



Všeobecné pokyny



Píšte len perom. Vaša kalkulačka nemá byť programovateľná.

Okrem všeobecných pokynov, toto zadanie teoretickej časti obsahuje **veľa strán**.

Teoretická časť obsahuje **9 úloh**.

Na riešenie máte **5 riadnych hodín**.

Začnite až na pokyn **ŠTART**.

Všetky výsledky musia byť napísané do príslušných rámcov perom vo vyznačených častiach na **odpovedových hárkoch**. Ak potrebujete pomocný papier, použite zadné strany listov zadania. Nezabudnite, že odpovede napísané mimo odpovedových rámcov nebudú hodnotené.

Ak je to vyžadované, zapíšte príslušné výpočty do príslušných rámcov. Plný počet bodov za správne odpovede bude pridelený, len ak je výpočet zapísaný v príslušnom rámcu.

Dozor oznámi **30 minút** vopred, že bude koniec.

Keď dozor vydá povel **STOP**, **musíte okamžite skončiť**. Nedodržanie tohto pravidla bude viesť k diskvalifikácii.

Oficiálna verzia v angličtine je dostupná na požiadanie.

Bez povolenia nesmiete opustiť svoje pracovné miesto. Ak potrebujete akúkoľvek pomoc (pokazená kalkulačka, návšteva toalety atď.), zdvihnite ruku a počkajte, kým k Vám nepríde dozor.

Veľa šťastia!



Úlohy a bodovanie

Úloha č.	Názov	Body	% z celkového skóre
1	Dve turecké krásy: vanská a angorská mačka	24	8
2	Príbeh reaktívneho intermediátu	77	10
3	(±)-Koerulescín	51	8
4	Symetria je dôležitá!	66	10
5	Beta-Karotén ako 1D a 2D potenciálová jama	100	14
6	Termodynamika na medzihviezdnej ceste	80	12
7	Ftalokyaníny	85	12
8	Zlúčeniny bóru a skladovanie vodíka	58	14
9	Stanovenie iónov ťažkých kovov	100	12
	SPOLU	641	100



Autori

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*



Fyzikálne konštanty a vzťahy

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 vo vákuu	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konštanta	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faradayova konštanta	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Hmotnosť elektrónu	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Štandardný tlak	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosférický tlak	$p_{atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Nula Celziovej stupnice	$273,15 \text{ K}$
1 pikometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elementárny náboj	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Stavová rovnica ideálneho plynu	$pV = nRT$



Fyzikálne konštanty a vzťahy

Entalpia	$H = U + pV$
Gibbsova energia	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Zmena entropie	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, kde q_{rev} je teplo vymenené počas vratného deja
Zmena entropie	$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ (pre izotermický dej ideálneho plynu)
Nernstova rovnica	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energia fotónu	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrované rýchlostné rovnice	
Nultý poriadok	$[A] = [A]_0 - kt$
Prvý poriadok	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Druhý poriadok	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrheniova rovnica	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Rovnica lineárnej kalibračnej čiary	$y = mx + n$
Lambertov-Beerov zákon	$A = \varepsilon lc$



Periodická tabuľka prvkov

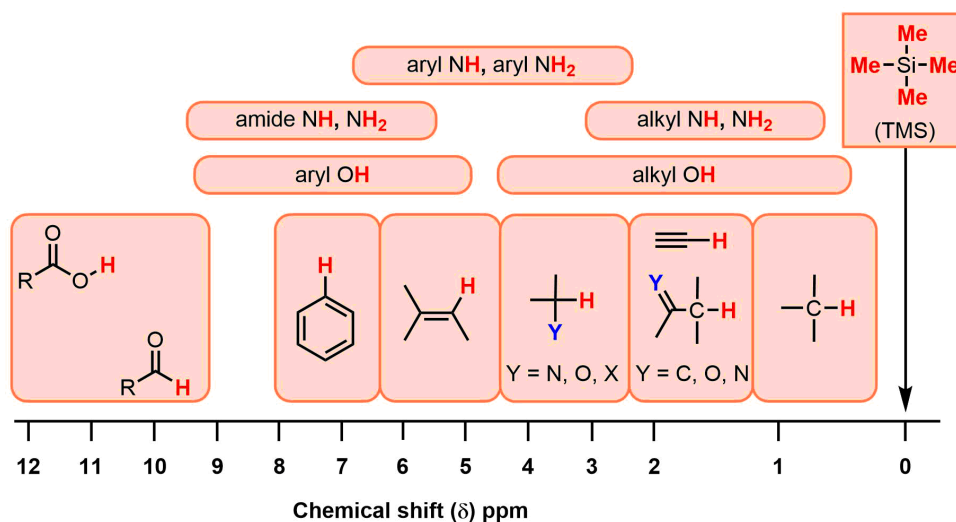
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		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 -

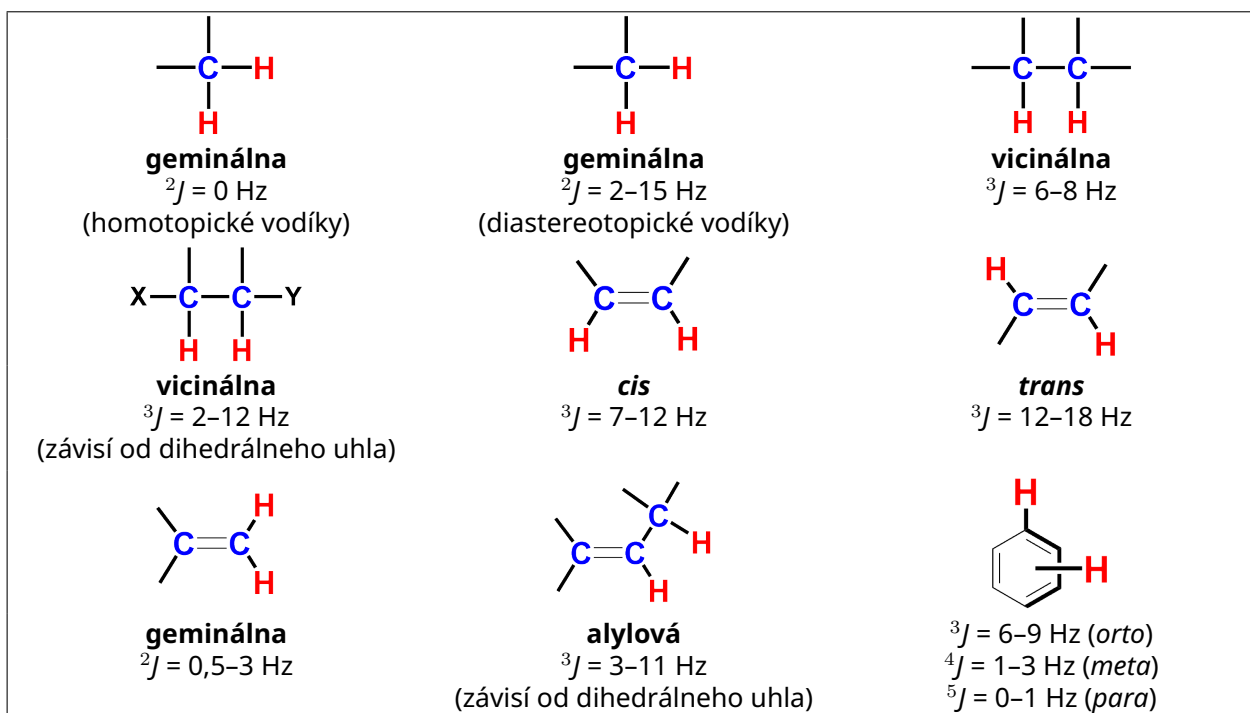


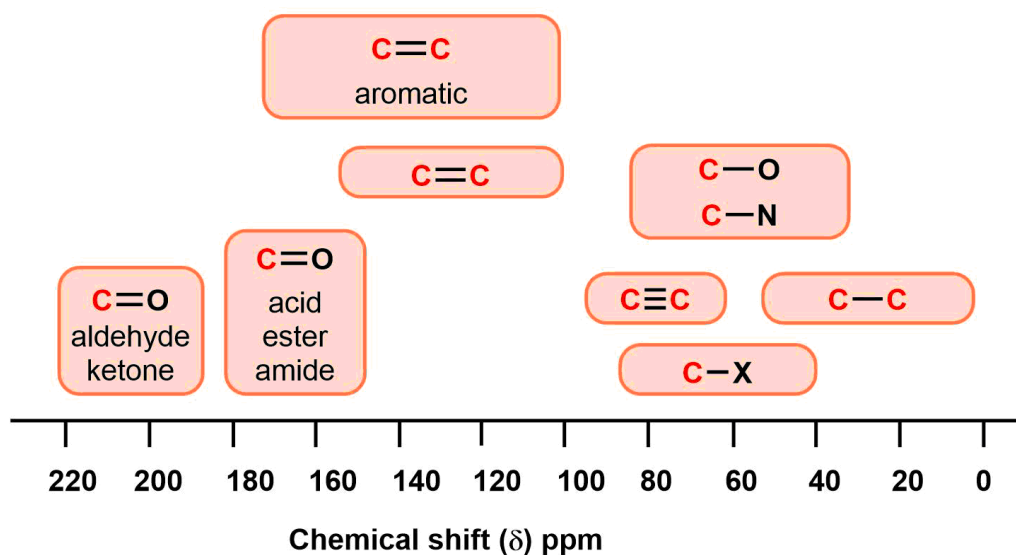
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

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



Typické interakčné konštanty







Tabuľka absorpčných pásov IČ spektier

Funkčná skupina	Druh vibrácie	Oblasť vlnočtu absorpcie (cm^{-1})	Intenzita
Alkohol			
O-H	(stretch, H-väzba)	3600–3200	silný, široký
	(stretch, voľný)	3700–3500	silný, úzky
C-O	(stretch)	1150–1050	silný
Alkán			
C-H	stretch	3000–2850	silný
	bending	1480–1350	premenlivý
Alkén			
=C-H	stretch	3100–3010	stredný
	bending	1000–675	silný
C=C	stretch	1680–1620	premenlivý
Halogénalkány			
C-F	stretch	1400–1000	silný
C-Cl	stretch	800–600	silný
C-Br	stretch	600–500	silný
C-I	stretch	500	silný
Alkín			
C-H	stretch	3300	silný, úzky
$\text{C}\equiv\text{C}$	stretch	2260–2100	premenlivý, absen- tuje v symetrických alkínoch



Tabuľka absorpčných pásov IČ spektier

Amín			
N-H	stretch	3500-3300	stredný (primárne amíny majú dva pásy; sekundárne amíny majú jeden pás, často veľmi slabý)
C-N	stretch	1360-1080	stredný až slabý
N-H	bending	1600	stredný
Arén			
C-H	stretch	3100-3000	stredný
C=C	stretch	1600-1400	stredný až slabý, viacero pásov
Karbonyl			
C=O	stretch	1820-1670	silný
Kyselina			
C=O	stretch	1725-1700	silný
O-H	stretch	3300-2500	silný, veľmi široký
C-O	stretch	1320-1210	silný
Aldehyd			
C=O	stretch	1740-1720	silný
C-H	stretch	2850-2820 a 2750-2720	stredný, dva pásy
Amid			
C=O	stretch	1690-1640	silný
N-H	stretch	3500-3100	nesubstituované majú dva pásy
	bending	1640-1550	

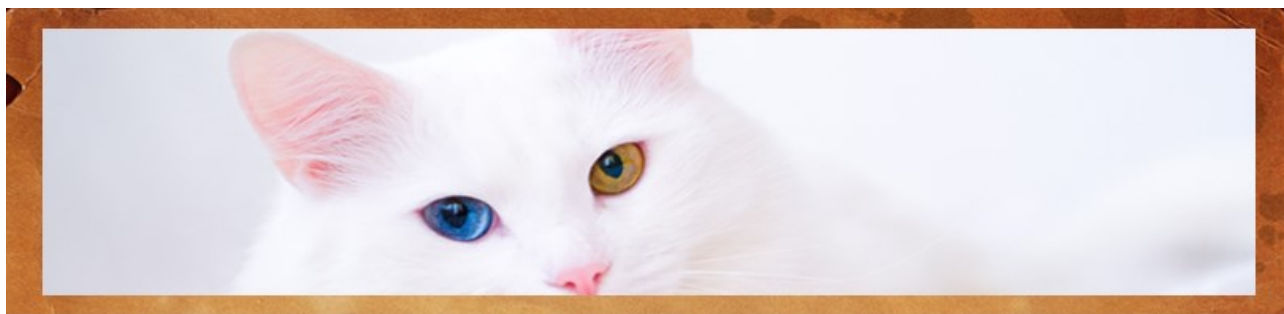


Tabuľka absorpčných pásov IČ spektier

Anhydrid			
C=O	stretch	1830-1800 a 1775-1740	dva pásy
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	silný
C-O	stretch	1300-1000	dva alebo viacero pásov
Ketón			
acyklický	stretch	1725-1705	silný
cyklický	stretch	3-článkový - 1850	silný
	stretch	4-článkový - 1780	silný
	stretch	5-článkový - 1745	silný
	stretch	6-článkový - 1715	silný
	stretch	7-článkový - 1705	silný
α, β -nenasýtený	stretch	1685-1665	silný
konjugácia posúva pásy k nižším vlnočtom			
arylketón	stretch	1700-1680	silný
Éter			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	silný
Nitril			
$C\equiv N$	stretch	2260-2210	stredný
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 a 1385-1345	silný, dva pásy



Dve turecké krásky: vanská a angorská mačka



Najkrajšia z mačiek, turecká vanská mačka je čistokrvné plemeno, ktoré žije len v oblasti jazera Van. Ďalšie endemické plemeno mačky je angorská mačka. Ich charakteristickým znakom sú dve rôzne farby očí.

