



61. ročník

2024/2025

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie B

Teoretická část – Zadání

20 bodů



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A											
1 H 1 1,00794 Vodík											B 5 10,811 Bor	C 6 12,011 Uhlík	N 7 14,007 Dusík	O 8 15,999 Kyslík	F 9 18,998 Fluor	He 2 4,0026 Helium											
2 II. A	Li 3 6,941 Lithium	Be 4 9,0122 Beryllium											Al 13 26,982 Hliník	Si 14 28,085 Křemík	P 15 30,974 Fosfor	S 16 32,06 Síra	Cl 17 35,453 Chlor	Ne 10 20,179 Neon									
3	Na 11 22,990 Sodík	Mg 12 24,305 Hořčík	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	Ar 18 39,948 Argon														
4	K 19 39,098 Draslík	Ca 20 40,078 Vápník	Sc 21 44,956 Skandium	Ti 22 47,867 Titan	V 23 50,942 Vanad	Cr 24 51,996 Chrom	Mn 25 54,938 Mangan	Fe 26 55,845 Železo	Co 27 58,933 Kobalt	Ni 28 58,693 Nikl	Cu 29 63,546 Měď	Zn 30 65,38 Zinek	Ga 31 69,723 Gallium	Ge 32 72,61 Germanium	As 33 74,922 Arzen	Se 34 78,971 Selen	Br 35 79,904 Brom	Kr 36 83,798 Krypton									
5	Rb 37 85,468 Rubidium	Sr 38 87,62 Stroncium	Y 39 88,906 Yttrium	Zr 40 91,224 Zirkonium	Nb 41 92,906 Niob	Mo 42 95,95 Molybden	Tc 43 -98 Technecium	Ru 44 101,07 Ruthenium	Rh 45 102,91 Rhodium	Pd 46 106,42 Palladium	Ag 47 107,87 Stříbro	Cd 48 112,41 Kadmium	In 49 114,82 Indium	Sn 50 118,71 Cín	Sb 51 121,75 Antimon	Te 52 127,60 Tellur	I 53 126,90 Jod	Xe 54 131,29 Xenon									
6	Cs 55 132,91 Cesium	Ba 56 137,33 Baryum											Hf 72 178,49 Hafnium	Ta 73 180,95 Tantal	W 74 183,84 Wolfram	Re 75 186,21 Rhenium	Os 76 190,23 Osmium	Ir 77 192,22 Iridium	Pt 78 195,08 Platina	Au 79 196,97 Zlato	Hg 80 200,59 Rtuť	Tl 81 204,38 Thallium	Pb 82 207,20 Olovo	Bi 83 208,98 Bismut	Po 84 -209 Polonium	At 85 -210 Astat	Rn 86 -222 Radon
7	Fr 87 -223 Francium	Ra 88 226,03 Radium											Rf 104 261,11 Rutherfordium	Db 105 262,11 Dubnium	Sg 106 263,12 Seaborgium	Bh 107 262,12 Bohrium	Hs 108 270 Hassium	Mt 109 268 Meitnerium	Ds 110 281 Darmstadtium	Rg 111 280 Roentgenium	Cn 112 277 Kopernicium	Nh 113 -287 Nihonium	Fl 114 289 Flerovium	Mc 115 -288 Moscovium	Lv 116 -289 Livermorium	Ts 117 -291 Tennessin	Og 118 293 Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box for Vanadium (V):

- Relativní atomová hmotnost: 50,942
- Značka: V
- Elektronegativita: 1,50
- Název: Vanad
- Protonové číslo: 23

6	LANTHANOIDY	La 57 138,91 Lanthan	Ce 58 140,12 Cer	Pr 59 140,91 Praseodym	Nd 60 144,24 Neodym	Pm 61 -145 Promethium	Sm 62 150,36 Samarium	Eu 63 151,96 Europium	Gd 64 157,25 Gadolinium	Tb 65 158,93 Terbium	Dy 66 162,50 Dysprosium	Ho 67 164,93 Holmium	Er 68 167,26 Erbium	Tm 69 168,93 Thulium	Yb 70 173,04 Ytterbium	Lu 71 174,97 Lutecium
7	AKTINOIDY	Ac 89 227,03 Aktinium	Th 90 232,04 Thorium	Pa 91 231,04 Proaktinium	U 92 238,03 Uran	Np 93 237,05 Neptunium	Pu 94 {244} Plutonium	Am 95 -243 Americium	Cm 96 -247 Curium	Bk 97 -247 Berkelium	Cf 98 -251 Kalifornium	Es 99 -252 Einsteinium	Fm 100 -257 Fermium	Md 101 -258 Mendělevium	No 102 -259 Nobelium	Lr 103 -260 Lawrencium

**ANORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Autor****Mgr. Filip Koucký***Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha***Recenze****prof. RNDr. Jan Kotek, Ph.D.***Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha***doc. RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.***Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze,**Katedra didaktiky a učitelství chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha,**Praha Gymnázium ALTIS, Praha 10***Garant****Ing. Ivana Gergelitsová, Ph.D.***Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha*

Milí soutěžící,

v tomto ročníku chemické olympiády kategorie B bychom vám rádi představili v rámci Anorganické části dvě podstatná témata. Těmito tématy jsou teorie VSEPR a chemie dvou významných nekovů, kterými jsou dusík a fosfor.

