



Obecné pokyny



Pište pouze propiskou nebo perem. Používejte neprogramovací kalkulačku.

Tato brožura s teoretickými úlohami má bez obecných pokynů v době ediční úzávěrky **neznámý počet stran**.

Teoretickou zkoušku tvoří **9 úloh**.

Na řešení úloh máte **5 hodin**.

Pracovat **začněte** až po zaznění příkazu **START**.

Všechny výsledky musí být napsány propiskou či perem v příslušných rámečcích **v odpovědním archu**. Pokud potřebujete šmíráky, použijte zadní stranu zadání. Odpovědi napsané mimo odpovědní rámečky nebudou hodnoceny.

Výpočty pište do odpovědních rámečků. Plný počet bodů bude udělen pouze za odpovědi, u kterých je uveden postup výpočtu.

Dozorce vydá varování **30 minut** před zazněním příkazu **STOP**.

Po zaznění příkazu **STOP** musíte **přestat pracovat**, jinak budete diskvalifikováni.

Oficiální anglická verze je k nahlédnutí na vyžádání.

Pracovní místo není možné opustit bez povolení. Pokud potřebujete asistenci (nefunkční kalkulačka, cesta na WC), přihlaste se a počkejte na příchod dozorce.

ZLOMTE VAZ!



Úloha	Název	Bodové hodnoce- ní	% v celkovém hod- nocení
1	Dvě turecké krásky: vanská a ankarská kočička	24	8
2	Pohádka o reaktivním intermediátu	77	10
3	(±)-Koerulestin	51	8
4	(Black) symmetry matters	66	10
5	Zdravá turecká mrkvička plná β -karotenu	100	14
6	Nesmírná vesmírná termodynamika	80	12
7	Ftalocyaniny	85	12
8	Skladiště vodíku z tureckého boru	58	14
9	Těžké kovy rozpuštěné a vypuštěné	100	12
	CELKEM	641	100



Autoři

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Fyzikální konstanty a vzorečky

Avogadrova konstanta	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Univerzální plynová konstanta	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Rychlost světla	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konstanta	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faradayova konstanta	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Hmotnost elektronu	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
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 stupňů Celsia	$273,15 \text{ K}$
1 pikometr (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometr (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Náboj elektronu	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Stavová rovnice ideálního plynu	$pV = nRT$



Fyzikální konstanty a vzorečky

Enthalpie	$H = U + pV$
Gibbsova volná energie	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF E_{cell}^0$
Změna entropie	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, kde q_{rev} je teplo přijaté/odevzdané při reverzibilním ději
Změna entropie	$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ (pro izotermickou expanzi ideálního plynu)
Nernstova rovnice	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{oxidace}}{c_{redukcce}}$
Energie fotonu	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrované rychlostní rovnice	
Nultého řádu	$[A] = [A]_0 - kt$
Prvního řádu	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Druhého řádu	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrheniova rovnice	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Rovnice lineární kalibrační křivky	$y = mx + n$
Lambertův-Beerův zákon	$A = \varepsilon lc$



Periodická tabulka

1																																		18	
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight																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 -

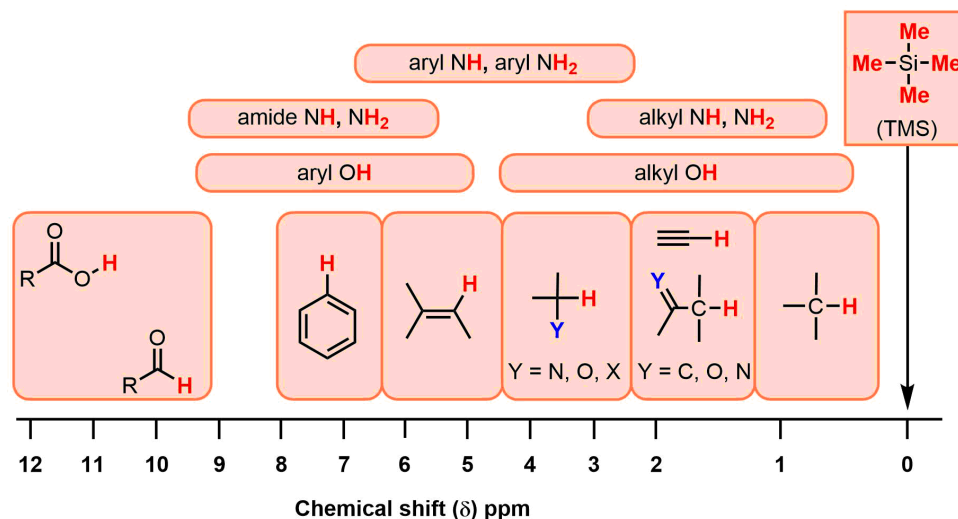


Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry



Chemické posuny v

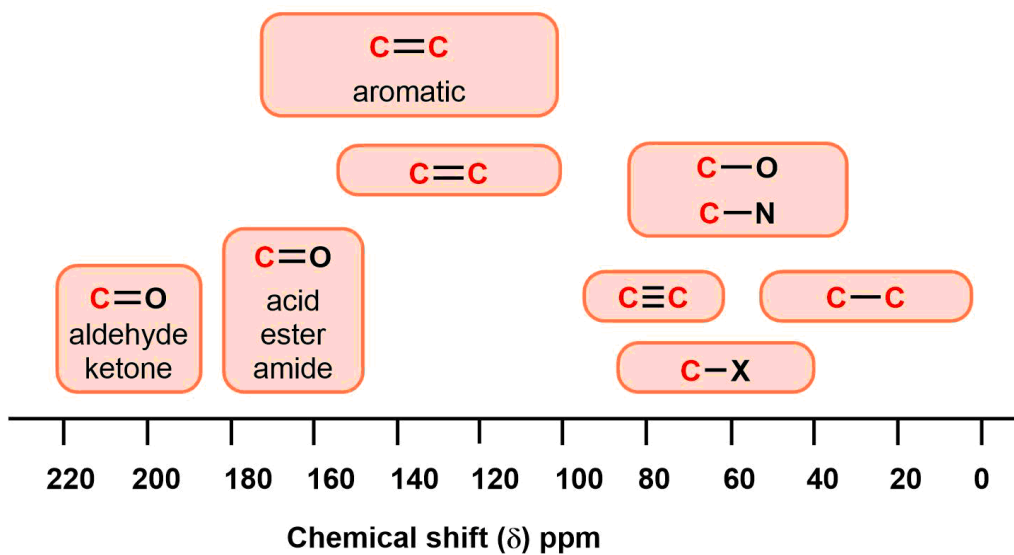


Typické hodnoty interakčních konstant

geminální $^2J = 0$ Hz (homotopické atomy vodíku)	geminální $^2J = 2-15$ Hz (diastereotopické atomy vodíku)	vicinální $^3J = 6-8$ Hz
vicinální $^3J = 2-12$ Hz (záleží na dihedrálním úhlu)	cis $^3J = 7-12$ Hz	trans $^3J = 12-18$ Hz
geminální $^2J = 0.5-3$ Hz	allylové $^3J = 3-11$ Hz (záleží na dihedrálním úhlu)	$^3J = 6-9$ Hz (ortho) $^4J = 1-3$ Hz (meta) $^5J = 0-1$ Hz (para)



Chemické posuny ve





Tabulka absorpčních vlností v infračervené (IČ) spektroskopii

Funkční skupina	Typ vibrace	Absorbce (cm^{-1})	Intenzita
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600–3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150–1050	strong
Alkane			
C-H	stretch	3000–2850	strong
	bending	1480–1350	variable
Alkene			
=C-H	stretch	3100–3010	medium
	bending	1000–675	strong
C=C	stretch	1680–1620	variable
Alkyl Halide			
C-F	stretch	1400–1000	strong
C-Cl	stretch	800–600	strong
C-Br	stretch	600–500	strong
C-I	stretch	500	strong
Alkyne			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
$\text{C}\equiv\text{C}$	stretch	2260–2100	variable, not present in symmetrical alkynes



Tabulka absorpčních vlností v infračervené (IČ) spektroskopii

Amine			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	stretch	1360-1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820-1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640-1550	

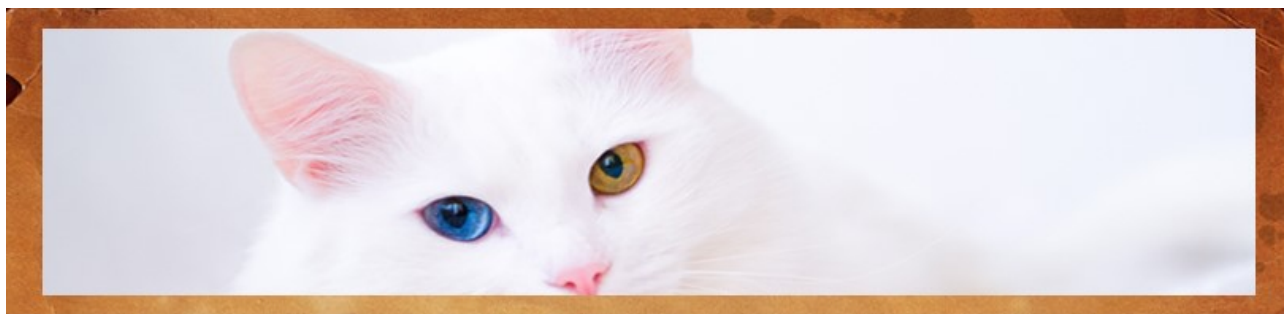


Tabulka absorpčních vlností v infračervené (IČ) spektroskopii

Anhydride			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α, β -unsaturated	stretch	1685-1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700-1680	strong
Ether			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
Nitrile			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, two bands



Dvě turecké krásky: vanská a ankarská kočička



Nejkrásnější kočička, kočka vanská, je čistokrevné plemeno žijící pouze kolem jezera Van. Dalším endemickým plemenem je kočka ankarská. Tyto kočky, nazývané také kočky angorské, mají každé oko odlišné barvy.

Van cat



Ankara cat

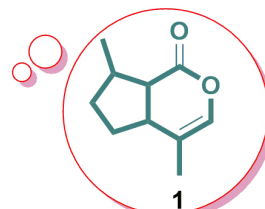
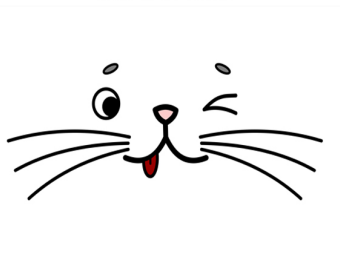
*Nepeta cataria* (catnip)

Kočky, stejně jako lidé, jsou občas naštvané a ve stresu. Zatímco lidem zvedne náladu melatonin, u koček takto funguje přírodní látka nepetalakton. Izoluje se ze šanty kočičí (*Nepeta cataria*), která kočičky přitahuje. Nepetalakton je desetiuhlíkatý bicyklický monoterpenoid s dvěma kondenzovanými cykly: cyklopentanem a laktonem.

