

(KEGA 028UMB-4/2019)

Zadania súťažných úloh

3. ročník, 2020-2021

Riešenia každej úlohy nahrávajte do určených modulov e-learningu
(<https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>)
najneskôr do 31. 3. 2021

Autori: Mgr. Jela Nociarová
RNDr. Šimon Budzák, PhD.
doc. RNDr. Miroslav Illiaš, PhD.
doc. RNDr. Zuzana Melichová, PhD.
PharmDr. Jiří Zapletal

Recenzenti: doc. RNDr. Marek Skoršepa, PhD.
RNDr. Elena Kupcová, PhD.

Miesto vydania: Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela v Banskej
Bystrici

Dátum vydania: 22. október 2020

Obsah

ÚVOD	4
MILÍ ŠTUDENTI, MILÍ MLADÍ CHEMICI!.....	4
AKO SA ZAPOJIŤ?	4
(TAK TROCHU INÉ) OKTETOVÉ PRAVIDLÁ	5
ZOZNAM ÚLOH	5
ÚLOHA 1: ZBIERKA PO STAROM OTCOVI.....	6
ÚLOHA 2: PYROFLATULENCIA V AKCII	8
ÚLOHA 3: KTORÝ ZÁSAH JE FALOŠNÝ?	10
ÚLOHA 4: ZVLÁŠTNA TEKUTINA – OCOT.....	11
ÚLOHA 5: PÄTKRÁT C₁₀H₁₆O	13
ÚLOHA 6: ČO MÁ SPOLOČNÉ VANILKOVÝ STRUK A ČILI PAPRIČKY?.....	15
ÚLOHA 7: „CHEMISTRY OF A CAR CRASH“.....	18
ÚLOHA 8: GÚGLOVAČKA	19

Úvod

Milí študenti, milí mladí chemici!

OKTeT – Online Korešpondenčný Tematický Turnaj - je korešpondenčný seminár z chémie určený pre stredoškolákov, ktorý organizuje Katedra chémie na Fakulte prírodných vied Univerzity Mateja Bela v Banskej Bystrici.

V úlohách tohto ročníka pomôžete kriminalistom identifikovať neznámy biely prášok nájdený v aute pri havárii, „pričuchnete“ si (naštastie, len teoreticky) k chémii flatusov, odhalíte podvod v letnom tábore, dozviete sa zaujímavosti o octe, uvidíte, čo sa skrýva za $C_{10}H_{16}O$ a zistíte, čo majú spoločné čili papričky a vanilka. Starostlivo sme (až na jednu výnimku) zvážili aj tému tohtoročnej gúglovačky. Ako tradične nebude chýbať ani skúsený kriminalista Tóno, mladý chemik Jožko a vždy profesionálna Lucka.

Dúfame, že sa vám pripravené úlohy budú páčiť a pri ich riešení sa opäť naučíte niečo nové. Veríme, že okolnosti budú priaznivé a s najúspešnejšími riešiteľmi sa stretneme na záverečnom sústredení, kde sa spolu pozrieme na chémiu nielen teoreticky, ale aj v experimentálne – v laboratóriu. Sústredenie predbežne plánujeme na máj 2021.

A to najlepšie na záver: kedže sme stále presvedčení, že *chemici by mali radšej spolupracovať než medzi sebou súťažiť* (čo platí v dnešnej dobe viac než kedykoľvek predtým), naše tradičné stretnutia Klubu mladých chemikov Homo Chemicus sa dočasne presúvajú do online priestoru! Veríme, že sa nám podarí zvládnuť všetky s tým súvisiace technické výzvy a aj v tomto roku sa spolu s Vami pozrieme na vybrané chemické témy a problémy, súvisiace (nielen) s úlohami chemickej olympiády.

Dostť bolo rozprávania, podŕme riešiť!

Ako sa zapojiť?

- Prihlás sa do portálu <https://lms-ext.umb.sk>. Ak sa prihlasuješ prvýkrát, vytvor si nový účet. TIP: môžeš sa prihlásiť aj prostredníctvom vlastného konta na Facebook-u alebo pomocou Google identity.
- Potom priamo klikni na link e-kurzu OKTeT – Online korešpondenčný tematický turnaj: <https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>
- Prihlás sa ako študent do kurzu <https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>
- Tam vyplň registračný formulár pre 3.ročník OKTeT-u a zaraď sa do svojej riešiteľskej kategórie.
- Prečítaj si **Oktetové pravidlá**, vyrieš úlohy a svoje riešenia nahraj online do určených modulov najneskôr do konca marca 2021.
- Ak budeš patriť medzi najlepších riešiteľov, pozveme ňa na záverečné sústredenie (predbežne v máji 2021, veríme, že tentokrát nám to už situácia dovolí).

