



Washington, D.C. • USA



# Theoretical Problems

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

# Pokyny

- Skontrolujte vaše meno a kód na každom liste testu.
- Tento test má **8** úloh a Periodickú tabuľku, spolu 49 strán.
- Na riešenie úloh testu máte 5 hodín. **Začnite** až po vyhlásení pokynu **START**.
- Používajte len pero a kalkulačku, ktoré ste dostali od organizátora.
- Všetky výsledky napíšte do príslušných rámečkov. Nič, čo bude napísané inde, sa nebude hodnotiť. Zadnú stranu listov v teste môžete v prípade potreby použiť ako pomocné hárky.
- Zapište prípadné relevantné výpočty do príslušných rámkov. Plné bodové hodnotenie dostanete za správnu odpoveď, len ak uvediete váš postup riešenia.
- Keď ukončíte riešenie testu, vložte test do poskytnutej obálky. Obálku nezalepujte.
- Prácu musíte **ukončiť** ihneď po vyhlásení pokynu **STOP**.
- Neopúšťajte svoje miesto bez povolenia dozoru.
- V prípade nejasností máte na požiadanie dostupnú oficiálnu anglickú verziu tohto testu.

# Fyzikálne konštanty, vzorce a rovnice

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

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

Univerzálna plynová konštanta,  $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Rýchlosť svetla,  $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

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

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

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

Atmosférický tlak,  $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Nula Celziovej stupnice,  $273,15 \text{ K}$

1 nanometer (nm) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 pikometer (pm) =  $10^{-12} \text{ m}$

Rovnica kruhu:  $x^2 + y^2 = r^2$

Plocha kruhu:  $\pi r^2$

Obvod kruhu:  $2\pi r$

Objem gule:  $4\pi r^3/3$

Povrch gule:  $4\pi r^2$

Braggov difrakčný zákon:  $\sin \theta = n\lambda/2d$



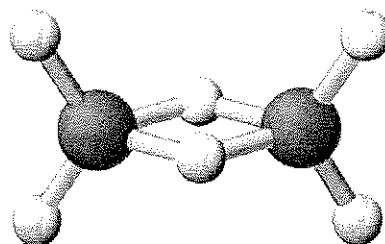
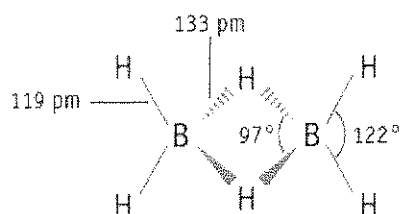
## ÚLOHA 1

7,5 % z celkového hodnotenia

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

## a) Hydridy bóru a ďalšie zlúčeniny bóru

Rozvoj chémie boránov začal prácami Alfreda Stocka (1876-1946). Doteraz je známych viac ako 20 neutrálnych molekulových boránov so všeobecným vzorcom  $B_xH_y$ . Najjednoduchší z nich je diborán,  $B_2H_6$ .



a-i) Určite **molekulové vzorce** ďalších dvoch zlúčenín zo skupiny boránov, látok A a B. Využite údaje uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Látka	Stav (25 °C, 1 bar)	Hmotnostné percento bóru	Molová hmotnosť (g mol <sup>-1</sup> )
A	Kvapalina	83,1	65,1
B	Tuhá látka	88,5	122,2

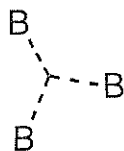
A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

**a-ii)** V roku 1976 získal William Lipscomb Nobelovu cenu za chémiu za "štúdium štruktúry a vysvetlenie problémov chemickej väzby boránov". Lipscomb zistil, že v molekule každého boránu tvorí *atóm bóru najmenej jednu normálnu 2-elektrónovú väzbu s jedným atómom vodíka (B–H)*. Avšak okrem tohto typu väzby sa v molekulách boránov vyskytujú aj ďalšie typy väzieb. Lipsomb vypracoval spôsob opisu štruktúry molekúl boránov pomocou tzv. čísla "*s t y x*", kde:

*s* = počet B–H–B mostíkových väzieb v molekule

*t* = počet 3-centrových BBB väzieb v molekule



*y* = počet 2-centrových B–B väzieb v molekule

*x* = počet BH<sub>2</sub> skupín v molekule

Číslo "*s t y x*" pre B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> je **2 0 0 2**. Navrhните štruktúru tetraboránu, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> s číslom "*s t y x*": **4 0 1 2**.

Štruktúrny vzorec:

**a-iii)** Zlúčenina bóru obsahuje okrem bóru aj uhlík, chlór a kyslík ( $B_4CCl_6O$ ). Spektroskopicky sa v molekule tejto zlúčeniny zistila prítomnosť dvoch typov atómov bóru: prvý typ, atóm bóru s tetraédrickou geometriou a druhý s trigonálnou planárnou geometriou a to vo vzájomnom pomere 1:3. Spektrami sa potvrdila prítomnosť CO trojitej väzby. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly. Molekulový vzorec zlúčeniny je  $B_4CCl_6O$ .

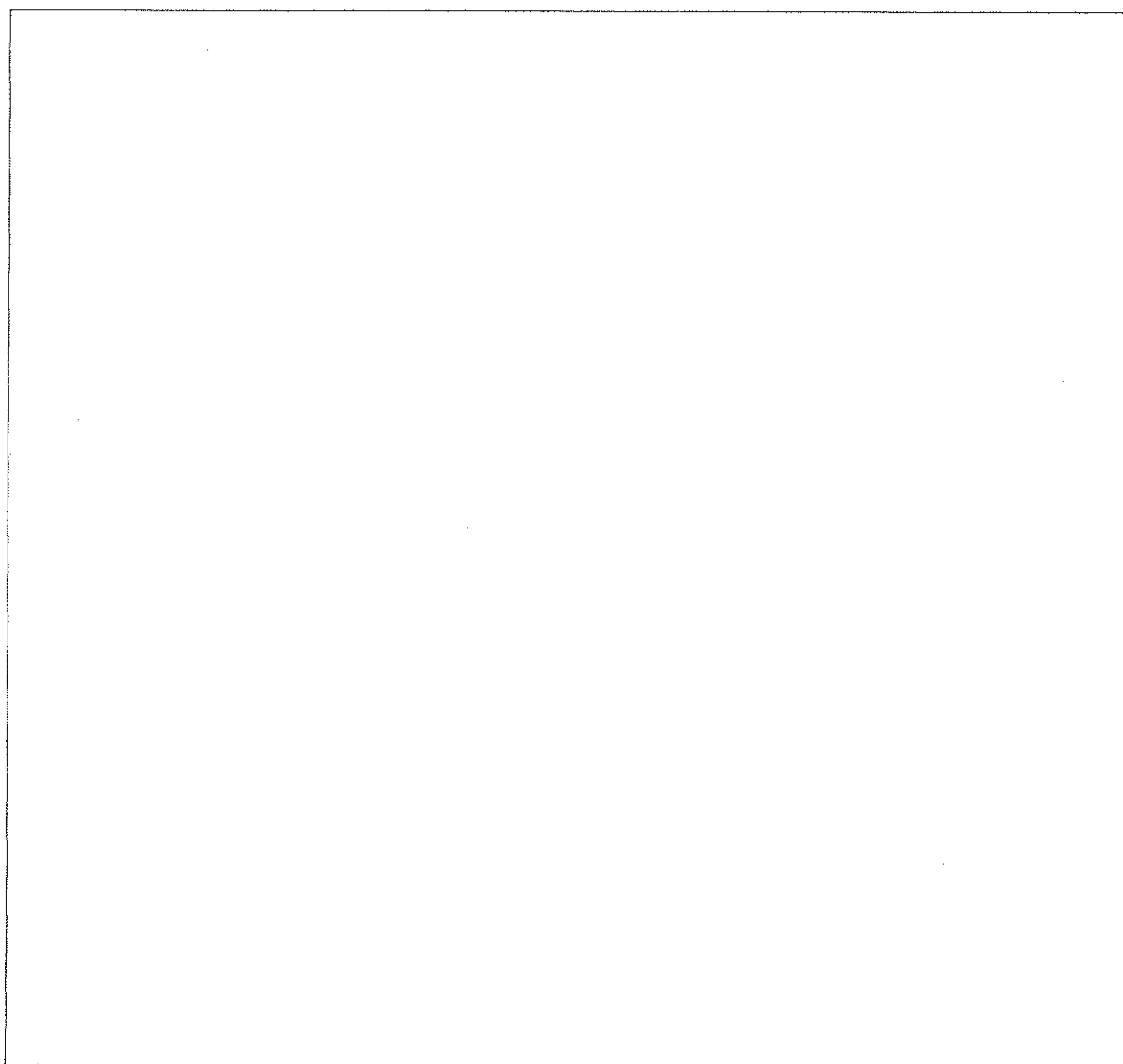
Štruktúrny vzorec:

**b) Termochémia zlúčenín bóru**

Vypočítajte disociačnú entalpiu jednoduchej väzby B-B v molekule  $B_2Cl_4(g)$  na základe nasledujúcich údajov:

Väzba	Disociačná entalpia väzby ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
B-Cl	443
Cl-Cl	242

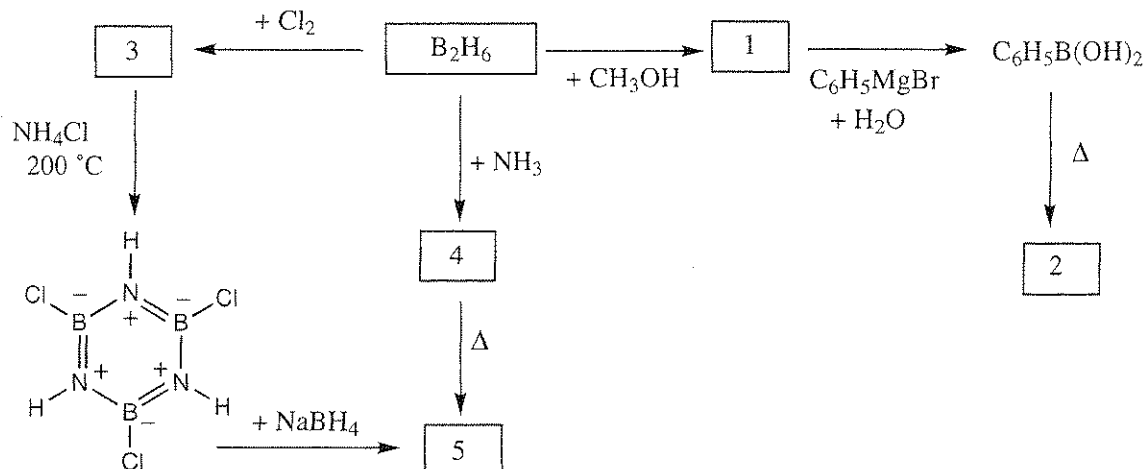
Zlúčenina	$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489





## c) Chémia diboránu

Nakreslite štruktúrne vzorce všetkých zlúčenín označených v nasledujúcej schéme číslom. Každá z týchto zlúčenín je zlúčeninou bóru.



Poznámky:

- Bod varu zlúčeniny **5** je  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Vo všetkých reakciách sa použil nadbytok reaktantov.
- Zníženie teploty tuhnutia roztoku, ktorý obsahuje  $0,312\text{ g}$  zlúčeniny **2** v  $25,0\text{ g}$  benzénu, je  $0,205\text{ }^\circ\text{C}$ . Kryoskopická konštanta benzénu je  $5,12\text{ K mol}^{-1}\text{ kg}$ .

Meno:

Kód: SVK-

Číslo zlúčeniny	Molekulový štruktúrny vzorec zlúčeniny
1	
2	
3	
4	
5	

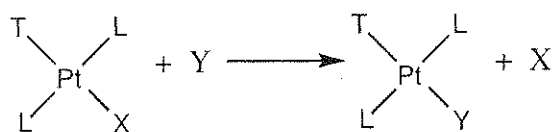
## ÚLOHA 2

7,8 % z celkového hodnotenia

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

Platnaté zlúčeniny, izoméry a *trans*-efekt.

