

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**59. ročník, školský rok 2022/23**

**Kategória A**

**Školské kolo**

**TEORETICKÉ ÚLOHY**



# ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

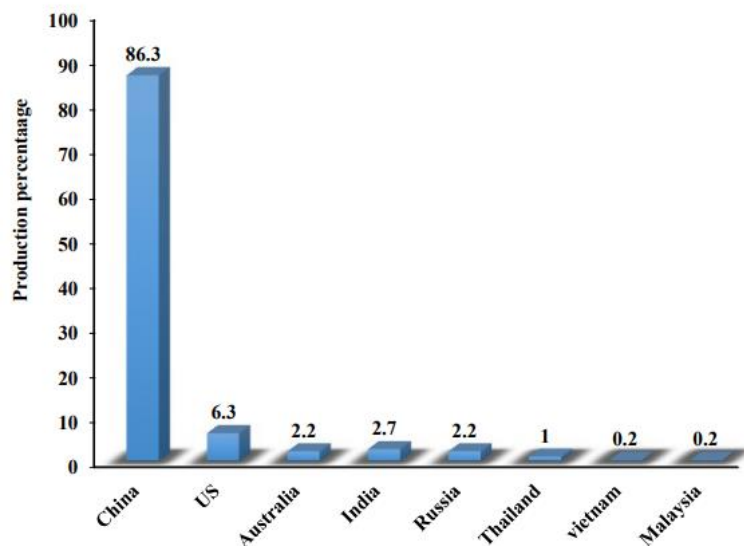
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23  
Školské kolo

**Martin Brokeš, Michal Juríček**

---

Maximálne 18 bodov  
doba riešenia 70 minút

Bez Číny by to nebolo ono. Alebo? Okrem toho, že Čína je najväčším exportérom rôznych fejkov, lacných hračiek a všeličoho iného, je aj gigantom vo vývoze kovov vzácnych zemín. No čínsky monopol v oblasti vývozu lantanoidov svet nechcel. Preto v roku 2011 bola sprevádzkovaná rafinéria v Malajzii, ktorá mala spracovávať rudu privážanú z Austrálie a týmto procesom pokryť skoro tretinu svetovej produkcie týchto kovov mimo Číny. Kvôli protestom miestnych obyvateľov, ktorí sa obávali znečistenia životného prostredia a zdravotných komplikácií, sa však dovoz a spracovávanie rudy odložili na dobu neurčitú. Takto skončila 730 miliónová investícia, ktorá mohla Malajziu katapultovať medzi gigantov produkujúcich tieto náramne drahé prvky a ich oxidy.



Obrázok 1: Dáta o vývoze kovov vzácnych zemín z roku 2014.

Zdroj: Azizi, Dariush. *Phosphonium/ammonium-Based ionic liquids for rare earth minerals beneficiation: Case of monazite and bastnäsite*. Diss. Université Laval, 2018.

Gadolínium bolo pomenované podľa minerálu gadolinit, ktorý tento prvok paradoxne skoro neobsahuje. Gadolínium sa izoluje z dvoch iných minerálov, ktorými sú monazit a bastnäsit. Bastnäsit je podvojný fluorido-uhličitan s majoritnými kationmi céru a lantánu a ojedinelými prímiesami kationov bária.

1. Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec uhličitanového aniónu a určte jeho tvar pomocou teórie VSEPR. Koľko rôznych uhlov bude zvierat' zoskupenie atómov O–C–O a aké budú hodnoty týchto uhlov?

Tieto dva minerály obsahujú veľký podiel oxidov lantanoidov, v prípade monazitu je to až 60 hm. %. Z celkového obsahu oxidov lantanoidov je najviac zastúpený predovšetkým oxid ceričitý (46 hm. %), ale aj lantanitý (22 hm. %) a gadolinitý (1 hm. %). Bastnäsit je na oxidy ešte bohatší, keďže tvoria až 70 hm. %. Z tohto množstva na oxid ceričitý pripadá 50 hm. %, na oxid lantanitý 32 hm. % a na oxid gadolinitý 0,2 hm. %.

2. Určte výpočtom, ktorý z týchto dvoch minerálov obsahuje viac oxidu gadolinitého na 1 kg minerálu.

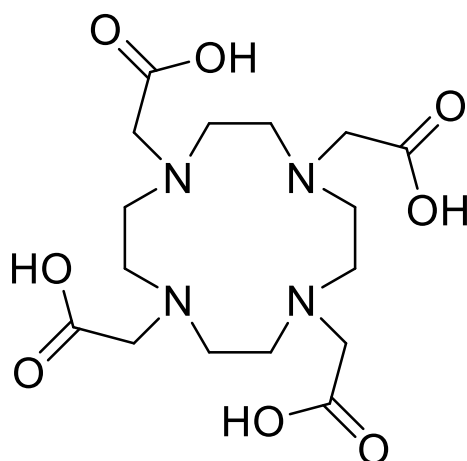
Spracovávanie bastnäsitu začína jeho trojhodinovým mechanickým rozomletím za prítomnosti vlhkosti. Po rozomletí sa k nemu pridá rovnaké množstvo koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a počas 6–8 hodinového miešania sa zmes zahrieva v reaktore vodnou parou. Následne sa zmes udržiava na teplote cca 373 K a pridáva sa k nej malé množstvo 50 %-nej kyseliny sírovej.

