



59. ročník

2022/2023

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie B

Teoretická část – Zadání

20 bodů

**ANORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Autor****Adam Jaroš***Ústav organické chemie a biochemie, ÚOCHB AV ČR***Martin Balouch***Ústav chemického inženýrství, VŠCHT Praha***Recenze****Adam Přáda***Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge***Adam Tywoniak***ETH Zurich***Ondřej Šimůnek***Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha
Gymnázium, Praha 2, Botičská 1*

Milé řešitelky, milí řešitelé,

ačkoliv společnost využívá f-prvků, také zvaných lanthanoidy a aktinoidy, v elektrotechnice, medicíně, energetice i vojenství, bývají často opomíjenou skupinou prvků v periodickém systému. Rozhodli jsme se vás trochu vtáhnout právě do této části chemie, kde se společně podíváme na výskyt, chemické a fyzikální vlastnosti a aplikace lanthanoidů a aktinoidů. A nejen těch, jelikož spousta radioaktivních prvků se rozpadá na lehčí a stabilnější (příčemž olovo je konečným produktem, mrk mrk). Mějte se proto na pozoru a v rámci přípravy si zopakujte, jak to vypadá s elektronovou konfigurací f-prvků, rozpadovými řadami, výpočty jaderných rozpadů a sloučeninami f-prvků, ale nebojte se jít i ke složitějším záležitostem, jako je čištění použitého jaderného paliva!

Hodně štěstí při řešení přejí Adam a Martin!

Doporučená literatura:

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Shape, Anorganická chemie, VŠCHT Praha, 2014, kapitola 27 – f-prvky a všechny další kapitoly, které potřebujete k jejímu pochopení
- 2) [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/4_f-Block_Elements](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/4_f-Block_Elements)
- 3) Černobyl - pětidílný seriál (HBO, 2019)
<https://www.ceskatelevize.cz/porady/10441294653-hyde-park-civilizace/216411058090319/>,
- 4) <http://virtualniprohlidky.cez.cz/cez-dukovany/>, <https://zpravy.aktualne.cz/ekonomika/foto-dukovany/r~40d7b5fad01711e988f50cc47ab5f122/>
- 5) <https://www.youtube.com/playlist?list=PL9eEsN9D48mcm2aX0UDOMgGX3en3WrPmG>

**Úloha 1 Seznámení s lanthanoidy****3 body**

Ačkoliv jsou prvky „na dně“ periodického systému často zastíněny chemií mnohem zastoupenějších kovů, mají své místo nejen v průmyslu, ale i v lékařství či živé přírodě. Přestože se jim také někdy říká „kovy vzácných zemin“ (spolu se skandiem a yttriem), jejich zastoupení v zemské kůře není zrovna zanedbatelné.

1) Porovnejte zastoupení ceru v zemské kůře s mědí, stříbrem a zlatem.

Kovy nacházející se v d-bloku periodické soustavy tvoří nepřeborné množství komplexů s rozličnými vlastnostmi v závislosti na jejich oxidačních číslech a konfiguraci d-elektronů ve valenční vrstvě. Naopak koordinační chemie lanthanoidů je na konfiguraci jejich f-elektronů téměř nezávislá.

2) Proč je vliv f-elektronů na koordinační vlastnosti lanthanoidů mnohem menší, než vliv d-elektronů na koordinační vlastnosti přechodných kovů?**3) Jaký je běžný oxidační stav lanthanoidů ve sloučeninách? Které dva lanthanoidy se tomuto pravidlu občas vymykají díky speciální elektronové konfiguraci, které díky nezvyklému oxidačnímu stavu dosáhnou? Uveďte pro ně ona výjimečná oxidační čísla.**

Doslova jiskřivé využití lanthanoidů objevil rakouský chemik Carl Auer.

4) Jak nazýváme sloučeninu, kterou Carl Auer vyrobil? Jaké dva dominantní nelanthanoidové kovy obsahuje?

Ve větším měřítku se však lanthanoidy využívají pro výrobu permanentních magnetů. Jedním z takových je i sloučenina neodemu, železa a boru, $Nd_xFe_yB_z$.

5) Jaké budou celočíselné koeficienty x , y a z zmíněné sloučeniny, pokud je hmotnostní poměr neodemu, železa a boru 80:217:3?

Lidé však nejsou jediným organismem na planetě, který využívá lanthanoidů. V posledních deseti letech bylo objeveno několik bakterií, jejichž enzymy jsou závislé na přítomnosti lanthanoidů. Jedním z takových enzymů je methanoldehydrogenáza některých bakterií, která má na starost oxidaci methanolu. Běžně bychom v ní našli ionty Ca^{2+} , avšak její lanthanoidoví příbuzní jsou funkční například s ionty La^{3+} nebo Ce^{3+} . Podobnost vápenatých a lanthanitých (Ln^{3+}) iontů byla zkoumána i v jiných případech a ukázalo se, že lze některé biochemické procesy závislé na vápníku lanthanoidy narušit.

6) Proč jsou ionty Ca^{2+} a Ln^{3+} v některých enzymech zaměnitelné?

**Úloha 2 Cesta do hlubin reaktoru****3,5 bodu**

Přečetli jste si úvodníček? Pokud ano, tak věříme, že jedna z prvních souvislostí, co vás po přečtení letošního tématu napadla, je jaderná energetika nebo vývoj zbraní. V této úloze se podíváme na mírové využití aktinoidů.

Zatímco možnost vojenského využití atomové energie napadla vědce zabývající se tímto tématem již v počátcích výzkumu, na mírové využití si muselo lidstvo ještě hodně let počkat.

- 1) **Který fyzik se podepsal pod dopis doručení prezidentovi USA, ve kterém byl prezident varován před možností výroby jaderných zbraní nacistickým Německem?**
- 2) **Kolik let uplynulo mezi prvním vojenským využitím atomové energie a momentem, kdy první elektřina vyrobená díky atomové energii někomu napájela domácnost?**

Fyzik, na kterého se ptáme v 1. otázce, až do své smrti litoval svého rozhodnutí podepsat onen dopis. Doufáme, že vy nebudete mít stejné pocity vzhledem k vašemu rozhodnutí řešit letošní chemickou olympiádu, když se přesuneme k technickým aspektům.

Jaderná elektrárna (JE) Dukovany používá reaktory VVER-440 vyvinuté v Sovětském Svazu. Tento reaktor ale není stejný jako nechvalně proslulý reaktor RBMK, který byl používán v Černobylské jaderné elektrárně.

- 3) **Popište hlavní rozdíl/y reaktorů VVER-440 a RBMK.**

Každý ze 4 bloků JE Dukovany obsahuje přibližně 42 tun paliva - sloučeniny uranu. Uran se v přírodě vyskytuje v podobě tří izotopů, pro fungování jaderného reaktoru je důležitý poměr mezi izotopy ^{235}U a ^{238}U . Palivo se zavází do reaktoru ve stavu, kdy obsahuje 4,25 % (hmotnostních) lehčího z izotopů.

- 4) **V jaké (chemické) formě se v reaktoru VVER-440 nachází jaderné palivo?**
- 5) **Jaký je poměr látkových množství izotopů uranu 238 ku 235?**

Tento poměr může být užitečný pro další výpočty, avšak pro představu nebo plánování provozu to příliš praktické není.

- 6) **Jaké hmotnosti sloučenin ^{235}U a ^{238}U se nacházejí v reaktoru, pokud by bylo veškeré palivo „čerstvé“?**

Jaderné palivo se v reaktorech (ne zcela nečekaně) spotřebovává. Pojďme si nyní vypočítat, jak se palivo v reaktoru rozpadá přirozeným rozpadem. Poločas rozpadu ^{235}U je $7,04 \cdot 10^8$ let, poločas rozpadu ^{238}U je $4,468 \cdot 10^9$ let.

Pro výpočty jaderných rozpadů se nám výborně hodí 2 rovnice. Rovnice (1) nám udává ubývání množství paliva

$$n(t) = n(0)e^{-kt},$$

kde $n(t)$ je množství látky v čase t , $n(0)$ je množství v čase 0 (na počátku), k je rychlostní konstanta dané reakce a t je čas od začátku reakce. Rovnice v tomto tvaru platí pro libovolnou veličinu přímo úměrnou počtu atomů, tzn. pro samotný počet atomů, látkové množství, ale i hmotnost.

Místo rychlostní konstanty k se však často používá poločas rozpadu daného izotopu, který je rychlostní konstantě nepřímo úměrný, jak ukazuje rovnice (2)

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}},$$

kde $\tau_{1/2}$ je poločas rozpadu.

- 7) **Vypočtete hmotnosti sloučenin ^{235}U a ^{238}U , které se v reaktoru rozpadnou za 5 let, kdybychom začali s „čerstvým“ palivem.**
- 8) **Rozpadlé množství izotopů uranu v otázce 7 neodpovídá realitě provozu jaderného reaktoru. Který důležitý děj probíhající v reaktoru jsme výpočtem nezachytili?**

**Úloha 3 PUREX****3,5 bodu**

V předchozí úloze jsme se blíže podívali na to, jak funguje jaderná elektrárna. Co se však stane s palivem, které již svůj čas v reaktoru odsloužilo? Jedním z procesů, jak použité palivo dále zpracovávat, se zkráceně nazývá PUREX. Palivo je nejprve rozpuštěno v kyselině dusičné, čímž získáme dusičnany všemožných produktů jaderného štěpení a rozpadu.

- 1) **Jaký je význam zkratky PUREX?**
- 2) **Jaké nuklidy z s-bloku nalezneme v použitém palivu?**

Během PUREXu nás zajímají dva specifické dusičnany, které rozpuštěním paliva získáme: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$.

- 3) **Jak nazýváme pro aktinoidy specifický ion UO_2^{2+} (můžeme se setkat i s NpO_2^{2+} nebo PuO_2^{2+}) a jaký řád vazby je formálně mezi atomy uranu a kyslíku?**
- 4) **Jakého oxidačního čísla nabývá uran a plutonium ve zmíněných dusičnanových solích?**

V dalším kroku jsou rozpuštěné soli smíchány se směsí petroleje a tributylfosfátu (TBP), čímž vznikne emulze. TBP vytváří s $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ komplexy, které přejdou do petrolejové fáze, zatímco ve vodné fázi zůstanou rozpuštěné ostatní dusičnany. Vodná fáze je následně oddělena od petrolejové.

- 5) **Proč se komplexy TBP rozpouští v petrolejové fázi?**



Nyní je třeba rozdělit od sebe soli uranu a plutonia. K petrolejové fázi je přidán roztok železnaté soli kyseliny amidosulfonové. Teď začíná pořádná divočina! Železnaté ionty totiž redukují plutonium. Dusičnan se však vlivem všudypřítomného záření rozpadá na dusitan, který by železnaté ionty i redukované plutonium oxidoval zpět. Zde přichází do hry amidosulfonát, který s dusitany reaguje a zpětné oxidaci zabraňuje.

- 6) **Do jakého oxidačního stavu je plutonium redukováno?**
- 7) **Napište a vyčístele iontovou reakci dusitanu s redukovaným iontem plutonia.**
- 8) **Napište a vyčístele iontovou reakci dusitanu s amidosulfonátem.**

Pokud se vše povedlo, komplex uranu zůstal rozpuštěný v petrolejové fázi, zatímco komplex plutonia se během redukce rozpadl, a to se tak nyní nachází ve vodné fázi.

**ORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Autor****Filip Hůlek***Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v. v. i.,***Vít Bechynský***Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, v. v. i.***Recenze****Ing. Ivana Gergelitsová, Ph.D.***VŠCHT Praha, Ústav učitelství a humanitních věd***Ing. Ondřej Šimůnek, Ph.D.***VŠCHT Praha, Ústav učitelství a humanitních věd
Gymnázium, Praha 2, Botičská 1*

Milí řešitelé,

v letošním ročníku vás organika provede taji substitučních (S_N2) a eliminačních ($E2$) reakcí, a to především u halogenderivátů (ale velmi lehce i u hydroxyderivátů). Pojmy nukleofil, elektrofil, odstupující skupina nebo báze se stanou vašimi věrnými společníky. Vaší pozornosti by neměla uniknout Williamsonova syntéza etherů. Seznámíte se s pojmem chránicí skupina (TMSCl pro chránění alkoholů a benzylem pro chránění aminů) a své znalosti využijete v syntéze léčiv. Bude se vám hodit prostorová představitost, k jejímu nácviku doporučujeme sestavit si model tetraedru (třeba z plastelíny a špejlí), který odpovídá uspořádání na sp^3 hybridizovaném atomu uhlíku a model cyklohexanu v židličkové konformaci s axiálními a ekvatoriálními vazbami. Naučte se kreslit prostorové vzorce s využitím klínů:  (vazba směřuje před rovin papíru),  (vazba směřuje za rovinu papíru). Lehce se seznamte s pojmy chiralita a stereogenní centrum (pouze jakožto s konceptem, není potřeba ovládat R/S ani jinou nomenklaturu).

Mnoho zábavy při řešení úloh vám přeji,

autoři

Doporučená literatura: J. McMurry: Organická chemie, VUTIUM Brno 2007 či novější, kapitola 11, části týkající se reakcí typu S_N2 a $E2$; a kapitola 4, části týkající se konformací cyklohexanu

- b) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia, II. díl, Nakladatelství Olomouc, 1998 či novější, str. 162 – 163 (eliminační reakce), 174 (alkylace alkyňů)
- c) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia, III. díl, Nakladatelství Olomouc, 2005 či novější, str. 12 – 21 (halogenderiváty.), 38 – 39 (příprava thiosloučenin), 40 – 42 (příprava etherů), 96 – 97 (příprava aminů)
- d) Středoškolské učebnice zabývající se touto tematikou
- e) Khanova akademie (cs.khanacademy.org), Master Organic Chemistry (www.masterorganicchemistry.com), anglická wikipedie a další důvěryhodné internetové zdroje.

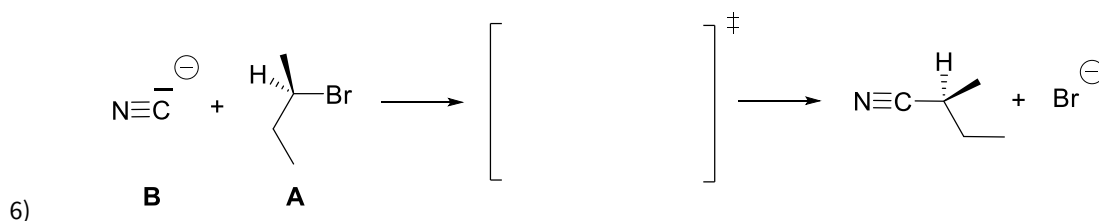


Úloha 1 Seznámení s S_N2 substitucí

4,50 bodu

Jak již bylo avizováno v úvodním textu, jedna z reakcí, na kterou se tento ročník olympiády podíváme, bude substituce typu S_N2, substituce nukleofilní bimolekulární. Při ní reaguje elektrofil, například halogenderivát, s nukleofilem za odstoupení halogenidu a navázání nukleofilu na uhlovodíkový zbytek.

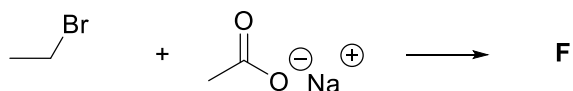
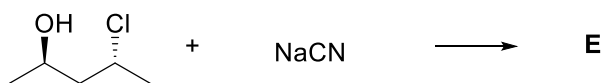
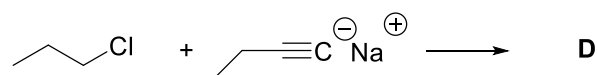
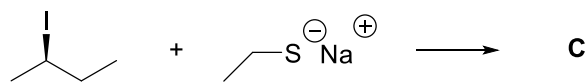
- 1) Níže máte částečné schéma S_N2 reakce (*R*)-2-brombutanu (A) s kyanidovým aniontem (B) jako nukleofilem. Doplňte strukturu tranzitního stavu a reakční šipky, které znázorňují mechanismus reakce pomocí posunu elektronových párů.



- 2) V průběhu reakce dochází k takzvanému Waldenovu zvratu. Co má tento zvrat za následek z pohledu chirálního centra?
- 3) Vysvětlete, proč reaktivita halogenderivátů vůči S_N2 reakci stoupá v pořadí: terciární < sekundární < primární.

Nukleofilem v reakci typu S_N2 může být řada různých sloučenin, zde máte pár příkladů.

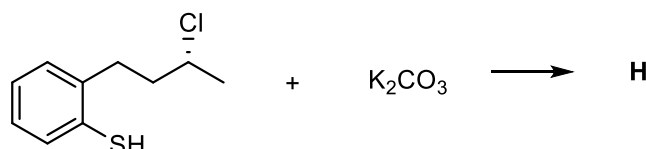
- 4) Doplňte produkty následujících substitučních reakcí včetně vyznačení stereochemie, kde je potřeba.





Kromě reakcí mezi dvěma různými molekulami nukleofilu a elektrofilu může samozřejmě docházet i k reakcím v rámci jedné molekuly (intramolekulárním reakcím).

- 5) Doplňte produkty následujících dvou intramolekulárních substitučních reakcí včetně vyznačení stereochemie, pokud je potřeba.



- 6) Proč je v reakcích z úkolu 5 nutná přítomnost báze?
 7) Při působení jodmethanu na propan-1-amin mohou vznikat až tři různé produkty alkylace. Uveďte strukturální vzorec všech tří.

Úloha 2

Eliminace E2

2,75 bodu

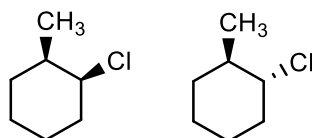
- Nakreslete potřebnou konformaci 1-brom-2-methylpropanu pro to, aby mohla proběhnout eliminace typu E2 působením ethoxidu sodného. Pomocí šipek znázorňujících posun elektronových párů naznačte i mechanismus reakce a nakreslete její produkt.
- Uveďte další dvě možné báze, pomocí kterých lze eliminovat halogenvodík z organické molekuly za vzniku dvojné vazby.

Následující eliminační reakcí může vznikat více různých alkenů. Ten, který bude v tomto případě vznikat v největším zastoupení předpovídá tzv. Zajcevovo pravidlo, které říká, že jím bude nejvíce substituovaný alken.

- Z čeho toto pravidlo vychází? Jaký bude podle něj hlavní produkt působení ethoxidu sodného na 2-chlor-2-methylbutan?

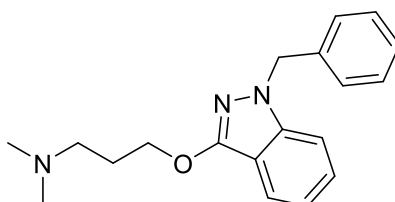
Zajcevovo pravidlo má však omezenou platnost a to, který alken bude vznikat, je dáno i geometrickými možnostmi molekuly. Například na cyklohexanovém kruhu nemusí být vždycky možné, aby vodík a halogen, které chceme eliminovat, mohly zaujmout požadovanou konformaci, a tak může eliminace vést k jiným produktům, než které byste mohli očekávat na základě předchozího úkolu.

- Nakreslete strukturální vzorce hlavních produktů eliminace typu E2 *cis*- a *trans*-derivátu 1-chlor-2-methylcyklohexanu.



**Úloha 3 Tantum Verde****2,75 bodu**

Benzydamin, na trhu známý pod jménem Tantum Verde, je nesteroidní protizánětlivá látka s analgetickými a anestetickými vlastnostmi. Jak můžete vidět na obrázku níže, jeho struktura je relativně složitá. My se však zaměříme pouze na jeden syntetický krok, kde si vyzkoušíte své znalosti S_N2 reakcí.

**Benzydamin**

Přestože to na první pohled nemusí být patrné, produkt následující reakce je pomocí pokročilejší dvoukrokové syntézy převeden na Benzydamin, avšak nás bude nyní zajímat reakce, která je naznačena níže.

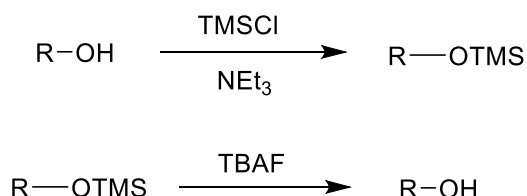
- 1) **Navrhňte strukturu neznámé látky X, která poskytne při reakci s výchozí látkou (methyl-2-aminobenzoátem) kýžený produkt.**



- 2) **Chová se sloučenina X jako nukleofil, nebo jako elektrofil?**

Chránění alkoholové skupiny

Ačkoli jde o poměrně pokročilý koncept organické syntézy, přišlo nám zajímavé vám představit o čem jde a proč je tak důležitý. Celou situaci si můžeme představit jako malování pokoje. Neradi bychom zásuvky umazali od barvy, a tak jsme se rozhodli je polepit malířskou páskou. Vymalujeme a až barva zaschne, odlepíme pásku a máme krásně vymalováno bez jediné skvrnky mimo. A přesně tohle může udělat i chemik v laboratoři, když chce ochránit nějakou funkční skupinu před nežádoucí reakcí. Níže můžeme vidět obecnou reakci chránění alkoholové skupiny pomocí TMSCl. Kyslíkový atom je blokován, dokud nepoužijeme látku označovanou zkratkou TBAF, která uvolní původní alkohol.



- 3) **Co se skrývá pod zkratkami TMSCl a TBAF? Nakreslete strukturální vzorce odpovídajících sloučenin.**



4) Navrhněte struktury látek A – D v následující syntéze, využijte znalosti chránících skupin