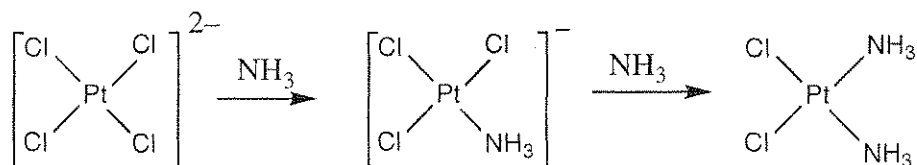
Platina a platinové kovy tvoria štvorcovo-planárne komplexy a štúdiu mechanizmu ich reakcií sa venovala veľká pozornosť. Napríklad sa ukázalo, že pri substitučných reakciách si tieto komplexy zachovávajú geometrický tvar. Jednoduchú substitučnú reakciu znázorňuje schéma:



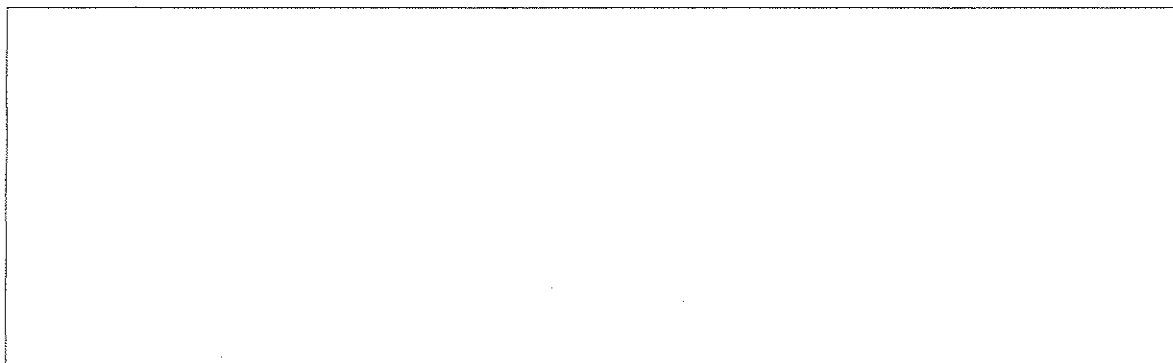
Ukázalo sa, že rýchlosť substitúcie, pri ktorej sa ligand X nahradzuje ligandom Y, závisí od vlastností ligandu, ktorý je v *trans*-polohe voči ligandu X. V schéme je tento ligand označený ako T. Takýto vplyv sa označuje ako ***trans*-efekt**. Predpokladajme, že ligand T je jeden z ligandov (molekúl alebo iónov) zoradených do uvedenej postupnosti, o ktorej platí, že rýchlosť substitúcie v *trans* polohe sa znižuje zľava doprava.



Vplyv *trans*-efektu možno demonštrovať na príprave *cis*- a *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Napríklad reakciou K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> s amoniakom môže vzniknúť len *cis*-izomér (pozri schému), ktorý sa označuje ako "cisplatina" a používa sa v chemoterapii pri liečení rakoviny.

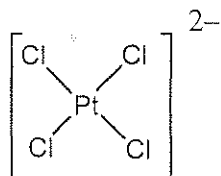


**a-i)** Nakreslite tvar všetkých možných stereoizomérov štvorcovo-planárnych platnatých komplexov so stechiometrickým vzorcom  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (kde py = pyridín,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

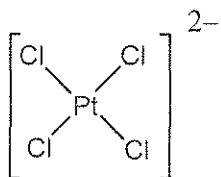


**a-ii)** Napište reakčné schémy pre postupný vznik oboch stereoizomérov komplexu  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ , ktoré vznikajú vo vodných roztokoch, ak sa použijú ako reaktanty  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , and  $\text{NO}_2^-$ . V schémach uveďte aj medziprodukt(y). Pri príprave izomérov sa využíva rozdielny *trans*-efekt použitých ligandov.

*cis*-izomér:

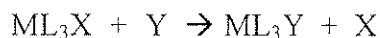


*trans*-izomér:



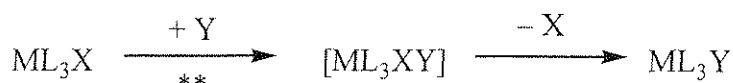
**b) Kinetické štúdium substitučných reakcií štvorcovo-planárnych komplexov**

Substitúcia ligandu X ligandom Y v štvorcovo-planárnych komplexoch, vyjadrená schémou:



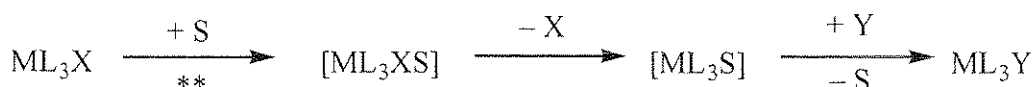
sa môže uskutočniť jedným z uvedených spôsobov:

- *Priama substitúcia:* Ligand Y sa naviaže na centrálny atóm, pričom vznikne pentakoordinovaný komplex, z ktorého sa následne rýchlo odštiepi ligand X a vznikne štvorcovo-planárny produkt  $ML_3Y$ .



\*\* = rýchlosť určujúci stupeň, rýchlostná konštanta =  $k_Y$

- *Substitúcia so spoluúčasťou rozpúšťadla:* Molekula rozpúšťadla S sa naviaže na centrálny atóm, pričom vznikne medziprodukt  $ML_3XS$ , z ktorého sa odtrhne X a vznikne  $ML_3S$ . V nasledujúcom kroku ligand Y rýchlo nahradí molekulu rozpúšťadla a vznikne produkt  $ML_3Y$ .



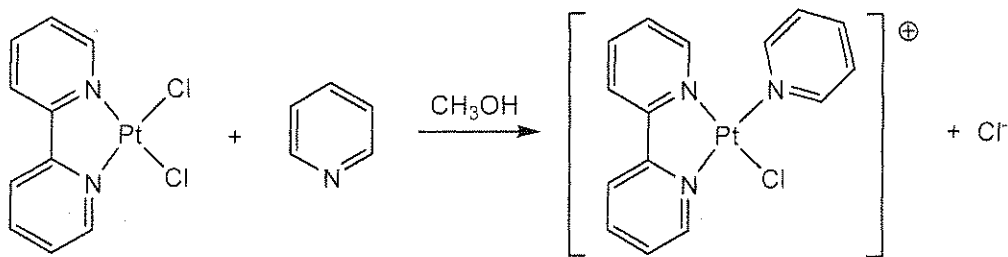
\*\* = rýchlosť určujúci stupeň, rýchlostná konštanta =  $k_S$

Celkovú rýchlostnú rovnicu pre takéto substitúcie možno zapísať v tvare:

$$\text{rýchlosť} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Ak  $[Y] \gg [ML_3X]$ , potom platí: rýchlosť =  $k_{\text{obs}}[ML_3X]$ .

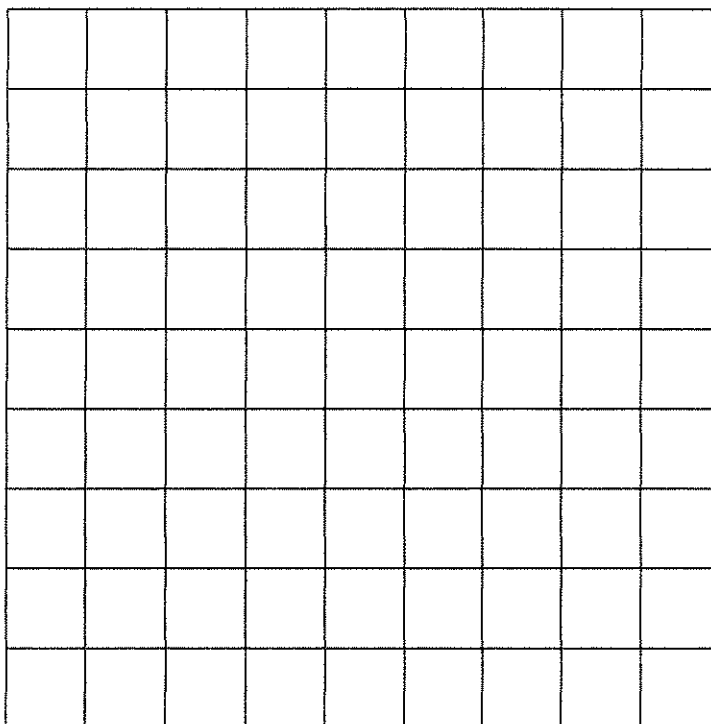
Hodnoty  $k_S$  a  $k_Y$  závisia od reaktantov a od rozpúšťadla, použitého pri substitučnej reakcii. Ako príklad pre skúmanú substitučnú reakciu možno uviesť nahradenie jedného chloridového ligandu v štvorcovo-planárnom platnatom komplexe,  $ML_2X_2$  molekulou pyridínu ( $C_5H_5N$ ). (Vyššie uvedené schémy pre  $ML_3X$  aplikujte pre komplex  $ML_2X_2$ .)



V nasledujúcej tabuľke sú údaje pre reakciu prebiehajúcu pri 25 °C v metanole, pričom koncentrácia pyridínu je omnoho väčšia ako koncentrácia platnatého komplexu.

Koncentrácia pyridínu ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

**b-i)** Vypočítajte hodnoty  $k_s$  a  $k_Y$ . Konštanty uveďte s príslušnými jednotkami. Máte k dispozícii súradnicovú sieť, ktorú môžete použiť pri riešení tejto úlohy.

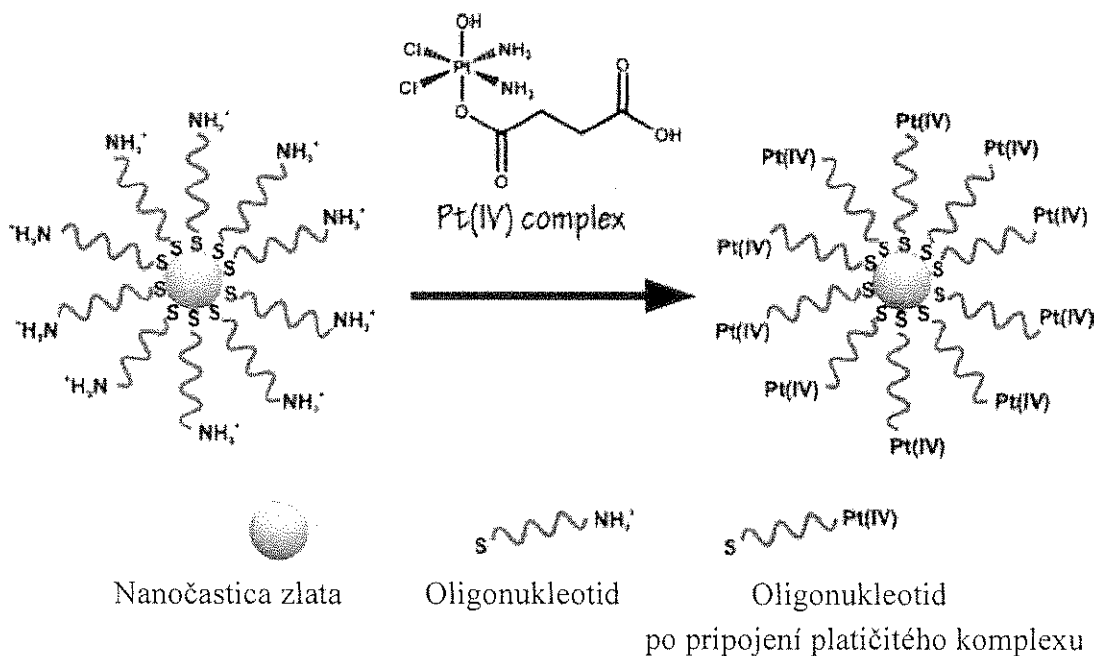


**b-ii)** Označte „✓“ správne tvrdenie, keď koncentrácia pyridínu je  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ .

<input type="checkbox"/>	Väčšina pyridínového produktu vzniká substitúciou so spoluúčasťou rozpúšťadla ( $k_s$ ).
<input type="checkbox"/>	Väčšina pyridínového produktu vzniká priamou substitučnou reakciou ( $k_V$ ).
<input type="checkbox"/>	Vznikajú porovnateľné množstvá produktov, ktoré vznikajú jedným alebo druhým spôsobom substitúcie.
<input type="checkbox"/>	Nemožno urobiť žiadne závery týkajúce sa relatívnych množstiev produktov, ktoré vznikajú pri jednom alebo pri druhom spôsobe substitúcie.

### c) Látka pre chemoterapiu

V snahe doceliť, aby sa cisplatina dostala ľahšie do rakovinových buniek, výskumná skupina prof. Lipparda na MIT naviazala platičitý komplex na oligonukleotidy ukotvené na nanočastice zlata.



V pokusoch sa použili nanočastice zlata s priemerom 13 nm. Na každú nanočasticu sa naviazalo 90 oligonukleotidových skupín, pričom na 98 % z nich sa naviazal platičitý komplex. Predpokladajte, že reakčná nádoba, v ktorej sa na bunky pôsobí nanočasticovým Pt(IV)-činnidlom, má objem 1,0 ml a koncentrácia platiny v roztoku má hodnotu  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . **Vypočítajte hmotnosti zlata a platiny, ktoré sa použili v tomto experimente.** (Hustota zlata je  $19,3 \text{ g cm}^{-3}$ ).

**Hmotnosť platiny**

**Hmotnosť zlata**



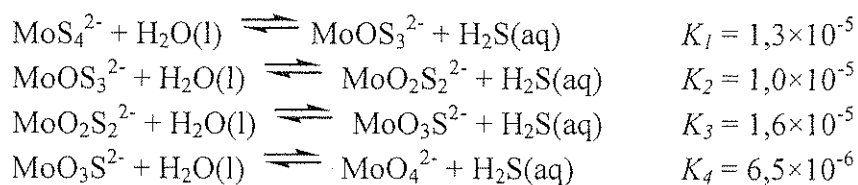
## ÚLOHA 3

7,5 % z celkového hodnotenia

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

Tiomolybdénanové ióny sa odvodzujú od molybdénanových iónov,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , nahradením atómov kyslíka atómami síry. V prírode sa tiomolybdénanové ióny nachádzajú na takých miestach, ako sú napríklad hlboké vody Čierneho mora, kde sa biologickou redukciovou reakciou vytvára  $\text{H}_2\text{S}$ . Premena molybdénanu na tiomolybdénan vedie k rýchlemu ubúdaniu rozpusteného Mo z morskej vody do podkladových sedimentov, čím sa z oceánu vyčerpáva Mo, stopový prvok, ktorý je esenciálny pre život.