Gadolínium sa následne izoluje extrakciou do kyseliny chlorovodíkovej vo forme  $GdCl_3$ . Po usadení ťažších lantanoidov a reakciou s kyselinou šťavelovou z vodného roztoku chloridu precipituje zrazenina, ktorá sa následne žíha a kalcinuje pri 1073 K. Kalcinácia je technologický postup, pri ktorom sa do taveniny pridáva nadrvený kovový vápnik ako redukčné činidlo. Týmto spôsobom sa izoluje  $Gd_2O_3$  s čistotou vyše 99 %.

3. Napíšte v stavovom tvare úplné chemické rovnice zrážania  $GdCl_3$  a kalcinácie zrazeniny.

Izolované gadolínium vo forme oxidu sa následne upravuje, aby ho bolo možné použiť na medicínske účely. Chelatácia s multidentátnymi ligandmi je vyžadovaná práve kvôli náramnej toxicite gadolína. Veľkosť iónu  $Gd^{3+}$  je totiž podobná veľkosti iónu  $Ca^{2+}$ , ktorý je nevyhnutný pre správne fungovanie nervovej sústavy. Otrava  $Gd^{3+}$  prebieha mechanizmom kompetitívnej inhibície, pri ktorej sa blokujú nervové dráhy, čo spôsobí bolestivú smrť v nekontrolovateľných kŕčoch.

Syntéza kontrastného komplexu gadolína vychádza z voľne dostupného organického ligandu DOTA a hexahydrátu chloridu gadolinitého.



DOTA

4. V uvedenom ligande DOTA vyznačte všetky atómy, ktoré budú tvoriť väzbu s centrálnym kovom gadolína. Určte tvar komplexu Gd-DOTA pomocou teórie VSEPR.
5. Ligand DOTA je štvorsýtna organická kyselina. Hodnoty  $pK_a$  pre jednotlivé karboxylové skupiny sú:  $pK_{a1} = 4,09$ ;  $pK_{a2} = 4,56$ ;  $pK_{a3} = 9,76$ ;  $pK_{a4} = 12,09$ . Nakreslite majoritnú nekomplexovanú formu tejto kyseliny pri fyziologickom pH (pH = 7,3).

Postup prípravy tohto komplexu je nasledovný. V 10 ml destilovanej vody sa rozpustí 500 mg ligandu DOTA ( $M(\text{DOTA}) = 404,42 \text{ g/mol}$ ), 1,2 ekvivalentov hexahydrátu chloridu gadolinitého ( $M(\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 371,7 \text{ g/mol}$ ) a pH sa upraví na hodnotu 6 pomocou 0,1 M roztoku KOH. Roztok sa potom mieša 24 hodín pri 40 °C.

6. Vysvetlite, prečo sa reakčná zmes pred medicínskym podaním musí ešte prečisťovať aj za predpokladu, že reakcia prebehla kvantitatívne.
7. Vypočítajte výťažok tejto reakcie v hm. %, ak sme po prečistení získali 639 mg čistého komplexu Gd-DOTA ( $M(\text{Gd-DOTA}) = 557,638 \text{ g/mol}$ ).

Komplex Gd-DOTA pôsobí ako kontrastná látka v tele pri zobrazovaní rôznych typov nádorov pomocou techniky MRI, ktorá funguje na rovnakom princípe ako technika NMR. Väčšina prírodného gadolína je ale tvorená izotopom  $^{158}\text{Gd}$ , ktorý má vo svojom jadre 64 protónov a jeho jadrový spin je nulový.

8. Keďže jadrá gadolína sa pomocou techniky MRI vidieť nedajú, ktoré atómové jadrá sa detegujú pri vyšetrení pomocou MRI?

Pri zhotovovaní MRI snímky s kontrastnou látkou sa mení kinetika dejov, ktorým podliehajú detegované jadrá, čoho výsledkom je, že miesta postihnuté nádormi sa na snímke javia svetlejšie. Za tieto zmeny je zodpovedný práve atóm gadolína, ktorý má v oxidačnom stave III až 9 voľných orbitálov.

9. Komplex Gd-DOTA v nádorových bunkách viaže ďalší ligand a mení svoju štruktúru na  $[\text{Gd}(\text{DOTA})(\text{X})]^{n-}$ . Aký ligand sa viaže na komplex Gd-DOTA?

# ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23  
Školské kolo

Ján Reguli

---

|   |
|---|
| Maximálne 17 bodov,<br>doba riešenia 60 minút |
|---|

## Úloha 1 (8 bodov)

- 1.1 Aké zníženie tlaku nasýtenej pary bude vykazovať roztok 18,04 g mannitu ( $M = 182,17 \text{ g mol}^{-1}$ ) v 100 g vody pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ? Tlak nasýtených par čistej vody pri  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  je 2,345 kPa.
- 1.2 V 1 kg vody sme rozpustili 300 g neznámej látky. Osmotický tlak tohto roztoku pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  je 2,509 MPa. Hustota vody pri  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  je  $0,99987 \text{ kg dm}^{-3}$ , jej molárna hmotnosť je  $18,02 \text{ g mol}^{-1}$ . Predpokladajte, že roztok sa správa ako nekonečne zriedený a vypočítajte molárnu hmotnosť rozpustenej látky.
- 1.3 Zníženie teploty tuhnutia roztoku  $\text{MgSO}_4$  s molalitou  $0,100 \text{ mol kg}^{-1}$  je  $0,225 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vypočítajte van't Hoffov izotonický koeficient  $\text{MgSO}_4$  pri tejto molalite. Kryoskopická konštanta vody je  $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Aký je stupeň disociácie  $\text{MgSO}_4$ ?

## Úloha 2 (4 body)

- 2.1 Vypočítajte súčin rozpustnosti chrómanu strieborného  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , ak je koncentrácia  $\text{Ag}^+$  iónu v nasýtenom roztoku chrómanu strieborného pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .
- 2.2  $200 \text{ cm}^3$  roztoku  $\text{AgNO}_3$  s koncentráciou  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  sa zmiešalo so  $100 \text{ cm}^3$  roztoku  $\text{Na}_2\text{S}$  s koncentráciou  $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ . Dôjde k vyvrážaniu sulfidu strieborného? Konštanta rozpustnosti  $\text{Ag}_2\text{S}$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  je  $K_{\text{sp}} = 1,6 \cdot 10^{-49}$ .

### Úloha 3 (5 bodov)

**3.1** Vek vzoriek vodných roztokov sa dá zistiť stanovením obsahu rádioaktívneho trícia, ktoré vzniká v prírode pôsobením kozmického žiarenia. Vypočítajte vek vzorky koňaku, ktorý mal oproti čerstvo pripravenej vzorke osemkrát nižšiu rádioaktivitu. Predpokladajte, že tam, kde bol koňak uschovaný, neprenikalo kozmické žiarenie. Polčas rozpadu trícia je 12,5 roku.

**3.2** 0,1 %-ný roztok fenolftaleínu je jedným z najpoužívanejších acidobázických indikátorov. V kyslom prostredí je bezfarebný, v zásaditom sa rýchlo mení na známu ružovú farbu. V alkalickom prostredí ďalej reaguje s  $\text{OH}^-$  iónmi a pomaly sa odfarbí. Ide o elementárnu bimolekulovú reakciu, ktorá by teda mala byť reakciou druhého poriadku. Ak do roztoku NaOH s koncentráciou **0,3** mol  $\text{dm}^{-3}$  pustíme jednu kvapku roztoku fenolftaleínu, meraním absorbcie zistíme, že koncentrácia fenolftaleínu exponenciálne klesá. Ide teda o reakciu prvého poriadku.

**a)** Zdôvodnite, prečo rýchlosť tejto reakcie závisí len od koncentrácie fenolftaleínu a nie od koncentrácie hydroxidu?

Pri teplote 20 °C sa fenolftaleín v uvedenom roztoku NaOH rozkladá s rýchlostnou konštantou 0,3246  $\text{min}^{-1}$ .

**b)** Za akú dobu poklesla absorbcia (t. j. koncentrácia) fenolftaleínu na polovicu?

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23  
Školské kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

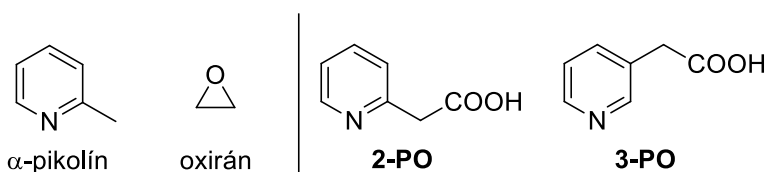
---

Maximálne 17 bodov

## Úloha 1 (8,4 body)

V tejto úlohe sa zameriame na totálnu syntézu alkaloidu, s ktorým sa pravdepodobne stretol asi každý z vás. Používa sa často ako insekticíd a vďaka svojmu prírodnému pôvodu je považovaný za bio-pesticíd. Pri jeho syntéze sa však najprv pozrieme na reaktivitu derivátov pyridínu pri dekarboxylácii – pomôže nám to neskôr pri syntéze samotnej.