Cat eating catnip in the garden



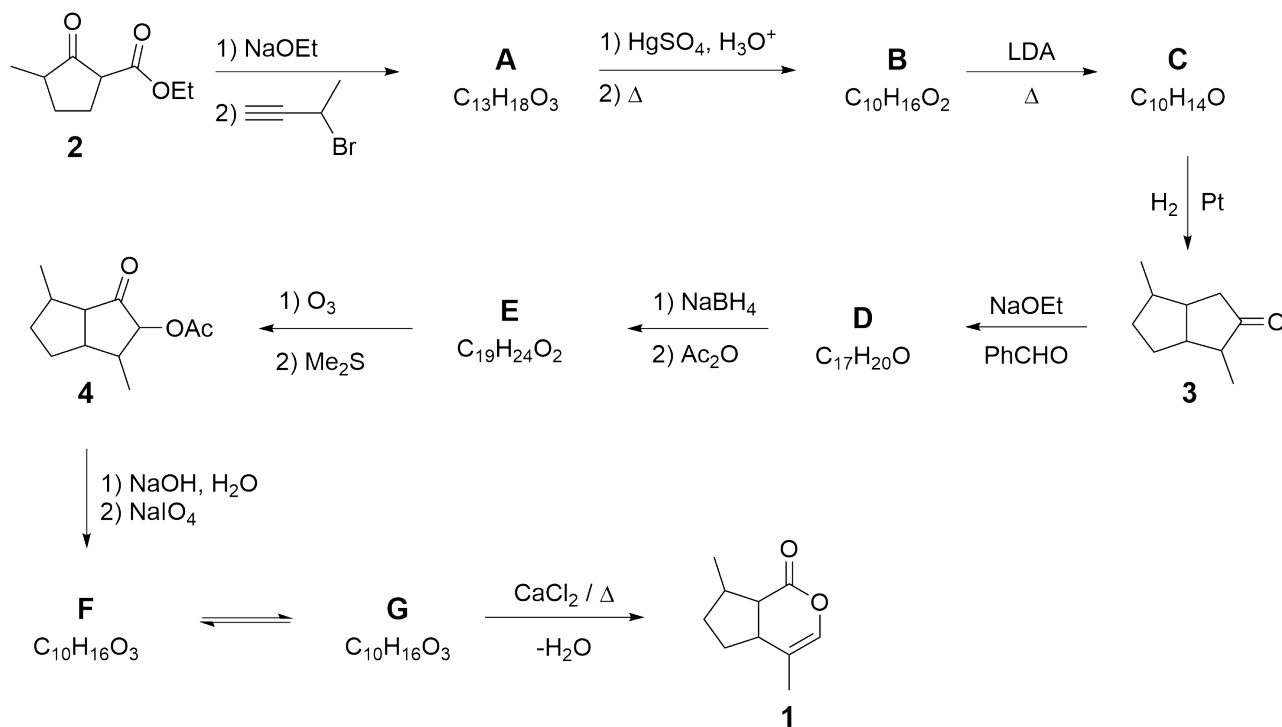
Cat's dream



Nepetalactone



Totální syntéza nepetalaktonu:



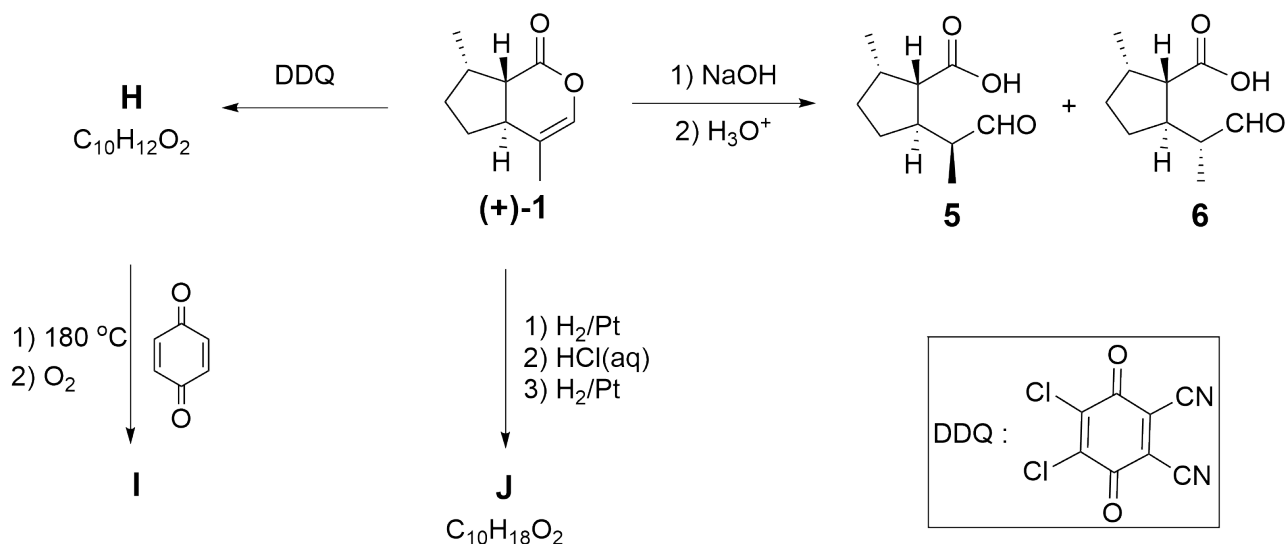
1.1 Výše uvedené schéma popisuje totální syntézu nepetalaktonu. **Nakreslete** 14.0pt
struktury **A–G**, bez vyznačení stereochemie.

Nápovědy:

- Sloučenina **A** má v IČ spektru silný a ostrý absorpční pás při 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B** a **F** jsou monocyklické, zatímco **C**, **D**, **E** a **G** jsou bicyklické.
- Látka **F** má v 1H NMR spektru jeden dublet kolem 9.8 ppm .



Reakce nepetalaktonu:



Výše uvedené schéma znázorňuje několik reakcí jednoho enantiomerně čistého izomeru nepetalaktonu **1**. Tři produkty těchto reakcí (**5**, **6** a **J**) jsou využívány jako repelenty.

1.2 Zaškrtněte správnou odpověď/správné odpovědi o vztahu látek **5** a **6**.

4.0pt

Reakce látky **1** s DDQ poskytuje vysoce konjugovanou látku **H**. Termická reakce látky **H** *p* – benzochinonem poskytuje **I** s molární hmotností 226,28 g/mol.

1.3 Nakreslete struktury **H**, **I** a **J** včetně stereochemie.

6.0pt

Nápovědy:

- Při vzniku **I** dochází k následným pericyklickým reakcím a oxidaci (díky přítomnosti O_2) a zároveň vzniká známý plyn.
- **J** má v IČ spektru silný a velmi široký absorpční pás mezi 3300 a 2500 cm^{-1} .



A1-1

Czech (Czech Republic)

Dvě turecké krásky: vanská a ankarská kočička

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiomery
- ☐ Diastereomery
- ☐ Identické
- ☐ Stereoizomery

1.3 (6.0 pt)

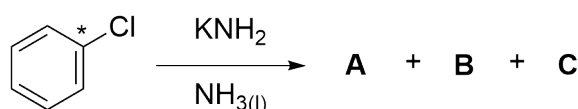
H	I
J	



Pohádka o reaktivním intermediátu

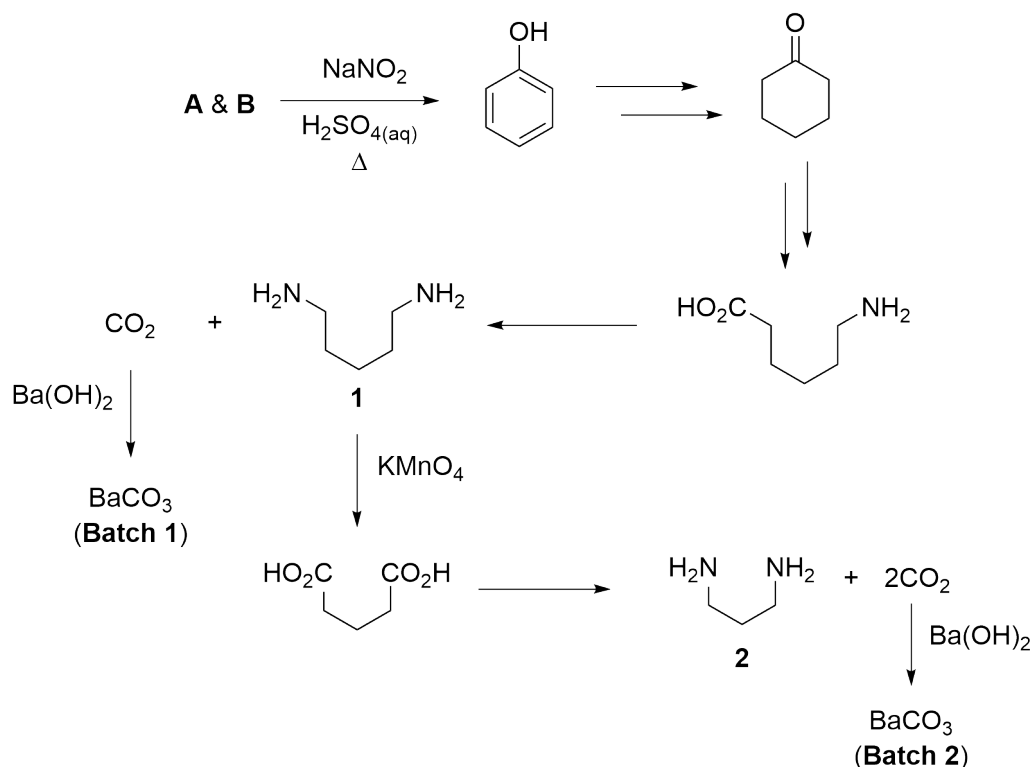
Aryny představují významnou skupinu reaktivních intermediátů. První experimentální důkaz struktury arynu (benzynu) byl proveden pomocí izotopového značení v roce 1953 týmem Johna D. Robertse.

V jednom takovém experimentu reagoval chlorbenzen značený radioaktivním ^{14}C v poloze 1 s KNH_2 v kapalném NH_3 za vzniku ekvimolárního množství izotopických izomerů **A** a **B**, a anorganické soli **C**. Tato reakce probíhá přes arynový intermediát **D**.



2.1 Nakreslete strukturu **A**, **B** a **D** a napište vzorec **C**. Označte hvězdičkou (*) pozici uhlíku / pozice uhlíků značených ^{14}C . 7.0pt

Analýza produktu/produktů značených ^{14}C byla provedena odbouráváním (značené uhlíky nejsou znázorněny). Následně byla měřena radioaktivita intermediátů a finálních produktů.

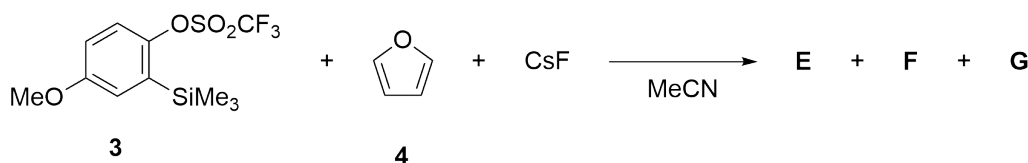




2.2 **Zaškrtněte** políčka u látek, u kterých očekáváte, že jsou radioaktivní.

9.0pt

S cílem zjednodušit generování arynů, Kobayashi se spolupracovníky vyvinuli reakci indukovanou fluoridovým aniontem. Takto reaguje derivát benzenu **3** s furanem (**4**) v přítomnosti CsF za vzniku **E**, **F** a **G**.