Nasledujúce rovnováhy riadia pomery koncentrácií molybdénanových a tiomolybdénanových iónov v zriedenom vodnom roztoku.



a) Aká bude koncentrácia  $\text{MoS}_4^{2-}$ , ak v rovnováhe roztok obsahuje  $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{MoO}_4^{2-}$  a  $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ?

Roztoky obsahujúce  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  a  $\text{MoS}_4^{2-}$  majú absorpčné píky vo viditeľnej oblasti pri vlnových dĺžkach 395 a 468 nm. Ostatné ióny, ako aj  $\text{H}_2\text{S}$ , absorbujú viditeľné žiarenie zanedbateľne. Molové absorpčné koeficienty ( $\epsilon$ ) pri týchto dvoch vlnových dĺžkach sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:

	$\epsilon$ pri 468 nm $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ pri 395 nm $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11 870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9 030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3 230

b) Roztok, ktorý *nie je* v rovnováhe, obsahuje zmes  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  a  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  a žiadne iné látky obsahujúce Mo. Celková koncentrácia spolu všetkých foriem obsahujúcich Mo je  $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ . Absorbancia roztoku v 10,0 cm kyvete pri 468 nm je 0,365 a pri 395 nm je 0,213. Vypočítajte koncentrácie všetkých troch aniónov obsahujúcich Mo v tejto zmesi.

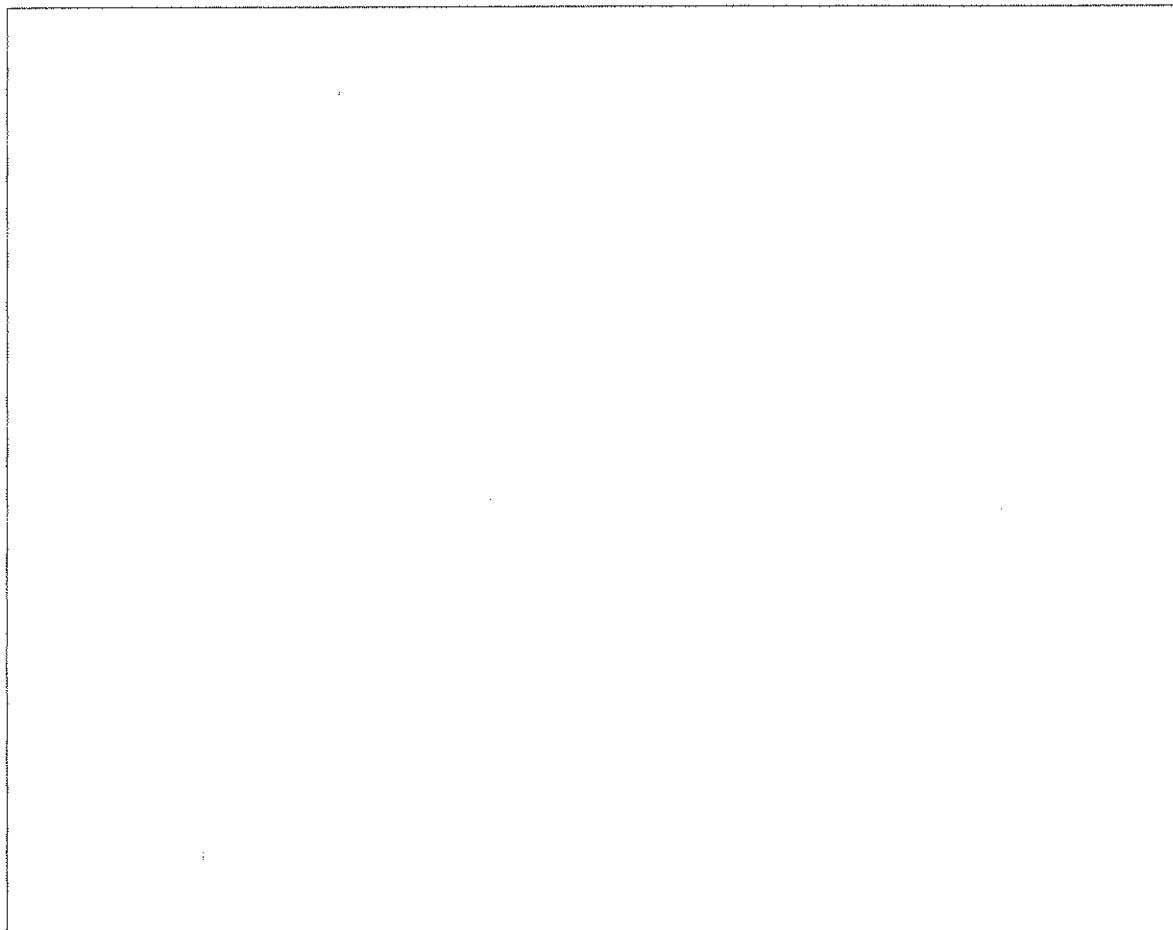
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

c) Roztok, ktorý počiatočne obsahoval  $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ MoS}_4^{2-}$ , hydrolyzoval v uzavretom systéme. Vytvorený  $\text{H}_2\text{S}$  sa nahromadzoval, až kým sa nedosiahla rovnováha. Vypočítajte konečné rovnovážne koncentrácie  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  a všetkých piatich aniónov obsahujúcich Mo (teda  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  a  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Zanedbajte možnosť ionizácie  $\text{H}_2\text{S}$  na  $\text{HS}^-$  za určitých pH podmienok. *(Tretina bodov hodnotenia je za napísanie šiestich nezávislých rovníc, ktoré opisujú tento systém a dve tretiny dostanete za správne koncentrácie.)*

c-i) Napíšte šesť nezávislých rovníc, ktoré opisujú tento systém.



c-ii) Vypočítajte šesť koncentrácií, urobte pri tom vhodné zanedbania. Výsledky uveďte na dve platné číslice.

$\text{H}_2\text{S}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

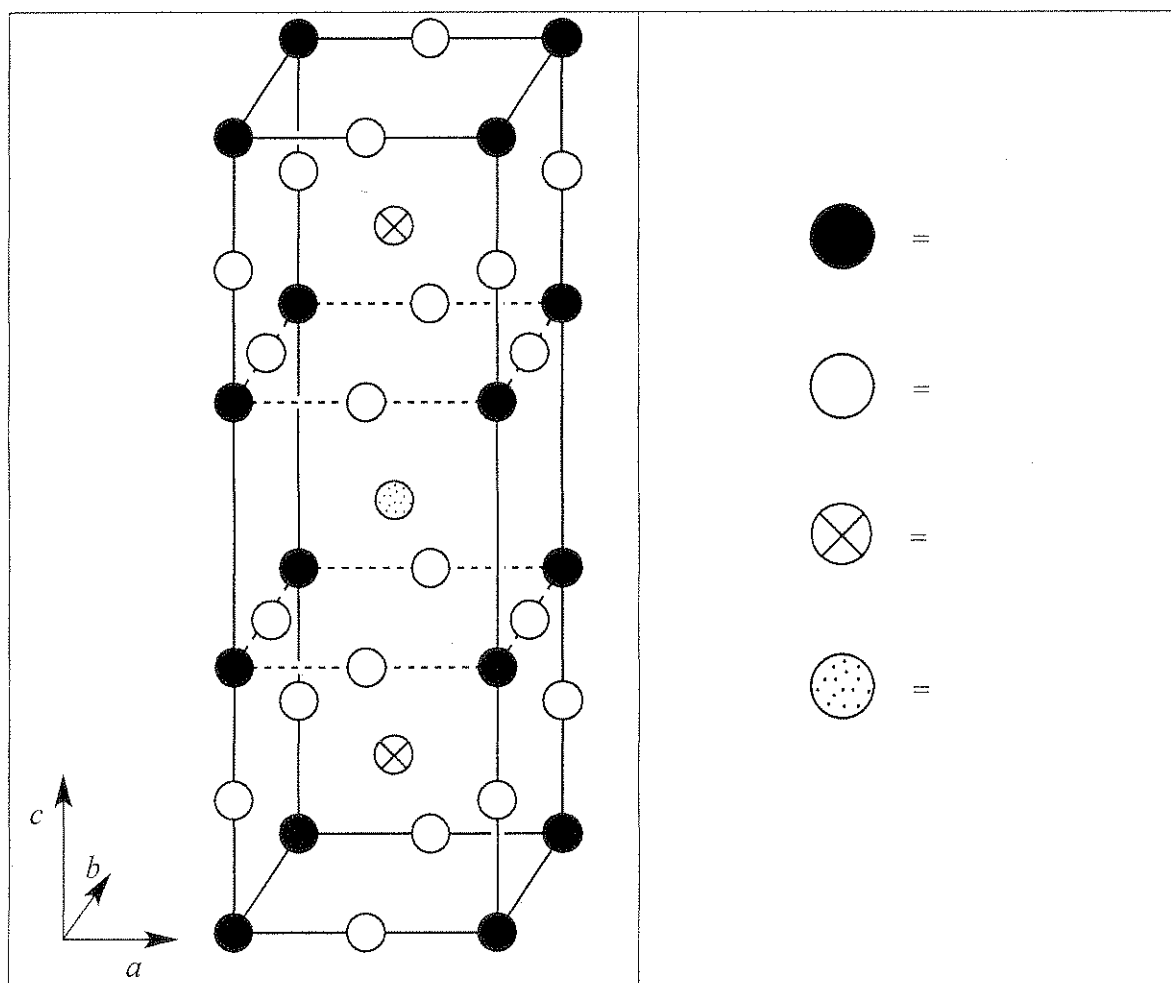
## ÚLOHA 4

7,8 % z celkového hodnotenia

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 osemdesiatych rokoch minulého storočia boli objavené keramické materiály, ktoré vykazujú supravodivosť pri neobvykle vysokej teplote 90 K. Jeden z takýchto materiálov obsahuje ytrium, bárium, meď a kyslík, preto sa skrátene označuje ako “YBCO”. Jeho zloženie možno vyjadriť stechiometrickým vzorcom  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , v skutočnosti však má premenlivé zloženie, čo vystihuje vzorec  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , pričom  $0 < \delta < 0,5$ .

a) Základná bunka ideálnej štruktúry látky YBCO je znázornená na nižšie uvedenom obrázku. Priradte v nej jednotlivým krúžkom značky spomínaných prvkov.



Skutočná štruktúra tejto látky je ortorombická ( $a \neq b \neq c$ ), ale možno ju pokladať za približne tetragonálnu, pričom  $a \approx b \approx c/3$ .

b) Vzorka YBCO, v ktorej  $\delta = 0,25$ , sa skúmala röntgenovou difrakciou použitím žiarenia Cu  $K\alpha$  s vlnovou dĺžkou  $\lambda = 154,2$  pm. Najnižší difrakčný pás sa pozoroval pri uhle  $2\theta = 7,450^\circ$ . Za predpokladu, že  $a = b = (c/3)$ , vypočítajte hodnoty  $a$  a  $c$ .

$a =$

$c =$

c) Vypočítajte hustotu vzorky YBCO (s  $\delta = 0,25$ ) v jednotkách  $\text{g cm}^{-3}$ .

Ak ste v predchádzajúcej časti b) nevypočítali hodnoty pre  $a$  a  $c$ , pre výpočet hustoty YBCO použite hodnoty  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm.

Hustota =

**d)** Pri rozpúšťaní vzorky YBCO vo vodnom roztoku HCl s koncentráciou  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , sa pozorovalo uvoľňovanie bubliniek plynu, ktorý je podľa plynovej chromatografie kyslík. Po vypudení rozpustených plynov krátkym povarením vzniknutého roztoku po dobu 10 minút roztok reagoval s nadbytkom roztoku KI tak, že sa sfarbil do žltohneda. Tento roztok možno stitrovať roztokom tiosíranu použitím škrobového roztoku ako indikátora. Ak sa však v argónovej atmosfére pridá YBCO priamo do roztoku obsahujúceho HCl a súčasne KI (koncentrácia oboch zložiek je  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ), roztok sa tiež sfarbí do žltohneda, ale nepozoruje sa pritom žiadne uvoľňovanie plynu.

**d-i)** Napíšte úplnú chemickú rovnicu v iónovom tvare pre reakciu rozpúšťania tuhého  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vo vodnom roztoku HCl za uvoľňovania  $\text{O}_2$ . V rovnici možno použiť aj neceločíselné koeficienty.

**d-ii)** Napíšte úplnú chemickú rovnicu v iónovom tvare pre reakciu roztoku vzniknutého v bode **d-i)** s nadbytkom roztoku KI v kyslom prostredí potom, ako sa z neho vypudil rozpustený kyslík.

**d-iii)** Napíšte úplnú chemickú rovnicu v iónovom tvare pre reakciu, ktorá prebieha pri titracii roztoku vzniknutého v bode **d-ii)** roztokom tiosíranu ( $S_2O_3^{2-}$ ).