(Tak trochu iné) **Oktetové pravidlá**

- OKTeT – Online Korešpondenčný Tematický Turnaj je korešpondenčný seminár určený pre študentov stredných škôl. V prípade záujmu sú vítaní aj mladší riešitelia.
- Korešpondenčný seminár OKTeT má tieto štyri kategórie:
 - „s“ – študenti prvého ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ,
 - „p“ – študenti druhého ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ,
 - „d“ – študenti tretieho ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ,
 - „f“ – študenti štvrtého ročníka štvorročných gymnázií a SOŠ, ako aj zodpovedajúceho ročníka viacročných gymnázií a SOŠ.
- Úlohy sú spoločné pre všetky kategórie, no výsledkové listiny sa vyhodnocujú v každej kategórii samostatne.
- Za každú z ôsmich úloh môžete získať maximálne 10 bodov. Neváhajte poslať aj čiastkové riešenia.
- Svoje riešenia môžete vkladať priamo do príslušných modulov v e-kurze OKTeT (<https://lms-ext.umb.sk/course/view.php?id=72>) v podobe súborov s bežnými koncovkami (napr. pdf, docx a pod).
- Traja najúspešnejší riešitelia z každej kategórie budú pozvaní na záverečné sústredenie, ktoré sa uskutoční (pravdepodobne) v máji 2021.
- Organizátori si vyhradzujú právo pozvať na záverečné sústredenie i ďalších študentov podľa vlastného uváženia, pre doplnenie optimálneho počtu účastníkov.

Zoznam úloh

- Úloha 1: Zbierka po starom otcovi
- Úloha 2: Pyroflatulencia v akcii
- Úloha 3: Ktorý zásah je falošný?
- Úloha 4: Zvláštna tekutina - ocot
- Úloha 5: Päťkrát $C_{10}H_{16}O$
- Úloha 6: Čo má spoločné vanilkový struk a čili papričky?
- Úloha 7: „Chemistry of a car crash“
- Úloha 8: Gúglovačka

V prípade akýchkoľvek otázok, nejasností, podozrení na chybu v zadaní alebo len tak, nás môžete kontaktovať emailom na adresu **homo.chemicus@umb.sk**. Tešíme sa na vaše riešenia 😊

Organizátori

Úloha 1: Zbierka po starom otcovi

(RNDr. Šimon Budzák, PhD.)



Kukláči zjavne nemôžu spať. Povedal si o 4:00 miestny alkoholik Jozef, keď sledoval, ako sa pružne vysypali z viacerých áut okolo domu jeho suseda Andreja Mrkvičku. Andrej bol fajn parták, vyzerá to však, že v nasledujúcich dňoch „si jabĺčkové víno budem dávať sám“, vzdychol. Kukláči zatiaľ systematicky postupovali k dverám starého domu. Tých dverí bola škoda. Teda, určite by sa dali otvoriť jemnejšie a s trochou oleja asi aj bez zvuku, ale to kukláči neriešili. Po záblesku a asi 20 minútach už vyvádzali Andreja. Bol v inej váhovej skupine než traja kukláči, ktorí s ním šli – jeho tenké nôžky sa zmätene prepletali v pyžamových kraťasoch. „Ste obvinený z prečinu výroby a prechovávania omamných a psychotropných látok v súbehu s trestným činom ohrozenia životného prostredia“, zahľasil Tóna usrkávajúci z druhej rannej kávy. Na rozdiel od kukláčov nevstával rád skoro a čakala ho ešte dlhá cesta z týchto lazov do okresného mesta.

Zubaté lúče jesenného slnka zahrievali vyšetrovaciú miestnosť na teplotu sauny. Andrej vzdoroval, teda aspoň si to mysel. Zatiaľ priupustil držanie „malého množstva“ rastlín marihuany, ktorých semená „zafúkal vietor z nedalekého poľa“ na jeho jedinú udržiavanú hriadku v totálne zarastenej záhrade. Chemikálie, ktoré ešte o 12:00 stále vynášali pracovníci polície z jeho domčeka, označil za „zbierku po starom otcovi chemikovi“, ktorú nemal to srdce vyhodiť.

„No čo, prišijeme mu aj výrobu perníka?“, zahučal Tóna na chemika Jožka. Jožko práve naberal z neoznačenej fľaše bielu látku. Tóna odborne privoňal k látke a keď išla okolo mladá kolegyňa, dokonca znalecky olizol malý kúsok. Jožko zatiaľ postupoval štandardne. Začal zaznamenaním infračerveného spektra, zalisoval vzorku do KBr a zaznamenal rovnú čiaru. „Fú, ešte skúsim GC-MS“, pokúsil sa zakryť paniku použitím odborných skratiek pre plynovú chromatografiu s hmotnostným detektorm. Krátke pretrepanie v n-hexáne nenaznačovalo dramatickú rozpustnosť. Po asi dvadsiatich minútach, t.j. dvoch cigaretách pre Tóna, tu bol výsledok. Pomerne rovná čiara, bez indikácie akejkoľvek zaujímavej látky. Jožko bol stratený, pokúsil sa použiť obranu typu „vyžaduje ďalšie skúmanie“, ale Tóna už mieril za niekým „kto tomu rozumie, dopekla!“ – t.j. Luckou.

