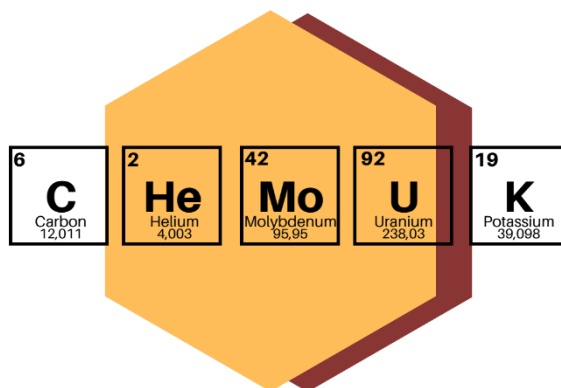


Korešpondenčný seminár z chémie pre stredné školy



2019/2020

1. kolo
Riešenia



Problém 1

Kvantové bodky

Uloha 1 (6 b).

Neznáma kvantová bodka XY s rovnakým počtom jednotlivých atómov, kde prvok X je kov a prvok Y polokov, obsahuje 46,84 hmotnostných percent prvku X. Pre súčet molárnych hmotností prvkov platí: $M(X) + M(Y) = 240,01 \text{ g/mol}$. Výpočtom molárnych hmotností určite prvky X a Y a uvedte názov tejto zlúčeniny.

Pre binárnu chalkogenidovú kvantovú bodku XY s neznámym zložením, ale so známou molárnou hmotnosťou 240,01 g/mol a hmotnostným zlomkom obsiahnutého kovového prvku X, začneme s jednoduchou úvahou. Hmotnostný zlomok prvku X je 46,84 %. Pre hmotnostný zlomok prvkov nachádzajúcich sa v zlúčenine platí:

$$w(X) + w(Y) = 100 \%$$

Z tejto rovnice možno vypočítať hmotnostný zlomok druhého prvku Y.

$$w(Y) = 100 \% - w(X) = 100 \% - 46,84 \% = \underline{\underline{53,16 \%$$

Ďalej budeme pokračovať výpočtom zo stochiometrie zlúčenín. Pre hmotnostný zlomok prvku X platí:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(XY)}$$

Následne použijeme definíciu molárnej hmotnosti prvkov a zlúčenín, z ktorých možno vyjadriť:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)} \rightarrow m(X) = n(X) \times M(X)$$

$$M(XY) = \frac{m(XY)}{n(XY)} \rightarrow m(XY) = n(XY) \times M(XY)$$

Do rovnice pre výpočet hmotnostného zlomku dosadíme vyjadrené hmotnosti prvku X a kvantovej bodky XY:

$$w(X) = \frac{n(X) \times M(X)}{n(XY) \times M(XY)}$$

Rovnakým spôsobom dostaneme vzorec pre výpočet hmotnostného zlomku prvku Y:

$$w(Y) = \frac{n(Y) \times M(Y)}{n(XY) \times M(XY)}$$

Pre 1 mol kvantových bodiek XY platí:

$$w(X) = \frac{n(X) \times M(X)}{1 \text{ mol} \times M(XY)}$$

$$w(Y) = \frac{n(Y) \times M(Y)}{1 \text{ mol} \times M(XY)}$$

Z týchto vzťahov si vyjadríme látkové množstvá prvkov:

$$n(X) = \frac{w(X) \times 1 \text{ mol} \times M(XY)}{M(X)}$$

$$n(Y) = \frac{w(Y) \times 1 \text{ mol} \times M(XY)}{M(Y)}$$

Nakoľko sa v kvantovej bodke vyskytuje rovnaký počet atómov X a atómov Y, z definície látkového množstva platí:

$$n(X) = n(Y)$$

$$\frac{w(X) \times 1 \text{ mol} \times M(XY)}{M(X)} = \frac{w(Y) \times 1 \text{ mol} \times M(XY)}{M(Y)}$$

Dostaneme tak rovnicu, v ktorej sa nachádzajú dve neznáme $M(X)$ a $M(Y)$. Zo zadania však vieme, že $M(X) + M(Y) = M(XY) = 240,01 \text{ g/mol}$. Preto možno vyjadriť napríklad $M(X) = 240,01 \text{ g/mol} - M(Y)$. Dosadením do posledného vzťahu dostaneme:

$$\frac{w(X) \times 1 \text{ mol} \times M(XY)}{240,01 \text{ g/mol} - M(Y)} = \frac{w(Y) \times 1 \text{ mol} \times M(XY)}{M(Y)}$$

Dosadením zadaných hodnôt a riešením linerárnej rovnice o jednej neznámej dostaneme:

$M(Y) = 127,6 \text{ g/mol}$ → Na základe molárnej hmotnosti možno určiť, že prvok Y je Te.

Zo zadania poznáme súčet $M(X) + M(Y) = 240,01 \text{ g/mol}$ a preto:

$M(X) = 112,41 \text{ g/mol}$ → Na základe molárnej hmotnosti možno určiť, že prvok X je Cd.

Vzorec zlúčeniny, ktorá tvorí kvantovú bodku je CdTe. Správny názov je **telurid kademnatý**.

Odpoď: Prvky, ktoré tvoria kvantovú bodku sú kadmium a telúr. Názov ich zlúčeniny je telurid kademnatý.

Problém 2

Toxické chemické látky – Kyanidy

Úloha 1

K málo toxickým zlúčeninám, ktoré obsahujú kyanidovú skupinu, patria komplexné kyanidy žltá krvná soľ a červená krvná soľ. Napíšte ich vzorce, zlúčeniny pomenujte systémovým názvom. Ktorá z nich je toxickejšia? Prečo?



žltá krvná soľ



červená krvná soľ

Odpoveď (3,5 b):

1 b (0,5+0,5) Žltá krvná soľ – hexakynoželeznan draselný $K_4[Fe(CN)_6]$

1 b (0,5+0,5) Červená krvná soľ – hexakynoželezitan draselný $K_3[Fe(CN)_6]$

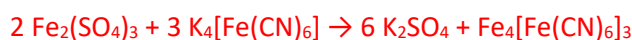
1,5 b Toxickejšia je červená krvná soľ, lebo sa z nej v organizme uvoľňujú v stopovom množstve CN^- ióny, ktoré blokujú bunkové dýchanie

Úloha 2

Jedna z krvných solí sa používa ako východisková látka na prípravu tmavomodrého pigmentu. Tento pigment bol pripravený už na začiatku 18. storočia. Napíšte reakciu prípravy tohto prvého syntetického pigmentu z vhodnej krvnej soli, pigment pomenujte systémovým aj triviálnym názvom a pomocou internetového vyhľadávača nájdite aspoň tri využitia tohto pigmentu v praxi.

Odpoveď (3,5 b):

1b Reakcia prípravy:



alebo



1 b (0,5+0,5) hexakynoželeznan železitý - pruská (berlínska) modrá (názov sa odvádza od farby uniforiem pruskej armády)

1,5 b (3 x 0,5) farbivo (pigment), v kvalitatívnej analýze pri dôkaze Fe^{3+} katiónov, E537 (v EU nepovolený) regulátor kyslosti a protispekavá látka, v medicíne pri otrave táliom a rádioaktívnym céziom, súčasť senzorov založených na elektrochromizme,....

Úloha 3

V mnohých organizmoch (zatiaľ je identifikovaných okolo 2650 druhov) sa kyanidy nachádzajú vo forme kyanogénnych zlúčenín, z ktorých môžu vznikáť kyanidy pri ich metabolizovaní v organizme.

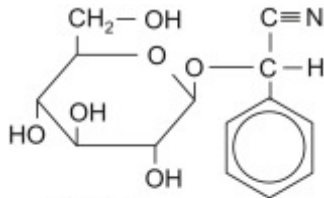
a) Nakreslite štruktúry troch rôznych kyanoglykozidov, ktoré sa nachádzajú v rastlinách a pomenujte ich triviálnym názvom. Uvedte 5 rastlín, v ktorých sa nachádzajú – konkretizujte aj časť rastliny.

b) Niektoré článkonožce produkujú kyanogénne zlúčeniny, prípadne sa v nich tvoria po konzumácii hostiteľských rastlín. Tieto živočíchy „voňajú po mandliach“. Aká zlúčenina je zodpovedná za túto ich vôňu?

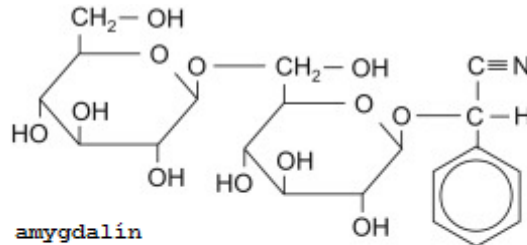
Odpoveď (9 b):

8b - 1b za každý kyanoglykozid (max 3b), 1b (0,5 +0,5, max 5b) za každú rastlinu a jej časť

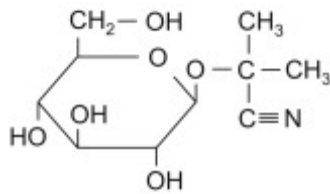
a) napríklad



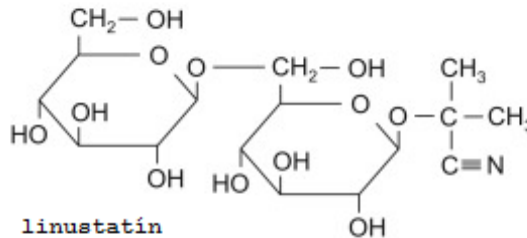
prunazín



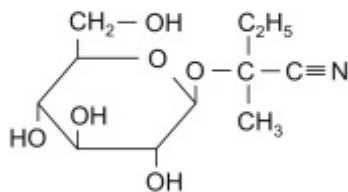
amygdalín



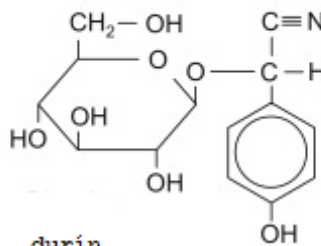
linamarín



linustatín



lotaustralín



durín

príklady rastlín:

maniok jedlý (*Manihot esculenta*) – koreň - linamarín

cirok (*Sorghum vulgare*) – listy - durín

ľan siaty (*Linum usitatissimum*) – semenná múčka - linamarín, linustatín, neolinustatín

alokázia (*Alocasia macrorrhizos*) – listy - triglochín

bambus (*Bambusa arundinacea*) – výhonky - taxifylín

jablko (*Malus spp*) – jadierka - amygdalín

broskyňa (*Prunus Perisca*) – kôstka - amygdalín

marhuľa (*Prunus armeniaca*) – kôstka - amygdalín

slivka (*Prunus spp*) – kôstka - amygdalín

nektarínka (*Prunus spp*) – kôstka - amygdalín

čerešňa (*Prunus spp*) kôstka - amygdalín

horkú mandle (*Prunus dulcis*) – amygdalín

1 b) b) HCN, kyanovodík

Úloha 4

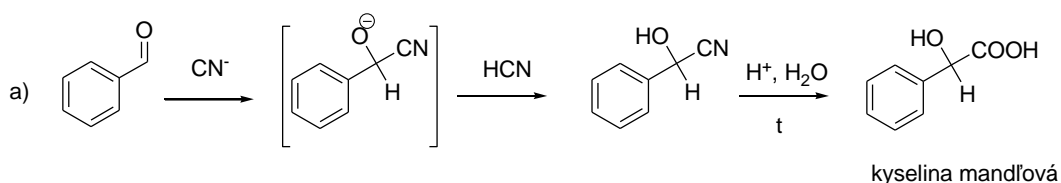
Kyánhydríny sú, napriek svojej toxicite, v organickej syntéze, aj v priemyslovom meradle, často využívané ako bezpečnejší zdroj HCN ako aj vhodné substráty na prípravu zložitejších molekúl. Kyánhydríny sa dajú ľahko pripraviť nukleofilnou adíciou kyanovodíka na vhodnú karbonylovú zlúčeninu za katalýzy kyanidovým aniónom. Táto reakcia je vratná a štruktúra karbonylovej zlúčeniny ovplyvňuje, či bude rovnováha posunutá smerom k produktu alebo východiskovej karbonylovej zlúčenine.

a) Navrhňte spôsob jednoduchšej prípravy kyseliny mandľovej z benzaldehydu.

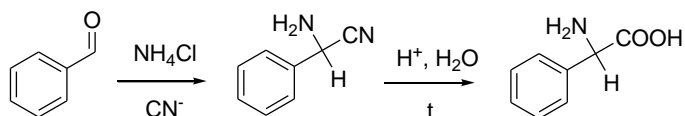
b) Čo vznikne ak takúto reakciu uskutočníme s chloridom amónnym namiesto kyanovodíka? Ako sa takáto reakcia volá?

c) Aká reakcia môže byť konkurenčnou ku kyánhydrínovej reakcii benzaldehydu?

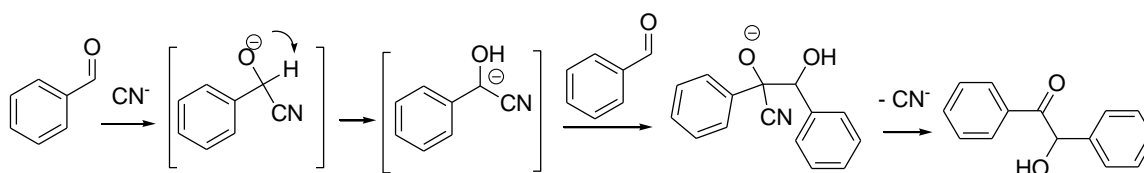
Odpoď (9 b+ 3x3b):



b) Streckerova syntéza



c) benzoínová kondenzácia



Problém 3

Biochémia

1. Pri analýze DNA alebo pri manipuláciách s molekulami DNA je často užitočné jednotlivé molekuly DNA označiť rádioaktívnou značkou. Takouto značkou býva najčastejšie zvyšok kyseliny fosforečnej obsahujúci atóm fosforu ^{32}P . Označené molekuly je potom možné detegovať autorádiografiou (znamenávaním ich žiarenia na fotografický film). Najbežnejšími stratégiami značenia je značenie 5' OH skupiny pomocou enzýmu polynukleotidkinázy, alebo značenie pomocou DNA polymerázy, ktorá nukleotid obsahujúci značený fosfát zabuduje do reťazca DNA.

a. Aký značený nukleozidtrifosfát treba použiť ako substrát enzymatickej reakcie pri značení 5' konca DNA pomocou polynukleotidkinázy? (2b)

ATP

b. Ktorý z troch fosfátových zvyškov tohto nukleozidtrifosfátu musí obsahovať rádioaktívny fosfor? (2b)

gama-fosfát

c. Napíšte rovnicu reakcie značenia. (2b)

d. Pri druhom type značenia, značení pomocou DNA polymerázy, je do polymerizačnej reakcie tiež pridaný značený nukleozidtrifosfát. Aký nukleozidtrifosfát treba použiť na takéto značenie (napíšte všetky možnosti). (2b)

dATP, dCTP, dGTP, dTTP (dNTP)

e. Ktorý z troch fosfátových zvyškov tohto nukleozidtrifosfátu musí obsahovať rádioaktívny fosfor? (2b)

alfa-fosfát

f. Napíšte rovnicu reakcie značenia. (2b)

2. Pri sekvenovaní (zistovaní poradia báz) DNA metódou vyvinutou Frederickom Sangerom sú pomocou DNA polymerázy podľa templátového vlákna syntetizované komplementárne vlákna DNA. Do reakčnej zmesi sa okrem analyzovaného templátového vlákna pridáva oligonukleotidový primer, ktorý podľa svojej sekvencie aneluje (nasadá) na templátové vlákno a je predlžovaný DNA polymerázou. Reakcia paralelne prebieha v štyroch skúmavkách. Okrem enzýmu, templátového vlákna DNA, primeru a všetkých štyroch dNTP (dATP, dTTP, dCTP, dGTP) sú do jednotlivých štyroch skúmaviek pridané (pojednom v každej skúmavke) 2'3' dideoxy analógy nukleotidov ddATP, ddTTP, ddCTP a ddGTP.

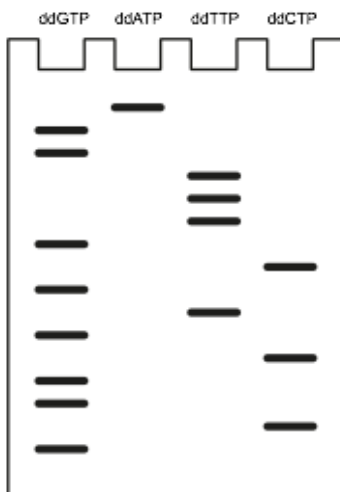
a. Popíšte čo sa deje v skúmavke obsahujúcej všetky dNTP + ddATP. (3b)

Dochádza ku polymerizačnej reakcii. ddATP sa náhodne zaraďuje namiesto dATP, čím ukončí polymerizačnú reakciu. Vzniká preto zmes reťazcov DNA, ktoré končia v miestach obsahujúcich A.

b. Čo by sa dialo v skúmavke ak by neobsahovala dATP (obsahovala by ddATP, dTTP, dCTP a dGTP)? (3b)

Polymerizačná reakcia končí zaradením ddATP, teda v mieste prvého A.

c. Po prebehnutí štyroch sekvenačných reakcií, je obsah skúmavky analyzovaný gélovou elektroforézou, ktorá separuje molekuly DNA podľa molekulovej hmotnosti (najväčšie hore, najmenšie dole). Obsah každej skúmavky do jednej dráhy. Výsledok je na obrázku. Zapište sekvenciu príslušnej DNA (v orientácii 5' – 3'). (3b)



5'-GCGGCGTGC GTTTGGA-3'

d. Pri sekvenovaní sa tradične rádioaktívne značili 5'konce primerov. Aké iné značenie možno použiť aby boli v každej skúmavke označené všetky vzniknuté molekuly? (2b)

Zmes by mohla obsahovať dNTP so značeným alfa-fosfátom, alebo značený ddNTP.

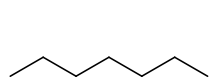
e. Zavedenie fluorescenčného značenia namiesto rádioaktívneho umožnilo sekvenovať reakciu v jednej skúmavke. Ako by táto modifikácia sekvenovania mohla fungovať? (2b)

Podstatný trik je v tom, že každý ddNTP je označený inou fluorescenčnou farbičkou. Reťazce končiace rôznymi ddNTP sa preto dajú rozoznať, aj keď sú v jednej dráhe (kapiláre).

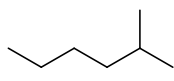
Problém 4

Prvé kroky k organické chemii

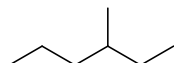
Úloha 1 (9 b = 18 x 0,5 b)



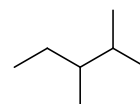
heptán



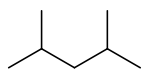
2-methylhexán



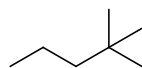
3-methylhexán



2,3-dimethylpentán



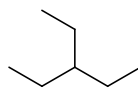
2,4-dimethylpentán



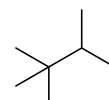
2,2-dimethylpentán



3,3-dimethylpentán

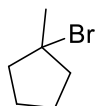
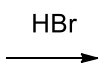
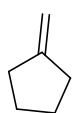


3-ethylpentán

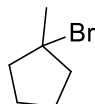
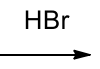
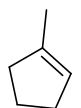


2,2,3-trimethylbután

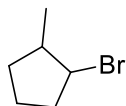
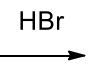
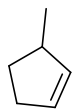
Úloha 2 (10 b = 10 x 1 b)



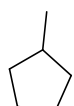
1-bróm-1-methylcyklopentán



1-bróm-1-methylcyklopentán

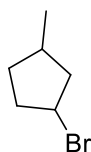
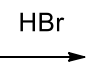
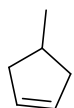


+



1-bróm-2-methylcyklopentán

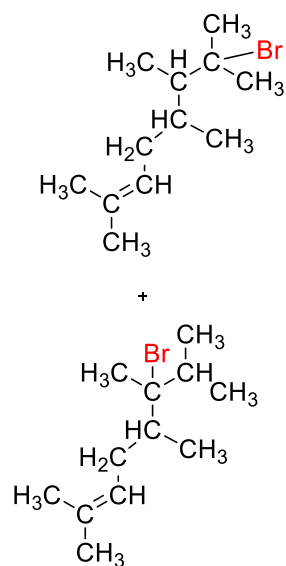
1-bróm-3-methylcyklopentán



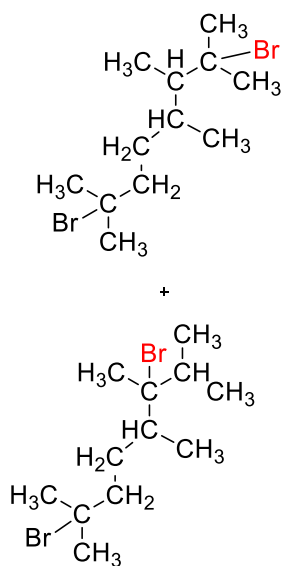
1-bróm-3-methylcyklopentán

Úloha 3 (6 b = 6 x 1 b)

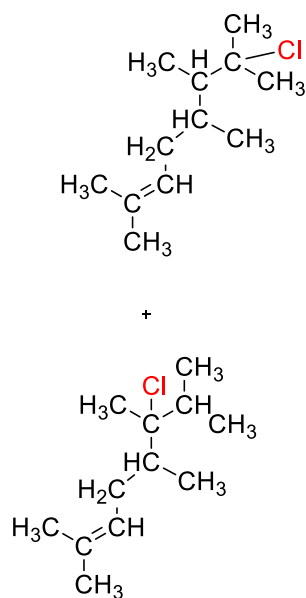
A:



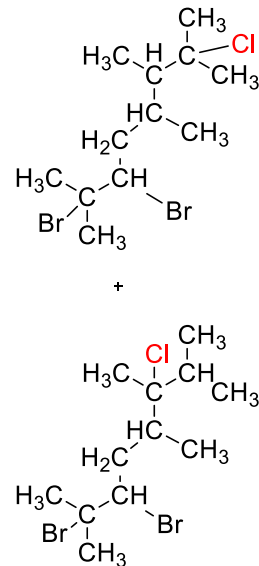
B:



C:



D:



E: Br₂

F: H₂O, H⁺

Chemoselektivita a chrániace skupiny

(25b = 25 x 1 b)