- Podle elementární analýzy **E** obsahuje 75,8 % uhlíku, 5,8 % vodíku a 18,4 % kyslíku.
- ^1H NMR ukázalo, že **E** neobsahuje protony vyměnitelné s D_2O .
- **F** je iontová sloučenina.

2.3 **Nakreslete** struktury **E**, **F** a **G** (neuvažujte stereochemii).

8.0pt

V nepřítomnosti nukleofilů nebo zachytávacích činidel mohou aryny za vhodných podmínek podléhat [2+2] cyklodimerizaci nebo [2+2+2] cyklotrimerizaci. Derivát arynu vznikající reakcí látky **3** s jedním ekvivalentem CsF v acetonitrilu (MeCN) může v principu poskytnout čtyři různé produkty dimerizace a trimerizace (**H–K**).

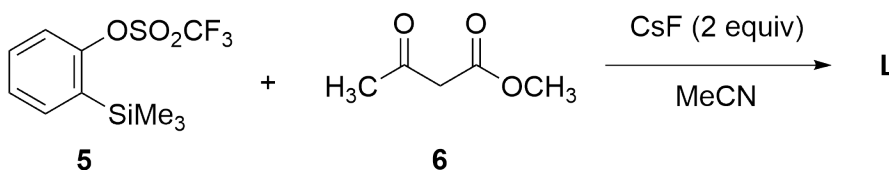
- **H** má dvě roviny symetrie.
- Ve ^{13}C NMR spektru **I** je 21 signálů.
- V hmotnostním spektru mají **I** a **J** pík při $m/z = 318,1$.

2.4 **Nakreslete** struktury látek **H–K**.

16pt

Reakcí látky **5** s β -ketoesterem **6** v přítomnosti 2 ekvivalentů CsF při 80 °C vzniká **L** jako hlavní produkt. ^1H a ^{13}C NMR data pro **L**, naměřená v CDCl_3 , jsou následující:

- ^1H NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5 **Nakreslete** strukturu **L**.

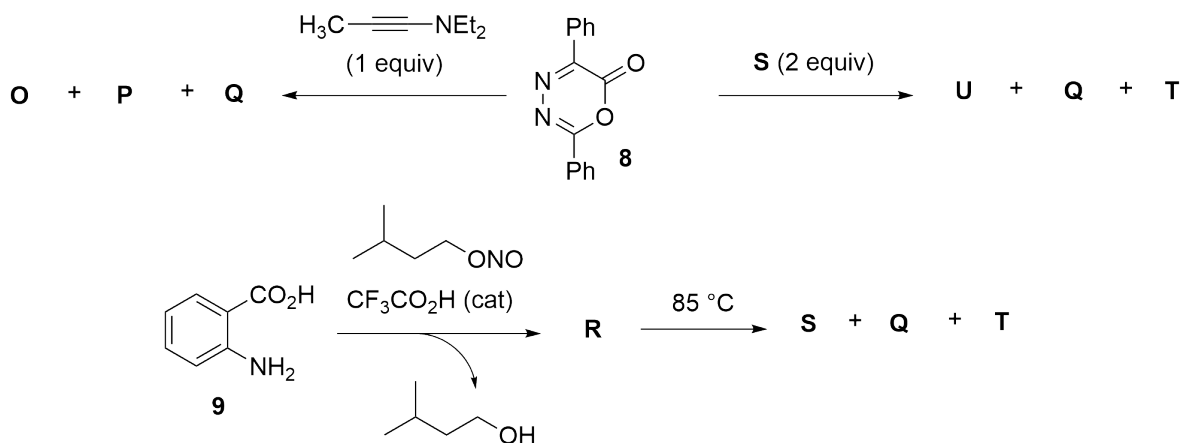
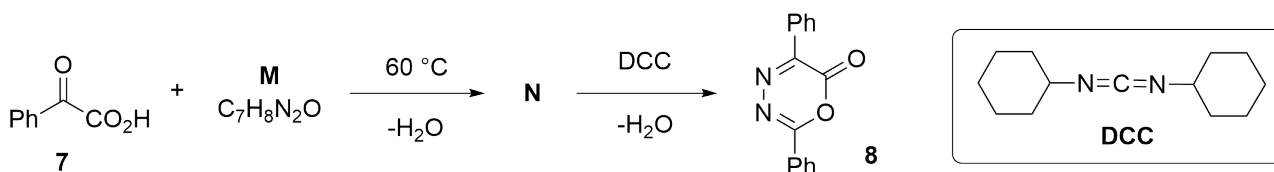
5.0pt



- 2.6** Které/která z následujících tvrzení vystihuje/vystihují roli CsF v úloze 2.5? 4.0pt
- Hodnoty pK_a HF a β -ketoesteru **6** v dimethylsulfoxidu (DMSO) jsou přibližně 15 a 14.

Derivát diazapyronu **8** je užitečný při tvorbě různých cyklických struktur. Následující schéma znázorňuje dvě syntetická využití látky **8** a její přípravu z fenylglyoxalové kyseliny (**7**).

- **Q** a **T** jsou za laboratorních podmínek plyny.
- **O** a **P** jsou konstituční izomery.
- **Q** nemá žádný signál v IČ spektru.
- Zahřívání 1 molu **R** na 85 °C poskytne 1 mol reaktivního intermediátu **S**.
- Reakce **8** se dvěma ekvivalenty **S** poskytuje **U**, **Q** a **T**.



Zkratky:

equiv = ekvivalent

cat = katalyzátor

- 2.7** Nakreslete struktury **M–U**.

28.0pt

**Pohádka o reaktivním intermediátu****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Vycházejíce pouze z A: ☐ Látka 1 ☐ BaCO₃ (Batch 1) ☐ Látka 2 ☐ BaCO₃ (Batch 2)	Vycházejíce pouze z B: ☐ Látka 1 ☐ BaCO₃ (Batch 1) ☐ Látka 2 ☐ BaCO₃ (Batch 2)
---	---



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hydrolyzuje trifluormethansulfonátovou (O_3SCF_3) skupinu látky **5**.
- ☐ F^- atakuje $-\text{SiMe}_3$ skupinu látky **5**.
- ☐ F^- vystupuje jako báze deprotonující **6**.
- ☐ F^- vystupuje jako nukleofil a atakuje esterovou skupinu látky **6**.



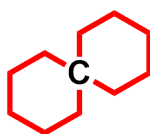
2.7 (28.0 pt)

M	N
O a P	Q
R	S
T	U



(±)-Koerulescin

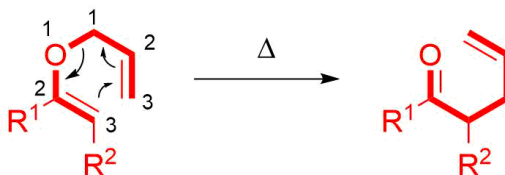
Spirosloučeniny jsou organické látky obsahující cykly spojené jedním společným atomem uhlíku (spiroatomem), jak je znázorněno na obrázku níže. Strukturní motiv spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindolu] se vyskytuje ve struktuře několika cytostatických alkaloidů a syntetických látek. Koerulescin (**1**) a horsfilin, jejichž syntéza je popsána dále, jsou látky s významnou biologickou aktivitou.

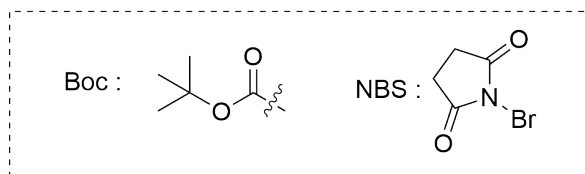


Claisenův přesmyk, který patří mezi [3,3]-sigmatropní přesmyky, je významnou reakcí sloužící k tvorbě vazeb uhlík-uhlík. Při této reakci přechází za zvýšené teploty allyl(vinyl)ether na nenasycenou karbonylovou sloučeninu (viz schéma níže).

Při zahřívání látky **A** dochází ke Claisenovu přesmyku za vzniku karbonylové sloučeniny **B**.

V celé úloze kreslete struktury bez vyznačení stereochemie.







3.1 **Nakreslete** struktury látek **A** a **B**.

8.0pt

- **A** je nedělitelná směs *cis/trans* izomerů.
- **B** absorbuje v IČ při 1726 cm^{-1} .

3.2 **Nakreslete** struktury látek **C**, **D**, **E** a **F**.

16.0pt

- **D–F** jsou bicykly.

3.3 **Vyberte** správné pořadí kroků pro převedení **F** na **G**.

4.0pt

3.4 **Nakreslete** struktury spirosloučenin **G** a **H**.

8.0pt

3.5 **Nakreslete** strukturu intermediátu vzniklého působením *n*-BuLi při přeměně látky **H** na **koerulescin (1)**.

5.0pt

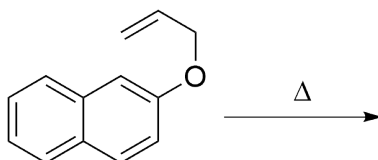
Koerulescin (1) působením *N*-bromsukcinimidu (NBS) přechází na bromderivát, který zahříváním s methoxidem sodným v přítomnosti jodidu měďného poskytuje **horsfilin (I)** v 60% výtěžku.

3.6 **Vyberte** správnou strukturu látky **I**, konzistentní s následujícími vybranými ^1H NMR daty: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm.

5.0pt

3.7 Při zahřívání allyl etheru 2-naftolu dochází k sigmatropnímu přesmyku. **Napište** strukturu hlavního produktu izolovaného po této reakci.

5.0pt





(±)-Koerulescin

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

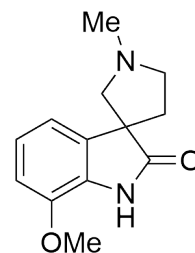
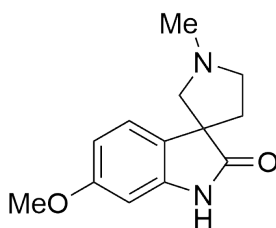
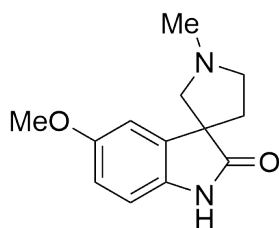
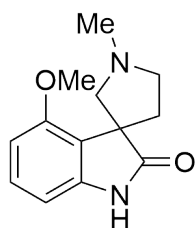
- ☐ Tvorba iminu, následně redukce a poté amidace
- ☐ Amidace, následně tvorba iminu a poté redukce
- ☐ Redukce, následně amidace a poté tvorba iminu

3.4 (8.0 pt)

G

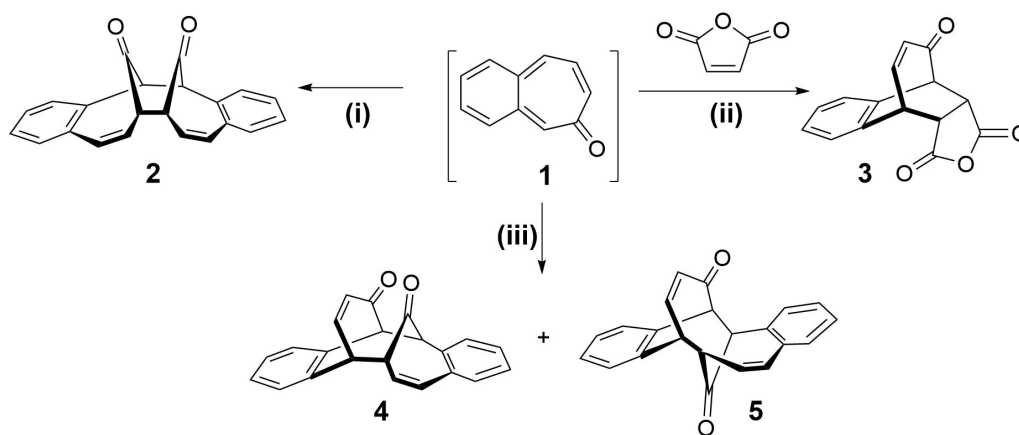
H

3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)

**(Black) symmetry matters**

Pericyklické reakce jsou organické reakce probíhající přes cyklický tranzitní stav. K vysvětlení stereochemických aspektů a aktivační energie pericyklických reakcí slouží Woodwardova-Hoffmannova pravidla, odvozená Robertem B. Woodwardem a Roaldem Hoffmannem.



Woodwardova-Hoffmannova pravidla				
	Elektrocyclické reakce		Cycloadice	
Počet elektronů	Termicky (Δ)	Fotochemicky ($h\nu$)	Termicky (Δ)	Fotochemicky ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotace (kon)	Disrotace	Zakázaná	Povolená
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotace (dis)	Konrotace	Povolená	Zakázaná

4.1 Vyplňte tabulku pro reakce (i)–(iii) a produkty 2–5:

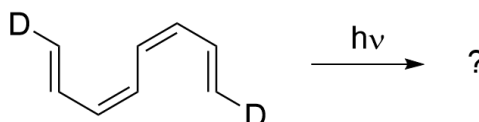
12.0pt

Existují tři možné izomery benzotroponu. Zatímco dva izomery byly izolovány, 3,4-benzotropon (**1**) izolován nebyl. Jeho nestabilita je přisuzována *o*-chinoidní struktuře látky **1**, která nemá v benzenovém jádře elektronový sextet.

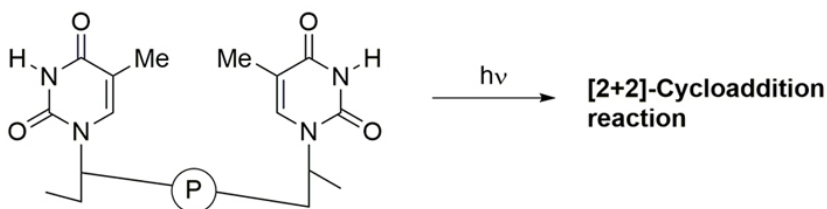
4.2 Nakreslete stabilní izomery benzotroponu: **A** (má 6 signálů v ^{13}C NMR) a **B** (11 signálů v ^{13}C NMR). 6.0pt



- 4.3** Reakcí uvedeného tetraenu za fotochemických podmínek mohou podle Woodwardových–Hoffmannových pravidel vznikat symetricky povolené cykly tří odlišných velikostí. V každém řádku **zaškrtněte** správnou odpověď. 6.0pt

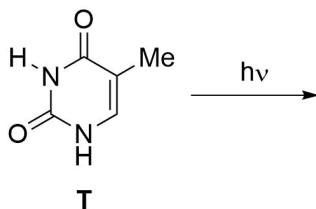


Prof. Dr. Aziz Sancar



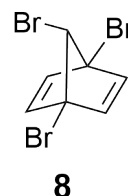
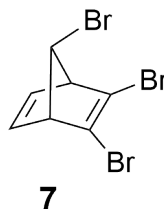
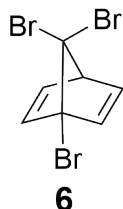
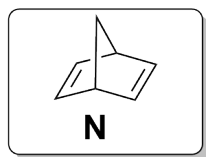
V roce 2015 byla Nobelova cena za chemii udělena Azizu Sancarovi (Turecko), Tomasu Lindahlvi (Švédsko) a Paulu Modrichovi (USA) za mechanistické studie opravy DNA. Působením UV světla na kůži mohou pyrimidinové báze nacházející se v DNA podléhat fotochemické **[2+2]-cycloadici** (schéma výše), která způsobuje poškození DNA a může vést k rakovině kůže. Profesor Aziz Sancar se zabýval výzkumem opravných mechanismů tohoto poškození.

Thymin, jedna z nukleobází, může této fotochemické reakci podléhat působením UV záření. Předpokládejme, že máme roztok volného thyminu, na který je působeno UV zářením.



- 4.4** **Nakreslete** struktury **všech možných produktů** reakce mezi dvěma molekulami volného thyminu. Uvažujte stereochemii. **Zakroužkujte** látku/látky, které jsou chirální. Stačí nakreslit jeden enantiomer z každého enantiomerního páru. Uvažujte, že se reakce účastní pouze C=C vazby. 16.0pt

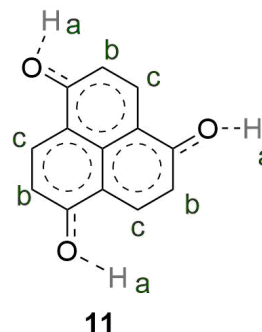
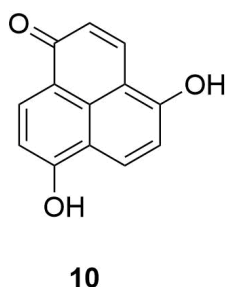
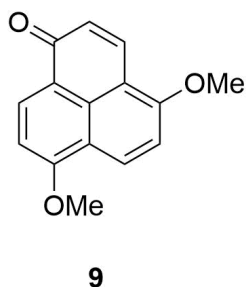
V literatuře je popsána řada halogenovaných derivátů norbornadienu (**N**). Tribromnorbornadien ($C_7H_5Br_3$) má šest achirálních (*meso*) izomerů. Tři z těchto izomerů (**6**, **7** a **8**) jsou uvedeny níže.



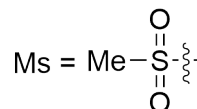
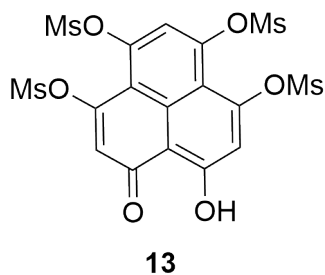
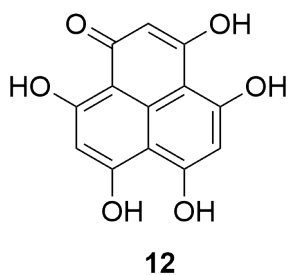
4.5 Kolik signálů očekáváte v ^{13}C NMR spektrech látek **6**, **7** a **8**? Vyplňte rámečky v 9.0pt
odpovědním archu.

4.6 Doplňte struktury zbývajících achirálních (*meso*) tribromnorbornadienů 9.0pt
($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) **C**, **D** a **E**.

NMR spektrum etheru **9** je komplikované. Obě MeO - skupiny jsou odlišné, stejně jako všechny vodíkové atomy na cyklech. Naproti tomu difenol **10** obsahuje pouze tři typy atomů vodíku (označené a, b, c) a jeho NMR spektrum je velmi jednoduché. Zprůměrovaná struktura uvažující všechny rezonanční struktury a symetrii molekuly je znázorněna pod č. **11**.



4.7 Kolik signálů očekáváte ve ^{13}C a ^1H NMR spektrech látek **12** a **13**? 8.0pt





(Black) symmetry matters

4.1 (12.0 pt)

Reakce	Produkt	[? + ?] cycloadice	Δ nebo $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

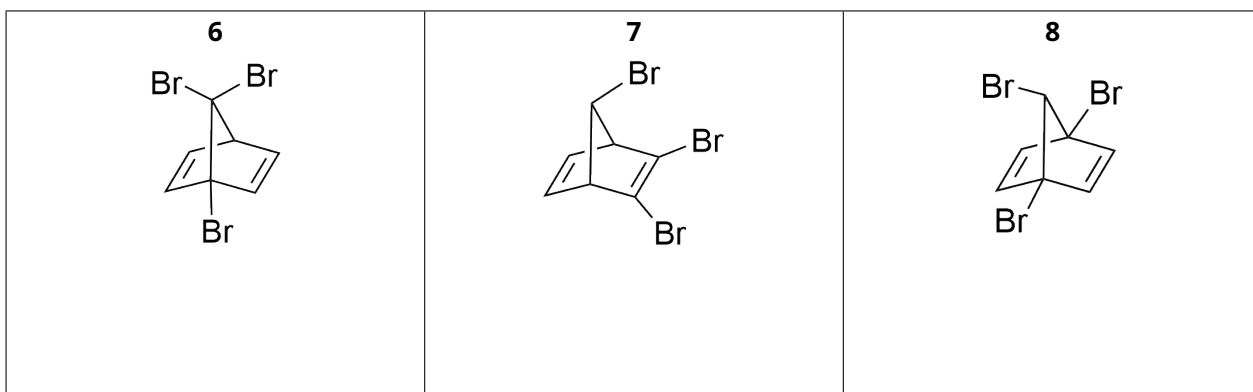
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

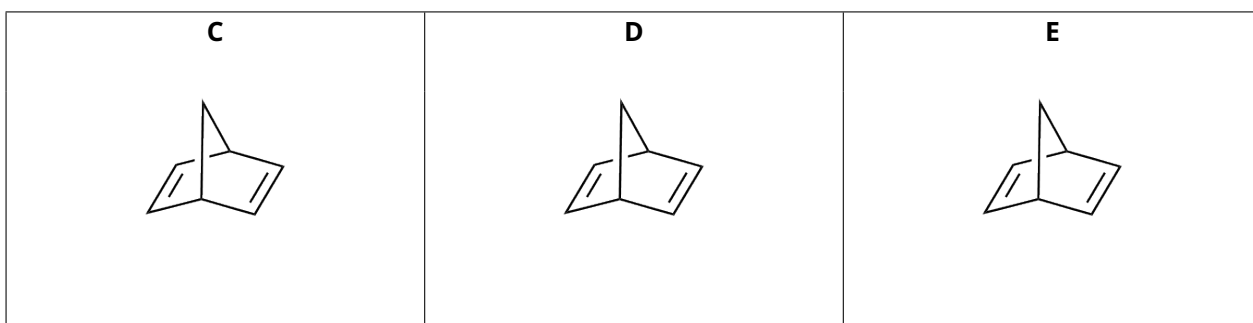
4.4 (16.0 pt)



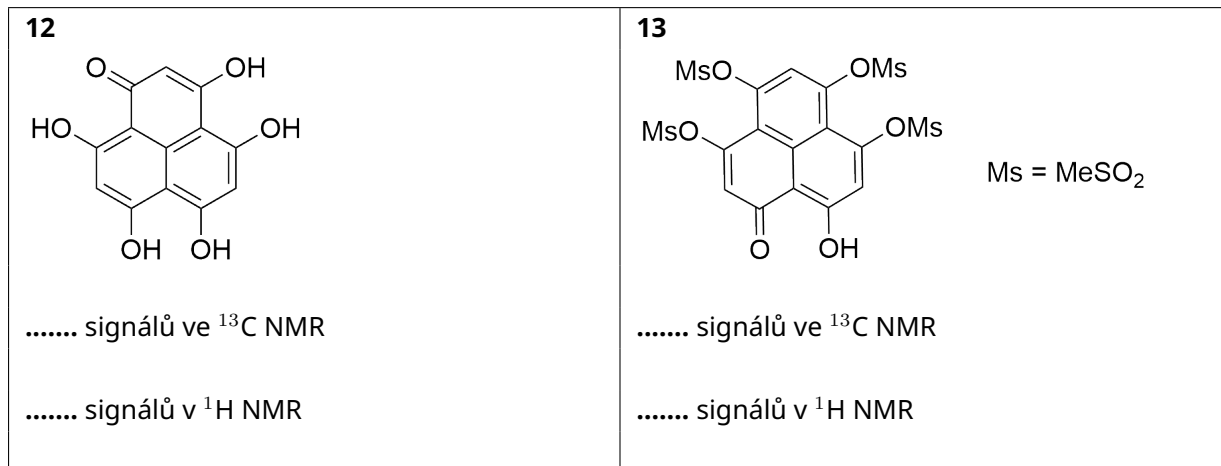
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

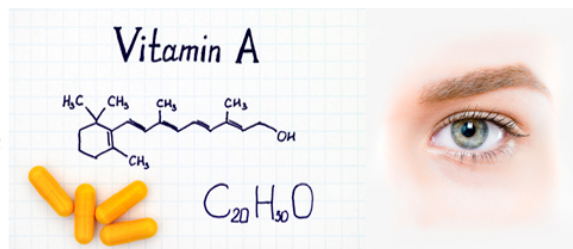


4.7 (8.0 pt)





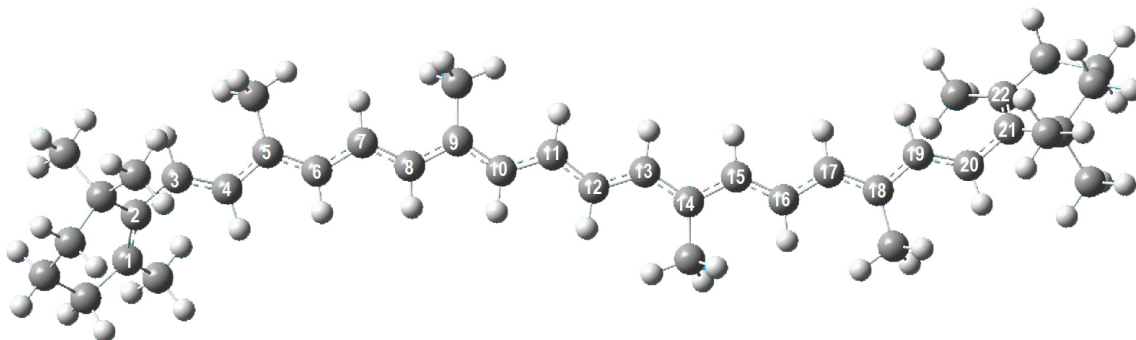
Zdravá turecká mrkvička plná β -karotenu



Mevlana (Rumi) byl významný perský mystik a básník, který žil ve 13. století ve městě Konya. Dnes toto město pokrývá 65 % turecké produkce mrkve.

Mrkev je významným zdrojem β -karotenu – červenooranžového pigmentu a prekursoru vitaminu A důležitého pro správný vývin člověka.

β -karoten obsahuje systém konjugovaných π -vazeb tvořený 22 uhlíkovými atomy. Experimentálně zjištěná hodnota vlnové délky odpovídající maximu absorpce (λ_{max}) je rovna 455 nm. Předpokládejme, že všechny vazby mezi uhlíky C_1 a C_{22} jsou konjugované. V molekule β -karotenu je 22 π -elektronů (Obrázek 1).



Obrázek 1. Struktura molekuly β -karotenu. Šedé kuličky reprezentují atomy uhlíku, bílé pak atomy vodíku. Číslované atomy uhlíku náležejí do konjugovaného π -systému molekuly.

Předpokládejme nyní, že π -elektrony se mohou volně pohybovat podél celého konjugovaného systému a vzájemně neinteragují. Představují tak nezávislé částice pohybující se podél osy x v jedné dimenzi. Jinými slovy, tyto elektrony budeme popisovat modelem částice v jednorozměrné krabici.

Vlnové funkce (rov. 1) a energie elektronu (rov. 2) v jednorozměrné krabici s nekonečně vysokými potenciálovými stěnami jsou dány jako

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{rov. 1})$$

kde n je kvantové číslo ($n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$) a L je délka krabice;

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{rov. 2})$$



Ve dvou rozměrech, stále předpokládající nezávislý pohyb elektronů, je energie elektronu podle modelu částice v pravoúhlé dvourozměrné krabici dána rovnicí 3,

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{rov. 3})$$

kde n_x, n_y jsou kvantová čísla (přirozená čísla) a L_x, L_y jsou rozměry krabice.

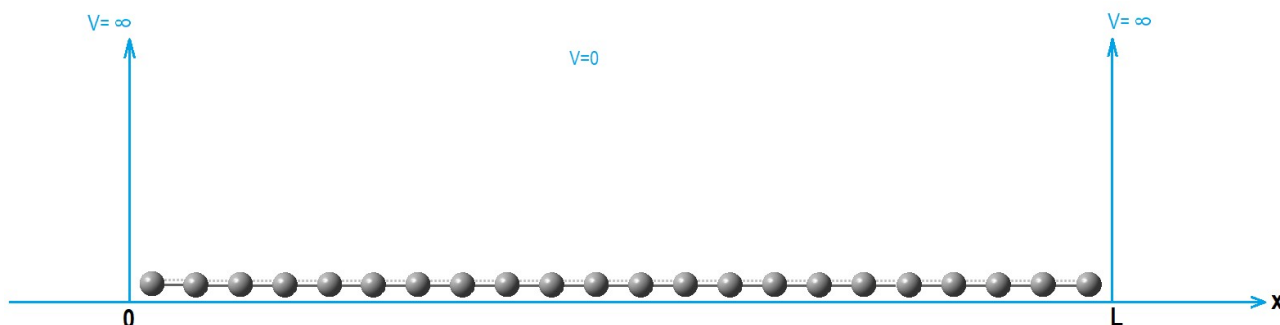
- 5.1** Která dvě z níže nabízených tvrzení jsou správná? V odpovědním archu **označte** 13.0pt
pouze jednu možnost obsahující správná tvrzení.

Molekula β -karotenu je oranžová, protože:

- i) Absorbuje ve viditelné oblasti elektromagnetického záření.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO přechod odpovídá absorpci fotonu v IČ oblasti.
- iii) Rozdíl energií mezi 22. a 23. energetickou hladinou je roven energii IČ fotonu o vlnové délce odpovídající oranžové barvě.
- iv) Absorbuje zelené/modré světlo a neabsorbuje červené/žluté světlo.
- v) Absorbuje v ultrafialové a viditelné oblasti, tedy tato molekula má nulový dipólový moment.

Uvažujte nyní konjugovaný systém β -karotenu jako lineární a aplikujte na něj model částice v jednorozměrné krabici (Obrázek 2). Délku krabice uvažujte jako $L = 1,40 \times n_C$ (v Å), kde n_C je počet uhlíkových atomů v konjugovaném systému.

Využijte tuto informaci k odpovědím na otázky 5.2–5.6.



Obrázek 2. Schematické znázornění lineární konjugované oblasti β -karotenu v jednorozměrné krabici délky L .

- 5.2** **Vypočítejte** energie (v J) dvou nejnižších energetických hladin. 13.0pt

- 5.3** **Nakreslete** (včetně popisu osy x) vlnové funkce dvou nejnižších energetických hladin. 15.0pt

- 5.4** **Nakreslete** diagram energetických hladin pro kvantová čísla 1 až 4. Dbejte na správné relativní vzdálenosti mezi hladinami. 8.0pt



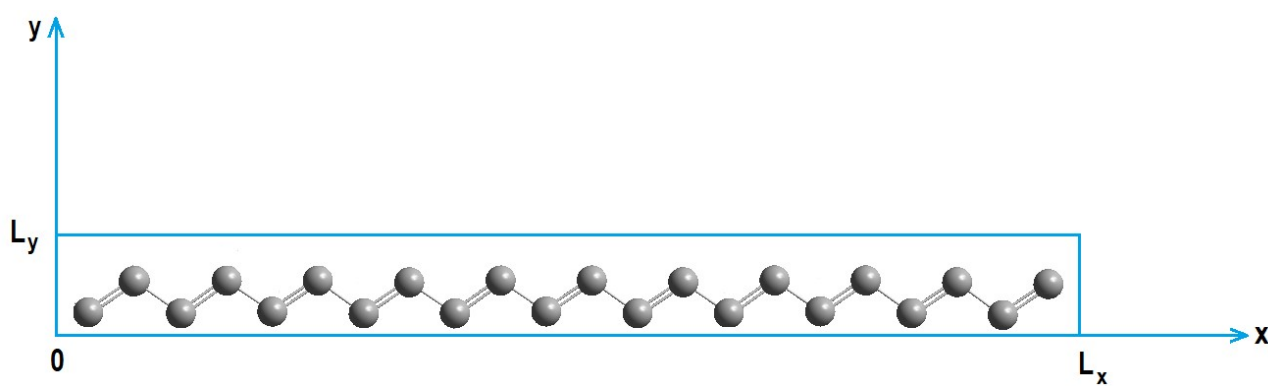
5.5 **Vypočítejte** celkovou energii (v J) π -elektronů v molekule.

12.0pt

5.6 **Vypočítejte** vlnovou délku záření (v nm), při které dochází k přechodu z nejvyšší obsazené hladiny na nejnížší neobsazenou hladinu.

10.0pt

K odpovědi na otázky 5.7–5.8 využijte model částice ve dvourozměrné krabici.



Obrázek 3. Schematické znázornění konjugované oblasti β -karotenu ve dvourozměrné krabici.

Předpokládejte nyní, že konjugovaný systém je tvořen atomy uhlíku, které jsou vždy v poloze *trans* vůči sousedním (Obrázek 3). Na π -elektrony aplikujte model částice ve dvourozměrné pravoúhlé krabici s rozměry $L_x = 26,0 \text{ Å}$, $L_y = 3,0 \text{ Å}$.

5.7 **Vypočítejte** energie (v J) nejvyšší obsazené a nejnížší neobsazené hladiny a vlnovou délku (v nm), při které dochází k přechodu mezi těmito dvěma hladinami.

17.0pt

5.8 **Vypočítejte**, jaká by musela být hodnota L_x (v Å), aby molekula absorbovala při experimentální vlnové délce $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$. L_y použijte beze změny, tedy $3,0 \text{ Å}$. Uvažujte, že přechod probíhá mezi hladinami se stejnými kvantovými čísly jako v otázce 5.7.

