

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

57. ročník, školský rok 2020/21

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov

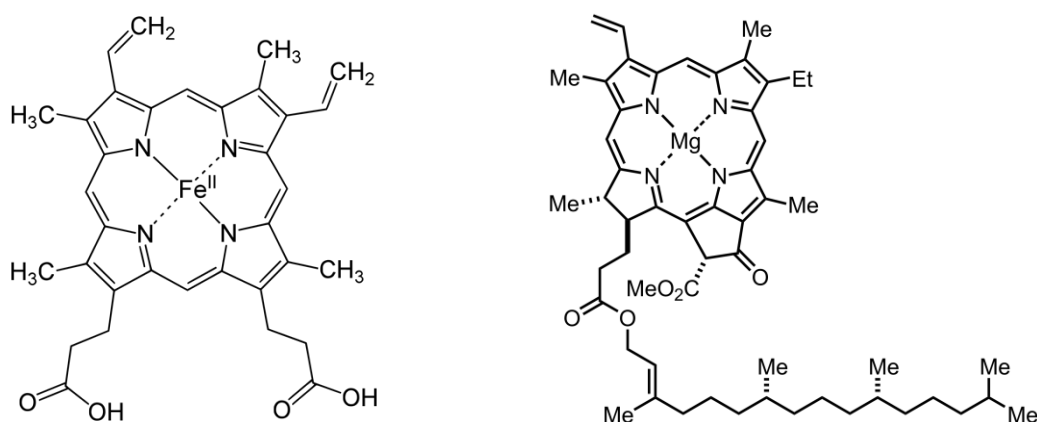
Úvod

Rok 2020 je pre nás všetkých mimoriadny. V boji s novým koronavírusom spoločnými silami hľadáme riešenie. Nájdenie protilátky alebo vakcíny vyžaduje spoluprácu vedcov z viacerých odborov chémie a biológie. Situáciu nevyrieši len jeden odborník. To isté platí aj pre súčasný výskum. Najnovšie objavy častokrát nepochádzajú len z jedného laboratória, ale ide o spojenie myslí, motivácie a nasadenia viacerých skupín. Ak sledujete každoročné udeľovanie Nobelových cien za chémiu, určite ste si všimli, že v súčasnosti je skôr pravidlom ako výnimkou, že cena je udelená až trom vedcom. ***Spolupráca je jednoducho kľúčom k úspechu.***

Tento rok máme preto pre Vás novinku. Naučíme sa rozmýšľať bez hraníc. Spojili sme sily s autorom úloh z biochémie, Borisom Lakatošom, aby ste na vlastnej koži zažili, ako sa znalosti z dvoch rôznych odborov môžu prelínať a poznatky z jedného dajú využiť v tom druhom. Tento typ úloh sa už dlhé roky vyskytuje na Medzinárodnej chemickej olympiáde a my veríme, že odstránenie umelých hraníc medzi vednými disciplínami Vám pomôže v príprave na túto medzinárodnú súťaž. Úlohy z anorganickej a analytickej chémie a úlohy z biochémie tento rok spojíme do úloh z bioanorganickej chémie. V prvej časti sa budeme zaoberať anorganickými a analytickými aspektmi, v druhej časti pokryjeme biochemické aspekty. Téma bude len jedna: ***bioanorganická chémia tetrapyrolových komplexov***. Konkrétne sa budeme venovať komplexom porfínu, chlorínu a korínu.

Prečo sme vybrali práve túto tému? Pretože tieto komplexy zabezpečujú chod dvoch vzájomne prepojených biologických cyklov, ktoré umožňujú život na Zemi: dýchania a fotosyntézy. Pri dýchaní naše telo prijíma kyslík, ktorý oxiduje organické živiny ako sacharidy na oxid uhličitý, ktorý vydychujeme. Prenos kyslíka a oxidu uhličitého medzi pľúcami a telesnými orgánmi zabezpečuje červené krvné farbivo – bielkovina hemoglobín. Zložkou hemoglobínu, ktorá zabezpečuje reverzibilné viazanie kyslíka je

komplex železa(II) a organického ligandu porfyrín, tzv. hém b (obrázok 1, vľavo). Pri fotosyntéze dochádza v rastlinách, riasach a baktériách k syntéze sacharidov z oxidu uhličitého a vody. Druhým produktom tejto reakcie je kyslík. Všimnite si, že rastliny využívajú produkt nášho dýchania pri fotosyntéze a my využívame produkt fotosyntézy pri dýchaní. Nádhera! Zdrojom energie pri fotosyntéze je svetlo, ktoré je absorbované zeleným rastlinným pigmentom, chlorofylom (obrázok 1, vpravo). Pozorne si prezrite obe štruktúry. Všimli ste si, čo majú spoločné? A ešte jedna vec. **Všimli ste si, ako Vám koordinačná chémia komplexov môže pomôcť porozumieť biologickému procesu, ktorý vo Vás prebieha aj v tejto chvíli?**

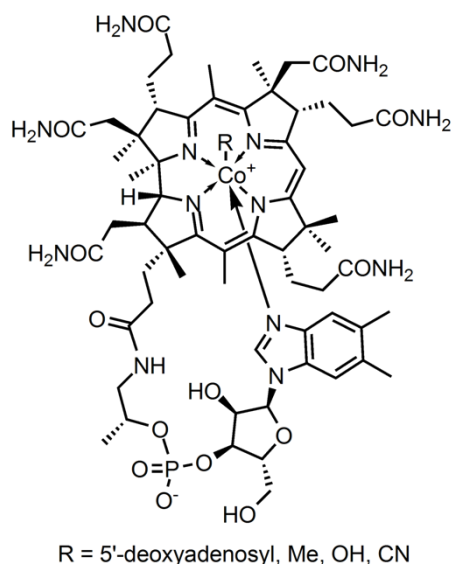


Obrázok 1. Štruktúra hému b (vľavo) a chlorofylu a (vpravo). Zdroj: Wikipedia.

Tretím komplexom, ktorému sa budeme venovať v tomto kole chemickej olympiády je vitamín B12, známy aj ako kobalamín (obrázok 2, ďalšia strana). Tento vitamín je dôležitým komponentom metabolizmu každej jednej bunky v našom tele! Všimnite si štruktúrne črty kobalamínu, ktoré sú príbuzné hému a chlorofylu.

Kým pôjdeme ďalej, spravme si ešte malú „zachádzku za hranice“, tentokrát do oblasti organickej chémie. V roku 1973 bol vitamín B12 pripravený prvý a jediný krát v laboratóriu pomocou organickej syntézy, vďaka **spolupráci** medzi tímami amerického chemika Roberta Burnsa Woodwarda, laureáta Nobelovej ceny za chémiu v roku 1965, a švajčiarskeho chemika Alberta Eschenmosera. Tento projekt trval vyše 10 rokov a pracovalo na ňom takmer 100 ľudí. Syntéza zahrňovala takmer 100 krokov. Do dnešného dňa je tento počin najkomplexnejším „husárskym kúskom“ a úspechom majstrov organickej syntézy v histórii ľudstva, ktorý presvedčil všetkých, že chemici majú v rukách umenie, vďaka ktorému je možná syntéza akejkolvek

komplexnej molekuly. Robert Woodward pripravil úspešne aj chlorofyl a. Nebyť jeho smrti v roku 1979, získal by pravdepodobne aj druhú Nobelovu cenu za chémiu spoločne so svojím kolegom Roaldom Hoffmannom a Kenichim Fukuiom, ktorí sú laureátmi za rok 1981. Ak sa v budúcnosti stretnete s tzv. Woodwardovými-Hoffmannovými pravidlami, spomeňte si na legendárnu syntézu vitamínu B12.



Obrázok 2. Štruktúra vitamínu B12. Zdroj: Wikipedia.

Ale naspäť k bioanorganike. Nenechajte sa zastrašiť komplexnosťou štruktúr hému, chlorofylu a kobalamínu. Nás budú zaujímať len ich základné jednotky, konkrétne porfín, chlorín a korín (čiastočne hydrogenované porfíny) a ich komplexy so železom, horčíkom a kobaltom. Hlavný dôraz bude kladený na porozumenie vzťahu medzi štruktúrou a geometriou týchto komplexov a ich vlastnosťami, reaktivitou a funkciou (napr. koordinácia kyslíka alebo absorpcia svetla). Potrebná bude znalosť princípov koordinačnej väzby, rôznych typov geometrií koordinačných zlúčenín, základov teórie molekulových orbitálov ako aj teórie kryštálového poľa. Bude dôležité vedieť ako sa koordinujú mono- a polydentátne (bi-, tri-, tetra- atď.) ligandy a počíta magnetický moment. Toľko k anorganickému aspektu.