Van cat



Ankara cat

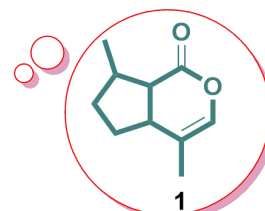
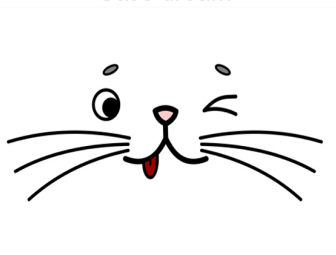
*Nepeta cataria* (catnip)

Rovnako ako ľudia, aj mačky môžu byť niekedy v strese a nahnevané. Kým ľudia sa cítia spokojní vďaka melatonínu, pocit stresu sa dá u mačiek znížiť účinkom prírodných látok, ktoré navodia pocit spokojnosti. Nepetalaktón je organická zlúčenina izolovaná z rastliny kocúrnik obyčajný (*Nepeta cataria*), ktorý pôsobí na mačky ako atraktant. Nepetalaktón je desať-uhlíková bicyklická monoterpenoidná zlúčenina odvodená od izoprénu s dvoma kondenzovanými kruhmi: cyklopentánom a hexanolaktómom.

Cat eating catnip in the garden



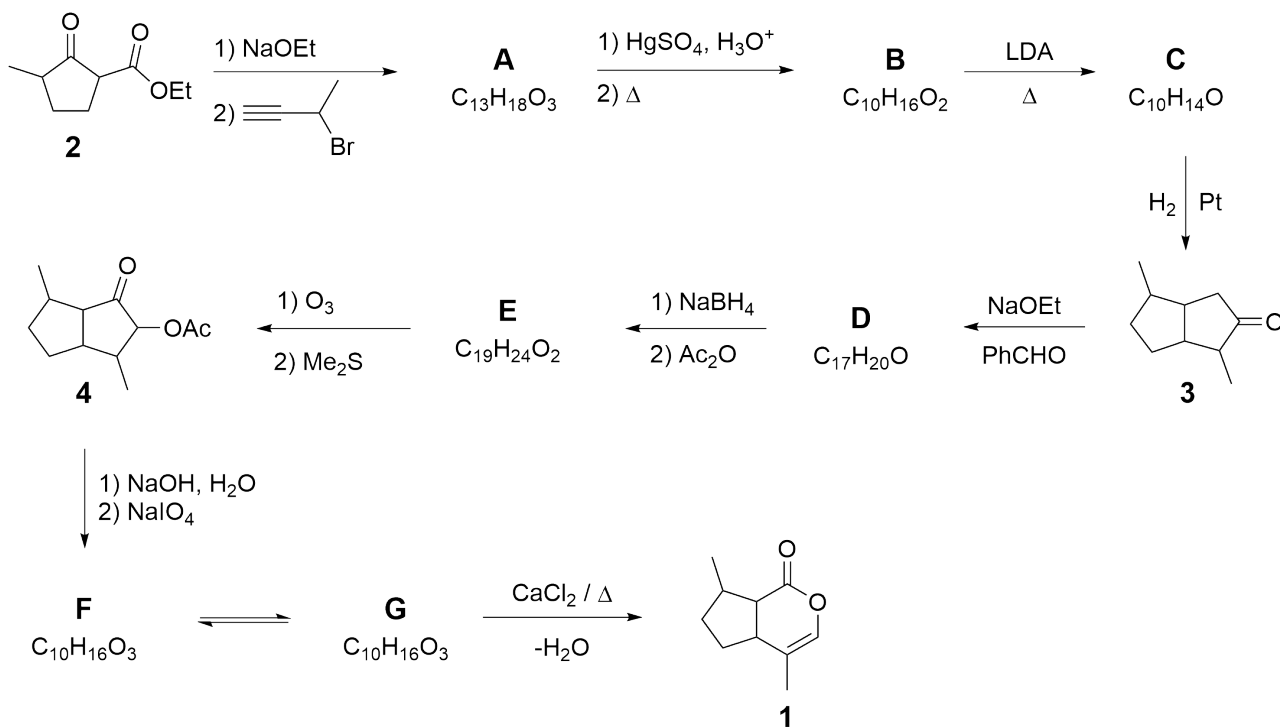
Cat's dream



Nepetalactone



Totálna syntéza nepetalaktónu



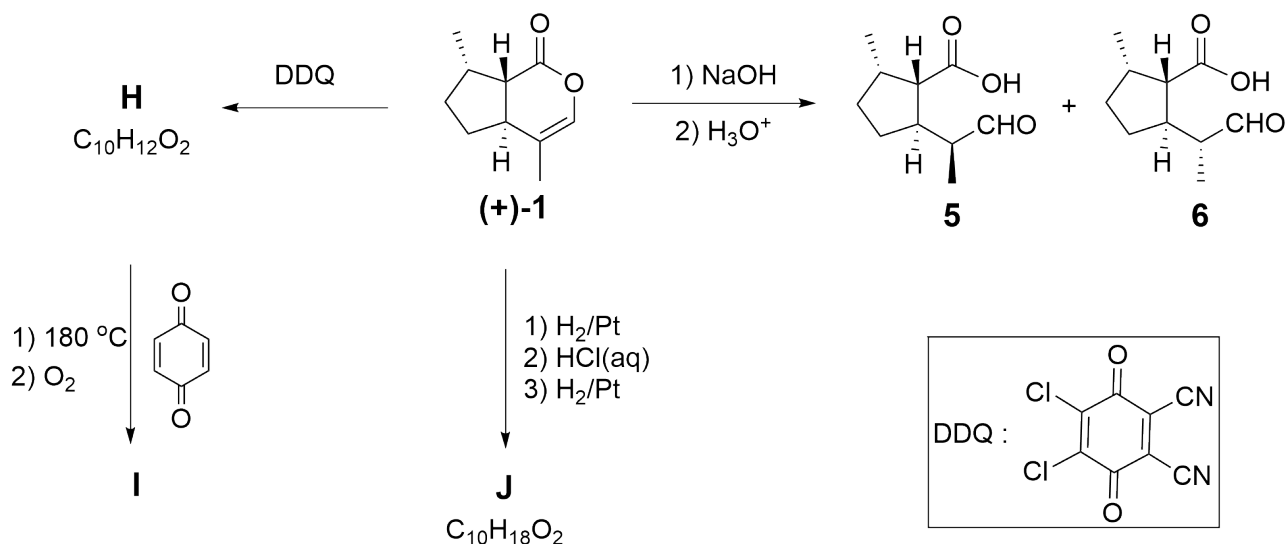
1.1 Vyššie uvedená schéma opisuje úplnú syntézu nepetalaktónu. **Nakreslite** 14.0pt
štruktúrne vzorce **A–G** bez vyznačenia stereochemie.

Poznámky:

- Zlúčenina **A** má v IČ spektre ostrý intenzívny pás pri 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B** a **F** sú monocyklické, kým **C**, **D**, **E** a **G** sú bicyklické zlúčeniny.
- **F** má v 1H -NMR spektre dublet pri $\sim 9,8\text{ ppm}$.



Reakcie nepetalaktónu



Vyššie uvedená schéma zahŕňa niekoľko reakcií jedného z enantiomérických čistých izomérov nepetalaktónu **1**. Tri z reakčných produktov (**5**, **6** a **J**) sa používajú ako repelenty hmyzu.

- 1.2** Ktorá(é) z nasledujúcich možností platí pre vzťah medzi **5** a **6**? Začiarknite políčko pri správnej(ych) odpovedi(ach). 4.0pt

Reakciou **1** s DDQ sa získa vysoko konjugovaná zlúčenina **H**. Ďalšou termickou reakciou zlúčeniny **H** s *para*-chinónom sa získa zlúčenina **I** s mólovou hmotnosťou 226,28 g/mol.

- 1.3** Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **H**, **I** a **J** s vyznačením stereochemie. 6.0pt

Poznámky:

- Počas tvorby zlúčeniny **I** prebieha sekvencia pericyklických reakcií a oxidačná reakcia (v dôsledku prítomnosti kyslíka) a počas reakcie sa tvoria dobre známe plyny.
- J** má v IČ spektre veľmi široký intenzívny pás od 3300 do 2500 cm^{-1} .



Dve turecké krásky: vanská a angorská mačka

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Slovak (Slovakia)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ enantioméry
- ☐ diastereoméry
- ☐ identické
- ☐ stereoizoméry

1.3 (6.0 pt)

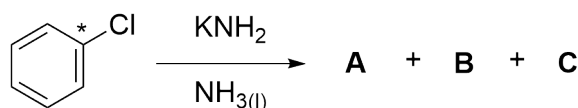
H	I
J	



Príbeh reaktívneho intermediátu

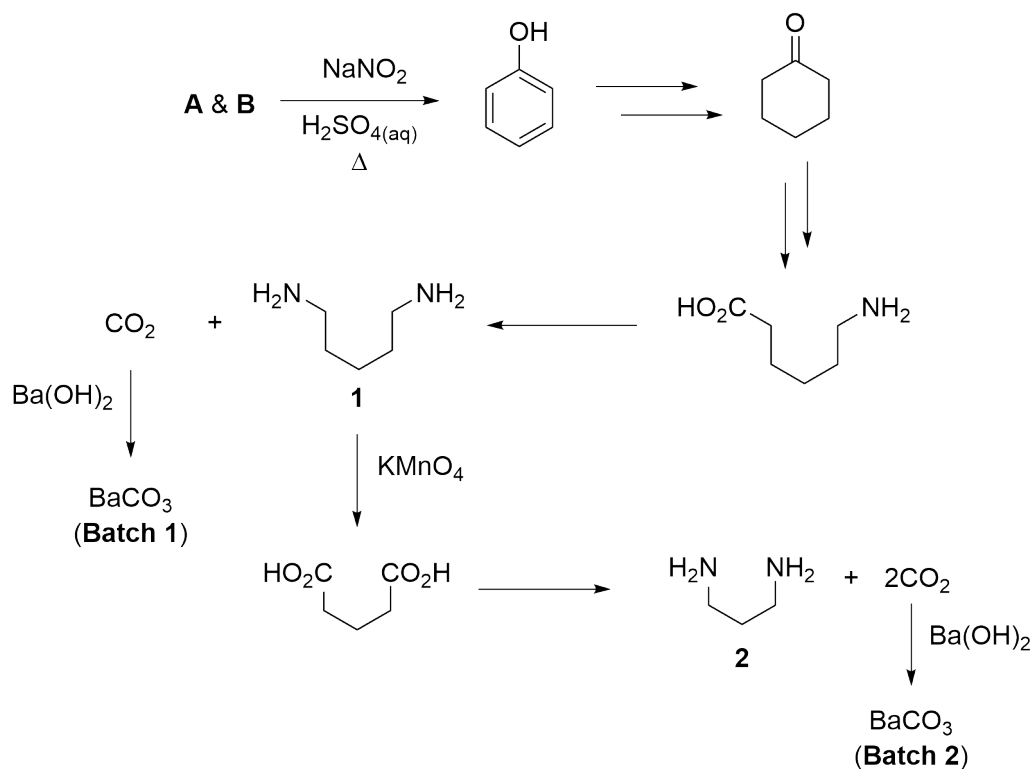
Aríny predstavujú osobitnú triedu reaktívnych intermediátov. Prvý experimentálny dôkaz štruktúry arínu (dehydrobenzénu) priniesol elegantnými experimentami s izotopovým značením v roku 1953 John D. Roberts a spolupracovníci.

V jednom takom experimente sa chlórbenzén, ktorého uhlík v polohe 1 bol označený rádioaktívnym ^{14}C , nechal reagovať s KNH_2 v kvapalnom NH_3 . Vznikli takmer rovnaké množstvá izotopových izomérov **A** a **B** spolu s anorganickou soľou **C**. Táto reakcia prebieha cez arínový intermediát **D**.



2.1 Nakreslite štruktúrne vzorce **A**, **B** a **D** a napíšte vzorec **C**. Vyznačte v nich polohu alebo polohy ^{14}C -atómu(ov) uhlíka hviezdičkou (*), ak ho obsahujú. 7.0pt

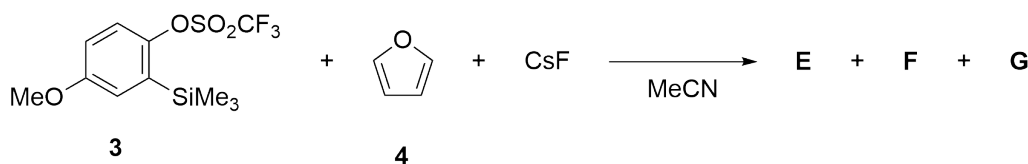
Analýza ^{14}C -značeného produktu(ov) sa urobila degradačnými experimentmi (na štruktúrach nie sú vyznačené ^{14}C -značené uhlíky). Skúmala sa rádioaktivita medziproduktov a konečných produktov.





- 2.2** **Začiarknite** políčka v odpovedovom hárku pre tie medziprodukty a produkty, ktoré budú vykazovať rádioaktivitu. 9.0pt

Kobayashi a spolupracovníci vyvinuli fluoridmi indukovaný protokol generovania arínov. Pri použití tejto metódy reaguje benzénový derivát **3** s furánom (**4**) v prítomnosti CsF, čo vedie k tvorbe **E**, **F** a **G**.



- Elementová analýza **E** ukázala nasledujúci obsah atómov: 75,8% uhlíka, 5,8% vodíka a 18,4% kyslíka.
- **E** neobsahuje protón zameniteľný s D₂O v jeho ¹H-NMR spektre.
- **F** je iónová zlúčenina.

- 2.3** **Nakreslite** štruktúrne vzorce **E**, **F** a **G** (bez vyznačenia stereochemie). 8.0pt

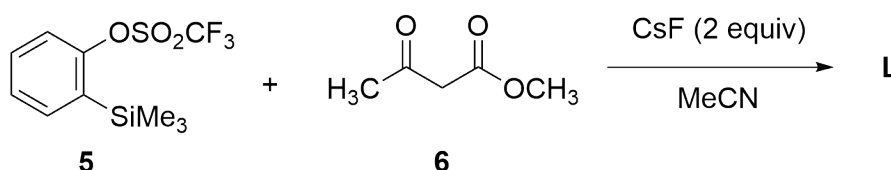
V neprítomnosti nukleofilného alebo zachytávacieho činidla môžu byť aríny za vhodných podmienok podrobené [2 + 2]-cyklodimerizačným alebo [2 + 2 + 2]-cyklotrimerizačným reakciám. Derivát arínu, ktorý sa získa pôsobením jedného ekvivalentu CsF v MeCN na zlúčeninu **3**, môže v podstate poskytnúť až štyri rôzne produkty dimerizácie a trimerizácie (**H–K**).

- **H** má dve roviny symetrie.
- **I** má 21 signálov v jeho ¹³C-NMR spektre.
- **I** aj **J** vykazujú v hmotnostnom spektre hodnotu *m/z* 318,1.

- 2.4** **Nakreslite** štruktúrne vzorce **H–K**. 16pt

Keď zlúčenina **5** reaguje s β-ketoesterom **6** v prítomnosti 2 ekvivalentov CsF pri 80 °C, ako hlavný produkt sa získa zlúčenina **L**. Zlúčenina **L** má tieto ¹H-NMR a ¹³C-NMR spektrá namerané v CDCl₃:

- 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.
- ¹³C-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.



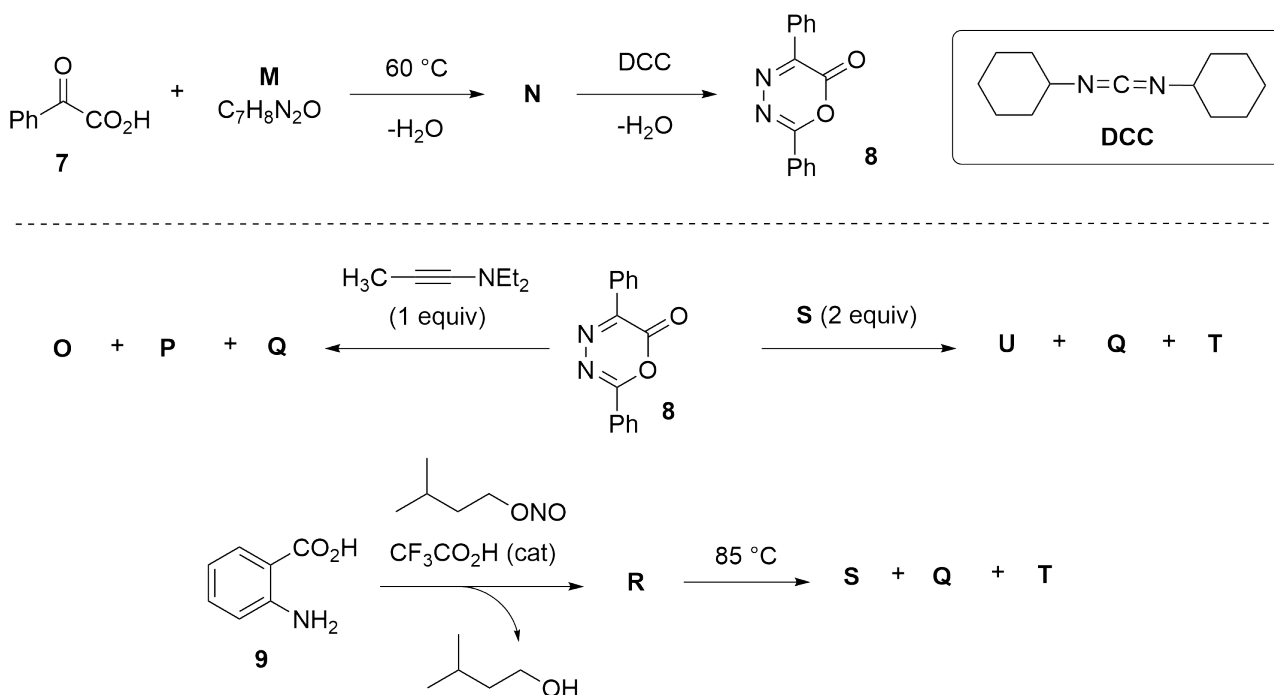
- 2.5** **Nakreslite** štruktúrny vzorec **L**. 5.0pt



- 2.6** Ktoré z tvrdení v odpovedovom hárku v reakcii uvedenej v otázke **2.5** opisujú funkciu CsF? 4.0pt
- pK_a hodnoty pre HF a β -ketoester **6** v dimetylsulfoxide (DMSO) sú približne 15 a 14.

Diazapyrónový derivát **8** je užitočný reaktant pri výstavbe rôznych cyklických skeletov. Jeho príprava z kyseliny fenylglyoxylovej (**7**) a jej použitie v dvoch rôznych reakciách sú uvedené v schéme nižšie.

- **Q** a **T** sú za štandardných podmienok plyny.
- **O** a **P** sú konštitučné izoméry.
- **Q** nemá žiadny signál v IČ spektre.
- Zahriatím 1 mólu **R** na 85 °C vznikne 1 mól reaktívneho intermediátu **S**.
- Reakciou zlúčeniny **8** s dvoma ekvivalentami **S** vzniká **U**, **Q** a **T**.



equiv = ekvivalent

cat = katalyzátor

- 2.7** **Nakreslite** štruktúrne vzorce **M–U**.

28.0pt

**Príbeh reaktívneho intermediátu****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Vychádzajúc zo zlúčeniny **A**:

- ☐ zlúčenina **1**
- ☐ BaCO₃ (1. frakcia - Batch **1**)
- ☐ zlúčenina **2**
- ☐ BaCO₃ (2. frakcia - Batch **2**)

Vychádzajúc zo zlúčeniny **B**:

- ☐ zlúčenina **1**
- ☐ BaCO₃ (1. frakcia - Batch **1**)
- ☐ zlúčenina **2**
- ☐ BaCO₃ (2. frakcia - 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 trifluórmétánsulfonátovú skupinu (O_3SCF_3) v zlúčenine **5**.
- ☐ F^- atakuje skupinu $-\text{SiMe}_3$ v zlúčenine **5**.
- ☐ F^- vystupuje ako báza, ktorá deprotonizuje zlúčeninu **6**.
- ☐ F^- vystupuje ako nukleofil, ktorý atakuje esterovú skupinu v zlúčenine **6**.



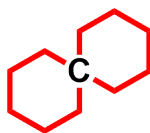
2.7 (28.0 pt)

M	N
O a P	Q
R	S
T	U



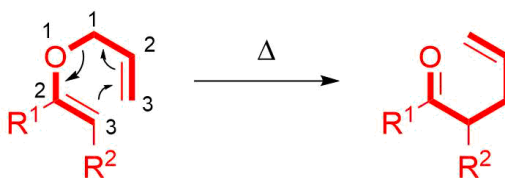
(±)-Koerulescín

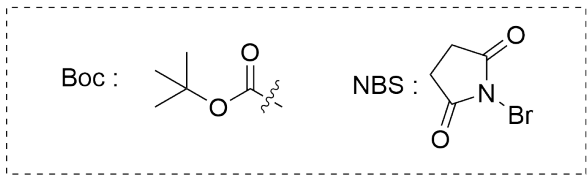
Spirozlúčenina je organická zlúčenina, ktorá obsahuje kruhy prepojené len jedným spoločným atómom (spiroatómom). Na obrázku nižšie je to atóm uhlíka vytlačený tučným písmom. Spiro[pyrolidín-3,3'-oxindolový] systém je štruktúrna kostra zabudovaná vo viacerých cytostatických alkaloidoch a neprirod-ných zlúčeninách. Koerulescín (**1**) a koňolub (horsfilín) sú najjednoduchšími predstaviteľmi tejto skupiny zlúčenín. Vykazujú rozmanitú biologickú aktivitu a môžu sa syntetizovať nižšie uvedenou cestou.



Claisenov prešmyk je [3,3]-sigmatropný prešmyk, je užitočná reakcia tvorby väzby uhlík-uhlík, pri ktorej sa allyl(vinyl)éter termicky premieňa na nenasýtenú karbonylovú zlúčeninu, ako je znázornené v nasledujúcej schéme. Keď sa zlúčenina **A** zahreje, podlieha Claisenovmu prešmyku na karbonylovú zlúčeninu **B**.

V celej tejto úlohe môžete štruktúrne vzorce kresliť bez vyjadrenia stereochemie.







3.1 **Nakreslite** štruktúrne vzorce **A** a **B**.

8.0pt

- **A** je neseparovateľnou zmesou *cis/trans*-izomérov.
- **B** má v IČ spektre absorpčný pás pri 1726 cm^{-1} .

3.2 **Nakreslite** štruktúrne vzorce **C**, **D**, **E** a **F**.

16.0pt

- **D–F** má bicyckickú štruktúru.

3.3 **Vyznačte** správne poradie reakčných krokov pri premene **F** na **G**.

4.0pt

3.4 **Nakreslite** štruktúrne vzorce **G** a **H** (obe sú spirozlúčeniny).

8.0pt

3.5 **Nakreslite** štruktúrny vzorec intermediátu, ktorý vzniká pri pôsobení *n*-BuLi pri premene **H** → **koerulescín (1)**.

5.0pt

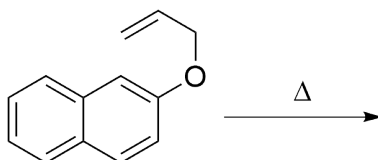
Koerulescín (1) reakciou s *N*-brómsukcínimidom (NBS) poskytne brómderivát, ktorý po zahriatí s metoxidom sodným v prítomnosti jodidu meďného poskytne **koňolub** (horsfilín, **I**) v 60% výťažku..

3.6 **Vyznačte** správny vzorec zlúčeniny **I**, ktorý je tiež v súlade s týmito vybranými ^1H -NMR údajmi: 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 Zahriatím alyléteru 2-naftolu sa iniciuje sigmatropný prešmyk. **Nakreslite** štruktúrny vzorec hlavného produktu, ktorý sa izoluje z reakčnej zmesi.

5.0pt





(±)-Koerulescín

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ tvorba imínu, potom redukcia a potom tvorba amidu
- ☐ tvorba amidu, potom tvorba imínu a potom redukcia
- ☐ redukcia, potom tvorba amidu a potom tvorba imínu

3.4 (8.0 pt)

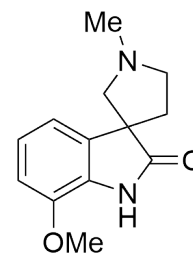
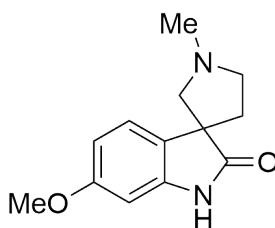
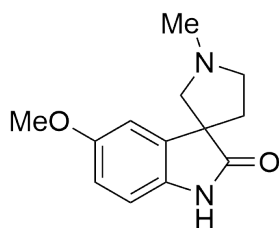
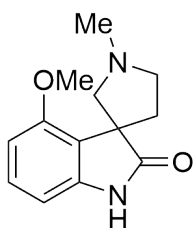
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

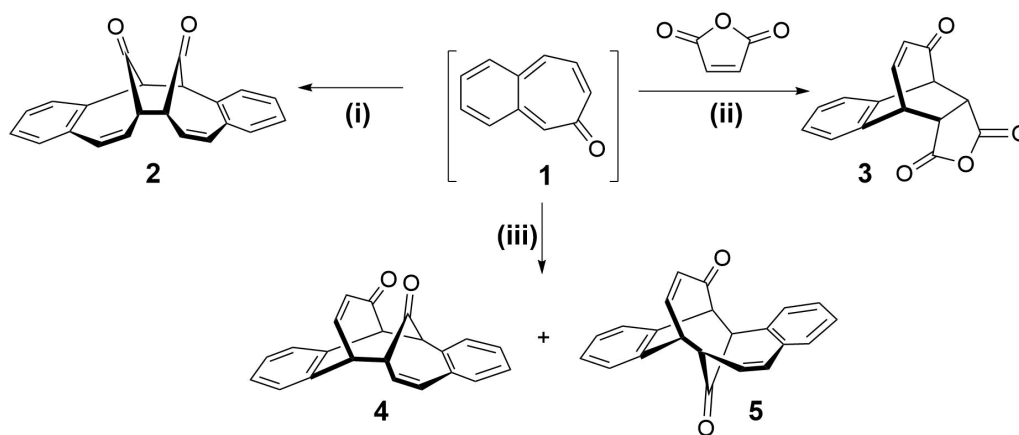


3.7 (5.0 pt)



Symetria je dôležitá!

Organické reakcie, ktoré prebiehajú cez cyklické tranzitné stavy, sú označované ako pericyklické reakcie. Na racionalizáciu stereochemických aspektov a aktivačnej energie pericyklických reakcií slúžia Woodwardove-Hoffmannove pravidlá, ktoré vyvinuli Robert B. Woodward a Roald Hoffmann.



Woodwardove-Hoffmannove pravidlá				
	Elektrocyclizácie		Cykloadície	
počet elektrónov	termické (Δ)	fotochemické ($h\nu$)	termické (Δ)	fotochemické ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	konrotačne (con)	disrotačne	nepovolené	povolené
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	disrotačne (dis)	konrotačne	povolené	nepovolené

4.1 Vyplňte tabuľku pre reakcie (i) - (iii) a produkty 2-5:

12.0pt

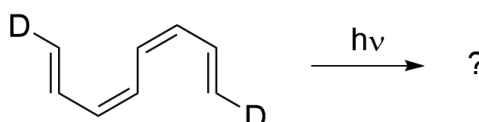
Existujú tri možné izoméry benzotropónu. Dva z benzotropónových izomérov boli izolované, kým 3,4-benzotropón (**1**) nebol izolovaný. Jeho nestabilita sa pripisuje *orto*-chinoidnej štruktúre **1**, pretože v benzenovom kruhu nemá vnútrocyklický sextetový elektrónový systém.

4.2 Nakreslite štruktúrne vzorce stabilných benzotropónových izomérov **A** (v ^{13}C -NMR má 6 signálov) and **B** (v ^{13}C -NMR spektre má 11 signálov).

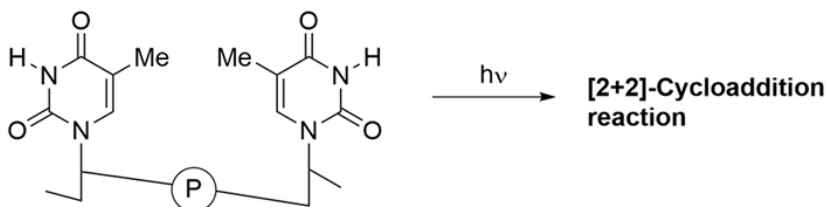
6.0pt



- 4.3** Ak nasledujúci tetraén reaguje za fotochemických podmienok, môžu vzniknúť produkt(y) so symetriou povolenou podľa Woodwardovho-Hoffmannovho pravidla s tromi rôznymi veľkosťami kruhov. **Začiarknite** správnu odpoveď v každom riadku. 6.0pt

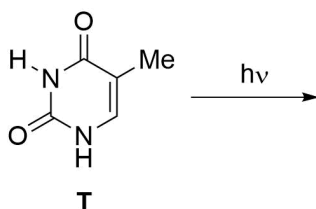


Prof. Dr. Aziz Sancar



Nobelovu cenu za chémiu 2015 získali spoločne turecký vedec Aziz Sancar, švédsky vedec Tomas Lindahl a americký vedec Paul Modrich za ich „mechanistické štúdie opravy DNA“. Pyrimidínové bázy nachádzajúce sa v DNA môžu podliehať fotochemickej **[2+2]-cykloadičnej reakcii** (pozri obrázok vyššie) vplyvom UV žiarenia. Keď UV žiarenie zasiahne pokožku osoby, spôsobí poškodenie DNA, čo môže viesť k rakovine kože. Výskum profesora Aziza Sancar sa zameriaval na mechanizmus opravy DNA pre tento druh poškodenia.

Tymín je jednou z nukleových báz, ktoré môžu podliehať takejto fotochemickej reakcii vplyvom UV svetla. Predpokladajme, že máme roztok voľného tymínu, ktorý bol vystavený UV žiareniu.

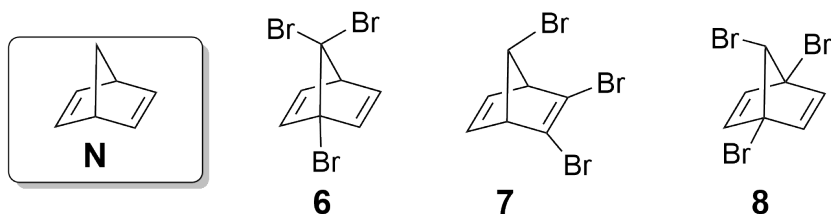


- 4.4** So zohľadnením stereochemie **nakreslite** štruktúrne vzorce **všetkých možných produktov** tejto reakcie medzi dvoma voľnými molekulami tymínu (T). **Zakrúžkujte** zlúčeninu (zlúčeniny), ktoré sú chirálne. Postačuje kreslenie iba jedného enantioméru z enantioméneho páru. Uvažujte, že tejto reakcie sa zúčastňujú iba väzby C=C. 16.0pt

V literatúre je známych veľa halogénovaných derivátov norbornadiénu (N). Tribórmonorbornadién



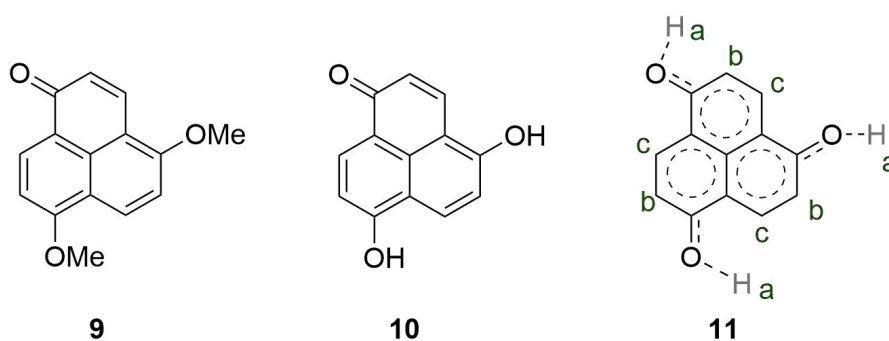
($C_7H_5Br_3$) má šesť achirálnych (*mezo*) izomérov. Tri z týchto izomérov, **6**, **7** a **8** sú nakreslené nižšie.



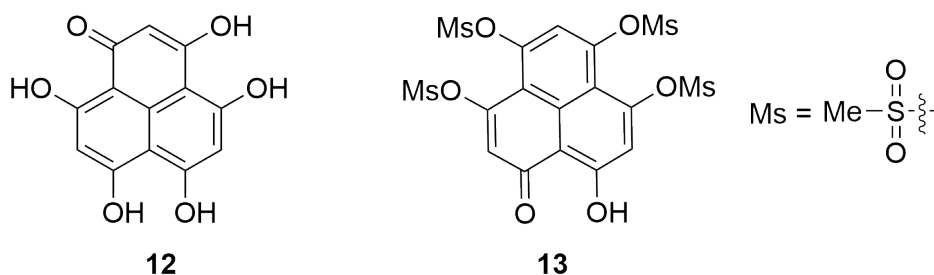
- 4.5** Koľko signálov očakávate v ^{13}C -NMR spektre izomérov **6**, **7** a **8**? Ich počet **dopíšte** do príslušných rámcikov. 9.0pt

- 4.6** **Nakreslite** štruktúrne vzorce zvyšných achirálnych (*mezo*) tribrómnorbornadiénov ($C_7H_5Br_3$) **C**, **D** a **E**, ktoré môžu existovať okrem izomérov **6–8** (zobrazených v rámcíkoch vyššie). 9.0pt

Éter **9** má komplexné NMR spektrum. Dve MeO- skupiny sú navzájom rozdielne, ako aj všetky atómy vodíka na kruhoch. Naopak, difenol **10** má veľmi jednoduché NMR spektrum iba s tromi typmi protónov (označené sú ako a, b a c). Spriemerovaná štruktúra zahrňujúca všetky relevantné rezonančné štruktúry a jej symetria je znázornená ako **11**.



- 4.7** Koľko signálov očakávate v ^{13}C - a 1H -NMR spektrách zlúčenín **12** a **13**? 8.0pt





Symetria je dôležitá!

4.1 (12.0 pt)

reakcia	produkt	[? + ?]-cykloadícia	Δ alebo $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

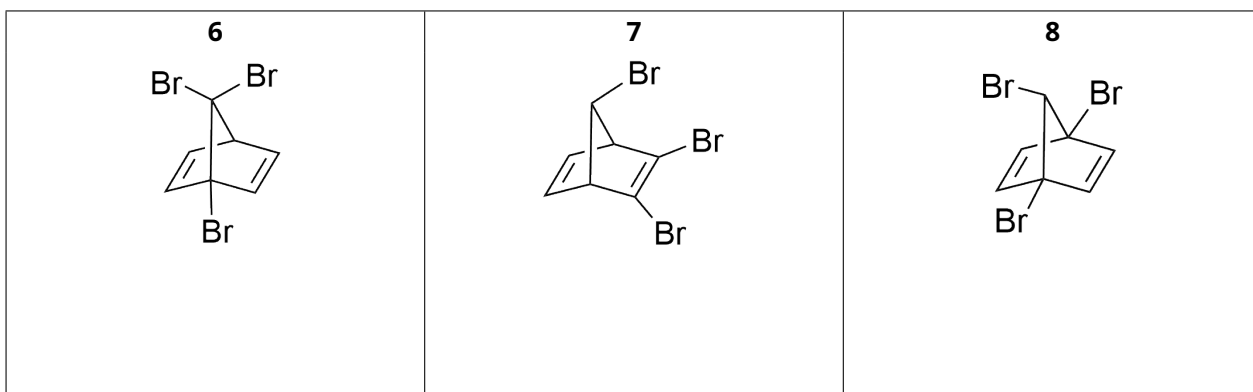
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

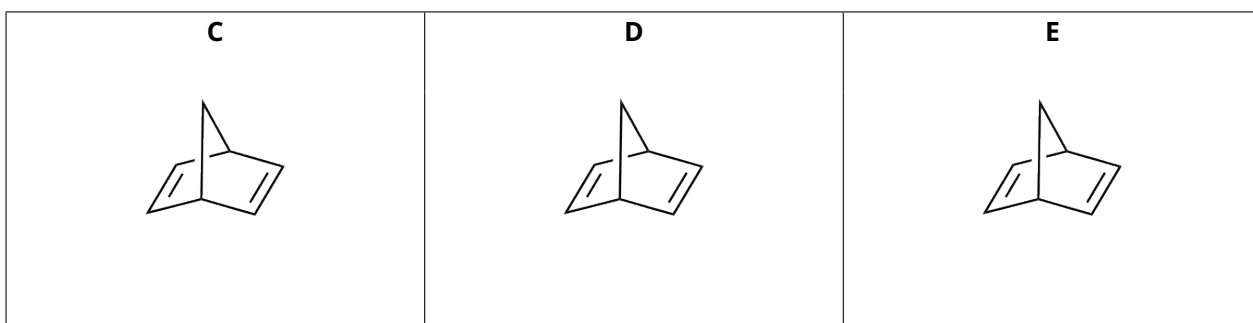
4.4 (16.0 pt)



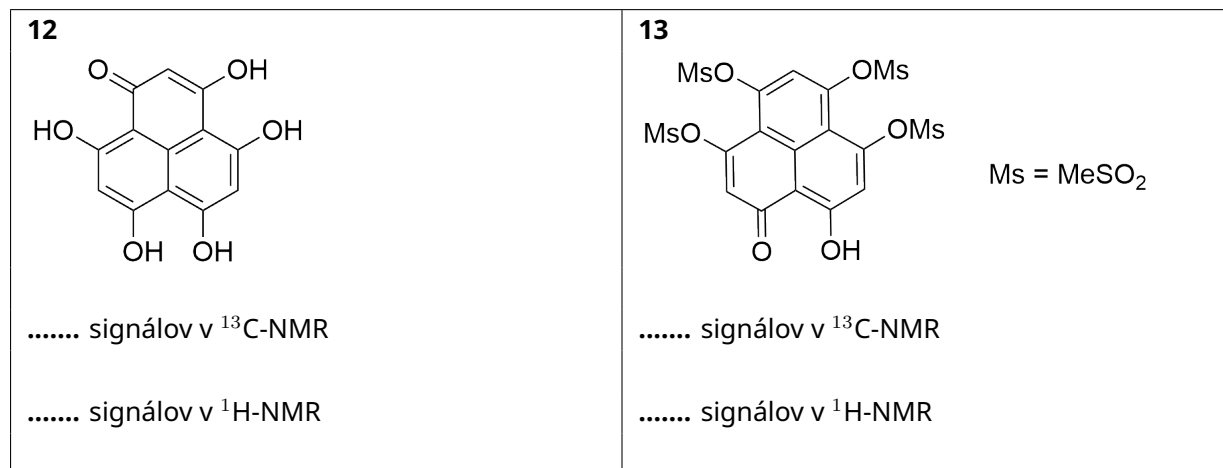
4.5 (9.0 pt)

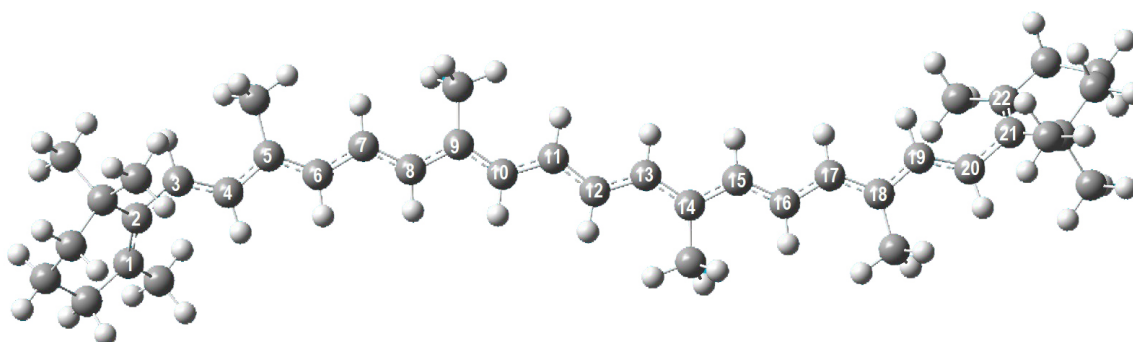
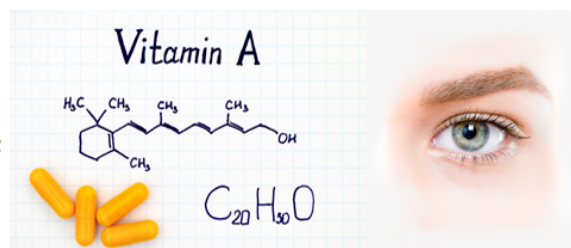


4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)





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



kde n je kvantové číslo, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, a L je dĺžka jamy.

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

Pre dvojrozmernú potenciálovú jamu v rámci modelu nezávislých častíc je vlnová funkcia vyjadrená súčtom jednorozmerných vlnových funkcií a príslušná energia je súčtom jednorozmerných energií. Energia hladiny pre dvojrozmernú obdĺžnikovú potenciálovú jamu je daná ako:

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

kde n_x, n_y sú kvantové čísla, ktoré sú celými kladnými číslami. L_x, L_y sú príslušné rozmery 2D jamy a sú to kladné reálne čísla.

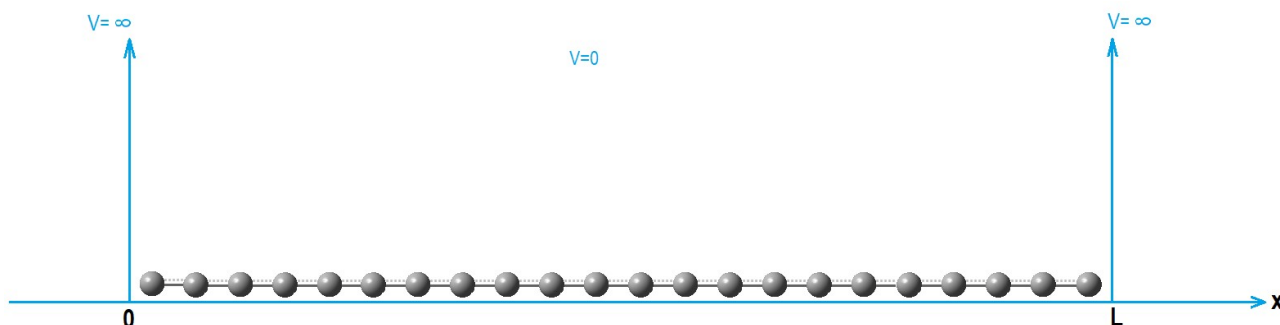
- 5.1** Ktoré dve z nasledujúcich tvrdení sú správne? **Začiarknite** v odpovedovom hárku iba tú možnosť, ktorá obsahuje obe správne tvrdenia. 13.0pt

Molekula β -karoténu je oranžová, pretože:

- i) absorbuje vo viditeľnej časti elektromagnetického spektra.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO prechod prebieha za absorpcie IČ fotónu.
- iii) rozdiel medzi 22. a 23. energetickou hladinou sa zodpovedá energii IČ fotónu vlnovej dĺžky prislúchajúcej oranžovej farbe.
- iv) absorbuje zelené/modré svetlo a prepúšťa červené/žlté svetlo.
- v) absorbuje v UV-Vis oblasti, keďže molekula nemá vlastný dipólový moment.

Hoci je to značne nerealistické, uvažujme, že konjugovaná časť molekuly je lineárna a popísaná modelom častice v jednorozmernej potenciálovej jamy, ako je znázornené na obrázku 2. V tomto prípade je možné šírku jamy vypočítať ako $L=1,40 \times n_C$ (v Å), kde n_C je počet atómov uhlíka v konjugovanom reťazci.

Na základe tejto informácie odpovedzte na otázky 5.2–5.6.



Obrázok 2. Schematické znázornenie konjugovaného uhlíkového reťazca β -karoténu v jednorozmernej potenciálovej jamy so šírkou L .

- 5.2** **Vypočítajte** energie (v J) dvoch najnižších energetických hladín. 13.0pt

- 5.3** **Nakreslite** vlnové funkcie dvoch najnižších energetických hladín a popíšte x-ovú os. 15.0pt



Q5-3

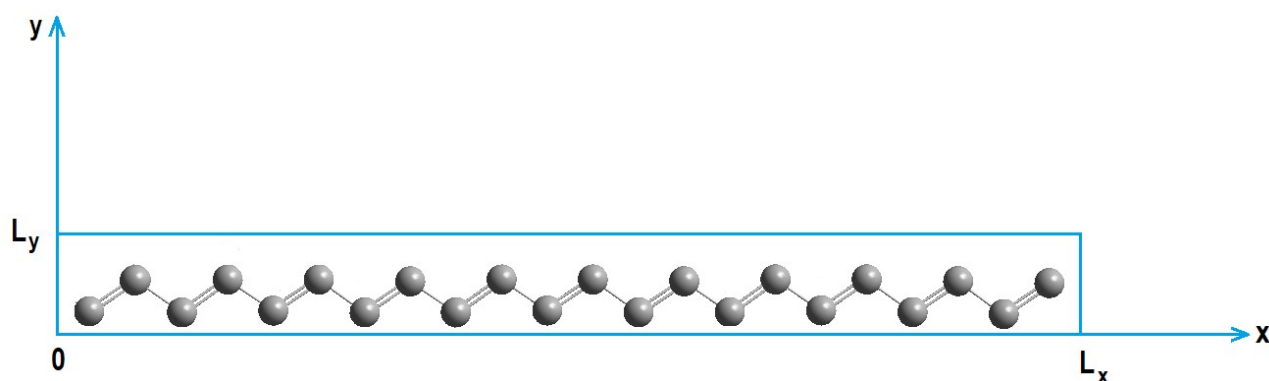
Slovak (Slovakia)

5.4 **Nakreslite** diagram energetických hladín po $n = 4$ s primeranými relatívnymi rozostupmi. 8.0pt

5.5 Aká je celková π -energia (v J) tejto molekuly? 12.0pt

5.6 **Vypočítajte** vlnovú dĺžku (v nm) prechodu medzi najvyššou obsadenou a najnižšou neobsadenou hladinou. 10.0pt

Pri riešení otázok 5.7–5.8 uvažujte model častice v dvojrozmernej potenciálovej jame .



Obrázok 3. Schematické znázornenie konjugovaného uhlíkového reťazca β -karoténu v dvojrozmernej potenciálovej jame.

Predpokladajte, že konjugovaný reťazec je tvorený uhlíkovými atómami, ktoré sú všetky vzájomne voči sebe v *trans* polohe. Pohyb π -elektrónov je popísaný modelom dvojrozmernej potenciálovej jamy s rozmermi $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Obrázok 3).

5.7 **Vypočítajte** energie (v J) najvyššej obsadenej a najnižšej neobsadenej energetickej hladiny a vlnovú dĺžku (v nm), pri ktorej dochádza k prechodu medzi nimi. 17.0pt

5.8 Aká musí byť hodnota L_x (v $\text{\AA}$), aby molekula absorbovala svetlo pri experimentálnej vlnovej dĺžke $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ ak hodnota L_y je konštantná a rovná $3,0 \text{ \AA}$. (Predpokladajte, že kvantové čísla pre hladiny HOMO a LUMO sú rovnaké ako v úlohe 5.7.) 12.0pt

**Beta-Karotén ako 1D a 2D potenciálová jama****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)

Doložte výpočet:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Doložte výpočet:

5.7 (17.0 pt)

Doložte výpočet:



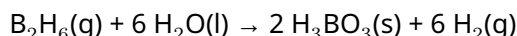
5.8 (12.0 pt)



Termodynamika na medzihviezdnej ceste

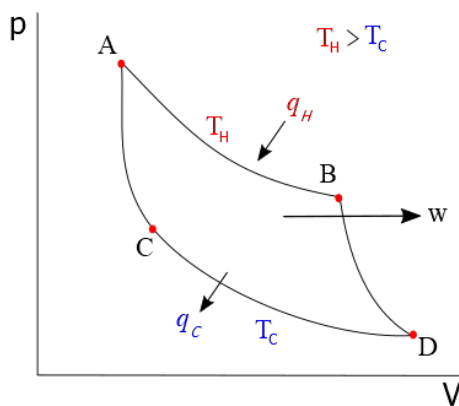
Prvá časť

V hypotetickom svete neznáme množstvo diboránu podlieha nasledujúcej reakcii:



Predpokladajte, že v tomto hypotetickom svete takto vzniknutá $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ úplne sublimovala pri teplote 300 K. Energia potrebná na sublimáciu sa dodala prostredníctvom práce získanej z **jedného cyklu** ideálneho tepelného stroja, v ktorom jeden mól jednoatómového ideálneho plynu podlieha nasledujúcemu cyklickému deju zobrazenému v p (tlak) – V (objem) diagrame nižšie:

- A → B; vratná izotermická expanzia pri dodaní 250 J tepla (q_H) pri teplote 1000 K (T_H) z ohrievača.
- B → D; vratná adiabatická expanzia.
- D → C; vratná izotermická kompresia pri teplote 300 K (T_C), pričom určité teplo (q_C) prejde do chladíča.
- C → A; vratná adiabatická kompresia.

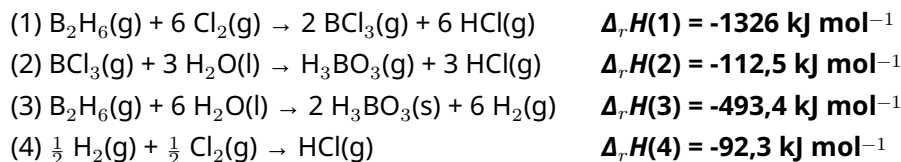


Po uskutočnení tepelnej výmeny sa zvyšná energia uvoľní z cyklu vo forme práce (w). Teplá q_H a q_C sú s teplotami T_C a T_H v nasledujúcom vzťahu:

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

Účinnosť cyklu je možné vypočítať ako vykonanú prácu (w) podelenú prijatým teplom (q_H).

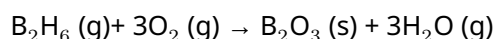
K dispozícii sú reakčné entalpie nasledujúcich reakcií pri 300 K.



6.1	Vypočítajte mólovú entalpiu sublimácie (v kJ mol^{-1}) pre H_3BO_3 pri 300 K.	5.0pt
6.2	Vypočítajte $\Delta_r U$ (zmenu vnútornej energie) v kJ mol^{-1} pri 300 K pre reakcie (2) a (4) uvedené vyššie (predpokladajte, že všetky plyny sa správajú stavovo ideálne).	12.0pt
6.3	Vypočítajte celkovú prácu vykonanú tepelným strojom ($ w $) v jouleoch a celkové teplo odovzdané chladiču ($ q_C $) v jouleoch.	6.0pt
6.4	Vypočítajte účinnosť uvedeného tepelného stroja.	3.0pt
6.5	Vypočítajte zmenu entropie (ΔS) pre deje $A \rightarrow B$ a $D \rightarrow C$ v tepelnom stroji v J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Vypočítajte zmenu Gibbsovej energie (ΔG) v J pre deje $A \rightarrow B$ a $D \rightarrow C$ v tepelnom stroji.	6.0pt
6.7	Vypočítajte pomer tlaku v bode A k tlaku v bode B v uvedenom cykle (štandardný tlak: 1 bar).	5.0pt
6.8	Vypočítajte látkové množstvo $\text{H}_2(\text{g})$ (v mol), ktoré vznikne reakciou uvedenou na začiatku úlohy pre jeden cyklus tepelného stroja.	3.0pt

Druhá časť

Medzihviezde výpravy sa dajú uskutočniť s diboránom ako raketovým palivom. Nižšie je uvedená reakcia spaľovania diboránu:



Spaľovanie diboránu sa študovalo v uzavretom reaktore s objemom 100 L pri rôznych teplotách, pričom sa zaznamenali nasledujúce rovnovážne podmienky.



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

Parciálny tlak $\text{O}_2(\text{g})$ bol stabilizovaný na 1 bar a udržiavaný konštantný pri všetkých podmienkach. Predpokladajte, že v tomto hypotetickom svete sú $\Delta_r S^\circ$ and $\Delta_r H^\circ$ nezávislé od teploty, štandardná mólová entropia (S°) pre $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ sa nemení s tlakom, všetky plyny sa správajú stavovo ideálne a látky nemenia skupenstvo a nepodliehajú ďalšiemu rozkladu pred alebo po uvedenej reakcii pri ľubovoľnej teplote:

6.9 Vypočítajte K_p (tlakovú rovnovážnu konštantu) pri 8930 K a 9005 K. 8.0pt

6.10 Vypočítajte $\Delta_r G^\circ$ reakcie v kJ mol^{-1} pri 8930 K a 9005 K. (Ak ste nevypočítali K_p , potom použite $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$) 6.0pt

6.11 Vypočítajte $\Delta_r G^\circ$ (v kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (v kJ mol^{-1}), a $\Delta_r S^\circ$ (v $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) pre spaľovaciu reakciu pri 298 K. (Ak ste nevypočítali K_p , potom použite $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0,5$) 6.0pt

6.12 Začiarknite v tabuľke, či je spaľovacia reakcia pri danej teplote T pri štandardnom tlaku 1 bar samovoľná alebo nie je. 8.0pt

6.13 Vypočítajte $\Delta_f H$ (v kJ mol^{-1}) a S° (v $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) pre $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ s využitím hodnôt uvedených v tabuľke nižšie. ($\Delta_f H$ = tvorná entalpia, S° = štandardná entropia) (Ak ste nevypočítali $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r S^\circ$ spaľovacej reakcie, potom použite $\Delta_r H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) 6.0pt

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



Termodynamika na medzihviezdnej ceste

6.1 (5.0 pt)

Doložte výpočet:

6.2 (12.0 pt)

Doložte výpočet:

6.3 (6.0 pt)

Doložte výpočet:



6.4 (3.0 pt)

Doložte výpočet:

6.5 (6.0 pt)

Doložte výpočet:

6.6 (6.0 pt)

Doložte výpočet:



6.7 (5.0 pt)

Doložte výpočet:

6.8 (3.0 pt)

Doložte výpočet:



6.9 (8.0 pt)

Doložte výpočet:



6.10 (6.0 pt)

Doložte výpočet:

6.11 (6.0 pt)

Doložte výpočet:



6.12 (8.0 pt)

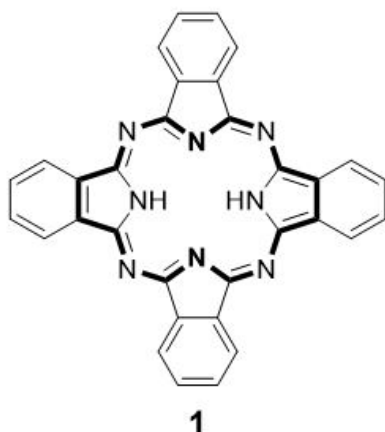
	samovoľná	nesamovoľná
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Doložte výpočet:



Ftalokyaníny

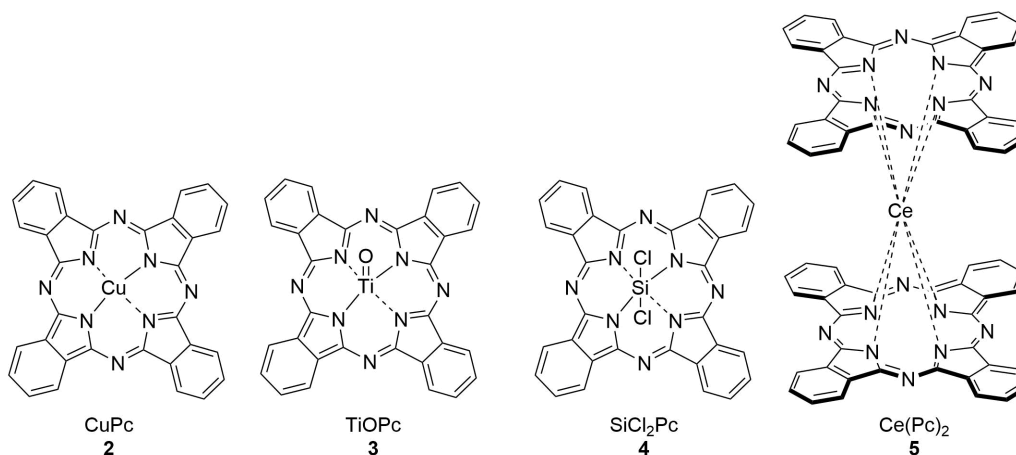


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Názov ftalokyanín (Pc) pochádza z gréckych slov "naphtha", čo znamená olej zo skaly (ropa), a "kúanos", čo označuje tmavomodrú farbu. Turecký vedec Özer Bekaroğlu je považovaný za priekopníka chémie ftalokyanínov v Turecku.

Ftalokyanín neobsahujúci kov (**1**, H_2Pc) je planárna makrocyclická zlúčenina so sumárnym vzorcom $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Napíšte, koľko π -elektrónov sa nachádza v tučným vyznačenej časti molekuly v zlúčenine **1** (H_2Pc) na horeuvedenom obrázku. 4.0pt





Q7-2

Slovak (Slovakia)

Ftalokyaníny obsahujúce ióny kovových prvkov sa nazývajú metaloftalokyaníny (MPcs). Vyznačujú sa rôznou geometriou - viď horeuvedený obrázok.

7.2 Do tabuľky v odpovedovom hárku **doplňte** koordinačné čísla centrálnych atómov v zlúčeninách **2-5**. 8.0pt

7.3 Do tabuľky v odpovedovom hárku **doplňte** oxidačné čísla kovových prvkov (Cu, Ti a Ce) v zlúčeninách **2, 3 a 5**. 6.0pt

7.4 Do tabuľky ku geometriám (priestorovým usporiadaniam) **doplňte** príslušné čísla zlúčenín **2-5**. 8.0pt

7.5 Určte magnetické vlastnosti zlúčenín **2-5** a **zapíšte** ich do tabuľky v odpovedovom hárku. 8.0pt

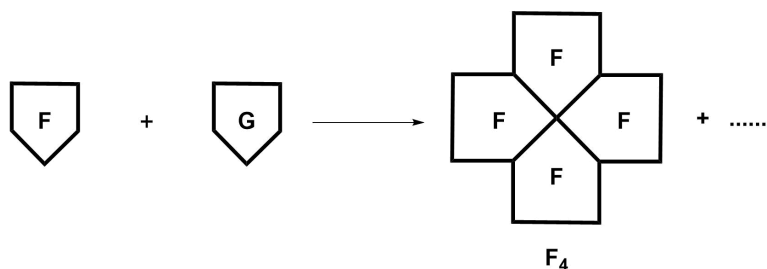
- Použite písmeno "p" pre paramagnetické zlúčeniny a písmeno "d" pre diamagnetické zlúčeniny.

7.6 **Napíšte** elektrónovú konfiguráciu základného stavu iónu kremíka (Si) v zlúčení **4** a **napíšte** všetky kvantové čísla jeho 2p elektrónov v základnom stave. 14.0pt

Ftalokyanín neobsahujúci kov (**1**, H_2Pc) sa obvykle pripravuje cyklotetramerizáciou ftalonitrilov. Ftalokyaníny s rozličnými substituentami sa nazývajú asymetrické a môžu byť pripravené napríklad štatistickou cyklizáciou dvoch rozličných ftalonitrilov. Táto metóda nie je selektívna a výsledným produktom je zmes všetkých možných izomérov.

7.7 **Nakreslite** všetky možné produkty, ktoré môžu vzniknúť pri štatistickej cyklizácii s použitím ftalonitrilov **F** a **G**. V prípade, ak môžu vznikať "stereoizoméry", označte ich ako *cis-* alebo *trans-*. 19.0pt

- F** a **G** predstavujú dva rozličné symetrické ftalonitrily.
- Jeden z možných produktov je ftalokyanín **F₄** znázornený dolu.
- Podobným spôsobom nakreslite ostatné produkty.



Ftalokyaníny sa používajú ako fotosenzibilizátory vo fotodynamicknej terapii rakoviny (PTD) vďaka silnej absorpcii vo viditeľnej oblasti spektra a vysokým molárnym absorpčným koeficientom. Fotodynamická



terapia pozostáva z troch základných zložiek, ktorými sú **fotosenzibilizátor**, svetlo a kyslík. Žiadna z týchto zložiek nie je toxická samostatne, no ich vzájomným pôsobením dochádza k fotochemickej reakcii, ktorá vedie k vzniku cytotoxického singletového kyslíka ($^1\text{O}_2$) čo môže viesť k zničeniu rakovinových buniek.

(multiplicita) $^1\text{O}_2$

- Multiplicita daného energetického stavu je definovaná ako $2S+1$.
- Ak sú dva spiny paralelné ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, a ak sú dva spiny antiparalelné ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 Nakreslite diagram molekulových orbitálov (MO) pre energeticky najnižší singletový stav kyslíka ($^1\text{O}_2$) a vypočítajte väzbový poriadok. 12.0pt

- Daný stav neobsahuje žiadne nespárené elektróny!

7.9 Vlnová dĺžka žiarenia potrebného na excitáciu tripletového kyslíka na singletový kyslík je 1270 nm. Vypočítajte energiu (v kJ/mol) potrebnú na tento proces. 6.0pt



Ftalokyaníny

7.1 (4.0 pt)

Počet π -elektrónov v H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Centrálny atóm	ión medi	ión titánu	ión kremíka	ión céru
Koordináčné číslo				

7.3 (6.0 pt)

Kovový prvok v zlúčenine	2	3	5
Oxidačné číslo			

7.4 (8.0 pt)

Geometria (priestorové usporiadanie)	Zlúčenina
oktaéder	
štvorcová prizma (hranol)	
tetragonálna pyramída	
štvorcovo-planárna štruktúra	



7.5 (8.0 pt)

Zlúčenina	Magnetické vlastnosti
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Produkty:



A7-4
Slovak (Slovakia)

7.8 (12.0 pt)

MO diagram:

Väzbový poriadok:

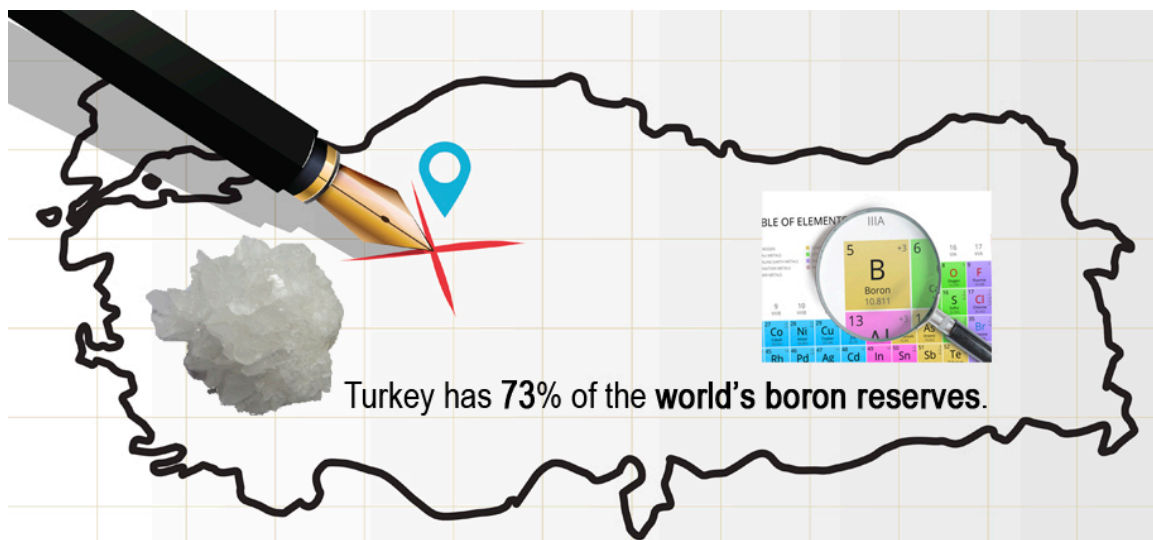
7.9 (6.0 pt)

Doložte výpočet:

Energia = kJ/mol



Zlúčeniny bóru a skladovanie vodíka



Najviac študované materiály na uskladnenie vodíka v chemických zlúčeninách sú tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4) a komplex amoniak–borán (BNH_6). V tejto úlohe sa pozrieme na chémiu bóru a využitie jeho zlúčenín ako materiálov pre skladovanie vodíka.

Bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) je minerál bóru vyrábaný aj tureckou spoločnosťou ETI Mining Company. NaBH_4 sa dá pripraviť Bayerovým procesom: redukciou bezvodého bóraxu kovovým sodíkom pod vysokým tlakom vodíka v prítomnosti oxidu kremičitého pri 700°C . Pri tomto procese je všetok vodík zabudovaný do NaBH_4 .

Amoniak–borán (BNH_6) sa pripravuje reakciou NaBH_4 a síranu amónneho v bezvodom tetrahydrofuráne (THF) pri 40°C . (**Pomôcka:** keďže jedným z vedľajších produktov tejto reakcie je horľavý plyn, syntéza BNH_6 sa musí robiť v digestore s dobrým odťahom).

Zatiaľ čo NaBH_4 je iónovou zlúčeninou, amoniak–borán je komplex Lewisovej kyseliny a bázy.

8.1 Napíšte vyrovnanú rovnicu prípravy NaBH_4 z bezvodého bóraxu. 3.0pt

8.2 Napíšte vyrovnanú rovnicu prípravy amoniak–boránu z NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Nakreslite geometrické usporiadanie (priestorové vzorce) iónu BH_4^- a molekuly BNH_6 . 4.0pt

8.4 Vypočítajte obsah vodíka v zlúčeninách NaBH_4 a BNH_6 v hmotnostných percentách (hm%). 4.0pt

Vodík uskladnený v oboch týchto zlúčeninách sa môže uvoľniť hydrolýzou v prítomnosti vhodného ka-



talyzátora pri laboratórnej teplote. Hydrolýzou 1 mólu NaBH_4 alebo BNH_6 vznikajú 4, respektíve 3 móly plynného H_2 , spolu s metaboritanom (boritanovým aniónom) obsahujúcim B-O väzby.

8.5 Napíšte vyrovnané rovnice hydrolýzy NaBH_4 a BNH_6 .

4.0pt

Jedna z najjednoduchších stabilných zlúčenín bóru s kyslíkom je oxid boritý (B_2O_3), od ktorého sa odvodzujú vyššie boritany obsahujúce B-O väzby, ako napríklad $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ s cyklickou štruktúrou. Keďže B_2O_3 je kyselinotvorná zlúčenina, ochotne reaguje s vodou za vzniku kyseliny boritej (H_3BO_3). Na druhej strane, pri vysokej teplote a tlaku reakciou B_2O_3 s amoniakom vzniká nitrid boritý s dvojdimenzionálnou štruktúrou, pozostávajúcou z planárnych vrstiev pripomínajúcich grafit, v ktorých sa striedajú atómy B a N.

8.6 Napíšte vyrovnané rovnice prípravy kyseliny boritej a nitridu boritého.

4.0pt

8.7 Nakreslite štruktúru aniónu $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, kyseliny boritej a jednej 2D-vrstvy nitridu boritého. **Pomôcka:** v štruktúre nitridu boritého znázorníte aspoň 10 atómov bóru.

6.0pt

Ďalšou významnou skupinou zlúčenín bóru sú borány - zlúčeniny s väzbami B-H. Najjednoduchším stabilným boránom je diborán (B_2H_6), z ktorého sa pyrolýzou dá pripraviť veľa vyšších boránov. Diborán môže byť pripravený podvojnou zámenou halogenidov bóru a zlúčeniny, ktorá je zdrojom hydridových iónov.

8.8 Napíšte vyrovnanú rovnicu prípravy diboránu reakciou BF_3 a LiBH_4 .
Pomôcka: oba produkty sú zlúčeninami bóru.

3.0pt

8.9 Nakreslite priestorový vzorec molekuly diboránu.
Pomôcka: molekula neobsahuje väzby B-B.

2.0pt

BH_3 (borán) je nestabilná a vysoko reaktívna molekula. Kvôli tomu sa za bežných podmienok nedá izolovať ako BH_3 , avšak môže sa stabilizovať reakciou s oxidom uhoľnatým za vzniku komplexu bóru s názvom karbonyl-borán (BH_3CO). Príprava BH_3CO má v chémii boránov významné postavenie, keďže je dôkazom existencie molekuly boránu.

8.10 Nakreslite Lewisov štruktúrny vzorec molekuly BH_3CO a znázorníte formálne náboje.

3.0pt

8.11 Ktoré z tvrdení (v odpovedovom hárku) platí pre väzbu C-O v molekule oxidu uhoľnatého pri vytvorení väzby medzi BH_3 a CO? **Začiarknite** odpovedajúce políčko.

2.0pt

Borazín je cyklická zlúčenina so sumárnym vzorcom $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, izoštruktúrna s benzénom. Pozostáva z fragmentov B-N (viazaných jednoduchými a dvojíťmi väzbami), na ktoré sú naviazané atómy vodíka. Borazín je možné pripraviť v dvoch krokoch: najprv sa reakciou chloridu amónneho a chloridu boritého pripraví symetrický trisubstituovaný chlórderivát borazínu ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$), ktorý sa následne redukuje s LiBH_4 v THF.



- 8.12** **Napíšte** vyrovnané rovnice dvojkrokovej prípravy borazínu vychádzajúcej z chloridu amónneho v THF. 4.0pt
Pomôcka: THF stabilizuje jeden z produktov tvorbou komplexu Lewisovej kyseliny a zásady.

- 8.13** **Nakreslite** štruktúrny vzorec borazínu a jeho symetricky substituovaného trichlóřderivátu. 4.0pt

Katalyzátory sú látky, ktoré zvyšujú rýchlosť chemických reakcií, keďže umožňujú ich priebeh po reakčnej koordináte s nižšou energiou. Katalytická aktivita katalyzátora je vo všeobecnosti určená frekvenciou obratu (turnover frequency, TOF), ktorá sa vypočíta ako látkové množstvo produktu vydelené súčinom látkového množstva aktívneho katalyzátora a času:

$$\text{TOF} = \frac{\text{látkové množstvo produktu}}{(\text{látkové množstvo katalyzátora} \times \text{čas})}$$

Hydrolyza BNH_6 sa uskutočnila s použitím 10,0 ml vody, 100,0 mM BNH_6 a 5,0 mg CuPt/C katalyzátora (ide o nanočastice zliatiny Cu a Pt na aktívnom uhlí, katalyzátor takto obsahuje 8,2 hmotnostných percent Pt). V priebehu 5 minút sa vytvorilo 67,25 ml plynného vodíka.

- 8.14** Predpokladajte, že katalyzovaná reakcia prebieha pri štandardných podmienkach (1 atm a 273,15 K). Na základe objemu uvoľneného vodíka pri hydrolyze BNH_6 **vypočítajte** frekvenciu obratu (TOF) CuPt/C katalyzátora (v min^{-1}) **len vzhľadom na atómy Pt**. 4.0pt

Pripravené nanočastice zliatiny Cu_xPt_y (kde dolné indexy označujú mólové pomery atómov v štruktúre zliatiny) boli skúmané kryštalografickou analýzou. Zistilo sa, že základná plošne centrovaná kubická bunka (fcc) je tvorená atómami Pt, pričom atómy v strede stien bunky sú nahradené atómami Cu, čím sa vytvoria Cu_xPt_y nanočastice zliatiny. Na základe týchto informácií odpovedzte na nasledovné otázky.

- 8.15** **Určte** zloženie nanočastíc zliatiny - zistite x a y vo vzorci Cu_xPt_y . 2.0pt

- 8.16** **Nakreslite** tvar vyššie popísanej základnej bunky nanočastíc zliatiny Cu_xPt_y - vyznačte polohy atómov. 2.0pt

- 8.17** Iná zliatina má zloženie Cu_2Pt_1 . Predpokladajte, že táto zliatina má taktiež plošne centrovanú kubickú bunku s hranou dĺžky 380 pm, no Cu a Pt atómy sú rozmiestnené náhodne. **Vypočítajte** hustotu tejto zliatiny v g/cm^3 . 4.0pt



Zlúčeniny bóru a skladovanie vodíka

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)

- ☐ Predĺži sa, pretože dôjde k spätnej donácii π -elektrónov z BH_3 na CO.
- ☐ Predĺži sa, pretože molekula CO dodáva π -väzbové elektróny na BH_3
- ☐ Žiadna alebo len malá zmena, pretože molekula CO dodáva najmä neväzbové elektróny na BH_3
- ☐ Skrúti sa, pretože molekula CO dodáva π^* protiväzbové elektróny na 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)



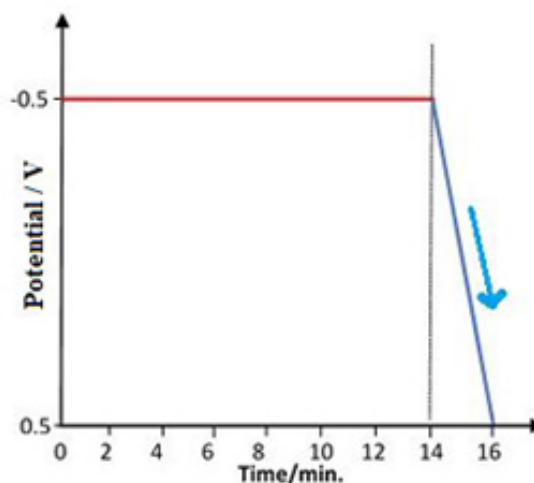
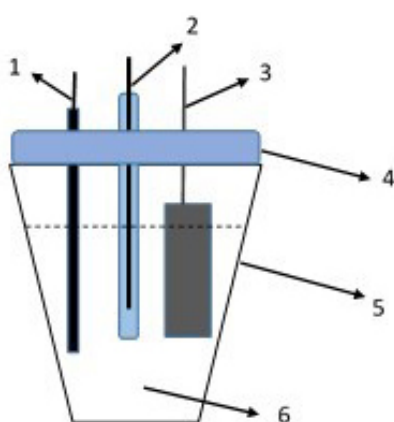
Stanovenie iónov ťažkých kovov

Na stanovenie iónov ťažkých kovov v zásobníku odpadovej priemyselnej vody urobil analytik pri teplote 298 K nasledujúce kroky:

Krok 1) Z piatich rôznych miest zásobníka s odpadovou vodou bolo odobratých po jednej vzorke s objemom 10 ml (spolu 5 vzoriek), vzorky boli následne zmiešané v kadičke s objemom 100 ml a potom sa roztok miešal 5 minút s použitím magnetického miešadla.

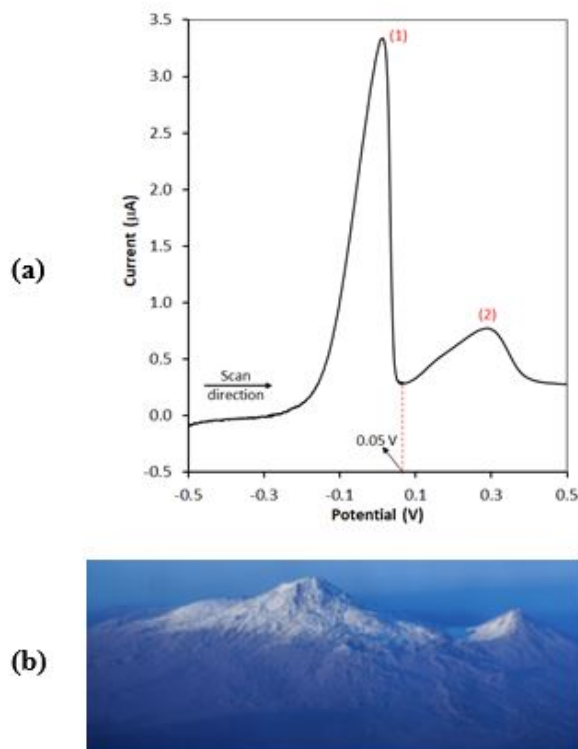
Krok 2) Z kadičky s objemom 100 ml sa odobralo 10 ml roztoku pripravenej vzorky a za stáleho miešania sa pridalo 142 mg Na_2SO_4 , potom sa roztok vzorky kvantitatívne premiestnil do trojelektrodového článku, ako je znázornené na obrázku 1a. V tomto elektrochemickom článku boli ako pracovná, referenčná a pomocná elektróda slúžili Pt drôt, Ag/AgCl (3 M KCl) a Pt fólia (v uvedenom poradí).

Krok 3) Tieto elektródy boli pripojené k potenciostatu a ako je vidieť na obrázku 1b (vodorovná čiara), bol na nich po dobu 14 minút zapojený konštantný potenciál $-0,50$ V voči Ag/AgCl. Predpokladá sa, že 14 min. je dostatočný čas na ukončenie očakávaných elektrochemických reakcií.



Obrázok 1. a) Schéma elektrochemického článku; 1) pracovná elektróda (Pt drôt), 2) referenčná elektróda (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) pomocná elektróda (Pt fólia), 4) uzáver článku, 5) nádoba elektrochemického článku, 6) 10 ml roztoku vzorky. **b)** Zmena potenciálu pracovnej elektródy ako funkcia času. os y: potenciál/V voči Ag/AgCl, os x: čas/min.

Krok 4) Elektródy boli opláchnuté destilovanou vodou a umiestnené do inej nádoby, ktorá už obsahovala 10 ml roztoku 0,1M H_2SO_4 . Následne bol skenovaný potenciál v rozsahu $-0,50$ až $+0,50$ V tak, ako je vidieť na obrázku 1b (klesajúca časť krivky počas 2 min.). Grafické znázornenie prúdu oproti potenciálu je uvedené na obrázku 2a, a pripomína nádherný obrázok hory Ararat (Ağrı Dağı), najvyššieho vrchu v Turecku (Obrázok 2b).

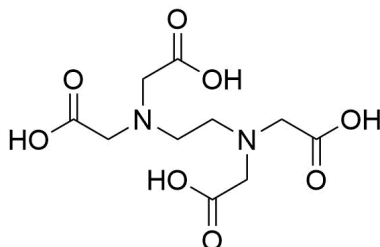


Obrázok 2. a) Sken potenciálu pracovnej elektródy oproti prúdu v roztoku 0,1 M H_2SO_4 po jeho ponechaní na konštantnej úrovni $-0,50\text{ V}$ v 10 ml vzorky odpadovej vody tak, ako je znázornené na obrázku 1b (horizontálna čiara). os y: prúd/ μA , os x: potenciál/V voči Ag/AgCl, b) Pohľad na vrchy Veľký a Malý Ararat.

Krok 5) Zo vzorky z kroku 1 sa odobralo ďalších 10 ml pripraveného roztoku. Bol s nimi zopakovaný postup opísaný v kroku 2 a kroku 3. Elektródy sa opláchli destilovanou vodou a umiestnili do 10 ml roztoku 0,1 M H_2SO_4 . Potom sa potenciál pracovnej elektródy udržiaval na hodnote $+0,05\text{ V}$ po dobu 14 min. Predpokladá sa, že 14 min. je dostatočný čas na ukončenie očakávaných elektrochemických reakcií.

Krok 6) Po kroku 5 sa roztok v nádobe z elektrochemického článku premiestnil do pece pri 150°C a odparoval do získania suchého zvyšku.

Krok 7) 5 ml roztoku kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (EDTA, H_4Y) (obrázok 3) sa pridalo k suchému zvyšku z kroku 6 a zmes sa pretrepávala do úplného rozpustenia. Je známe, že 1 ml roztoku EDTA je ekvivalentný 3,85 mg/l BaCO_3 . Potom sa pH roztoku upravilo na hodnotu 10,0. Prebytok EDTA sa následne trtkoval so štandardným roztokom 0,0010 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ až do bodu ekvivalencie so spotrebou 95,60 ml.

Obrázok 3. Štruktúrny vzorec EDTA (H_4Y).

- Vo vode nasýtenej H_2S je rovnovážna koncentrácia $[H_2S]$ 0,1 M.
- $K_s(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_s(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

Reakcia	E° / V (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 Ktoré z nasledujúcich tvrdení možno považovať za pík 1 a pík 2 na obrázku 2a? **Začiarknite** príslušné políčko v odpovedovom hárku. 5.0pt

9.2 Ktoré z tvrdení možno predpokladať, ak sa namiesto potenciálu -0,5 V použije v prvom kroku (vodorovná čiara) na obrázku 1b potenciál -1,2 V? **Začiarknite** príslušné políčko v odpovedovom hárku. 5.0pt

9.3 Vypočítajte rýchlosť skenovania údajov uvedených na obrázku 2a v jednotkách mV/s pri teplote 298 K. 8.0pt

Potenciál nasledujúceho článku bol odmeraný ako 0,437 V.

Pt, H_2 (0,92 bar) | HCl ($1,50 \times 10^{-2} M$), AgCl (nasýtený) | Ag

9.4 **Vypočítajte** hodnotu štandardného elektródového potenciálu (V) polčlánku $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ pri teplote 298 K. 16.0pt
Poznámka: Doložte výpočty.

9.5 Ktoré z tvrdení vyjadruje hlavný cieľ kroku 5 v tejto analýze? **Začiarknite** príslušné políčko v odpovedovom hárku. 5.0pt



9.6 **Napíšte** celkové rovnice v iónovom tvare pre komplexáciu a pre spätnú titráciu z kroku 7 do odpovedového hárku. 6.0pt

9.7 **Vypočítajte** koncentráciu Ni^{2+} v jednotkách mg/l v priemyselnej odpadovej vode.
Poznámka: Doložte výpočty. 25.0pt

9.8 Vypočítajte minimálnu hodnotu pH pre začatie zrážania iónov Ni^{2+} v roztoku získanom v kroku 5 po jeho nasýtení H_2S . Ak ste nevyriešili otázku **9.7**, použite hodnotu 20 mg/l Ni^{2+} .
Poznámka: Doložte výpočty. 30.0pt



Stanovenie iónov ťažkých kovov

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Pík 1: elektrochemická redukcia Ni / Pík 2: elektrochemická redukcia Cu
- ☐ Pík 1: elektrochemická redukcia Cu / Pík 2: elektrochemická redukcia Ni
- ☐ Pík 1: elektrochemická redukcia Ni / Pík 2: elektrochemická oxidácia Cu
- ☐ Pík 1: elektrochemická oxidácia Ni / Pík 2: elektrochemická oxidácia Cu
- ☐ Pík 1: elektrochemická oxidácia Cu / Pík 2: elektrochemická oxidácia Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ uvoľňovanie NO
- ☐ uvoľňovanie NO₂
- ☐ uvoľňovanie dusíka
- ☐ uvoľňovanie kyslíka
- ☐ uvoľňovanie vodíka

9.3 (8.0 pt)

Doložte výpočty:

Rýchlosť skenovania = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Doložte výpočty:

Štandardný elektródový potenciál = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Modifikácia Pt drôtu s Ni-Cu zliatinovým filmom
- ☐ Modifikácia Pt drôtu s Ni filmom
- ☐ Elektrochemické rozpustenie (striptízing) obidvoch kovov Cu a Ni z Cu-Ni modifikovaného Pt drôtu do roztoku
- ☐ Elektrochemické rozpustenie Cu (striptízing) z Cu-Ni modifikovaného Pt drôtu do roztoku
- ☐ Elektrochemické rozpustenie Ni (striptízing) z Cu-Ni modifikovaného Pt drôtu do roztoku

9.6 (6.0 pt)

Komplexácia:

Spätná titrácia:



9.7 (25.0 pt)

Doložte výpočty:

Koncentrácia Ni^{2+} : mg/l:



9.8 (30.0 pt)

Doložte výpočty:

Minimálna hodnota pH: