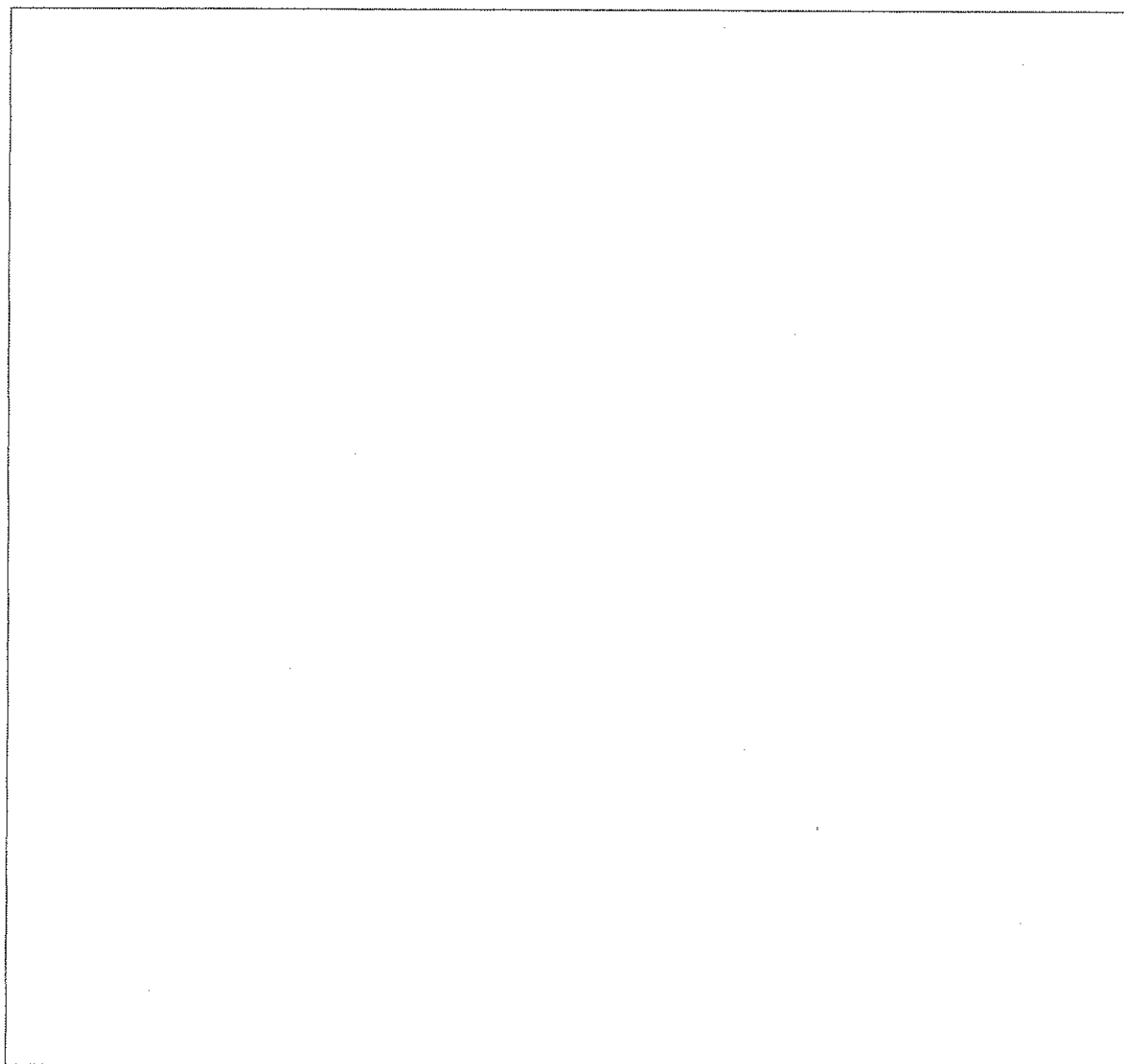


b. Termochemie sloučenin bóru

S využitím následujících dat vypočítejte disociační enthalpii jednoduché B–B vazby v $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$:

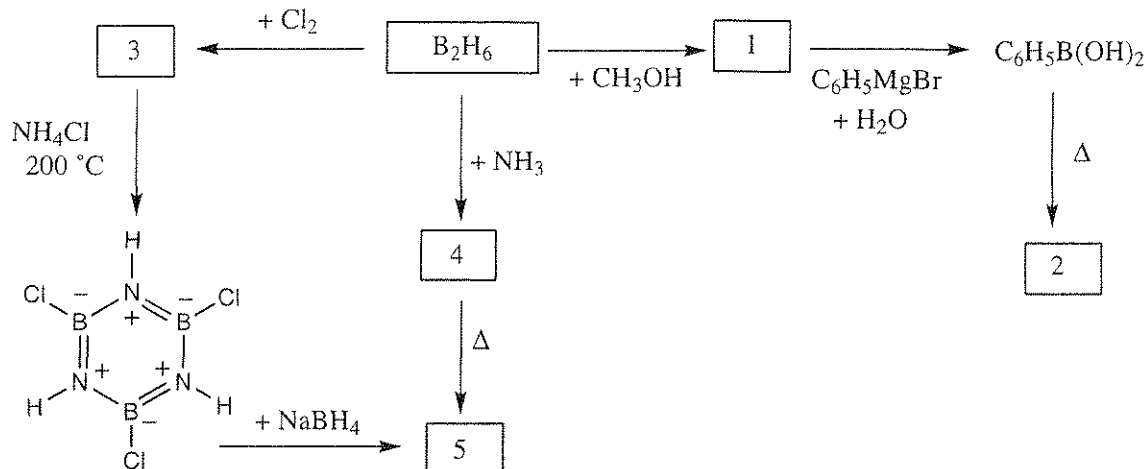
Vazba	Disociační enthalpie vazby (kJ mol^{-1})
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Sloučenina	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})
$\text{BCl}_3(\text{g})$	–403
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	–489



c. Chemie diboranu

Napište strukturní vzorce všech sloučenin označených ve schématu číslem. Všechny tyto číslované sloučeniny obsahují bór.



Poznámky:

- Teplota varu sloučeniny **5** je $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- Ve všech reakcích je použit nadbytek reaktantů.
- Snížení bodu tuhnutí $0,312\text{ g}$ sloučeniny **2** rozpuštěné ve $25,0\text{ g}$ benzenu je $0,205\text{ }^\circ\text{C}$. Kryoskopická konstanta benzenu je $5,12\text{ }^\circ\text{C mol}^{-1}\text{ kg}$.

Jméno:

Kód studenta: CZE-

Číslo	Strukturní vzorec sloučeniny
1	
2	
3	
4	
5	

ÚLOHA 2

7,8 % celkového skóre

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Úloha 2	7,8 %
4	4	6	1	5	20	

Platnaté sloučeniny, izomery a *trans*-efekt.

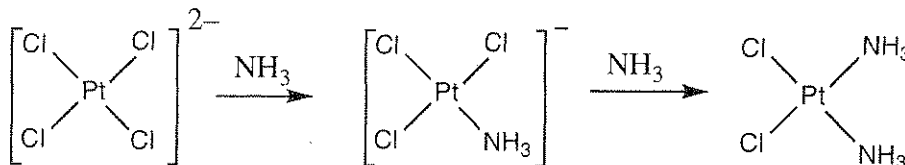
Čtvercově planární komplexy platiny a mechanismus jejich reakcí byly zevrubně studovány. Je např. známo, že substituční reakce těchto komplexů probíhají se zachováním stereochemie.



Také je známo, že rychlost substituce ligandu X ligandem Y závisí na povaze ligandu v poloze *trans* vzhledem k X, tj. na ligandu T. Tento jev se označuje jako ***trans*-efekt**. Rychlost substituce v poloze *trans* vzhledem k následujícím ligandům T klesá zleva doprava:



Způsob přípravy *cis*- a *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ je založen na *trans*-efektu. Příprava *cis*-izomeru (cytostatikum cisplatina) spočívá v reakci K₂PtCl₄ s amoniakem.



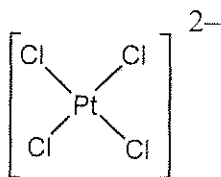
Jméno:

Kód studenta: CZE-

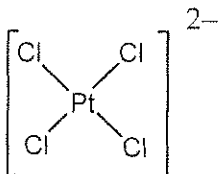
i. Napište vzorce všech možných geometrických izomerů čtvercově planárního komplexu $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}]$ (py = pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

ii. Napište reakční schéma (včetně meziproductu/ů, pokud jsou) přípravy geometrických izomerů $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ ve vodném roztoku za použití reaktantů PtCl_4^{2-} , NH_3 a NO_2^- . Reakce jsou kineticky řízeny *trans*-efektem.

cis-izomer:

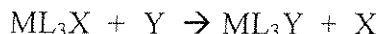


trans-izomer:

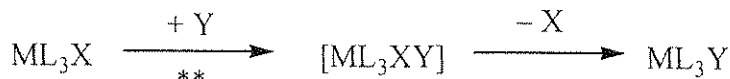


b. Kinetická studie substitučních reakcí čtvercově planárních komplexů

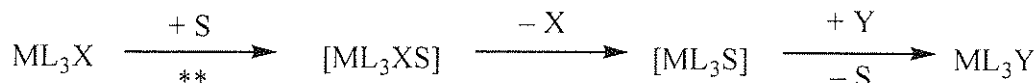
Substituce ligandu X ligandem Y ve čtvercově planárních komplexech

Může probíhat jednou z následujících cest **nebo** oběma současně:

- *Přímá substituce*: Přichází ligand Y se váže na centrální atom za vzniku pentakoordinovaného komplexu, který pak rychle eliminuje ligand X za vzniku produktu ML_3Y .

** = rychlost určující krok, rychlostní konstanta = k_Y

- *Rozpouštědlem zprostředkovaná substituce*: Molekula rozpouštědla S se váže na centrální atom za vzniku komplexu ML_3XS , který eliminuje X za vzniku ML_3S . Y rychle vyměňuje S za vzniku ML_3Y .

** = rychlost určující krok, rychlostní konstanta = k_S

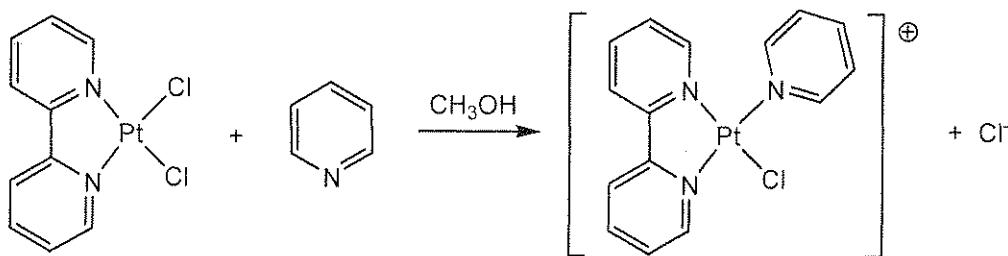
Celková rychlostní rovnice pro substituci je pak:

$$\text{rychlost} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Pokud je $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, pak

$$\text{rychlost} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}].$$

Hodnoty konstant k_S a k_Y závisí na zúčastněných reaktantech a rozpouštědle. Příkladem je výměna ligandu Cl^- ve čtvercově planárním platnatém komplexu ML_2X_2 pyridinem ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Schéma uvedené pro ML_3X platí analogicky pro ML_2X_2 .)