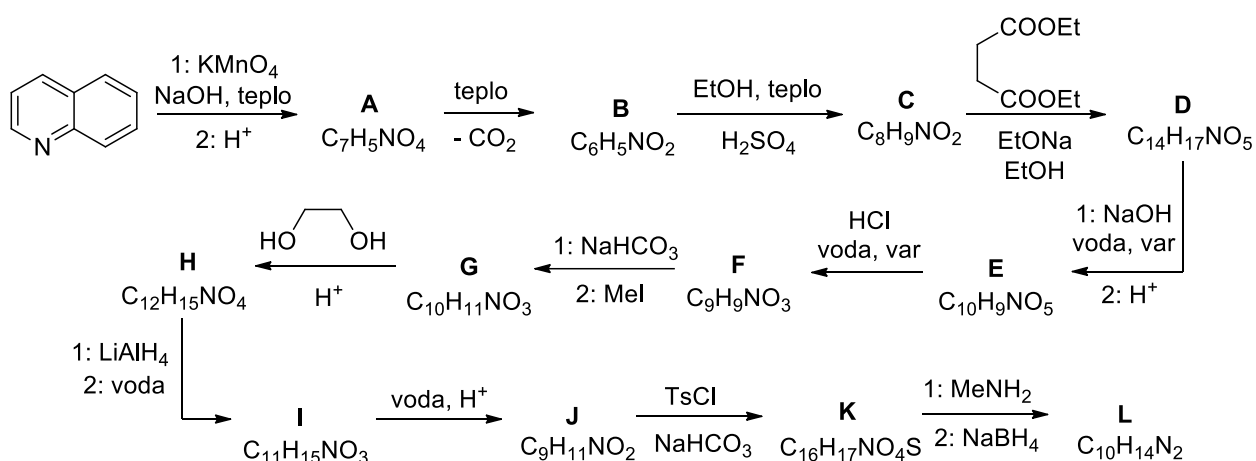
- a) Ako látky pre porovnanie reaktivity máte navrhnúť syntézu kyseliny 2-pyridyloctovej (**2-PO**) a kyseliny 3-pyridyloctovej (**3-PO**). Ako východiskové látky máte k dispozícii alfa-pikolín, pyridín a nasledovné reagenty: kyselinu sírovú, kyselinu chlorovodíkovú, kyselinu dusičnú, NaOH, NaNO<sub>2</sub>, horčík, železo, suchý ľad (CO<sub>2</sub>), KMnO<sub>4</sub>, CuBr, oxirán.



- b) Zistili ste, že rýchlosť dekarboxylácie kyselín **2-PO** a **3-PO** pri zahrievaní sa výrazne líši. Omnoho rýchlejšie dekarboxylovala tá kyselina, ktorá tvorí vnútromolekulovú vodíkovú väzbu. Vyberte, ktorá z látok **2-PO** a **3-PO** to je a nakreslite jej Lewisovu štruktúru, v ktorej bude zreteľná vnútromolekulová vodíková väzba.
- c) Ukazuje sa, že dekarboxylácie vo všeobecnosti aj pre iné zlúčeniny prebiehajú často jednoduchšie, pokiaľ kyselina tvorí silnú vnútromolekulovú vodíkovú väzbu (napr. známa je dekarboxylácia 3-ketokyselín). Nakreslite, akým mechanizmom prebieha dekarboxylácia kyseliny, ktorej štruktúru ste nakreslili v podúlohe b).



d) Samotná syntéza alkaloidu vychádza z chinolínu:



e) Doplňte štruktúry intermediátov **A – K** a finálneho alkaloidu **L**.

f) Alkaloid **L** je chirálny. V prírode sa vyskytuje v enantioméernej čistej forme (*S*).  
Nakreslite štruktúru látky (*S*)-**L** – s vyznačením konfigurácie centra chiralít.

f) Aký je triviálny názov alkaloidu **L**?

## Úloha 2 (2 body)

Neznáme látky **X** a **Y** sa dajú pripraviť z neznámej zlúčeniny **Z** ozonolýzou a následným redukčným spracovaním (Zn, AcOH) ozonidu. Pri analýze zlúčenín **X** a **Y** ste zistili, že ide zrejme o produkty s rovnakým sumárnym vzorcom, keďže pri nasledovnom experimente poskytli rovnaký výsledok. Po spálení 1,00 g látky **X** (alebo **Y**) v prúde kyslíka ste viedli vzniknuté splodiny najprv cez trubicu, v ktorej je P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a potom do nádoby naplnenej vodným roztokom hydroxidu vápenatého. Po ukončení experimentu ste zmerali prírastok hmotností – hmotnosť trubice s P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> narástla o 0,50 g a hmotnosť roztoku hydroxidu vápenatého narástla o 1,84 g. Viete, že po hydrogenácii látky **Z** vodíkom za katalýzy Pd/C vzniká látka so sumárnym vzorcom C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