**d-iv)** Napíšte úplnú chemickú rovnicu v iónovom tvare pre reakciu, v ktorej sa tuhý  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  rozpúšťa pod atmosférou Ar vo vodnom roztoku HCl, ktorý súčasne obsahuje nadbytok KI.



e) Pripravili sa dve rovnaké vzorky  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  s neznámou hodnotou  $\delta$ .

Prvá vzorka sa rozpustila v 5 ml vodného roztoku HCl s koncentráciou  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , pričom sa uvoľňoval  $\text{O}_2$ . Po povarení roztoku, čím sa z roztoku vypudil plyn, sa roztok ochladil, pridalo sa k nemu 10 ml roztoku KI s koncentráciou  $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$  a roztok sa stitroval roztokom tiosíranu použitím škrobového indikátora. Pri titrácii do koncového bodu titrácie bolo treba pridať do roztoku  $1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}$  tiosíranu.

Druhá vzorka  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sa pod atmosférou Ar pridala priamo do 7 ml roztoku, v ktorom  $c(\text{KI}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  a súčasne  $c(\text{HCl}) = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pri titrácii do koncového bodu titrácie bolo treba pridať do roztoku  $1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}$  tiosíranu.

e-i) Vypočítajte látkové množstvo Cu (v mol), ktoré obsahuje každá z uvedených dvoch vzoriek  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

e-ii) Vypočítajte hodnotu  $\delta$  pre uvedené dve vzorky  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

$\delta =$

## ÚLOHA 5

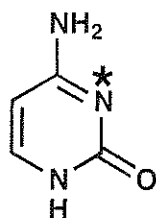
7,0 % z celkového hodnotenia

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

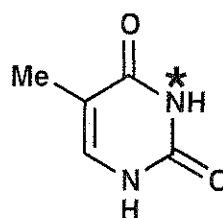
Deoxyribonukleové kyseliny (DNA) sú zlúčeniny, ktoré sú základným kameňom života. V tejto úlohe sa budeme zaoberať tým, ako môže byť modifikovaná molekulová štruktúra DNA, a to ako v prírode tak aj synteticky.

a) Najprv sa pozrieme na pyrimidínové bázy cytozín (C) a tymín (T). Atóm dusíka N-3 (označený \*) v jednej z týchto báz je nukleofilným centrom pri alkylácii jednovláknovej DNA, kým v druhej báze je tento dusík neaktívny.

a-i) Vyberte (zakrúžkujte) tú z báz C alebo T, ktorá má nukleofilnejší atóm N-3.



C



T

(a-i)

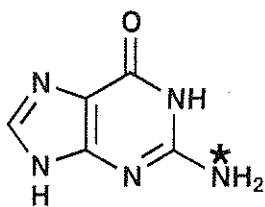
C

T

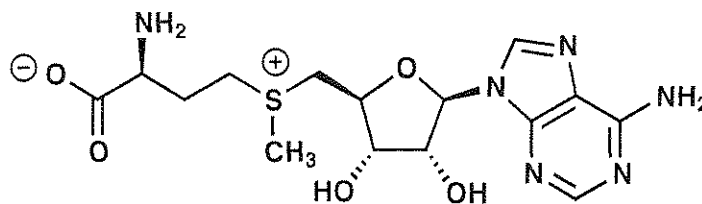
a-ii) Na podporu tohto vášho výberu nakreslite dva doplňujúce krajné mezoméne štruktúrne vzorce (rezonančné štruktúry) k tej z molekúl, ktorú ste vybrali. V týchto vzorcoch vyznačte na atómov všetky nenulové formálne náboje.

(a-ii)

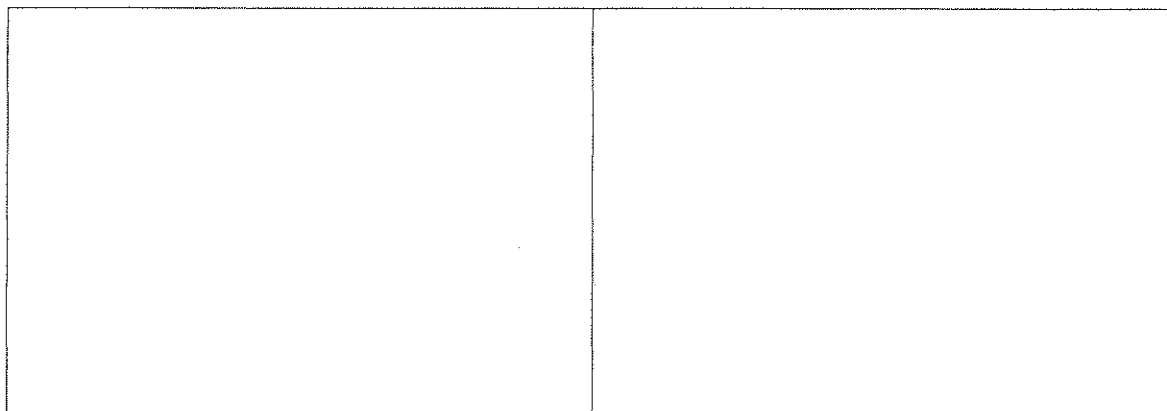
b) Bežnou modifikáciou DNA v prírode je metylácia *S*-adenozylmetionínom (SAM) na atóme označenom (\*) v guaníne (G). **Nakreslite** štruktúrne vzorce obidvoch produktov reakcie guanínu so SAM.



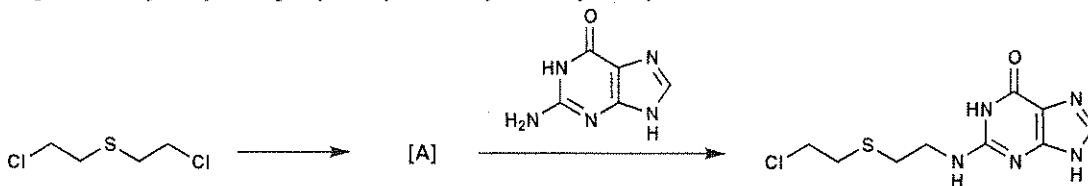
G



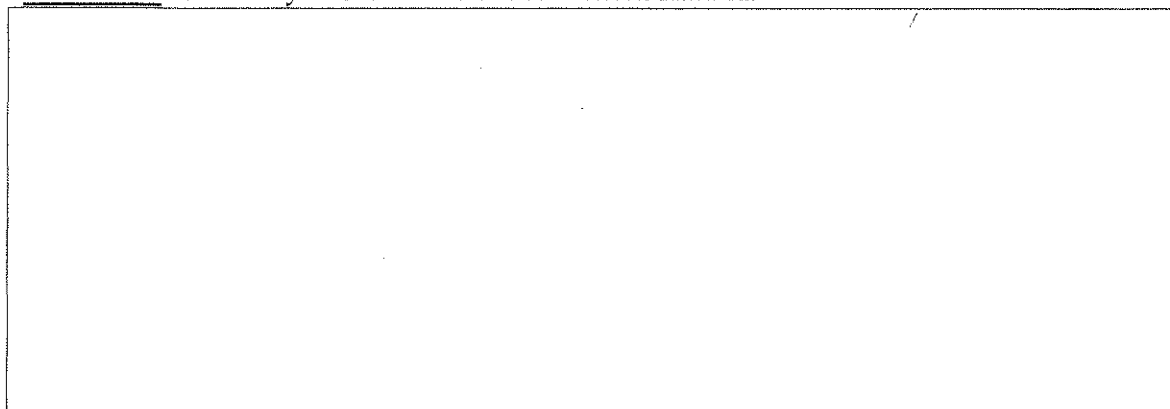
SAM



c) Yperit bol jedným z prvých syntetických alkylačných činidiel DNA.

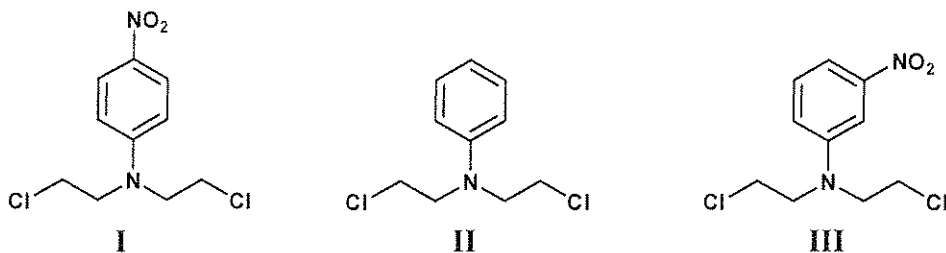


Yperit najskôr podlieha vnútromolekulej reakcii za vzniku intermediátu A, ktorý priamo alkyluje molekulu DNA. Vzniká pritom vyššie uvedený derivát nukleovej bázy. **Nakreslite** štruktúrny vzorec reaktívneho intermediátu A.



d) Dusíkový analóg yperitu reaguje analogickým mechanizmom ako sírny yperit v časti c). Jeho reaktivita môže byť modifikovaná tretím substituentom na atóme dusíka. Reaktivita dusíkového analógu yperitu narastá s rastúcou nukleofilitou centrálnemu atómu dusíka. V každej sérii dusíkových analógov yperitu **vyberte** najreaktívnejší a najmenej reaktívny derivát.

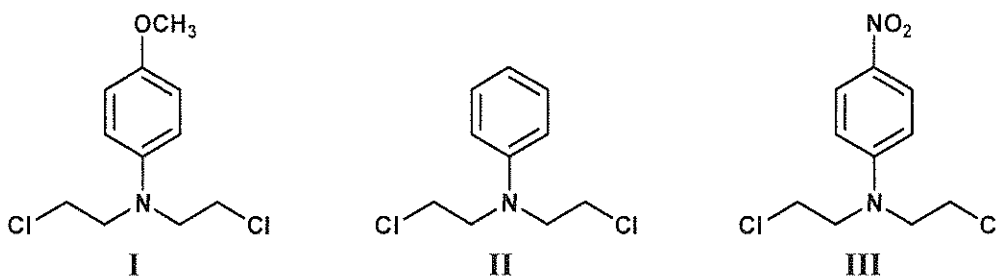
d-i)



NAJREAKTÍVNEJŠÍ:

NAJMENEJ REAKTÍVNY:

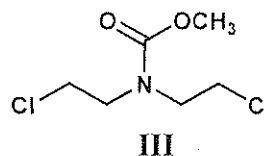
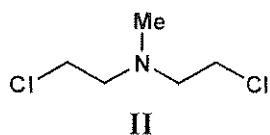
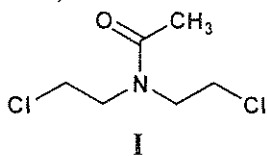
d-ii)



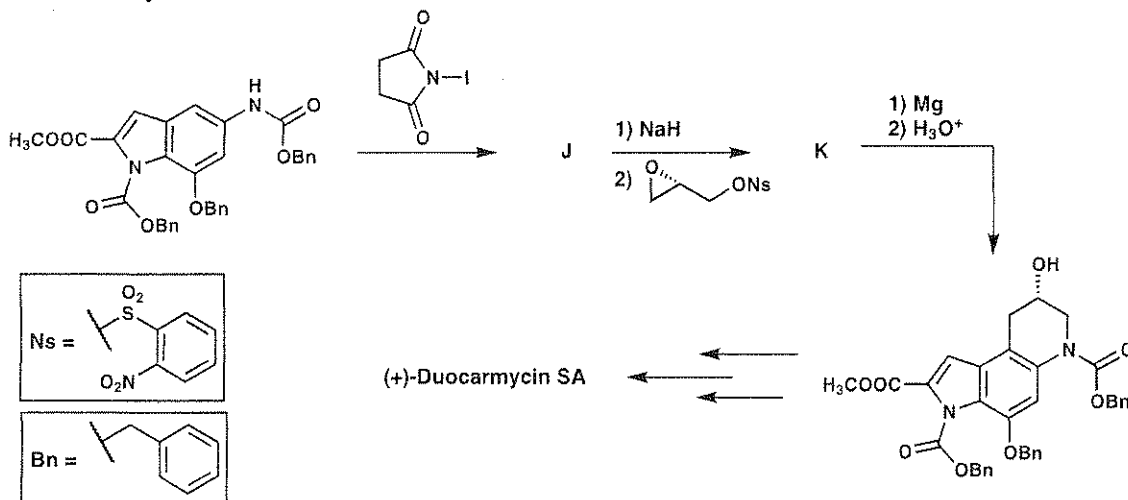
NAJREAKTÍVNEJŠÍ:

NAJMENEJ REAKTÍVNY:

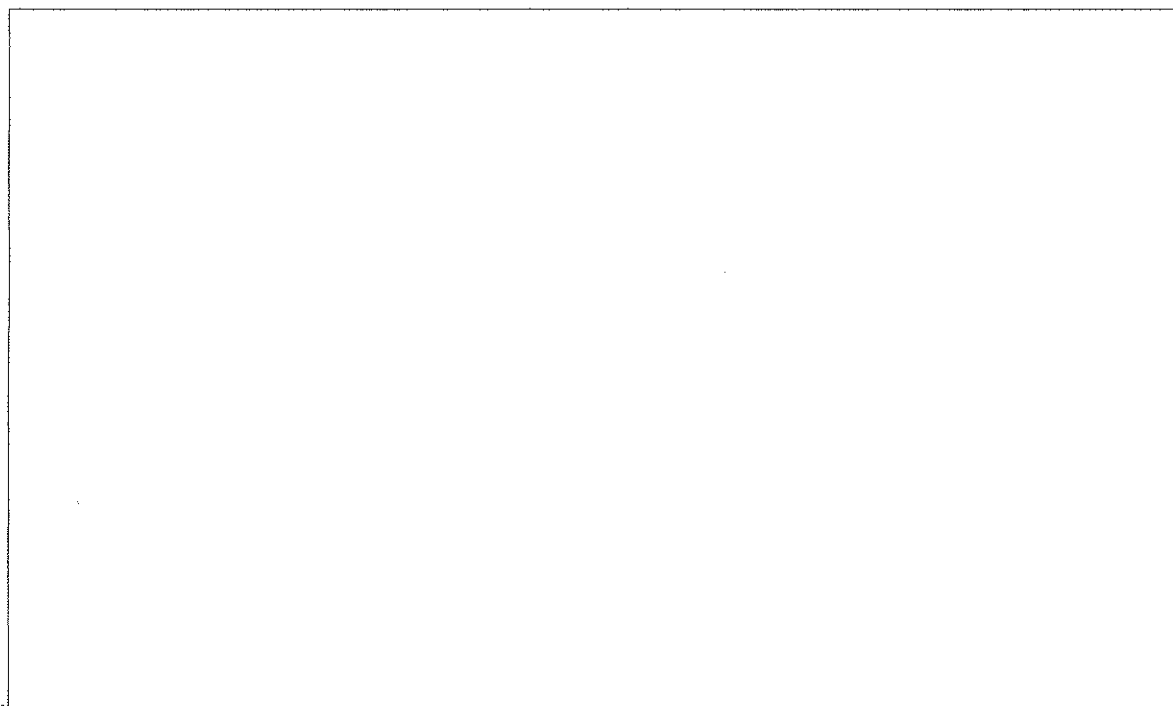
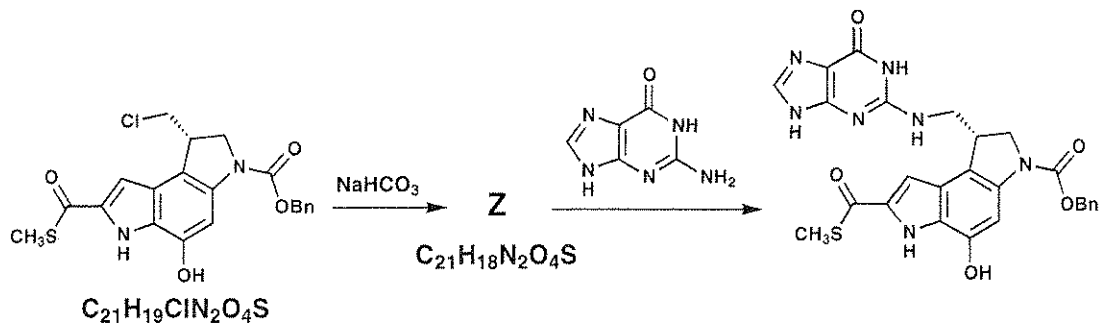
d-iii)

**NAJREAKTÍVNEJŠÍ:****NAJMENEJ REAKTÍVNY:**

e) Niektoré prírodné látky môžu pôsobiť ako alkylačné činidlá DNA. To otvára možnosť ich využitia na liečbu rakoviny, keďže vďaka tomu majú protinádorové účinky. Takéto účinky majú aj duokarmycíny (duocarmycins). Nasledujúca schéma znázorňuje úvodné stupne asymetrickej totálnej syntézy jedného duokarmicínu. **Nakreslite** štruktúrne vzorce izolovateľných zlúčenín **J** a **K**.

**J****K**

f) Pre štúdium mechanizmu účinku duokarmycínov boli pripravené ich syntetické analógy, napríklad tioester v nasledujúcej schéme. **Nakreslite** štruktúrny vzorec reaktívneho intermediátu **Z**.

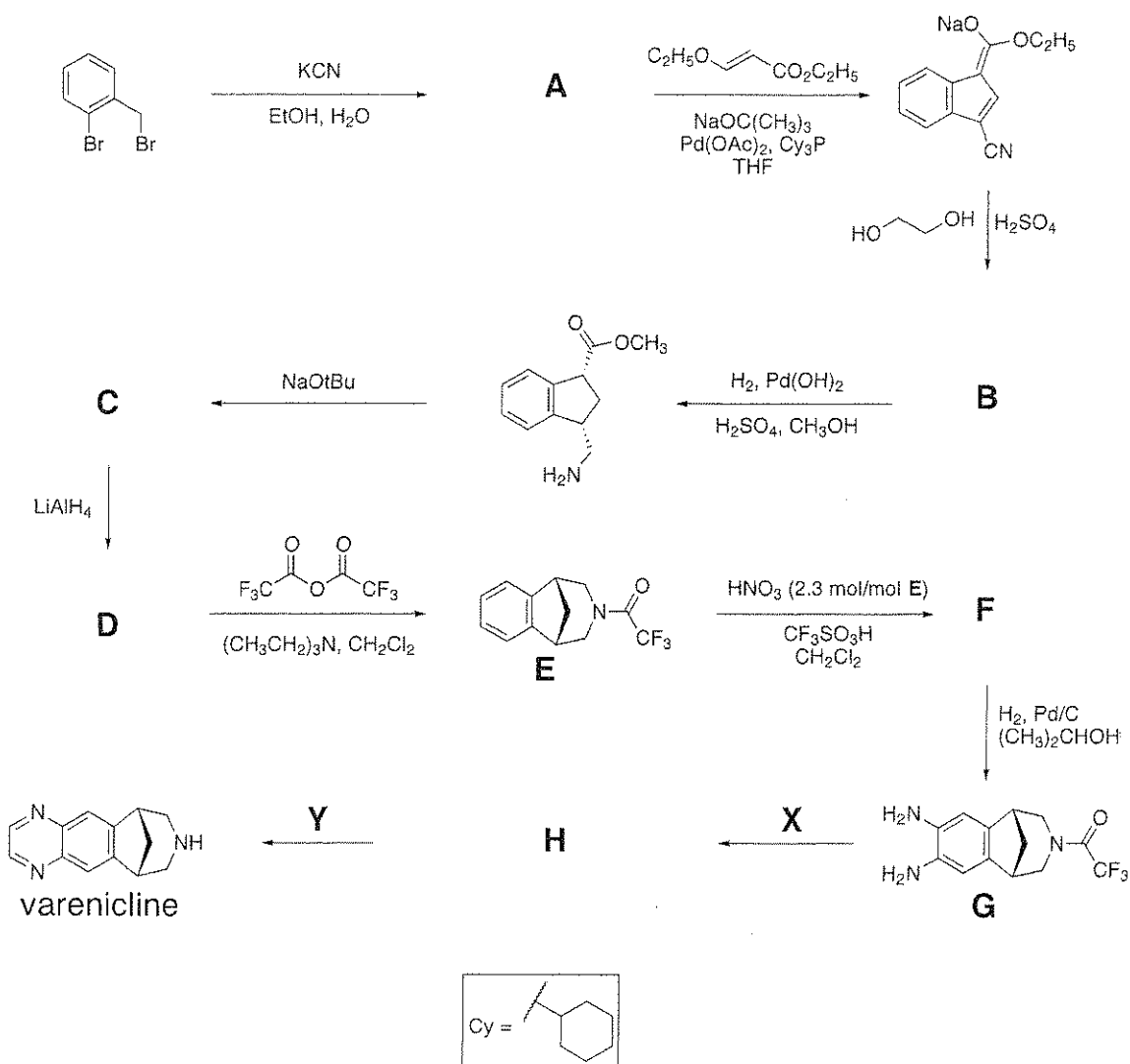


## ÚLOHA 6

6,6 % z celkového hodnotenia

a	b	c	d	Úloha 6	
2	4	6	8	20	6,6 %

Vareniklín (varenicline) bol vyvinutý ako orálne podávaný liek na potlačanie závislosti na nikotíne. Môže byť pripravený syntetickou cestou znázornenou nasledujúcou schémou. Všetky zlúčeniny označené písmenom (**A** až **H**) sú elektroneutrálne izolovateľné zlúčeniny.



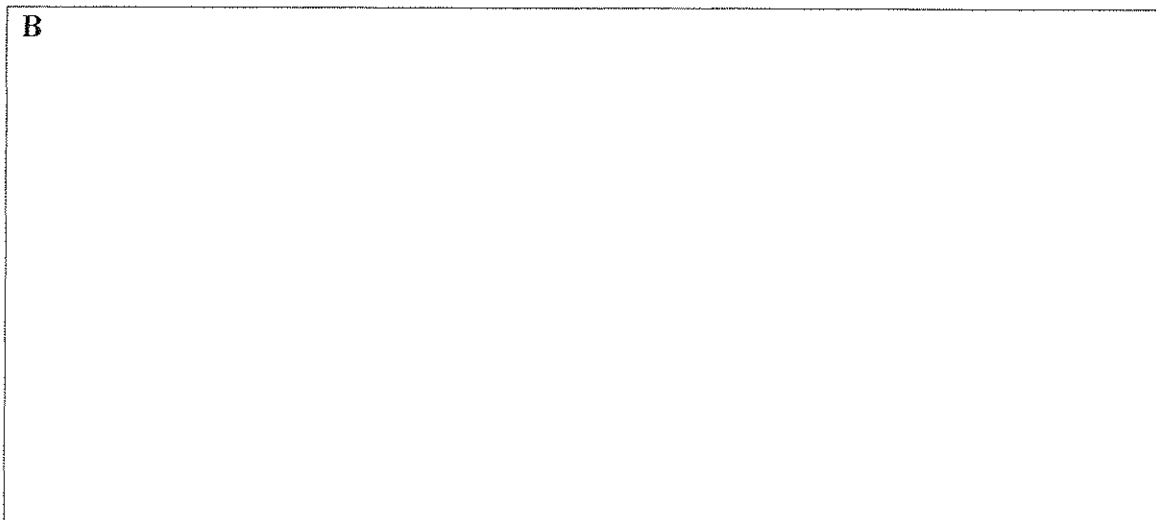
a) Nakreslite štruktúrny vzorec zlúčeniny A.

A

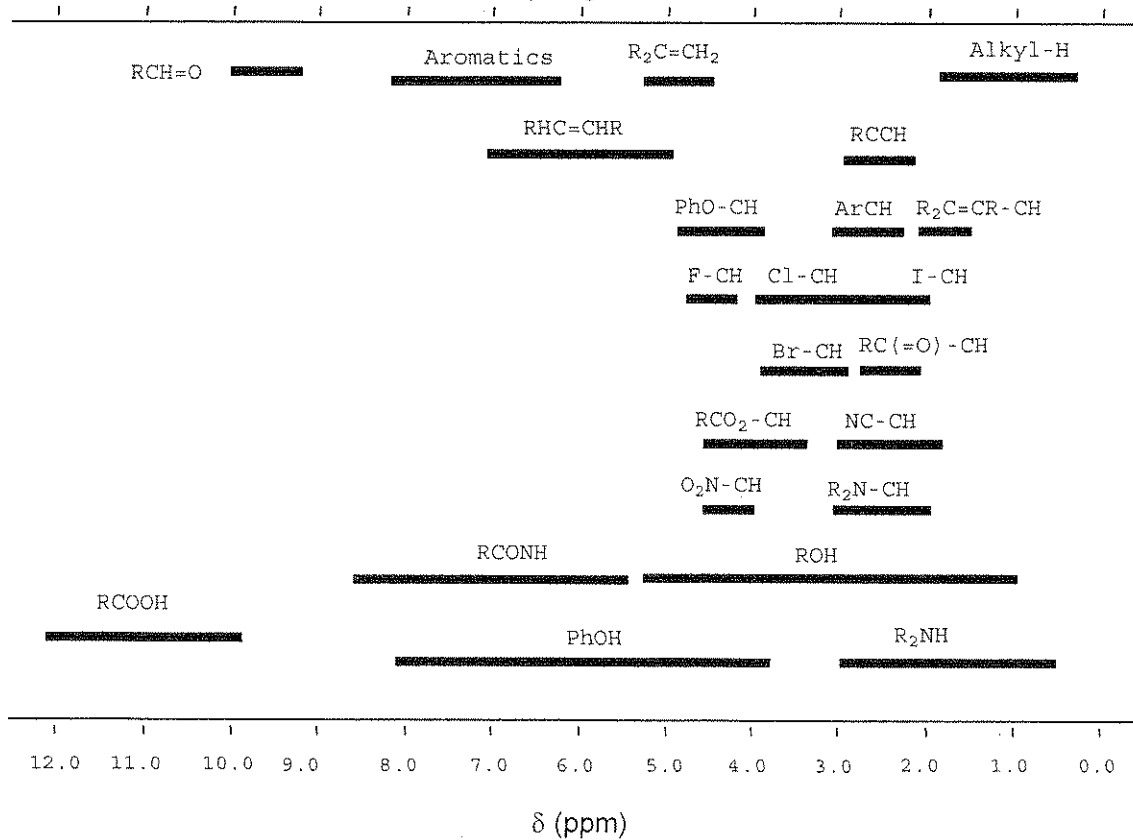




b) Nakreslite štruktúrny vzorec zlúčeniny **B**, ktorý je v súlade s týmto  $^1\text{H-NMR}$  spektrom:  $\delta$  7,75 (singlet, 1H), 7,74 (dublet, 1H,  $J = 7,9$  Hz), 7,50 (dublet, 1H,  $J = 7,1$  Hz), 7,22 (multiplet, 2 neekvivalentné H), 4,97 (triplet, 2H,  $J = 7,8$  Hz), 4,85 (triplet, 2H,  $J = 7,8$  Hz)



### Rozsah chemických posunov v $^1\text{H NMR}$



c) Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **C**, **D** a **F**.

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d) Nakreslite štruktúrne vzorce činidiel **X** a **Y**, ktoré premenia zlúčeninu **G** na *vareniklín*.  
Nakreslite aj štruktúrny vzorec izolovateľného intermediátu **H** pri tejto premene.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

## ÚLOHA 7

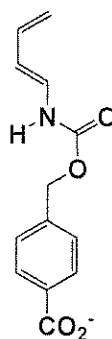
7,5 % z celkového hodnotenia

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

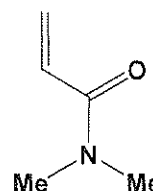
Syntetický enzým bol navrhnutý tak, aby bol schopný viazať molekuly dvoch substrátov (diénu „diene“ a dienofilu „dienophile“ v nasledujúcom obrázku) a katalyzovať ich vzájomnú Dielsovú-Alderovu reakciu.

a) Dielsovou-Alderovou reakciou týchto dvoch substrátov bez prítomnosti enzýmu môže teoreticky vzniknúť až osem produktov.

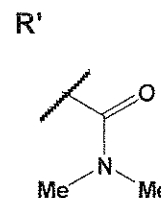
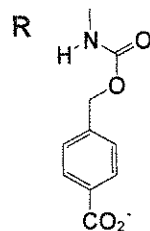
a-i) Do nasledujúcich rámečkov nakreslite štruktúrne vzorce **ktorýchkoľvek** dvoch z týchto produktov, ktoré sú vo vzťahu **regioizomérov**. Na vyjadrenie stereochemie každého produktu použite plné (—) a čiarkované klíny (.....). Na vyjadrenie prítomnosti substituentov, ktoré sa priamo nezúčastňujú reakcie, použite symboly **R** a **R'**.



diene



dienophile



--	--

**a-ii)** Do nasledujúcich rámciekov nakreslite štruktúrne vzorce **ktorýchkoľvek** dvoch z týchto produktov, ktoré sú vo vzťahu **enantiomérov**. Na vyjadrenie stereochemie každého produktu použite plné (—) a čiarkované klíny (.....). Použite symboly **R** a **R'** ako v časti **a-i**).

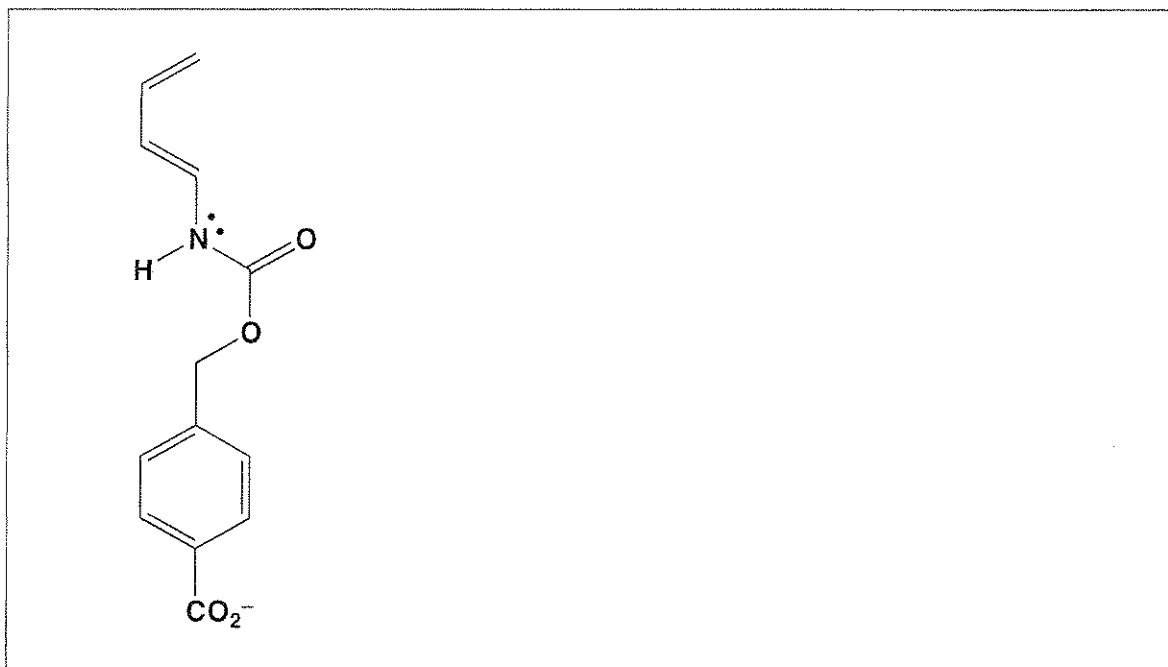
--	--

**a-iii)** Do nasledujúcich rámciekov nakreslite štruktúrne vzorce **ktorýchkoľvek** dvoch z týchto produktov, ktoré sú vo vzťahu **diastereomérov**. Na vyjadrenie stereochemie každého produktu použite plné (—) a čiarkované klíny (.....). Použite symboly **R** a **R'** ako v časti **a-i**).

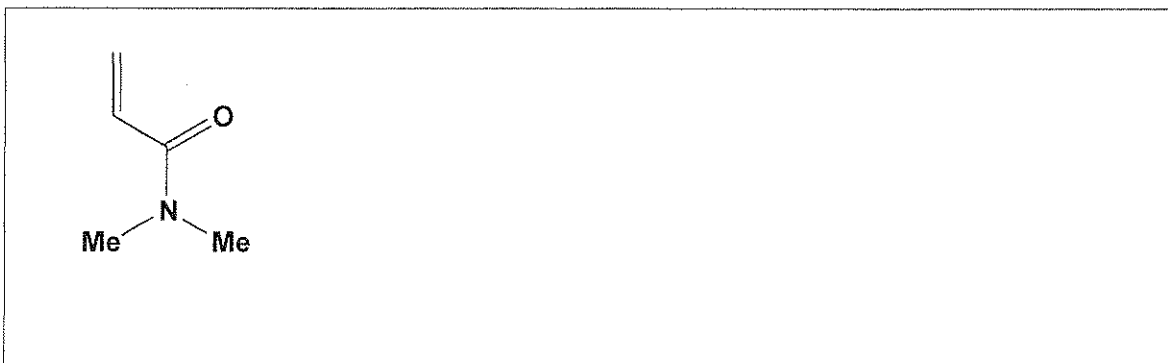
--	--

**b)** Rýchlosť a regioselektivita Dielsovej-Alderovej reakcie závisí od miery elektrónovej kompatibility medzi oboma reaktantami. Štruktúra diénu a dienofilu je tejto časti úlohy rovnaká ako v časti **a)** a je uvedená v nasledujúcich rámečkoch.

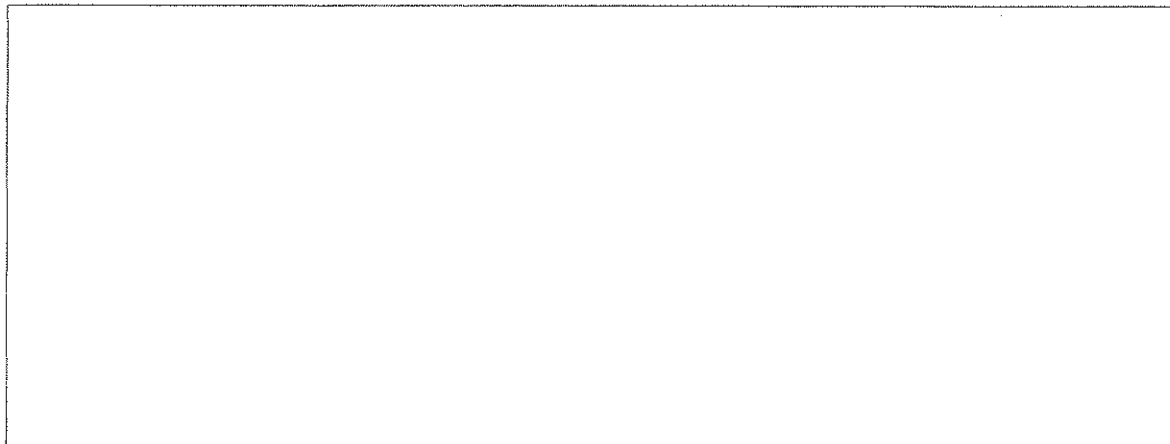
**b-i)** Zakrúžkujte ten atóm uhlíka, na ktorom je v tomto diéne zvýšená elektrónová hustota a mohol by preto v tejto reakcii vystupovať ako donor elektrónov. Na podporu vašej odpovede nakreslite do rámečka ešte jeden krajný mezomérny štruktúrny vzorec (rezonančnú štruktúru). V tomto mezomérnom vzorci vyznačte na atómoch všetky nenulové formálne náboje.



**b-ii)** Zakrúžkujte ten atóm uhlíka, na ktorom je v tomto dienofile znížená elektrónová hustota a mohol by preto v tejto reakcii vystupovať ako akceptor elektrónov. Na podporu vašej odpovede nakreslite do rámečka ešte jeden krajný mezomérny štruktúrny vzorec (rezonančnú štruktúru). V tomto mezomérnom vzorci vyznačte na atómoch všetky nenulové formálne náboje.

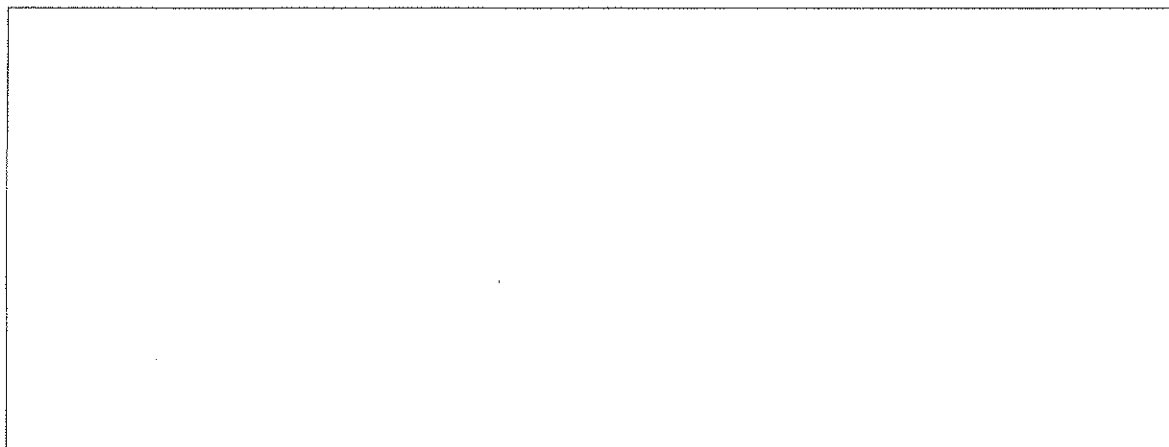
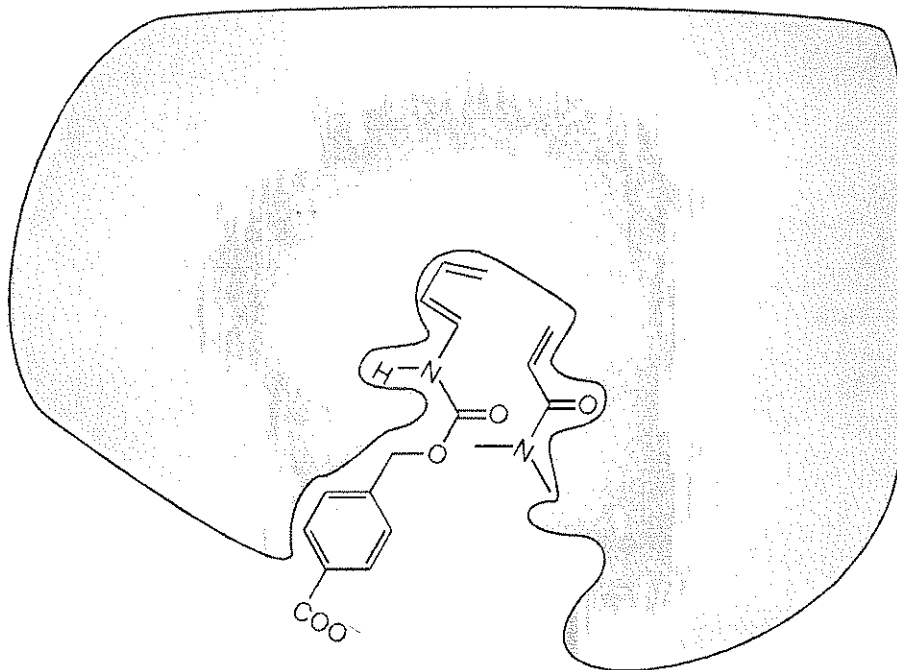


**b-iii)** Na základe analýzy elektrónovej hustoty v časti **b-i)** a **b-ii)** predpovedajte regioselektivitu nekatalyzovanej Dielsovej-Alderovej reakcie tohto diénu a dienofilu tak, že nakreslíte štruktúrny vzorec hlavného produktu. V tomto vzorci nemusíte znázorniť stereochémiu.



c) Nasledujúci obrázok znázorňuje, ako sú substráty Dielsovej-Alderovej reakcie naviazané pred vytvorením tranzitného stavu v aktívnom mieste syntetického enzýmu. Sivá plocha zobrazuje plochu rezu enzýmu. Keď sú obe molekuly substrátov naviazané v aktívnom mieste enzýmu, dienofil je naviazaný **pod** touto rovinou rezu, zatiaľčo dién je **nad** touto rovinou rezu.

Do nasledujúceho rámečka nakreslite štruktúrny vzorec produktu tejto enzýmom katalyzovanej reakcie. Vyjadrite stereochémiu produktu a použite symboly **R** a **R'** tak, ako v časti otázky a).



**d)** Posúďte pravdivosť nasledujúcich výrokov o enzýmoch (prírodných aj syntetických). Pre každý výrok vyznačte, či je pravdivý (zakrúžkujte „**áno**“) alebo nepravdivý (zakrúžkujte „**nie**“).

**d-i)** Enzým viaže pevnejšie tranzitný stav než reaktanty a produkty reakcie.

**áno**                      **nie**

**d-ii)** Enzýmy ovplyvňujú rovnovážnu konštantu reakcie v prospech produktu.

**áno**                      **nie**

**d-iii)** V porovnaní s nekatalyzovanou reakciou enzýmová katalýza vždy zvyšuje aktivačnú entropiu reakcie.

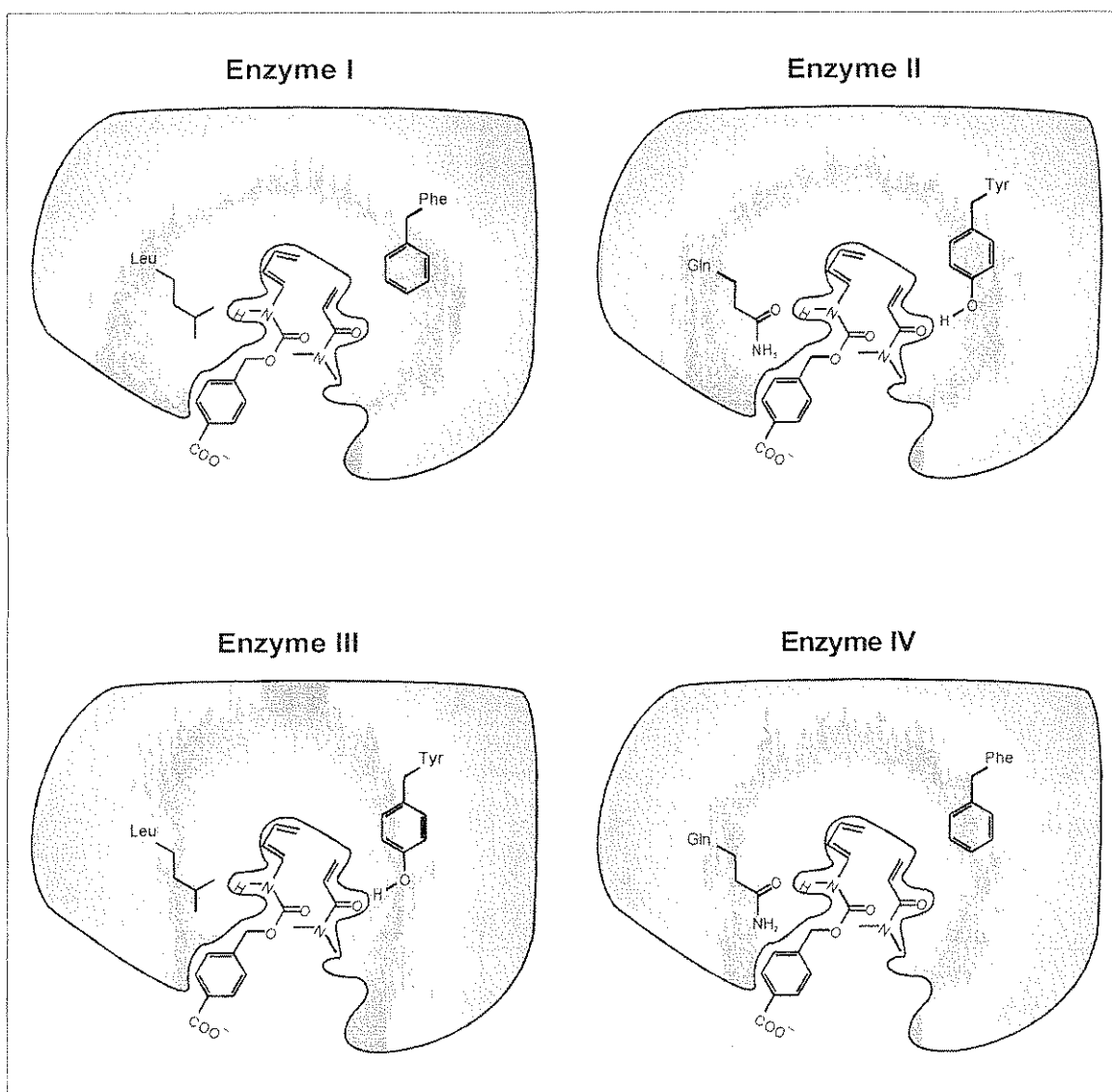
**áno**                      **nie**



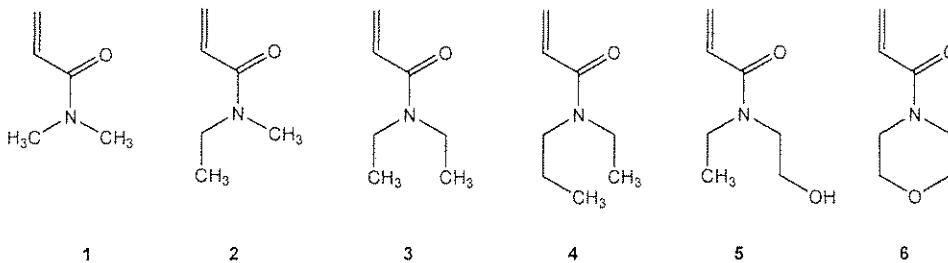
e) Pripravili sa modifikácie syntetických enzýmov s rôznymi katalytickými účinnosťami (enzýmy **I**, **II**, **III** a **IV**, pozri nasledujúci obrázok). Zobrazené sú v nich vždy dva aminokyselinové zvyšky, ktorými sa navzájom líšia. Predpokladajte, že ich funkčné skupiny sú v enzýme naviazané tak, že sú v tesnej blízkosti funkčných skupín substrátov a to v stave, keď tvoria tranzitný stav v aktívnom mieste enzýmu.

Napište, ktorý z týchto enzýmov spôsobí najväčšie zvýšenie rýchlosti uvedenej Dielsovej-Alderovej reakcie v porovnaní s nekatalyzovanou reakciou?

enzým č.



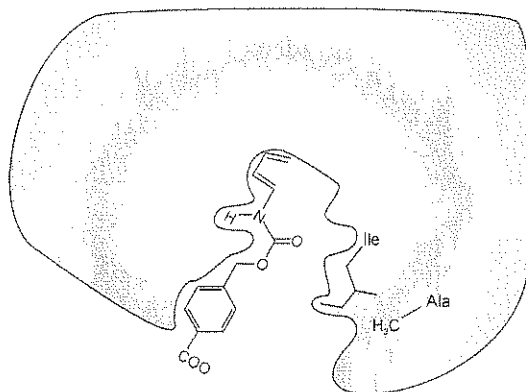
f) Substrátová špecificita syntetických enzýmov **V** a **VI** (pozri nižšie) bola skúmaná na nasledujúcich dienofiloch **1 až 6**.



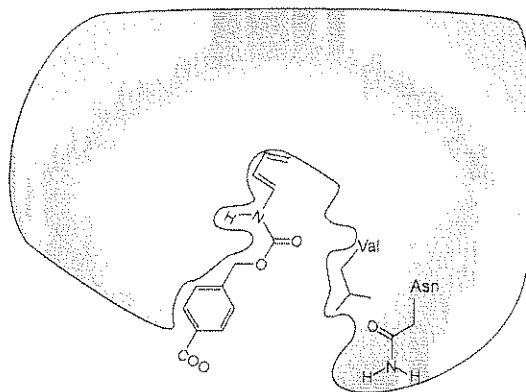
Dienofil č. **1** reaguje najrýchlejšie v reakcii katalyzovanej syntetickým **enzýmom č. V**. Na rozdiel od neho syntetický **enzým č. VI** katalyzou najviac urýchlil reakciu iného dienofilu. Napíšte, ktorý z týchto šiestich dienofilov bude reagovať najrýchlejšie v Dielsovej-Alderovej reakcii katalyzovanej **enzýmom č. VI**?

dienofil č.

Enzyme V



Enzyme VI

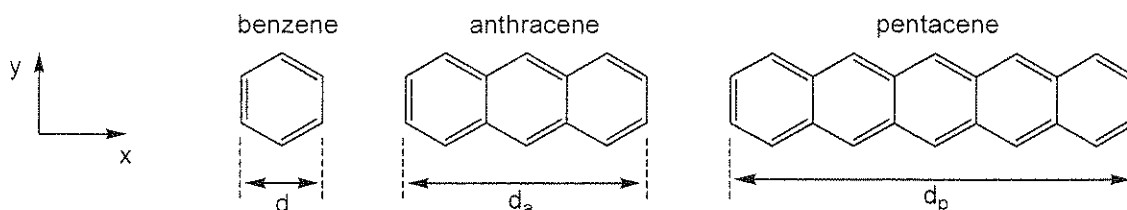


## ÚLOHA 8

8,3 % z celkového počtu bodov

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 uhľovodíky (PAH, “polycyclic aromatic hydrocarbons”) sú súčasťou emisií v atmosfére, zložkou OLED a vyskytujú sa v medzihviezdnom priestore. Nasledujúca úloha súvisí s PAH tzv. lineárneho typu, ktorých molekuly majú rovnakú šírku ako molekula benzénu, ale rozdielnu dĺžku. Konkrétnymi príkladmi sú benzén, antracén a pentacén, ktorých štruktúrne vzorce sú zobrazené nižšie. Ich fyzikálne a chemické vlastnosti závisia od miery delokalizácie  $\pi$  elektrónov v molekule.



a) Veľkosť benzénového jadra charakterizuje parameter  $d = 240$  pm. Použite tento parameter na odhad rozmerov v smere horizontálnej osi ( $x$ ) pre molekuly antracénu,  $d_a$ , a pentacénu,  $d_p$ .

Pre molekulu antracénu,  $d_a =$

Pre molekulu pentacénu,  $d_p =$

b) Pre jednoduchosť uvažujeme model, v ktorom sa  $\pi$  elektróny v molekule benzénu nachádzajú v štvorcom ohraničenej ploche. Konjugované  $\pi$  elektróny v molekulách PAH sú podľa tohto modelu voľnými časticami v dvojrozmernej pravouhlej potenciálovej jame na ploche definovanej súradnicami  $x, y$ .

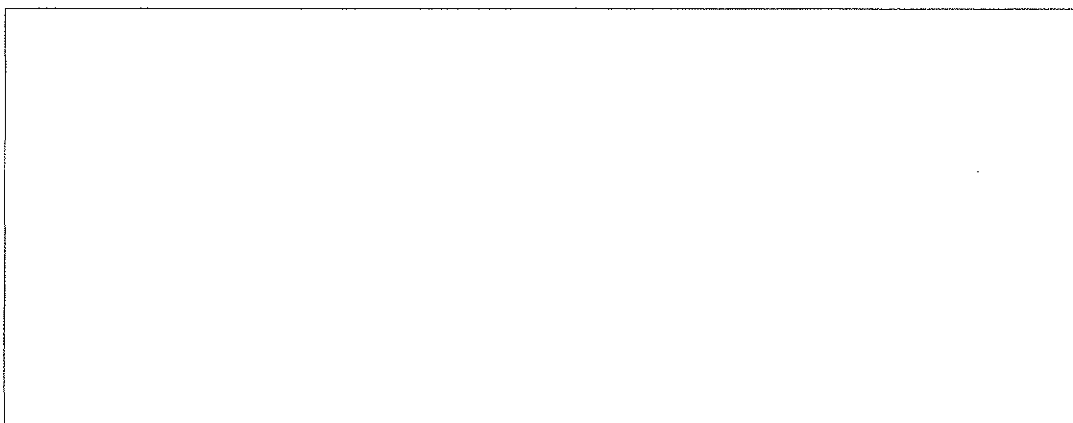
Pre elektróny v dvojrozmernej potenciálovej jame pozdĺž osí  $x$  a  $y$ , kvantové energetické stavy elektrónov vyjadruje vzťah:

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

$n_x$  a  $n_y$  sú kvantové čísla energetických stavov a môžu nadobúdať celočíselné hodnoty medzi 1 až  $\infty$ .  $h$  je Planckova konštanta,  $m_e$  je hmotnosť elektrónu a  $L_x$  a  $L_y$  sú rozmery potenciálovej jamy.