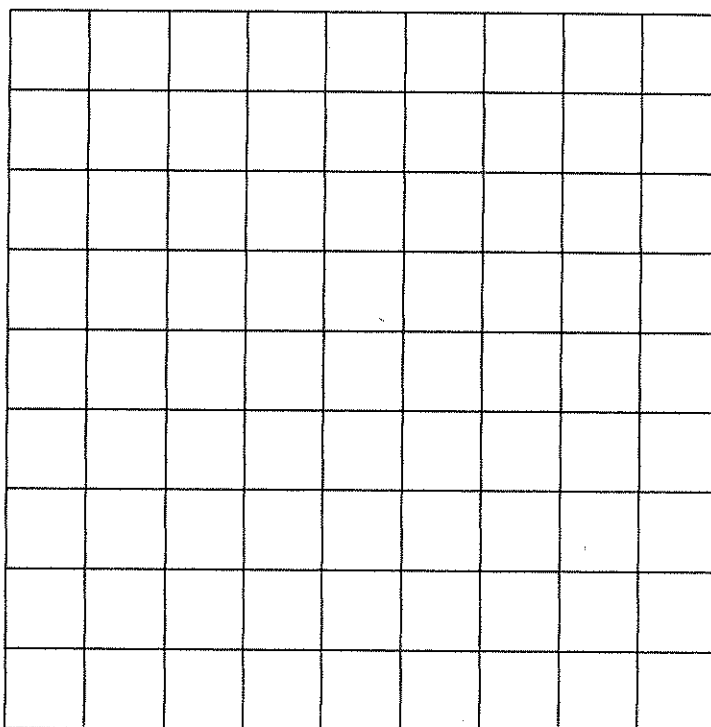
Data pro reakci při 25 °C v methanolu, kdy $[\text{pyridin}] \gg$ koncentrace Pt komplexu jsou v následující tabulce:

Jméno:

Kód studenta: CZE-

Koncentrace pyridinu (mol L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Vypočítejte hodnoty k_S a k_Y . U obou konstant uveďte příslušnou jednotku. Pokud chcete, můžete použít připravenou mřížku.



$k_S =$

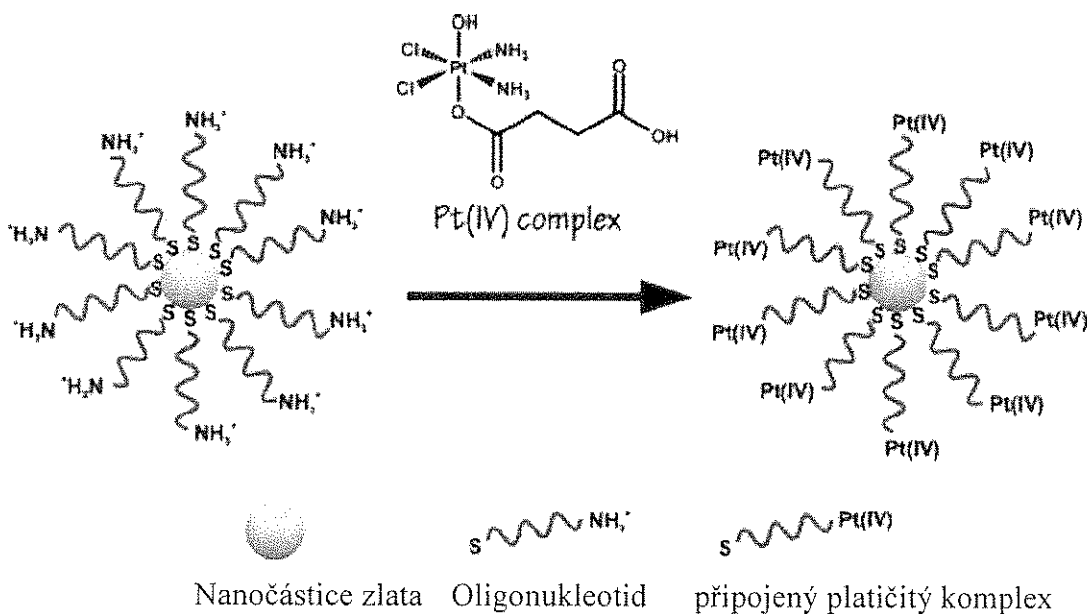
$k_Y =$

ii. Pokud je $[\text{pyridin}] = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$, které tvrzení je pravdivé? (Zakřížkujte jednu z následujících odpovědí.)

<input type="checkbox"/>	Většina produktu obsahujícího pyridin vzniká rozpouštědlem zprostředkovanou substitucí (k_s).
<input type="checkbox"/>	Většina produktu obsahujícího pyridin vzniká přímou substitucí (k_Y).
<input type="checkbox"/>	Srovnatelná množství produktu vznikají oběma cestami.
<input type="checkbox"/>	Nelze učinit závěr o relativních množstvích produktu vznikajících uvedenými cestami.

c. Chemoterapeutikum

Pro lepší zacílení cisplatinu na rakovinné buňky připojila skupina prof. Lipparda platičitý komplex na oligonukleotidy vázané na zlaté nanočástice.



Při experimentech byly použity zlaté nanočástice s poloměrem 13 nm. Na každé nanočástici je vázáno 90 oligonukleotidů, na 98 % z nich je navázán platičitý komplex. Předpokládejte, že objem reakční nádoby pro testování platičitého nanočásticového činidla na buňkách je 1,0 mL a že koncentrace Pt v roztoku je $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Vypočítejte hmotnost zlata a hmotnost platiny použitých v tomto experimentu. (Hustota zlata je $19,3 \text{ g cm}^{-3}$.)

Jméno: _____

Kód studenta: CZE-

Hmotnost platiny

Hmotnost zlata

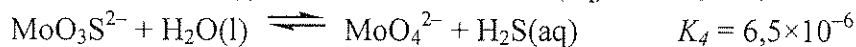
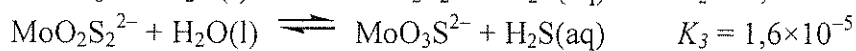
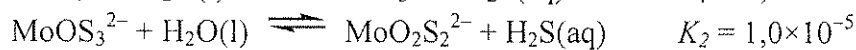
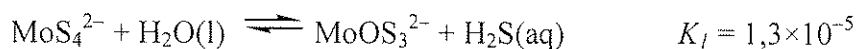
ÚLOHA 3

7,5 % celkového skóre

a	b	c-i	c-ii	Úloha 3	
4	12	6	12	34	7,5 %

Thiomolybdenanové ionty jsou odvozeny od molybdenanových iontů, MoO_4^{2-} , nahrazením atomů kyslíku atomy síry. V přírodě se thiomolybdenanové ionty nacházejí na takových místech jako například v hlubokých vodách Černého moře, kde se H_2S tvoří biologickou redukcí síranů. Přeměna molybdenanu na thiomolybdenan vede k rychlému ukládání Mo rozpuštěného v mořské vodě do sedimentů. Tím se v moři snižuje koncentrace Mo, esenciálního pro život.

Následující rovnováhy řídí relativní koncentraci molybdenanových a thiomolybdenanových iontů ve zředěných vodných roztocích.



a. Pokud nějaký roztok obsahuje 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} a 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ v rovnováze, jaká bude koncentrace MoS_4^{2-} v tomto roztoku?

Roztoky obsahující $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} a MoS_4^{2-} vykazují absorpční maxima ve viditelné oblasti při vlnových délkách 395 a 468 nm. Ostatní ionty, stejně jako H_2S absorbují ve viditelné oblasti zanedbatelně. Molární absorpční koeficienty (ϵ) pro tyto dvě vlnové délky jsou uvedeny v následující tabulce:

	ϵ při 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ při 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Roztok obsahuje směs iontů MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} a $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, které nejsou ve vzájemné rovnováze, a neobsahuje již žádné jiné ionty s molybdenem. Celková koncentrace všech iontů obsahujících molybden je $6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Použijeme-li kyvetu s optickou dráhou 10,0 cm, naměříme pro tento roztok absorpenci 0,365 při 468 nm a 0,213 při 395 nm. Vypočítejte koncentraci všech tří iontů obsahujících molybden v tomto roztoku.

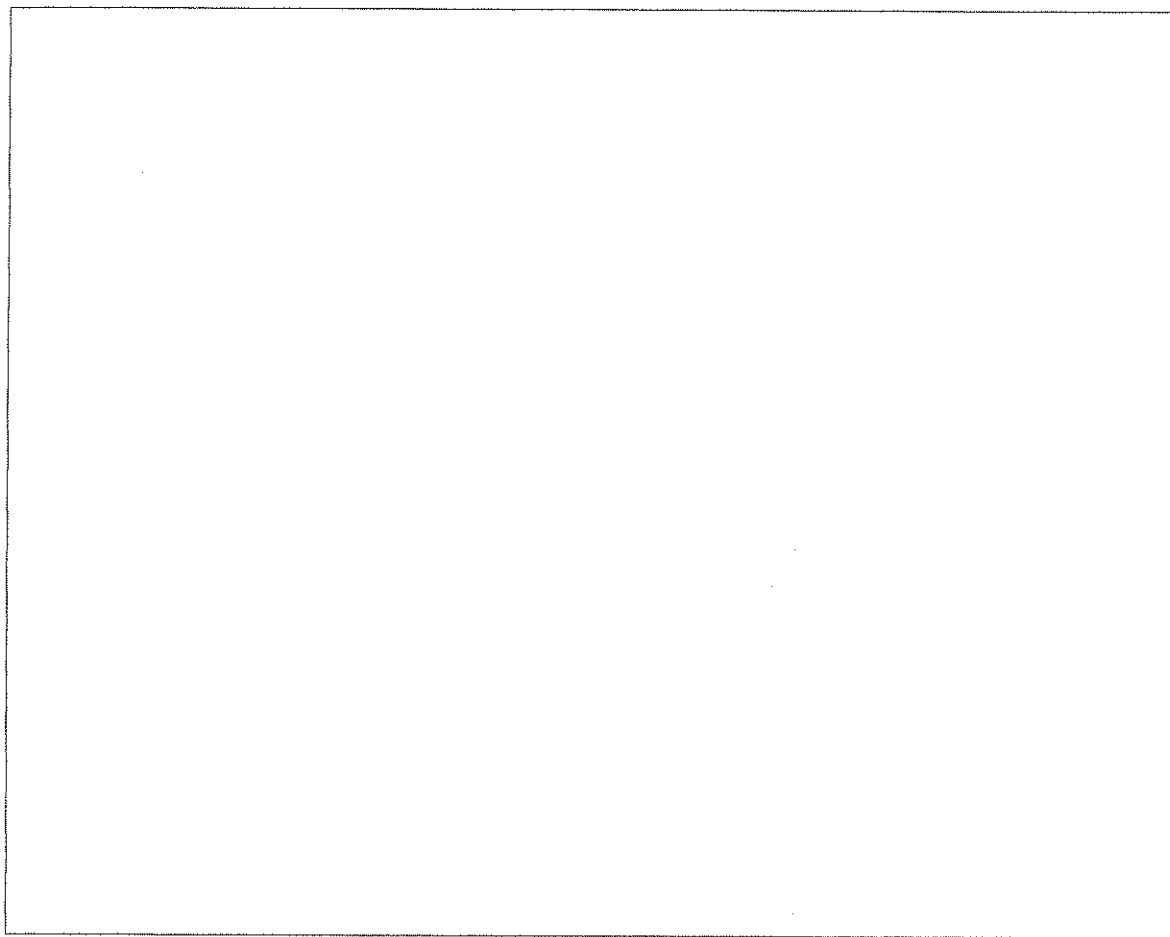
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

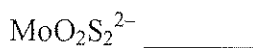
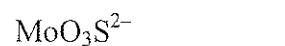
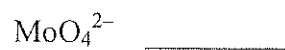
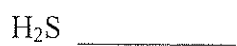
MoS_4^{2-} : _____

c. Roztok obsahující MoS_4^{2-} o počáteční koncentraci $2,0 \times 10^{-7}$ M hydrolyzuje v uzavřeném systému. H_2S jako produkt hydrolyzy zůstává v roztoku a jeho koncentrace narůstá až do dosažení rovnováhy. Vypočítejte konečné rovnovážné koncentrace $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ a všech pěti aniontů MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} a MoS_4^{2-} . Neuvažujte ionizaci H_2S na HS^- bez ohledu na pH. (Jednu třetinu bodů obdržíte za uvedení soustavy šesti nezávislých rovnic a dvě třetiny bodů obdržíte za správně vypočítané koncentrace.)

i. Napište 6 nezávislých rovnic, které popisují systém.



ii. Vypočítejte koncentrace oněch 6 látek s použitím vhodných zanedbání a uveďte výsledky na dvě platné číslice.



