

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

59. ročník, školský rok 2022/23

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Martin Brokeš, Michal Juríček

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády vítame v autorskom kolektíve Martina Brokeša, ktorý sa k tvorcom úloh z anorganickej a analytickej chémie nadšene pridal tento rok. Rovnako ako v minulých rokoch, aj teraz máme pre vás niečo nové: úlohy zamerané na anorganické látky využívané v modernej medicíne pri diagnostike a liečbe chorôb. Nápad orientovať sa na túto tému priniesol práve Martin. Úlohy budú venované chémii prvkov platiny, gadolína a dvom izotopom gália (izotopy 67 a 68) a ukážeme si, ako ich môžeme využiť v chemoterapii, MRI a rádioterapii. Pre úspešné vyriešenie úloh bude potrebná znalosť základných fyzikálnych vlastností a reaktivity týchto prvkov a ich zlúčenín. Taktiež je potrebná znalosť teórie VSEPR (z angl. *valence-shell electron pair repulsion*) a bežných laboratórnych výpočtov (počítanie návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, využitie reaktantu, nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny), ktoré sa síce v domácom kole nevyskytujú, no môžu byť súčasťou vyšších kôl. Novinkou v tomto ročníku budú úlohy z oblasti chemickej kinetiky, a to hlavne kinetiky rádioaktívnych rozpadov a monomolekulových reakcií. Analytická časť sa bude prevažne týkať techník využívaných v medicíne v spojitosti s týmito prvkami (napríklad relaxačné časy pri NMR) ako aj zaužívaných postupov príprav prvkov na diagnostiku. Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách. Tešíme sa na ďalší začínajúci ročník Chemickej olympiády. Dúfame, že Vás táto téma zaujme a budete mať chuť naberať nové poznatky počas riešenia úloh ☺

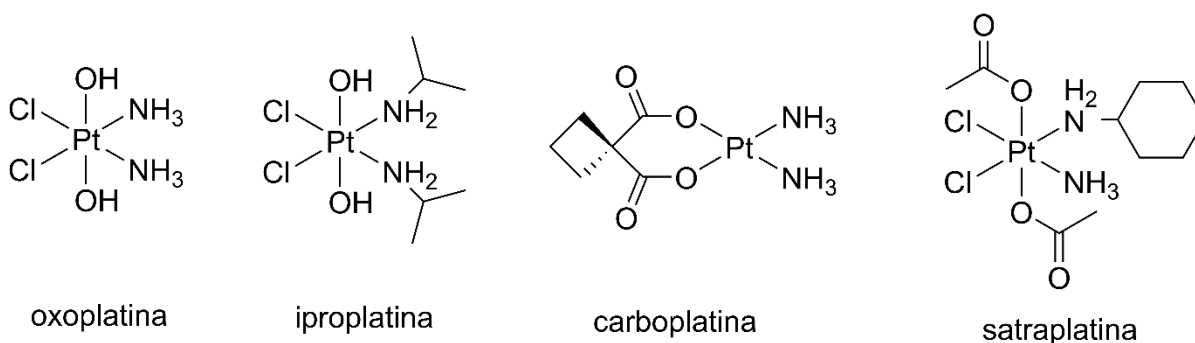
Odporúčaná literatúra

1. *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejovičová, B. Papánková, D. Valigura, STU Bratislava, 1999.
2. *Anorganická chémia*, J. Šima, M. Koman, A. Kotočová, P. Segľa, M. Tatarko, D. Valigura, STU Bratislava, 2016.
3. *Anorganická chémia 2*, G. Ondrejovič, R. Boča, E. Jóna, H. Langfelderová, D. Valigura, STU Bratislava, 1995.
4. *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*, M. Zikmund, SPN Bratislava, 1995.
5. *Názvoslovie anorganických látok*, M. Galamboš, J. Tatiersky, L. Krivosudský, O. Roskopfová, J. Levická, Univerzita Komenského v Bratislave, 2016.
6. *Anorganická chémia – Príklady a úlohy v anorganickej chémii*, H. Langfelderová a kol., ALFA, 1990.
7. *Anorganická chemie*, C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, preložil O. Beneš, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2014.
8. *Mechanizmy reakcií anorganických látok*, J. Šima, R. Šípoš, R. Herchel, Spektrum STU, Bratislava 2018.
9. Súčasnú učebnicu chémie používané na gymnáziách a vysokých školách.
10. V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmou a odporúčame využiť predovšetkým túto metódu získavania poznatkov. Odporúčame stránky ako *Wikipedia* (najmä anglickú verziu, ktorá je obsiahlejšia a spoľahlivejšia), ktorú používame aj my 😊

Úloha 1 (5 bodov)

K objavu najznámejších komplexov platiny, cisplatiny a transplatiny, prispela veľkým dielom náhoda. V roku 1965 americký vedec Barnett Rosenberg spozoroval, že baktérie v prítomnosti elektrického poľa rastú, ale nereprodukujú sa. Ďalším výskumom zistil, že príčinou tohto javu nie je elektrické pole, ale látka, ktorá vzniká oxidáciou platinovej elektródy.

Cisplatina je účinná a stále sa používa na chemoterapeutickú liečbu pacientov. Avšak jej najväčším problémom je, že ľudské telo si postupom času vytvorí proti nej imunitu. Preto boli navrhnuté iné látky na báze platiny, ktoré disponujú potenciálom nahradiť cisplatinu v chemoterapii. Niektoré z nich sú znázornené na obrázku 1.



Obrázok 1. Potenciálne chemoterapeutiká na báze platiny.

1. Určte oxidačné stavy platiny v uvedených komplexoch.
2. Pomocou metódy VSEPR pomenujte tvary chromofóru v uvedených koordinačných zlúčeninách.
3. Koľko možných stereoizomérov môže tvoriť komplex carboplatiny?

V štvorici látok uvedených na Obrázku 1 sa nachádzajú komplexy s pomerne odlišnými účinkami. Klinické testy ukázali, že carboplatina je silno toxická a málo účinná, zatiaľ čo ďalšie tri komplexy vykazujú sľubné vlastnosti, hoci sú ešte len na počiatku klinických skúšok.

4. Na základe štruktúrnej podobnosti klinicky testovaných komplexov platiny s overenou a účinnou cisplatinou uveďte, ktorá časť molekuly komplexu je pravdepodobne zodpovedná za chemoterapeutické účinky.

Chemoterapeutiká sú vo všeobecnosti chemické látky, ktoré vstupujú do ľudského organizmu za účelom liečby. V hovorovej reči sa ale o chemoterapeutiku hovorí len v kontexte liečby rakoviny. Najznámejším chemoterapeutikom je cisplatina, ktorá interaguje s DNA nádorovej bunky takým spôsobom, že spomaľuje jej rast. Najväčším problémom je už naznačená tvorba imunity ľudského organizmu na túto látku, ale aj problémy s tzv. *targetingom* (slov. selektivitou účinku). Cisplatina totiž nevstupuje len do nádorových buniek, ale aj do zdravých, ktoré postihuje rovnakým mechanizmom ako tie nádorové. V jednom z nadchádzajúcich kôl sa budeme venovať práve zlúčeninám platiny a ich chemoterapeutickým účinkom.

Úloha 2 (6 bodov)

Komplexné zlúčeniny gadolína(III) sa využívajú prevažne v lekárskej technike MRI (*Magnetic Resonance Imaging*, slov. magnetické rezonančné zobrazovanie). Princíp tejto diagnostickej techniky je totožný s princípom techniky NMR (nukleárna magnetická rezonancia), ktorá sa prevažne používa v štruktúrnej analýze molekúl. V MRI sa od pojmu „nukleárna“ upustilo, keďže tento strach naháňajúci pojem evokuje niečo rádioaktívne. Gadolínium je zaujímavé tým, že patrí medzi lantanoidy. Tie sa spravidla od ostatných prvkov líšia energetickou dostupnosťou *f*-orbitálov. Vďaka nim majú lantanoidy vskutku špecifické väzbové možnosti, ktoré sa môžu prejaviť bizarným tvarom koordinačných polyédrov.

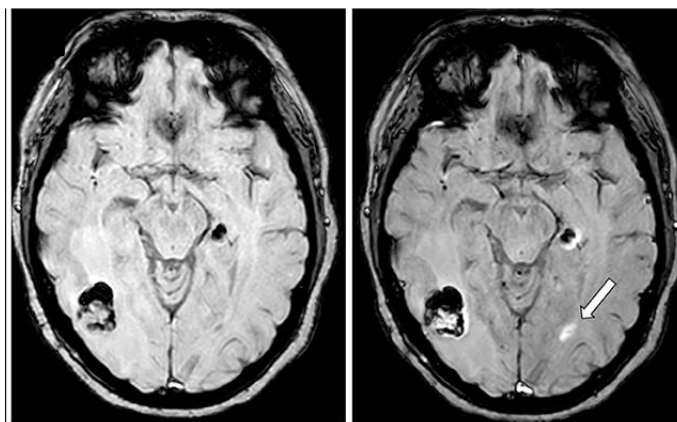
1. Určte, ktoré orbitály gadolína sú jeho valenčnými.
2. Orbitály obsaďte potrebným množstvom elektrónov a napíšte skrátenú elektrónovú konfiguráciu gadolína.

Ako bolo spomenuté vyššie, technika MRI je vlastne to isté ako NMR. Predmetom záujmu sú jadrá, ktoré vedia svoj jadrový spin vo vonkajšom magnetickom poli organizovať súhlasným smerom. Po náhlom vypnutí externého magnetického poľa sa tieto jadrá dostávajú späť do neorganizovaného usporiadania jadrových spinov. Čas, ktorý potrebujú na tento prechod sa označuje ako relaxačný čas.

3. Aké musí byť zloženie jadra (v zmysle počtu protónov a neutrónov) aby bolo merateľné pomocou NMR?
4. Vymenujte dva najviac zastúpené prvky, ktorých jadrá sme schopní teoreticky merať v ľudskom organizme. Uveďte aspoň dva dôvody, prečo v praxi meriame vždy len jeden z týchto prvkov?

Techniky NMR a MRI sú síce totožné z hľadiska ich princípu, to však neznamená, že sme schopní získať „bežné“ NMR spektrá z ľudského organizmu a výstupy z lekárskeho vyšetrenia vyzerajú spravidla úplne inak. Komplexy gadolína sa tu využívajú iba ako kontrastné látky na detekciu nádorov, infarktu a iných poškodení.