Krv je červená a listy sú zelené. To vieme všetci. Prečo? Lebo hém a chlorofyl absorbujú svetlo vo viditeľnej časti spektra. Prečo teda nevyužiť túto vlastnosť pre stanovenie ich koncentrácie? Toto bude analytický aspekt tohtoročných úloh. Bude Vám stačiť základná znalosť vlastností svetla, svetlo absorbujúcich látok, absorpčnej spektroskopie a Lambertovho-Beerovho zákona. Taktiež sa Vám zíde znalosť

klasických laboratórnych výpočtov ako výpočet návažkov do reakcií, výtlačkov pri následných reakciách, využitie reaktantu a nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny. Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách.

Čo sa týka biochemických aspektov, viac v úvode k úlohám z biochémie od Borisa Lakatoša. Takže hlboký nádych a pustime sa do úloh! ☺

Odporúčaná literatúra

1. *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejковиčová, 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. *Názvoslovie anorganických látok*, M. Galamboš, J. Tatiersky, L. Krivosudský, O. Rosскопfová, J. Levická, Univerzita Komenského v Bratislave, 2016.
5. *Ako tvoriť názvy v anorganickej chémii*, M. Zikmund, SPN Bratislava, 1995.
6. *Anorganická chémia a 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. Súčasné učebnice chémie používané na gymnáziách a vysokých školách.
10. *Úlohy z anorganickej a analytickej chémie*, 52. a 54. ročník Chemickej olympiády, M. Juríček, R. Šípoš, IUVENTA Bratislava, 2015/16 a 2017/18.

V súčasnej dobe je už znalosť práce s internetom a internetovými vyhľadávačmi samozrejmosťou a odporúčame využiť aj túto metódu získavania poznatkov.

V prípade záujmu o študijný materiál, kontaktuje autorov (michal.juricek@gmail.com, rasto.sipos@gmail.com).

Bioanorganická úloha 1, prvá časť (18 bodov)

Proces dýchania je známy každému z nás. Jeho súčasťou je transport kyslíka z pľúc do orgánov a oxidu uhličitého z orgánov do pľúc v našom tele. Tento transport zabezpečuje červené krvné farbivo hemoglobín, jedna z najštudovanejších bielkovín v 20. storočí. Štúdium hemoglobínu prinieslo všeobecné teoretické aj praktické poznatky, ktoré sú využívané dodnes. Jeho štruktúra bola zistená pomocou röntgenovej kryštalografie v roku 1959. Za tento objav bola Maxovi Perutzovi udelená v roku 1962 Nobelova cena za chémiu. Hemoglobín je tvorený štyrmi proteínovými podjednotkami. V každej z nich je približne v strede umiestnený hém b (obrázok 1 v úvode). Hém b je tzv. prostetická skupina, t. j. skupina, ktorá zabezpečuje biologickú funkciu proteínu, v tomto prípade reverzibilné viazanie kyslíka. Z anorganického hľadiska je hém b koordinačnou zlúčeninou železa(II) a porfyrínu, tetrapyrolového makrocyclického ligandu. Porfyríny absorbujú svetlo vo viditeľnej časti spektra a majú intenzívne fialové až modré zafarbenie.



Obrázok 3. Modrý mezo-tetratolylporfyrín pripravený z 4-metylbenzaldehydu a pyrrolu po filtrácii. Zdroj: <https://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin>

1. Vyhľadajte štruktúru porfínu, základnej jednotky porfyrínu, a označte v nej všetky atómy dusíka, ktoré môžu slúžiť ako σ -donor pre kation kovu umiestnený v strede molekuly porfínu. V skutočnosti neutrálne porfyríny kationy kovov nekoordinujú. Prečo?
2. V bázičkom prostredí stráca porfyrín dva protóny za vzniku dianiónu. Označte v dianióne porfínu všetky atómy dusíka, ktoré môžu slúžiť ako σ -donor pre kation kovu umiestnený v jeho strede.
3. Označte v tomto dianióne všetky atómy dusíka, ktoré môžu slúžiť ako π -donor pre kation kovu umiestnený v jeho strede.

Železo(II) tvorí s dianiónom porfyrínu štvorcovo planárny komplex, ktorý môže koordinovať ďalšie dva monodentátne ligandy (napríklad vodu) v axiálnych polohách za vzniku štvorcovo bipyramidálneho komplexu. Zadefinujeme si, že porfyrín leží v rovine xy (tak, že atómy dusíka ležia na osiach x a y) a axiálne ligandy sa koordinujú pozdĺž osy z .

4. Ktoré d orbitály kationu železa majú správnu orientáciu a symetriu na to, aby mohlo dôjsť k efektívnemu prekryvu (a) s sp^2 -hybridizovaným orbitálom atómu dusíka z dianiónu porfyrínu (σ prekryv), (b) s p orbitálom atómu dusíka z dianiónu porfyrínu (π prekryv) a (c) s sp^3 -hybridizovaným orbitálom atómu kyslíka z molekuly vody (σ prekryv)?
5. Štvorcovo bipyramidálny komplex železa(II) s dianiónom porfyrínu a dvomi molekulami vody je diamagnetický. Energia d orbitálov v tomto komplexe klesá v poradí $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xz} = d_{yz} > d_{xy}$. Elektrónová konfigurácia je nasledovná: $d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^2$. Vychádzajúc zo štiepenia ligandového poľa ideálneho oktaédrického komplexu a pomocou orbitálových prekryvov z podúlohy 4 zdôvodnite pozorované štiepenie d orbitálov.
6. Odstránením dvoch axiálnych ligandov získame štvorcovo planárny komplex železa(II) s dianiónom porfyrínu. Jeho magnetický moment je $2,83 \mu_B$ a energia d orbitálov klesá v poradí $d_{x^2-y^2} > d_{xz} = d_{yz} > d_{z^2} > d_{xy}$. Výpočtom určte počet nespárených elektrónov v tomto komplexe, napíšte jeho elektrónovú

konfiguráciu a zdôvodnite pozorované štiepenie d orbitálov. Ako východiskový bod použite komplex z podúlohy 5.

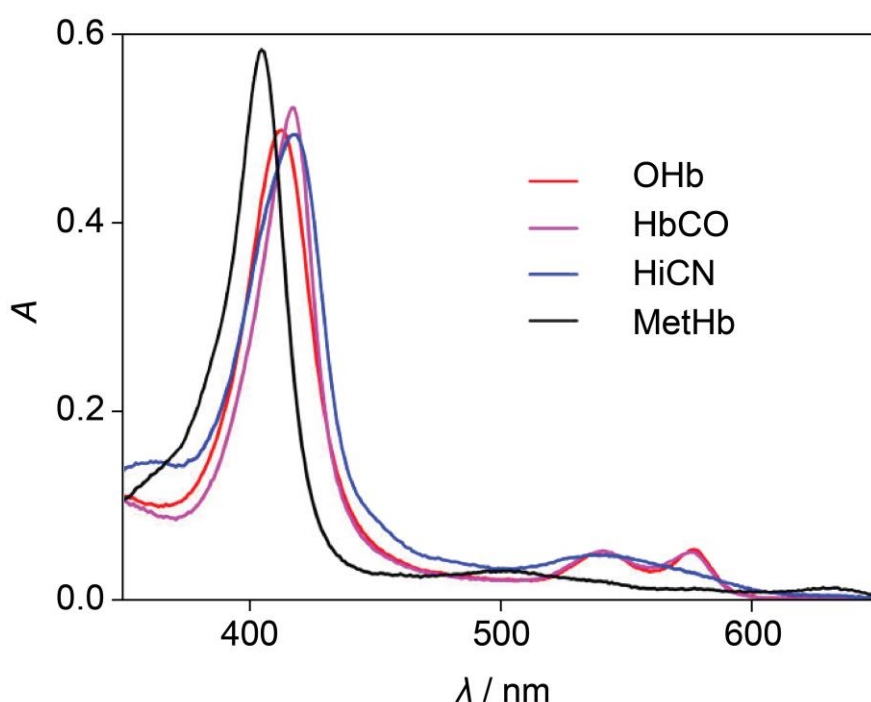
7. V hemoglobíne je na hém b v jednej axiálnej polohe koordinovaný proteínový histidín, ktorý sa nachádza v jeho blízkosti. Vyhľadajte štruktúru histidínu a označte v nej atóm dusíka, ktorým sa koordinuje na atóm železa v hème b. V tomto komplexe nie je atóm železa umiestnený v strede porfyrínu, ako v predošlých dvoch prípadoch, ale je trochu vysunutý z roviny porfyrínu smerom k axiálnemu ligandu. Magnetický moment tohto komplexu je $4,90 \mu_B$ a energia d orbitálov klesá v poradí $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xz} = d_{yz} > d_{xy}$. Určte elektrónovú konfiguráciu tohto komplexu a zdôvodnite pozorované štiepenie d orbitálov. Ako východiskový bod použite komplex z podúlohy 5.
8. Po koordinácii dikyslíka do druhej axiálnej polohy v histidínovom komplexe dostaneme diamagnetický komplex, v ktorom je atóm železa späť takmer v strede porfyrínu. Molekula dikyslíka v základnom stave je tripletový diradikál, ktorý má oba nespárené elektróny umiestnené každý v jednom protiväzbovom π orbitáli (molekulový orbitálový diagram molekuly dikyslíka sme diskutovali v celoštátnom kole 55. ročníka CHO). Nakreslite väzbovú interakciu oboch protiväzbových π orbitálov molekuly dikyslíka s vhodným d orbitálom katiónu železa v tomto komplexe, ak viete, že uhol Fe–O–O je približne 156° .