ÚLOHA 4

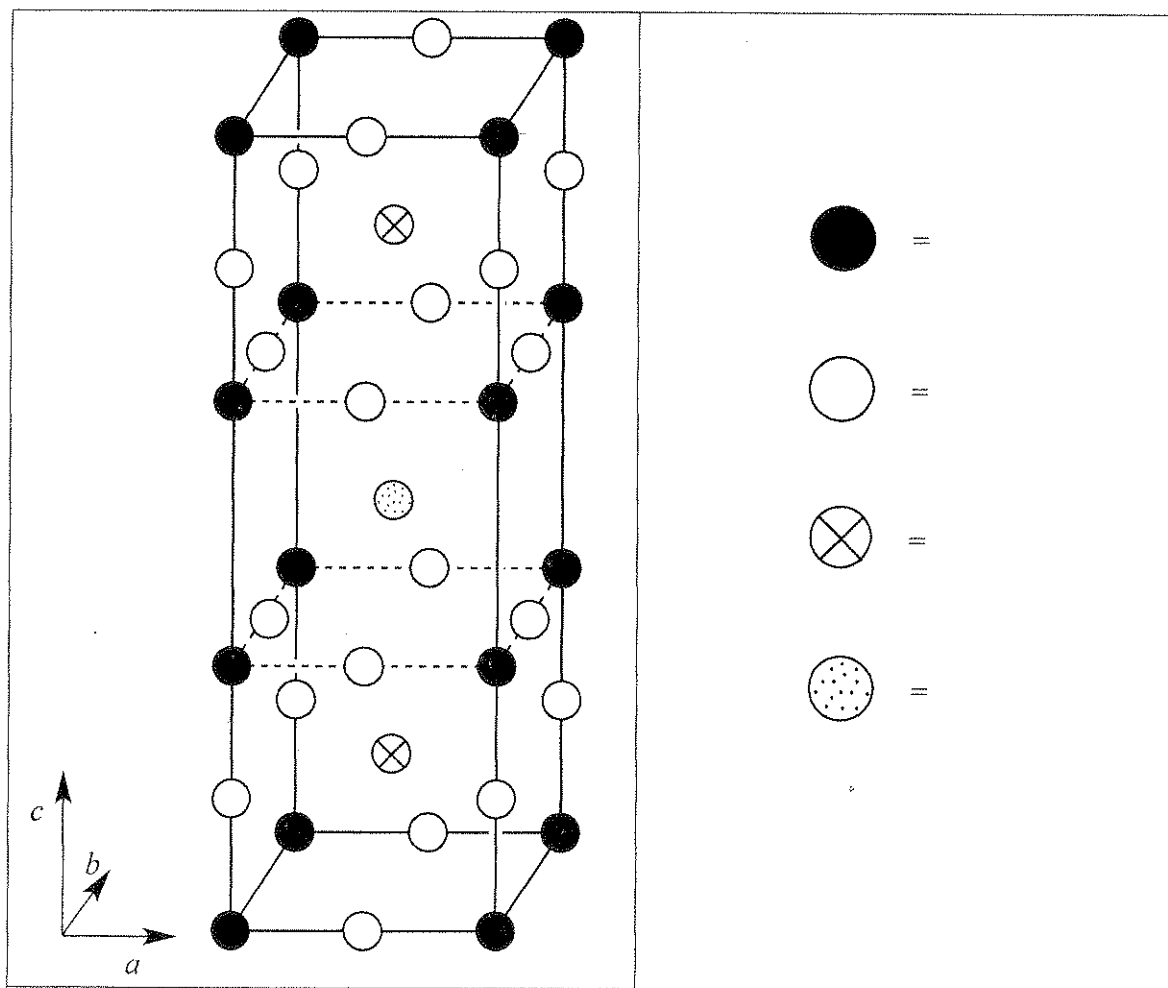
7,8 % celkového skóre

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Úloha 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8 %

V 80. letech byla objevena skupina keramických materiálů, které vykazují supravodivost při nezvykle vysoké teplotě 90 K. Jedna z takových látek obsahuje yttrium, barium, měď a kyslík, a nazývá se “YBCO”. Její ideální složení je $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ale její skutečné složení je proměnné, jak vyjadřuje vzorec $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. Jedna elementární buňka ideálního krystalu materiálu YBCO je uvedena níže.

K jednotlivým kolečkům ve struktuře napište značky chemických prvků:



Jméno:

Kód studenta: CZE-

Onen materiál má ve skutečnosti orthorhombickou strukturu ($a \neq b \neq c$), ale přibližně je tetragonální s parametry $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Vzorek materiálu YBCO s parametrem $\delta = 0,25$ byl podroben difraktometrii použitím rentgenového záření Cu $K\alpha$ o vlnové délce $\lambda = 154,2$ pm. Difrakční pík odpovídající nejmenšímu možnému úhlu byl pozorován při $2\theta = 7,450^\circ$. Předpokládejte, že $a = b = (c/3)$ a vypočítejte mřížkové konstanty a a c .

$a =$

$c =$

c. Odhadněte hustotu tohoto vzorku YBCO (mající $\delta = 0,25$) v $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Nemáte-li hodnoty a a c z části (b), pak použijte $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

Hustota =

d. Když materiál YBCO rozpouštíme v 1,0M vodném roztoku HCl, unikají bublinky plynu, který byl plynovou chromatografií identifikován jako O_2 . Po vypuzení rozpuštěných plynů varem byl vzniklý roztok ponechán reagovat s nadbytkem KI, čímž roztok zežloutl až zhnědl. Tento roztok může být titrován thiosíranem za použití škrobu jako indikátoru. Přidáme-li materiál YBCO přímo do roztoku obsahujícího 1,0 M KI a 1,0 M HCl pod atmosférou Ar, roztok také zežloutne až zhnědne, ale není pozorován vývoj žádného plynu.

- i. Napište vyčíslenou celkovou iontovou rovnici reakce rozpouštění pevného $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ve vodném roztoku HCl za vývoje O_2 .

- ii. Napište vyčíslenou celkovou iontovou rovnici reakce, ve které roztok z části (i) reaguje s nadbytkem KI v kyselém prostředí po vyvaření rozpuštěného kyslíku.

Jméno:

Kód studenta: CZE-

iii. Napište vyčíslenou celkovou iontovou rovnici reakce, v níž je roztok z části (ii) titrován thiosíranem ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

iv. Napište vyčíslenou celkovou iontovou rovnici reakce, ve které je pevný $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ rozpouštěn pod atmosférou argonu ve vodném roztoku HCl obsahujícím nadbytek KI.

e. Byly připraveny dva identické vzorky materiálu YBCO s neznámou hodnotou parametru δ . První vzorek byl rozpuštěn v 5 mL 1,0 M vodného roztoku HCl za vývoje O_2 . Po povaření k odstranění plynů z roztoku, ochlazení a přidavku 10 mL roztoku 0,7M KI pod atmosférou Ar, byl roztok titrován na škrob thiosíranem. Bylo ho spotřebováno $1,542 \times 10^{-4}$ mol. Druhý vzorek YBCO byl přidán přímo do 7 mL roztoku obsahujícího 1,0 M KI a 0,7 M HCl pod atmosférou Ar. Na titraci tohoto roztoku bylo spotřebováno $1,696 \times 10^{-4}$ mol thiosíranu.

i. Vypočítejte počet molů Cu ve vzorku YBCO.

ii. Vypočítejte hodnotu parametru δ pro vzorek YBCO.

$\delta =$

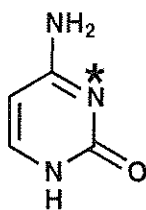
ÚLOHA 5

7,0 % celkového skóre

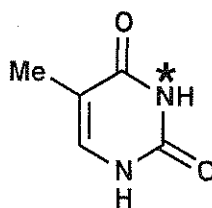
a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Úloha 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0 %

Deoxyribonukleová kyselina (DNA) je základním stavebním kamenem života. V této úloze se budeme zabývat přírodními i umělými modifikacemi molekulární struktury DNA.

a) Uvažujme pyrimidinové báze cytosin (C) a thymin (T). Atom dusíku N-3 (označený *) jedné z těchto bází je nukleofilním centrem při alkylationi jednovláknové DNA, zatímco v druhé bázi je tento dusík neaktivní.



C



T

a-i) **Vyberte** (zakroužkujte) tu bázi, která má nukleofilnější atom N-3.

(a-i)

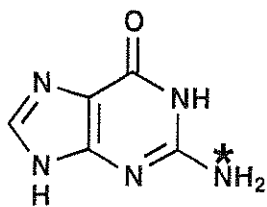
C

T

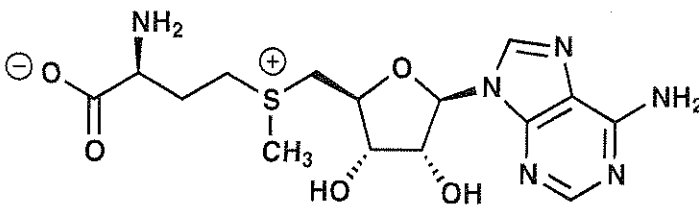
a-ii) Pro vybranou molekulu **nakreslete** dvě další rezonanční struktury, které dokládají vaši volbu. V těchto rezonančních strukturách uveďte na atomech všechny nenulové formální náboje.

(a-ii)

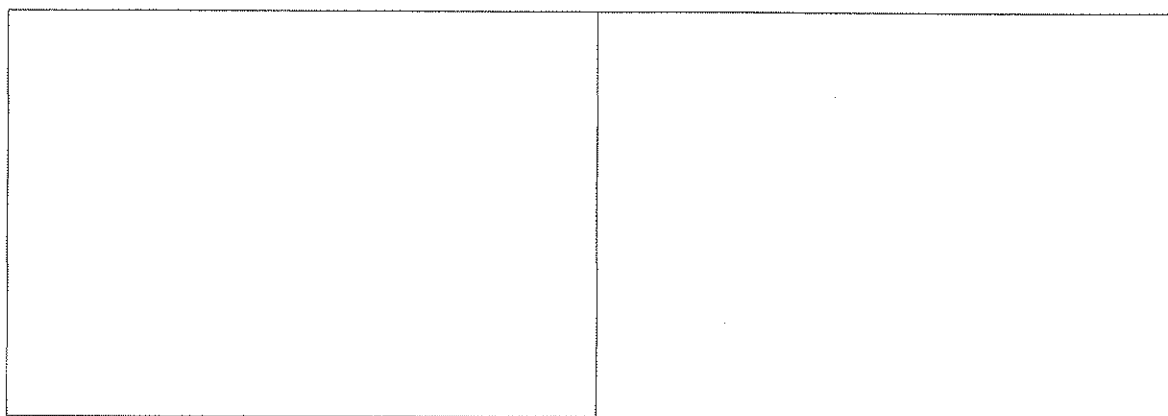
b) Běžnou modifikací DNA v přírodě je methylace atomu guaninu (G) označeného (*) *S*-adenosylmethioninem (SAM). **Nakreslete** strukturální vzorce obou produktů reakce guaninu se SAMem.