5. Na Obrázku 2 sú dve snímky z MRI vyšetrenia. Pri jednej bol ako kontrastná látka použitý komplex gadolína, pri druhej nie. Zdôvodnite na molekulárnej úrovni, prečo sa oblasť s akumulovanou kontrastnou látkou javí svetlejšia.



Obrázok 2: Snímka mozgu pri vyšetrení pomocou MRI.

Zdroj: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fneur.2020.00005/full>

Gadolínium je typickým ťažkým kovom, a preto je mimoriadne toxické. Z tohto dôvodu sa študujú prevažne vlastnosti komplexných zlúčenín gadolína, ktoré nevykazujú tak vysokú toxicitu pre ľudský organizmus, naopak, sú schopné pomáhať pri jeho liečbe. Gadolínium ako prvku a ako súčasti mnohých komplexov používaných v medicíne sa môžeme venovať v jednom z nadchádzajúcich kôl.

Úloha 3 (7 bodov)

Gálium v porovnaní s gadolíniom nie je pre ľudský organizmus toxické, i keď môže vyvolávať miernejšie vedľajšie účinky ako alergiu, nevoľnosť, či tvorbu vyrážok. Práve preto je možné ho podávať vo forme ľubovoľnej soli intravenózne pre účely zobrazovania rôznych akútnych aj chronických infekcií a predovšetkým nádorov. Gálium sa v prírode vyskytuje prevažne vo forme izotopov ^{69}Ga (zhruba 60 mol. %) a ^{71}Ga (zhruba 40 mol. %). Okrem týchto dvoch stabilných izotopov existuje množstvo rádioizotopov gália. Z nich je najstabilnejší práve izotop ^{67}Ga .

Takzvaný *gallium scan* (slov. gáliový sken) je vhodný na identifikáciu Hodgkinovho lymfómu, rakoviny pľúc a metastáz v kostiach. Pomocou tejto metódy je náročné identifikovať nádory napríklad v pečeni a obličkách, pretože v týchto tkanivách sa gálium hromadí a zostáva v nich dlhší čas. V tejto už staršej metóde sa používa izotop gália ^{67}Ga na zhotovovanie 2D máp zobrazujúcich oblasti ľudského tela. Meranie sa

najčastejšie uskutočňuje 24 až 48 hodín po podaní dávky rádioaktívneho gália. Jeden sken trvá 30 až 60 minút, no presný čas závisí od veľkosti zobrazovanej plochy.

Dodávateľská firma Curium™ uvádza vo svojich príbalových letákoch, že ^{67}Ga sa do laboratórií najčastejšie dováža vo forme komplexnej zlúčeniny s citrátom (kyselina 3-hydroxypropán-1,2,3-trikarboxylová) v maličkých injekčných nádobkách s objemom 10 ml. Injekčný roztok obsahuje okrem iného aj NaCl a benzylalkohol (0,9 hmot. %).

1. Nakreslite dve najpravdepodobnejšie formy komplexnej zlúčeniny gália v roztoku.

Izotop ^{67}Ga sa mechanizmom elektrónového záchytu premieňa na stabilnejší izotop zinku ^{67}Zn v excitovanom stave. Tento sa následne deexcituje a vyžiari charakteristické gama žiarenie detegovateľné pri meraní.

2. Mechanizmus elektrónového záchytu znie na prvé počutie dramaticky. Znamená to, že gálium v našom krvnom obehú si berie elektróny z okolitého prostredia a ionizuje nás? To by ale malo viesť k poškodeniu tkaniva, čo sa nepozoruje. Vysvetlite, v čom spočíva mechanizmus elektrónového záchytu.
3. Napíšte rýchlostnú rovnicu rozpadu izotopu ^{67}Ga . Kinetikou ktorého poriadku sa rozkladá toto jadro? Zdôvodnite.
4. Načrtnite do grafu závislosť aktivity izotopu ^{67}Ga na čase. V grafe označte osi (aj s jednotkami patričných veličín), označte všetky priesečníky s osami a priradte im fyzikálny význam. (Aktivita je veličinou charakterizujúcou rádioaktívne jadrá. Jej jednotkou je becquerel, Bq, ktorý udáva počet rozpadnutých jadier za 1 sekundu. Aktivita je teda priamo úmerná koncentrácii.)
5. Z vami zhotoveného grafu určte (výpočtom alebo odhadom), po akom čase klesne aktivita gália na 0 Bq.

Dôležitým parametrom pre výpočty rozpadu rádioaktívnych prvkov je polčas rozpadu $t_{1/2}$. Táto veličina je tabelovaná pre každý relevantný izotop a udáva čas, za ktorý sa rozpadne presne polovica z počiatočného množstva látky. Pre rádioaktívne rozpady nezávisí od počiatočnej aktivity a je charakteristická pre každý rádioizotop.

Tabuľka 1. Nameraná aktivita izotopu gália ^{67}Ga v závislosti na čase.

t / h	0	35	70	105
A / MBq	743,6	545,5	400,1	293,5

6. Z tabuľky 1 odhadnite s presnosťou na 30 hodín, aký bude polčas rozpadu izotopu ^{67}Ga .

Vyšetrenie pomocou *gallium scan* bolo v minulosti zlatým štandardom zobrazovacej techniky. V súčasnosti sa ale štúdium nádorových ochorení veľmi rýchlo vyvíja a *gallium scan* pomaly nahrádza technológia známa ako pozitronová emisná tomografia (PET), ktorá využíva ako kontrastný prvok izotop fluóru ^{18}F v zlúčenine 2-fluór-2-deoxyglukóza. No aj PET bola a je schopná využívať rádioaktívne izotopy gália, ktorým sa budeme venovať v jednom z nadchádzajúcich kôl.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 59. ročníka Chemickej olympiády sa budú venovať javom, resp. dejom, prebiehajúcim vo vodných roztokoch. Prvými budú koligatívne vlastnosti roztokov neprchavých látok. Druhá oblasť, ktorej sa budeme venovať, opisuje zriedené (ale súčasne nasýtené) roztoky silných elektrolytov, t. j. látok, ktoré po rozpustení vo vode okamžite disociujú na ióny, ale ich rozpustnosť je veľmi nízka. Treťou oblasťou bude chemická kinetika reakcií 1. poriadku v roztoku.

Odporúčaná literatúra

1. REGULI, J. *Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie*. Trnava : PdF TU, 2020. 428 str. Dostupné na <http://pdf.truni.sk/veda-vyskum?e-kniznica#online>
 2. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium*. 2. vydanie. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 str. ISBN 978-80-568-0017-1. Dostupné na <http://www.malecentrum.sk/9788056800171-fyzikalna-chemia-pre-bakalarske-studium/>
 3. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie: <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura>
 4. Úlohy z MCHO: <https://www.icho.sk/competition-problems/>
-

Úloha 1 (6 bodov)

Koligatívne vlastnosti roztokov sú vlastnosti, ktorých veľkosť závisí len od počtu častíc rozpustenej látky a nie od jej chemickej povahy. Ide o dvojzložkové dvojfázové sústavy, pričom predpokladáme, že dvojzložkovou je len kvapalná fáza a do parnej, resp. tuhej fázy sa dostáva len rozpúšťadlo. Rozpustená látka teda musí byť „neprchavá“, musí mať teplotu varu výrazne vyššiu ako rozpúšťadlo. Koligatívnymi vlastnosťami sú *relatívne zníženie tlaku nasýtenej pary* rozpúšťadla nad roztokom, *zvýšenie teploty varu* rozpúšťadla v roztoku, *zníženie teploty tuhnutia* rozpúšťadla v roztoku a *osmotický tlak*. Koligatívne vlastnosti sa už vo výskumných laboratóriách takmer nevyužívajú, stále sú však významnou a názornou súčasťou základných vysokoškolských kurzov fyzikálnej chémie. Keďže ich hodnota závisí od počtu rozpustených častíc, potrebujeme vedieť, čo sa s molekulami látok po ich rozpustení deje. V našich úlohách bude rozpúšťadlom vždy voda. Z hľadiska presnosti merania voda nie je najvhodnejším rozpúšťadlom, stále však platí, že ide o rozpúšťadlo najlacnejšie a najzdravšie. Po rozpustení vo vode niektoré látky zostávajú ako molekuly (napr. močovina, glukóza), iné (napr. anorganické soli alebo kyseliny) disociujú alebo vytvárajú diméry. Takáto disociácia alebo asociácia nemusí byť úplná. Van't Hoffov izotonický koeficient i opisuje, na koľko častíc sa zmení jedna molekula po rozpustení.

1.1 Vypočítajte hodnoty ebulioskopickej a kryoskopickej konštanty vody. Potrebujete poznať hodnoty molárnych entalpií varu a topenia vody ($\Delta_{\text{vap}} H = 40746 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}} H = 6008 \text{ J mol}^{-1}$). Predpokladáme, že normálnu teplotu topenia a varu vody (pre tlak 101325 Pa) poznáte. Čo je príčinou mimoriadnych vlastností vody (veľkých hodnôt „skupenských tepiel“ vody a vysokých teplôt topenia a varu)?

1.2 Pri príprave nového polypeptidického antibiotika sa podarilo izolovať len 2 mg produktu. Molárna hmotnosť tejto látky $M = 12500 \text{ g mol}^{-1}$ bola stanovená pomocou ultracentrifúgy. Ukázalo sa však, že bude nutné overiť túto hodnotu inou metódou. Vypočítajte zníženie teploty tuhnutia, zvýšenie teploty varu, zníženie tlaku nasýtenej pary a osmotický tlak pri 20 °C pre roztok 2 mg tejto látky v 10 g vody a rozhodnite, ktorú z koligatívnych vlastností by ste odporučili ako overovaciu metódu na stanovenie molárnej hmotnosti. Svoje rozhodnutie zdôvodnite. Na

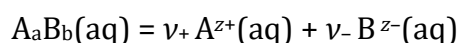
výpočet použite výsledky z úlohy 1.1, hustotu vody $998,23 \text{ kg m}^{-3}$ a tlak nasýtenej pary vody $2,34 \text{ kPa}$ pri 20°C .

- 1.3** Pre roztok $0,241 \text{ g}$ kyseliny mliečnej $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ v $53,50 \text{ g}$ vody sa zistilo zvýšenie normálnej teploty varu o $0,0291^\circ\text{C}$. Ebulioskopickú konštantu vody poznáte. Aký je stupeň disociácie kyseliny mliečnej v uvedenom roztoku?

Úloha 2 (6 bodov)

Druhú oblasť, ktorej sa budeme venovať predstavujú *zriedené vodné roztoky silných elektrolytov*, t. j. látok, ktoré po rozpustení vo vode okamžite disociujú na ióny a preto sa tieto roztoky stávajú elektricky vodivými (na rozdiel od čistej vody).

Najbežnejšími elektrolytmi, rozpúšťanými vo vode sú soli anorganických látok. Soľ po rozpustení okamžite disociuje na ióny. Túto disociáciu opisuje rovnica



V roztoku sa prejavujú spolu všetky prítomné ióny svojou strednou aktivitou, ktorú pri nízkych koncentráciách nahradzame strednou koncentráciou látkového množstva $c_{\pm}$, alebo ešte lepšie strednou molalitou $b_{\pm}$ iónov prítomných v roztoku (preto lepšie, lebo hodnota molality na rozdiel od koncentrácie nezávisí od teploty). V úlohách sa budeme venovať zriedeným roztokom solí – či už dobre alebo aj málo rozpustných, ktorých rozpustnosť vo vode charakterizujeme konštantou – *súčinom rozpustnosti*.

Vzťah pre súčin rozpustnosti solí a iónový súčin vody sú matematicky rovnaké, keďže koncentrácia disociovaných iónov vody je tiež veľmi malá. Voda je veľmi slabým elektrolytom a tak sa pri nej stretneme aj s pojmom *disociačný stupeň*, čo je podiel koncentrácie iónov a koncentrácie látky, ktorej disociáciou tieto ióny vznikli.

- 2.1** V 266 cm^3 nasýteného roztoku hydroxidu titaničitého sa stanovilo $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$ $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Aká hodnota súčinu rozpustnosti vyplýva z tohto údaju?

- 2.2** Súčin rozpustnosti chloridu strieborného má pri teplote 20°C hodnotu $1,26 \cdot 10^{-10}$ a súčin rozpustnosti fluoridu vápenatého pri rovnakej teplote je $3,4 \cdot 10^{-11}$. Ktorá z uvedených látok má vyššiu rozpustnosť vo vode? Aktivitné koeficienty považujte za jednotkové.

2.3 Pri teplote 18°C bolo 4,7 g molybdénanu strieborného ($M = 376 \text{ g mol}^{-1}$) rozmiešané s 500 cm³

a) destilovanej vody,

b) roztokom dusičnanu strieborného s koncentráciou 0,02 mol dm⁻³,

c) roztokom molybdénanu sodného s koncentráciou 0,02 mol dm⁻³.

Odhadnite, koľko percent Ag₂MoO₄ prejde v jednotlivých prípadoch do roztoku.

Súčin rozpustnosti molybdénanu strieborného je $3,1 \cdot 10^{-11}$.

Úloha 3 (5 bodov)

3.1 Vo vodnom roztoku prebieha pri teplote 25 °C rozklad látky A ako reakcia 1. poriadku. Počiatočná koncentrácia látky A poklesla na polovicu za 30 minút.

a) Koľko % látky A zreagovalo po dvoch hodinách priebehu reakcie?

b) Ako dlho trvalo, kým sa z reakčnej zmesi odstránila predposledná stotina východiskového množstva reaktantu?

3.2 Hydrolýza etylesteru kyseliny octovej (*octanu etylového*) vo vodnom roztoku je reakciou prvého poriadku (katalyzovanou H₃O⁺ iónmi).

a) Napíšte rovnicu tejto reakcie. Je to bimolekulová reakcia. Vysvetlite, prečo nie je reakciou druhého poriadku. Za akých podmienok by hydrolýza octanu etylového bola reakciou druhého poriadku?

Keďže v priebehu reakcie vzrastá celková kyslosť reakčnej zmesi, priebeh hydrolýzy sa dá sledovať titráciou odmerným roztokom hydroxidu sodného. Pre riešenie kinetickej rovnice sa využíva vzťah

$$\frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

kde V_0 je objem odmerného roztoku NaOH potrebný na stitrovanie iónov H⁺ v čase $t = 0$, V_t je objem roztoku NaOH zodpovedajúci titracii v čase t a V_∞ je objem roztoku NaOH zodpovedajúci času $t = \infty$ (po úplnom prebehnutí reakcie).

Do Erlenmayerovej banky s objemom 250 cm³ sa odmerným valcom dáva 200 cm³ roztoku HCl s koncentráciou 1 mol dm⁻³. Banka sa ponorí do termostatu nastaveného na zvolenú teplotu. Po vytemperovaní obsahu sa do banky pridá 10 cm³ etylesteru kyseliny octovej (z fľašky, na ktorej je uvedená jeho molárna

hmotnosť $M = 88,11 \text{ g mol}^{-1}$, hmotnosť 901 g a objem 1000 ml), zmes sa krátko pretrepe a ihneď suchou pipetou odoberá 5 cm^3 vzorky do vychladenej vody v titračnej banke (a Erlenmeyerova banka sa vráti späť do termostatu). Vopred je potrebné mať pripravenú titračnú banku s 50 cm^3 destilovanej vody vychladenej na teplotu 0 až 5°C .

b) Prečo sa vzorka na titráciu takto upravuje (vlieva do vychladenej vody)?

Takto upravená vzorka sa titruje odmerným roztokom NaOH s koncentráciou $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ na fenolftaleín do slaboružového sfarbenia.

c) Koľko mg NaOH treba navážiť pri príprave 500 cm^3 tohto roztoku? ($M_{\text{NaOH}} = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$)

d) Vypočítajte, akú odhadujete počiatočnú spotrebu roztoku NaOH V_0 .

e) Vypočítajte, aká by mala byť spotreba roztoku NaOH V_∞ po prebehnutí reakcie. Predpokladáme, že hydrolýza esteru je za daných podmienok takmer nevratná (t. j. rovnováha reakcie je posunutá úplne doprava).

Po 45 minútach priebehu reakcie pri teplote 27°C sa zistila spotreba roztoku NaOH $V_t = 28,50 \text{ cm}^3$.

f) Pomocou vypočítaných a nameraných hodnôt objemov roztoku NaOH (V_0 , V_t , V_∞) vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty hydrolýzy etylesteru kyseliny octovej pri teplote 27°C .

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

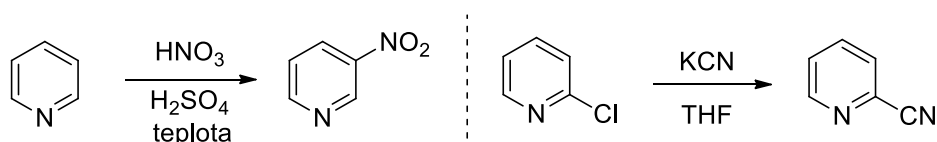
Chemická olympiáda – kategória A – 59. ročník – školský rok 2022/23
Domáce kolo

Michal Májek, Radovan Šebesta

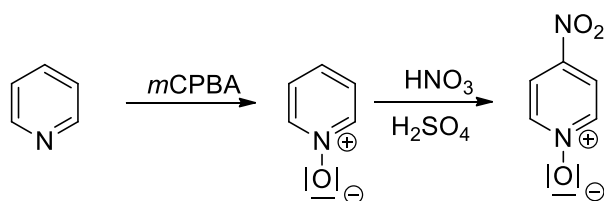
Maximálne 17 bodov

Úvod

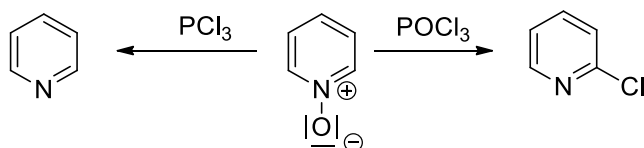
Okrem tradičných tém úloh organickej chémie kategórie A chemickej olympiády sa v tomto ročníku zameriame na chémiu pyridínu a podobných heterocyklických zlúčenín. Látky odvodené od pyridínu sa vyskytujú takmer všade – pyridínové jadro je základom mnohých alkaloidov, ktoré sa nachádzajú v prírode – ako napríklad nikotín v tabaku. Zlúčeniny s pyridínovým jadrom sú rovnako zastúpené aj medzi agrochemikáliami či liečivami alebo vonnými látkami. Pyridín spĺňa podmienky pre aromaticitu a dá sa tak očakávať, že bude poskytovať podobné reakcie ako benzén. Avšak prítomnosť elektronegatívneho dusíka spôsobuje, že elektrónový oblak π -elektrónov v pyridíne nie je až tak veľmi ochotný pôsobiť ako donor elektrónov. Preto pyridín reaguje pomalšie než benzén pri elektrofilných aromatických substitúciách a to do polohy 3- („meta“-polohy voči heteroatómu). Naopak, relatívne ľahko bude podliehať nukleofilnej aromatickej substitúcii:



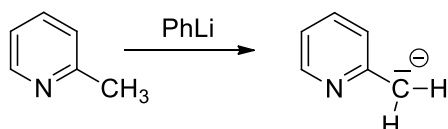
Aby sme zvýšili reaktivitu pyridínu pri elektrofilnej aromatickej substitúcii musíme ho najskôr premeniť na N-oxid. Záporne nabitý kyslík v N-oxide je konjugovaný s aromatickým jadrom a dokáže výrazne zvýšiť elektrónovú hustotu v oblaku π -elektrónov, ktoré následne ochotne podliehajú reakcii s elektrofilmi (do polohy 4).



N-oxid sa dá premeniť späť na pyridín redukciou, napríklad s PCl_3 . Reakcia N-oxidu s POCl_3 naopak vedie k zavedeniu chlóru do polohy 2:



Elektronegatívny dusík spôsobuje aj zvýšenie kyslosti niektorých atómov vodíka, ktoré sa potom dajú pomerne ľahko deprotonovať:

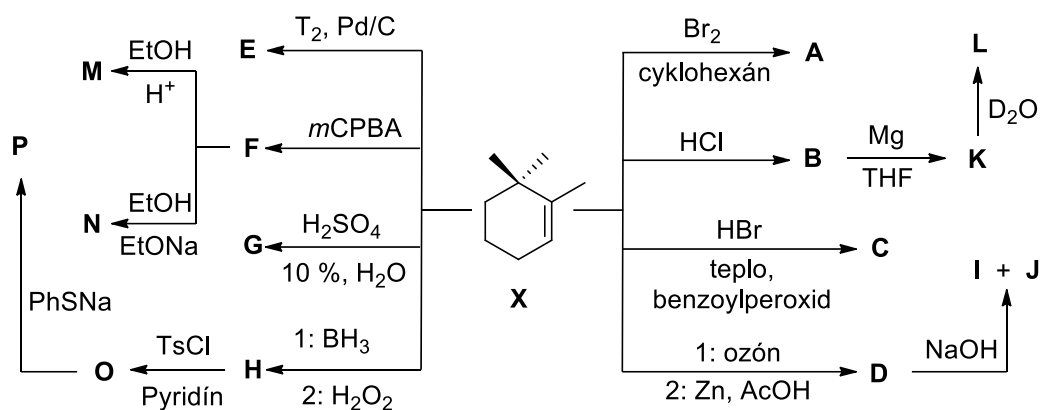


Odporúčaná literatúra

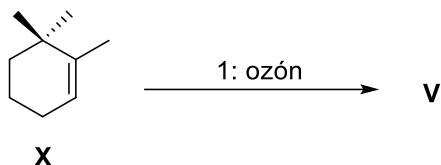
1. Súčasnú učebnicu chémie, používané na gymnáziách.
2. M. Mečiarová, P. Zahradník: *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015, alebo nové vydanie 2020.
3. J. McMurry: *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM, 2007.
4. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
5. J. Kováč, S. Kováč, L. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia 1 a 2*, Alfa Bratislava, 1992.
6. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.
7. J. Heger, I. Hnát, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, SPN Bratislava, 2004; Pozri aj: <http://www.schems.sk> – Archív – pedagogika - názvoslovie. M. Sališová, T. Vencel, M. Putala: *Názvoslovie organických zlúčenín*, PRIF UK Bratislava 2002.
8. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

Úloha 1 (6,4 body)

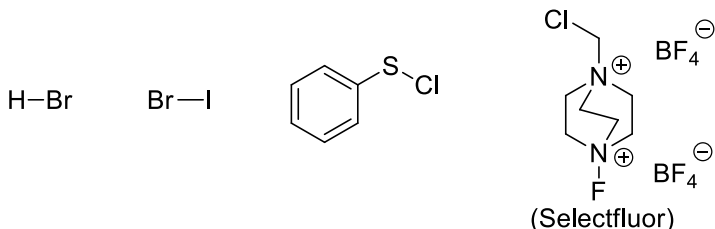
- a) Doplňte produkty **A-P**. Pozn: produkty **I** a **J** sú oba cyklické zlúčeniny. Jeden obsahuje 7-členný cyklus a druhý 5-členný.
- b) Pri reakciách často môžu vznikať aj optické izoméry. U produktov **A – H** vyznačte, vznik koľkých rôznych optických izomérov očakávate u každej z týchto reakcií (nemusíte vyznačiť, či ide o diastereoméry/enantioméry).



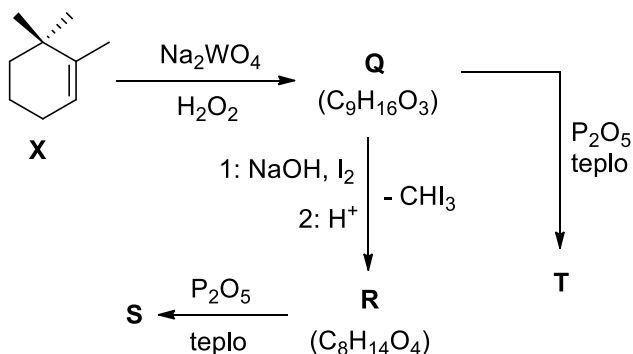
- c) Pri príprave látky **D** ozonolýzou je nevyhnutný druhý krok – spracovanie reakčnej zmesi zinkom v kyseline octovej. Ak by sme na tento krok zabudli, namiesto látky **D** by sme dostali látku **V**, ktorá by pravdepodobne pri izolácii vybuchla. Aká je štruktúra látky **V**?



- d) Reakcie v tejto úlohe často prebiehali mechanizmom elektrofilnej adície. Vyznačte v nasledovných molekulách elektrofilné centrum (pozor, elektronegativity prvkov sú stanovené pre nenabitú atómy; nabitú časticu sa môžu chovať výrazne viac alebo menej elektronegatívne):



- e) Aké produkty očakávate, že vzniknú, ak budú s alkénom **X** reagovať: I - HBr v dietyléteri; II – BrI v metanole; III – PhSCI v dietyléteri; IV – Selectfluor v metanole.
- f) Alkén **X** možno rozložiť peroxidom vodíku za katalýzy volfrámanom sodným na látku **Q**. Tá sa dá ďalej degradovať jodoformovou reakciou na látku **R**. Uveďte štruktúry látok **Q** a **R**.



- g) Príprava látky **Q** z látky **X** pomocou peroxidu vodíka je redoxná reakcia. Identifikujte reduktant a oxidant v tejto reakcii, napíšte formálne oxidačné stupne k atómom, pri ktorých počas reakcie dochádza k jeho zmene a vyčíslite reakciu.
- h) Látky **Q** aj **R** podliehajú reakcii s oxidom fosforečným za zahrievania za vzniku rôznych produktov **T** a **S**. Určite štruktúru látok **T** a **S**, ak poznáte ich ^1H NMR:
- ^1H NMR (**S**): 2.2 (t, 2H); 1.8 (t, 2H); 1.3 (s, 6H).
- ^1H NMR (**T**): 4.6 (d, 1H); 4.3 (d, 1H); 2.2 (t, 2H); 1.5 (t, 2H); 1.3 (s, 6H).

Úloha 2 (1,8 bodov)

Chemik Emil bol na výskumnom pobyte v Kalifornii. Zbadal, že rovno pred domom mu vyrastajú orchidey, ktoré každé ráno navštevujú kolibríky a hmyz podobný včelám – sfarbený však exotickými kovovými odtieňmi. Jedného dňa však včely zmizli. Po chvíľke uvidel, že sa všetky zhľukujú okolo malého krmidla s nápisom: „*Experiment of Mid-Peninsula Free University, do not disturb!*“, v ktorom je príjemne voňajúca kvapalina. Emila zaujímalo, aká látka tak priťahuje tieto orchideové včely a trochu jej odobral. V laboratóriu sa ju neskôr pokúsil analyzovať, avšak pracoval vo výpočtovej skupine a mal tak k dispozícii len veľmi základné vybavenie (poznámka – látka je zložená len z atómov C, H, O):

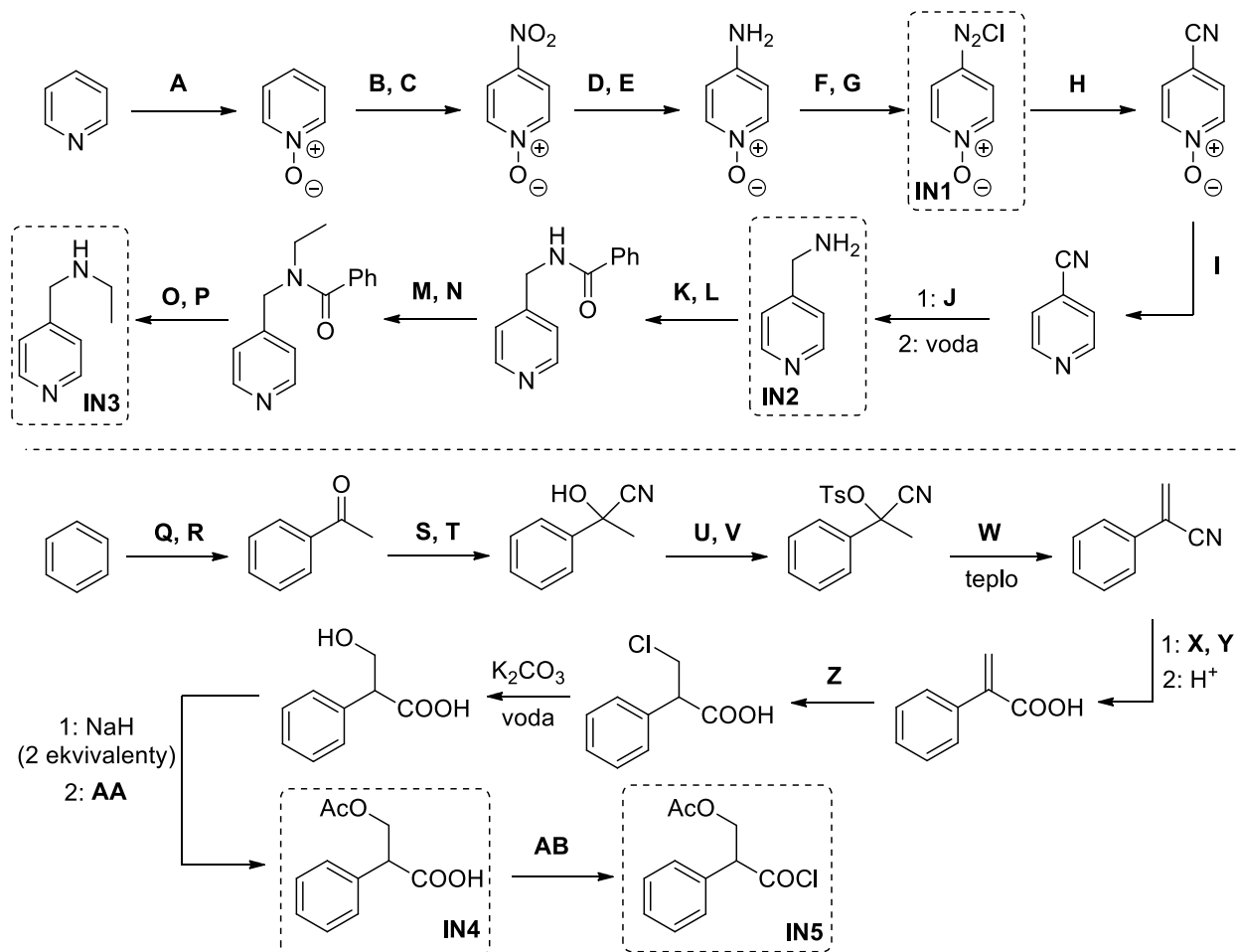
- a) Emil spálil 500 mg neznámej látky **X** v kyslíku a spaliny viedol cez trubičku obsahujúcu P_2O_5 (ktoré pohlť všetku vodu v spalinách) a následne do banky s roztokom NaOH (ktoré pohlť všetko CO_2 v spalinách). Po dokončení spaľovania zistil, že hmotnosť trubičky s P_2O_5 sa zvýšila o 0,27 g a hmotnosť banky s roztokom NaOH sa zvýšila o 1,30 g. Uvedte aspoň dva sumárne vzorce, aké by potenciálne mohla mať látka **X**. Pre každý z uvedených sumárnych vzorcov nakreslite dve organické látky s týmto vzorcom, ktoré sú stabilné za laboratórnych podmienok.
- b) Látka **X** sa po vare vo vodnom roztoku NaOH postupne rozpustila. Po ochladení zmesi sa zmes okyslila prídavkom HCl až na $\text{pH} = 1$, pričom sa z roztoku vyzrážala biela kryštalická látka **Y**. Emil kryštáliky odsal a dôkladne vysušil. Následne ich tiež podrobil spaľovacej analýze. Emil spálil 500 mg neznámej látky **Y** v kyslíku a spaliny viedol cez trubičku obsahujúcu P_2O_5 (ktoré pohlť všetku vodu v spalinách) a následne do banky s roztokom NaOH (ktoré pohlť všetko CO_2 v spalinách). Po dokončení spaľovania zistil, že hmotnosť trubičky s P_2O_5 sa zvýšila o 0,22 g

a hmotnosť banky s roztokom NaOH sa zvýšila o 1,27 g. Na základe výsledku z oboch analýz určte štruktúru látok **X** a **Y**.