Pozreli sme sa na štruktúrne aspekty rôznych komplexov železa(II) s dianiónom porfyrínu, vrátane komplexu s dikyslíkom, ktorý je kľúčovým pre život. Teraz prišiel čas pozrieť sa na to, ako sa dajú využiť optické vlastnosti týchto krásne sfarbených komplexov v reálnych aplikáciách. Z medicínskeho hľadiska je veľmi dôležité poznať jednak celkové množstvo hemoglobínu (Hb) v krvi, ako aj množstvo kyslíka, ktoré je na tento Hb naviazané. Počas uplynulých desaťročí boli vyvinuté viaceré metódy, invazívne aj neinvazívne, a my sa pozrieme na dve z nich.

V súčasnosti štandardnou metódou stanovenia celkového množstva Hb v krvi je Drabkinova metóda, pri ktorej sa Hb konvertuje na hemiglobínkyanid. Princíp stanovenia je založený na zriedení krvi v Drabkinovom roztoku, ktorý obsahuje hexakyanidoželezitan draselný a kyanid draselný. Prvá látka vytvára z Hb methemoglobín (MetHb), ktorý sa následne reakciou s kyanidom draselným mení na

hemiglobínkyanid (HiCN). Na obrázku 4 sú znázornené elektrónové absorpčné spektrá oxyhemoglobínu, karbonylhemoglobínu, hemiglobínkyanidu a methemoglobínu. HiCN je stabilná, intenzívne sfarbená látka, ktorá má maximum absorbancie pri 540 nm a platí pre ňu Lambertov-Beerov zákon. Absorbancia (A) neznámej vzorky sa následne porovná voči štandardu, alebo sa spraví kalibračná krivka.

Drabkinov roztok (DR) sa pripraví rozpustením 200 mg hexakyanidoželezitanu draselného, 50 mg kyanidu draselného, 140 mg dihydrogenfosforečnanu draselného a 1 ml neiónového detergentu (napr. Triton X-100) v 1000 ml destilovanej vody.



Obrázok 4. Elektrónové absorpčné spektrá oxyhemoglobínu (OHb), karbonylhemoglobínu (HbCO), hemiglobínkyanidu (HiCN) a methemoglobínu (MetHb).

Kalibračné roztoky si pripravíme zo štandardného roztoku Hb. Do 10,00 cm³ odmernej banky navážime 42,24 mg hemoglobínu a rozpustíme v destilovanej vode. Z tohto roztoku odpipetujeme presne 5 cm³ do odmernej banky a doplníme Drabkinovým roztokom na objem 25,00 cm³. Z takto pripraveného zásobného roztoku odpipetujeme do 5 cm³ odmernej banky presne 1 cm³ roztoku a 4 cm³ vody, do druhej banky odpipetujeme 2 cm³ roztoku a 3 cm³ vody, do tretej banky 3 cm³ roztoku a 2 cm³ vody, do štvrtej banky 4 cm³ roztoku a 1 cm³ vody a v poslednej

piatej banke bude presne 5 cm^3 roztoku. Roztoky premiešame, necháme 10 minút postáť a následne zmeriame absorbanciu pri 540 nm v kyvetách hrúbky 1,00 cm. Hodnoty absorbancie jednotlivých roztokov sú: 0,113; 0,232; 0,350; 0,465; 0,579.

Z neznámej vzorky krvi sa odoberie $25\text{ }\mu\text{l}$ do $5,00\text{ cm}^3$ odmernej banky a doplní DR, premieša sa a nechá sa stáť 3 minúty. Po 10 minútach sa zmerala absorbancia v kyvete hrúbky 1,00 cm pri 540 nm, ktorej hodnota bola 0,476.

9. Schematicky opíšte v 2 krokoch konverziu Hb na HiCN, v schémach vyznačte zmeny oxidačných čísel.
10. Zostrojte kalibračnú závislosť absorbancie od koncentrácie Hb. Pomocou lineárnej regresie (ktorú je možné urobiť napr. v programe Excel, ale zvládne to aj vedecká kalkulačka, alebo na milimetrovom papieri) vypočítajte hodnotu molárneho absorpčného koeficientu pre HiCN pri 540 nm, ak viete, že molárna hmotnosť Hb je $16\,000\text{ Da}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rozdiel v molárnych hmotnostiach HiCN a Hb zanedbajte.
11. Zistite hodnotu Hb v neznámej vzorke v $\text{g}\cdot\text{dl}^{-1}$.

Druhou štandardne používanou metódou je pulzová oxymetria, ktorá sa používa od konca sedemdesiatych rokov. Je to neinvazívna technika založená na rozdielnej absorpcii žiarenia v červenej a infračervenej oblasti spektra okysličeným a neokysličeným Hb. V prístroji prebiehajú výpočty na rôzne korekcie prúdenia krvi v žile, v tepne, rozptyl žiarenia v tkanivách, krvi, plazme a pod. Toto sa koriguje kalibráciou prístroja na niekoľkých zdravých dobrovoľníkoch, ktorým sa spraví aj *in vitro* analýza. Touto metódou sa zisťuje saturácia hemoglobínu kyslíkom, SpO_2 . Je to vlastne pomer koncentrácie oxyhemoglobínu (OHb) voči celkovej sume koncentrácií Hb vo všetkých formách. V normálnom prípade sa absolútna väčšina hemoglobínu nachádza v dvoch stavoch – Hb a OHb. Na obrázku 5 sú znázornené elektrónové absorpčné spektrá OHb a Hb.

Všeobecná formulácia Lambertovho-Beerovho zákona hovorí, že celková absorbancia je súčtom absorbancií jednotlivých látok rozpustených v roztoku. To je vlastne suma súčinu koncentrácií jednotlivých zložiek vynásobených ich molárnymi

absorpčnými koeficientmi pri danej vlnovej dĺžke krát hrúbka svetlo absorbujúcej vrstvy.

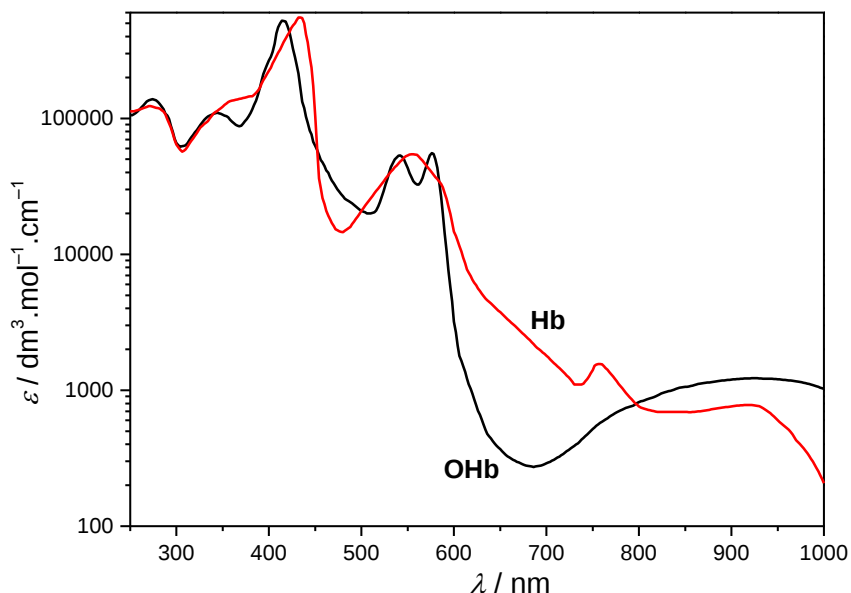
V našom zjednodušení techniky pulzovej oxymetrie vezmeme do úvahy len samotný Lambertov-Beerov zákon a závislosť absorbancie len od koncentrácie Hb a OHb v krvi. Pri meraní sa zistila hodnota absorbancie 0,091 pri 690 nm a 0,280 pri 930 nm.

12. Odvodte vzťah na výpočet saturácie Hb kyslíkom v závislosti od pomeru absorbancií pri dvoch rôznych vlnových dĺžkach a vypočítajte saturáciu kyslíkom, ak viete, že $\varepsilon_{690}(\text{OHb}) = 276,00 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\varepsilon_{690}(\text{Hb}) = 2051,96 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

$$\text{cm}^{-1}, \varepsilon_{930}(\text{OHb}) = 1222,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}, \varepsilon_{930}(\text{Hb}) = 763,84 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

13. Prečo sa nemeria absorbancia v okolí 790 – 810 nm?

14. Prečo sa nemeria pomer absorbancií pri nižších vlnových dĺžkach?



Obrázok 5. Porovnanie elektrónových absorpčných spektier oxyhemoglobínu (OHb) a hemoglobínu (Hb).

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 57. ročníka Chemickej olympiády sa budú venovať trom základným oblastiam fyzikálnej chémie. Prvou bude termodynamika sústav ideálneho plynu. Druhou oblasťou bude rovnováha medzi kvapalnou a parnou fázou v dvojzložkovej sústave. Treťou oblasťou bude chemická kinetika reakcií 1. poriadku v plynných sústavách.

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 <https://veda.sav.sk/edicia/typi-universitatis-tyrnaviensis>
3. BISKUPIČ, S., KOVAŘÍK, P., LISÝ, J. M., VALKO, L. *Príklady a úlohy z fyzikálnej chémie I., II.* Bratislava : Vydavateľstvo STU 1996.
4. Učebné texty a príklady z fyzikálnej chémie: <http://ufch.vscht.cz/studium/literatura>
5. Úlohy z MCHO na portáli www.icho.sk
<https://www.iuventa.sk/en/Subpages/ICHO/Past-Competition-Problems.alej>

Úloha 1 (5 bodov)

Chemická termodynamika je založená na troch základných zákonoch. Prvým z nich je zákon zachovania energie v izolovanej sústave. Jeho matematickým vyjadrením je vzťah, ktorý hovorí, že keď sústava od okolia izolovaná nie je, vymieňa si s ním energiu vo forme tepla alebo práce: $\Delta U = q + w$. Obe tieto formy prenosu energie sú procesovými veličinami, ktorých hodnota závisí od priebehu (t. j. dráhy) deja.

Budeme sa zaoberať sústavami plynov, správajúcich sa stavovo ideálne (t. j. v súlade s rovnicou $pV = nRT$), ktorých tepelná kapacita sa nemení s teplotou. Zaujímať nás bude zmena vnútornej energie a entalpie a koľko energie sa vymenilo medzi sústavou a okolím vo forme práce a tepla.

V uzavretej sústave je 25 dm^3 dvojatómového plynu, ktorého izochorická (v stálom objeme) molárna tepelná kapacita má hodnotu $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$. Plyn bol na začiatku pri teplote 25°C a tlaku 200 kPa . Nádoby s plynom sme tepelne izolovali a veľmi pomaly (t. j. predpokladáme, že vratne) sme nechali plyn expandovať na dvojnásobný objem.

1.1 Na akú hodnotu pri tom poklesli teplota a tlak plynu? O koľko sa znížila jeho vnútorná energia a entalpia?

Z nádoby sme odstránili izoláciu a bez zmeny objemu sme ju zohriali na počiatočnú teplotu.

1.2 Akú energiu (vo forme tepla) sme plynu dodali? O koľko sa zvýšila jeho vnútorná energia a entalpia? Aký bol po zohriatí v nádobe tlak?

Nakoniec sme plyn pri tejto teplote vratne stlačili na pôvodný objem 25 dm^3 .

1.3 Akú energiu (vo forme práce) sme plynu dodali? Aké teplo pri tom plyn uvoľnil?

1.4 Vytvorte p - V diagram (graf závislosti tlaku od objemu), znázorňujúci priebeh uvedeného deja.

Úloha 2 (3 body)

Určte konečný stav sústavy a vykonanú prácu pri nevratnej adiabatickej expanzii 1 mol ideálneho plynu. Počiatočný stav sústavy: $p_1 = 0,5 \text{ MPa}$, $V_{m1} = 5,00 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C_{V,m} = 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Expanzia sa uskutočnila proti stálemu vonkajšiemu tlaku $p_0 = 0,10 \text{ MPa}$.

Úloha 3 (3 body)

Do nádoby s tlakomerom sme naliali zmes dvoch alkoholov A a B (tvoriacu ideálny roztok), v ktorej bol mólový zlomok $X_B = 0,65$. Z nádoby sme odsali vzduch a počkali

sme, kým sa ustálil tlak. Vieme, že pri danej teplote majú tlaky nasýtených pár čistých alkoholov hodnoty $p_A^* = 80 \text{ kPa}$, $p_B^* = 120 \text{ kPa}$. Tlak v sústave sa ustálil na hodnote 105 kPa .

3.1 Zistite zloženie kvapalnej i parnej fázy (t. j. mólové zlomky oboch alkoholov x_i, y_i).

3.2 Vypočítajte, koľko percent z celkového látkového množstva alkoholu B je v parnej fáze a koľko percent z celkového látkového množstva alkoholu A je v kvapaline.

3.3 Zostrojte fázový diagram závislosti tlaku od zloženia pre danú teplotu.

Úloha 4 (3 body)

4.1 Pri teplote 80°C je tlak nasýtenej pary čistého benzénu (A) $100\,391,74 \text{ Pa}$ a čistého toluénu (B) $38\,663,49 \text{ Pa}$. Vypočítajte zloženie kvapalnej fázy, ktorá je pri teplote 80°C v rovnováhe s parnou fázou obsahujúcou $30 \text{ mól. \%}$ benzénu. Parnú fázu považujte za stavovo ideálnu a kvapalnú roztok uvedených zložiek sa správa podľa Raoultovho zákona.

4.2 Zloženie nasýteného kvapalného roztoku látok A a B je také, že parciálne tlaky ich nasýtených pár pri teplote 25°C sú rovnaké. Zistite zloženie kvapalnej fázy, ak pri 25°C $p_B^* = 0,5 p_A^*$. Predpokladajte, že kvapalná fáza je ideálny roztok a stavové správanie parnej fázy považujte za ideálne.

Úloha 5 (3 body)

Do nádoby s pevnými stenami s objemom 20 dm^3 sme pri 300 K nasypali 5 mólov látky A, ktorá po zohriatí na 500 K sublimuje a začne sa rozkladať. Uvedený rozklad sa dá opísať rovnicou $A \rightarrow P + R$. Počiatočný tlak po sublimácii stúpol za 30 minút o tretinu (predpokladáme, že ide o ideálne sa správajúcu plynnú sústavu).

5.1 Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie prvého poriadku.

5.2 Aký tlak bol v sústave v okamihu, keď sa rozložila polovica látky A?

5.3 Za akú dobu sa rozložila druhá tretina látky A?

5.4 Na akej hodnote sa ustálil tlak, keď sa rozložila celá látka A?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

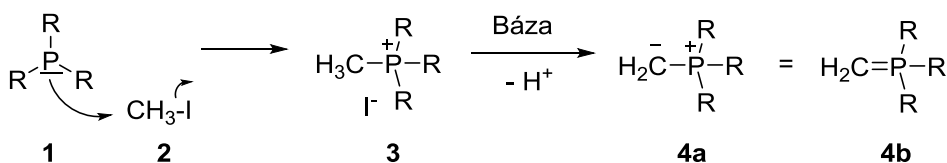
Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – školský rok 2020/21
Domáce kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

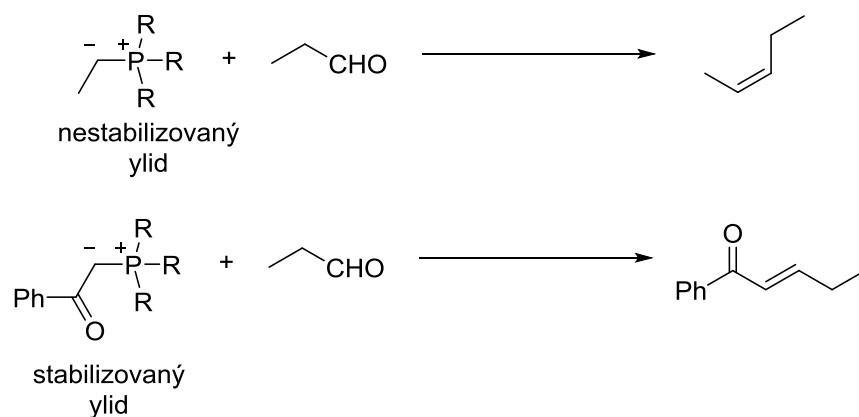
Maximálne 17 bodov (136 pb x 0,125 = 17 b)
Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

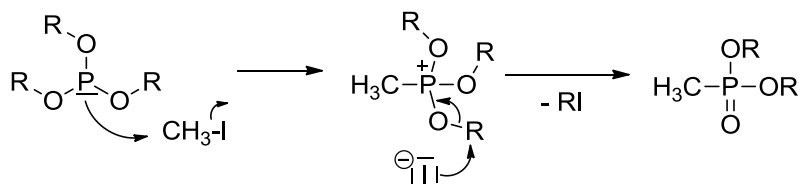
Okrem tradičných úloh organickej chémie kategórie A chemickej olympiády sa v tomto ročníku zameriame na organickú chémiu fosforu. Organické zlúčeniny fosforu sa vyskytujú všade – od súčasti molekuly DNA, cez liečivá až po nervové jedy. Fosfor môže tvoriť priamo väzbu C-P, alebo môžeme mať zlúčeniny obsahujúce väzby P-X, P-O, prípadne P-N. Principiálne ide o halogenidy, estery a amidy kyselín odvodených od fosforu. Ak fosfor obsahuje voľný elektrónový pár, dá sa ľahko alkylovať alkylačnými činidlami, napr. metyljodidom **2**:



Vzniknutá soľ **3** má kyslé vodíky, pretože susedia s kladne nabitým fosforom. Tieto vodíky sa dajú deprotonovať silnou bázou (napr. NaH) za vzniku zwitteriónu **4a**, ktorý sa nazýva ylid. Pojmom ylid môžeme vo všeobecnosti nazvať všetky zlúčeniny, ktoré obsahujú vedľa seba kladný a záporný náboj. Štruktúra ylidu sa dá nakresliť aj s dvojitou väzbou medzi C a P (štruktúra **4b**). Poznáme dva typy ylidov – stabilizované a nestabilizované. Ak vzniknutý záporný náboj nie je stabilizovaný žiadnou ďalšou skupinou (okrem kladne nabitého fosforu), tak takéto ylidy nazývame nestabilizované. Naopak, stabilizované ylidy sú také, kde je záporný náboj stabilizovaný ešte nejakou inou elektrón-akceptornou funkčnou skupinou (napr. karbonylom). Ylidy fosforu podliehajú Wittigovej reakcii s karbonylovými zlúčeninami. Čo sa týka geometrie vznikajúceho produktu, tak nestabilizované ylidy vedú k vzniku cis-produktov a stabilizované ylidy poskytujú trans-produkty:



Ak sa pokúsime alkylovať zlúčeninu fosforu, ktorá obsahuje väzbu P-O, môže nastať tzv. Arbuzovova reakcia:



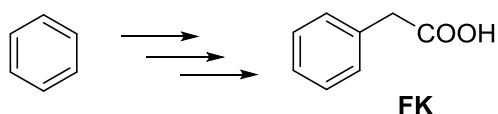
Odporúčaná literatúra

1. Súčasné učebnice 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.

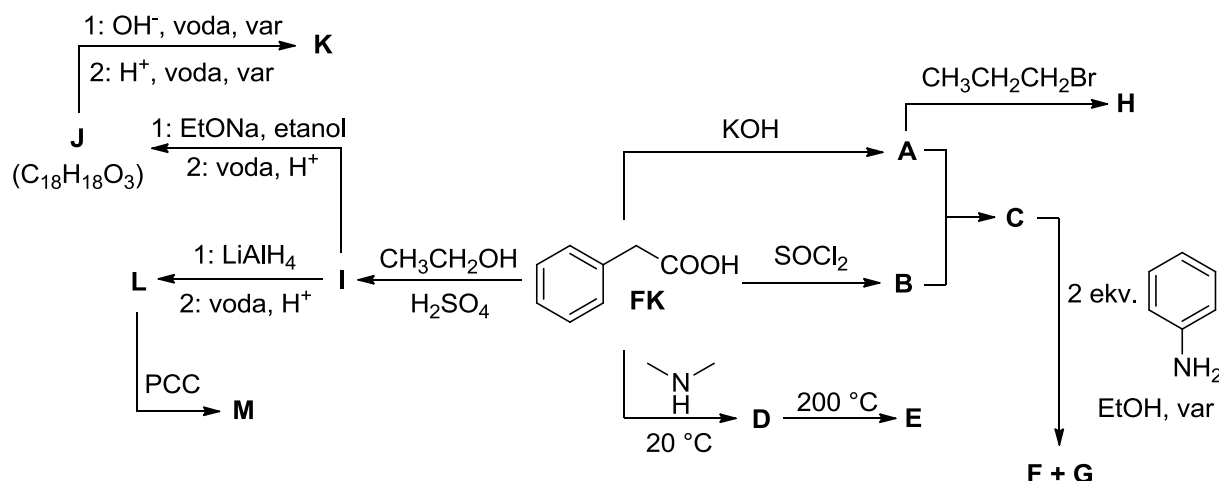
Úloha 1 (4,25 bodov)

Kyselina fenyloctová (**FK**) je auxín – rastlinný hormón, takže sa vyskytuje v prírode. Pre svoju príjemnú medovú vôňu sa používa pri výrobe aróm a parfumov. Uplatnenie našla ale aj vo farmaceutickom priemysle pri výrobe niektorých derivátov penicilínu. Na takúto niekoľkotonážnu výrobu sa samozrejme neizoluje z prírodného materiálu, ale pripravuje sa synteticky.

- a) Navrhnete viackrokovú syntézu kyseliny fenyloctovej z benzénu. Pri syntéze môžete (ale nemusíte) použiť niektoré z nasledujúcich činidiel: NBS, AlCl_3 , NaBr, NaCN, HCl, CH_3Cl , CH_3COCl , $(\text{PhCOO})_2$ = benzoylperoxid, NaOH, metylamín.



- b) Doplňte produkty reakcií **A-M**.



- c) Napíšte mechanizmus tvorby látky **I**.

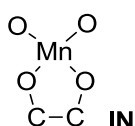
Úloha 2 (1,50 bodov)

S oxidáciou organických zlúčenín ste sa už stretli veľa krát, napriek tomu je to v reálnych podmienkach často veľmi problematická reakcia. Ak sa totiž pozrieme na termodynamické parametre oxidácie organických látok veľkou väčšinou oxidačných činidiel, zistíme, že sú to silno exotermické reakcie – a podľa rozdielu entalpií by mali prebiehať až do štádia oxidu uhličitého a vody. Pri oxidáciách je tak ťažké ich zastaviť v požadovanej fáze – pokiaľ sa prísne nedodržia reakčné podmienky, často vzniká celá škála vedľajších produktov. Typickým príkladom je dihydroxylácia alkénov manganistanom v bázičkom prostredí. Ak by sme ju vykonávali v kyslom

prostredí, prípadne pri vyššej teplote, alebo vyššej koncentrácii oxidačného činidla, mohlo by dôjsť k vznieteniu až explózii reakčnej zmesi.

- Napíšte Lewisov vzorec oxidačného činidla MnO_4^- .
- Manganistan draselný dihydroxyluje (Z)-but-2-én vo vodnom zásaditom prostredí, pričom sa redukuje na burel (oxid manganičitý). Vyčíslite túto chemickú rovnicu a napíšte oxidačné čísla ku všetkým atómom v molekulách, v ktorých dochádza počas reakcie k zmene oxidačného čísla.

Reakcia prebieha cez intermediát typu **IN** (Pozor, v intermediáte je vyznačená len konektivita, nie poriadok väzieb):



- Nakreslite Lewisov vzorec tohto intermediátu **IN**, ktorý vznikne reakciou manganistanu a (Z)-but-2-énu. Uvedte, aké je oxidačné číslo mangánu v tomto intermediáte.
- Nakreslite mechanizmus tvorby tohto intermediátu, ktorý vznikne reakciou manganistanu a (Z)-but-2-énu.
- Ak vezmete do úvahy tento mechanizmus, nakreslite všetky produkty dihydroxylácie (Z)-but-2-énu manganistanom (t. j. aj všetky možné enantioméne, či diastereoméne formy, ktoré prichádzajú do úvahy).

Úloha 3 (2,75 bodov)

V rafinériách sa vyššie vrúce alkány zhodnocujú tzv. reformingom na zmes arómatov, ktorá obsahuje väčšie množstvo xylénov. Z nej sa najskôr časť oddestiluje a zvyšok sa potom kryštalizuje pri nízkej teplote. Takto sa získajú kryštáliky jedného z izomérov xylénu **X**.

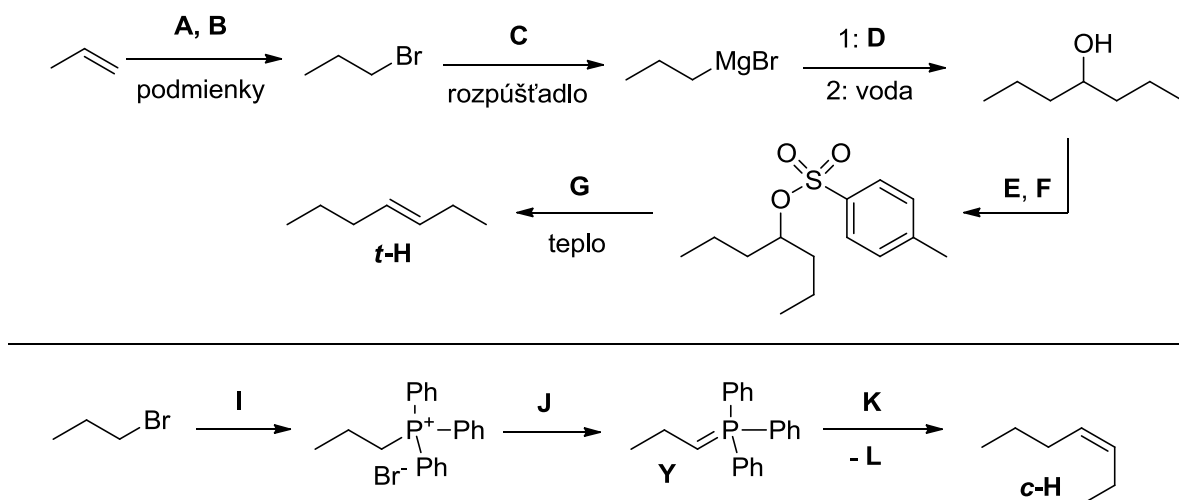
- Izomér xylénu **X** sa obvykle ďalej oxiduje v katalytickom procese na dikarboxylovú kyselinu **Y**. Tá podlieha kondenzačnej reakcii s látkou **A** za vzniku polyméru **P**, ktorý sa používa na výrobu plastových fliaš. Látka **P** má v ^1H NMR spektre len dva signály – singlety pri 8,1 a 4,7 ppm a to v pomere 1:1. Aká je štruktúra látok **X**, **Y**, **A**, **P**?
- Látka **A** sa dá vyrobiť z etylénu. Etylén najprv reaguje s peroxokyselinou (napr. *m*-CPBA) za vzniku látky **B**. Látka **B** sa následne reakciou s vodou dá premeniť na látku **A** a to v kyslom, ale aj zásaditom prostredí. Dôležité však je, aby sa

reakcia s vodou robila vo veľkom zriedení za veľkého prebytku vody – inak vznikajú vedľajšie produkty **C**, **D**... Navrhnete štruktúru látky **B** a štruktúry aspoň dvoch takýchto vedľajších produktov **C**, **D**.

- c) Látka **X** sa dá brómovat' brómom za rôznych podmienok za vzniku dvoch rôznych brómderivátov **E**, **F** so sumárnym vzorcom C_8H_9Br . Tie majú veľmi rozdielnú reaktivitu – Látka **E** reaguje s metántiolom v zásaditom prostredí za vzniku látky **G**. Látka **F** v takýchto podmienkach nereaguje vôbec. Navrhnete štruktúru látok **E**, **F**, **G**.
- d) Navrhnete reagenty a reakčné podmienky bromácie **X** za vzniku **E** a **F**.

Úloha 4 (3,50 bodov)

Orientácia substituentov na dvojitej väzbe má značný dopad na fyzikálno-chemické vlastnosti alkénov – kyseliny olejová a elaidová sú *E/Z* (cis/trans) izoméry s tou istou štruktúrou a líšia sa teplotou topenia o viac ako 30 stupňov. *E/Z*-izoméria má často aj zásadný vplyv na biologickú aktivitu alkénov. Napríklad u feromónu priadky morušovej – bombykolu, ktorý obsahuje dve dvojité väzby. Biologická aktivita jednotlivých izomérov sa líši až o 14 rádov! Kontrola stereoizomérie násobných väzieb je preto pri syntéze kľúčová. V tejto úlohe sa budeme venovať práve syntéze oboch stereoizomérov jedného alkénu – (*E*)-hept-3-énu (**t-H**) a (*Z*)-hept-3-énu (**c-H**)



- a) Doplňte reagenty **A-G** a **I-K**.
- b) Aké reakčné podmienky sú potrebné pre reakciu propylénu s **A** a **B**?
- c) Pokiaľ by sme reakčnú zmes po reakcii s **D** nespracovali s vodou, akú látku by sme izolovali namiesto heptán-4-olu?

- d) Aký organický produkt **L** vzniká v ekvimolárnom pomere k **c-H** pri poslednej reakcii?
- e) Chemik Emil zabudol označiť vzorky **t-H** a **c-H** a tie sa mu pomiešali. Navrhните, ako by ich od seba dokázal rozlíšiť.

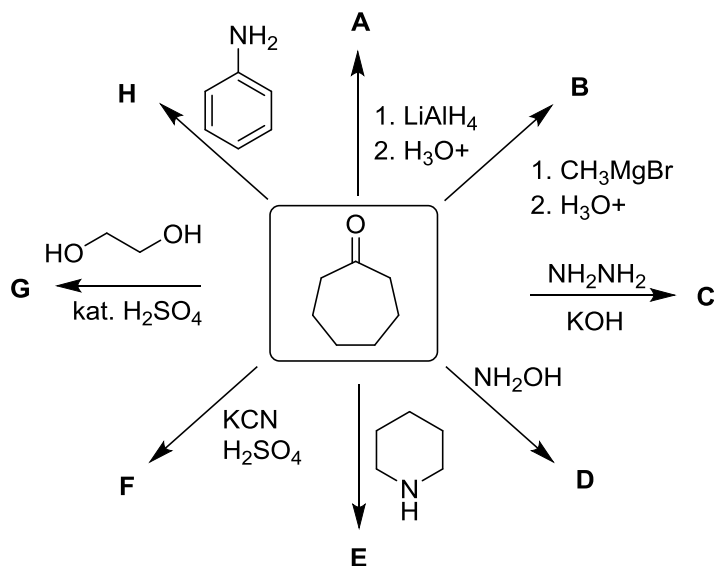
Úloha 5 (1,00 bodov)

Dve organické zlúčeniny fosforu **A** a **B** majú rovnaký sumárny vzorec: $C_3H_9PO_3$. Zlúčenina **A** sa dá premeniť na látku **B** reakciou s metyljodidom.

- Navrhните štruktúru látok **A** a **B**.
- Ako by ste pripravili látku **A**?
- Aký je oxidačný stupeň fosforu v zlúčeninách **A** a **B**?

Úloha 6 (2,00 bodov)

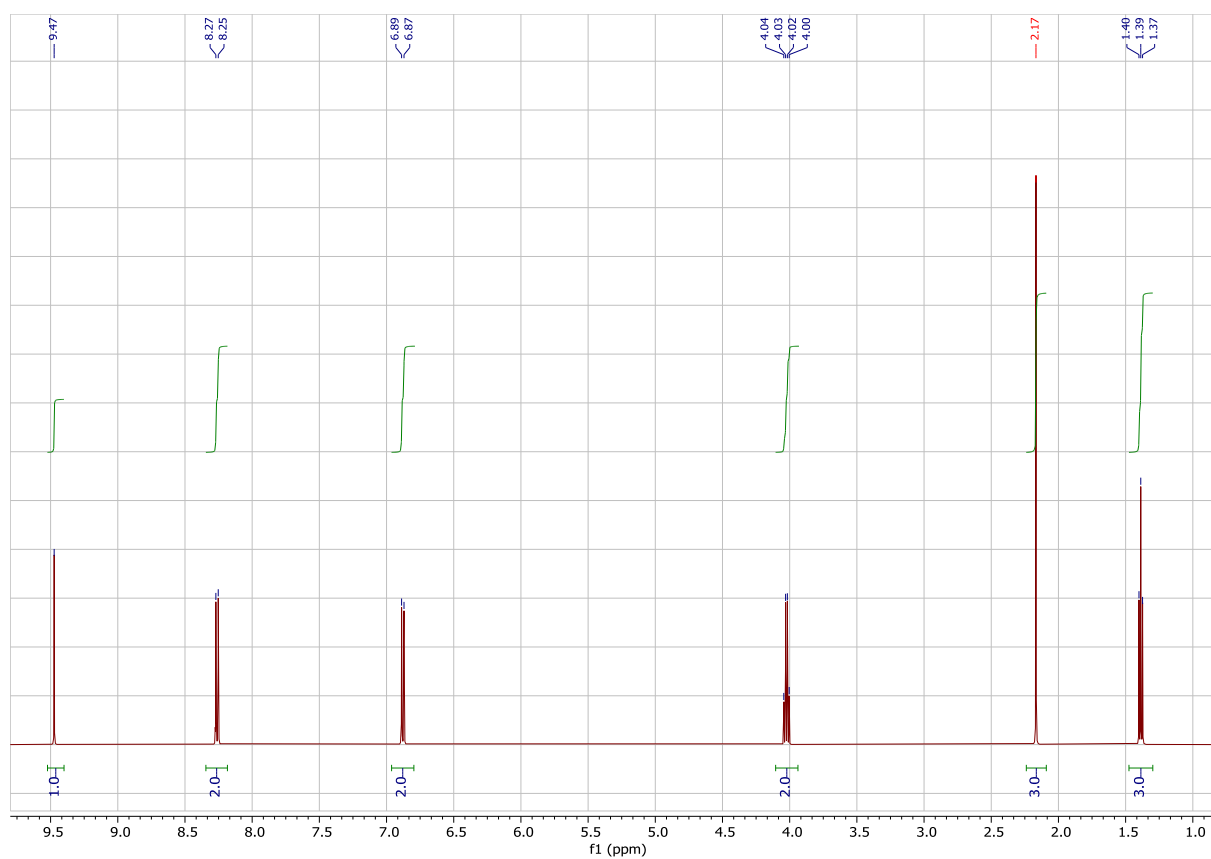
Karbonylové zlúčeniny sú jednými z najdôležitejších derivátov organických zlúčenín, ktoré umožňujú syntézu celej palety ďalších zlúčenín. V tejto úlohe sa pozrieme na transformácie cykloheptanónu pomocou rôznych činidiel. Doplňte štruktúry produktov **A-H**.