Teorie VSEPR nám poskytuje velice mocný nástroj pro předpovídání geometrie molekul na základě počtu a druhu elektronových párů obklopující centrální atom. Takto předpovězené tvary molekul nebo iontů nám mohou pomoci při designu různých materiálů, nebo například při vysvětlení různých spektroskopických projevů a reaktivity, popřípadě inertnosti některých molekul.

Chemie dusíku a fosforu je nesměrně rozsáhlá a velká část organických molekul, jež obsahují tyto prvky, je naprosto kruciólní pro život, který známe na planetě Zemi. Bez organických molekul, které obsahují fosfor a dusík, bychom nebyli tím, čím jsme, avšak v této části chemické olympiády bychom vám rádi představili neméně rozmanitou anorganickou chemii těchto prvků.

V rámci přípravy na školní a krajské kolo byste měli získat informace o reaktivitě různých sloučenin obsahující fosfor, dusík, nebo oba tyto prvky, dále byste měli získat schopnost zjistit tvar molekul na základě teorie VSEPR a v neposlední řadě by vám studium mělo přinést i spoustu zajímavých informací o historii, rozmanitosti, rozšíření a lokálním nebo globálním významu chemie, která je spojena s dusíkem a fosforem. Speciální pozornost věnujte přípravě a reakcím těchto sloučenin: chlorid fosforečný, chlorid fosforylu, chlorid thionylu, chlorid thiofosforylu, fosfan; nebo oxidaci a termickému rozkladu dusíkatých sloučenin. Základní informace si nastudujte i o amidu sodném, chlorazanu a hydrazinu.

Úlohy se budou vedle vámi nově nabitých vědomostí opírat o znalosti základních chemických výpočtů, určování oxidačních čísel, vyčíslování redoxních rovnic a kreslení Lewisových (lewisovských) struktur s počítáním elektronového oktetu, nebo stavovou rovnicí ideálního plynu.

Hodně zdaru při řešení a příjemnou zábavu při studiu přeje

Autor



Doporučená literatura:

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Shape: Anorganická chemie, VŠCHT Praha 2014, ISBN 978-80-7080-872-6 (str. 51-58 a 471-531).
- 2) I. Lukeš: Systematická anorganická chemie, UK Praha 2009, ISBN 978-80-246-1614-8 (str. 51-79).
- 3) Wikipedie (preferenčně anglická) a jiné důvěryhodné stránky (přednášky z univerzit apod.) zabývající se zmíněnými tématy.


Úloha 1 Fosforový pavouk
7,50 bodu

Na základě níže uvedených chemických rovnic určete, jaké látky se skrývají pod písmeny **A–O**, a rovnice vyčíslete. Reaktanty a vedlejší produkty vám pomohou v určení hledaných látek. U některých z reakcí máte jako nápomoc uvedeny i stechiometrické koeficienty; *n* znamená stejný poměr mezi reagujícími látkami. Každé z písmen reprezentuje unikátní látku, označení se neopakuje. S identifikací některých látek vám pomohou i následující podúlohy 3 a 4.

- 1) $A + SiO_2 \rightarrow Ca_3Si_2O_7 + B$
- 2) $B + C \rightarrow CO + C$
- 3) $C + Cl_2 \rightarrow D$
- 4) $D + Cl_2 \rightarrow E$
- 5) $D + S \rightarrow O$
- 6) $n E + n NH_4Cl \rightarrow F + HCl$
- 7) $E + SO_2 \rightarrow L + SOCl_2$
- 8) $L + H_2O \text{ (nadbytek)} \rightarrow N + HCl$
- 9) $A + H_2SO_4 \rightarrow N + CaSO_4$
- 10) $\underline{2} E + \underline{5} H_2S \rightarrow M + HCl$
- 11) $\underline{1} E + \underline{8} Na \rightarrow G + NaCl$
- 12) $G + HI \rightarrow H + NaI$
- 13) $H + NaOH \rightarrow I + NaI + H_2O$
- 14) $C + KOH + H_2O \rightarrow I + J$
- 15) $J + CuCl_2 + H_2O \rightarrow K + Cu + KCl + HCl$
- 16) $K \rightarrow N + I$

1) Určete, jaké látky se skrývají pod písmeny A–O.

A	B	C	D	E
F	G	H	I	J
K	L	M	N	O
				body:

2) Rovnice 1–16 vyčíslete.

1)	
2)	
3)	
4)	
5)	
6)	
7)	
8)	
9)	
10)	
11)	
12)	
13)	
14)	
15)	
16)	
	body:

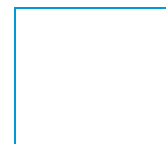
- 3) Výpočtem identifikujte látku A, když víte, že 38,7 % hmotnosti látky A připadá vápníku, 20,0 % fosforu a zbytek molekuly je tvořen kyslíkem.

body:

Při reakci číslo 13 dochází k vývoji plynu I, jehož 100 g, při 101,325 kPa a 20 °C zaujímá objem 70,7 dm³. Tento plyn se chová ideálně. Určete molární hmotnost M_I látky I. Univerzální plynová konstanta R má hodnotu 8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹.

- 4) Vypočtěte molární hmotnost látky I. Uvedte celý postup včetně jednotek.

body:

**Úloha 2 Fritz Haber****1,60 bodu****Milovník chemických zbraní, který nakrmil planetu**

Haberova-Boschova syntéza amoniaku je naprosto zásadní pro udržení úrodnosti polí a i díky ní je dnes víceméně možno nasycit na planetě Zemi více než 8 miliard lidí při použití poměrně malé části pevniny. Pojďme si popsat výrobu významného zemědělského hnojiva **X**, které je mimo jiné velmi populární i v pyrotechnice a stálo za výbuchem chemičky v německém Oppau v roce 1921, po kterém zůstalo přes 500 mrtvých lidí a obří škody. Tento výbuch se řadí mezi největší nejaderné výbuchy zapříčiněné člověkem. Nejaktuálnější významný výbuch stejného původu nastal v roce 2020 v hlavním městě Libanonu, v Bejrútu.

Látka **A**, která se používá ve své kapalně podobě jako průmyslové chladivo, ale také například na uchovávání pohlavních buněk, reaguje s látkou **B**, která je velmi lehkým plynem a byla použita například ve vzducholodi Hindenburg, v přítomnosti katalyzátoru na bázi kovu **C**, který spolu s niklem hlavní složkou zemského jádra, za vysoké teploty a tlaku za vzniku látky **D**. Látka **D** je významnou průmyslovou chemikálií a pro svůj intenzivní zápach se používá na „probuzení“ boxerů po velice náročném kole v ringu.

Látka **D** je následně oxidována na kyselinu **E**, která po acidobazické reakci s dalším přídatkem látky **D** poskytuje inkriminovanou látku **X**.

Oxidace látky **D** na látku **E** však není úplně triviální, proto se pojďme podívat podrobněji i na tento chemický děj.

Látka **D** reaguje za zvýšené teploty a tlaku s látkou **F**, která se řadí mezi oxidační činidla a je pro náš život naprosto kruciólní. Ke zdárnému průběhu reakce je nutná přítomnost kovu **G**, který je pověstný svým využitím v různých katalyzátorech, ale také jej najdeme v názvu velmi světlého odstínu blond. Při reakci vznikají látky **H** a **I**.

Látka **H** je diatomický bezbarvý paramagnetický plynný oxid. Látka **I** má pro nás nezastupitelnou roli a každý z nás je tvořen přibližně z 60–70 % touto látkou.

V dalším kroku reaguje látka **H** s dalším množstvím látky **F** za vzniku látky **J**. Látka **J** je agresivní, prudce jedovatý plyn červeno-hnědé barvy, který se někdy používá též jako okysličovadlo v raketových palivech.

V posledním kroku látka **J** při reakci s látkou **I** disproportionuje na látky **H** a **E**.

1) Napište sumárními vzorci, o jaké látky A–J a X se jedná. Uveďte i jména těchto sloučenin.

Písmeno	Vzorec	Název
A		
B		
C		
D		
E		
F		
G		
H		
I		
J		
X		
		body:

--

2) Popište, co je to disproportionace.

body:

3) Nakreslete Lewisovy strukturní elektronové vzorce látek D, E a I, a na základě pravidel VSEPR určete tvary těchto molekul. Respektujte pravidlo elektronového oktetu.

D	E	I
Tvar:	Tvar:	Tvar:
Lewisův vzorec:	Lewisův vzorec:	Lewisův vzorec:
body:		

**Úloha 3 Pniktogeny v lidské činnosti****0,90 bodu**

Pniktogeny, nebo také pentely, jsou obsaženy v mnoha látkách, které jsou lidstvem hojně využívány. Mnohdy jsou však tyto látky označovány jinak než systematickým chemickým názvoslovím. V následující úloze tedy bude vaším úkolem odhalit látky pod různými nesystematickými názvy a přiřadit k nim jejich využití.

1) **K jednotlivým látkám skrývajícím se pod body 1–5 doplňte sumární vzorec, systematický název a přiřadte příslušné použití a–e.**

1)	E338			
2)	E941			
3)	Salnytr			
4)	Rajský plyn			
5)	Bílá forma obrozeneckého „Kostíku“			
a)	Je jednou ze dvou výchozích látek v Haber-Boschově syntéze amoniaku.			
b)	Při tepelném rozkladu uvolňuje kyslík, který můžeme ve zkumavce dokázat rozžhavenou špejlí.			
c)	Používá se jako hnací plyn v bombičkách na přípravu šlehačky.			
d)	Je významnou součástí nápoje Coca-Cola.			
e)	Má ve vojenství přezdívku „Willi Pete“ a dnes je již ve většině zemí pro použití ve vojenství zakázán.			
Označení	Sumární vzorec	Systematický název	Použití	
E338				
E941				
Salnytr				
Rajský plyn				
Bílá forma „Kostíku“				
				body:

2) **Nakreslete Lewisův strukturní elektronový vzorec látky E338 a na základě pravidel VSEPR určete tvar této molekuly. Respektujte pravidlo elektronového oktetu.**

<p>Tvar podle VSEPR:</p> <p>Struktura:</p>	body:
--	--------------

**ORGANICKÁ CHEMIE****10 BODŮ****Autor****Ing. Jiří Ledvinka***Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam
Freie Universität, Berlin***Recenze****Ing. Ivana Gergelitsová, Ph.D.***VŠCHT Praha, Ústav učitelství a humanitních věd***doc. RNDr. Ing. Petr Distler, Ph.D. et Ph.D.***Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT
v Praze**Katedra didaktiky a učitelství chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity
Karlovy, Praha**Gymnázium ALTIS, Praha 10***Garant****Ing. Ivana Gergelitsová, Ph.D.***VŠCHT Praha, Ústav učitelství a humanitních věd*

Vážení chemičtí nadšenci,

jistě jste slyšeli, že vše co je v chemii považováno za organické obsahuje uhlík. A tak nás nepřekvapí, že organický chemik často při cestě za kýženým produktem potřebuje tvořit C-C vazby. V letošním ročníku se ovšem zaměříme na dusík, bez kterého by organické molekuly nejen ztratily na zajímavosti, ale také třeba na biologické aktivitě. Podíváme se, kde všude se v přírodě dusík vyskytuje, jaké úlohy plní v lidském těle a jak vybrané biomolekuly připravovat chemicky. Ze syntetického pohledu se podíváme především na syntézu aminů, které jsou nezbytnou součástí většiny léčiv. Za tím účelem se naučíme několik metod přípravy aminů: reduktivní aminaci, tzv. Gabrielovu (ftalimidovou) syntézu, a její moderní alternativy. Pro hlubší pochopení těchto metod se naučíme také dva konkrétní reakční mechanismy: substituci nukleofilní bimolekulární (S_N2 , bez stereochemických aspektů) a substituci nukleofilní acylovou (S_NAc). Pro lepší orientaci v organických reakcích se naučíme rozlišit rozličné dusíkaté funkční skupiny a dusíkaté heterocykly a naučíme se určit oxidační číslo dusíku v nich. Určitě se vám v letošním kole bude hodit umět rozeznat a pojmenovat funkční skupiny, které obsahují dusík (amin, imin, amid (primární, sekundární a terciární), N-oxid), základní dusíkaté látky (anilin, azid, hydrazin, guanidin, hydroxylamin, močovina, karbodiimid, kyanamid) a vybrané dusíkaté heterocykly (chinolin, chinuklidin, imidazol, indol, nortropan, purin, pyridin, pyrimidin, pyrrol, pyrrolidin a triazol). Kromě Gabrielovy syntézy určitě můžeme cestou za organickými produkty narazit na esterifikaci, Mannichovu reakci a syntézu peptidů.

Všem řešitelům přeji při řešení úloh hodně zdaru, ale také potěšení při objevování krásy přírodních látek a organické chemie.

Doporučená literatura:

- 1) J. McMurry: Organická chemie, VUTIUM Brno 2007 či novější, kapitola 2.12 (kreslení chemických struktur), 5.6 (používání zahnutých šipek v mechanismech iontových reakcí), 11.4 (reakce S_N2), 20.9 (chemie nitrilů), 21.2 (nukleofilní acylová substituce), 21.7 (amidy), 24.1-24.9 (aminy), 26.1 (struktura aminokyselin), 26.5 (peptidy a bílkoviny) a kapitoly 28.1, 28.2, 28.4, 28.7, 28.8 a 28.9 (se zaměřením jen na dusíkaté heterocykly)
- 2) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia, III. díl, Nakladatelství Olomouc, 2005 či novější, strany 77-79 (amidy karboxylových kyselin), 78-79 (nitrily), 86-89 (aminokyseliny), doplňkově 91-95 (nitrosloučeniny), 96-



100 (aminy), 101-111 (heterocyklické sloučeniny – se zaměřením pouze na dusíkaté heterocykly), 147-154 (peptidy a bílkoviny), 168-173 (nukleové kyseliny)

- 3) Jiné středoškolské učebnice zabývající se touto tematikou
- 4) Khanova akademie (cs.khanacademy.org), Master Organic Chemistry (www.masterorganicchemistry.com), anglická wikipedie a další důvěryhodné internetové zdroje.
- 5) Mobilní aplikace, např. Mechanisms by Alchemie – Organic Chemistry, Chemistry Lab nebo ChemTube 3D.
- 6) Studijní příručka „Kreslení mechanismů organických reakcí“ dostupná na stránkách chemické olympiády obsahující i několik cvičení.



**Úloha 1 Dusík v lidském těle****2,6 bodu**

Lidské tělo se z hlediska chemického složení skládá převážně z kyslíku, uhlíku, vodíku a hned na čtvrtém místě dusíku. Kyslík a vodík se v těle vyskytují z velké části ve formě vody, která tvoří kolem 50% hmotnosti dospělého člověka. Uhlík, jakožto základní stavební kámen všech organických molekul, se vyskytuje ve všem živém. Mimo organických molekul uhlík v těle najdeme i v řadě anorganických látek. To ovšem neplatí pro dusík, jelikož je jak ve formě amonných solí, tak dusíkatých oxoaniontů pro tělo toxický a tak se v těle vyskytuje téměř výhradně v organických látkách.

- 1) **V jaké anorganické formě pro tělo dusík toxický není?**
- 2) **Které biomakromolekuly dusík obsahují?**
- 3) **Stručně obecně popište, jaké části jednotlivých biomakromolekul z předchozí otázky dusík obsahují.**
- 4) **Doplňte následující tabulku dusíkatých funkčních skupin vyskytujících se v biomakromolekulách. Funkční skupiny se mohou vyskytovat ve vícero látkách.**

Struktura	R-NH₂		
Název			guanidin
Výskyt v biomakromolekulách		postranní řetězce asparaginu	

- 5) **Doplňte následující tabulku dusíkatých heterocyklů vyskytujících se v biomakromolekulách. Heterocykly se mohou vyskytovat ve vícero látkách.**

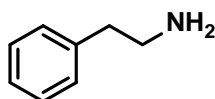
Struktura					
Název		imidazol			purin
Výskyt			tryptofan		



Úloha 2 Přípravujeme aminy

3,9 bodu

Fenylethylamin je jednoduchý amin, který se přirozeně vyskytuje v rostlinách i některých potravinách. V lidském těle působí jako stimulant centrální nervové soustavy a částečně také jako nervový přenašeč. V živých organismech vzniká enzymatickou dekarboxylací jedné proteinogenní aminokyseliny. My se v této úloze podíváme, jak je ho možné připravit chemicky.

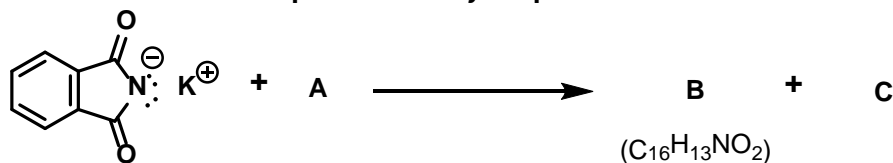


fenylethylamin

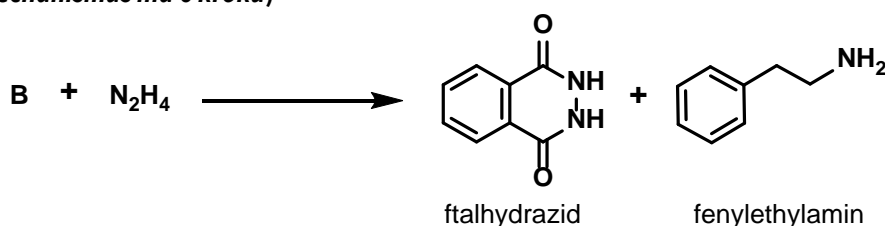
- 1) Nejprve najděte, z jaké proteinogenní aminokyseliny je fenylethylamin v živých organismech syntetizován.
- 2) Anilin je méně bazický než fenylethylamin. Co způsobuje rozdílnou bazicitu fenylethylaminu a anilinu?
- 3) Jak se průmyslově vyrábí anilin?
- 4) Bylo by praktické obdobně vyrábět fenylethylamin? Vysvětlete.
- 5) Jaké alkylační činidlo A (halogenid) bychom potřebovali, kdybychom fenylethylamin chtěli připravit alkylací amoniaku? Zakreslete jeho vzorec.
- 6) Jaké tři nechtěné organické produkty bychom touto metodou získali?

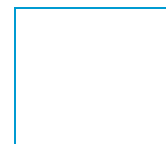
Výhodnější je proto fenylethylamin jakožto primární amin připravit tzv. Gabrielovou syntézou.

- 7) Gabrielova syntéza začíná alkylací draselné soli ftalimidu vhodným alkylhalogenidem, v tomto případě alkylačním činidlem A.
 - a) Nakreslete strukturu produktu alkylatione B.
 - b) Napište, zda reakce probíhá mechanismem S_N2 (substitucí nukleofilní bimolekulární) nebo mechanismem S_NAc (substitucí nukleofilní acylovou).
 - c) Do reakce doplňte anorganický vedlejší produkt C.
 - d) Zakreslete reakční mechanismus pomocí zahnutých šipek.



- 8) Produkt alkylatione B je následně převeden na požadovaný amin, v našem případě fenylethylamin. Jednou z možností je reakce produktu alkylatione B s hydrazinem, kdy jako vedlejší produkt vzniká ftalhydrazid.
 - a) Napište, zda reakce probíhá mechanismem S_N2 (substitucí nukleofilní bimolekulární) nebo mechanismem S_NAc (substitucí nukleofilní acylovou).
 - b) Zakreslete reakční mechanismus pomocí zahnutých šipek. (Nápověda: dochází dvakrát k podobné reakci; mechanismus má 6 kroků)





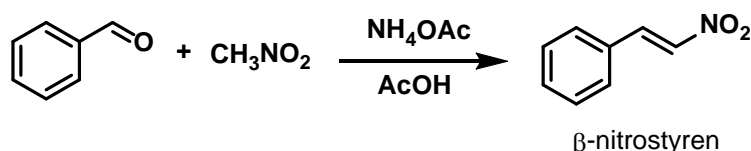
Přestože Gabrielova syntéza předchází vícenásobné alkylaci a tím vzniku některých vedlejších produktů, stejně má svá omezení. Proto se v dnešní době více používá modernější cesta.

- 9) a) Navrhněte alternativní dvoukrokovou syntézu fenylethylaminu z alkylačního činidla A a zajímavého anorganického činidla (soli, obsahující 100% dusíkový nukleofil).
b) Vyznačte všechny nezbytné reaktanty a činidla.
c) Nakreslete dvě nejrozumnější rezonanční struktury dusíkového nukleofilu včetně všech volných elektronových párů. Dodržte oktetové pravidlo.

Už jsme se při syntéze fenylethylaminu dokázali vyhnout vzniku nežádoucích vedlejších produktů. Ovšem cena výchozích látek je příliš vysoká. Naproti tomu benzylchlorid je levný a dostupný.

- 10) a) Navrhněte dvoukrokovou syntézu fenylethylaminu z benzylchloridu a toxického anorganické soli (obsahující nukleofilní anion s 50 mol% uhlíku a 50 mol% dusíku).
b) Vyznačte všechny nezbytné reaktanty a činidla.
c) Rozkreslete nukleofil plným elektronovým vzorcem.
d) Zakreslete mechanismus prvního kroku.

Asi poslední zajímavou možností je příprava z β -nitrostyrenu. Ten lze snadno získat reakcí benzaldehydu s nitromethanem katalyzovanou octanem amonným. β -nitrostyren se pak dá pohodlně v jednom kroku zredukovat na fenylethylamin vodíkem v přítomnosti palladia na uhlíku (Pd/C).



- 11) Napište kompletní vyčíslenou rovnici redukce β -nitrostyrenu na fenylethylamin.

V laboratoři se obdobné redukce provádí tak, že se k baňce s roztokem výchozí látky a katalyzátorem připojí balónek nafouknutý vodíkem.

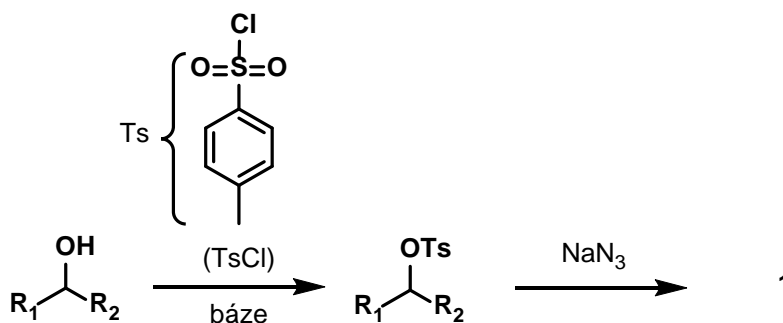
- 12) Představte si, že redukuje 1 mol β -nitrostyrenu na fenylethylamin. Kolikrát budete muset balónek vodíkem naplnit, pokud má objem 2 litry? Uvažujte tlak v balónku rovný 1 atmosféra a teplotu 20 °C.



Úloha 3 Primární aminy ze sekundárních alkoholů

3,5 bodu

Už jsme se seznámili s tím, jak připravit aminy z alkylhalogenidů. Jenže ty většinou jako výchozí látky nejsou dobře dostupné, zatímco alkoholy jsou velmi dostupné. V této úloze se proto podíváme jak aminy připravit z alkoholů. Nejjednodušší nápad je nejprve z alkoholu připravit alkylhalogenid, protože dál již cestu známe. Toho se dá snadno využít u jednodušších primárních alkoholů. Populárnější a šířeji použitelné je převedení alkoholu na příslušný tosylát – tedy ester daného alkoholu s kyselinou *p*-toluensulfonovou (TsOH, ve schematu níže vystupuje její chlorid - TsCl). Protože je kyselina *p*-toluensulfonová silnou kyselinou, je tosylát (OTs⁻) dobrou odstupující skupinou, srovnatelnou s bromidem.



1) Nakreslete strukturu látky **1**.

Struktura:

body:

2) Nakreslete mechanismus reakce esteru k. *p*-toluensulfonové s NaN₃.

Mechanismus:

body:

Metod jak přeměnit látku **1** na příslušný amin existuje mnoho. Jednou zajímavou alternativou je tzv. Staudingerova reakce s trifenylofosfinem (PPh₃): R-N₃ + PPh₃ → R-N=PPh₃ + **X**. Tuto reakci žene dopředu uvolnění stálého anorganického plynu **X** za vzniku iminofosforanu (R-N=PPh₃), který se dá vodou hydrolyzovat na kýžený amin a trifenylofosfinoxid (O=PPh₃).



3) Identifikujte plyn X.

Plyn X:

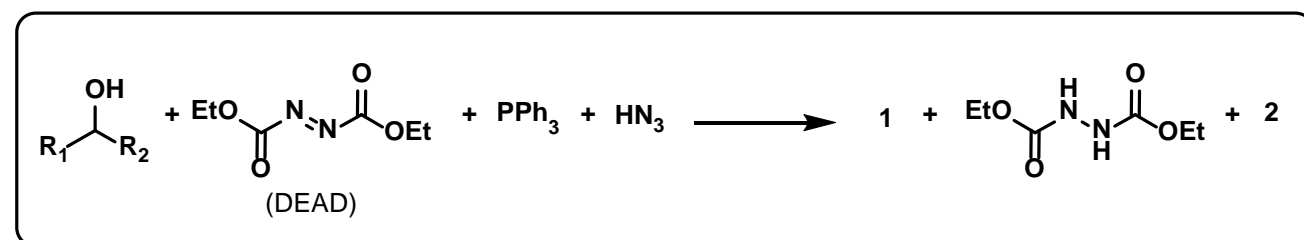
body:

4) Jaké je oxidační číslo dusíku v iminofosforanu?

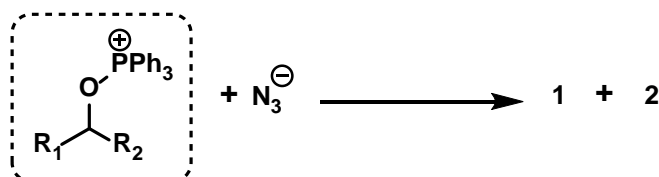
Oxidační číslo:

body:

Celou přeměnu výchozího alkoholu na látku **1** lze ovšem zvládnout v pouhém jednom reakčním kroku. V tomto případě jde o Mitsunobuovu reakci (sumární reakce níže v rámečku).



Výchozí alkohol je při této reakci aktivován pomocí diethyl-azodikarboxylátu (DEAD) a trifenylofosfinu za vzniku aktivovaného intermediátu (v čárkovaném rámečku níže). Tento aktivovaný intermediát už reaguje přímo s deprotonovaným nukleofilem mechanismem S_N2 . Kromě produktu **1** vzniká z odstupující skupiny vedlejší produkt **2**.

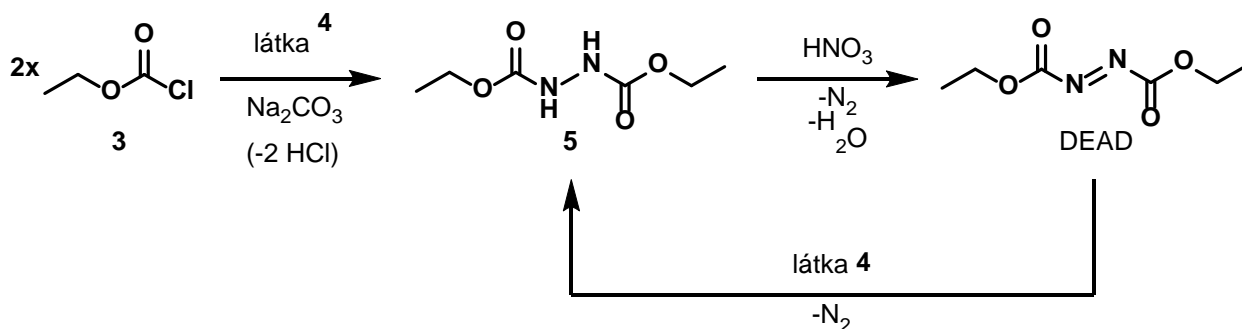
5) Nakreslete mechanismus reakce aktivovaného alkoholu (v čárkovaném rámečku) s přítomným nukleofilem (N_3^-) za vzniku látky **1** a vedlejšího produktu **2**. Uveďte také strukturu odpadajícího vedlejšího produktu – látky **2**.

Mechanismus:

body:

Vedlejší produkt 2:

Diethylazodikarboxylát (DEAD) je toxický, citlivý na náraz a světlo a při nevhodném zacházení může vybuchnout. Proto je jeho přeprava problematická. Naštěstí ho lze snadno připravit z ethyl-chlorformiátu (3).



- 6) DEAD se vyrábí z ethyl-chlorformiátu (3) reakcí s látkou 4 za uvolnění dvou molekul chlorovodíku, který je okamžitě neutralizován uhlíčanem sodným. Uveďte vzorec látky 4.

Vzorec látky 4:

body:

- 7) Vznikající intermediát 5 je poté oxidován kyselinou dusičnou na DEAD. Napište kompletní rovnici této oxidace, uveďte oxidační čísla všech atomů dusíku a rovnici vyčíslete.

Vyčíslená rovnice s oxidačními čísly všech atomů dusíku:

body:

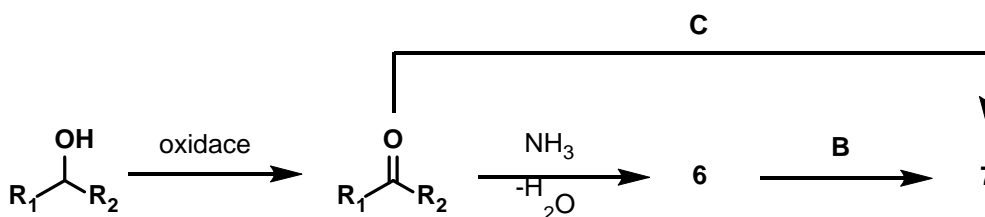


- 8) DEAD má oxidační vlastnosti a tak reaguje s látkou 4 za bouřlivého vývoje dusíku a opětovného vzniku intermediátu 5. Vyčíslete tuto rovnici.

Vyčíslená rovnice:

body:

Poslední rozumnou možností je daný alkohol zoxidovat na keton. Ten poté můžeme nechat reagovat s amoniakem za vzniku látky 6, jejíž redukcí získáme amin 7.



- 9) Nakreslete strukturu látky 6 a uveďte jak se jmenuje v ní obsažená funkční skupina.

Struktura látky 6: Název funkční skupiny:

body:

- 10) Jaké činidlo B lze použít k přeměně látky 6 na amin 7.

Činidlo B:

body:

Celou syntézu aminu 7 z ketonu lze ovšem zvládnout v jediném kroku, pokud vhodně zvolíme reakční podmínky.

- 11) Jaké reakční podmínky C pro to potřebujeme? Jaký je nárok na použité činidlo?

Reakční podmínky C: Nárok na činidlo:

body:



Oproti dříve probraným možnostem má tato poslední ještě jednu výhodu a to možnost připravit i sekundární aminy.

12) Navrhněte výchozí látky (amin a keton) pro syntézu diisopropylaminu výše zmíněnou metodou.

Výchozí látky:

body: