

Poděkování

Chod semináře byl podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci grantu *Podpora nadaných žáků základních a středních škol*, ev. č. projektu 0029/7/NAD/2019.



KSICHT probíhá pod záštitou Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 17 (2018/2019)

Řešení série 4



CC BY-NC-SA 4.0

označení mělo používat pouze pro označení tvaru koordinačního polyedru (tvaru části komplexu obsahující pouze centrální atom a koordinované atomy) komplexů s ligandy, které jsou všechny identické. V praxi se však toto označení používá i pro označení deformovaných čtvercových struktur. Proto „čtvercově-planární“ komplex nemusí být ani čtvercový, ani planární.

Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 0,3 bodu, 3 a) – 0,2 bodu, 3 b) – 0,4 bodu, 4 – 0,3 bodu, 5 a) – 0,6 bodu, 5 b) – 0,5 bodu, 6 – 0,4 bodu, 7 – 0,6 bodu, 8 a) – 0,4 bodu, b) 0,6 bodu, 9 – 0,9 bodu, 10 – 0,8 bodu, 11 – 0,3 bodu, 12 – 3 body, 13 – 0,5 bodu, 14 – 0,6 bodu, 15 – 0,4 bodu. Celkem 11 bodů.

Anketa

Nejprve bychom vám všem chtěli poděkovat za vyplnění ankety: sešlo se nám 31 odpovědí. Na základě vašeho hlasování byl na příští ročník vybrán seriál s názvem *Velká chemická datová revoluce*, který pro vás budou psát Martin Balouch, Adam Tywoniak a Karel Berka. V letošním ročníku vás nejvíce zaujala úloha *Chemists Know* se 17 hlasy, na druhém místě skončily úlohy *BANG!* a *Dezinfekce* s devíti hlasy těsně následované úlohou *Vesmírná* s osmi hlasy. Z loňských úloh vám v paměti nejvíce zůstala úloha *Dárek pro Klárku*, která od vás získala čtyři hlasy. Nejvíce byste chtěli úlohy, které souvisejí s každodenním životem (26 hlasů) a s novinkami ve výzkumu a v laboratoři (24 hlasů). Budeme to mít při tvorbě úloh v příštím ročníku na zřeteli. Přibližně třetina (11) z vás řešila KSICHT již loni a většina z vás (27) se účastní Chemické olympiády. Na výletech preferujete odbornou exkurzi v chemickém průmyslu (24 hlasů).

Závěrem mnohokrát děkujeme za vaše názory, připomínky i děkované dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k vaší spokojenosti.

Přihláška do osmnáctého ročníku KSICHTu

Do dalšího ročníku KSICHTu se můžete přihlásit registrací¹ na našich webových stránkách. První sérii 18. ročníku očekávejte ve svých schránkách začátkem října.

Staňte se KSICHTím organizátorem

Pro ty z vás, kteří již teď litují, že se s KSICHTem již víckrát neseťkají, neboť již opouštějí řady středoškoláků, máme dobrou zprávu. Stačí se stát KSICHTím organizátorem a KSICHT z vašeho života nezmizí. Co pro to udělat? Kontaktujte nás², nebo ještě lépe zkuste rozpracovat krátkou úlohu o něčem, co vás poslední dobou zaujalo, a pošlete nám ji. Nebojte se, pomůžeme vám s ní, a ještě se přitom naučíte, jak funguje vědecké recenzní řízení (peer-review), což se vám do života bude hodit. Už teď se na vaše úlohy těšíme.

Přejeme vám příjemné prožití letních prázdnin a s mladšími řešiteli se těšíme na shledanou v příštích ročnících KSICHTu. Vám, odrostlejšími řešitelům, pak přejeme hodně úspěchů a doufáme, že zkušenosti nasbírané při řešení našeho semináře vám budou užitečné v dalším studiu a práci.

Vaši KSICHTí organizátoři

¹ <http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

² ksicht@natur.cuni.cz

Řešení úloh 4. série 17. ročníku KSICHTU

Úloha č. 1: Hena

(10 bodů)

Autor: Pavel Řezanka

1. Systematický název látky **H** je 2-hydroxy-1,4-naftochinon, triviální pak lawsone.
2. Látka **H** obsahuje ve své struktuře fenolickou hydroxylovou skupinu, která obsahuje tzv. kyselý atom vodíku, který snadno disociuje díky mezomerním efektům aromatického jádra. Látka **H** se tudíž chová jako kyselina.
3. Látka **H** se po nanesení na kůži váže na proteiny. Po ozáření slunečním zářením dochází k absorpci UV záření, které tak nepoškozuje samotnou pokožku.
4. Tetování henou je nesprávný pojem, neboť při tetování dochází ke vpichování částecek barviva pod kůži, což se při malování henou neděje.
5. Malování henou se v Evropě začalo šířit po vystoupení Madonny se singlem Frozen v roce 1998.
6. Látka **H** se v kriminalistice používá k získání otisků prstů. Velmi ochotně totiž reaguje s proteiny, takže zbarví i velmi slabé otisky.
7. Při pH 7,5 je látka **H** ve formě aniontu. Pokud by nedošlo k úpravě pH, látka by byla součástí suspenze, nikoli roztoku, a tudíž by se z roztoku odstranila následnou filtrací.
8. pH roztoku bylo před extrakcí upraveno na kyselé, aby látka **H** přešla do nedisociované formy, která je nenabitá a může tak být extrahována do méně polárního organického rozpouštědla.
9. Tabulka 1. Přiřazení signálů z NMR spekter

Číslo atomu ve struktuře látky H	Písmeno signálu v ¹ H NMR spektru	Písmeno signálu v ¹³ C NMR spektru
1	–	I
2	–	H
3	a	A
4	–	J
5	–	E
6	d	B
7	c	G
8	b	F
9	e	C
10	–	D

Otázka 1 – 0,25 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,25 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 0,5 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,5 bodu a 9 – 5,5 bodu. Celkem 10 bodů.

$$w(\text{Ir}) = 20,0 \%$$

Obsah kyslíku se vypočítá:

$$w(\text{O}) = 100 - w(\text{H}) - w(\text{C}) - w(\text{Cl}) - w(\text{P}) - w(\text{Ir})$$

$$w(\text{O}) = 100 \% - 4,41 \% - 53,78 \% - 3,69 \% - 6,45 \% - 20,0 \%$$

$$w(\text{O}) = 11,7 \%$$

b) Poměry látkových množství k určení sumárního vzorce lze vypočítat:

$$\text{C} : \text{N} : \text{Cl} : \text{Ir} : \text{O} : \text{P} = \frac{w(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{w(\text{H})}{A_r(\text{H})} : \frac{w(\text{Cl})}{A_r(\text{Cl})} : \frac{w(\text{Ir})}{A_r(\text{Ir})} : \frac{w(\text{O})}{A_r(\text{O})} : \frac{w(\text{P})}{A_r(\text{P})}$$

$$\text{C} : \text{N} : \text{Cl} : \text{Ir} : \text{O} : \text{P} = \frac{0,5378}{12,011} : \frac{0,0441}{1,008} : \frac{0,0369}{35,453} : \frac{0,200}{192,2} : \frac{0,117}{15,999} : \frac{0,0645}{30,974}$$

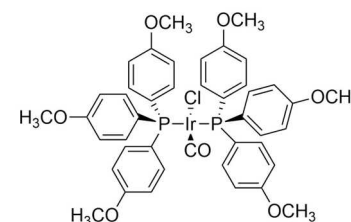
$$\text{C} : \text{N} : \text{Cl} : \text{Ir} : \text{O} : \text{P} = (4,48 : 4,38 : 0,104 : 0,104 : 0,731 : 0,208) \cdot 10^{-2}$$

Po přepočtení na 1 atom Ir:

$$\text{C} : \text{N} : \text{Cl} : \text{Ir} : \text{O} : \text{P} = 43 : 42 : 1 : 1 : 7 : 2$$

Sumární vzorec tedy činí: C₄₃H₄₂ClIrO₇P₂.

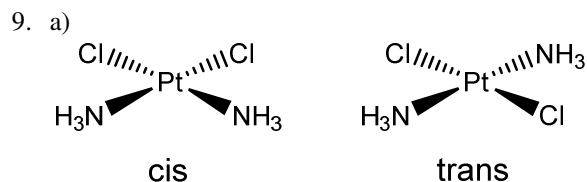
13. Aby byl v ³¹P NMR spektru jen jeden pík, musí být ligandy obsahující atom fosforu ekvivalentní a mít ekvivalentní okolí, jejich poloha je tedy *trans*. Sumární vzorec se od původního komplexu liší o 6 atomů O, 12 atomů H a 6 atomů C. ¹³C NMR spektrum obsahuje 6 píků pouze při substituci v poloze *para*. Aby zároveň struktura neobsahovala skupiny CH₂, musí vypadat takto:



14. Oxidační stav Ir v komplexu je +I. Nejvyšší pozorovaný oxidační stav Ir obecně je +IX v komplexním kationtu [IrO₄]⁺.
15. Komplex nemá tvar čtverce, jelikož má vazba mezi Ir a různými koordinovanými atomy různých ligandů rozdílnou délku. Komplex není ani planární, neboť obsahuje tetraedrické atomy fosforu. Je tedy jasné, jak nepřesně se používá označení čtvercově-planární. S naprostou přesností by se toto

8. a) Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ je čtvercový, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ je tetraedrický. Důvodem je větší rozštěpení hladin d-orbitalů ligandem CN^- , které lze usuzovat z jeho polohy v spektrochemické řadě. Ve čtvercovém poli jsou elektrony u Ni^{II} obsazeny pouze orbitály, jejichž energie se štěpením snížila nebo mírně zvýšila. Z hlediska energie orbitalů je výhodnější čtverec než tetraedr. Na druhé straně tetraedr obsahuje 2 nespárované elektrony a je tedy výhodnější z hlediska energie párování. Při větším rozštěpení pole převládá efekt energie hladin orbitalů, protože zaplnění meziosních orbitalů tetraedru způsobí větší destabilizaci.

b) Důvod je stejný jako v předešlém případě. Rozštěpení hladin je větší u Pd, které se nachází níže v periodické tabulce a to o tolik, že čtverec je výhodnější než tetraedr téměř pro libovolný ligand.



b) Používá se při chemoterapeutické léčbě rakoviny, kde je znám jako cisplatin.

10. Počet geometrických izomerů: 1 pro $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, 1 pro $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$, 1 pro $\text{FeCl}_2(\text{Ph}_3\text{AsO})_2$ (tetraedr), 3 pro $[\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)_2]$

11. Ne. Na atom železa v hemoglobinu se koordinuje na histidin proteinu a vzniká tak komplex tvaru čtvercové pyramidy.

12. a) Zkoumaný komplex se liší od původního pouze substitucí na aromatických jádrech. ^{31}P NMR spektrum obsahuje jen jeden pík, jehož posun se téměř neliší od původního komplexu. Aromatická jádra tedy nejsou substituovaná skupinou obsahující fosfor. Zkoumaný komplex musí obsahovat pouze 2 atomy fosforu přítomné i v původním komplexu. Z látkového poměru Ir a P pak vyplývá:

$$2n(\text{Ir}) = n(\text{P})$$

Po vyjádření látkových množství přes hmotnostní zlomky a relativní atomové hmotnosti:

$$\frac{w(\text{Ir})}{A_r(\text{Ir})} = \frac{w(\text{P})}{2 A_r(\text{P})}$$

$$w(\text{Ir}) = \frac{w(\text{P}) A_r(\text{Ir})}{2 A_r(\text{P})} = \frac{6,45 \cdot 10^{-2} \cdot 192,2}{2 \cdot 30,974}$$

Úloha č. 2: Popcorn

(12 bodů)

Autor: Martin Balouch

- Popcornová kukuřice je nevhodnější, ale v případě vhodných podmínek (vlhkost zrn) „popne“ téměř jakákoliv kukuřice. Uznávalo se každé smysluplné odůvodnění obou tvrzení.
- Příchuť je zevnitř v sáčku na stěnách a popcorn se v ní obaluje při nárazech na stěny.
- $Z \xrightarrow{k_1} P$
- Jedná se o reakci 1. řádu. Množství zrn v čase exponenciálně klesá podle známého vzorce:

$$N_Z = N_{Z0} e^{-k_1 t}$$

$$0,3 N_{Z0} = N_{Z0} e^{-k_1 t}$$

$$0,3 = e^{-k_1 t}$$

$$\ln(0,3) = -k_1 t$$

$$t = -\frac{\ln(0,3)}{k_1}$$

$$t = 120 \text{ s}$$

- HTS značí hmotnost tisíce semen. Z toho vypočteme, že ve 100g balení popcornu by mělo být 286 zrn kukuřice. Odečtením nevypuklých zrn a dobrých popcornů od této hodnoty dostaneme, že jsem spálil 118 kukuřičných zrn.
- Dosažením známých hodnot do zadané rovnice (1) získáme (musíme si zde všimnout, že čas je zadán v úvodním textu):

$$145 = \frac{0,01 \text{ s}^{-1} \cdot 286}{k_2 - 0,01 \text{ s}^{-1}} \cdot (e^{-0,01 \text{ s}^{-1} \cdot 180 \text{ s}} - e^{-180 \text{ s} \cdot k_2})$$

Dostáváme rovnici pro neznámou k_2 , která se bohužel nedá řešit analyticky. Vhodným softwarem tuto rovnici vyřešíme.

$$k_2 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- Maximální množství meziprojektu P zjistíme tak, že derivaci vztahu (1) položíme rovnu 0.

$$0 = \frac{dN_P}{dt} = \frac{k_1 \cdot N_{Z0}}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

$$0 = -k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}$$

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-k_2 t + k_1 t}$$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -k_2 t + k_1 t$$

$$t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$$

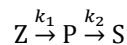
$$t = 145 \text{ s}$$

Dále je požadována diskuse ideálnosti řešení.

8. Bylo udělováno 1,5 bodu za provedení experimentu, dále 1,5 bodu dle kvality výpočtů a především diskuse.
9. Příjmy z prodeje jednoho balíčku popcornu: 109 Kč.

Výdaje: cena popcornové kukuřice, nájem, sůl, obaly a spousta dalšího. Byl uznáván výpočet zahrnující aspoň některé z těchto položek s výslednou marží v rozmezí 85 a 95 %.

10. Našemu modelu odpovídá chemická reakce:



Pro počet zrn platí rovnice jako v úkolu 4:

$$N_Z = N_{Z0} e^{-k_1 t}$$

Přírůstek počtu popcornů je popsán rovnicí:

$$\frac{dN_P}{dt} = k_1 \cdot N_Z - k_2 \cdot N_P$$

Po dosazení za počet nevypuklých zrn dostáváme rovnici:

$$\frac{dN_P}{dt} = k_1 \cdot N_{Z0} e^{-k_1 t} - k_2 \cdot N_P,$$

což je nehomogenní diferenciální rovnice prvního řádu, kterou lze řešit například metodou variace konstant. Touto metodou dostaneme přímo kýženou rovnici (1).

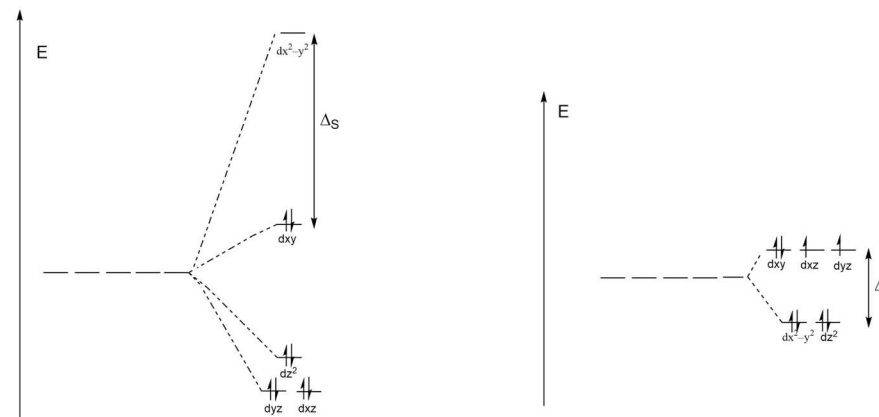
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 1 bod, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 2 body, 8 – 3 body, 9 – 2 body, 10 – 1 bod. Celkem 12 bodů.

Úloha č. 5: Zakomplexované čtverce

(11 bodů)

Autor: Adam Svítok

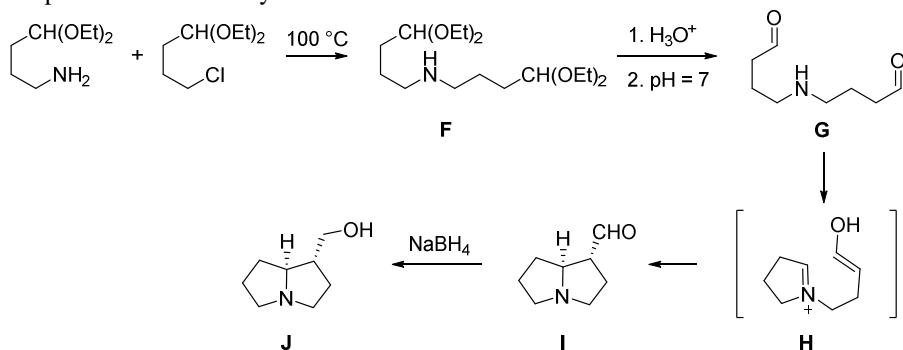
- Zkratka VSEPR je odvozena z anglického *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, tedy odpuzování elektronových párů valenční sféry.
- Velikost odpuzování: volný elektronový pár > volný elektronový pár > vazbový elektronový pár > vazba-vazba
- a) Dané tvary jsou: tetraedr, trigonální pyramida, lomený tvar a lineární tvar.
b) CH₄ – tetraedr, NH₃ – trigonální pyramida, H₂O – lomený tvar a HF – lineární tvar.
- Čtvercový tvar lze pozorovat u vzácných sloučenin p-prvků obsahujících 4 atomy v okolí středového atomu, který na sobě zároveň nese i 2 volné elektronové páry. Takovou molekulou je XeF₄.
- a)



- b) V případě konfigurace nd^8 jsou obsazeny pouze orbitály, jejichž energie se rozštěpením snížila nebo jen mírně zvýšila. Tím je toto zaplnění energeticky výhodné.
- Čtvercový tvar mohou vynutit sterické požadavky ligandů.
 - Pro výpočet se použije kvadratická rovnice $n^2 + 2n - \mu = 0$.

Jejím výsledkem pro $\mu = 0$ BM je $n = 0$ a $n = -2$, z čehož jen $n = 0$ má fyzikální význam. Pro $\mu = 2,9$ BM je výsledkem $n = 2$ a $n = -4$, z čehož jen $n = 2$ má fyzikální význam.

9. Diacetal **F**, který je připraven nukleofilní substitucí, je v kyselém prostředí převeden na dialdehyd **G**.



Otázka 1 – 0,4 bodu, 2 – 0,3 bodu, 3 – 1 bod, 4 – 0,1 bodu, 5 – 0,6 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 4 body, 8 – 0,1 bodu, 9 – 2,5 bodu. Celkem 10 bodů.

Task 3: Cambridge admission interview

(14 points)

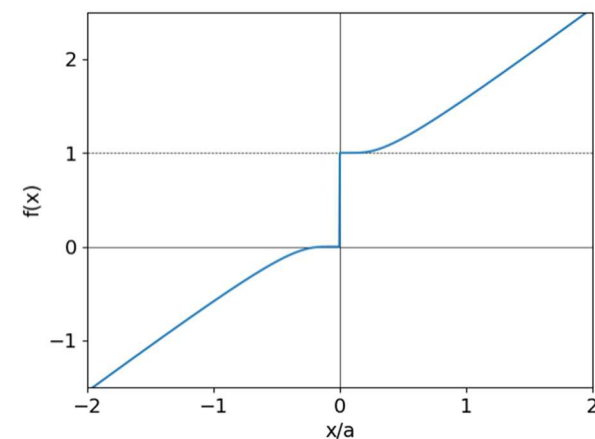
Author: Adam Přáda

1. “Great”, “Jolly good”, “Spiffing” etc. (followed by “How about yourself?”) All sufficiently positive answers are accepted. The least positive you can go is “Not bad”. An Englishman, when asking how you are, is not interested in your problems. It is just a polite way of greeting someone.
2. In the first year of the Natural Sciences Tripos a student needs to choose three of the following subjects:

Biology of Cells, Chemistry, Computer Science, Earth Sciences, Evolution and Behaviour, Materials Science, Physics, Physiology of Organisms (+ one of the Mathematics or Mathematical Biology)

Any combination of two subjects in addition to chemistry is deemed correct. Specifying the mathematical course was not required.

3. a)



b) The characteristic number for this function is a . The different regimes are:

- $x \gg a$ or $x \ll -a$, i.e. large magnitude of x

For large x , the fraction a/x tends to zero. For small exponents, $e^x \approx 1 + x$ and our function tends to:

$$f(x) \approx \frac{1}{1-1+a/x} = \frac{x}{a}, \text{ i.e. linear in } x$$

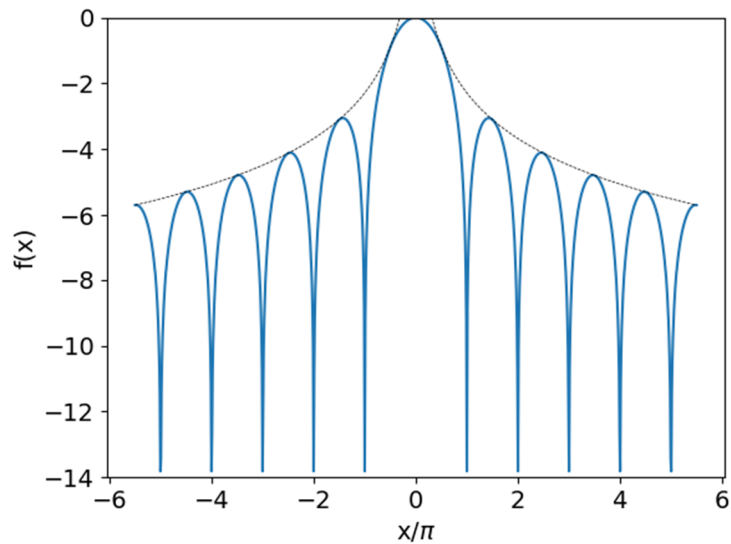
- $0 < x \ll a$, i.e. small positive x

The exponent will be large and negative: $e^{-\infty} \rightarrow 0$. Therefore $f(x) \approx 1$

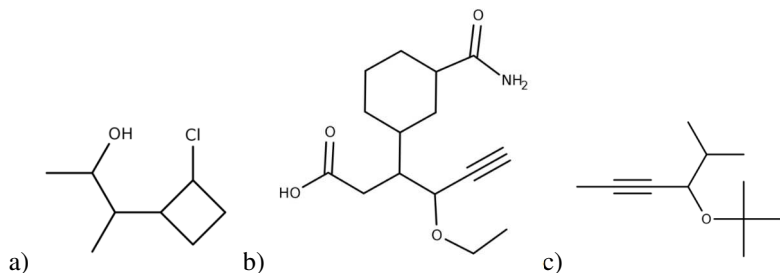
- $-a \ll x < 0$, i.e. small negative x

The exponent will be large and positive: $e^{+\infty} \rightarrow \infty$. Therefore $f(x) \approx 0$

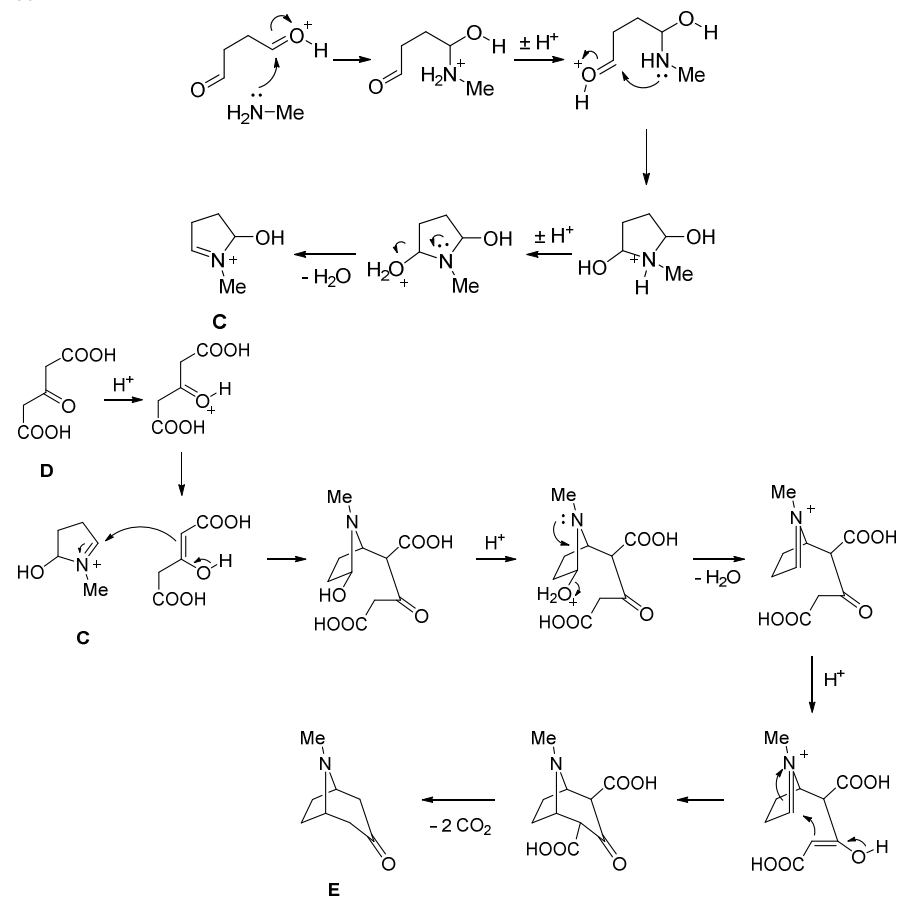
4. You may notice that the bumps follow the curve: $-2 \ln(\pm x)$, which is the value of the function at points where $\sin(x) = 1$.



5. a) 3-(2'-chlorocyclobutanyl)butan-2-ol,
 b) 3-(3'-carbamoylcyclohexyl)-4-ethoxyhexa-5-ynoic acid
 c) (*tert*-butyl)(5-methylhex-2-yn-4-yl)ether



7.



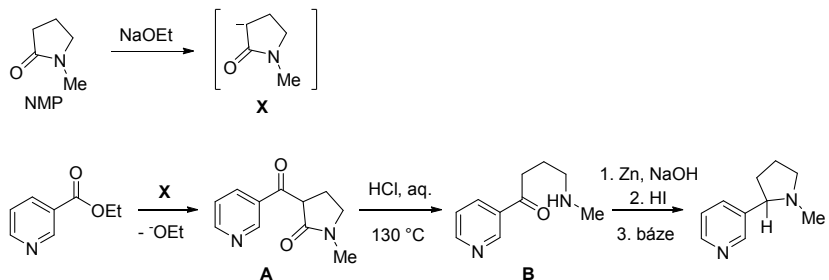
8. Putrescin a mnoho dalších látek je produkováno při rozkladu organické hmoty. Z latinského pūtrēscō, což v překladu znamená hnit.

Úloha č. 4: Alkaloidní No. 2**(10 bodů)**

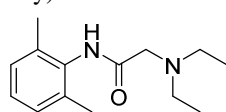
Autoři: Štefan Malatinec, Pavel Měrka

- U živočichů je ornithin biosyntetizován z biogenní aminokyseliny argininu. U rostlin je to však z aminokyseliny glutaminu.
- Pravé alkaloidy jsou odvozené především od L-ornithinu a L-lysinu. Na druhou stranu protoalkaloidy jsou odvozené od L-tyrosinu a L-tryptofanu. Do skupiny pseudoalkaloidů patří terpenové, steroidní a také purinové alkaloidy. Jako správné odpovědi byly označeny všechny smysluplné příklady.

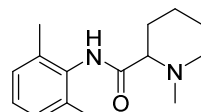
3.



- Jedním z nápojů obsahujících kokain byl Vin Mariani, nebo French Wine Coca.
- Lokální anestetikum je látka, která způsobuje znečitlivění, tzn. zabrání vnímání bolesti. Etymologie slova anestezie je doslova „ztráta vnímání“. Táto „ztráta“ je umožněna reverzibilním navázáním anestetika na sodné kanály. Ty totiž umožňují depolarizaci nervových zakončení a pokud nerv není schopen depolarizace, ztrácí schopnost přenosu signálu a tím dojde v dané oblasti k znečitlivění.
- Mezi běžně používaná lokální anestetika patří například Lidokain (maximální dávka 4,5 mg/kg; 120minutový účinek) a Mepivakain (maximální dávka 5 mg/kg; 180minutový účinek). Většina lokálních anestetik má společnou aromatickou lipofilní skupinu (π - π interakce), esterovou nebo amidovou skupinu (akceptor vodíkové vazby) a hydrofilní aminovou skupinou (donor vodíkové vazby).



Lidokain



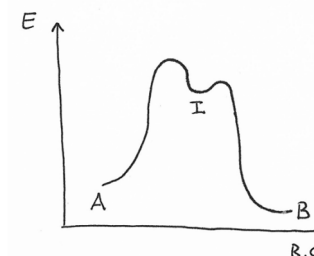
Mepivakain

6.

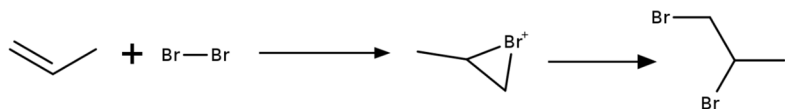
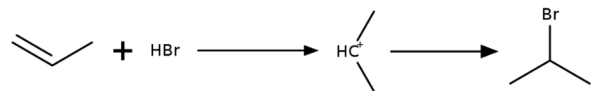
 linear bent	 tetrahedral	 trigonal planar (except for H)	 tetrahedral (except for H)
 trigonal pyramid	 planar	 planar	 trigonal planar

CO₂ has no lone electrons on the central atom. Oxygens are then as far from each other as possible making the molecule linear. NO₂ has one lone electron on the nitrogen and SO₂ has a lone electron pair on the sulfur. These repel the oxygens making the shape of the molecule bent. On SO₂ we have a full pair of electrons repelling and sulfur is also much larger, so we expect the angle between the oxygens to be smaller than in NO₂.

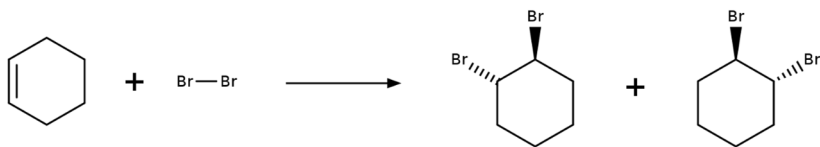
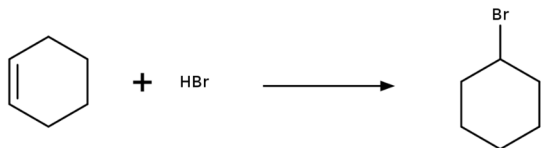
- In the drawing, the reactants are labelled as A, products B and the intermediate is I.



For the reaction of HBr, the intermediate is a carbocation and for the reaction of Br₂, the intermediate is a bromonium cation. All structures are in the reaction schemes below.



8. For the reaction with HBr, we get only one product, but for Br₂, we get two enantiomers.



9. Equilibrium is defined as a state of the reaction, in which the macroscopic composition of the reaction mixture does not change in time.

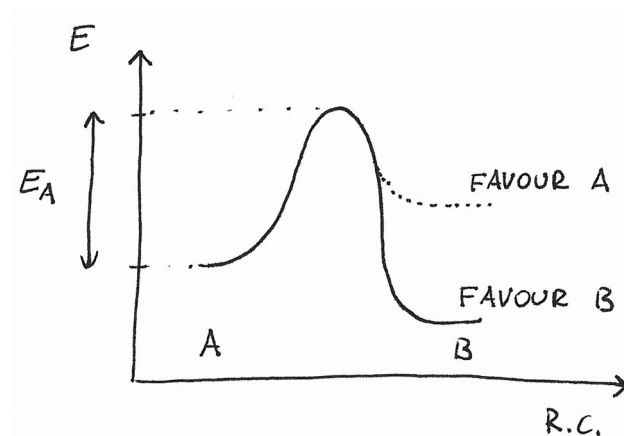
$A \rightleftharpoons B$, $K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$, where $[X]_{eq}$ is the equilibrium concentration of X

10. Forward reaction: $-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]$, backward reaction: $-\frac{d[B]}{dt} = k_b[B]$

The equilibrium state occurs, when the forward and backward rates are equal.

$k_f[A]_{eq} = k_b[B]_{eq}$, which yields $K = \frac{k_f}{k_b}$

11.



12. I received many good questions, but two stood out and those are:

"Is Cambridge really worth it?" and "Would you like a cookie?" The answer to both of these is: "Yes, absolutely!".

Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 1,5 bodu, 4 – 1 bod, 5 – 1,5 bodu, 6 – 2,4 bodu, 7 – 2,6 bodu, 8 – 1,1 bodu, 9 – 1 bod, 10 – 1 bod, 11 – 1 bod, 12 – 0,2 bodu. Celkem 14 bodů.