12.0pt



Zdravá turecká mrkvička plná β -karotenu

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---|--|---|---|
| ☐ a) i) a ii) | ☐ b) i) a iii) | ☐ c) i) a iv) | ☐ d) i) a v) |
| ☐ e) ii) a iii) | ☐ f) ii) a iv) | ☐ g) ii) a v) | ☐ h) iii) a iv) |
| ☐ j) iii) a v) | ☐ k) iv) a v) | | |

5.2 (13.0 pt)

Výpočet:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)

Výpočet:



5.6 (10.0 pt)

Výpočet:

5.7 (17.0 pt)

Výpočet:



5.8 (12.0 pt)

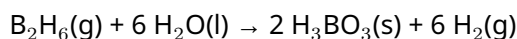
Výpočet:



Nesmírná vesmírná termodynamika

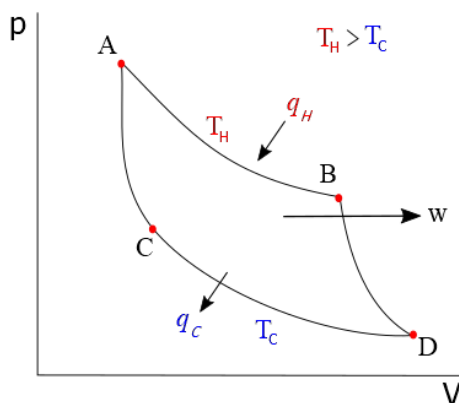
Část 1

V hypotetickém vesmíru reaguje neznámé množství diboranu podle následující rovnice:



Předpokládejte, že v tomto hypotetickém vesmíru je všechna $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ získaná výše uvedenou reakcí podrobena sublimaci při teplotě 300 K. Energie potřebná k sublimaci je získána skrze práci poskytnutou **jedním cyklem** ideálního tepelného stroje, ve kterém s jedním molem monoatomického ideálního plynu probíhají následující děje popsané v diagramu tlak–objem (p – V).

- A → B; izotermická vratná expanze spotřebovávající 250 J tepla (q_H) při teplotě 1000 K (T_H) ze zdroje tepla.
- B → D; vratná adiabatická expanze.
- D → C; izotermická vratná komprese při teplotě 300 K (T_C) odevzdávající určité množství tepla (q_C) do chladiče.
- C → A; vratná adiabatická komprese.



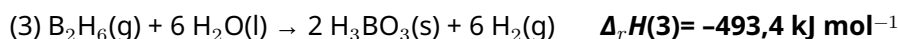
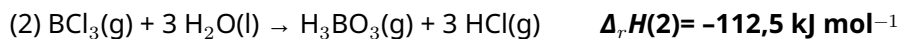
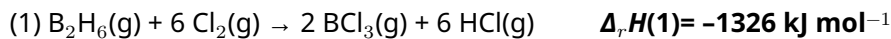
Zbývající energie po přenosu tepla je využita jako práce (w).

Vztah mezi veličinami q_H , q_C , T_C a T_H je následující:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Účinnost cyklu může být vypočítána jako práce získaná v průběhu cyklu (w) dělená spotřebovaným teplem v jednom cyklu (q_H).

Pro následující reakce máte k dispozici odpovídající změny enthalpie při teplotě 300 K.



6.1 Vypočítejte molární enthalpii sublimace (v kJ mol^{-1}) pro H_3BO_3 při 300 K. 5.0pt

6.2 Vypočítejte $\Delta_r U$ (změnu vnitřní energie) v kJ mol^{-1} při 300 K pro reakce (2) a (4) uvedené výše (pro plynné látky v reakcích předpokládejte chování ideálního plynu). 12.0pt

6.3 Vypočítejte množství práce vyprodukované jedním cyklem tepelného stroje ($|w|$) v J a množství tepla odevzdaného do chladiče v jednom cyklu ($|q_C|$) v J. 6.0pt

6.4 Vypočítejte účinnost tepelného stroje. 3.0pt

6.5 Vypočítejte změnu entropie (ΔS) v J K^{-1} pro procesy $A \rightarrow B$ a $D \rightarrow C$ v tepelném stroji. 6.0pt

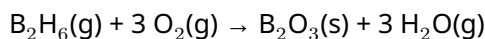
6.6 Vypočítejte změnu Gibbsovy energie (ΔG) v J pro procesy $A \rightarrow B$ a $D \rightarrow C$ v tepelném stroji. 6.0pt

6.7 Vypočítejte poměr tlaku ve stavu A ku tlaku ve stavu B v cyklu. (Standardní tlak v hypotetickém vesmíru je 1 bar.) 5.0pt

6.8 Vypočítejte množství $\text{H}_2(\text{g})$ (v molech) vzniklého reakcí uvedenou na začátku Úlohy 6 připadající na jeden cyklus tepelného stroje. 3.0pt

Část 2

Mezihvězdné výpravy lze podnikat s využitím diboranu jako raketového paliva. Spalování diboranu probíhá podle následující reakce.



Spalování diboranu je experimentálně studováno v uzavřené nádobě o objemu 100 l při různých teplotách. Byla získána následující rovnovážná data:



	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0,38 mol	0,49 mol
H_2O	0,20 mol	0,20 mol

Parciální tlak $\text{O}_2(\text{g})$ byl udržován na konstantní hodnotě 1 bar za všech podmínek. Ve studovaném hypotetickém vesmíru předpokládejte, že $\Delta_r S^\circ$ a $\Delta_r H^\circ$ jsou nezávislé na teplotě, standardní molární entropie (S°) látky $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ se nemění s tlakem, všechny plynné látky se chovají jako ideální plyn, u žádné z látek nedochází k fázovým přechodům ani k žádným rozkladům před nebo po reakci.

6.9 **Vypočítejte** K_p (rovnovážnou konstantu vyjádřenou pomocí tlaků) při 8930 K a při 9005 K. 8.0pt

6.10 **Vypočítejte** $\Delta_r G^\circ$ reakce v kJ mol^{-1} při 8930 K a při 9005 K. (Pokud se vám nepodařilo spočítat K_p , použijte $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$.) 6.0pt

6.11 **Vypočítejte** $\Delta_r G^\circ$ (v kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (v kJ mol^{-1}) a $\Delta_r S^\circ$ (v $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) spalovací reakce při 298 K. (Pokud se vám nepodařilo spočítat K_p , použijte $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$.) 6.0pt

6.12 Rozhodněte, zda bude při dané teplotě a standardním tlaku 1 bar reakce probíhat samovolně a **označte** správné odpovědi. 8.0pt

6.13 **Vypočítejte** $\Delta_f H$ (v kJ mol^{-1}) a S° (v $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) látky $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ s využitím hodnot v následující tabulce. ($\Delta_f H$ = slučovací enthalpie, S° = standardní entropie) (Pokud se vám nepodařilo spočítat $\Delta_r H^\circ$ a $\Delta_r S^\circ$ spalování, použijte $\Delta_r H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$.) 6.0pt

	$\Delta_f H(298 \text{ K})$	$S^\circ(298 \text{ K})$
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36,40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0,23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	$0,00 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0,16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0,05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Nesmírná vesmírná termodynamika

6.1 (5.0 pt)

Uvedte výpočet:

6.2 (12.0 pt)

Uvedte výpočet:

6.3 (6.0 pt)

Uvedte výpočet:



6.4 (3.0 pt)

Uvedte výpočet:

6.5 (6.0 pt)

Uvedte výpočet:

6.6 (6.0 pt)

Uvedte výpočet:



6.7 (5.0 pt)

Uvedte výpočet:

6.8 (3.0 pt)

Uvedte výpočet:



6.9 (8.0 pt)

Uvedte výpočet:



6.10 (6.0 pt)

Uvedte výpočet:

6.11 (6.0 pt)

Uvedte výpočet:

**6.12** (8.0 pt)

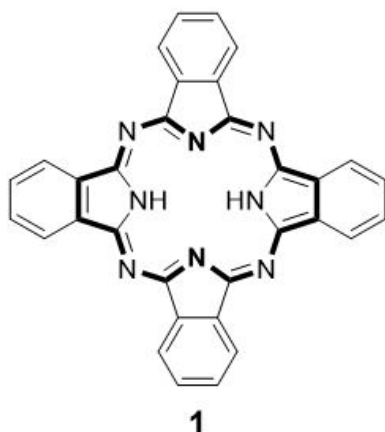
	Samovolná	Není samovolná
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Uveďte výpočet:



Ftalocyaniny

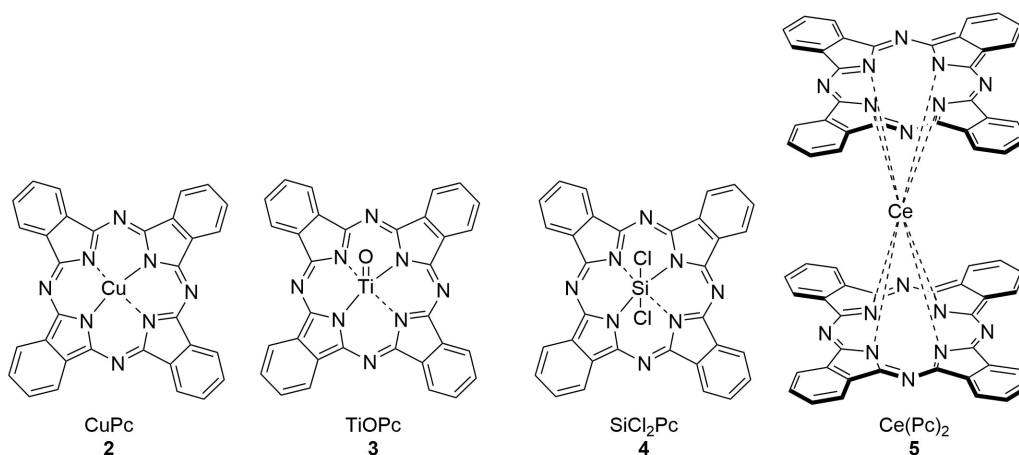


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Označení ftalocyanin (Pc) pochází z řeckého “naphtha” = olej ze skály a “kúanos” = temně modrý. Özer Bekaroğlu je považován za zakladatele chemie ftalocyaninů v Turecku.

Ftalocyanin (**1**, H_2Pc) je makrocyclická sloučenina s planární molekulou a vzorcem $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$.

7.1 Kolik π -elektronů je v tučně vyznačené části molekuly H_2Pc ve sloučenině **1** 4.0pt
uvedené výše?





Ftalocyaniny obsahující ionty kovů se označují metalo-ftalocyaniny (MPcs) a mohou mít různou geometrii, jak je uvedeno výše.

7.2 Do tabulky **doplňte** koordinační čísla centrálních iontů ve sloučeninách **2–5**. 8.0pt

7.3 Do tabulky **doplňte** oxidační čísla atomů kovů (Cu, Ti a Ce) ve sloučeninách **2, 3** a **5**. 6.0pt

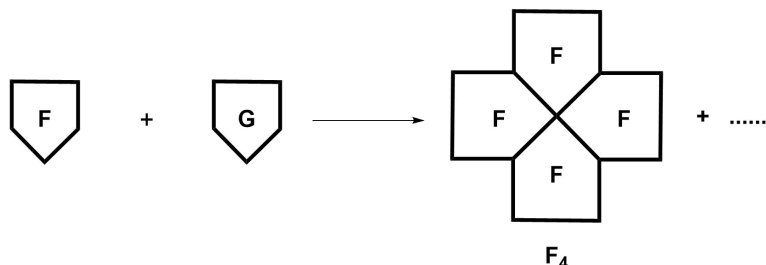
7.4 Do tabulky ke geometriím **přiřadte** látky **2–5**. 8.0pt

7.5 Do tabulky **doplňte** magnetické chování sloučenin **2–5**. 8.0pt
• Použijte písmeno "**p**" pro paramagnetikum a "**d**" pro diamagnetikum.