„A jednoduchšie testy si skúšal?“, milo sa opýtala Lucka spoteného a červeného Jožka. „Pozri, vo vode sa dobre rozpúšťa, pH roztoku je okolo 7, s dusičnanom bárnatým sa zrazenina netvorí. Dusičnan strieborný vyzrážal žltobielu zrazeninu. A keď nasýtený roztok vzorky trochu okyslíme a pridáme roztok manganistanu“ – zo skúmavky sa v digestore začal uvoľňovať červenohnedý dym.

„Tak je to jasné“, povedala Lucka a doplnila chemický názov aniónu. „To je na čo dobré?“, opýtal sa zvedavo Tóna. „Na potenciu“ – „Ja som si lizol“, okamžite dopĺňal dôležitú informáciu koketným hlasom Tóna. „Znižuje potenciu a upokojuje“, so smiechom dodala Lucka a neskôr vysvetlila staré hoaxy o použití v armáde a dávne použitie vo farmácií.

Úloha: Pomôžte Tónovi zorientovať sa vo výsledkoch.

- a) Aký anión dokázala Lucka sériou jednoduchých chemických reakcií? (4b)

- b) Zapíšte zodpovedajúce chemické rovnice reakcií z úlohy a). (3b)
- c) Ako sa v minulosti využívala draselná soľ dokázaného aniónu vo farmácii? (3b)

Úloha 2: Pyroflatulencia v akcii

(doc. RNDr. Miroslav Iliaš, PhD.)

Flatusy sú horľavé. Na internete sú videá, ako „experimentátor“ priloží otvorený oheň k svojmu dolnému otvoru a vypustí útrobný plyn. A hľa, objaví sa plameň, niekedy s modrým zafarbením!

Zapaliť si svoj „vetrík“ vyskúšal aj pán M. Skoro sa pri tom popálil. Preto, milí priatelia, radšej takéto čísla neskúšajte.

Prejdime k našej úlohe. Horenie zápalných plynov s kyslíkom uvoľňuje teplo a jeho množstvo sa dá výpočtovo zistiť.

- a) Uvažujme, že dospelý jedinec za 4 hodiny - podľa práce (1) - priemerne „vyprdí“ 579 ml rektálnych plynov so zložením 34,3 obj. % vodíka, 5,6 obj. % metánu a $2,9 \cdot 10^{-3}$ obj. % sulfánu. Ak spaľovacia entalpia metánu ΔH_c (CH_4) = -891 kJ/mol , spaľovacia entalpia sulfánu ΔH_c (H_2S) = -519 kJ/mol a spaľovacia entalpia vodíka je ΔH_c (H_2) = -286 kJ/mol , pri zahrnutí vyššie uvedeného zloženia flatusov, vypočítajte celkové uvoľnené teplo pri dokonalom zhorení všetkých troch plynov za 4 hodiny. Pomôžte si stavovou rovnicou ideálneho plynu pri atmosférickom tlaku 100 kPa a bežnej teplote 20 °C. (4b)
- b) Tzv. LEL (angl. Lower Explosive Limit, preložené ako dolný limit výbušnosti) metánu je 5 obj. %. Vypočítajte, za aký čas sa pri priemernom uvoľňovaní plynov z trávenia podľa a) a pri veľmi zlom vetraní izby s rozmermi 4 x 3 x 2,5 m dosiahne tento limit. Metán je ľahší ako vzduch a zvykne sa nahromadiť pod stropom. (2b)
- c) V článku denníka Independent z roku 2014 s neúplným názvom „...flatulent cows start fire at dairy farm in Germany“ sa píše o explózii nahromadenému metánu v kravíne. Vygúglite si ten článok a napíšte koľko kráv uvoľňujúcich metán „rganím a prdením“ bolo v tom kravíne. (0,5b)
- d) V práci (2) zistili, že jedna biologická prísada výrazne znižuje produkciu metánu v mikroflóre tráviacej sústavy dobytka. Napíšte jej slovenský aj latinský názov. (1b)
- e) V práci (1) sú popri sulfáne zmienené ešte ďalšie dve látky, nachádzajúce sa vo flatusoch, označené skratkami MES a DMS. Vyhľadajte si na internete tento článok a uvedzte ich anglické i slovenské názvy, ako aj štruktúrne vzorce. (1b)
- f) V zapálenom flatuse zhorí aj látka skatol (3-metylindol), ktorý spôsobuje charakteristický zápach „hovienok“. Nakreslite štruktúrny vzorec skatolu a napíšte rovnicu spaľovania 1 mólou tejto látky kyslíkom, pričom výsledným produktom horenia je okrem vody a oxidu uhličitého aj dusík. Pomôcka: použite neceločíselné koeficienty. (1b)
- g) A napokon: V roku 2016 došlo v japonskej nemocnici k nehode počas operácie pacientky, ktorá vypustila flatus. Ten sa zapálil, od toho sa zapálili aj ďalšie horľavé veci okolo a spôsobili žene popáleniny. Od akého operačného zariadenia sa zapálili črevné plyny? Vygúglite. Neúplný názov jedného článku je „Woman Farts During Surgery, Gets Badly Burned By Igniting...“ (0,5b)

Literatúra

- (1) Suarez, F., Furne, J., Springfield, J. et al. Insights into human colonic physiology obtained from the study of flatus composition. *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, **272**(5), G1028–G1033 (1997). <https://doi.org/10.1152/ajpgi.1997.272.5.G1028>

- (2) Machado, L., Tomkins, N., Magnusson, M. *et al.* In Vitro Response of Rumen Microbiota to the Antimethanogenic Red Macroalga *Asparagopsis taxiformis*. *Microbial Ecology*, **75**, 811–818 (2018).
<https://doi.org/10.1007/s00248-017-1086-8>

Úloha 3: Ktorý zásah je falošný?

(PharmDr. Jiří Zapletal; doc. RNDr. Miroslav Iliaš, PhD.)

Počas prázdnin sa v mládežníckom tábore robila aj súťaž v streľbe zo vzduchovky. Účastníci mali k dispozícii päť rán do kruhového terča s desiatkou v strede.

Ferko, betár, si nebol istý svojím okom. Preto si zvolil taktiku štyroch výstrelcov, s tým, že piaty „zrealizuje“ hrotom ceruzky priamo do desiatky terča. Keď súťažiaci dostrieľali, Ferko pribehol chytrku svojmu terču a ceruzkou, ktorú mal schovanú vo vrecku „dodal“ piatu ranu priamo do desiatky. Ostatným sa jeho výsledky nezdali a tak požiadali vedúceho o preskúmanie terča.

Zo vzduchovky sa strieľalo olovenými diabolkami. Vedúci mal kamaráta, ktorý vedel čo-to aj z chémie. Urobili teda „analýzu“ terča. Zobrali celofánovú fóliu a namočili ju do octu, čo mali v kuchyni. Takto pripravenú fóliu pritlačili na terč a nechali pôsobiť asi desať minút.

Potom celofán odnesli do laboratória. Poprosili o ošetrenie celofánu vodným roztokom sulfidu sodného. Keď priložili celofán opäť na terč, zistili, že okolo štyroch zásahov sú čierno-hnedé kolieska chemickej zlúčeniny. Okolo piateho zásahu, ktorý bol v desiatke, takéto koliesko chýbalo. Tento zásah neboli spôsobený diabolkovým projektilom, používaným do vzduchoviek.

- a) Aká chemická látka umožnila rozoznať jednotlivé zásahy? (1b)
- b) Napíšte chemickú rovnicu vzniku tejto zlúčeniny a vyznačte skupenstvá reagentov a produktu. (2b)
- c) Priemyselne sa sulfid sodný vyrába karbotermickou redukciami síranu sodného s použitím uhlia. Napíšte príslušnú chemickú rovnicu. (2b)
- d) Laboratórne sa sulfid sodný pripravuje reakciou síry a čistého sodíka v bezvodom prostredí. Napíšte príslušnú chemickú reakciu. (1b)
- e) Vysvetlite, aká je kryštálová štruktúra Na_2S . (1b)
- f) Pre všeobecnú zrážaciu reakciu $\text{M}(\text{aq}) + \text{X}(\text{aq}) = \text{MX}(\text{s})$ vyjadrite súčin rozpustnosti tuhej látky MX , označený ako S . Ako je definovaná odvodená veličina pS ? (1b)
- g) Keď je sulfid sodný vystavený pôsobeniu vzdušnej vlhkosti, páchnie po skazených vajciach. Vysvetlite, čím je to spôsobené a napíšte rovnicu hydrolízy Na_2S . (2b)

Úloha 4: Zvláštna tekutina – octu

(doc. RNDr. Zuzana Melichová, PhD.)

*Jedna kvapka vína nevylepší pohár octu, ale jedna kvapka octu pokazí pohár vína.
(Tomáš Janovic, satirik, spisovateľ, textár, scenárista)*

*Nezačínaj deň pitím octu.
(malajské príslovie)*

Kyselina octová (systematický názov kyselina etánová) je bezfarebná chemická zlúčenina, ktorá sa vyznačuje intenzívnym ostrým zápachom. Je leptavá a jej pary spôsobujú podráždenie očí, poleptanie sliznice, bolesť v krku a upchanie plúc. Čistá, nehydratovaná kyselina octová (ľadová kyselina octová) je bezfarebná hygroskopická kvapalina, ktorá zamíra na bezfarebnú kryštalickú tuhú látku pri teplote pod 16,7 °C.

Zriedený roztok kyseliny octovej obsahujúci 5 - 10 % tejto kyseliny (octu) sa používa na konzerváciu potravín už viac ako 5000 rokov. Vyrábal sa z datľového medu, vína, piva alebo jablčného muštu. Ľudia oct skôr objavili, než vynášli, „vďaka“ nevyhovujúcim podmienkam skladovania niektorých potravín a nápojov. Už okolo roku 400 pred naším letopočtom predpisoval slávny lekár Hippokrates oct na všemožné zdravotné neduhy. Hannibal, slávny vojvodca a stratég, polieval kamene a skaly, ktoré mu stáli v ceste, vriacim octom - ten narušil ich štruktúru a tie sa dali rozlámať na menšie kúsky. A vojsko mohlo pokračovať cez Alpy. V prvom storočí pred naším letopočtom rozpúšťala Kleopatra v octe perly, aby dokázala, že je schopná zjesť „imanie“. Počas 1. svetovej vojny používali lekári oct na liečenie akútnych poranení, na ich čistenie a dezinfekciu. V roku 1986 boli v Japonsku a v Južnej Dakote (USA) otvorené hned' dve múzeá octu a v roku 2001 moderné múzeum octu v Číne.

Oct sa využíva ako prísada pri výrobe omáčok, dresingov, majonézových výrobkov a pod. V súčasnosti sa bežne dajú kúpiť octy s rôznymi príchuťami, ktoré eliminujú jeho pomerne nepríjemnú chuť. Okrem kyseliny octovej a vody obsahuje roztok octu aj prímesi iných organických látok, napr. etanol, iné organické kyseliny, sacharidy, farbivá, vonné látky a pod. Farba octu závisí od suroviny použitej na výrobu, od spôsobu zrenia, od zámerne pridávaných prímesí a pod.

Kyselina octová je dôležitou surovinou v organickej syntéze. Možno z nej vyrobiť soli - octany, ktoré sa využívajú vo farmácii (octan hlinitý), estery ako vonné látky a náhrady prírodných aróm, estery schopné polymerizácie(napr. polyvinylacetát na výrobu tmelov, disperzných lepidiel, náterov a syntetického škrobu), acetylované zlúčeniny(napr. kyselina acetylsalicylová - ASPIRIN®), acetylované polyméry (napr. acetylovaná celulóza používaná na výrobu filmov a priečladných materiálov).

Kyselina octová sa svojimi vlastnosťami zaraďuje medzi slabé kyseliny. Na rozdiel od silných kyselín nedisociuje úplne, ale podľa Brönstedovej teórie v súlade s rovnováhou, ktorá sa ustáli podľa hodnoty disociačnej konštanty. V laboratóriu sa spolu s octanom sodným používa aj na prípravu tlmivých roztokov.

- Vypočítajte percentuálne zastúpenie uhlíka a kyslíka v kyseline octovej. (1 b)
- Zapíšte chemickou rovnicou oxidáciu etanolu cez acetaldehyd na kyselinu octovú. (1 b)
- Zapíšte rovnicu chemickej reakcie, ktorá je podstatou odstraňovania vodného kameňa. (1 b)
- Tlmivý roztok obsahuje 0,5 mol/l kyseliny octovej ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) a 0,5 mol/l octanu sodného. Vypočítajte pH tohto roztoku. (2 b)

Ako sa zmení pH, keď sa do 1 litra tohto roztoku pridá 0,01 mól NaOH? (2 b)

Čo sa stane, ak sa 0,01 mól NaOH pridá do 1 litra vody? Budete pozorovať zmenu pH? (2 b)

- e) Aká je priemerná hodnota pH troch vzoriek roztokov kyseliny octovej, ak jednotlivé vzorky majú pH 4, 5, a 6? (1 b)

Úloha 5: Päťkrát C₁₀H₁₆O

(Mgr. Jela Nociarová)

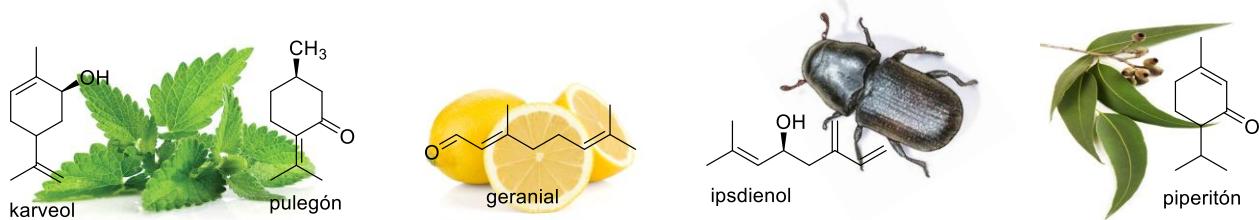
Karveol je monoterpenoidný alkohol, ktorý sa nachádza vo vonných olejoch získaných z mäty piepornej. Používa sa v kozmetike a v potravinárskom priemysle.

Pulegón bol izolovaný zo silíc mnohých rastlín, napríklad z mäty piepornej či kocúrnika obyčajného. Používa sa v potravinárstve, parfumérii a aromaterapii.

Geranial je vonná látka s výraznou citrusovou arómou získaná z rastlín, napr. medovky lekárskej, citrónov či pomarančov.

Ipsdienol je terpenoidný alkohol, je feromónom hmyzu.

Piperitón je monoterpenoid, ktorý sa získava z eukalyptového oleja a používa sa na výrobu syntetického mentolu.



V laboratóriu sa pomiešali fľaštičky s obsahom týchto látok. Na základe nasledovného opisu vlastností a reakcií látok A,B,C,D,E k nim priradte horeuvedené triviálne názvy (2,5 b) a napíšte rovnice všetkých spomínaných chemických reakcií (7,5 b).

Látka A :

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s tromi ekvivalentami brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mólu tejto látky (reakciou s ozónom v prítomnosti redukčného činidla, napríklad zinku) vznikajú dva móly formaldehydu, jeden mól acetónu a jeden mól 2-hydroxy-4-oxopentándiálu.
- Úplnou hydrogenáciou násobných väzieb vzniká 2,6-dimetyluktán-4-ol.
- V IČ spektre je výrazný široký signál pri $3550 - 3200 \text{ cm}^{-1}$.
- Roztok tejto zlúčeniny otáča rovinu polarizovaného svetla.

Látka B:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s jedným ekvivalentom brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mólu tejto látky vzniká 1 mól acetónu a 1 mól 4-metylcyklohexán-1,2-diónu.
- V IČ spektre je výrazný signál pri 1720 cm^{-1} .
- Reaguje s Bradyho činidlom (2,4-dinitrofenylhydrazínom v kyseline sírovej), ale nie

s Tollensovým činidlom (roztok dusičnanu strieborného a amoniaku).

- Obsahuje exocyklickú dvojítu väzbu.

Látka C:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s dvomi ekvivalentami brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mól tejto látky vzniká 1 mól acetónu, 1 mól etándíalu a 1 mól 4-oxopentanálu.
- V IČ spektre je výrazný signál pri 1720 cm^{-1} .
- Reaguje s Bradyho činidlom za vzniku výraznej farebnej zrazeniny a Tollensovým činidlom za vylúčenia striebra.

Látka D:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s jedným ekvivalentom brómu.
- Redukčnou ozonolýzou vzniká 3-izopropyl-2,6-dioxoheptanál.
- V IČ spektre je výrazný signál pri 1720 cm^{-1} .
- Reaguje s Bradyho činidlom, ale nie s Tollensovým činidlom.
- Obsahuje endocyklickú dvojítu väzbu.

Látka E:

- Odfarbuje brómovú vodu – reaguje s dvomi ekvivalentami brómu.
- Redukčnou ozonolýzou 1 mól tejto látky vzniká 1 mól formaldehydu a 1 mól 3-acetyl-5-hydroxy-6-oxoheptanálu.
- V IČ spektre je výrazný signál pri $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$.
- Nereaguje s Bradyho ani s Tollensovým činidlom.
- Obsahuje endocyklickú dvojítu väzbu.

Úloha 6: Čo má spoločné vanilkový struk a čili papričky?

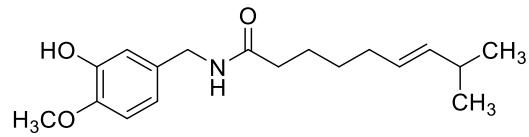
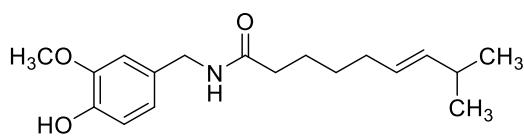
(Mgr. Jela Nociarová)

Máte radi štipľavú papriku? Za jej nezameniteľnú chuť je zodpovedný kapsaicín (*N*-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-metylnon-6-énamid), najmä jeho *E* (trans) izomér. Metódu na určenie miery štipľavosti paprík po prvý raz uskutočnil Wilbur L. Scoville v roku 1912. Zakladala sa na riedení roztoku, pripraveného zmixovaním paprík, vodou, až kým úplne vymizla štipľavosť papríky. Stupeň riedenia sa udáva na Scovilleho stupnici. Sladká paprika neobsahuje žiadny kapsaicín a na Scovilleho stupnici má hodnotu 0 (paprika je celá, neriedená a nepáli). Najpálivejšia odroda papríky Carolina Reaper má pálivosť viac než 2 200 000 SHU (Scovilleho jednotiek pálivosti Scoville heat units). Jej roztok musí byť teda zriedený až 2 200 000 krát, aby bol kapsaicín nedetegovateľný. Najväčším nedostatkom Scovilleho metódy je samozrejme ľudský faktor – každý človek pocítuje štipľavosť trochu inak a preto bolo potrebné, aby túto „chuťometriu“ opakovali viacerí analytici. Dnes sa štipľavosť stanovuje chemickými metódami, a to vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), ktorou sa presne stanoví obsah kapsaicínu. Experimentálne sa zistilo, že 1 SHU zodpovedá približne obsahu 12 µg kapsaicínu v 100 g paprikovej hmoty.



- a) Vypočítajte koľko mg kapsaicínu sa nachádza v paprike odrody Carolina Reaper s hmotnosťou 5,5 g. (1 b)
- b) 100 g čili omáčky, pripravenej z papríky odrody Carolina Reaper, obsahujúcej 10 g soli a 5 ml octu, sa omylem „podarilo“ vyliat do bazéna s hĺbkou 1,6 m, šírkou 2 m a dĺžkou 5 m. Výpočtom odhadnite, či (po dokonalom premiešaní) bude voda v bazéne štipľavá. (2 b)

Vznik kapsaicínu v paprike skúmali britskí vedci Bennet a Kirby v 60. rokoch 20. storočia. V tých časoch sa nielenže nevedelo takmer nič o jeho biosyntéze, no ani nebola úplne známa jeho štruktúra: do úvahy prichádzali dva izoméry **X** a **Y**.



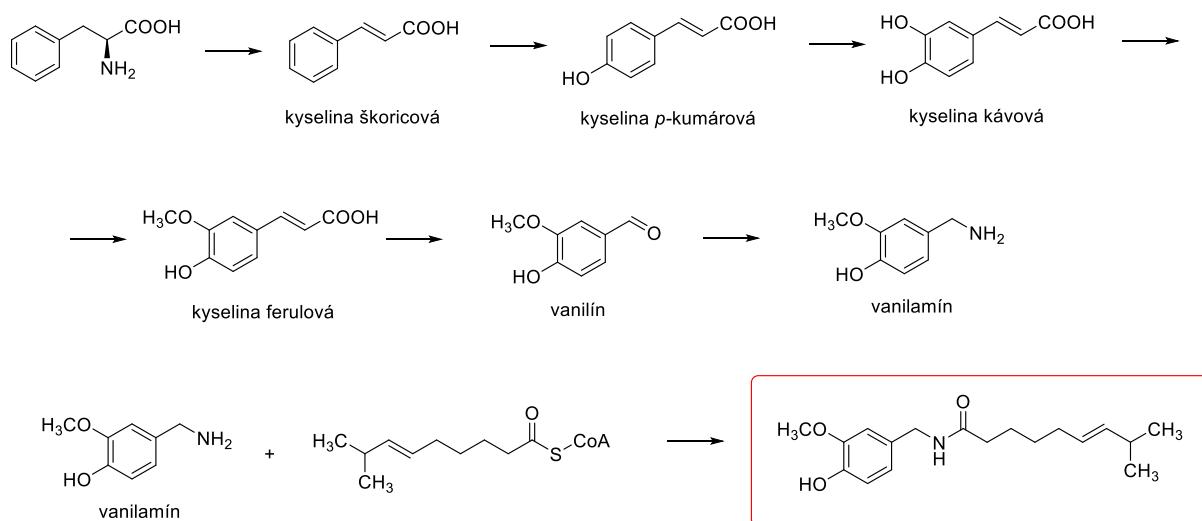
- c) Napíšte o akú izomériu sa jedná v prípade izomérov X a Y. (0,5 b)

Na zistenie štruktúry kapsaicínu uskutočnili Bennet a Kirby nasledovný experiment: 15 mg kapsaicínu získaného z prírody zahrievali v zmesi obsahujúcej ďážkú vodu (0,15 ml) a dimetylformamidu (0,15 ml, slúži ako rozpúšťadlo). Pri tomto procese sa atómy vodíka na aromatickom jadre v polohách aktivovaných -OH skupinou nahradili atómami deutéria. Zatiaľ čo prírodný kapsaicín mal v ¹H NMR spektre v aromatickej oblasti 3 signály, takto izotopovo značený kapsaicín mal v ¹H NMR spektre už len dva signály.

- d) Nakreslite štruktúrny vzorec dimetylformamidu (*N,N*-dimethylamidu kyseliny mravčej). (0,5 b)

- e) Ktorý z izomérov X a Y zodpovedá štruktúre kapsaicínu na základe Bennetovho a Kirbyho experimentu? Zdôvodnite svoje riešenie. (1 b)
- f) Znázornite atómy vodíka, ktoré sa spomínaným postupom nahradili za atómy deutéria. (0,5 b)

Vráťme sa k otázke z nadpisu: čo má spoločné vanilkový struk a čili papričky? Nuž, chuť to určite nebude... 😊 Vanilín je v rastlinách syntetizovaný z aminokyseliny fenylalanín, ktorá sa postupne enzymaticky premieňa na kyselinu škoricovú, *p*-kumárovú, kávovú a ferulovú. Enzymatickou redukciou kyseliny ferulovej vzniká vanilín, ktorý sa vďaka enzýmu aminotransferáza premieňa na vanilamín. Ten následne reaguje s 8-metylnon-6-énoylkoenzýmom A – a vzniká kapsaicín!



Zjednodušená biosyntéza kapsaicínu

8-metylnon-6-énoylkoenzým A je reaktívny derivát karboxylovej kyseliny (tioester, podobne ako najznámejší acylkoenzým – acetylkoenzým A, ktorý má centrálne postavenie v energetickom metabolizme rastlín a živočíchov). Organickí chemici v laboratóriach však na rozdiel od prírody používajú iné reaktívne deriváty kyselín.

- g) Z akého funkčného derivátu kyseliny by ste kapsaicín pripravili reakciou s vanilamínom najľahšie? Nakreslite štruktúrny vzorec. (1 b)

Ako sme sa vlastne dozvedeli, že biosyntéza kapsaicínu prebieha cez uvedené medziprodukty? Nuž, na pomoc nám opäť prichádza Bennet a Kirby – tí pripravili tríciom značené kyseliny – fenylalanín, kyselinu škoricovú, *p*-kumárovú a ferulovú. Roztoky takto značených kyselín následne vpichli do zrejúcich plodov papriky. Po siedmich dňoch z plodov papriky izolovali kapsaicín. Kedže trícium je rádioaktívne, rádioaktivitou sa vyznačujú aj všetky molekuly, ktoré ho obsahujú. Vo všetkých prípadoch bol izolovaný kapsaicín rádioaktívny – čo potvrdilo, že fenylalanín, kyselina škoricová, *p*-kumárová a ferulová sú skutočne prekurzormi kapsaicínu.

- h) Napíšte značku trícia s vyznačením protónového a nukleónového čísla. (0,5 b)

Kyselinu škoricovú, kávovú, *p*-kumárovú a ferulovú je možné pripraviť reakciami vhodných organických zlúčenín s dimethylmalonátom (dimylesterom kyseliny propándiovej) a následnou hydrolýzou a dekarboxylácou vzniknutého medziproduktu.

- i) Nakreslite vzorec medziproduktu, ktorý vznikne reakciou benzaldehydu a dimethylmalonátu. (1 b)

- j) Nakreslite štruktúrne vzorce a napíšte názvy zlúčenín, z ktorých je možné pripraviť kyselinu škoricovú, kávovú, *p*-kumárovú a ferulovú. (2 b)

Úloha 7: „Chemistry of a car crash“

(Mgr. Jela Nociarová)

„Končíme, je to vaše.“ Záchranári náhľivo zavreli zadné dvere sanitky a s hukotom sirény sa ponáhľali do nemocnice. Pacient, tridsaťdeväťročný muž pôvodom z východnej Európy, utrpel ťažké zranenie pri autonehode na južnej triede nedaleko námornej vojenskej základne vo Virgínii. „Ten muž prešiel do protismeru bez príčiny, nevedel som sa mu už vyhnúť...“ tvrdil vodič oproti idúceho kamoínu, ktorý bol sice v šoku, no vyviazol bez zranení. „Čo to tu máme?“ spýtal sa Jetro Gibbs McGeeho pri pohľade na zničenú Volgu Siber. „Šéfe, čelná zrážka. Airbag vodiča je vystrelený, strechu a dvere poškodili záchranári, keď sa snažili toho muža dostať von. Ešteže mal zapnutý pás. V aute bol pravdepodobne sám. Vnútri je to značne od krvi, no na sedačkách je neznámy biely prášok. Už som to nafotil a vzorku beriem pre Abby do laboratória. Čo myslíš, drogy?“ „Uvidíme. Len aby to nebolo niečo horšie, otrava,“ znepokojene povedal Gibbs pri pohľade na zahraničnú ŠPZ-tku. „Odnes to Abby a odkazujem, že je to priorita.“

„Tak Abby, čo máš?“ „Tvoja zmes je čisto anorganická, Jetro,“ povedala Abby dávajúc si dolu plynovú masku, ktorú použila v snahe zapôsobiť na mladého kolegu z odboru bezpečnosti pri práci. „Je to zmes kremičitanu sodného a draselného.“ „Kremičitan? Ako sa mohli dostať do auta a hlavne kto ich tam mohol dať?“ „Nuž, samotný výrobca. Súčasťou airbagov je totiž binárna anorganická zlúčenina **A** obsahujúca 64,636 % prvku **B** a 35,354 % prvku **C**. Tá je za bežných podmienok relatívne stabilná (dá sa taviť bez rozkladu), no pri zrážke elektrický detonátor spôsobí jej rozklad za vzniku reaktívneho kovového prvku **B** a netoxickej plynného prvku **C**, ktorý spôsobí nafúknutie airbagu. Kedže prvok **B** je na rozdiel od prvku **C** veľmi reaktívny, musí sa okamžite viazať do stabilnejších anorganických látok: v prvom kroku jeho reakciou s dusičnanom draselným vznikajú oxidy **D** a **E** a plynná látka **C**. V druhom kroku reagujú oxidy **D** a **E** s oxidom kremičitým za vzniku kremičitanu sodného a kremičitanu draselného. Ľutujem Jetro, táto stopa vychladla.“

- Určte stechiometrický vzorec látky **A** a napíšte jej názov. (1 b)
- Napíšte rovnice všetkých chemických reakcií spomínaných v texte. (3 b)
- Vypočítajte, koľko g látky **A** je potrebných na nafúknutie airbagu s objemom 60 l pri normálnych podmienkach. (2 b)

Látka **A** sa priemyselne vyrába reakciou prvku **B** s amoniakom, pri ktorej vzniká horľavý plyn **H** a bázická zlúčenina **I**, z ktorej následnou reakciou s oxidom dusným vznikajú tri látky: látka **A**, amoniak a hydroxid sodný.

- Napíšte rovnice uvedených chemických reakcií. (2 b)
- Napíšte elektrónové štruktúrne vzorce látky **A**, látky **C**, amoniaku a oxidu dusného. (2 b)

Úloha 8: Gúglovačka

(Mgr. Jela Nociarová)

V piatich obrázkoch tohtoročnej gúglovačky sa ukryli čísla, chemici, roky, názvy... za každú odpoved' môžete získať max. 2 b, spolu 10 b.