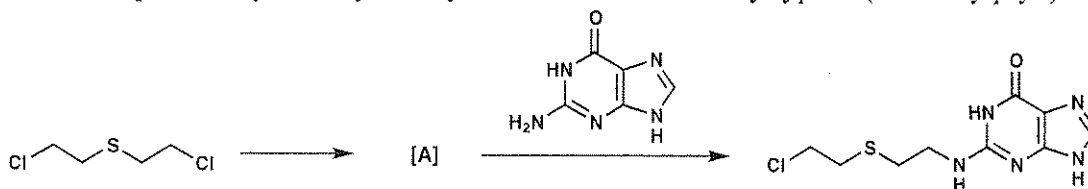
G



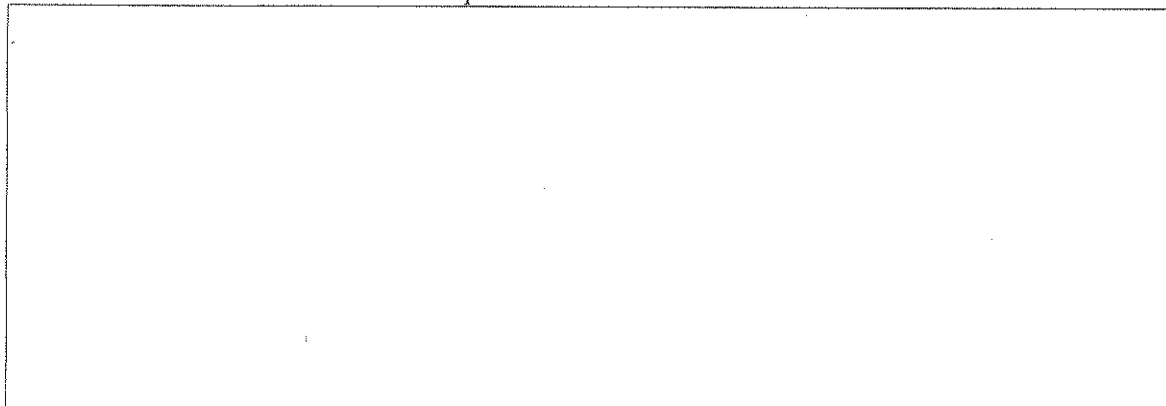
SAM



c) Jedním z prvních syntetických alkylačních činidel DNA byl yperit (hořčičný plyn).

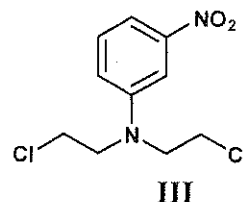
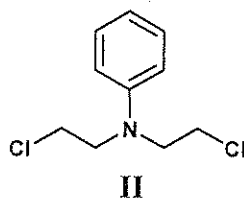
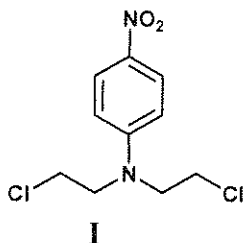


Yperit nejprve podléhá intramolekulární reakci za vzniku meziprojektu A, který přímo alkyluje molekulu DNA. Vzniká přitom výše uvedený derivát nukleové báze. **Nakreslete** strukturální vzorec reaktivního meziprojektu A.



d) Analog yperitu obsahující dusík reaguje analogickým mechanismem jako samotný yperit v části c). Jeho reaktivita může být modifikovaná třetím substituentem na atomu dusíku. Reaktivita dusíkového analogu yperitu roste s rostoucí nukleofilitou centrálního atomu dusíku. V každé z následujících trojic látek **vyberte** nejvíce a nejméně reaktivní derivát.

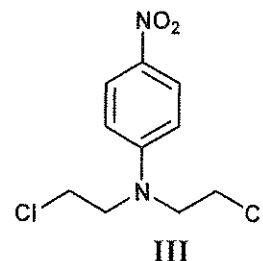
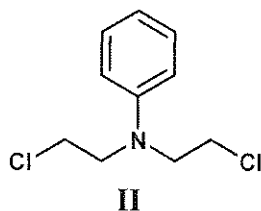
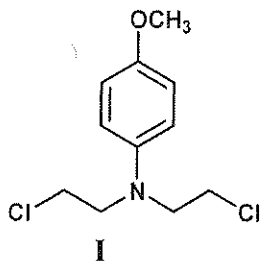
d-i)



NEJVÍCE REAKTIVNÍ:

NEJMÉNĚ REAKTIVNÍ:

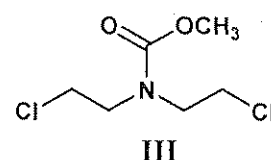
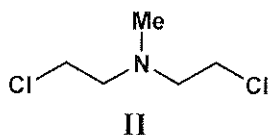
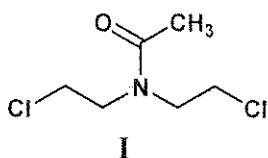
d-ii)



NEJVÍCE REAKTIVNÍ:

NEJMÉNĚ REAKTIVNÍ:

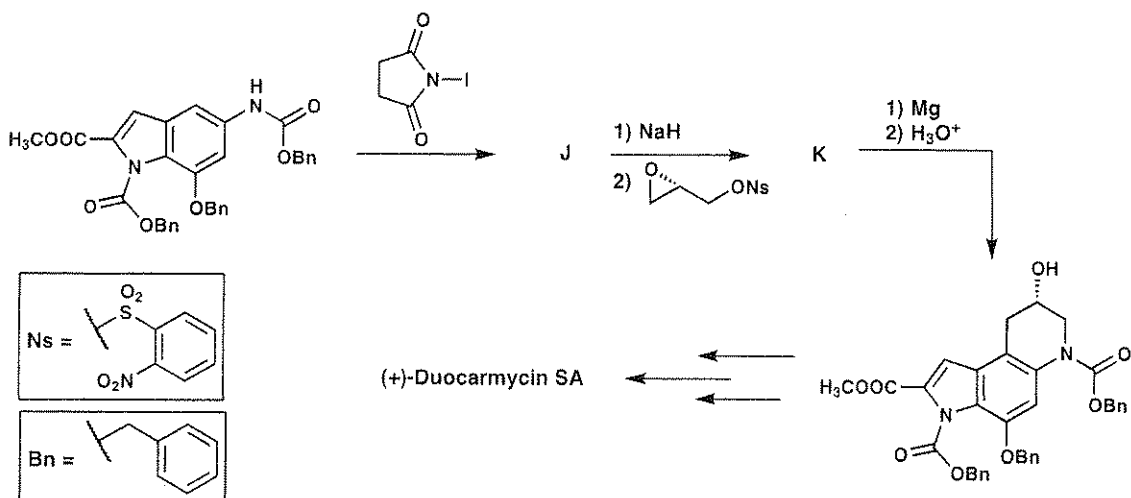
d-iii)



NEJVÍCE REAKTIVNÍ:

NEJMÉNĚ REAKTIVNÍ:

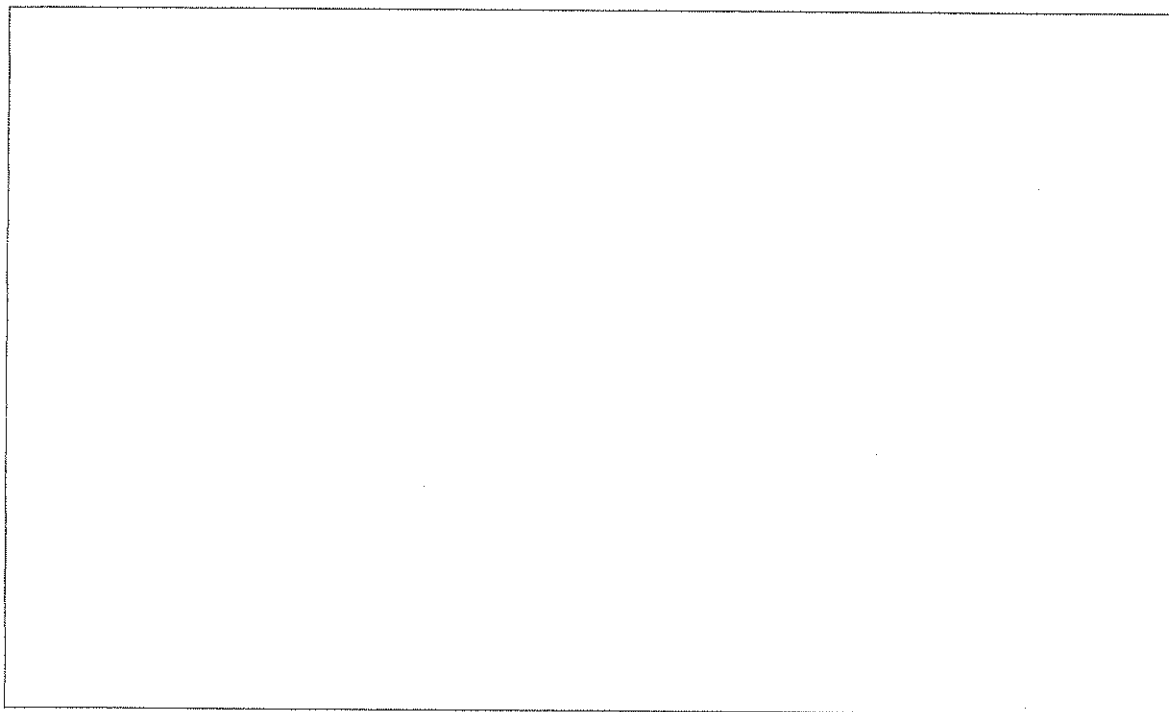
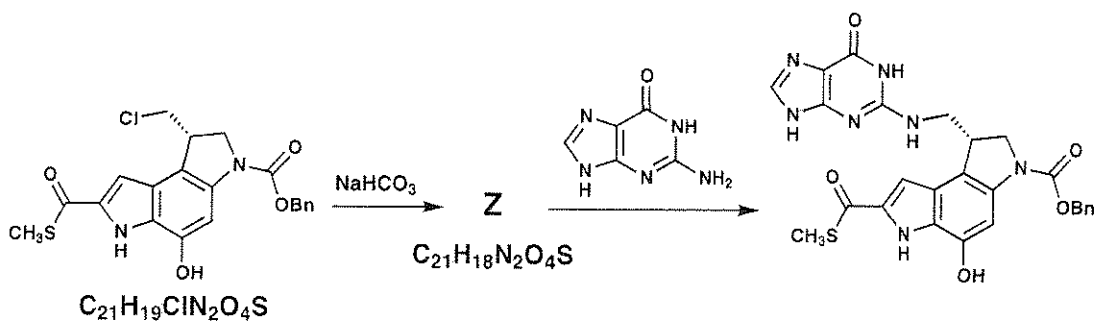
e) Některé přírodní látky mohou fungovat jako alkylační činidla DNA. To přináší možnost využít jejich protinádorových účinků pro léčbu rakoviny. Skupinou takových látek jsou i duokarmyciny. Následující schéma znázorňuje některé kroky asymetrické totální syntézy jednoho duokarmycinu. **Nakreslete** strukturní vzorce izolovatelných sloučenin **J** a **K**.