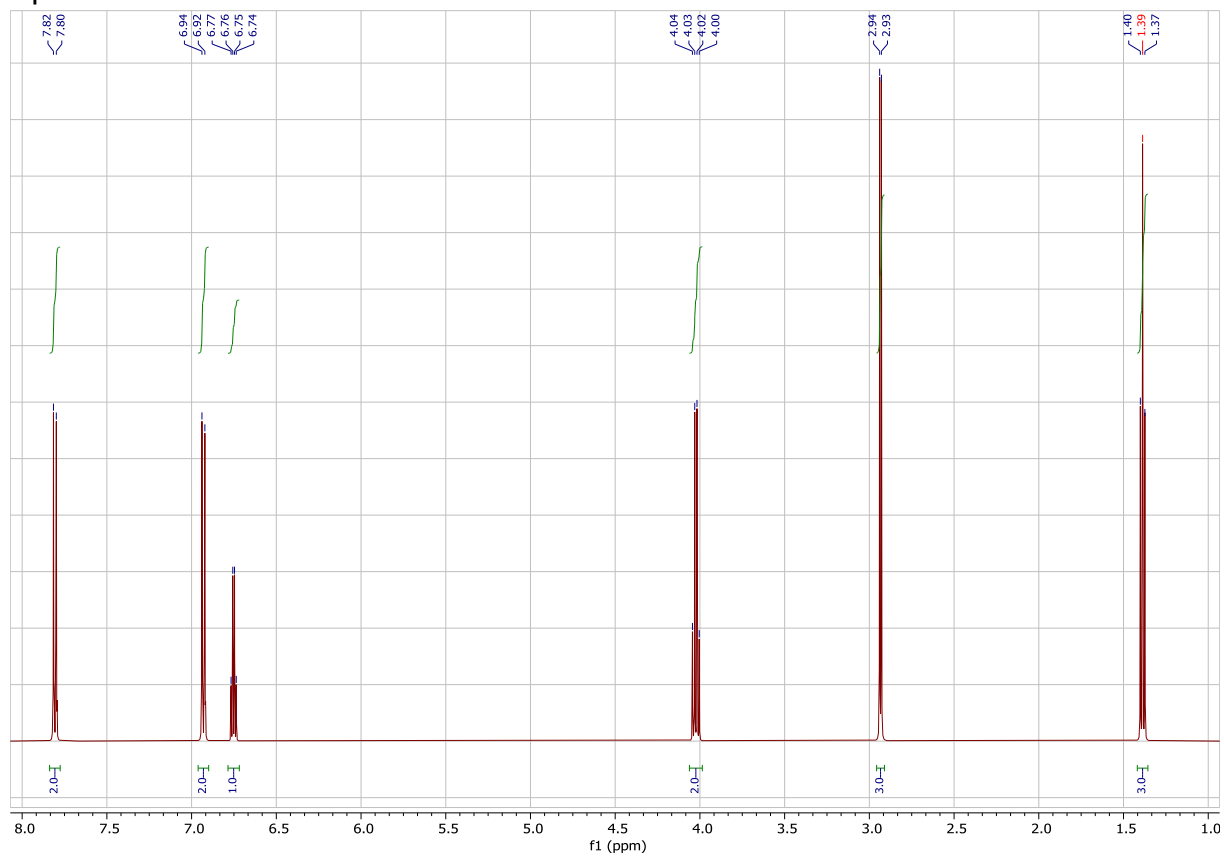
Úloha 7 (2,00 bodov)

Zlúčeniny **A** a **B** majú rovnaký sumárny vzorec $C_{10}H_{13}NO_2$. Pomocou 1H NMR dát určte štruktúry zlúčenín **A** a **B**. Priradte signály v NMR spektrách.

Spektrum A



Spektrum B



ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 57. ročník – šk. rok 2020/21
Domáce kolo

Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

ÚVOD

Ako už napísali Rast'o Šípoš s Mišom Juríčkom, tento rok sme zvolili trochu odlišný prístup k tvorbe úloh a rozhodli sme sa ísť cestou spolupráce. Preto aj úlohy z biochémie budú orientované na tetrapyroly. Verím, že tento nový spôsob bude pre vás zaujímavý a motivujúci.

V živých systémoch sa s tetrapyrolmi môžete stretnúť pri kľúčových procesoch metabolizmu – produkcia energie a syntéza biomasy. Určite poznáte dýchanie – teda prenos O_2 z pľúc ku metabolicky aktívnym tkanivám a prenos vzniknutého CO_2 opačným smerom. Samozrejme už viete, že toto by nešlo bez hemoglobínu – proteínu obsahujúceho 4 molekuly hému – po jednej na každú podjednotku. Úloha hému v hemoglobíne nie je len o samotnom prenose plynov, ale hém (hemoglobín) je aj jeden z kľúčových regulátorov pH ľudskej krvi. Hém sa tiež nachádza v proteínoch, ktoré sú zapojené do „bunkového dýchania“ – procesu, pri ktorom sú v mitochondriách elektróny prenášané z vhodných donorov na koncový akceptor, ktorým je opäť O_2 . Tieto proteíny sa volajú cytochrómy. Cytochrómy sa však nezúčastňujú len prenosu elektrónov v dýchacom reťazci. Veľká rodina cytochrómov sa podieľa aj na detoxifikácii a biotransformácii, v ktorej dôležitým krokom je zabudovanie atómu kyslíka do rôznych molekúl.

Chlorofyly (áno, je ich viac) sú zase nevyhnutné v procese fotosyntézy, ktorá zabezpečuje produkciu fytohmoty a biomasy. Ich kľúčovou úlohou je zachytávanie kvánt energie vo forme fotónov a transformácia tejto energie na inú formu, využiteľnú pre biosyntézu jednoduchých sacharidov.

Kobalamín alebo vitamín B12 je z hľadiska štruktúry najkomplexnejším a najkomplikovanejším tetrapyrolovým derivátom. Schopnosť syntetizovať tak zložitú molekulu majú však len niektoré baktérie a archaebaktérie (skrátene Archaea), no využíva (priam potrebuje) ho množstvo organizmov vrátane človeka ako koenzým pre enzýmy zahrnuté v metabolizme mastných kyselín a aminokyselín.

Úlohy budú orientované na funkcie tetrapyrolov v organizmoch, na ich biosyntetické aj degradačné dráhy a pozrieť sa treba aj na metabolické dráhy a reakcie, v ktorých sú spomínané molekuly zahrnuté. A samozrejme, ako sa už stalo tradíciou, netreba zabudnúť na základné znalosti fyzikálnej chémie, napr. výpočet energií a pH. No a tiež nezaškodí vedieť niečo o aminokyselinách a enzýmoch.

Odporúčaná literatúra

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

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

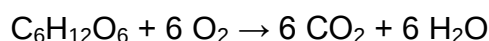
Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L.: *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 3, 10, 18, 19, 24).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 5, 15, 20, 21,)

Kodíček M., Valentová O., Hynek R.: *Biochemie*, VŠCHT Praha, 2015.

ÚLOHA 1

Ak ste prečítali Úvod, tak už viete, že dôležitou funkciou hemoglobínu v červených krvinkách je viazať a dopravovať ku tkanivám kyslík, ktorý je nevyhnutný na to, aby dochádzalo v bunkách k produkcii energie. Jedným zo spôsobov získavania energie je oxidácia sacharidov:



Predpokladajte, že touto reakciou sa uvoľní 400 kJ na jeden mól kyslíka. Platí, že každá molekula hemoglobínu (Hb) pozostáva zo 4 proteínových podjednotiek a každá podjednotka obsahuje jednu molekulu hému (Hm) schopnú viazať kyslík väzbou na Fe^{2+} za vzniku oxyhemoglobínu (OHb).