- c) Navrhните, ako by ste pripravili látku **X**, ak pri syntéze môžete použiť akékoľvek organické zlúčeniny s molárnou hmotnosťou nižšou než 80 g/mol a ľubovoľné anorganické zlúčeniny.

Úloha 3 (4,4 bodov)

Ak ste už absolvovali vyšetrenie očného pozadia u očného lekára, tak ste si zrejme všimli, že vám najprv museli oči tzv. rozkvapkať. Do očí sa vtedy nakvapká roztok atropínu (jedu z ľuľkovca zlomocného), ktorý rozširuje zreničky – čo umožňuje jednoduchšie sledovanie očného pozadia. Pri komplikovanejších zákrokoch sa používajú látky, ktoré účinkujú dlhšie – napríklad tropikamid. Ako všetky podobné látky účinkuje tropikamid aj na centrálny nervový systém a v Rusku sa tak stal jednou zo zložiek neslávne známej drogy „krokodíl“. V tejto úlohe sa pozrieme na jeho syntézu:

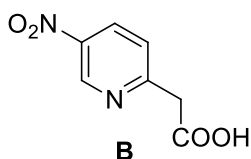
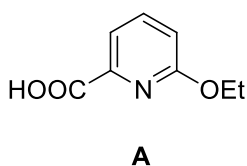
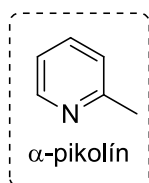


- a) Doplňte reaktanty/katalyzátory **A – AB**.

- b) Tropikamid sa pripravuje reakciou intermediátov **IN3** a **IN5**. Výsledná zmes po reakcii sa zriedi vodou a mierne zahreje. Zo zmesi vykryštalizuje čistý tropikamid so sumárnym vzorcom $C_{17}H_{20}N_2O_2$. Napíšte jeho štruktúru.
- c) Intermediát **IN1** je diazóniová soľ a tie sú vo všeobecnosti nestabilné v prítomnosti nukleofilov. Porovnajte stabilitu (t. j. ktorá látka bude menej reaktívna) intermediátu **IN1** a analógu neobsahujúceho dusík (benzéndiazónium chloridu) vo vode. Svoju domnienku potvrdte rezonančnou štruktúrou.
- d) Intermediát **IN2** sa na intermediát **IN3** premieňa cez 3 kroky, takýto postup je nutný aby sme zabránili vzniku vedľajších produktov. Čo by sa stalo, ak by sme sa pokúsili o priamu alkyláciu **IN2** na **IN3** pomocou etyljodidu v prítomnosti potaše? Napíšte štruktúru aspoň 2 vedľajších produktov **VP1** a **VP2**, ktoré by za takýchto podmienok mohli vzniknúť.
- e) Pri syntéze intermediátu **IN4** je nevyhnutné použiť 2 ekvivalenty NaH. Ak by sme použili len jeden ekvivalent, hrozil by vznik vedľajších produktov. Navrhnite štruktúru aspoň jedného z nich.

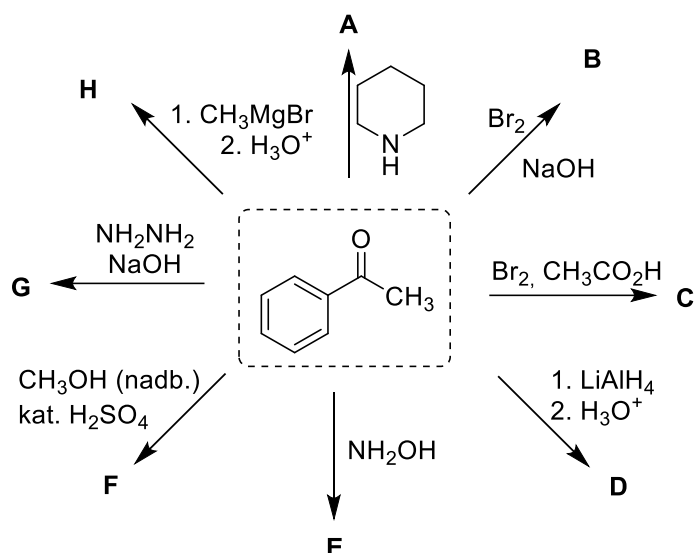
Úloha 4 (1,4 bodov)

Navrhnite syntézu heterocyklických látok **A** a **B**. K dispozícii máte alfa-pikolín, ktorý pri syntéze vždy musíte použiť, pričom ostatné organické aj anorganické reagenty môžete používať podľa ľubovôle.



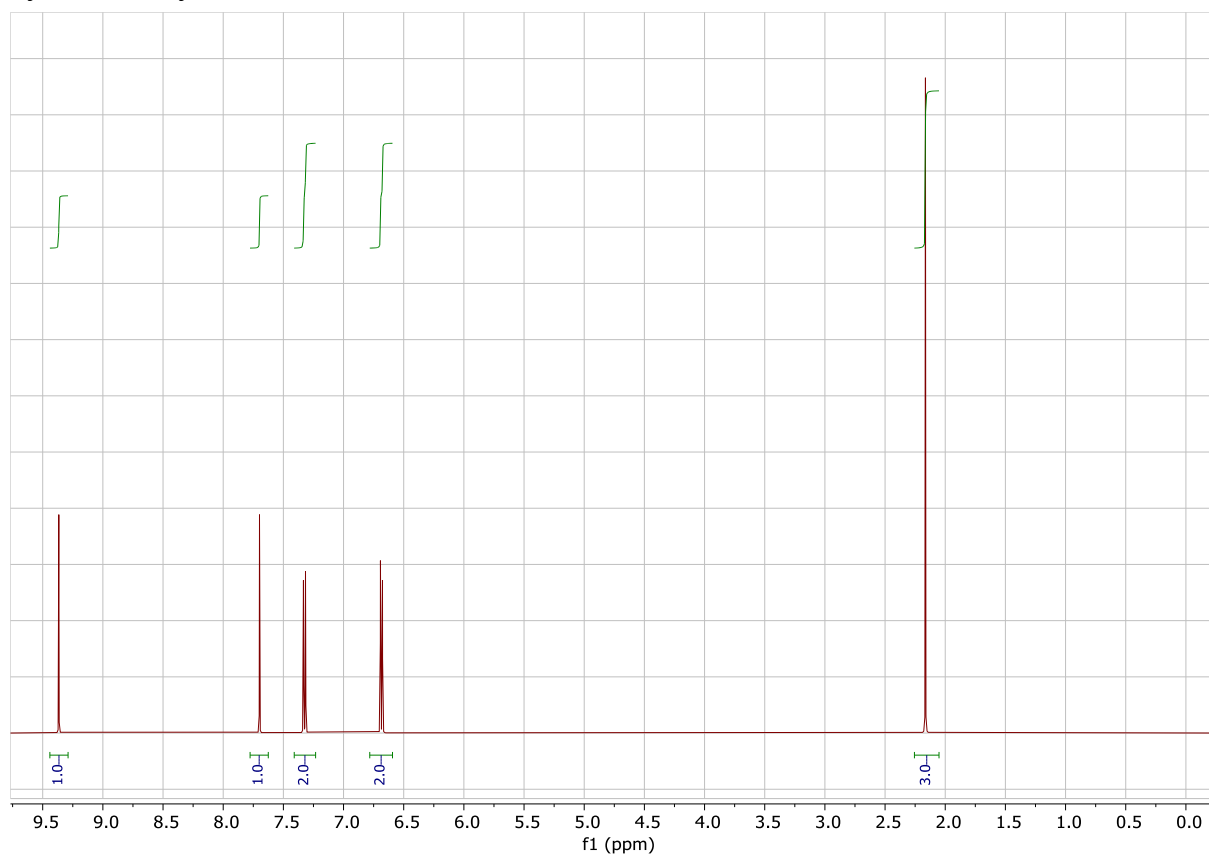
Úloha 5 (1,6 bodov)

Poznať najdôležitejšie činidlá a reakcie v organickej chémii tvorí základ repertoára syntetického organického chemika, pomocou ktorého môže skladať zložité molekuly. V tejto úlohe si precvičíme typické reakcie karbonylových zlúčenín. Nakreslite štruktúrne vzorce produktov **A – H**, ktoré vzniknú nižšie uvedenými reakciami z acetofenónu.



Úloha 6 (1,4 bodov)

Známe analgetické antipyretické liečivo **A** má ^1H NMR spektrum zobrazené nižšie. V IČ spektre tejto zlúčeniny sú významné signály pri 3326, 3164 a 1666 cm^{-1} a molekulový pík v hmotnostnom spektre je pri m/z 151. Elementová analýza je pre toto liečivo nasledujúca C: 63,6; H: 6,0; N: 9,3 (Poznámka: zvyšok obsahu pripadá na kyslík, ktorý sa klasickou CHN analýzou nedá určiť). V poslednom kroku syntézy tohto liečiva sa používa ako jeden zo stavených blokov acetanhydrid. Určte štruktúru liečiva **A** a priradte signály v ^1H NMR ako aj v IČ spektre. Zlúčeninu pomenujte systematickým názvom.



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

Úlohy z biochémie tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na vlastnosti a metabolizmus mastných kyselín, glycerofosfolipidov a sfingolipidov. V rámci prípravy na biochemickú časť chemickej olympiády sa zamerajte na:

- štruktúru a vlastnosti glycerofosfolipidov, sfingolipidov a mastných kyselín
- metabolizmus glycerofosfolipidov: de novo biosyntéza fosfatidyletanolamínu, fosfatidylserínu, fosfatidylcholínu a kardiolípu; degradácia glycerofosfolipidov prostredníctvom fosfolipáz
- metabolizmus sfingolipidov: de novo biosyntéza ceramidov a sfingomyelínu, degradácia sfingomyelínu, ceramidov a sfingozínu
- ďalšie metabolické dráhy: biosyntéza a β -oxidácia mastných kyselín, Krebsov cyklus, dýchací reťazec a oxidačná fosforylácia

Určite je dobré mať aj základné vedomosti z fyzikálnej chémie týkajúce sa energie, tzn. poznať vzťahy medzi Gibbsovou energiou, redoxným potenciálom a rovnovážnou konštantou reakcií. Samozrejmou je zvládnutie základných vzorcov sacharidov, lipidov, aminokyselín a nukleotidov.

Odporúčaná literatúra

Kmeťová, J.; Skoršepa, M.; Vydrová, M. *Chémia pre 3. ročník gymnázia so štvorročným štúdiom a 7. ročník gymnázia s osemročným štúdiom*. Matica slovenská, Martin, 2011.

Škárka, B.; Szemes, V. *Biochémia : stredoškolská učebnica*, PROMP, Bratislava, 2005.

Ferenčík, M.; Škárka, B.; Novák, M.; Turecký, L. *Biochémia*, Slovak Academic Press, Bratislava, 2000.

Kodíček, M.; Valentová, O.; Hynek, R. *Biochemie – chemický pohled na biologický svět*, VŠCHT, Praha, 2015.

Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 12, 14, 17, 18, 22, 26).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 3, 8, 19, 20, 23, 24).

Murray, R. K.; Granner, D. K.; Mayes, P. A.; Rodwell, V. W. *Harper's Illustrated Biochemistry*, 26th edition, McGraw-Hill Medical, 2003 (kapitoly 10, 12, 14, 16, 21, 22, 24).

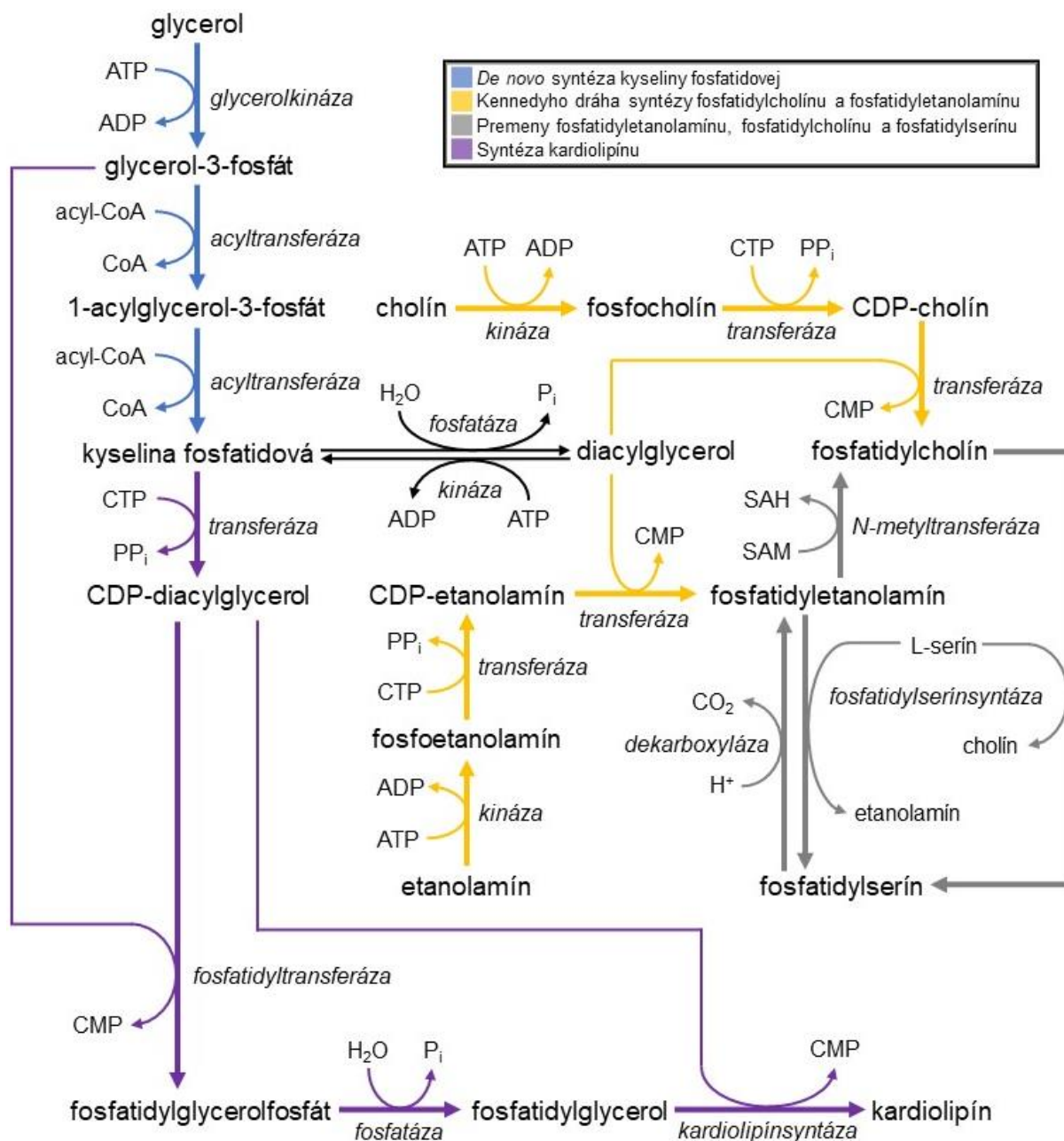
ÚVOD

Mastné kyseliny sú alifatické nasýtené alebo nenasýtené karboxylové kyseliny. Bežne ide o molekuly s lineárnym reťazcom obsahujúce prevažne párný počet atómov uhlíka (zvyčajne 14 až 20). V bunkách sú prítomné najmä ako súčasť molekúl iných lipidov – triacylglycerolov a esterov cholesterolu, ktoré majú funkciu rezervoárov energie, a taktiež glycerofosfolipidov a sfingolipidov. Zatiaľ čo glycerofosfolipidy tvoria dominantnú zložku biomembrán, sfingolipidy sú v biomembrách zastúpené v menšej miere, čo však nijako neznižuje ich význam pre bunku. Okrem známej štruktúrnej funkcie plnia tieto skupiny lipidov v bunkách aj ďalšie úlohy. Viaceré glycerofosfolipidy, najmä fosfatidylinozitolfosfáty, slúžia v membránach ako „kotvy“ na väzbu proteínov, ktoré regulujú prenos signálov v bunke (napríklad signály vedúce bunku k aktivácii určitých metabolických dráh alebo k deleniu). Kardiolipín je potrebný na stabilizáciu cytochrómu c vo vnútornej membráne mitochondrií, ktorý funguje ako prenášač elektrónov v dýchacom reťazci. Zdravé bunky si molekuly fosfatidylserínu udržiavajú na vnútornej strane cytoplazmatickej membrány, pretože jeho expozícia na povrchu buniek je signálom na fagocytózu bunkami imunitného systému. Sfingomyelín je najviac zastúpeným sfingolipidom v membránach cicavčích buniek a spolu s cholesterolom sa vo väčšom množstve vyskytuje v mikrodoménach membrán buniek, ktoré sú dôležité z hľadiska príjmu a prenosu signálov bunkou a tiež pre vezikulárny transport lipidov a proteínov v bunke. Spolu s niektorými glykosfingolipidmi sa sfingomyelín a cholesterol podieľajú na tvorbe myelínu – hmoty, ktorá obklopuje axóny neurónov a funguje ako elektrický izolátor, čím pomáha urýchľovať prenos nervových vzruchov. Gangliozydy sa uplatňujú pri medzibunkovej komunikácii a bunkovej adhézii, sú rozpoznávané bunkami imunitného systému (napr. systém krvných skupín AB0), avšak môžu tiež slúžiť ako ciele bakteriálnych toxínov v bunke.

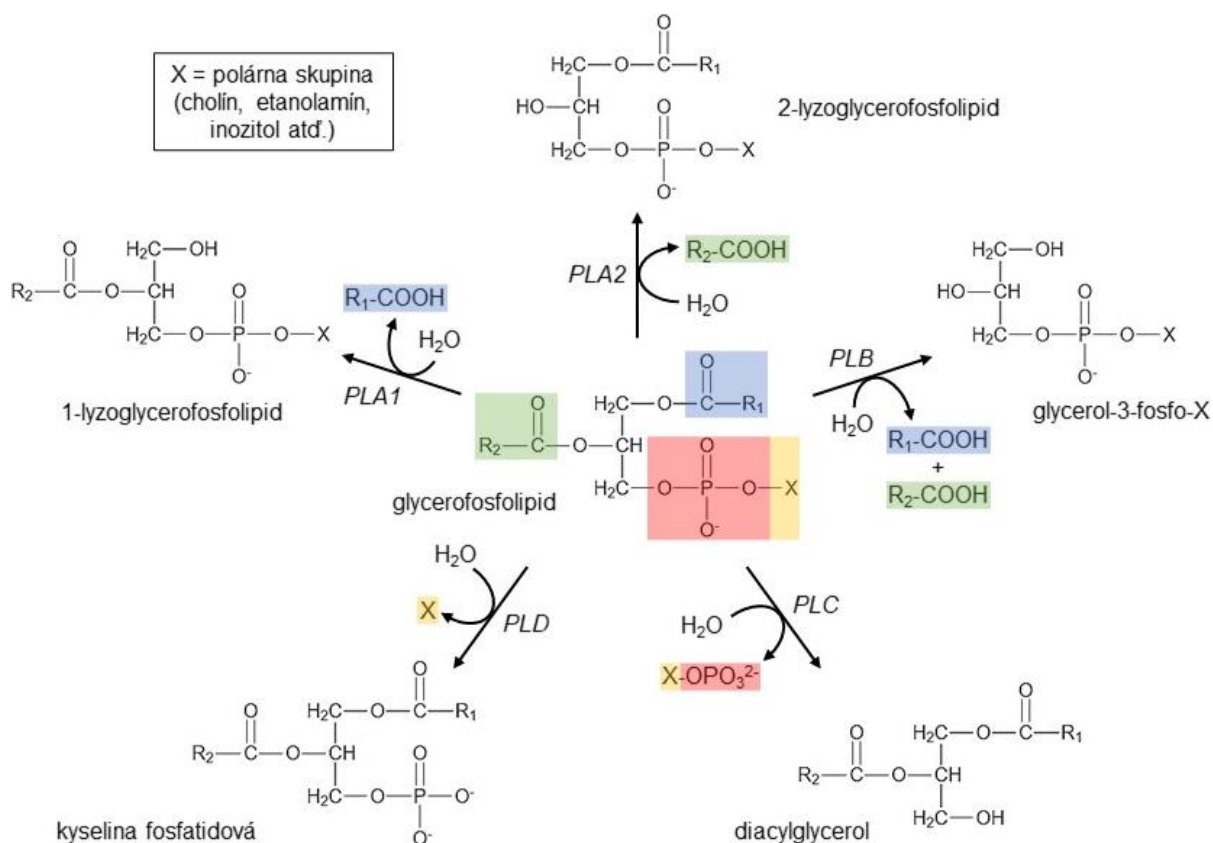
Mastné kyseliny slúžia ako najhospodárnejší zdroj energie. Degradácia mastných kyselín prebieha najmä ako β -oxidácia v mitochondriách, prípadne peroxizómoch. Pri β -oxidácii sa mastné kyseliny postupne skracujú o dva atómy uhlíka za vzniku acetyl-CoA, FADH_2 a NADH (Lynenova špirála). Acetyl-CoA môže vstúpiť do Krebsovho cyklu, ktorý produkuje ďalší NADH a FADH_2 . Výsledkom β -oxidácie je množstvo NADH a FADH_2 , ktoré sa reoxidujú v dýchacom reťazci, pričom uvoľnená energia sa využíva na vznik protónového gradientu, ktorý poháňa ATP-syntázu. Biosyntéza mastných kyselín prebieha do určitej miery ako obrátená β -oxidácia, avšak katalyzujú ju iné enzýmy a vyžaduje karboxyláciu acetyl-CoA.

Východiskovou látkou na syntézu fosfatidylcholínu, fosfatidyletanolamínu, fosfatidylserínu a kardiolipínu je kyselina fosfatidová, ktorá de novo vzniká z glycerolu (obrázok 1). Pri syntéze kardiolipínu sa ako substráty využívajú CDP-diacylglycerol, ktorý vzniká z kyseliny fosfatidovej, a glycerol-3-fosfát, ktorý je prekursorom kyseliny fosfatidovej. Fosfatidylcholín a fosfatidyletanolamín produkujú bunky v rámci Kennedyho dráhy z cholínu, resp. etanolamínu. Výmenou polárnych skupín za L-serín vzniká fosfatidylserín, ktorý v mitochondriách môže dekarboxyláza premeniť späť na fosfatidyletanolamín. Degradáciu glycerofosfolipidov katalyzujú enzýmy skupinovo označované ako fosfolipázy (obrázok 2). Fosfolipáza A1 (PLA1) a fosfolipáza A2 (PLA2) hydrolyzujú esterovú väzbu v polohe sn-1 a sn-2 glycerolu a uvoľňujú z molekúl glycerofosfolipidov príslušné mastné kyseliny. Fosfolipáza B (PLB) má súčasne aktivitu fosfolipázy A1 aj A2. Fosfolipáza C (PLC) hydrolyzuje esterovú väzbu s fosfátom v polohe sn-3 bližšie k molekule glycerolu a fosfolipáza D (PLD) zase hydrolyzuje vzdialenejšiu esterovú väzbu.

Glycerofosfolipidy sa podľa funkčných skupín esterifikovaných na molekulu glycerolu označujú skupinovými názvami ako napr. fosfatidylcholín, kardiolipín a pod. Je potrebné si uvedomiť, že takéto molekuly môžu obsahovať esterifikované rôzne mastné kyseliny a pri vytváraní systémových názvov takýchto zlúčenín je potrebné ich špecifikovať.



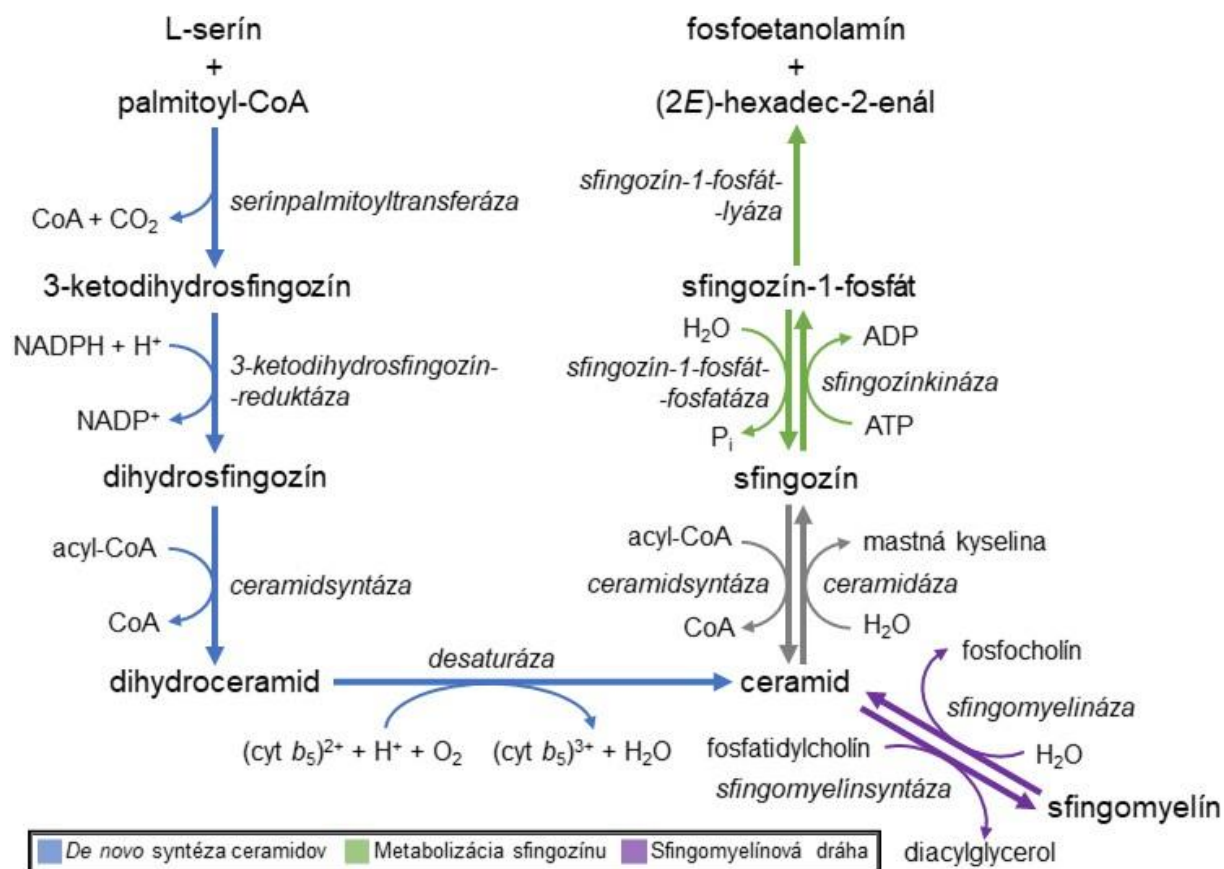
Obrázok 1. Metabolické dráhy biosyntézy kardiolípinu, fosfatidylcholínu, fosfatidyletanolamínu a fosfatidylserínu.



Obrázok 2. Degradácia glycerofosfolipidov.

De novo biosyntéza sfingolipidov prebieha v endoplazmatickom retikule a začína kondenzáciou L-serínu a palmitoyl-CoA za vzniku 3-ketodihydrosfingozínu (obrázok 3). Ten je v ďalšom kroku redukovaný na dihydrosfingozín, ktorý využívajú ako substrát ceramidsyntázy. V súčasnosti je u človeka známych 6 rôznych ceramidsyntáz, ktoré sa líšia afinitou voči acyl-CoA, z ktorých prenášajú zvyšky mastných kyselín na (dihydro)sfingozín za vzniku (dihydro)ceramidov. Dihydroceramid oxiduje na ceramid v poslednom kroku desaturáza, ktorá na rozdiel od dehydrogenáz využíva na oxidáciu molekulový kyslík a ako ďalší donor elektrónov aj redukovaný cytochróm b₅. Ceramid premieňa na sfingomyelín enzým sfingomyelínsyntáza, ktorá ako zdroj fosfocholínu dokáže využiť len fosfatidylcholín. Degradáciu sfingomyelínu a ceramidov katalyzujú sfingomyelinázy, resp. ceramidázy, ktoré podľa pH optima delíme na kyslé, neutrálne a alkalické. Sfingozín, ktorý vzniká rozkladom ceramidov, môže fosforylovať sfingozínkináza na sfingozín-1-fosfát. Ten je ďalej substrátom sfingozín-1-fosfátlyázy, ktorá ho nevratne štiepi na fosfoetanolamín a mastný aldehyd (2E)-hexadec-2-enál, ktorý môže byť oxidovaný na mastnú kyselinu a zapojený do ďalších metabolických dráh. Podobne ako v prípade glycerofosfolipidov, aj v prípade

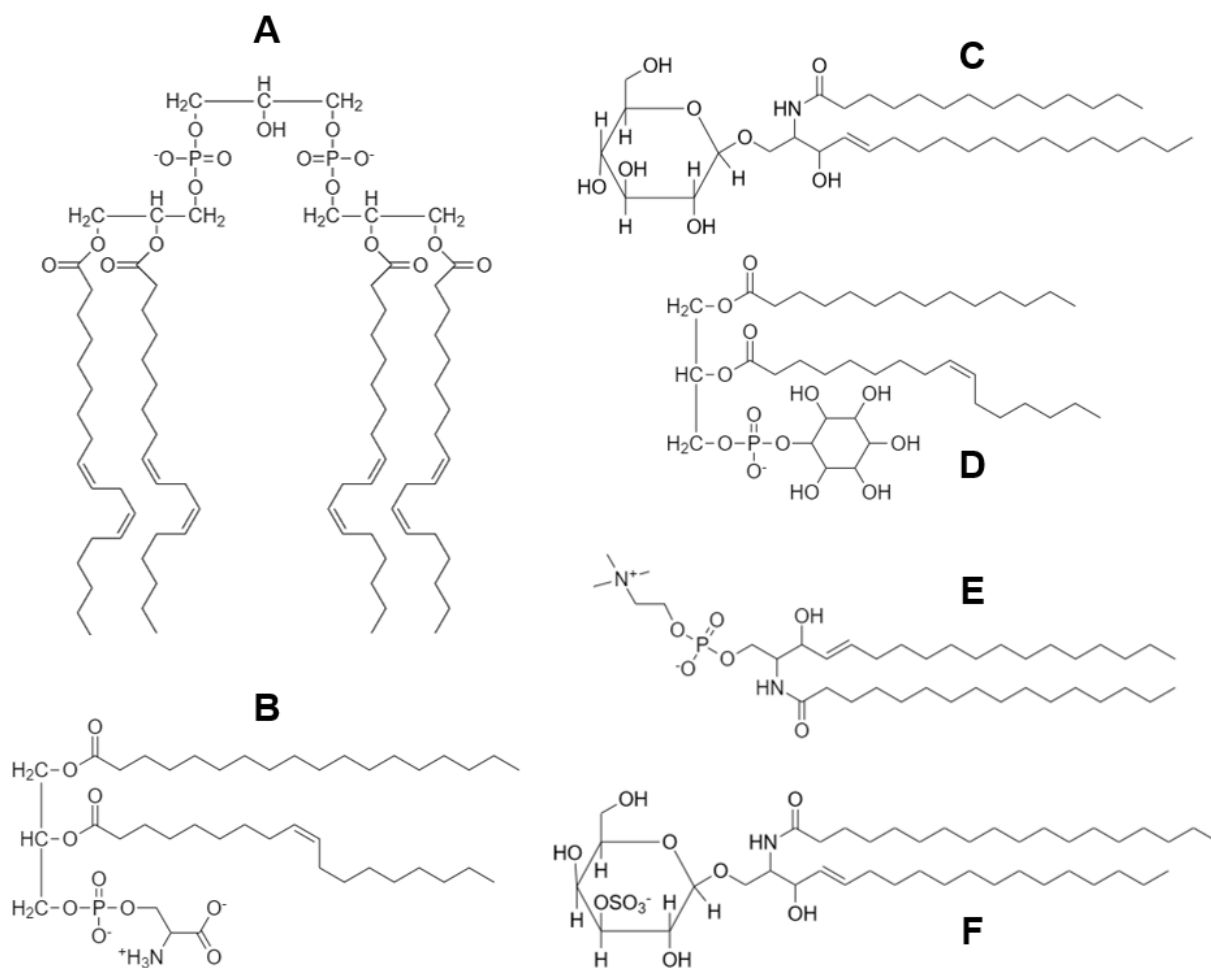
sphingolipidov označujú skupinové názvy ako ceramid a sphingomyelín skupinu látok s podobnou štruktúrou, ktoré sa líšia masnými kyselinami viazanými na aminoskupinu sphingozínu a pri vytváraní systémových názvov je potrebné túto masnú kyselinu explicitne definovať.



Obrázok 3. Metabolizmus vybraných sphingolipidov.

Úloha 1 (5,5 bodu)

Na obrázku 4 sú uvedené vzorce rôznych glycerofosfolipidov a sphingolipidov, ktoré sa líšia zastúpením masných kyselín a polárnych skupín viazaných v polohe sn-3 glycerolu, resp. na C1 uhlíku sphingozínu.

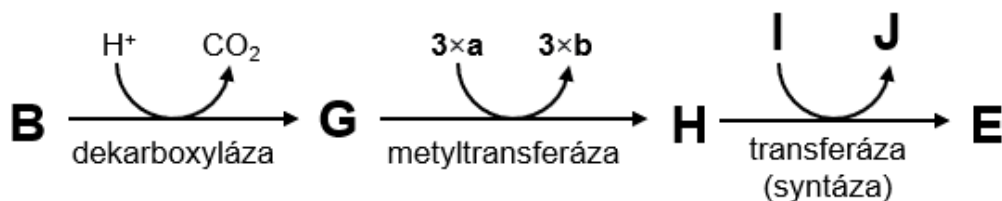


Obrázok 4. Vzorce vybraných glycerofosfolipidov a sfingolipidov.

- K vzorcom lipidov na obrázku 4 (A – F) priradte správne pomenovania (a – f) a vlastnosti (1 – 6).

a) sulfatid	1) prekursor pre syntézu globozidov a gangliozidov
b) fosfatidylinozitol	2) charakteristický bakteriálny lipid
c) sfingomyelín	3) môže byť fosforylovaný 7 rôznymi spôsobmi
d) kardiolipín	4) výrazne zastúpený v lipidových raftoch biomembrán
e) cerebrozid	5) zložka myelínu v nervovom tkanive
f) fosfatidylserín	6) v molekule obsahuje viazanú aminokyselinu
- Pomenujte sacharidy, ktoré sú súčasťou molekúl C a F.
- V akej forme sú viazané mastné kyseliny v molekulách glycerofosfolipidov a sfingolipidov?
- Napište triviálne a systémové názvy mastných kyselín, ktoré sú súčasťou molekúl A, B, D.

Lipid **B** z obrázku 4 môže byť v mitochondrii dekarboxylovaný na lipid **G**, ktorý na seba viaže tri metylové skupiny za vzniku lipidu **H**. Lipid **H** ďalej reaguje s lipidom **I** za vzniku lipidu **E** z obrázku 1 a lipidom **J**. Uvedené reakcie popisuje schéma na obrázku 5.



Obrázok 5. Reakčná schéma.

5. Nakreslite štruktúrne vzorce lipidov **G**, **H**, **I**, **J**.
6. Napíšte názov koenzýmu **a** a vedľajšieho produktu **b** z druhej reakcie na obrázku 5. Nakreslite štruktúrny vzorec koenzýmu **a**, v ktorom vyznačte nasledujúce zložky: sacharid, dusíkatá báza, aminokyselina, a označte v ňom taktiež aj makroergickú väzbu.

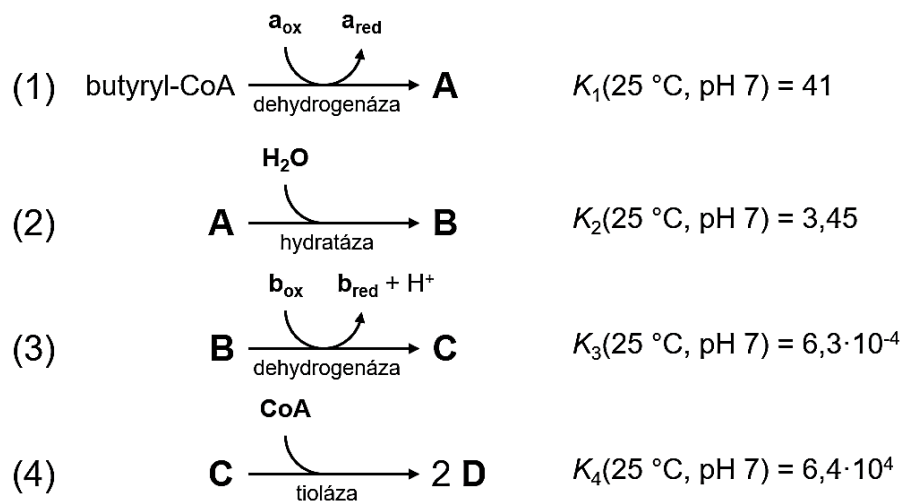
Transferáza katalyzujúca poslednú reakciu na obrázku 5 viaže najskôr lipid **H**, z ktorého prenáša na svoj tyrozín polárnu skupinu z lipidu **H** a uvoľňuje sa z nej lipid **J**. Následne viaže lipid **I**, na ktorý prenáša polárnu skupinu z tyrozínu za vzniku lipidu **E**, ktorý opúšťa enzým, pričom sa tyrozín regeneruje na ďalší katalytický cyklus.

7. Na základe hore uvedeného textu vyberte z nasledujúcich možností správny mechanizmus poslednej reakcie na obrázku 5:
 - a) usporiadaná bi-bi reakcia
 - b) náhodná bi-bi reakcia
 - c) ping-pongová bi-bi reakcia
8. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly tyrozínu s naviazanou polárnou skupinou pochádzajúcou z lipidu **H**.

Úloha 2 (2,5 bodu)

β -oxidácia mastných kyselín je metabolickou dráhou, ktorá produkuje veľké množstvo energeticky bohatých molekúl, ktoré môžu vstúpiť do Krebsovho cyklu, v rámci ktorého vzniká značné množstvo redukovaných koenzýmov. Tie sa reoxidujú v dýchacom

reťazci, ktorý vytvára protónový gradient poháňajúci ATP-syntázu. Najjednoduchšou karboxylovou kyselinou, ktorá môže vstúpiť do β -oxidácie je kyselina maslová. Na obrázku 6 je znázornená schéma β -oxidácie jej tioesteru s koenzýmom A.



Obrázok 6. β -oxidácia butyryl-CoA.

Vysvetlivky: ox – oxidovaná forma koenzýmu, red – redukovaná forma koenzýmu.

1. Nakreslite štruktúrne vzorce látok **A**, **B**, **C**, **D** (pre koenzým A použite skratku CoA).
2. Napíšte názvy koenzýmov **a** a **b**, ktoré využívajú dehydrogenázy v reakcii (1) a (3) na obrázku 6.
3. Napíšte sumárnu rovnicu premeny butyryl-CoA na látku **D**. Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty tejto reakcie pri 25 °C a pH 7.
4. Štandardný redoxný potenciál polreakcie $\text{a}_{\text{ox}} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{a}_{\text{red}}$ má pri 25 °C a pH 7 hodnotu -220 mV. Vypočítajte štandardný redoxný potenciál polreakcie $\mathbf{A} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{butyryl-CoA}$ pri 25 °C a pH 7. Hodnota Faradayovej konštanty je $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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