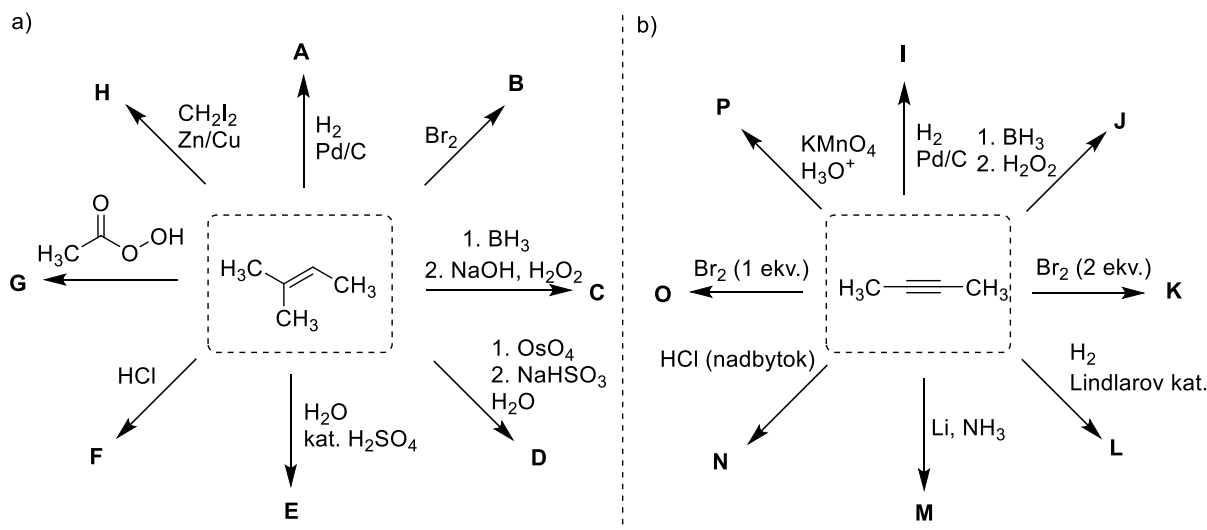
a) Aká je štruktúra látok **X** a **Y**?

b) Aká je štruktúra látky **Z**?

c) Látka **Z** po reakcii s bázou (napr. EtONa) poskytne stabilný anión. Dva ekvivalenty tohto aniónu reagujú s FeCl<sub>2</sub>, pričom vzniká mimoriadne stabilná zlúčenina **Q**. Aká je štruktúra látky **Q**?

### Úloha 3 (3,2 bodov)

Poznať najdôležitejšie činidlá a reakcie v organickej chémii tvorí základ repertoára syntetického organického chemika, pomocou ktorého môže skladať zložité molekuly. V prvej časti tejto úlohy sa pozrieme na typické reakcie alkénov a druhá časť bude venovaná alkínom. Venujte tiež pozornosť regioselektivite reakcií, prípadne konfigurácii produktov.

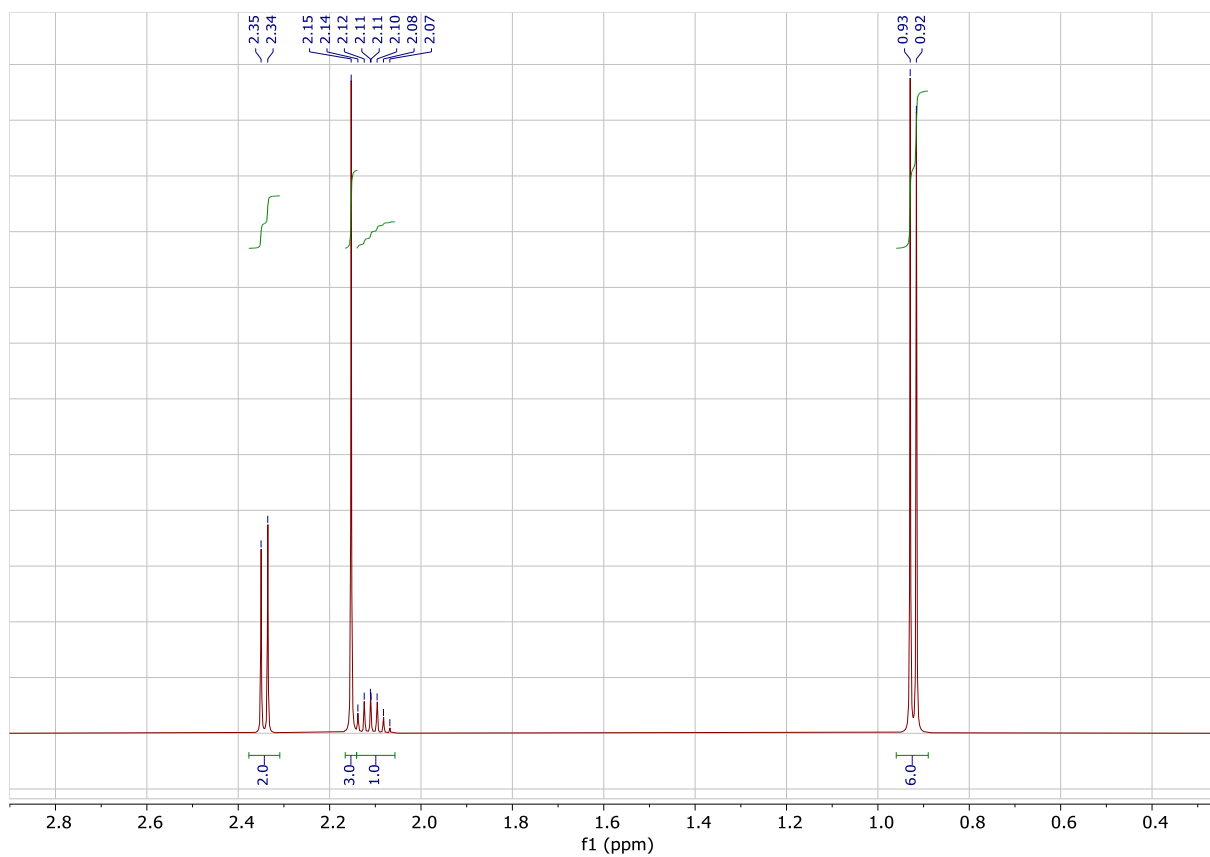


### Úloha 4 (3,4 bodov)

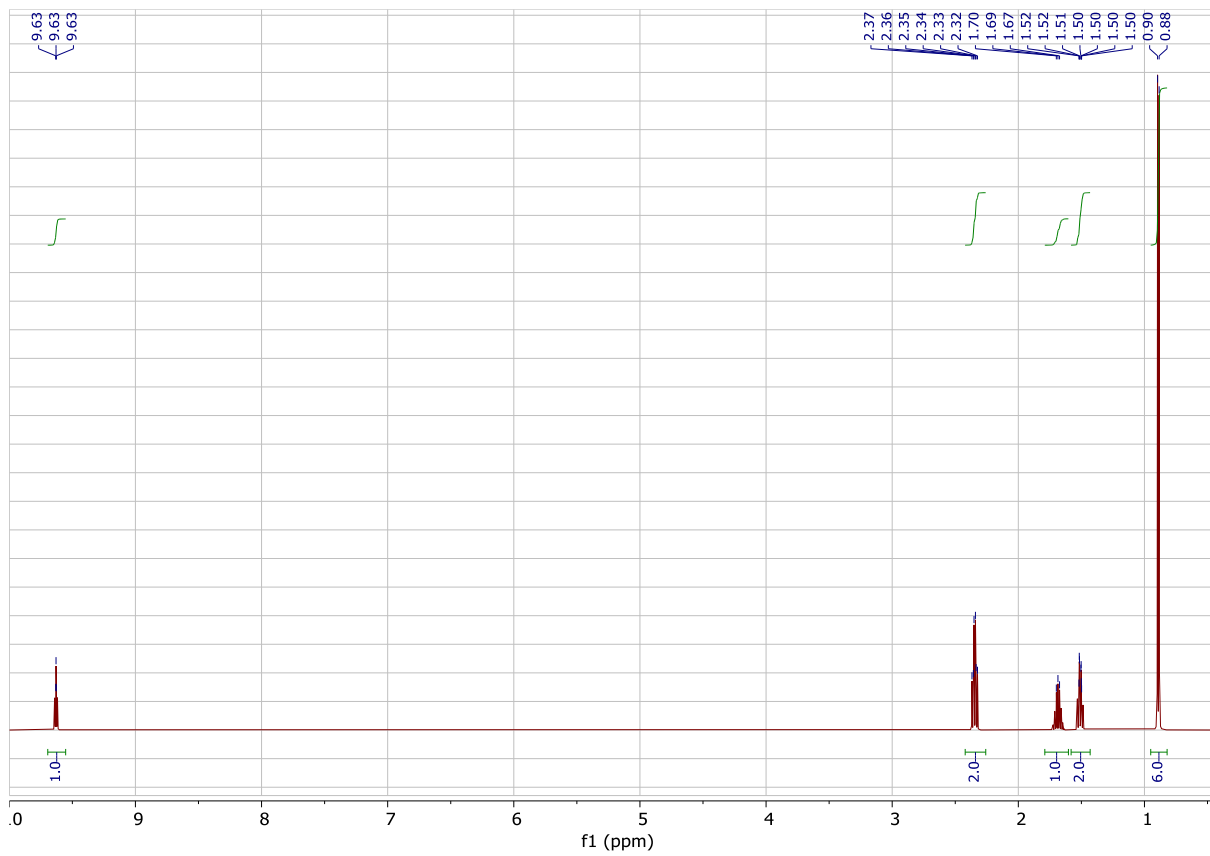
Alkín 4-metylpent-1-ín poskytuje reakciou (a) zlúčeninu **A** a reakciou (b) zlúčeninu **B**.  $^1\text{H}$  NMR spektrá zlúčenín **A** a **B** sú nasledovné (zobrazené na nasledujúcej strane);  $\delta^{\text{H}}$ (**A**): 2,35 (d, 2H), 2,15 (s, 3H), 2,11 (sept, 1H), 0,93 (d, 6H);  $\delta^{\text{H}}$  (**B**): 9,63 (t, 1H), 2,35 (m, 2H), 1,69 (sept, 1H), 1,51 (m, 2H), 0,89 (d, 6H). Obe zlúčeniny majú v hmotnostnom spektre molekulový ión pri  $m/z$  100. Určte štruktúry zlúčenín **A** a **B**, napíšte chemické reakcie (a) a (b) vedúce k ich vzniku a priradte signály NMR spektra.

Poznámka: Pri chemických reakciách sa môžete inšpirovať podmienkami z úlohy 3.

# <sup>1</sup>H NMR – Zlúčenina A



# <sup>1</sup>H NMR – Zlúčenina B



# ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

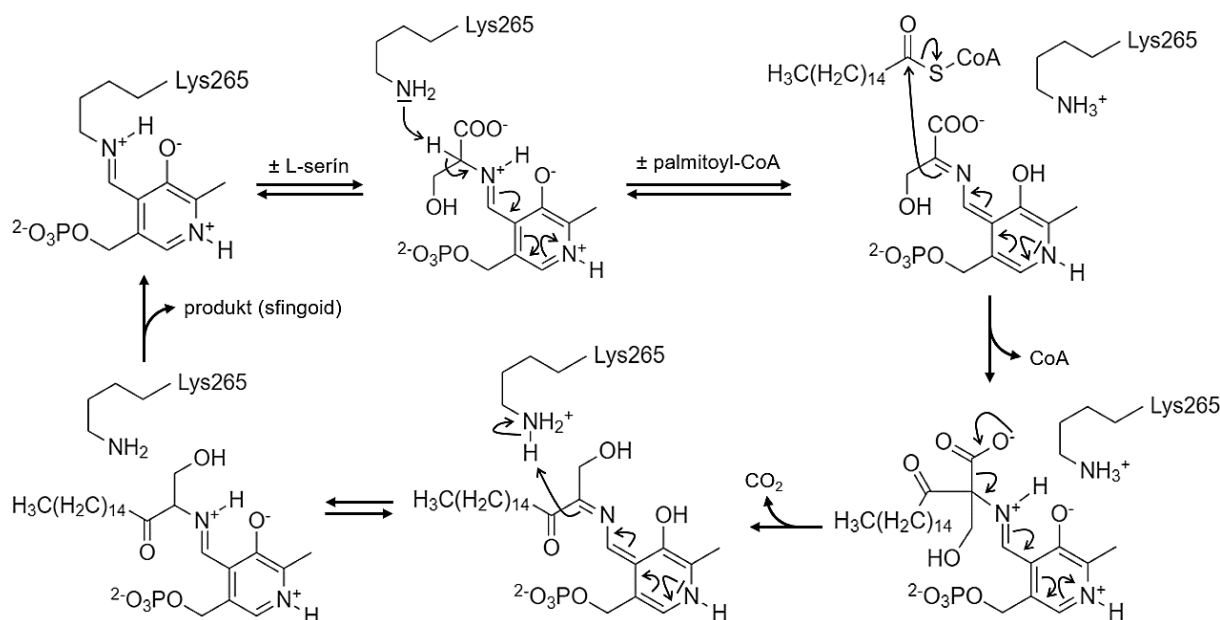
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – šk. rok 2022/23  
Školské kolo

**Pavol Štefík, Boris Lakatoš**

Maximálne 8 bodov  
Doba riešenia: 40 minút

## ÚLOHA 1

Serínpalmitoyltransferáza (SPT) je enzým katalyzujúci prvý krok de novo syntézy ceramidov. Ako substráty štandardne využíva L-serín a palmitoyl-koenzým A (palmitoyl-CoA). Mechanizmus katalytického cyklu SPT je znázornený na obrázku 1.

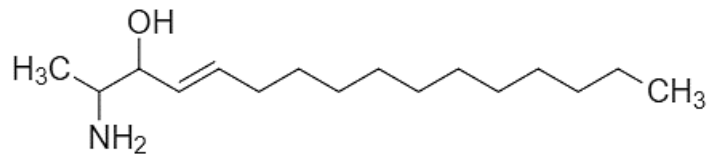


Obrázok 1: Katalytický cyklus serínpalmitoyltransferázy.

1. Aký koenzým využíva SPT?
2. Nakreslite štruktúrny vzorec a napíšte systémový názov produktu reakcie katalyzovanej SPT.

Bunky ľudí trpiacich ochorením známym ako vrodená senzorická a autonómna neuropatia typu I produkujú zmutovanú formu SPT, ktorá má na rozdiel od SPT u zdravých ľudí väčšiu afinitu k iným aminokyselinám než L-serínu a taktiež k iným

acyl-CoA než palmitoyl-CoA. Takýto zmutovaný enzým potom produkuje netypické sfingoidné bázy (lipidy podobné sfingozínu), ktoré sa môžu, podobne ako sfingozín, zabudovať do sfingolipidov. Na obrázku 2 je znázornený štruktúrny vzorec jednej netypickej sfingoidnej bázy.



Obrázok 2: Netypická sfingoidná báza.

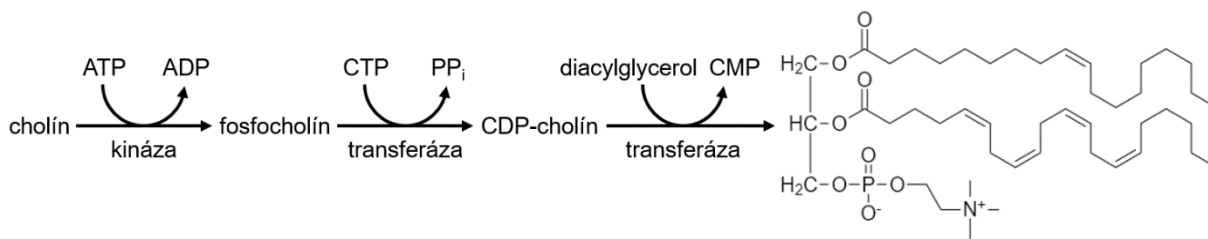
3. Napíšte názov aminokyseliny a acyl-CoA, ktoré využila zmutovaná SPT ako substráty pri vzniku sfingoidnej bázy na obrázku 2.
4. Vysvetlite, prečo sa netypická sfingoidná báza na obrázku 2 nemôže degradovať rovnakým spôsobom ako sfingozín.

Palmitoyl-CoA potrebný na reakciu katalyzovanú SPT sa syntetizuje v cytosole buniek. Ide o energeticky náročný proces využívajúci energiu z ATP a acetyl-CoA a tiež aj redukčnú silu z NADPH.

5. Napíšte celý názov koenzýmu NADPH a triviálny názov vitamínu, z ktorého vzniká.
6. Aký počet molekúl acetyl-CoA, ATP a NADPH sa spotrebuje pri syntéze jednej molekuly palmitoyl-CoA?

## ÚLOHA 2

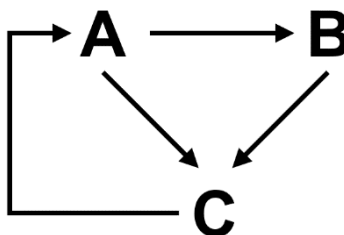
Fosfatidylcholín je glycerofosfolipid, ktorý sa syntetizuje v rámci Kennedyho dráhy a patrí medzi najviac zastúpené glycerofosfolipidy v membránach cicavčích buniek. Schéma jeho syntézy je uvedená na obrázku 3.



Obrázok 3: Kennedyho dráha syntézy fosfatidylcholínu.

1. Nakreslite štruktúrny vzorec fosfocholínu vo forme zwitteriónu.
2. Uvedte tri makroergické zlúčeniny, ktoré reagujú alebo vznikajú (t. j. produkty, medziprodukty) v Kennedyho dráhe na obrázku 3.
3. Napíšte triviálny a systémový názov mastnej kyseliny, ktorá je esterifikovaná v polohe sn-2 fosfatidylcholínu na obrázku 3. Ako sa nazýva enzým, ktorý katalyzuje hydrolýzu príslušnej esterovej väzby?

Fosfatidylcholín, fosfatidylserín a fosfatidyletanolamín sú glycerofosfolipidy, u ktorých sú známe reakcie ich vzájomných premien.



Obrázok 4: Schéma vzájomných premien vybraných glycerofosfolipidov.

4. V schéme na obrázku 4 identifikujte látky **A**, **B**, **C** ako fosfatidyletanolamín, fosfatidylserín a fosfatidylcholín.
5. Napíšte názov triedy enzýmov, do ktorej patrí enzým katalyzujúci premenu látky **C** na **A**.

**Autori:** Martin Brokeš, Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Pavol Štefík

**Recenzenti:** Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, doc. Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

**Slovenská komisia Chemickej olympiády**

**Vydal:** NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2022