Rovnakým spôsobom ako kyslík sa na hém viaže aj oxid uhoľnatý (CO) a vzniká karbonylhemoglobín (COHb). Problém je v tom, že kvôli jeho silnejšej väzbe na hemoglobín je CO jed, ktorý znižuje množstvo dostupného hému pre viazanie O_2 .

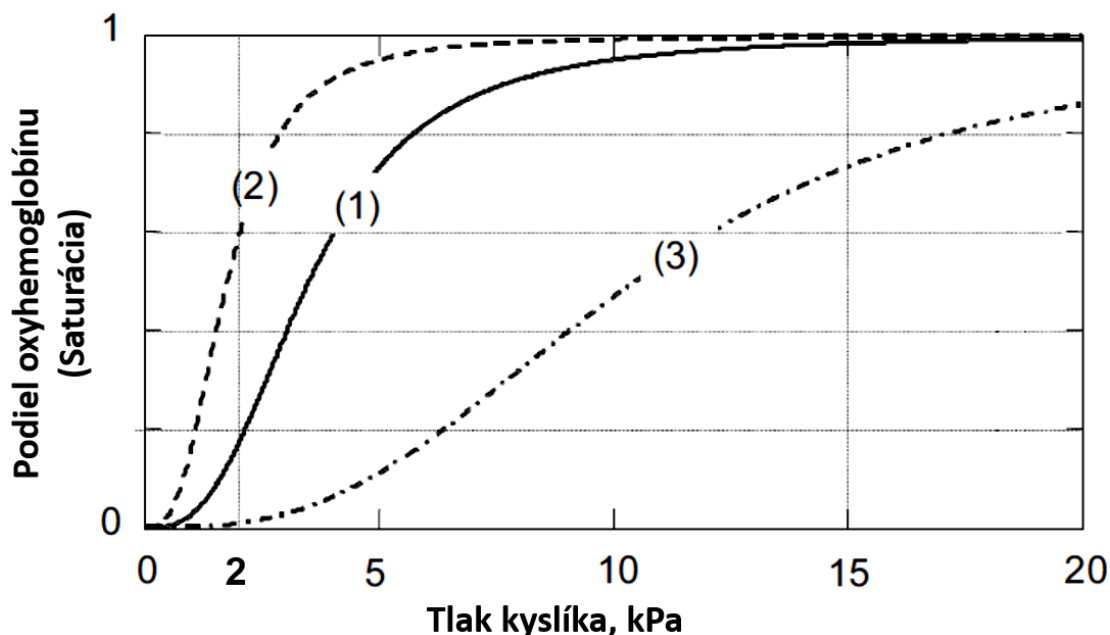
Rovnovážna konštanta K_1 pre reakciu hému s CO



je 10 000-krát väčšia ako rovnovážna konštanta K_2 pre reakciu hému s kyslíkom.



Krv, ktorá je v kontakte s kyslíkom, absorbuje časť jeho celkového množstva v závislosti na jeho tlaku, tak ako to vidieť na obrázku 1 (krivka 1). Hovoríme jej tiež saturačná krivka alebo disociačná krivka. Krivky 2 a 3 na obrázku 1 predstavujú saturačné krivky hemoglobínu, ktoré sa vyskytuje u pacientov s určitými dedičným poruchami.



Obrázok 1: Saturačné krivky hemoglobínu.

Pri nasledujúcich podmienkach: tlak O_2 v pľúcach je 15 kPa; tlak O_2 vo svaloch je 2 kPa. Maximálny prietok krvi srdcom a pľúcami je $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Červené krvinky predstavujú 40% objemu krvi; koncentrácia Hb vo vnútri buniek je $340 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a molárna hmotnosť Hb je $64 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. $T = 298 \text{ K}$.

1. Napíšte rovnicu vyjadrujúcu vzťah medzi rovnovážnou konštantou K a štandardnou Gibbsovou energiou ΔG° a pomocou tohto vzťahu vypočítajte rozdiel medzi hodnotami ΔG° pre reakcie hému s kyslíkom (2) a oxidom uhoľnatým (1).
2. Pomocou kriviek pre saturáciu hemoglobínu, uvedených v obrázku 1, vypočítajte (s presnosťou na 2 platné číslice) látkové množstvo kyslíka (O_2),

ktoré je uložené v svalovom tkanive, keď jeden mól hemoglobínu „cestuje“ z pľúc do svalov a naspäť. Vypočítajte pre všetky tri typy hemoglobínu.

3. Špeciálny priebeh krivky 1 pre absorpciu kyslíka v tvare písmena S je výsledkom jemných štruktúrnych znakov hemoglobínu. Defektný Hb, ktorého saturáciu predstavuje krivka 2, nepracuje optimálne pretože (vyberte jednu z možností):

- ☐ Väzba s O_2 je príliš slabá.
- ☐ Väzba s O_2 je príliš silná.
- ☐ Maximálna väzbová kapacita pre kyslík je príliš nízka.
- ☐ Nedostatok je spôsobený otravou oxidom uhoľnatým.

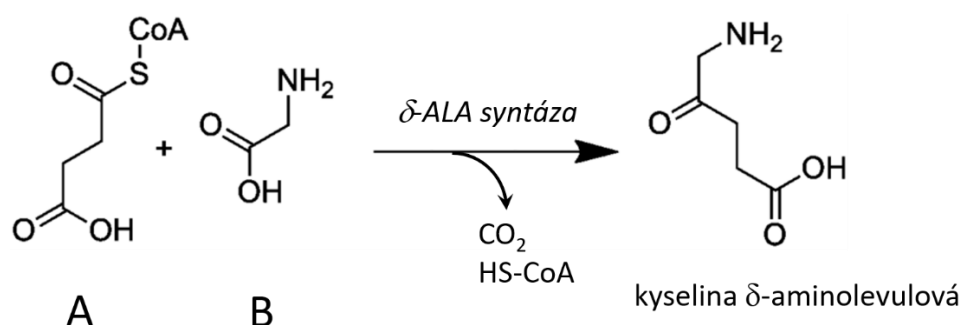
4. Vypočítajte, koľko kyslíka (v $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) sa môže ukladať krvou v svalovom tkanive prostredníctvom normálneho Hb (1).

5. Vypočítajte maximálny výkon, ktorý môže telo produkovať oxidáciou sacharidov (za predpokladu, že produkcia energie je limitovaná len prenosom kyslíka).

ÚLOHA 2

Biosyntéza hému je viackrový proces, ktorý prebieha v dvoch bunkových kompartmentoch. Začína v mitochondriách syntézou kľúčového medziproduktu, ktorým je kyselina δ -aminolevulová, ktorá je transportovaná do cytoplazmy, kde prebieha niekoľko ďalších reakcií vedúcich ku vzniku tetrapyrolového jadra a končí opäť v mitochondriách, kde je do prekursoru protoporfyrínu IX účinkom enzýmu ferochelatáza inkorporované železo (Fe^{2+}).

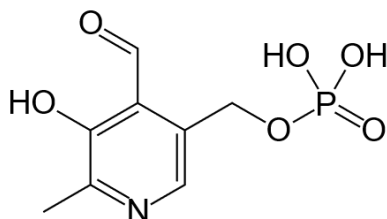
Prvá reakcia syntézy hému, teda syntéza kyseliny δ -aminolevulovej (δ -ALA), tak ako prebieha u živočíchov, je naznačená na uvedenej schéme:



Obrázok 2: Zjednodušená schéma priebehu reakcie vzniku δ -ALA u živočíchov.

1. Pomenujte reaktanty uvedenej reakcie.
2. V prípade reaktantu A, uveďte jednu ďalšiu metabolickú dráhu prebiehajúcu v mitochondriách, v ktorej sa táto molekula vyskytuje ako medziprodukt.

Enzým δ -ALA syntáza (EC 2.3.1.37) pre svoju aktivitu potrebuje prítomnosť koenzýmu označeného skratkou PLP. Jeho štruktúra je uvedená na obrázku 3.



Obrázok 3: Štruktúra koenzýmu potrebného pre reakcie katalyzované δ -ALA syntázou.

3. Napíšte, ktorý vitamín je prekursorom pre vznik koenzýmu PLP.

V ďalšom kroku syntézy hému dochádza ku neasymetrickej kondenzácii 2 molekúl δ -ALA a vzniká porfobilinogén (PBG). Reakcia je katalyzovaná enzýmom porfobilinogénsyntáza (PBGS). V priebehu tejto reakcie dochádza k odstráneniu dvoch molekúl H_2O .

4. Nakreslite priebeh reakcie vzniku PBG. V molekulách δ -ALA vyznačte atómy kyslíka a vodíky, ktoré budú súčasťou vzniknutej vody.

Autori: 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. Rastislav Šípoš, PhD.

Recenzenti: Ing. Tibor Dubaj, PhD., Mgr. Jela Nociarová, Ing. Ján Pavlík, PhD., Ing. Kristína Plevová, PhD., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD.

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2020/21