J

K

f) Pro studium mechanismu účinku duokarmycinů byly připraveny jejich syntetické analogy. Příkladem je thioester uvedený níže. **Nakreslete** strukturní vzorec reaktivního meziproductu **Z**.

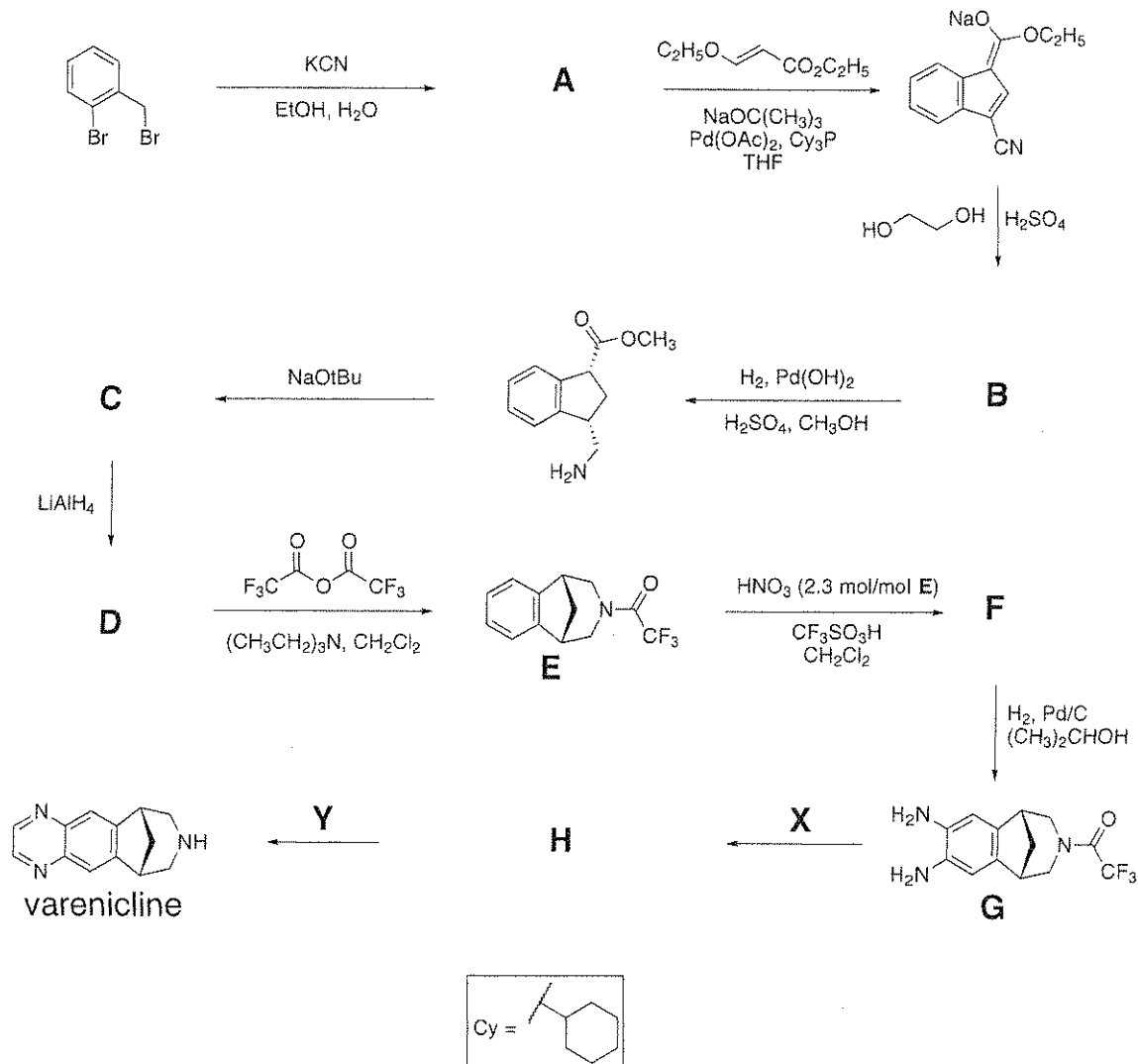


ÚLOHA 6

6,6 % celkového skóre

a	b	c	d	Úloha 6	
2	4	6	8	20	6,6 %

Vareniklin (varenicline) byl vyvinut jako lék na potlačování závislosti na nikotinu. Lze ho připravit syntetickou cestou znázorněnou níže. Všechny sloučeniny označené písmenem (A – H) jsou izolovatelné sloučeniny tvořené neutrálními molekulami.



Jméno:

Kód studenta: CZE-

a) Nakreslete strukturní vzorec sloučeniny A.

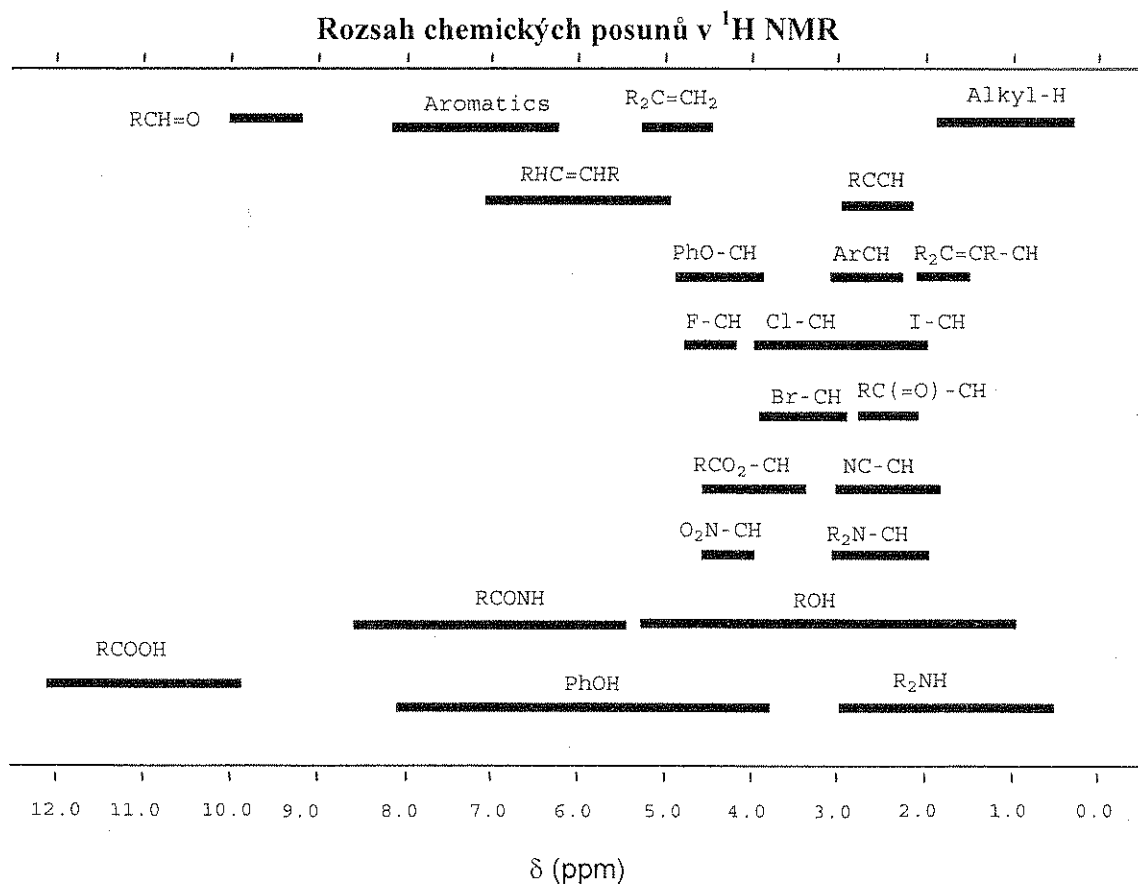
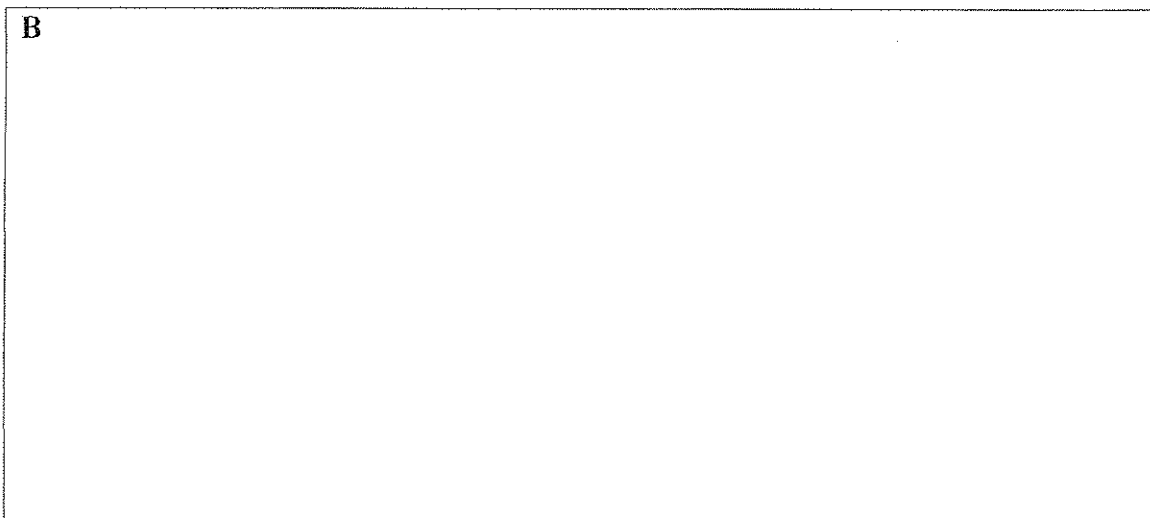
A



Jméno:

Kód studenta: CZE-

b) Nakreslete strukturní vzorec sloučeniny **B**, který je v souladu s $^1\text{H-NMR}$ spektrem:
 δ 7,75 (singlet, 1H), 7,74 (dublet, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (dublet, 1H, $J = 7,1$ Hz),
7,22 (multiplet, 2 neekvivalentní H), 4,97 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet, 2H,
 $J = 7,8$ Hz)



c) Nakreslete strukturální vzorce sloučenin **C**, **D** a **F**.

C	D
F	

d) Napište vzorce činidel **X** a **Y**, která lze použít k přeměně sloučeniny **G** na *vareniklin*.
Nakreslete také strukturální vzorec izolovatelného meziproduktu **H**.

X	Y
H	

ÚLOHA 7

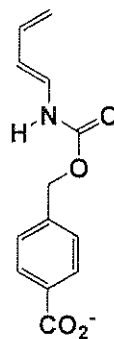
7,5 % celkového skóre

a	b	c	d	e	f	Úloha 7	
9	15	8	6	8	6	52	7,5 %

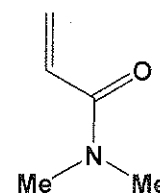
Syntetický enzym byl navržen tak, aby byl schopný vázat molekuly dvou substrátů – dienu („diene“) a dienofilu („dienophile“, viz obrázek níže) a katalyzovat jejich vzájemnou Dielsovu-Alderovu reakci.

a) Dielsovou-Alderovou reakcí těchto dvou substrátů nekatalyzovanou enzymem může teoreticky vzniknout až osm produktů.

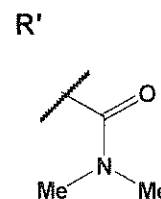
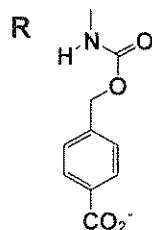
a-i) Do následujících rámečků nakreslete strukturální vzorce **kterýchkoliv** dvou z těchto produktů, které jsou ve vzájemném vztahu jako **regioizomery**. Na vyjádření stereochemie každého produktu použijte plné (—) a čárkované klínky (.....). Substituenty, které se přímo nezúčastňují reakce, zapište pomocí symbolů **R** a **R'**.



diene



dienophile



--	--

Jméno: .

Kód studenta: CZE-

a-ii) Do následujících rámečků nakreslete strukturální vzorce **kterýchkoliv** dvou z těchto produktů, které jsou ve vzájemném vztahu jako **enantiomery**. Na vyjádření stereochemie každého produktu použijte plné (—) a čárkované klínky (.....). Použijte symboly **R** a **R'** jako v části **a-i**).

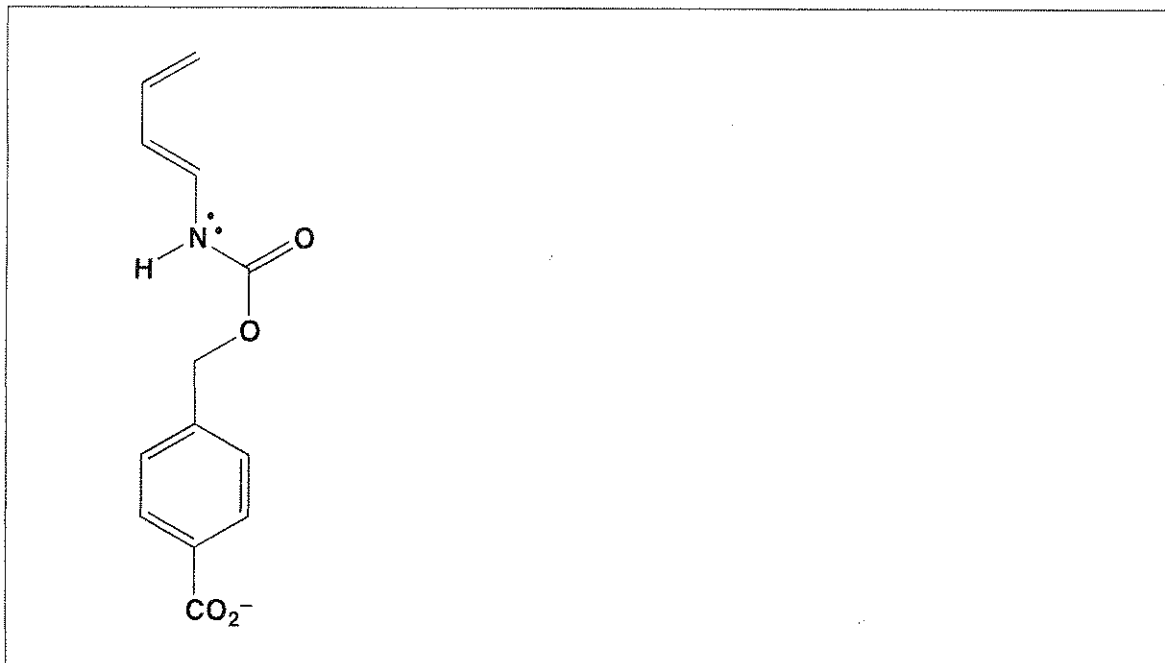
--	--

a-iii) Do následujících rámečků nakreslete strukturální vzorce **kterýchkoliv** dvou z těchto produktů, které jsou ve vzájemném vztahu jako **diastereomery**. Na vyjádření stereochemie každého produktu použijte plné (—) a čárkované klínky (.....). Použijte symboly **R** a **R'** jako v části **a-i**).

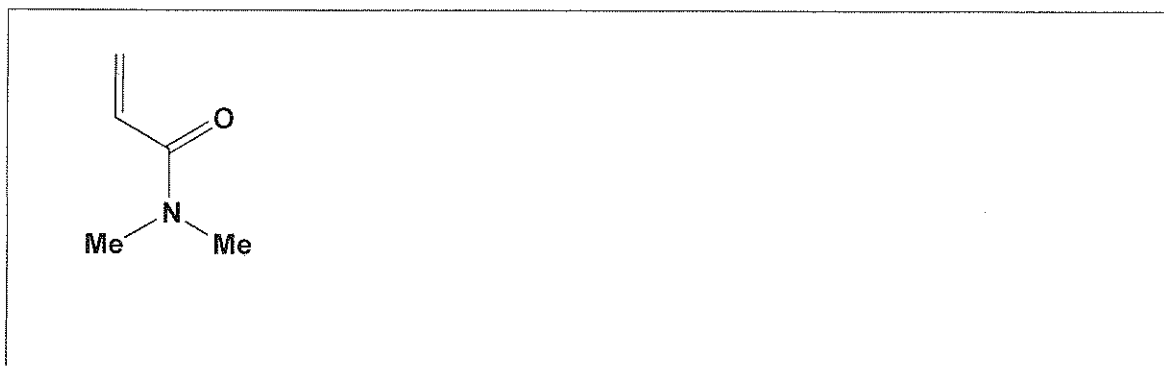
--	--

b) Rychlost a regioselektivita Dielsovy-Alderovy reakce závisí na míře elektronové kompatibility mezi oběma reaktanty. Struktura dienu a dienofilu je v této části úlohy stejná jako v části a) a je uvedena v následujících rámečcích.

b-i) Zakroužkujte ten atom uhlíku, na kterém je v tomto dienu zvýšená elektronová hustota a mohl by proto v této reakci vystupovat jako donor elektronů. Do rámečku nakreslete další rezonanční strukturu, která dokládá vaši odpověď. V této rezonanční struktuře uveďte na atomech všechny nenulové formální náboje.



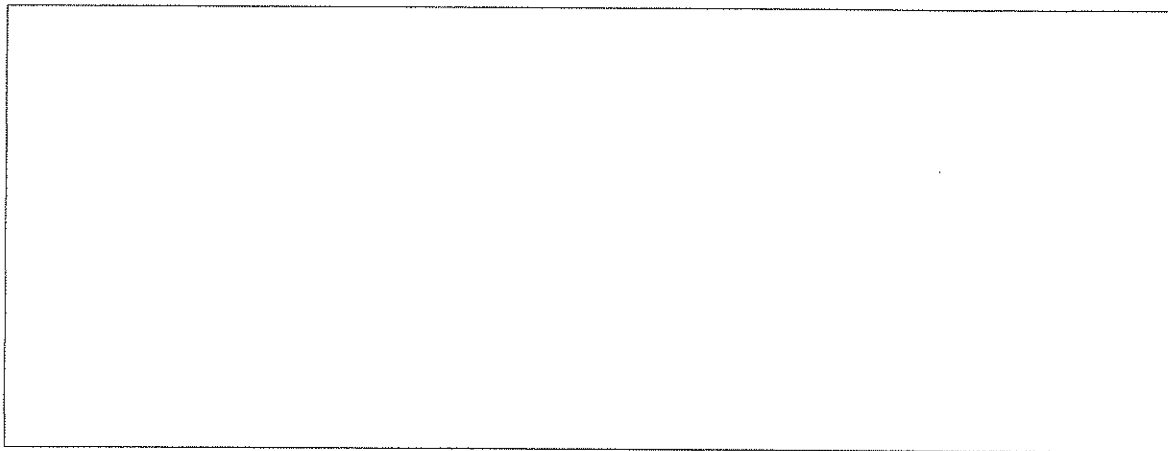
b-ii) Zakroužkujte ten atom uhlíku, na kterém je v tomto dienofilu snižená elektronová hustota a mohl by proto v této reakci vystupovat jako akceptor elektronů. Do rámečku nakreslete další rezonanční strukturu, která dokládá vaši odpověď. V této rezonanční struktuře uveďte na atomech všechny nenulové formální náboje.



Jméno:

Kód studenta: CZE-

b-iii) Na základě odpovědí v předchozích částech **b-i)** a **b-ii)** předpovězte regiosektivitu nekatalyzované Dielsovy-Alderovy reakce tohoto dienu a dienofilu a nakreslete strukturní vzorec hlavního produktu. V tomto vzorci nemusíte znázornit stereochemii.

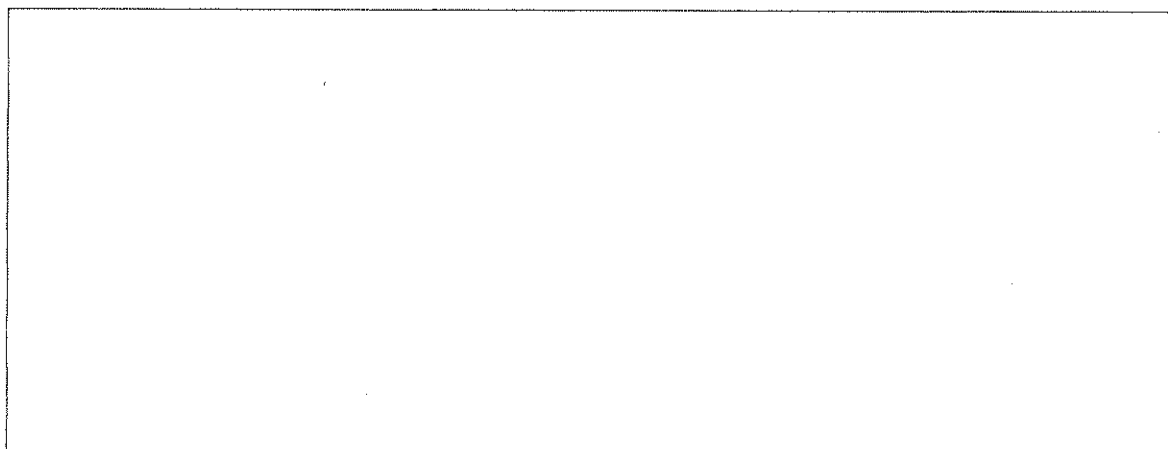
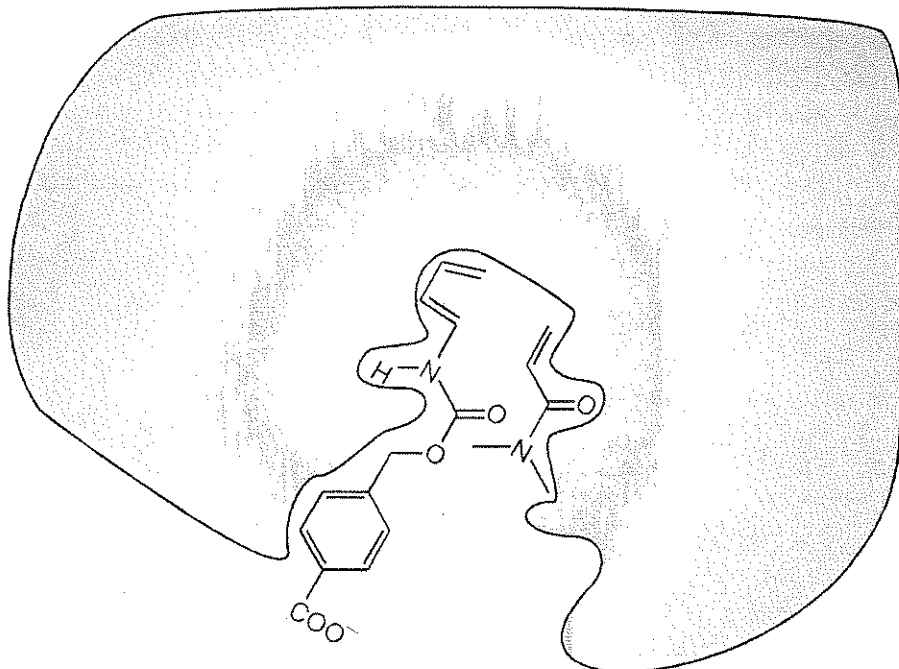


Jméno:

Kód studenta: CZE-

c) Následující obrázek znázorňuje, jak jsou substráty Dielsovy-Alderovy reakce před přechodem do tranzitního stavu navázané v aktivním místě syntetického enzymu. Šedá plocha znázorňuje rovinu řezu enzymem, kdy dienofil je navázaný **pod** touto rovinou řezu, zatímco dien je **nad** touto rovinou řezu.