7.6 **Zapište** elektronovou konfiguraci základního stavu iontu křemíku (Si) ve sloučenině **4** a **uvedte** všechna kvantová čísla 2p elektronů tohoto základního stavu. 14.0pt

Volný ftalocyanin (**1**, H_2Pc) vzniká cyklotetramerizací ftalonitrilů. Asymmetrické ftalocyaniny s různými substituenty se připravují statistickou cyklizací dvou různých ftalonitrilů. Tato metoda není selektivní a vzniká směs všech možných izomerů.

7.7 **Nakreslete** možné produkty, které mohou vzniknout statistickou cyklizací z **F** a **G**. Pokud vznikají "stereoizomery", označte je *cis-* nebo *trans-*. 19.0pt
• **F** a **G** představují dva různé symetrické ftalonitrily.
• Jeden z produktů je **F₄** uvedený níže.
• Ostatní produkty nakreslete podobně jako **F₄**.



Ftalocyaniny se používají jako fotosenzitizéry pro fotodynamickou terapii (PDT) rakoviny díky jejich silné absorpci ve viditelné oblasti. PDT vyžaduje tři základní komponenty: **fotosenzitizér**, světlo a kyslík. Žádná z nich není samostatně toxická, ale pohromadě spustí fotochemickou reakci produkující cytotoxický singletový kyslík (1O_2), který zabíjí rakovinné buňky.

(multiplicita) 1O_2

- multiplicita stavu je definována jako $2S+1$



Q7-3

Czech (Czech Republic)

- Pro paralelní spiny ($\uparrow\uparrow$) je $S = 1$, pro antiparalelní spiny ($\uparrow\downarrow$) je $S = 0$.

7.8 **Nakreslete** diagram molekulových orbitalů (MO) pro energeticky nejnižší singletový stav dikyslíku ($^1\text{O}_2$) a **vypočítejte** řád vazby. 12.0pt

- V tomto stavu nejsou žádné nespárované elektrony!

7.9 Vlnová délka světla potřebného pro excitaci tripletového kyslíku do singletového stavu je 1270 nm. **Vypočítejte** energii tohoto přechodu v kJ/mol. 6.0pt



Ftalocyaniny

7.1 (4.0 pt)

Počet π -elektronů v H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Centrální ion	Ion mědi	Ion titanu	Ion křemíku	Ion ceru
Koordinace číslo				

7.3 (6.0 pt)

Kov ve sloučenině	2	3	5
Oxidační číslo			

7.4 (8.0 pt)

Geometrie	Sloučenina
oktaedrická	
čtvercově prizmatická	
čtvercově pyramidální	
čtvercově planární	

7.5 (8.0 pt)

Sloučenina	Magnetické chování
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Produkty:



7.8 (12.0 pt)

Diagram MO:

Řád vazby:

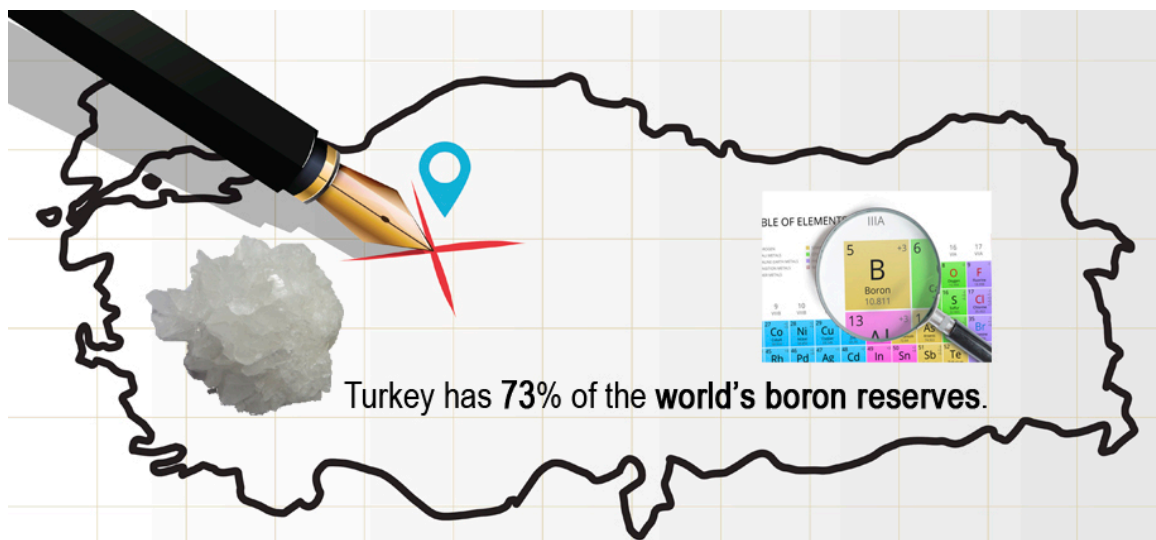
7.9 (6.0 pt)

Uvedte výpočet:

Energie = kJ/mol



Skladiště vodíku z tureckého boru



Tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4) a adukt amoniaku s boranem (BNH_6) jsou nejstudovanější materiály pro skladování vodíku. Tato úloha se věnuje využití sloučenin boru k tomuto účelu.

Minerál borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) v Turecku vyrábí ETI Mining Company. Při Bayerově procesu se NaBH_4 vyrábí redukcí bezvodého boraxu kovovým sodíkem pod vysokým tlakem vodíku v přítomnosti oxidu křemičitého (siliky) při 700°C . Při tomto procesu se všechny vodík ukládá do NaBH_4 . Naproti tomu adukt amoniaku s boranem (BNH_6) se syntetizuje reakcí NaBH_4 a síranu amonného v suchém tetrahydrofuranu (THF) při 40°C (**Nápověda:** syntéza BNH_6 musí být provedena v digestoři protože jako jeden z vedlejších produktů vzniká hořlavý plyn.) Zatímco NaBH_4 je iontová látka, sloučenina amoniaku s boranem je adukt Lewisovy kyseliny a báze.

8.1 **Napište** vyčíslenou rovnici syntézy NaBH_4 z bezvodého boraxu. 3.0pt

8.2 **Napište** vyčíslenou rovnici syntézy aduktu amoniaku a boranu z NaBH_4 . 3.0pt

8.3 **Nakreslete** prostorové vzorce iontu BH_4^- a molekuly BNH_6 . 4.0pt

8.4 **Vypočítejte** obsah vodíku v NaBH_4 a BNH_6 v hmotnostních procentech (hm. %). 4.0pt

Vodík uložený v obou sloučeninách může být uvolněn hydrolýzou v přítomnosti vhodného katalyzátoru při laboratorní teplotě. Hydrolýzou 1 molu NaBH_4 resp. BNH_6 vznikají 4 resp. 3 moly H_2 spolu s metaboritanovým aniontem obsahujícím vazby B–O.



8.5 **Napište** vyčíslené rovnice hydrolýzy NaBH_4 a BNH_6 .

4.0pt

Nejběžnějším oxidem boru je oxid boritý (B_2O_3), od něj se odvozují vyšší boritany obsahující vazby B–O, jako např. cyklický $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$. Protože je B_2O_3 kyselý, reaguje ochotně s vodou za vzniku kyseliny borité (H_3BO_3). Naproti tomu reakcí B_2O_3 s amoniakem při vysokém tlaku a teplotě vzniká "dvourozměrný" nitrid boritý, který je tvořen vrstvami grafitového typu, v nichž se střídají atomy B a N.

8.6 **Napište** vyčíslené rovnice syntézy kyseliny borité a nitridu boritého.

4.0pt

8.7 **Nakreslete** strukturní vzorce iontu $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, kyseliny borité a jedné dvourozměrné vrstvy nitridu boritého. **Nápověda:** ve struktuře nitridu boritého zakreslete alespoň 10 atomů B. 6.0pt

Další důležitou skupinou jsou sloučeniny boru s vodíkem – borany. Nejjednodušším stabilním boranem je diboran (B_2H_6) a jeho pyrolýzou lze připravit mnoho vyšších boranů. Diboran se připravuje metatezí halogenidu boritého a zdroje hydridového vodíku.

8.8 **Napište** vyčíslenou rovnici syntézy diboranu z BF_3 a LiBH_4 . **Nápověda:** oba produkty jsou sloučeninami boru. 3.0pt

8.9 **Nakreslete** prostorový vzorec molekuly diboranu. **Nápověda:** v molekule není vazba B–B. 2.0pt

BH_3 (boran) je nestabilní a reaktivní molekula. Proto ho není za běžných podmínek možné izolovat jako BH_3 . Je ho ale možné stabilizovat reakcí s oxidem uhelnatým, kdy vzniká adukt BH_3CO . Vznik BH_3CO dokládá existenci molekuly monoboranu.

8.10 **Nakreslete** strukturní elektronový vzorec molekuly BH_3CO včetně formálních nábojů. 3.0pt

8.11 **Zaškrtněte**, které z tvrzení v odpovědním archu platí pro vazbu C–O po vzniku vazby mezi BH_3 a CO. 2.0pt

Borazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) je izostrukturní s benzenem. V jeho cyklické molekule se střídají jednoduché a dvojné vazby na jednotkách B–N, na kterých jsou navázány atomy vodíku. Borazin se připravuje dvoustupňovým postupem. Nejprve se připraví symetricky trisubstituovaný chlorderivát borazinu ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) reakcí chloridu amonného a chloridu boritého a následně se $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ redukuje pomocí LiBH_4 v THF.

8.12 **Napište** vyčíslené rovnice dvoustupňové syntézy borazinu vycházející z chloridu amonného v THF (tetrahydrofuran). **Nápověda:** THF stabilizuje jeden z produktů tvorbou aduktu Lewisovy kyseliny a báze. 4.0pt



- 8.13** Nakreslete strukturní vzorec borazinu a jeho symetricky trisubstituovaného chlorderivátu. 4.0pt

Katalyzátory urychlují chemické reakce otevřením jiné reakční cesty. Katalytická aktivita se obvykle vyjadřuje jako počet reakčních obrátů (angl. turnover frequency, TOF), který získáme vydělením látkového množství produktu látkovým množstvím aktivního katalyzátoru a časem ($\text{TOF} = \text{látkové množství produktu} / (\text{látkové množství katalyzátoru} \times \text{čas})$). Hydrolýza BNH_6 byla provedena v 10.0 mL vody s využitím 100.0 mM BNH_6 a 5.0 mg katalyzátoru CuPt/C (nanočástice ze slitiny CuPt na aktivním uhlí s obsahem 8.2 hmotnostních % Pt). 67.25 mL vodíku se uvolnilo během 5 minut.

- 8.14** Předpokládejte, že katalytická reakce probíhá za standardních podmínek (1 atm a 273.15 K). Z množství uvolněného vodíku vypočítejte TOF (min^{-1}) katalyzátoru CuPt/C pro hydrolýzu BNH_6 vztažený pouze na atomy Pt. 4.0pt

Analýzou krystalu nanočástice slitiny Cu_xPt_y (dolní indexy vyjadřují molární složení slitiny) bylo zjištěno, že plošně centrovaná krychlová (fcc) elementární buňka je tvořena atomy Pt, kde atomy Pt ve středech stěn jsou nahrazeny atomy mědi, čímž vznikne substituční slitina Cu_xPt_y . S využitím těchto informací odpovězte na následující otázky.