Pri riešení tejto úlohy považujte  $\pi$  elektróny PAH za častice v dvojrozmernej potenciálovej jame. V takomto prípade kvantové čísla  $n_x$  a  $n_y$  sú navzájom **nezávislé**.

**b-i)** Pri riešení tejto úlohy predpokladajte, že oba rozmery benzénovej jednotky v smeroch osí  $x$  a  $y$  sú rovnaké a majú dĺžku  $d$ . Odvodte všeobecný vzťah pre energiu kvantových stavov PAH lineárneho typu, vyjadrený pomocou kvantových čísel  $n_x$  a  $n_y$ , dĺžky  $d$ , počtu kondenzovaných benzénových jadier v PAH ( $w$ ) a základných konštánt  $h$  a  $m_e$ .



**b-ii)** Nasledujúci diagram energetických hladín pre pentacén uvádza kvantové čísla  $n_x$ ,  $n_y$ , energetických stavov a kvalitatívne porovnáva energie všetkých hladín obsadených  $\pi$ -elektrónmi a najnižšej neobsadenej hladiny s najnižšou energiou. Pár elektrónov s opačným spinom reprezentujú dvojice šípok, ktoré smerujú hore a dole. Hladiny sú označené kvantovými číslami  $(n_x, n_y)$ .

Pentacén:

— (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)

Nezaplnený diagram energetických hladín antracénu je zobrazený nižšie. Všimnite si, že niektoré hladiny môžu mať rovnakú energiu. Doplňte do diagramu energetických hladín správny počet šípok smerujúcich hore a dole zobrazujúcich  $\pi$  elektróny v molekule antracénu. Tiež určite kvantové čísla  $n_x$ ,  $n_y$  stavov a napíšte ich do voľných miest v zátvorkách. Vypĺňte  $n_x$  a  $n_y$  pre každú obsadenú a najnižšiu neobsadenú energetickú hladinu.

Antracén:

\_ ( ; )  
 \_ ( ; )    \_ ( ; )  
 \_ ( ; )  
 \_ ( ; )  
 \_ ( ; )  
 \_ ( ; )  
 \_ ( ; )  
 \_ ( ; )  
 \_ ( ; )

**b-iii)** Použite model na vytvorenie diagramu energetických hladín benzénu a vyplňte určené hladiny symbolmi pre elektróny. Uved'te hladiny vrátane najnižšej neobsadenej energetickej hladiny. Označte každú z hladín zodpovedajúcimi kvantovými číslami  $n_x$  a  $n_y$ . Nepredpokladajte, že by model častíc v štvorcovo ohraničenej potenciálovej jame mohol dávať hladiny s rovnakou energiou, ako bolo pozorované v predchádzajúcich modeloch.

**b-iv)** Často je reaktivita PAH nepriamo úmerná rozdielu energie  $\Delta E$  medzi najvyššou obsadenou a najnižšou neobsadenou energetickou hladinou  $\pi$ -elektrónmi. Vypočítajte tento rozdiel energií  $\Delta E$  (v jednotkách Joule) pre molekulu benzénu, antracénu a pentacénu. Použite výsledky z častí **b-ii)** a **b-iii)** pri výpočtoch pre antracén a benzén, alebo použite stav (2, 2) pre najvyššiu obsadenú, a stav (3, 2) pre najnižšiu neobsadenú energetickú hladinu týchto dvoch molekúl (tieto stavy nemusia predstavovať správne hodnoty).

$\Delta E$  pre benzén:

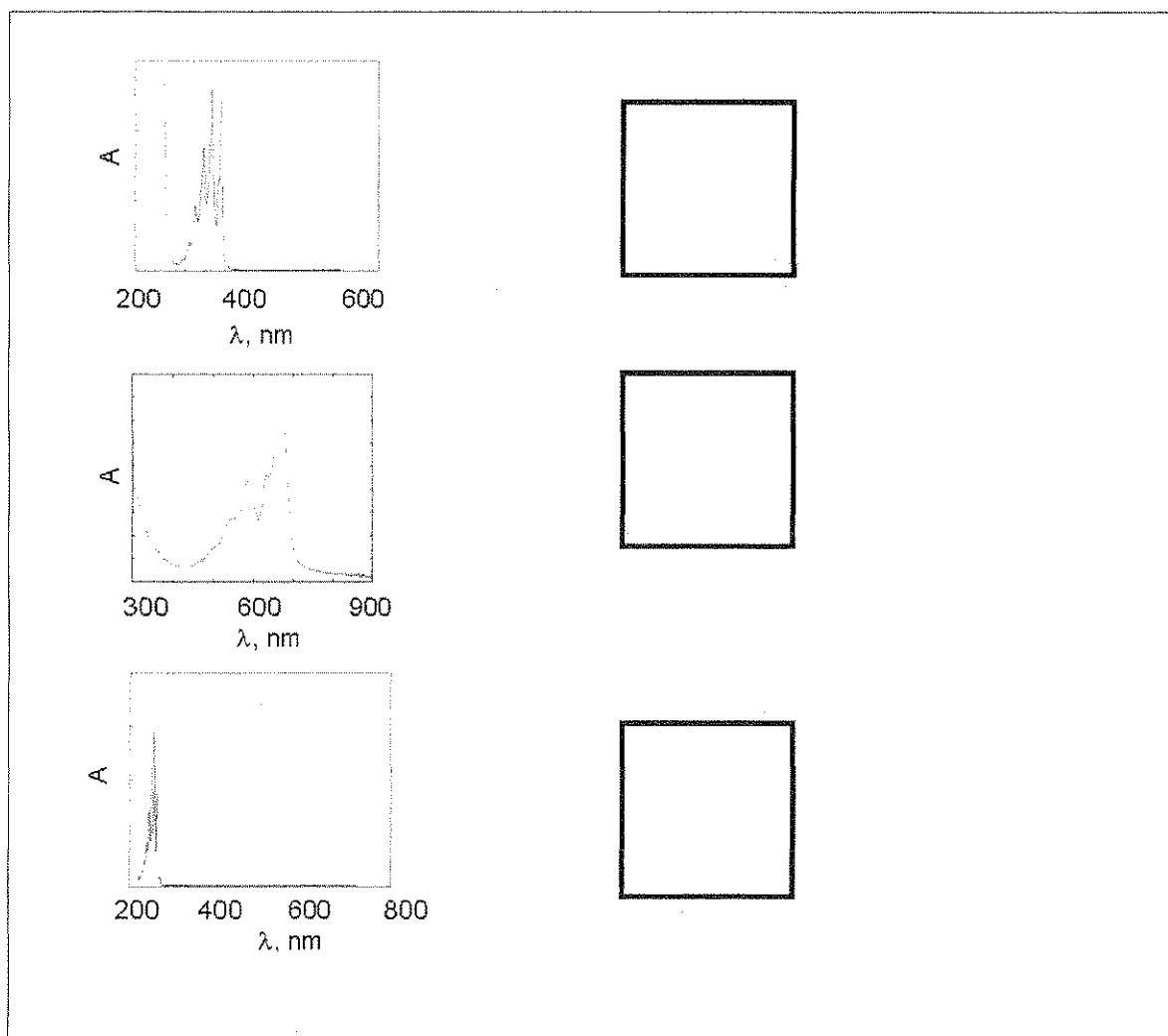
$\Delta E$  pre antracén:

$\Delta E$  pre pentacén:

Usporiadajte symboly (začiatočné písmená) pre benzén (**B**), antracén (**A**), a pentacén (**P**) v poradí rastúcej reaktivity zľava doprava do nasledujúceho rámečka.

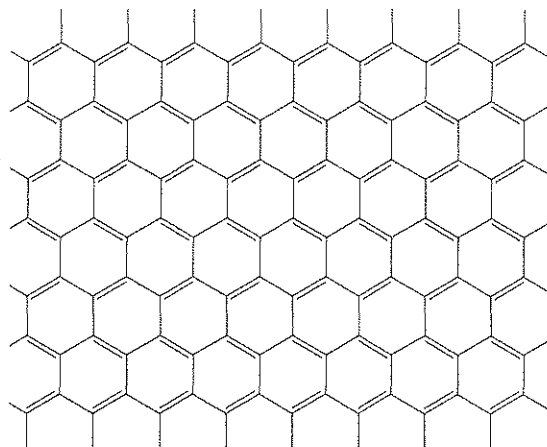
najmenej reaktívne -----> najviac reaktívne

**b-v)** Elektronové absorpčné spektrá (absorbancie namerané pre rôzne vlnové dĺžky) pre benzén (**B**), antracén (**A**) a pentacén (**P**) sú zobrazené nižšie. Z hľadiska kvalitatívneho porovnania výsledkov modelov častice v potenciálovej jame označte pomocou symbolov začiatočného písmena do prázdnych štvorcov napravo, ktorej molekule patrí dané spektrum.



**c)** Grafén predstavuje sieť atómov uhlíka usporiadaných v dvojrozmernej štruktúre podobnej včeliemu plástu. V podstate ho možno považovať za hraničnú štruktúru PAH s nekonečnou dĺžkou v oboch rozmeroch. V roku 2010 Andrei Geim a Konstantin Novoselov získali za prelomové experimenty s grafénom Nobelovu cenu za fyziku.

Predpokladajte planárnu sieť grafénu s rozmermi:  $L_x=25\text{ nm} \times L_y=25\text{ nm}$ . Časť tejto siete je zobrazená nižšie:



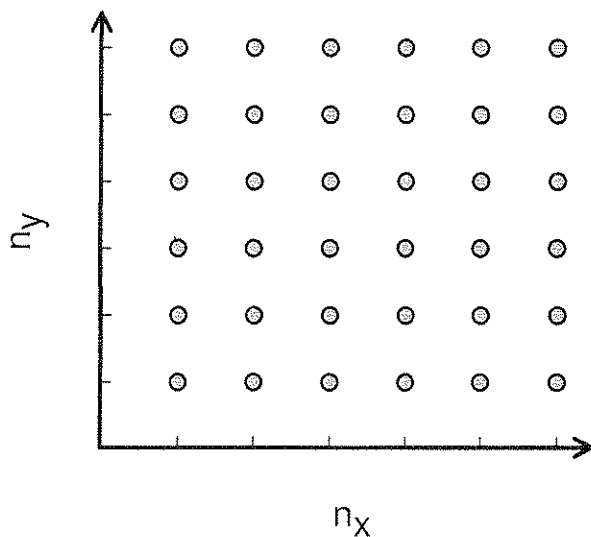
**c-i)** Plocha jedného šesťuholníka so 6-timi atómami uhlíka je  $\sim 52400\text{ pm}^2$ . Vypočítajte počet  $\pi$  elektrónov v sieti grafénu ( $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ ). Vynechajte pritom elektróny na hranách (ktoré sú na obrázku mimo celých šesťuholníkov).



**c-ii)** Považujte  $\pi$  elektróny v graféne za voľné častice v dvojrozmernej potenciálovej jame.

Pre systémy, ktoré majú veľký počet elektrónov, nie je možné určiť najvyššiu obsadenú energetickú hladinu. Namiesto toho majú väčší počet stavov s takmer rovnakou energiou, nad ktorými sú ostatné energetické stavy s hladinami neobsadenými elektrónmi. Najvyššie obsadené stavy sa označujú ako Fermiho hladina. Na Fermiho hladine grafénu leží mnoho stavov s rôznymi kombináciami kvantových čísel ( $n_x; n_y$ ).

Určite energiu Fermiho hladiny pre grafénovú sieť s veľkosťou  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  vzhľadom na energeticky najnižšiu obsadenú hladinu. Najnižšia obsadená hladina má všeobecne nenulovú energiu, ktorá je však v rámci použitého modelu zanedbateľná a preto ju považujte za nulovú. Pri riešení je užitočné znázorniť kvantové stavy ( $n_x; n_y$ ) ako body na dvojrozmernej mriežke (viď obrázok nižšie). Vychádzajte z toho, ako sú jednotlivé hladiny obsadené párami elektrónov. Použite počet elektrónov vypočítaný z riešenia časti **c-i)**. Pokiaľ vám toto riešenie chýba, použite hodnotu 1000, čo nemusí byť správne riešenie časti **c-i)**.



c-iii) Merná vodivosť grafénu podobných materiálov je nepriamo úmerná k rozdielu energií medzi najvyššou obsadenou a najnižšou neobsadenou hladinou. Využite výsledky a vedomosti o  $\pi$  elektronových stavoch v molekulách PAH a grafénu na predpoveď, či je pri danej teplote merná vodivosť siete grafénu s rozmerom  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  menšia, rovnaká alebo vyššia ako merná vodivosť grafénovej siete s rozmermi  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  (čo je doteraz najväčšia pripravená grafénová sieť). Zakrúžkujte vašu odpoveď:

menšia	rovnaká	väčšia
--------	---------	--------