Do následujícího rámečku nakreslete strukturální vzorec produktu této enzymaticky katalyzované reakce. Znázorněte stereochemii produktu a použijte symboly **R** a **R'** tak, jako v části a).



d) Rozhodněte o pravdivosti následujících výroků o přírodních a syntetických enzimech. Vždy zakroužkujte „**ano**“ (pravdivý), nebo „**ne**“ (nepravdivý).

d-i) Enzym váže pevněji tranzitní stav než reaktanty a produkty reakce.

ano **ne**

d-ii) Enzymy posouvají reakční rovnováhu ve prospěch produktů.

ano **ne**

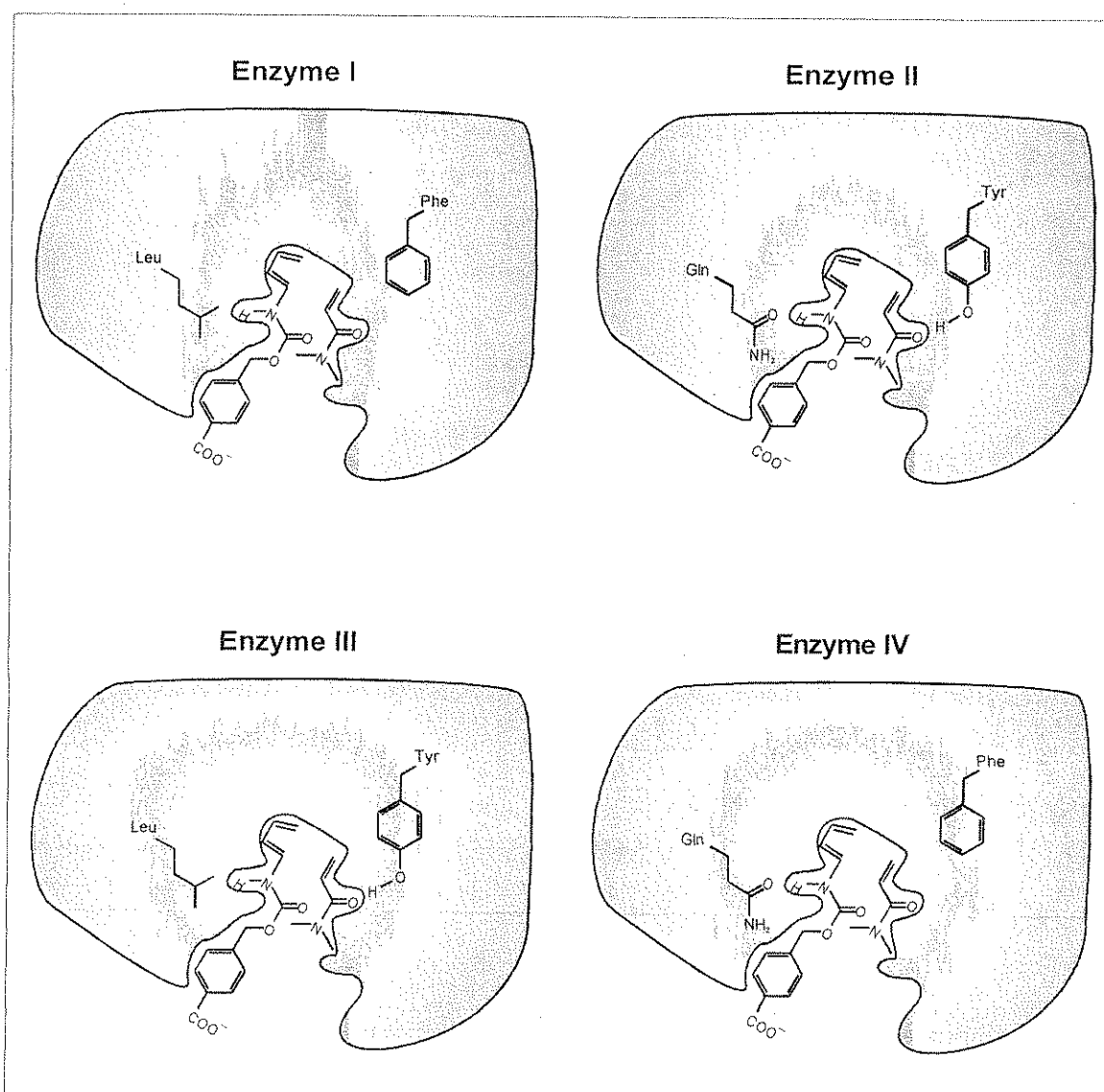
d-iii) V porovnání s nekatalyzovanou reakcí, enzymová katalýza vždy zvyšuje aktivační entropii reakce.

ano **ne**

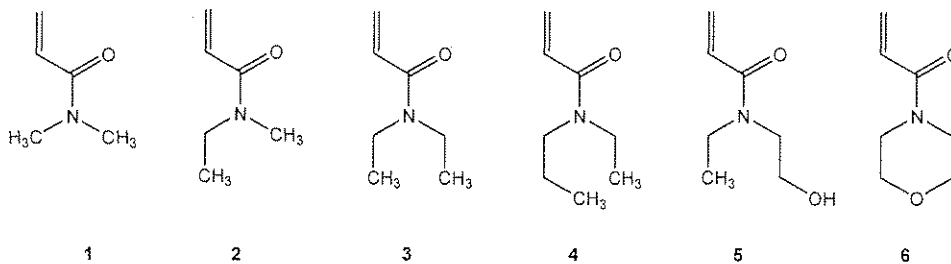
e) Byly připraveny modifikované syntetické enzymy s různými katalytickými aktivitami (enzymy I, II, III a IV). Každý z obrázků níže znázorňuje dvě aminokyseliny, kterými se enzymy I, II, III a IV liší. Předpokládejte, že funkční skupiny těchto aminokyselin jsou v tranzitním stavu v těsné blízkosti substrátu.

Napište, který z těchto enzymů způsobí největší zvýšení rychlosti Dielsovy-Alderovy reakce v porovnání s nekatalyzovanou reakcí.

enzym č.



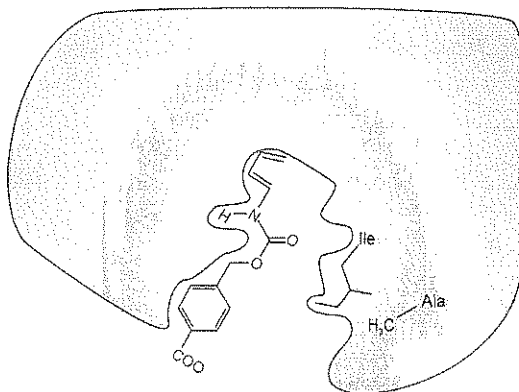
f) Substrátová specifita syntetických enzymů **V** a **VI** (viz níže) byla zkoumána na následujících dienofilech **1–6**.



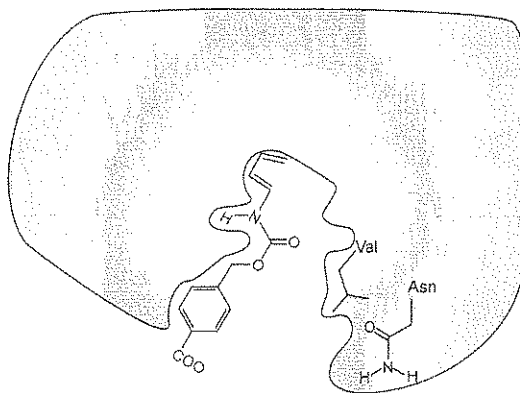
Dienofil č. **1** reaguje nejrychleji v reakci katalyzované syntetickým **enzymem** č. **V**. Naproti tomu syntetický **enzym** č. **VI** katalyticky nejvíce urychluje reakci jiného dienofilu – napište kterého.

dienofil č.

Enzyme V



Enzyme VI

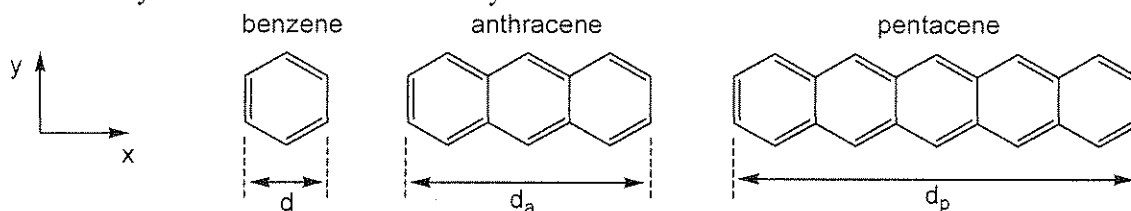


ÚLOHA 8

8,3 % celkového skóre

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Úloha 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3 %

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) lze najít v mezihvězdném prostoru, jako polutanty v životním prostředí a příkladem jejich použití je konstrukce svítivých diod (OLED). V této úloze budete zkoumat tzv. lineární PAH, tedy takové, které jsou pouze jeden benzenový kruh široké, zatímco jejich délka je proměnná. Níže je uvedena struktura konkrétních PAH, kterými se budete zabývat – jedná se o benzen, anthracen a pentacen. Jejich fyzikální a chemické vlastnosti závisejí na tom, do jaké míry jsou π elektrony v molekule delokalizovány.



a. Velikost benzenového kruhu je $d = 240$ pm. Pomocí této hodnoty odhadněte délku (podle osy x) molekuly anthracenu (d_a) a pentacenu (d_p).

Pro anthracen: $d_a =$

Pro pentacen: $d_p =$

b. V rámci jednoduchého modelu, který budete v celé této úloze používat, předpokládejte, že π elektrony v molekule benzenu se mohou pohybovat na ploše čtverce. V molekulách PAH se pak konjugované π elektrony pohybují jako volné částice ve dvojrozměrné obdélníkové potenciálové jámě (v rovině xy).

Kvantovaná energie stavů pro elektron ve dvojrozměrné potenciálové jámě (podle os x a y) činí

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

V této rovnici jsou n_x a n_y kvantová čísla pro daný stav, tedy celá čísla od 1 do ∞ , h je Planckova konstanta, m_e je hmotnost elektronu a L_x a L_y jsou rozměry potenciálové jámy.

V této úloze považujte π elektrony v molekule PAH za volné částice ve dvojrozměrné potenciálové jámě. V tomto případě jsou kvantová čísla n_x a n_y **nezávislá**.

i. V této úloze předpokládejte, že jedna benzenová jednotka má velikost d ve směru osy x i y . Odvoďte obecný vzorec pro kvantované energie stavů elektronu v lineárních molekulách PAH jako funkci kvantových čísel n_x a n_y , délky d , počtu kondenzovaných kruhů w a fyzikálních konstant h a m_e .

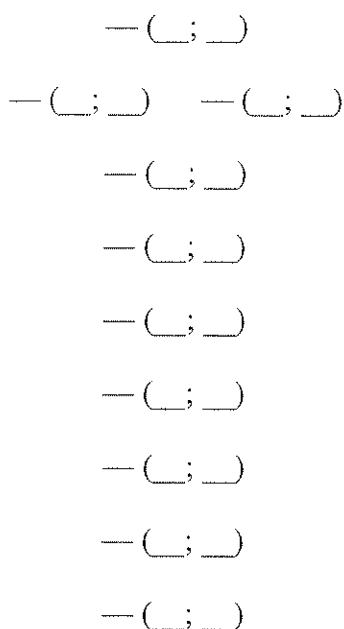
ii. Níže je uvedeno kvalitativní schéma energetických hladin v molekule pentacenu. Uvedena jsou kvantová čísla n_x a n_y jako $(n_x; n_y)$ pro všechny hladiny obsazené π elektrony a nejnižší neobsazenou hladinu (LUMO). Elektrony jsou znázorněny jako šipky, jejichž směr má význam spinu elektronu.

Pentacen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Dále je uvedeno schéma energetických hladin v molekule anthracenu. Všimněte si, že některé hladiny mohou mít stejnou energii. Doplňte do schématu správný počet elektronů (jako šipky nahoru a dolů nalevo od závorek), jak to odpovídá π elektronům v molekule anthracenu. Dále do schématu doplňte odpovídající kvantová čísla n_x a n_y do závorek jako $(n_x; n_y)$ pro všechny obsazené a nejnižší neobsazenou hladinu (nebo neobsazené hladiny).

Anthracen:



iii. Pomocí tohoto modelu sestavte schéma energetických hladin pro π elektrony v molekule benzenu a zaplňte je příslušným počtem elektronů. Ve schématu uveďte všechny obsazené hladiny a nejnižší neobsazenou hladinu. Každou hladinu ve schématu označte odpovídající dvojicí kvantových čísel $(n_x; n_y)$.

Pozor: Nepředpokládejte, že náš jednoduchý model částice v potenciálové jámě poskytne výsledky v souladu s jinými (přesnějšími) metodami.

iv. Reaktivita molekul PAH často klesá s rostoucím rozdílem energií ΔE mezi nejvyšší obsazenou π -hladinou (HOMO) a nejnižší neobsazenou hladinou (LUMO). Spočítejte tento rozdíl energií ΔE (v joulech) pro benzen, anthracen a pentacen.

Kvantová čísla příslušných hladin pro anthracen a benzen převezměte z částí ii) a iii). Pokud je nemáte vyřešeny, použijte pro tyto dvě molekuly stav (2, 2) jako HOMO a stav (3, 2) jako LUMO. Tyto stavy nemusejí být správným řešením částí ii) a iii).

ΔE pro benzen:

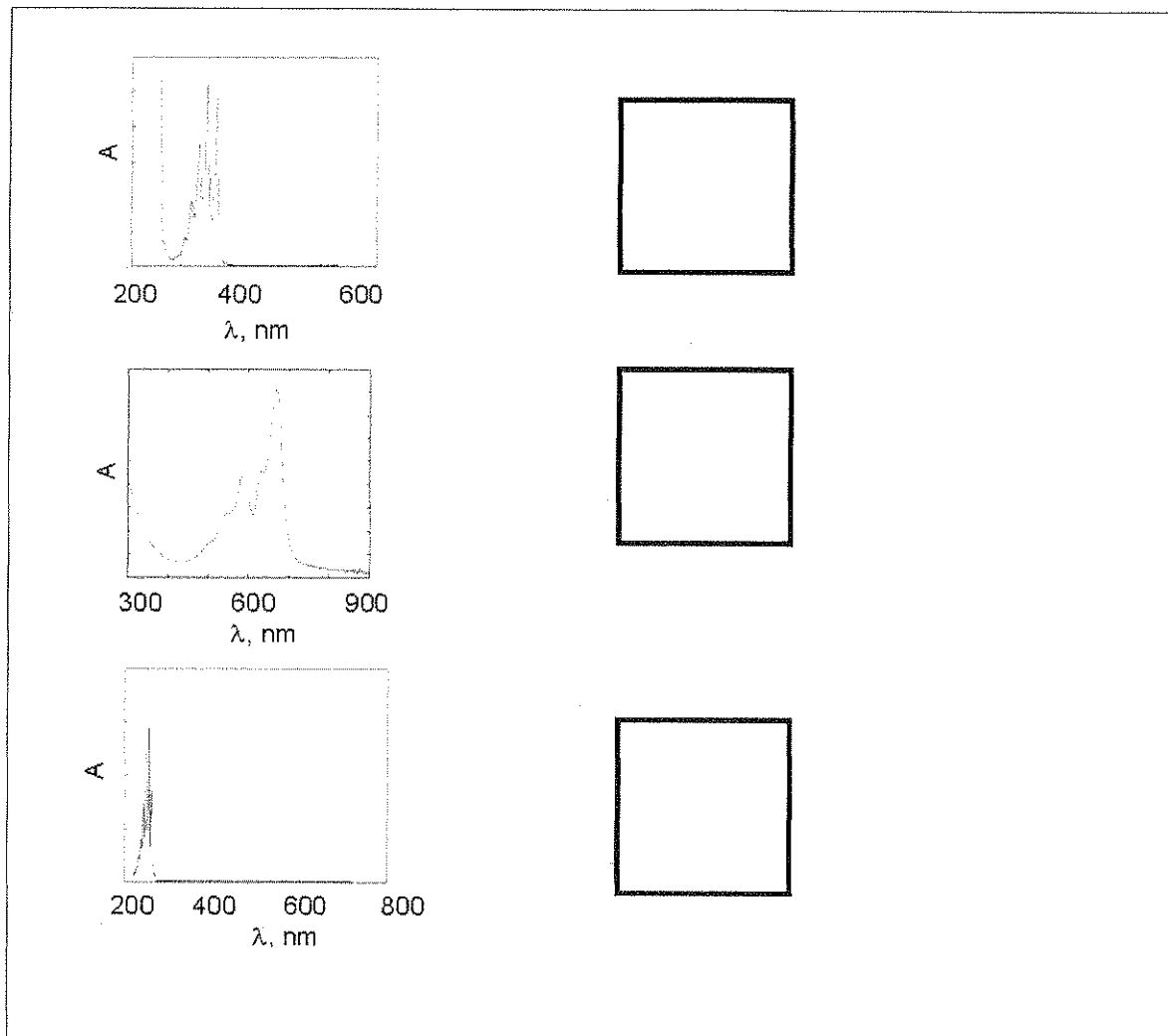
ΔE pro anthracen:

ΔE pro pentacen:

Seřad'te benzen (**B**), anthracen (**A**) a pentacen (**P**) podle rostoucí reaktivity. V tomto rámečku запиšte příslušná písmena v daném pořadí zleva doprava.

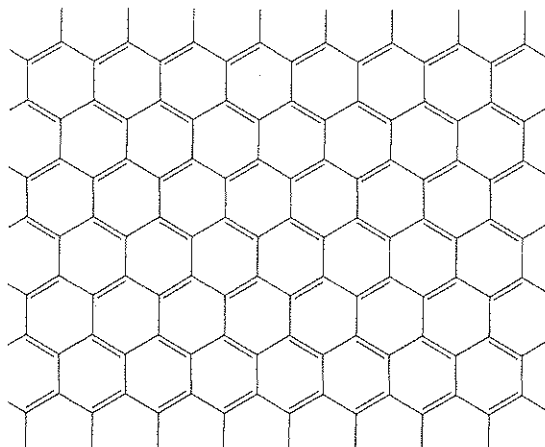
Nejméně reaktivní -----> Nejreaktivnější

v. Níže jsou uvedena elektronová absorpční spektra (jako absorbance v závislosti na vlnové délce světla) pro benzen (**B**), anthracen (**A**) a pentacen (**P**). Na základě kvalitativních výsledků založených na modelu částice v potenciálové jámě rozhodněte, které spektrum patří které látce. Do rámečků vpravo vepište příslušná písmena.



c. Grafen je vrstva uhlíkových atomů uspořádaných do dvojrozměrné mřížky připomínající včelí plástev. Lze jej považovat za extrémní případ polyaromatického uhlovodíku s prakticky nekonečnou délkou ve dvou rozměrech. Za výzkum grafenu byla v roce 2010 Nobelova cena za fyziku udělena Andreji Geimovi a Konstantinu Novoselovovi.

Uvažujte lístek grafenu o rozměrech $L_x = 25 \text{ nm} \times L_y = 25 \text{ nm}$. Část lístku je na tomto obrázku:



- i. Plocha jedné šestiúhelníkové jednotky (benzenového kruhu) činí asi $52\,400 \text{ pm}^2$. Určete počet π elektronů v grafenovém lístku o velikosti $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$. Pro účely této úlohy se nezapomínejte elektrony na okrajích lístku. (To jsou ty, které nepatří celým šestiúhelníkům.)

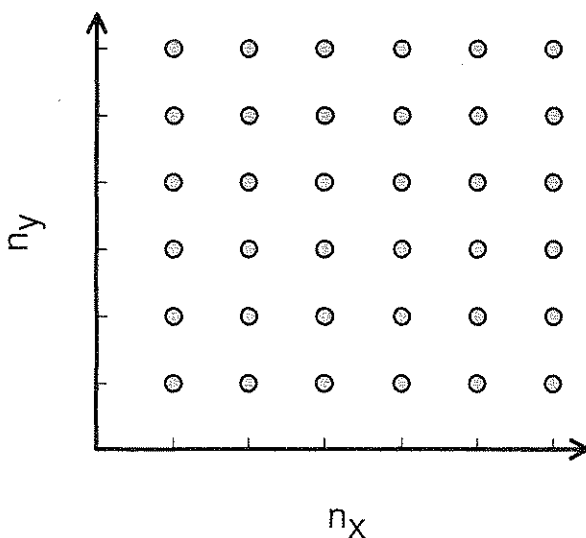
ii. Považujte π elektrony v grafenu za volné částice ve dvojrozměrné potenciálové jámě.

V systémech obsahujících velké množství elektronů není možné jednoznačně určit nejvyšší obsazenou energetickou hladinu (HOMO). Najdeme totiž větší množství stavů, které mají téměř stejnou energii, nad nimiž jsou už všechny vyšší stavy nezaplněné. Společná energie těchto nejvyšších zaplněných stavů se označuje jako Fermiho energie. Na Fermiho energii v grafenu leží mnoho stavů s různými dvojicemi kvantových čísel $(n_x; n_y)$.

Určete Fermiho energii pro grafenový lístek o velikosti $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$. (Poznámka: Vypočítejte rozdíl energie nejvyšších obsazených hladin a energie nejnižší obsazené hladiny. Nejnižší obsazená hladina má obecně nenulovou energii, která je však v rámci použitého modelu zanedbatelná a proto ji považujte za nulovou.)

Při řešení je užitečné znázornit kvantové stavy $(n_x; n_y)$ jako body na dvojrozměrné mřížce (viz obrázek níže) a zamyslet se nad tím, jak jsou jednotlivé hladiny obsazeny páry elektronů.

Počet elektronů převezměte z vašeho řešení části (i). Pokud vám toto řešení chybí, použijte hodnotu 1000, což nemusí být správné řešení části (i).



iii. Měrná vodivost materiálů podobných grafenu klesá s rostoucím rozdílem energií mezi nejvyšší obsazenou a nejnižší neobsazenou hladinou (HOMO a LUMO). Na základě vašeho rozboru π elektronů v molekulách PAH a grafenu se pokuste předpovědět, zda je za dané teploty měrná vodivost grafenového lístku o rozměru $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ menší, stejná, nebo větší než měrná vodivost grafenového listu o rozměru $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (což je největší doposud připravený vzorek). Zakroužkujte vaši odpověď:

menší (less)	stejná (equal)	větší (greater)
-----------------	-------------------	--------------------