- 8.15** Určete složení slitiny, tj. hodnoty x a y ve vzorci Cu_xPt_y . 2.0pt

- 8.16** Nakreslete výše popsanou elementární buňku slitiny Cu_xPt_y s vyznačením poloh atomů. 2.0pt

- 8.17** Jiná slitina má složení Cu_2Pt_1 . Předpokládejte, že tato slitina má také plošně centrovanou krychlovou (fcc) elementární buňku s délkou hrany 380 pm, ale atomy Cu a Pt obsazují polohy náhodně. Vypočítejte hustotu této slitiny v g/cm^3 . 4.0pt



Skladiště vodíku z tureckého boru

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Kyselina boritá	Nitrid boritý



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**8.11** (2.0 pt)

- ☐ Prodlouží se díky π -zpětné donaci od BH_3 k CO.
- ☐ Prodlouží se, protože CO poskytuje π -vazebné elektrony molekule BH_3 .
- ☐ Žádná nebo malá změna délky, protože CO poskytuje svoje převážně nevazebné elektrony molekule BH_3 .
- ☐ Zkrátí se, protože CO poskytuje π^* anti-vazebné elektrony molekule BH_3 .

8.12 (4.0 pt)**8.13** (4.0 pt)**8.14** (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6

Czech (Czech Republic)





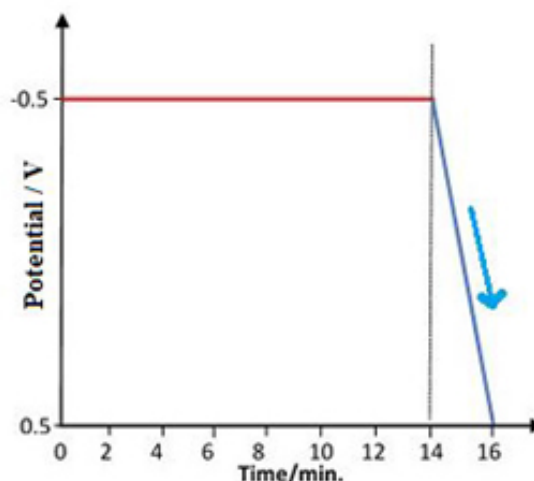
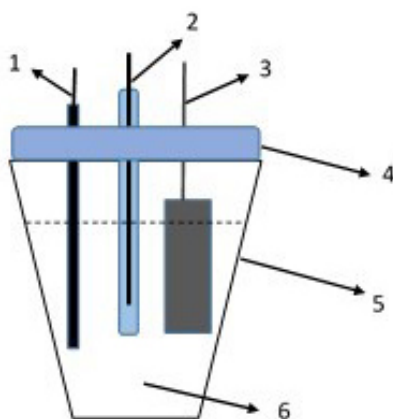
Těžké kovy rozpuštěné a vypuštěné

Následující kroky byly provedeny při teplotě 298 K pro kvantitativní stanovení iontů těžkých kovů v odpadní vodě továrny.

Krok 1) Vzorky o objemu 10 mL byly odebrány z pěti různých míst nádrže na odpadní vodu a smíchány ve 100mL kádince pomocí magnetické míchačky po dobu 5 minut.

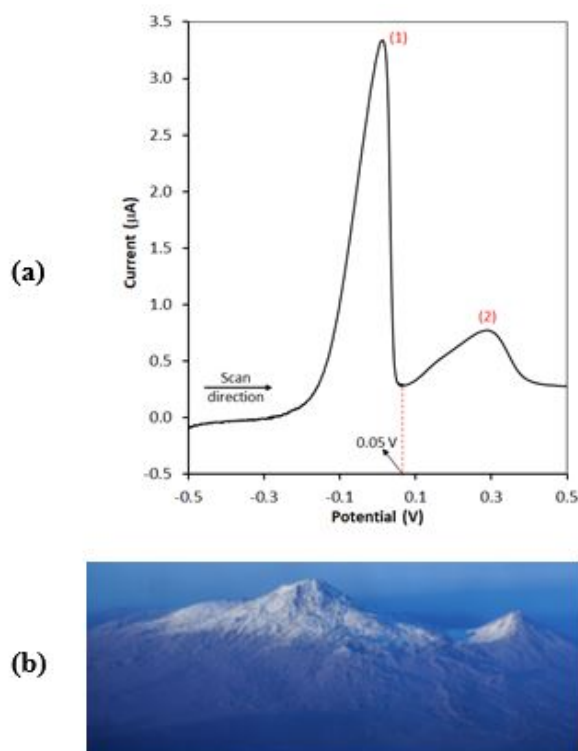
Krok 2) Ke vzorku o objemu 10 mL bylo za míchání přidáno 142 mg of Na_2SO_4 a ten byl následně převeden do tříelektrodové cely nakreslené na Obrázku 1a. V této elektrochemické cele byl použit platinový drátek jak pracovní elektroda, referenční Ag/AgCl (3 M KCl) elektroda a platinová folie jako pomocná elektroda.

Krok 3) Tyto elektrody byly připojeny k potenciostatu a konstantní potenciál -0.50 V proti Ag/AgCl byl udržován po dobu 14 minut, viz Obrázek 1b (vodorovná část). Předpokládá se, že těchto 14 minut stačí k proběhnutí všech očekávaných elektrochemických reakcí.



Obrázek 1. a) Znáznornění elektrochemické cely; 1) pracovní elektroda (Pt drátek), 2) referenční elektroda (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) pomocná elektroda (Pt fólie), 4) víko cely, 5) elektrochemická cely, 6) 10 mL vzorku. **b)** Potenciál pracovní elektrody jako funkce času. Osa y: potenciál/V proti Ag/AgCl, osa x: čas/min.

Krok 4) Elektrody byly opláchnuty destilovanou vodou a umístěny do další elektrochemické cely obsahující 10 mL 0.1M H_2SO_4 . Potenciál byl skenován mezi -0.50 a $+0.50$ V, viz Obrázek 1b (klesající část po dobu dvou minut). Závislost proudu na potenciálu v tomto kroku je uvedena na Obrázku 2a, který připomíná krásný výhled na horu Ararat (Ağrı Dağı), nejvyšší bod Turecka (Obrázek 2b).

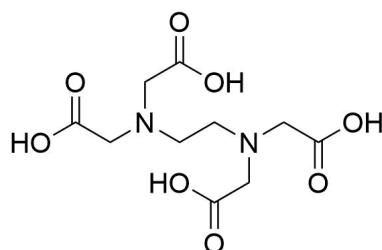


Obrázek 2. a) Proud jako funkce potenciálu pracovní elektrody v 0.1M H_2SO_4 poté, co byl udržován konstantní potenciál -0.50 V v 10 mL vzorku odpadní vody (Obrázek 1b, vodorovná část grafu). Osa y: proud/ μA , osa x: potenciál/V proti Ag/AgCl, **b)** Vrcholy Velkého a Malého Aratatu.

Krok 5) Bylo odebráno dalších 10 mL vzorku připraveného v *kroku 1* a byl zopakován postup popsany v *krocích 2* a *3*. Elektrody byly opláchnuty a umístěny do 10 mL 0.1M H_2SO_4 . Následně byl udržován potenciál $+0.05\text{ V}$ po dobu 14 minut. Předpokládáme, že tato doba je dostatečná pro uskutečnění všech očekávaných elektrochemických reakcí.

Krok 6) Po provedení *kroku 5* byl roztok z elektrochemické cely odpařen v peci při $150\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku bílé pevné látky.

Krok 7) Pevná látka z *kroku 6* byla rozpuštěna v 5 mL roztoku ethylendiamintetraoctové kyseliny (EDTA, H_4Y) (Obrázek 3). Víme, že 1 mL roztoku EDTA je ekvivalentní 3.85 mg/mL BaCO_3 . Následně bylo pH roztoku upraveno na 10.0. Přebytek EDTA byl titrován standardním 0.0010M roztokem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, jehož spotřeba činila 95.60 mL.



Obrázek 3. Chemická struktura EDTA (H_4Y).



- Rovnovážná koncentrace $[H_2S]$ ve vodném roztoku nasyceném H_2S činí 0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reakce	E° / V (při 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 Které z následujících tvrzení odpovídá píku 1 a píku 2 z Obrázku 2a? **Zaškrtněte** 5.0pt
správnou odpověď v odpovědním archu.

9.2 Který z následujících dějů lze očekávat, jestliže bude použit potenciál -1.2 V místo -0.5 V v prvním kroku (vodorovná část v Obrázku 1b)? **Zaškrtněte** 5.0pt
správnou odpověď v odpovědním archu.

9.3 **Vypočítejte** rychlost skenu potenciálu z dat uvedených v Obrázku 2a v mV/s při 298 K. 8.0pt

Potenciál 0.437 V byl naměřen pro následující článek.

Pt, H_2 (0.92 bar) | HCl ($1.50 \times 10^{-2} M$), $AgCl$ (nasycený) | Ag

9.4 **Vypočítejte** standardní elektrodový potenciál (V) pro poločlánek $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ at 298 K. 16.0pt
Poznámka: Uvedte celý postup výpočtu.

9.5 Které z následujících tvrzení odpovídá hlavnímu důvodu *kroku 5* v této analýze? **Zaškrtněte** 5.0pt
správnou odpověď v odpovědním archu.

9.6 **Napište** celkové iontové rovnice pro komplexaci a zpětnou titraci v *kroku 7* do odpovědního archu. 6.0pt

9.7 **Vypočítejte** koncentraci Ni^{2+} v mg/L v odpadní vodě. 25.0pt
Poznámka: Uvedte celý postup výpočtu.



Q9-4

Czech (Czech Republic)

- 9.8** **Vypočítejte** minimální hodnotu pH, kdy se začnou srážet Ni^{2+} ionty z roztoku získaného v *kroku 5* po nasycení H_2S . Pokud jste nevyřešili otázku **9.7**, použijte koncentraci Ni^{2+} 20 mg/L. 30.0pt
Poznámka: Uveďte celý postup výpočtu.



Těžké kovy rozpuštěné a vypuštěné

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Pík 1: elektrochemická redukce Ni / Pík 2: elektrochemická redukce Cu
- ☐ Pík 1: elektrochemická redukce Cu / Pík 2: elektrochemická redukce Ni
- ☐ Pík 1: elektrochemická redukce Ni / Pík 2: elektrochemická oxidace Cu
- ☐ Pík 1: elektrochemická oxidace Ni / Pík 2: elektrochemická oxidace Cu
- ☐ Pík 1: elektrochemická oxidace Cu / Pík 2: elektrochemická oxidace Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ Žádný vývoj plynu
- ☐ Vývoj NO_2
- ☐ Vývoj dusíku
- ☐ Vývoj kyslíku
- ☐ Vývoj vodíku

9.3 (8.0 pt)

Uveďte výpočet:

Rychlost skenování = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Uvedte výpočet:

Standardní elektrodový potenciál = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modifikace Pt drátku filmem z Ni-Cu slitiny
- ☐ Modifikace Pt drátku Ni filmem
- ☐ Electrochemické rozpouštění Cu a Ni z Cu-Ni modifikovaného Pt drátku do roztoku
- ☐ Electrochemické rozpouštění Cu z Cu-Ni modifikovaného Pt drátku do roztoku
- ☐ Electrochemické rozpouštění Ni z Cu-Ni modifikovaného Pt drátku do roztoku

9.6 (6.0 pt)

Komplexace:

Zpětná titrace:



9.7 (25.0 pt)

Uvedte výpočet:

Concentrace Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Uvedte výpočet:

Minimální hodnota pH: