

Prípravné úlohy

45. Medzinárodná chemická olympiáda

Moskva, 15.-24.7.2013

(Teoretická časť)



Obsah

Fyzikálne konštanty, vzorce a rovnice	3
Témy pre hlbšie štúdium	4

Teoretické úlohy

Úloha 1.	Oxid grafitu	5
Úloha 2.	Účinnosť fotosyntézy	7
Úloha 3.	Amminkomplexy prechodných kovov	8
Úloha 4.	Príprava anorganického zlúčeniny	9
Úloha 5.	Anorganické reťazce a kruhy	10
Úloha 6.	Zlúčeniny prechodných kovov	10
Úloha 7.	Jednoduchá rovnováha	11
Úloha 8.	Síran meďnatý a jeho hydráty	12
Úloha 9.	TOF a TON	14
Úloha 10.	Kinetické hádanky	17
Úloha 11.	Čierna skrinka	18
Úloha 12.	Chlorácia styrénu	19
Úloha 13.	Hustý a horúci ľad	21
Úloha 14.	Redoxné reakcie vo fotosyntéze	22
Úloha 15.	Komplexotvorné reakcie v stanovení anorganických iónov	24
Úloha 16.	Malapradova reakcia	25
Úloha 17.	Analýza chrómovej zelene	26
Úloha 18.	Chémia fenolu	27
Úloha 19.	Kyselina chryzantémová	29
Úloha 20.	Heterocykly	31
Úloha 21.	Cyklobutány	32
Úloha 22.	Úvod do translácie	34
Úloha 23.	Zaujímavá translácia	37
Úloha 24.	Neobvyklé aminokyseliny: pátranie po nových vlastnostiach	40
Úloha 25.	Špecifické vlastnosti metabolizmu baktérie Clostridium	42
Úloha 26.	Analýza tvorby adutku (komplexu)	44
Úloha 27.	Anorganické polyméry: polyfosforečnany a polykremičitany	47

Fyzikálne konštanty, vzorce a rovnice

Avogadrova konštantá: $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Univerzálna plynová konštantá: $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rýchlosť svetla: $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Planckova konštantá: $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Faradayova konštantá: $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Štandardný tlak, $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Nula na Celsiovej škále, 273.15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 elektrónvolt (eV) = $1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Energia svetelného kvanta s vlnovou dĺžkou λ : $E = hc / \lambda$

Energia jedného molu fotónov: $E = hcN_A / \lambda$

Gibbsova energia: $G = H - TS$

Vzťah medzi rovnovážnou konštantou, štandardným elektromotorickým napätím a Gibbsovou energiou:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

Clapeyronova rovnica pre fázový prechod: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

Clausius-Clapeyronova rovnica pre fázový prechod zahŕňajúca pary: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

Závislosť Gibbsovej reakčnej energie od koncentrácie: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{prod}}}{c_{\text{reag}}}$

Závislosť elektródového potenciálu od koncentrácie: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

Témy pre hlbšie štúdium

Teoretické

1. Jednoduché fázové diagramy, Clapeyronová a Clausius-Clapeyronová rovnica, trojné body.
2. Analýza komplexných reakcií použitím aproximácie stacionárneho stavu a kvázirovnovážneho stavu, mechanizmy katalytických reakcií, určenie poriadku reakcie komplexných reakcií.
3. Vzťahy medzi rovnovážnymi konštantami, elektromotorickou silou a štandardnou Gibbsovou energiou; závislosť Gibbsovej energie od zloženia reakčnej zmesi (izotermy chemických reakcií).
4. Biosyntéza peptidov a proteínov: translácia, genetický kód, kánonické aminokyseliny, m-RNA, t-RNA, kodón-antikodón interakcie, aminoacylt-RNAsyntetázy.
5. Reakcie monocyklických homo- a heterocyklov s menej ako 7 uhlíkmi.
6. Redoxné reakcie hydroxylovej, ketónovej a aldehydovej skupiny.

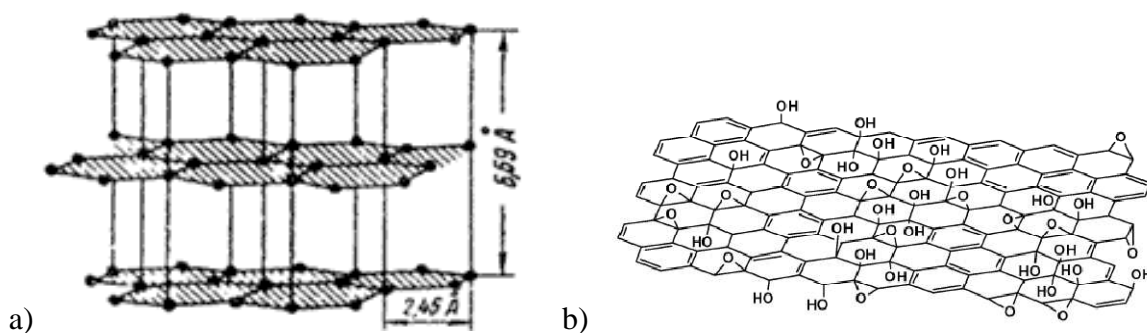
Praktické

1. Konduktometria
2. Viskozometria

Hoci to nie je priamo uvedené v pravidlách, očakávame, že študenti budú oboznámení so základnými technikami syntézy: vákuová filtrácia, sušenie zrazeniny, určenie bodu topenia a extrakcia s nemiešateľnými rozpúšťadlami.

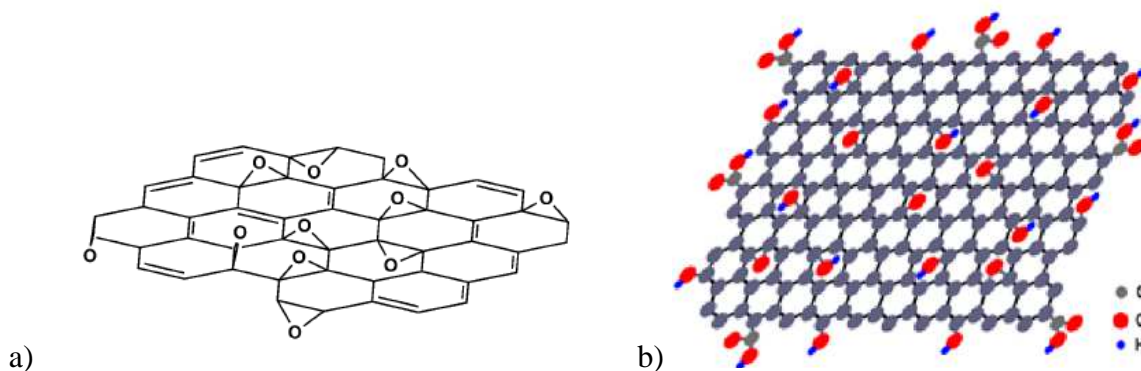
Úloha 1. Oxid grafitu

Oxid grafitu (graphite oxide – GO) je zlúčenina získaná pôsobením silných oxidovadiel na grafit. V GO sú uhlíkové plátky vrstiev grafitu (Obr. 1a) ozdobené rôznymi typmi funkčných skupín obsahujúcich kyslík. Sumárny molekulový vzorec GO je CO_xH_y , kde X a Y závisia od metódy oxidácie. V posledných rokoch priťahol GO viac pozornosti ako nádejný prekursor grafénu, najznámejšieho dvojrozmerného uhlíkového nanomateriálu s jedinečnými elektrickými vlastnosťami. Odlupovanie GO poskytuje atomárne tenké vrstvy oxidu grafénu (Obr. 1b). Produktom ich následnej redukcie je grafén.



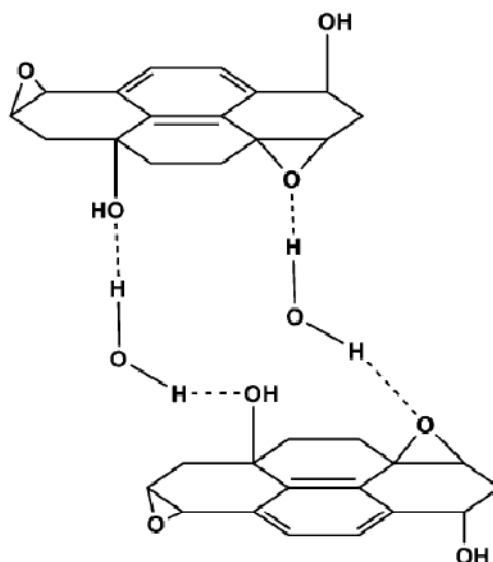
Obrázok 1. a) Kryštalová mriežka grafitu. GO zachováva vrstevnatú štruktúru grafitu, ale medzivrstvová vzdialenosť je takmer dvakrát väčšia (~12 Å namisto 6.69 Å v obrázku) a časť uhlíkových atómov je oxidovaných. b) Jedna vrstva v kryštalovej štruktúre GO. Je zobrazených niekoľko funkčných skupín obsahujúcich kyslík. Absolútny aj relatívny počet funkčných skupín závisí od podrobností metódy syntézy.

1. Napíšte dva dôvody prečo je GO preferovaný prekursor grafénu v porovnaní s grafitom. Čo je podľa vášho názoru najväčšia nevýhoda GO ako prekursora grafénu?
2. Najjednoduchší model vrstvy GO (Hoffmanov model) je na Obr. 2a. Predpokladá, že na uhlíkovej vrstve je vytvorená len jedna funkčná skupina, v tomto prípade $(-\text{O}-)$. Vypočítajte X v sumárnom vzorci CO_X oxidu grafitu, ak 25% uhlíkových atómov zachovávajú sp^2 hybridizáciu. Aké je maximálne X pre Hoffmanov model?



Obrázok 2. (a) Hoffmanov štruktúrny model vrstiev GO (b) Lerf-Klinowski model

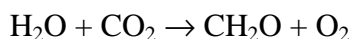
3. Pre jednotlivé vrstvy GO je aktuálny Lerf-Klinowski model na Obr. 2b. Pomenujte funkčné skupiny na jeho obrázku.
4. Predpokladajme, že všetky vrstvy v kryštálovej štruktúre GO vyzerajú ako predpokladá Lerf-Klinowski model (Obr. 2b). Sumárny vzorec materiálu je $\text{CH}_{0,22}\text{O}_{0,46}$. Odhadnite množstvo uhlíkových atómov (v %), ktoré nie sú oxidované. Napíšte dolný a horný limit.
5. GO absorbuje vodu medzi svoje vrstvy. Je to jedna z najdôležitejších vlastností materiálu. Absorbcia prebieha vďaka vzniku vodíkových väzieb medzi molekulami vody a funkčnými skupinami (Obr. 3). Ak je sumárny vzorec GO $\text{CH}_{0,22}\text{O}_{0,46}$, aký maximálny počet molekúl vody na atóm uhlíka môže byť absorbovaných? Aký je sumárny vzorec príslušného GO hydrátu? Použite Lerf-Klinowski model. Uvažujte iba interakcie nakreslené na Obr. 3 (jedna molekula vody medzi dvoma epoxy a/alebo medzi dvoma -OH skupinami).



Obrázok 3. Uvažovaná sieť vodíkových väzieb vytvorená medzi funkčnými skupinami s kyslíkom v GO a vodou.

Úloha 2. Účinnosť fotosyntézy

Tvrdí sa, že fotosyntéza je účinný spôsob premeny svetelnej energie. Toto tvrdenie si overíme z viacerých uhlov pohľadu. Uvažujte celkovú chemickú reakciu fotosyntézy v zelených rastlinách v tvare:



kde CH_2O označuje vytvorené sacharidy. Napriek tomu, že glukóza nie je hlavným organickým produktom fotosyntézy, zvykne sa CH_2O považovať za 1/6 glukózy. Použitím doleuvedených informácií odpovedzte na nasledujúce otázky.

1. Vypočítajte štandardnú entalpiu a štandardnú Gibbsovu energiu uvedenej reakcie pri teplote 298 K. Ak predpokladáte, že reakcia je poháňaná iba svetlom, určte minimálny počet fotónov potrebný na vytvorenie jednej molekuly kyslíka.
2. Štandardná Gibbsova energia zodpovedá štandardným parciálnym tlakom všetkých plynov (1 bar). V atmosfére je priemerný parciálny tlak kyslíka 0.21 bar a oxidu uhličitého $3 \cdot 10^{-4}$ bar. Vypočítajte Gibbsovu energiu uvedenej reakcie pri týchto podmienkach (teplota je 298 K).
3. V skutočnosti vyžaduje uvoľnenie molekuly kyslíka zelenými rastlinami nie menej ako 10 fotónov. Aké percento absorbovanej slnečnej energie sa ukladá vo forme Gibbsovej energie? Táto hodnota sa dá považovať za účinnosť premeny slnečnej energie.
4. Koľko fotónov sa absorbuje a koľko biomasy (v kg) a kyslíka (v m^3 pri teplote 25 °C a tlaku 1 atm) sa vyvorí
 - a) v Moskve počas desiatich dní Medzinárodnej chemickej olympiády;
 - b) v kampuse MSU počas trvania teoretickej časti súťaže (5 hodín)?
5. Aké percento slnečnej energie absorbované celkovou plochou sa premení na chemickú energiu
 - a) v Moskve;
 - b) v MSU?

Toto je ďalšia miera účinnosti fotosyntézy.

Potrebné informácie:

Priemerné množstvo (za 24 h) slnečnej energie absorbovanej v Moskovskej oblasti v lete – $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$;

Plocha Moskvy – 1070 km², percento plochy pokrytej zelenými rastlinami – 18%;
 plocha kampusu MSU – 1.7 km², percento plochy pokrytej zelenými rastlinami – 54%;
 zelené rastliny využijú ~10% dopadajúcej slnečnej energie (priemerná vlnová dĺžka je 680 nm)

Látka	H ₂ O _(l)	CO _{2(g)}	O _{2(g)}	C ₆ H ₁₂ O _{6(s)}
Štandardná spalná entalpia, $\Delta_c H_{298}^\circ$, kJ·mol ⁻¹	–	–	–	–2805
Štandardná entropia, S_{298}° , J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	70.0	213.8	205.2	209.2

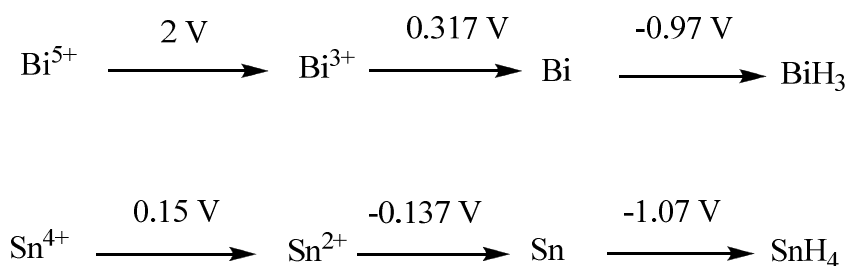
Úloha 3. Amminkomplexy prechodných kovov

- Pri syntéze chromitých amminkomplexov sa zvyčajne vychádza z čerstvo pripraveného in situ roztoku chrómnatej soli. Ako možno pripraviť takýto roztok použitím kovového chrómu? Udajte podmienky.
- Do roztoku chrómnatej soli sa pridá roztok amoniaku a tuhý chlorid amónny. Následne sa roztok prebubláva prúdom vzduchu. Vznikajúca červená zrazenina obsahuje 28,75 hm.% dusíka. Určite zloženie zrazeniny a jej vznik popíšte chemickou rovnicou.
- Aké iné oxidovadlo možno použiť miesto kyslíka, keď chceme získať ten istý produkt? Zdôvodnite výber.
- Aký produkt vznikne, keď vyššie popísaný experiment vykonáme v inertnej atmosfére? Napíšte chemickú rovnicu.
- Vysvetlite, prečo nemožno pripraviť chromité amminkomplexy reakciou vodného roztoku amoniaku s roztokom chromitej soli.
- Usporiadajte hexaamminkomplexy železa(II), chrómu(III) a ruténia(II) podľa stúpajúcej stability voči kyslým vodným roztokom. Zdôvodnite svoj výber.
- V prípade [Ru(NH₃)₆]²⁺ rýchlosť hydrolýzy stúpa po pridaní kyseliny. Navrhните mechanizmus a odvoďte rýchlostnú rovnicu.

Úloha 4. Príprava anorganickej zlúčeniny

Zlúčenina X bola pripravená nasledujúcim postupom. Pentahydrát síranu meďnatého (cca. 10g) sa rozpustil v zmesi destilovanej vody (80 cm^3) a koncentrovanej kyseliny sírovej (4 cm^3). Roztok sa povaril s kovovým cínom analytickej čistoty (10g) kým sa neodfarbil a vylúčená meď sa nepokryla šedou vrstvou cínu. Výsledný roztok sa odfiltroval a upravil vodným roztokom amoniaku do úplného vyvrážania produktu. Produkt sa následne odfiltroval a premýval vodou kým už nebolo cítiť zápach amoniaku. Získaná zrazenina sa postupne v malých dávkach za stáleho miešania pridávala do roztoku kyseliny dusičnej do nasýtenia roztoku. Suspenzia sa povarila 2 minúty, odfiltrovala do vyhriatej, izolovanej banky a nechala sa pomaly ochladiť. Získalo sa 1,05g kryštalického produktu. Pri zahrievaní sa X rýchlo rozkladá a stráca 17,49% hmotnosti. Vzniknutý zvyšok je binárna zlúčenina identická so bežným minerálom cínu. Prchavé produkty rozkladu sa previedli cez 1,00g bezvodého síranu meďnatého, ktorého hmotnosť stúpla o 6,9%.

1. Určite zloženie zlúčeniny X.
2. Ktorá dôležitá inštrukcia sa vynechala v postupe prípravy?
3. Predpovedzte štruktúru kationu v X, za predpokladu, že všetky atómy kovov v nej sú ekvivalentné.
4. Aké častice sa tvoria po pridaní kyseliny alebo zásady do roztoku X?
5. Čo sa stane, keď sa do roztoku 1 M chloriduciničitého pridá 1 M roztok chloridubizmutitého v 1 M HCl? Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie. Potrebné údaje získajte z Latimerových diagramov uvedených nižšie.



Úloha 5. Anorganické reťazce a kruhy

1. Reakciou tionyl chloridu a azidu sodného pri -30°C vznikajú bezfarebné kryštály X, obsahujúce 36,4 hm.% Cl, skladajúce sa z cyklických trimérov. Zistite zloženie X a napíšte chemickú rovnicu jeho prípravy.
2. Nakreslite dva stereoizoméry X.
3. Reakciou X s fluoridom antimonitým sa pripravila bezfarebná kvapalina Y. Po pridaní 1,00 g Y do nadbytku roztoku octanu bárnateho sa získa 3,96 g zrazeniny. Určite chemický vzorec Y, nakreslite jeho štruktúru a napíšte reakciu jeho vzniku.
4. Y reaguje substitučnými reakciami s typickými nukleofilmi ako je metylamín. Aký produkt vznikne reakciou Y s nadbytkom metylamínu? Nakreslite jeho štruktúru.
5. Uveďte dva príklady izoelektrónových molekúl alebo iónov s Y a nakreslite ich štruktúry.
6. Jedna z izoelektrónových zlúčenín k Y v prítomnosti stôp vody polymerizuje na polymér Z. 1,00 g Z bolo rozpustených vo vode a vzniknutý roztok sa pridal k nadbytku roztoku octanu bárnateho. Vyzrážalo sa 2,91 g zrazeniny. Určite vzorec Z a nakreslite jeho štruktúru.

Úloha 6. Zlúčeniny prechodných kovov

Nižšie sú uvedené postupy pre syntézu niektorých zlúčenín prechodného kovu X.

Roztok veľmi jemného prášku A (2 g) rozpusteného v 50 ml 28%-nom vodnom roztoku hydroxidu sodného sa pod rozpúšťadlom rozotrie v malej Erlenmeyerovej banke s 3,5 g jemne rozdrveného $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; banka je v ľadovom kúpeli. Rozotieranie pod rozpúšťadlom sa aplikuje približne 10 minút, kým sa nezíska svetlomodrá kryštalická suspenzia. Zmes sa následne pod vákuom preniesie na ľadom chladený sklenený filter a produkt sa dôkladne premyje roztokom 28% hydroxidu sodného pri 0°C . Výsledná mokrá zmes sa rýchlo rozotrie na keramickej doštičke a umiestni do exsíkátora pod vákuom (bez sušidla). ... Postup prípravy by mal byť navrhnutý tak, aby sa zabránilo kontaminácii kremičitanmi alebo hlinitanmi. ... Produkt B je vo forme dobre vykryštalizovaných svetlomodrých tyčiniek a stabilný pri 0°C a bez prístupu

H₂O a CO₂... Roztok produktu **B** vo vodnom roztoku 50% hydroxidu draselného zozelenie pri zahriatí alebo zriedení za súčasného vyzrážania **C**.

Soľ **D**, ktorá je hlavnou zložkou **B**, sa v čistej podobe pripraví podľa nasledujúceho postupu: «NaOH sa totálne dehydratuje zahriatím v striebornom tégliku pri 400°C a zmieša sa s **C** tak, že molárny pomer Na : **X** je 3 : 1. Zmes sa v striebornom tégliku zahreje na 800°C a počas 5 hodín sa ponechá v prúde kyslíka. Vytvorený produkt **D** sa rýchlo ochladí na izbovú teplotu. Soľ **D** je tmavozelená zlúčenina, stabilná voči CO₂.

Do roztoku pripraveného z 30 g KOH a 50 ml vody sa pridá 10 g **A** a zmes sa varí v otvorenej Erlenmeyerovej banke dokiaľ sa nezíska čistý zelený roztok. Doplní sa voda stratená odparením a banka sa uloží do ľadu (ľadového kúpeľa). Vyzrážané čierno-zelené kryštály s purpurovým leskom sa odsajú na filtri z Pyrexového skla, za podtlaku sa premyjú 1 M roztokom hydroxidu draselného, a nechajú sa vysušiť pod P₂O₅. Vzniknutú zlúčeninu **E** možno rekryštalizovať rozpustením v zriedenom KOH a odparením vo vákuu».

- Určte prvok **X** a molekulové vzorce **A-E** použitím nasledujúcich údajov: a) hmotnostný podiel sodíka v **B** je 18,1%; b) hmotnostný podiel prvku **X** v **A**, **B**, **C**, **D** a **E** je 34,8; 13,3; 63,2; 29,3 a 27,9%.
- Napíšte rovnice všetkých reakcií

Úloha 7. Jednoduchá rovnováha

Plynné látky A₂ a B₂ sa zmiešali v pomere látkových množstiev 2:1 v uzavretej nádobe pri teplote T₁. Po ustálení rovnováhy A₂(g) + B₂(g) = 2AB(g) bol počet heteronukleárných molekúl v plynnej fáze rovný celkovému počtu homonukleárných molekúl.

- Určte rovnovážnu konštantu K₁ pre uvedenú reakciu.
- Nájdite pomer počtu heteronukleárných molekúl k počtu homonukleárných molekúl po ustálení rovnováhy, ak boli látky zmiešané pri teplote T₁ v pomere 1:1.

Rovnovážna zmes získaná z počiatočnej zmesi A₂ : B₂ = 2 : 1 sa zohriala tak, že nová rovnovážna konštantka bola K₂ = K₁ / 2.

- Koľko látky B₂ (v percentách z počiatočného množstva) sa má pridať do nádoby, aby zostali zachované rovnaké rovnovážne množstvá látok A₂ a AB, aké boli pri teplote T₁?

Uvažujte výťažok reakcie $\eta = n_{\text{eq}}(\text{AB}) / n_{\text{max}}(\text{AB})$ ako funkciu počiatočného pomeru látkových množstiev $A_2 : B_2 = x : 1$ pri nejakej fixovanej teplote (n_{max} je maximálne množstvo vypočítané z reakčnej rovnice). Odpovedzte na nasledujúce otázky kvalitatívne bez presných výpočtov z rovnováh.

4. Pri akom x je výťažok extrémny (minimálny alebo maximálny)?
5. Aký je výťažok pri: a) $x \rightarrow \infty$; b) $x \rightarrow 0$?
6. Nakreslite graf závislosti $\eta(x)$.

Teraz uvažujte pomer $A_2 : B_2 = x : 1$ pri fixovanom celkovom tlaku.

7. Pri akom x je rovnovážne množstvo AB maximálne?

Úloha 8. Síran meďnatý a jeho hydráty

Britský umelec Roger Hiorns zaplnil celý byt presýteným roztokom síranu meďnatého. Po odstránení roztoku zostali na stenách, podlahe a strope modré kryštály.

1. Napíšte chemický vzorec týchto kryštálov.
2. Vlhkosť v byte má konštantnú nízku hodnotu. Použitím Clausisovej-Clapeyronovej rovnice vypočítajte teplotu, pri ktorej bude vlhkosť 35% (z hodnoty tlaku nasýtených pár vody pri tej istej teplote).

Síran meďnatý sa v laboratóriách často používa ako sušidlo, napríklad na získanie čistého etanolu.

3. Rektifikáciou vodného roztoku etanolu sa jeho koncentrácia nedá zvýšiť na viac ako 95.5 hm.%. Je to z dôvodu, že:

- a) tlaky pár vody a etanolu sú rovnaké
- b) molové zlomky etanolu v plynnej a kvapalnej fáze sú si rovné
- c) voda tvorí stabilný komplex s etanolom
- d) etanol absorbuje vodné pary zo vzduchu

Vyberte správnu odpoveď.



Pre ďalšiu dehydratáciu sa do etanolu pridáva bezvodý síran meďnatý. Po chvíli sa kvapalina dekantuje a pridá sa ďalšia porcia bezvodého síranu meďnatého. Toto sa opakuje 2-3 razy, kým síran meďnatý prestane modrieť. Potom sa etanol filtruje a destiluje.

4. Aký je minimálny zvyškový obsah vody (v hmotnostných percentách), ktoré sa dá dosiahnuť touto metódou pri izbovej teplote?

Dvaja chemici sa hádali o tom, pri akej teplote – vysokej či nízkej – sa má proces sušenia uskutočniť, aby bol zvyškový obsah vody čo najmenší.

5. Vypočítajte minimálny zvyškový obsah vody v etanole, ak sa sušil pri 0 °C a pri 40 °C.

Potrebné informácie. Tlak nasýtených pár vody nad zriedeným roztokom etanolu je daný rovnicou , kde p_{sat} je tlak nasýtených pár vody, x je molový zlomok vody v roztoku, γ je aktivný koeficient vody, ktorého hodnota iba mierne závisí od teploty a dá sa uvažovať rovná 2,45.

	$\Delta_f H_{298}^\circ / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$p_{\text{sat}} / \text{Pa at } 298\text{K}$
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2277.4	1047
$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1688.7	576
$\text{CuSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	-1084.4	107
CuSO_4	-770.4	
$\text{H}_2\text{O (l)}$	-285.83	3200
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-241.83	

Úloha 9. TOF a TON

TOF, frekvencia premeny (z angl. turnover frequency), a *TON*, číslo premeny (z angl. turnover number), sú dve dôležité charakteristiky katalyzátora. Podľa definícií IUPAC-u je *TOF* maximálny počet molekúl reagentu, ktoré dokáže katalyzátor premeniť na produkt na jednom aktívnom mieste za jednotku času. *TON* je počet molov (alebo molekúl) reagentu, ktoré dokáže jeden mol katalyzátora (alebo aktívnych miest) premeniť, kým sa stane neaktívnym. *TON* charakterizuje stabilitu (dobu života) katalyzátora, kým *TOF* je miera jeho maximálnej účinnosti. V definícii *TOF* je dôležité slovo “maximálnej”!



V ruštine znejú názvy *TOF* a *TON* ako mená dvoch klaunov.

- TON* je bezrozmerná veličina. Aký je rozmer *TOF*? Odvodte vzťah medzi *TON* a *TOF*.
- Nech katalytická reakcia $A + \text{Cat} \rightarrow B$ prebieha v uzavretom systéme. A a B sú plyny, Cat je pevný katalyzátor.
 - Závislosť množstva B vytvoreného na 1 cm^2 povrchu katalyzátora je na Obr. 1a. Na 1 cm^2 povrchu katalyzátora pripadá 10^{15} aktívnych miest katalyzátora. Určte *TOF*.

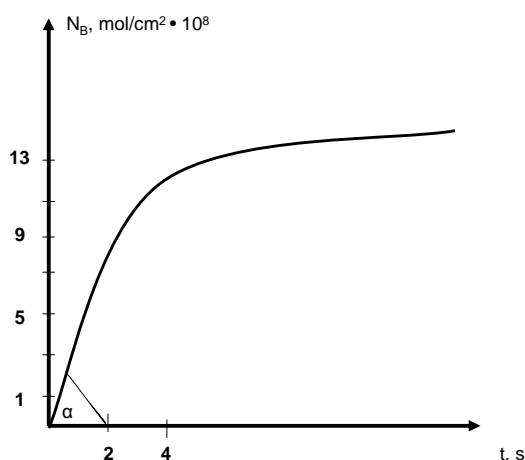
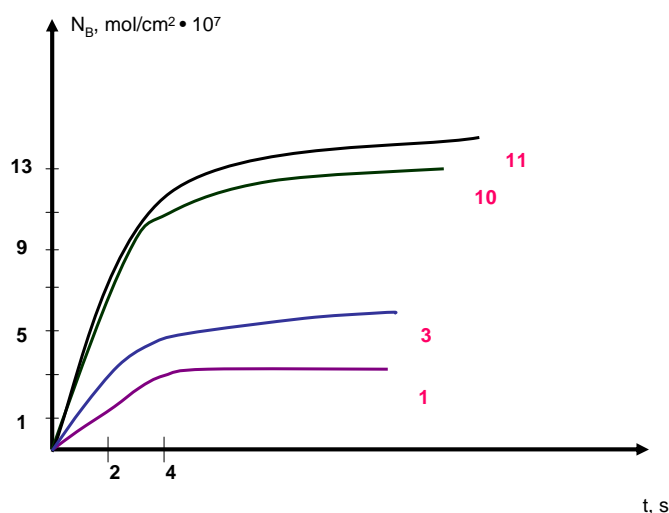


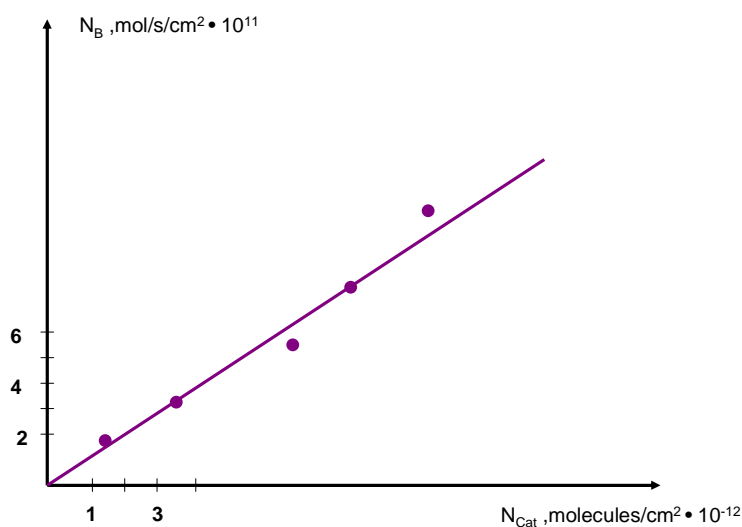
Figure Obrázok 1a. Množstvo produktu N_B ako funkcia času

b) Závislosť množstva B vytvoreného na 1 cm^2 povrchu katalyzátora od času je na Obr. 1b. Rôzne krivky zodpovedajú rôznym počiatočným tlakom reagentu A. Tieto tlaky (v ľubovoľných jednotkách) sú napísané červenými číslami. Na 1 cm^2 povrchu katalyzátora je 10^{15} aktívnych miest. Vypočítajte *TOF* katalyzátora. Tento katalyzátor pracuje 40 minút a potom sa stane neaktívnym. Určte *TON*.



Obrázok 1b. Množstvo produktu N_B ako funkcia času

3. a) *TOF* sa často používa na popis činnosti deponovaného katalyzátora. Deponovaný katalyzátor sa vyrába nanosením atómov kovového prvku na inertný povrch. Tieto atómy tvoria aktívne miesta katalyzátora. Závislosť rýchlosti katalyzovanej reakcie od množstva kovových atómov nanesených na 1 cm^2 povrchu (menej ako jedna monovrstva) je na Obr. 2a. Vypočítajte *TOF*.

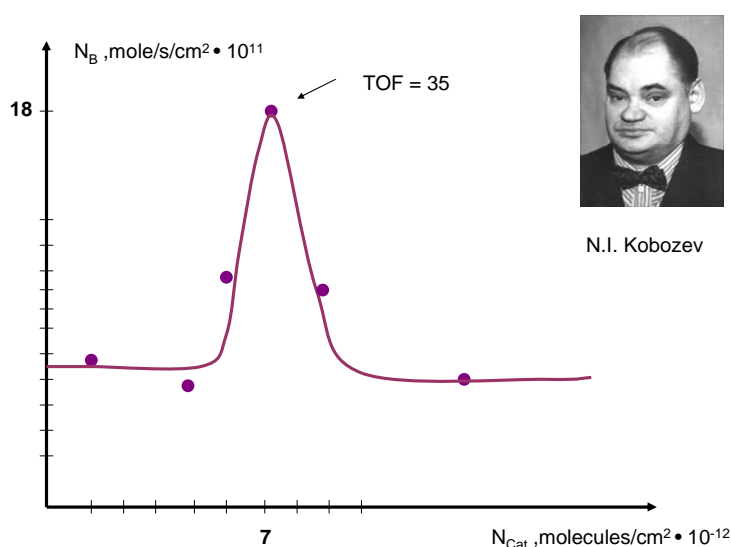


Obrázok 2a. Závislosť N_b od N_{Cat}

b) Ruský vedec, profesor Nikolay I. Kobozev, ukázal, že závislosť N_B od N_{Cat} môže byť oveľa zložitejšia. Zodpovedajúca krivka na Obr. 2b má maximum! Podľa Kobozevovej teórie (jej zjednodušenej verzie), je aktívnym miestom katalyzátora štruktúra skladajúca sa z n deponovaných atómov a nie jeden atóm. Maximálna rýchlosť katalyzovanej reakcie bola pozorovaná keď

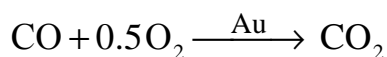
$$\frac{(\text{počet deponovaných atómov na povrchovú jednotku})}{(\text{počet katalytických miest na povrchovú jednotku})} = n$$

Z dát na Obr. 2b vypočítajte n , počet atómov tvoriacich aktívne miesto katalyzátora. TOF pre maximálnu rýchlosť reakcie je na Obr. 2b uvedená v SI jednotkách.



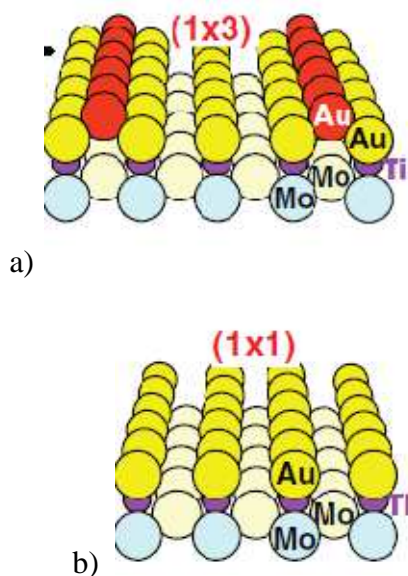
Obrázok 2b. Závislosť N_b od N_{Cat}

4. Atómy zlata deponované na povrchu Mo-TiO_x vykazujú výnimočnú katalytickú aktivitu pre oxidáciu CO



(M. S. Chen and D. W. Goodman, Science, v.306, p.254, 2004).

Maximálna rýchlosť reakcie r_1 {mol/cm²/s} bola pozorovaná pre dvojvrstvovú štruktúru atómov znázornenú na Obr. 3a. Červené a žlté guľôčky sú atómy zlata. Pre monovrstvovú štruktúru (Obr. 3b), bola reakcia štyrikrát pomalšia, $r_2 = \frac{1}{4} r_1$. Vypočítajte pomer TOF atómov Au vo vrchnej vrstve na Obr. 3a (všetky červené guľaté častice), k TOF monovrstvy na Obr. 3b (všetky žlté guľaté častice). V prípade monovrstvy je každý jeden atóm zlata aktívnym miestom katalyzátora. Rýchlosť katalyzovanej reakcie na každom zo žltých miest na Obr. 3a a Obr. 3b je rovnaká, ak je miesto prístupné reaktantom a rovná nule, ak je prístup k nemu blokovaný.

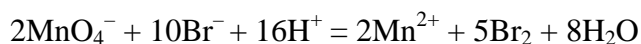


Obrázok 3. Štruktúra zlatého katalyzátora deponovaného na povrchu Mo-TiO₂
 a) Dvojvrstvová štruktúra; b) jednovrstvová štruktúra

Úloha 10. Kinetické hádanky

Navrhňte mechanizmy pre reakcie uvedené nižšie. Dokážte, že mechanizmy súhlasia s experimentálne pozorovanými rýchlostnými rovnicami. V prípade potreby použite správnu aproximáciu.

1. Oxidácia bromidového iónu manganistanom v kyslom prostredí



- a) pri nízkych koncentráciách Br^- a H^+

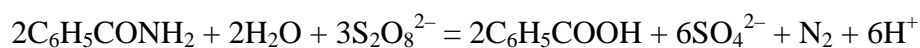
$$r = kc(\text{MnO}_4^-)c^2(\text{Br}^-)c^3(\text{H}^+)$$

- b) pri vysokých koncentráciách Br^- a H^+

$$r = kc(\text{MnO}_4^-)c(\text{Br}^-)c(\text{H}^+)$$

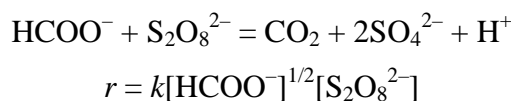
kde c je celková koncentrácia reaktantov. V oboch prípadoch $c(\text{MnO}_4^-) \ll c(\text{Br}^-), c(\text{H}^+)$.

2. Oxidácia benzamidu peroxodisíranom v prítomnosti iónov Ag^+ vo vodnom roztoku kyseliny octovej

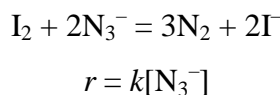


$$r = k[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

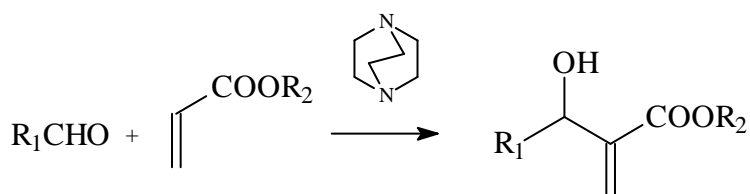
3. Oxidácia mravčanového iónu peroxidodisíranom vo vodnom roztoku



4. Oxidácia azidového iónu jódom v roztoku sulfidu uhličitého

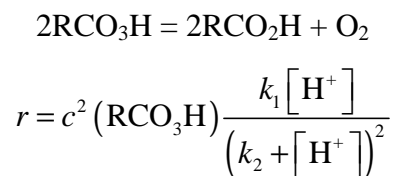


5. Kondenzácia aldehydov s akrylestermi v prítomnosti zásady – 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktánu (DABCO) v roztoku tetrahydrofuránu



$$r = k[\text{aldehyd}]^2[\text{ester}][\text{DABCO}]$$

6. Rozklad peroxokyselín vo vodnom roztoku



kde $c(\text{RCO}_3\text{H})$ je celková koncentrácia kyseliny. Zoberte do úvahy nasledovné: keď sa ako reaktant použije zmes normálnej $\text{RCO}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ a izotopicky značenej $\text{RCO}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}-\text{H}$ peroxokyseliny, hlavnými unikajúcimi produktmi sú kyslík $^{16}\text{O}_2$ a $^{18}\text{O}_2$.

Úloha 11. Čierna skrinka

Látka P sa syntetizuje z látok X a Y v reaktore s konštantným prietokom, ktorý má dva prívody pre roztoky reaktantov a jeden výstup pre výsledný roztok (všetko je v kvapalnej fáze). Operátor reaktora môže nastaviť toky reaktantov na ľubovoľné hodnoty. Vďaka intenzívnemu miešaniu je koncentrácia každej látky v celom reaktore konštantná. Namerané parametre reaktora v činnosti sú v tabuľke.

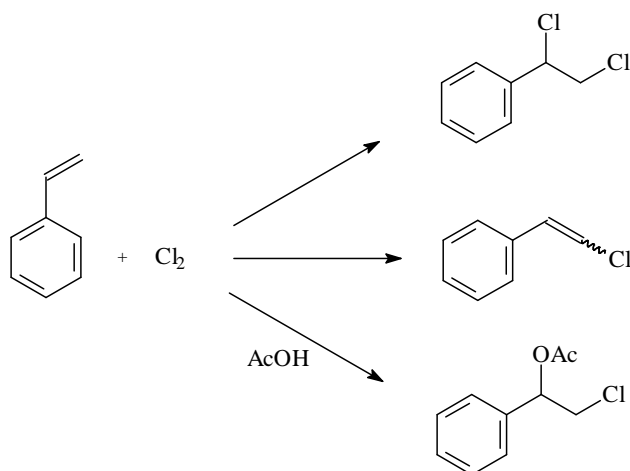
Číslo exp.	Vstupný tok roztokov reaktantu, m ³ /s		Koncentrácie reaktantov vo vstupnom toku, mol/m ³		Koncentrácie látok vo výstupnom toku, mol/m ³		
	X	Y	X	Y	X	Y	P
1	0.0100	0.0100	1600	2100	299	48.2	501
2	0.0200	0.0100	1600	2100	732	30.9	335
3	0.0100	0.0200	1600	2100	8.87	351	524
4	0.0200	0.0200	1600	2100	308	66.6	492

Použitím týchto hodôt získajte čo najviac informácií o systéme, napr. objem reaktora, rýchlostnú konštantu reakcie, poriadky reakcie, atď. Ak zistíte poriadky reakcie, navrhňte mechanizmus reakcie, ktorý je v zhode s určenou rýchlostnou rovnicou.

Pomôcka: pretože reakcia prebieha v kvapalnej fáze, celkový tok kvapaliny vystupujúcej z reaktora je rovnú súčtu tokov kvapalín vstupujúcich do reaktora.

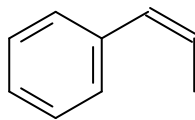
Úloha 12. Chlorácia styrénov

Adícia chlóru na styrény je často sprevádzaná tvorbou 2-chlórstyrénu. V niektorých rozpúšťadlách sa tiež pozoruje tvorba produktov s rozpúšťadlom. Napríklad chloráciou styrénu v kyseline ocotvej dostaneme aj 1-acetyl-2-chlólderiváty. Celkový proces možno znázorniť schémou:



Tvorba každého z produktov je popísaná rovnakou rýchlostnou rovnicou: poriadok reakcie vzhľadom na styrén aj chlór je 1.

Zastúpenie produktov počas chlorácie *cis*-1-fenylpropénu



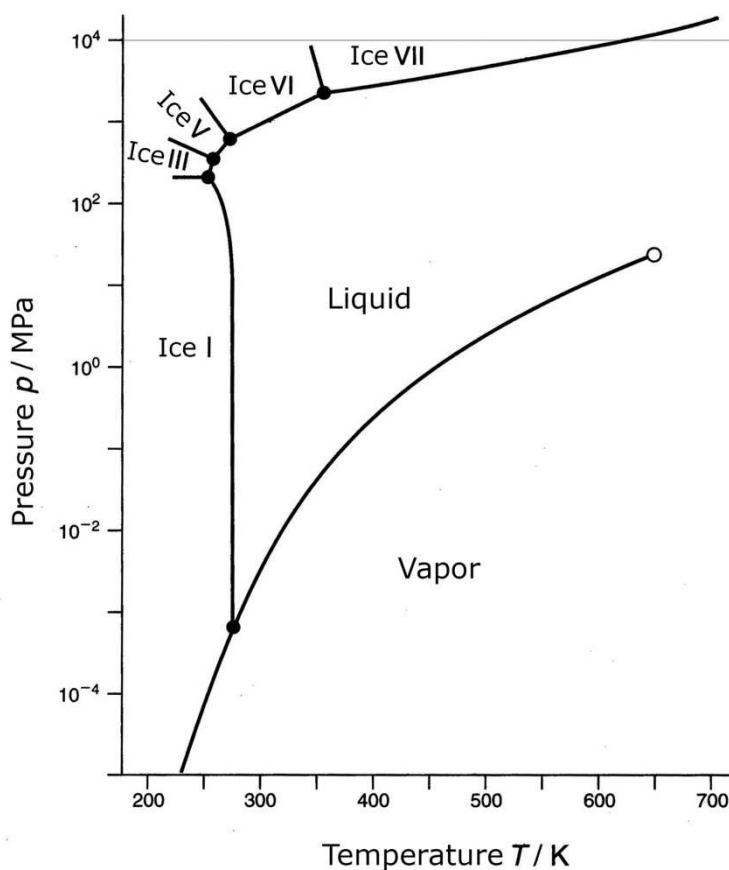
pri 25°C je v nasledujúcej tabuľke.

produkt	1,2-dichlór	1-acetoxy-2-chlór	2-chlórstyrén
mol %	61	30	9

1. Rýchlostná konštanta celkovej reakcie je $1.45 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pri 25°C. Aké sú rýchlostné konštanty tvorby 1,2-dichlór a 1-acetyl-2-chlór aduktov a 2-chlórstyrénu?
2. Produkty tejto reakcie sa dajú oddeliť chromatografiou. Ak sa použije achirálny sorbent, zistený počet rôznych produktov reakcie *cis*-1-fenylpropén + chlór je 6. Prečo? Aký je počet zistených produktov, ak je sorbent chirálny?

Úloha 13. Hustý a horúci ľad

Fázové diagramy tlak-teplota čistých látok opisujujú podmienky, pri ktorých existujú rôzne rovnovážne fázy. Fázový diagram vody je uvedený na obrázku (tlak je v logaritmickú škále).



Fázový diagram vody v semilogaritmickú škále

Použitím tohto diagramu a termodynamických rovníc popisujúcich fázové prechody odpovedzte na nasledujúce otázky.

1. Ako sa bod varu vody a body topenia obyčajného ľadu (ľad I) a ľadu V menia s teplotou? Vysvetlite kvalitatívne použitím Le Chatelierovho princípu.
2. Čo sa stane s vodnou parou, ak sa tlak postupne zvýši z 10 Pa na 10 GPa pri teplote: a) 250 K, b) 400 K, c) 700 K ?
3. Najnižšia možná teplota, pri ktorej stále existuje kvapalná voda v rovnováhe, je dosiahnutá v trojnóm bode medzi vodou, ľadom I a ľadom III. Tlak v tomto bode je 210 MPa. Určte teplotu.

4. Niekoľko foriem ľadu môže existovať v rovnováhe s kvapalnou vodou. Za predpokladu, že teplo tuhnutia je približne rovnaké pre všetky formy, rozhodnite, ktorý z ľadov má najvyššiu hustotu. Aká je teplota topenia tohto ľadu pri tlaku 10 GPa?
5. Najhustejší ľad má kubickú kryštalickú štruktúru s dvoma molekulami vody v základnej bunke. Dĺžka hrany základnej bunky je 0.335 nm. Vypočítajte hustotu tohto ľadu.
6. Určte entalpiu tuhnutia najhustejšieho ľadu.

Potrebné údaje:

hustota obyčajného ľadu a vody: 0.917 a 1.000 g/cm³;

entalpia tuhnutia obyčajného ľadu: +6010 J/mol;

trojný bod «voda – ľad VI – ľad VII»: tlak 2200 MPa, teplota 355 K.

Pomôcka. Predpokladajte, že hustoty kondenzovaných fáz a entalpie fázových prechodov sa nemenia s tlakom ani s teplotou.

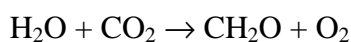
Úloha 14. Redoxné reakcie vo fotosyntéze

Redoxné reakcie sú srdcom fotosyntézy. Niektoré z nich prebiehajú spontánne, iné sú poháňané svetlom alebo konjugovanými chemickými reakciami. Tie prvé sa nazývajú exergonické ($\Delta G < 0$), tie druhé endergonické ($\Delta G > 0$).

Každá redoxná reakcia pozostáva z dvoch konjugovaných procesov (polreakcií) – z oxidácie a redukcie. Vo fotosyntéze prebiehajú polreakcie nielen na inom mieste, ale aj v inom čase. V živých organizmoch je toto zabezpečené rozdelením redoxných reakcií do viacerých krokov zahŕňajúcich rôzne bioorganické látky – enzýmy, kofaktory, atď.

Každá polreakcia je charakterizovaná štandardným redoxným potenciálom E° , čo je potenciál polreakcie, v ktorej sú koncentrácie všetkých látok v roztoku 1 M a tlaky všetkých plyných látok 1 bar. Hodnoty E° niektorých reakcií fotosyntézy sú uvedené v tabuľke. Biochemici zvyčajne používajú štandardný potenciál korigovaný na pH 7.0 a označujú ho $E^{\circ'}$.

Fotosyntéza v zelených rastlinách a riasach sa dá zhrnúť do celkovej reakcie (pozri Úlohu 2):



V tomto procese sa voda oxiduje na O_2 , a oxid uhličitý sa redukuje na sacharidy. Oxidácia vody prebieha pôsobením svetla a pozostáva z tzv. svetlej fázy, redukcia oxidu uhličitého je poháňaná exergonickými chemickými reakciami a zahŕňa iba tmavú fázu.

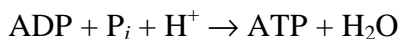
Polreakcia	Štandardný redoxný potenciál, E° (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	1.23
$S + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2S$	0.14
plastochinón + $2H^+ + 2e \rightarrow$ plastochinón· H_2	0.52
cytochróm f(Fe^{3+}) + $e \rightarrow$ cytochróm f(Fe^{2+})	0.365
$NADP^+ + H^+ + 2e \rightarrow NADP\cdot H$	-0.11
$P680^+ + e \rightarrow P680$	1.10
chlorofyl ⁺ + $e \rightarrow$ chlorofyl	0.78

1. Vypočítajte štandardný biochemický redoxný potenciál pre všetky polreakcie uvedené v tabuľke.
2. Použitím odpovedí z Úlohy 2 určte E° and $E^{\circ'}$ pre polreakciu redukcie CO_2 na CH_2O .

Niektoré baktérie premieňajú CO_2 na organickú hmotu ale netvorí molekulu kyslíka. V týchto organizmoch sa namiesto vody oxidujú iné látky, napr. H_2S alebo H_2 .

3. Napíšte celkovú chemickú rovnicu fotosyntézy v zelených sírnych baktériách, ktoré oxidujú sulfán na elementárnu síru. Rozdeľte túto rovnicu na oxidáciu a redukciu. Vypočítajte štandardnú Gibbsovu energiu celkovej reakcie pri 298 K. Za predpokladu, že reakcia je poháňaná iba svetlom určte minimálny počet fotónov (840 nm) potrebných na oxidáciu jednej molekuly sulfánu.

Svetelné reakcie v zelených rastlinách vedú k oxidácii vody, redukcii $NADP^+$ na $NADP\cdot H$ a tvorbe adenosíntrifosfátu (ATP) z adenosíndifosfátu (ADP) a iónu HPO_4^{2-} (označovaného ako P_i). Posledný uvedený proces je popísaný rovnicou:



4. Napíšte celkovú reakciu svetlej fázy fotosyntézy v zelených rastlinách.

Počas svetlej fázy sa svetelná energia mení na chemickú energiu uloženú v ATP a NADH·H a spotrebovávanú v reakciách tmavej fázy, ktoré sú silno exergonické.

5. Vypočítajte Gibbsovu energiu celkovej reakcie popisujúcej svetlé fázy fotosyntézy ak viete, že štandardná biochemická Gibbsova energia pre tvorbu ATP je +30.5 kJ/mol.

Redoxné vlastnosti molekúl sa môžu významne zmeniť po excitácii elektrónu. Excitovaný stav môže byť silnejšie oxidovadlo alebo silnejšie redukovadlo ako základnú stav.

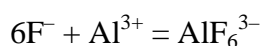
6. Vysvetlite tento jav kvalitatívne uvažovaním excitačného procesu ako elektrónového prechodu medzi HOMO a LUMO.

Vo všetkých známych fotosyntetizujúcich organizmoch sú excitované stavy silné redukovadlá.

7. Odvodte rovnicu popisujúcu vzťah medzi redoxným potenciálom excitovaného stavu, redoxným potenciálom základného stavu a excitačnej energie $E_{\text{ex}} = h\nu$. Použitím tejto rovnice vypočítajte štandardný redoxný potenciál pre procesy: $\text{P680}^+ + e \rightarrow \text{P680}^*$ ($\lambda_{\text{ex}} = 680 \text{ nm}$) and $\text{Chlorofyl}^+ + e \rightarrow \text{Chlorofyl}^*$ ($\lambda_{\text{ex}} = 680 \text{ nm}$), kde hviezdička označuje excitovaný stav.

Úloha 15. Komplexotvorné reakcie v stanovení anorganických iónov

Pri titračných stanoveniach rôznych anorganických iónov sa často využívajú reakcie tvorby komplexu. Napríklad, fluoridové anióny tvoria stabilný komplex s hliníkom Al(III):



Vo vode komplex vytvára neutrálny roztok. Tento proces sa môže použiť na priamu titráciu fluoridov a nepriame stanovenie iných zložiek.

V prvom pokuse sa vzorka obsahujúca fluoridy zneutralizovala na metylčerveň, pridal sa tuhý NaCl do nasýtenia roztoku, a roztok sa zahrial na 70–80°C. Vzorka sa titrovala 0.15 M AlCl_3 kým sa žltá farba indikátora nezmenila na ružovú.

1. Aký dej sa udial v koncovom bode titrácie?
2. Prečo zahriatie zvýšilo ostrosť koncového bodu?
3. Prečo sa do roztoku pridával chlorid sodný?

V druhom experimente sa vápnik stanovil nasledovným spôsobom. Ku vzorke sa pridal nadbytok NaCl spolu s 0,500 g NaF a výsledný roztok sa stitroval 0,1000 M roztokom AlCl_3 na indikátor metylčerven. Spotreba v koncovom bode titrácie bola 10,25 ml titrantu.

4. Aká operácia (absolútne nevyhnutná na správne stanovenie!) chýba v popísanom postupe? Porovnajta s prvým experimentom popísaným vyššie.
5. Napíšte reakcie prebiehajúce počas tohto stanovenia.
6. Vypočítajte množstvo vápnika vo vzorke.

Analogické princípy sa využívajú pri stanovení kyseliny kremičitej. K zneutralizovanému koloidnému roztoku vzorky sa pridalo 0,5 g KF a následne sa pridal presný nadbytok HCl (10,00 ml 0,0994 M roztoku). Výsledná zmes sa stitrovala štandardným roztokom zásady na fenylčerveň (spotrebovalo sa 5,50 ml 0,1000 M NaOH).

7. Na akej/akých chemickej(-ých) reakcii(-ách) je založené stanovenie? Kyselinu kremičitú píšta ako $\text{Si}(\text{OH})_4$.
8. Aký indikátor by sa mal použiť pri neutralizácii vzorky kyseliny kremičitej pred titráciou? pK_a hodnoty indikátorov: metylčerveň, 5,1; fenylčerveň, 8,0; tymolftaleín, 9,9.
9. Vypočítajte množstvo kyseliny kremičitej v stanovovanom roztoku.

Úloha 16. Malapradova reakcia

Oxidácia 1-(3,4,5-trimetylfenyl)bután-2,3-diolu v nadbytku jodistanu sodného vedie k vzniku 3,4,5-trimetylfenylacetaldehydu a acetaldehydu. Iné α -dióny a α -dioly sa oxidujú podobne (Malapradova reakcia). Ale karboxylové, esterové a aldehydové skupiny sa za týchto podmienok neoxidujú.

1. Napíšte štruktúru organických produktov reakciou jodistanu s glycerolom a bután-1,2-diolom (zmes **A**).
2. Vzorka zmesi **A** ($m_A = 1,64$ g) reagovala s nadbytkom jodistanu a vzniknuté aldehydové skupiny sa titrovali manganistanom draselným v kyslom prostredí, pričom bolo potrebné $n_{Mn} = 0.14$ mol ekvivalentov $KMnO_4$ ($1/5 KMnO_4$). Napíšte reakciu manganistanu v kyslom prostredí s produktmi oxidácie zmesi **A** jodistanom. Určte molárne zloženie zmesi **A**.
3. Vzorka látky **B** obsahujúca aminoskupinu ($m_B = 105,0$ mg) sa rozpustila vo vode, okyslila a bol pridaný nadbytok $NaIO_4$. Po prebehnutí reakcie vzorka obsahovala $1,0 \cdot 10^{-3}$ mólov karboxylovej skupiny (ako časť karboxylovej skupiny) a $1,0 \cdot 10^{-3}$ mólov amoniových iónov, na titráciu manganistanom sa spotrebovalo $6,0 \cdot 10^{-3}$ mólových ekvivalentov MnO_4^- . Určte možné štruktúry látky **B**, ktorá nie je ani éter ani ester. Navrhnite schému oxidácie látky **B** jodistanom s použitím jednej z vami navrhnutých štruktúr ako príkladom.

Úloha 17. Analýza chrómovej zelene

Pigment chrómová zeleň sa získa zmiešaním chrómanu olovnateho a hexakyanidoželezitanu železnateho. Titračná metóda analýzy chrómovej zelene zahŕňa nasledujúce kroky: presný návažok vzorky pigmentu sa za zahrievania upraví roztokom uhličitanu sodného a následne prefiltruje.

1. Napíšte reakcie, ku ktorým dochádza počas úpravy chrómovej zelene uhličitanom. Čo ostáva na filtri?

Chróman sa stanoví jodometricky. K okyslenému roztoku sa pridá nadbytok KI a uvoľnený jód sa titruje štandardizovaným roztokom $Na_2S_2O_3$ v prítomnosti škrobu.

2. Napíšte reakcie, ku ktorým dochádza pri stanovení chrómanu touto metódou. Prečo sa neodporúča titrovať dichróman tiosíranom priamo?

Roztok $Na_2S_2O_3$ by sa mal pre použitím ako titrant oštandardizovať. Štandardizácia sa robí na štandardný roztok $K_2Cr_2O_7$ rovnakým spôsobom, ako je uvedené vyššie pre stanovenie chrómanu. Keď kyslosť roztoku značne prekročí 0,4 M, reakcia medzi dichrómanom a jódом spôsobí oxidáciu jódu atmosférickým kyslíkom

3. Navrhnete schému pre takto vyvolaný proces. Ako by to ovplyvnilo výsledky stanovenia tiosíranu?

Jedna alikvotná časť odfiltrovanej vzorky roztoku chrómovej zelene (10,00 ml z celkového objemu 50,0 ml) sa použila na jodometrické stanovenie chrómanu podľa postupu opísaného vyššie (spotrebovalo sa 5,01 ml 0,0485 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

4. Vypočítajte množstvo chrómanu olovnatého vo vzorke (mg PbCrO_4).

Po pridaní kyseliny môže dôjsť k reakcii chrómu(VI) s $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

5. Odhadnite, či táto vedľajšia reakcia môže spôsobiť nejakú analytickú chybu.

Ďalšia alikvotná časť odfiltrovaného roztoku (5,00 ml z celkového objemu 50,0 ml) sa zmiešala s 10,00 ml 0,0300 M roztoku $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, okyslila sa s H_2SO_4 , tak aby $[\text{H}^+] \cong 1 \text{ M}$ a titrovala sa 0,00500 M KMnO_4 (spotreba bola 2,85 ml).

6. K akej reakcii došlo po okyslení vzorky? Napíšte reakciu titrácie s manganistanom.

7. Vypočítajte množstvo Prúskej modrej vo vzorke (mg $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).

Úloha 18. Chémia fenolu

Fenol je významnou priemyselnou komoditou pre syntézu rôznych materiálov a zlúčenín s užitočnými vlastnosťami. Jeho ročná produkcia dosahuje niekoľko miliónov ton. Klasická priemyselná výroba fenolu je dvojstupňový proces vyvinutý sovietskym chemikom R. Udrisom v r. 1942. Najprv sa stlačená zmes benzénu **A** a propénu **B** zahrieva v prítomnosti kyseliny ako katalyzátora. Interakcia ekvimolárnych množstiev **A** a **B** vedie k zlúčenine **C**, ktorá sa potom oxiduje vzduchom. Následné okyslenie vedie k dvom produktom: fenolu a zlúčenine **D**, ktorá má tiež široké využitie v priemysle.

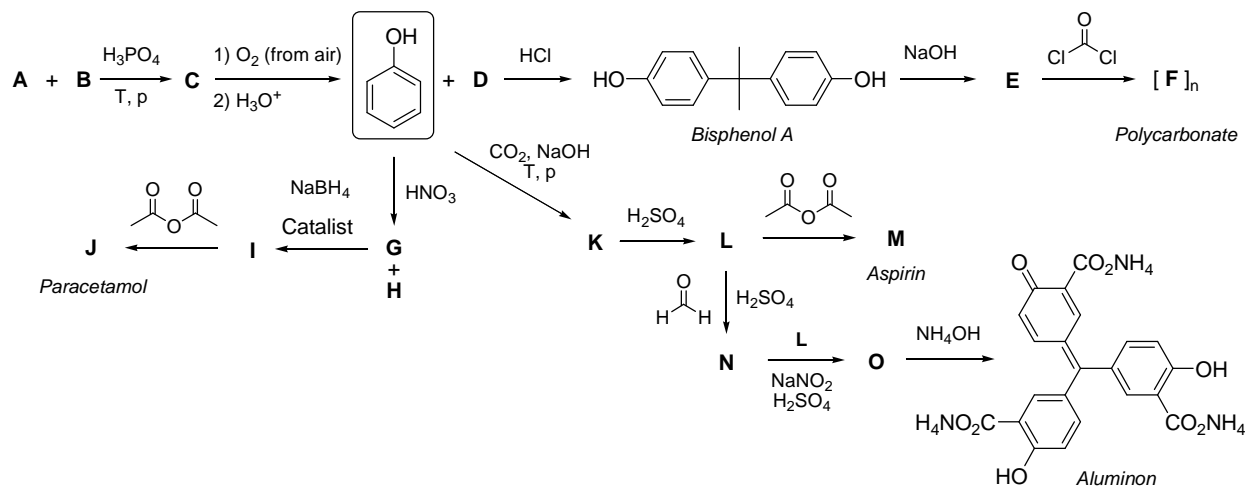
Nasledujúce príklady ilustrujú veľký potenciál fenolu pre syntézu polymérov, liečiv a farbív.

Reakcia fenolu so zlúčeninou **D** v prítomnosti kyseliny vedie k *bisfenolu A*, ktorý bol prvýkrát pripravený ruským chemikom A. Dianinom v r. 1891. Pôsobenie NaOH na *bisfenol A* vedie k zlúčenine **E**, ktorá reaguje s fosgénom za vzniku *polykarbonátu* s monomérom jednotkou **F**.

Pôsobenie zriedenej kyseliny dusičnej na fenol dáva izoméne zlúčeniny **G** a **H**, ktoré sa dajú oddeliť destiláciou s vodnou parou. Molekula zlúčeniny **G** má dve roviny symetrie (jednu v rovine molekuly a druhú kolmú na ňu), zatiaľ čo rovina molekuly je jediným prvkom symetrie molekuly zlúčeniny **H**. *Paracetamol* **J** sa dá pripraviť dvojestupňovým procesom, vychádzajúc zo zlúčeniny **G**.

Acylpyrín (*aspirín*) **M** sa dá pripraviť z fenolu v troch stupňoch. Najprv sa na fenol pôsobí NaOH a CO₂ za zahrievania a vysokého tlaku. Táto reakcia dáva zlúčeninu **K**, ktorá má len jeden prvok symetrie (rovinu molekuly). Na prípravu zlúčeniny **L** okyslením zlúčeniny **K** sú potrebné dva ekvivalenty kyseliny. Následná acetylácia **L** vedie k *acylpyrínu* **M**.

Okrem toho je zlúčenina **L** prekursorom farbiva *aluminón*, používaného na kvantitatívne stanovenie hliníka niektorých ďalších kovov. Reakcia dvoch ekvivalentov zlúčeniny **L** s formaldehydom v kyslom prostredí poskytuje zlúčeninu **N**. Pridaním ešte jedného ekvivalentu zlúčeniny **L** k **N** v prítomnosti NaNO₂ a kyseliny sírovej vzniká zlúčenina **O**. *Aluminón* sa zo zlúčeniny **O** pripraví pôsobením amoniaku.

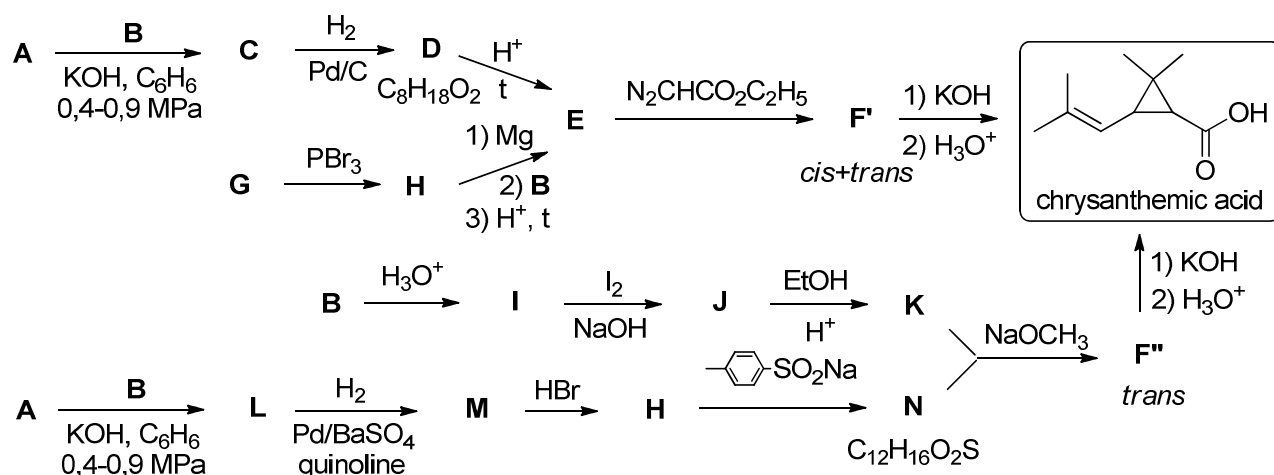


1. Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **A-E** a **G-O**.
2. Nakreslite štruktúru monomérskej jednotky **F**.

Úloha 19. Kyselina chryzantémová

Insekticídy sú látky, ktoré nás chránia pre hmyzom, a to jeho hubením, odpudzovaním alebo iným zmiernovaním škôd, ktoré spôsobujú. Použitie insekticídov bolo jedným z hlavných faktorov, ktorý umožnil zvýšenie poľnohospodárskej produkcie v 20. storočí. Insekticídy sa tiež používajú v medicíne, priemysle a domácnostiach. Rastliny produkujú prírodné insekticídy, napríklad nikotín a estery kyseliny chryzantémovej. Kyselina chryzantémová je na rozdiel od nikotínu netoxická pre ľudí a iné cicavce.

Doteraz bolo opísaných viacero metód syntézy kyseliny chryzantémovej. Dve z nich sú uvedené v nasledovnej schéme (prvý stupeň pre obe metódy tvorí reakcia, ktorý objavil v r. 1905 ruský chemik A. Favorskij).

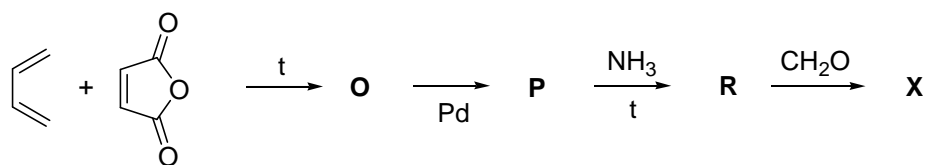


1. Nakreslite štruktúrne vzorce všetkých zlúčenín v tejto schéme, pričom **A** je plyný uhl'ovodík ľahší ako vzduch, **G** je prírodný alkohol, **F'** je zmes izomérov, kým **F''** je len v *trans*-forme.

Metódy uvedené v tejto schéme poskytujú kyselinu chryzantémovú ako zmes stereoizomérov, zatiaľčo prírodná kyselina chryzantémová má konfiguráciu (1*R*,3*R*).

2. Nakreslite štruktúrny vzorec prírodnej kyseliny chryzantémovej.

Tetrametrín je účinnou látkou mnohých insekticídov pre domácnosť. Patrí medzi pyretroidy prvej generácie, ktorá sa získajú esterifikáciou kyseliny chryzantémovej **X**. Syntéza tohto alkoholu je znázornená v tejto schéme:



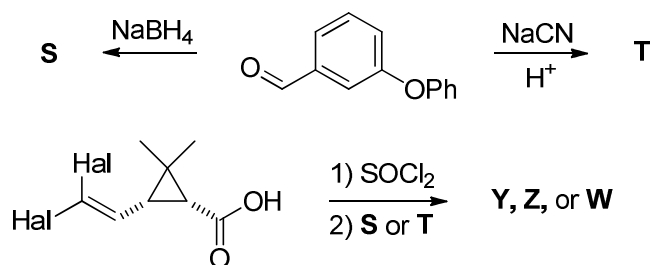
3. Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **O-R** a **X**, pričom premena zlúčeniny **O** na **P** je izomerizácia, ktorá prebieha so zachovaním konfigurácie na uhlíkovom skelete a vedie k najstabilnejšiemu izoméru.

Syntéza tetrametrínu sa zavŕši reakciou **X** s kyselinou chryzantémovou alebo s niektorým z jej derivátov.

4. Ktorý z týchto derivátov karboxylových kyselín ľahko reaguje s alkoholmi za vzniku esterov?

a) anhydrid, b) metylester, c) amid, d) hydrazid.

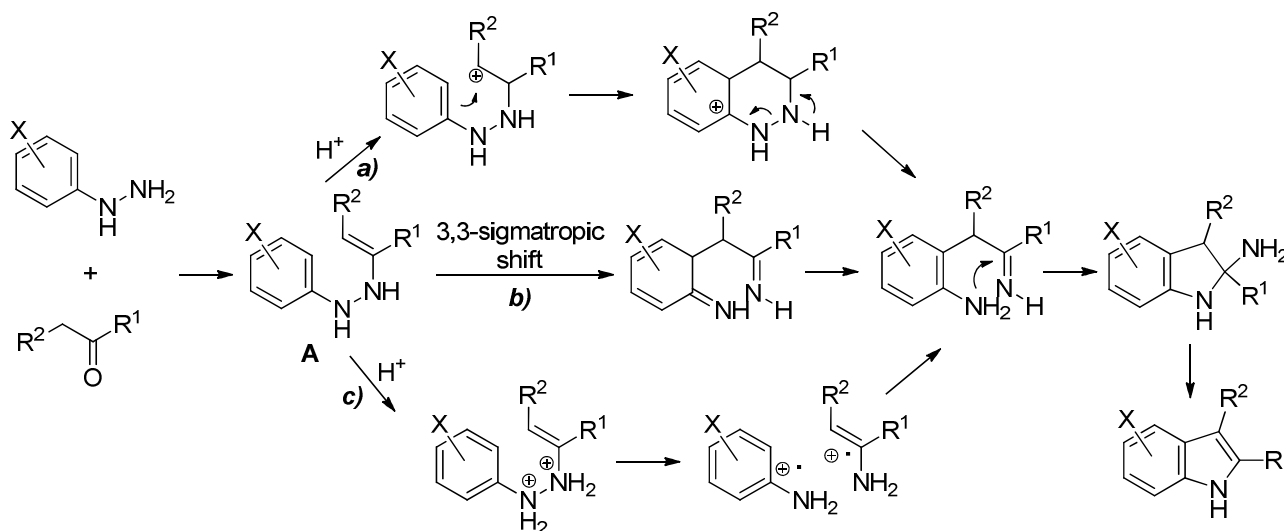
Prvá generácia pyretroidov je fotochemicky nestabilná, čo iniciovalo vývoj nových typov pyretroidov (druhej a tretej generácie). Osobitne zámena fragmentu $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ chryzantémovej kyseliny za fragment $\text{CH}=\text{CHal}_2$ vedie k zvýšenej fotostabilite pyretroidov. Tri zlúčeniny (*cis*-permetrín **Y**, cypermetrín **Z** a deltametrín **W**) sa pripravili z kyseliny *cis*-2,2-(dihalogénvinyl)-3,3-dimetylcyklopropán-1-karboxylovej a 3-fenoxybenzaldehydu podľa tejto schémy:



5. Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **S**, **T**, **W**, **Y** a **Z**, pričom obsah halogénu v zlúčeninách **W**, **Y** a **Z** je 31,6, 18,1 a 17,0 %.

Úloha 20. Heterocykly

Nadšenie chemikov pre pyrol a jeho benzanulovaný derivát – indol, trvajúce už vyše 150 rokov, viedlo k vývoju širokého spektra jeho transformácií a bioaktivity. Klasická metóda syntézy rôznych derivátov indolu je Fischerova syntéza, ktorá vychádza z arylhydrazínov a ketónov. Dlho sa diskutoval mechanizmus tejto reakcie, pričom sa zvažovali tri alternatívne mechanizmy.



1. Napíšte mechanizmus tvorby énhydrazínu **A**.

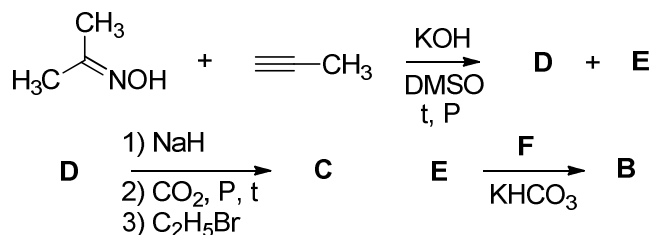
Ruský chemik I. Grandberg v 70. rokoch študoval reakciu N,N -diarylhydrazínov $Ar^1Ar^2NNH_2$ s ketónmi a zistil, že vzniká zmes dvoch indolov v pomere *cca* 1:1. Tento výsledok nezávisí od charakteru substituentov (donorný alebo akceptorný) na arylových skupinách. Tieto experimenty jednoznačne potvrdili mechanizmus Fischerovej syntézy indolov.

2. Vyznačte, ktorý mechanizmus (**a**, **b** alebo **c**) potvrdil I. Grandberg.

Paalova-Knorrrova reakcia amínov s 1,4-diketónmi je klasickou metódou syntézy pyrolového kruhu. Niektoré amíny vytvárajú pyrolový kruh aj v reakcii s 1,3-diketónmi. Etylster glycínu (kyseliny aminooctovej) poskytuje pyrolový derivát **B** v kyslo katalyzovanej reakcii s hexán-2,5-diónom a pyrolový derivát **C** v bázičky katalyzovanej reakcii s pentán-2,4-diónom.

3. Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **B** a **C**.

Ruský chemik B. Trofimov a kol. vyvinuli metódu syntézy pyrolu z oxímov a alkínov. Napríklad oxím acetónu a propín sa zahrievajú s KOH v DMSO za vzniku pyrolu **D** a **E**.

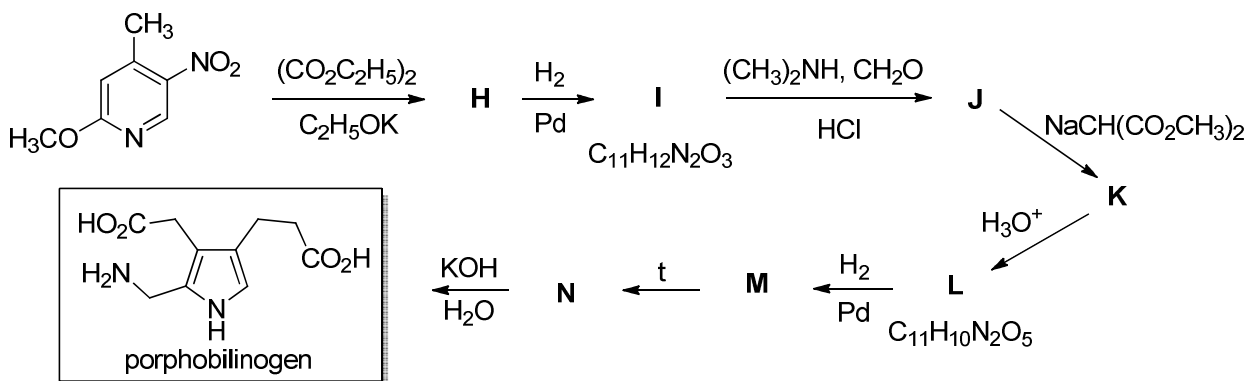


4. Napíšte štruktúrne vzorce zlúčenín **D-F**, pričom obsah uhlíka v zlúčenine **F** je 28,7 %.

Ak sa použijú alkyíny s elektrónoakceptornými substituentami, reakcia sa môže uskutočniť za miernejších podmienok. Napríklad benzaldoxím reaguje s etyl-propinoátom v prítomnosti 4-(dimetylamino)pyridínu v toluéne za ožarovania mikrovlnným žiarením za vzniku jediného produktu **G**.

5. Nakreslite štruktúrny vzorec zlúčeniny **G**.

Pyrolový kruh je súčasťou štruktúry mnohých prírodných bioaktívnych zlúčenín, vrátane porfobilinogénu – intermediátu v biosyntéze hemu a chlorofylu. Porfobilinogén bol pripravený v laboratóriu podľa tejto schémy:

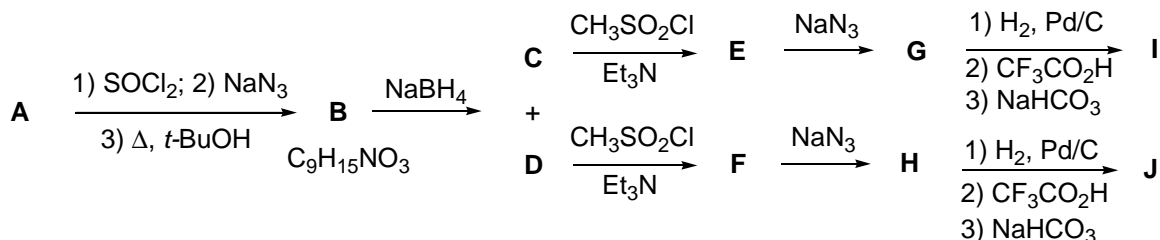


6. Vyriešte túto schému a nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **H-N**.

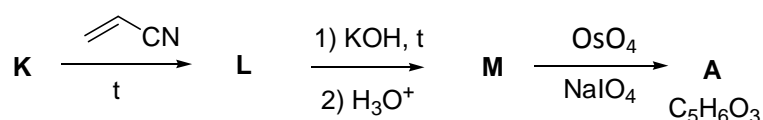
Úloha 21. Cyklobutány

Emil Fischer v roku 1894 navrhol koncept „zámky a kľúča“ pre interakciu medzi liečivom a biomolekulovým receptorom. Táto interakcia je efektívna, iba ak príslušná zlúčenina má komplementárnu geometriu, ktorá presne pasuje do biomolekulového receptora. Potenciálne liečivo musí mať podľa tohto modelu konformáciu, v ktorej sú jednotlivé funkčné skupiny

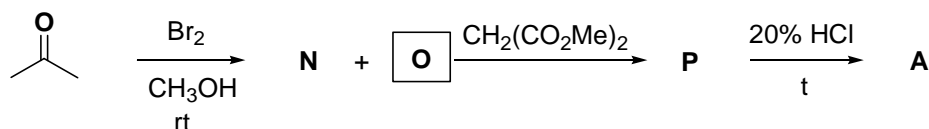
presne priestorovo usporiadané. Spôsob, ako zosilniť túto interakciu, spočíva v obmedzení konformačnej mobility zlúčenín. Ukrajinskí chemici nedávno publikovali syntézu konformačne rigidných diamínov **I** a **J** podľa tejto schémy:



Východisková zlúčenina **A** bola prvý krát pripravená v roku J.D. Robertsom a F.F. Caseriom (autori klasickej učebnice organickej chémie) podľa tejto schémy:

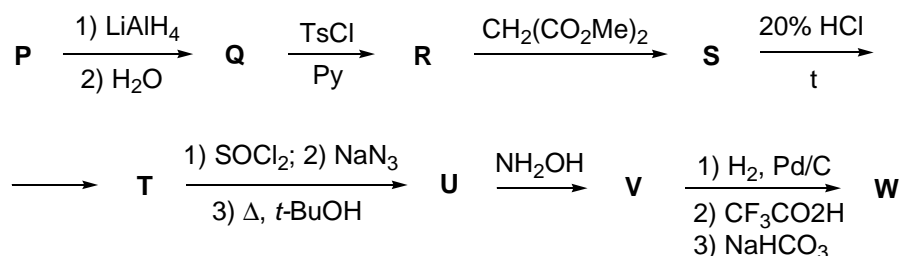


Ďalšia metóda syntézy zlúčeniny **A** je uvedená v nasledujúcej schéme:



- Vyriešte tieto schémy. Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **A-P**, keď viete, že:
 - C** a **D** sú izoméry; **J** má dve roviny symetrie;
 - uhl'ovodík **K** má len jeden typ atómov vodíka; $\omega_{\text{H}} = 10,0 \%$;
 - N** a **O** sú izoméry; $\omega_{\text{H}} = 3,8 \%$; $\omega_{\text{C}} = 22,9 \%$.

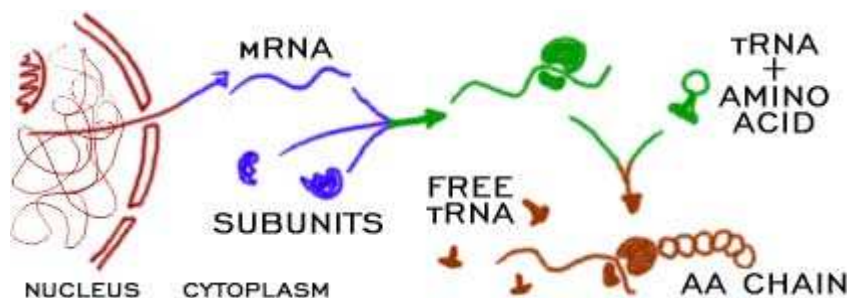
Zaujímavá zlúčenina **W** sa dá pripraviť, vychádzajúc zo zlúčeniny **P**:



- Nakreslite štruktúrne vzorce zlúčenín **Q-W**.
- Dá sa zlúčenina **W** rozštiepiť na enantioméry?

Úloha 22. Úvod do translácie

Biosyntéza bielkovín, tiež známa ako translácia, prebieha na ribozómoch, ktoré sú mnohozložkové supramolekulové komplexy zložené z ribozomálnej RNA a bielkovín. Prvá fáza translácie (označovaná ako iniciácia) zahŕňa spojenie veľkých a malých ribozomálnych podjednotiek s mediátorovou RNA (mRNA), ako je to ukázané na obr.1.



Obr.1. Všeobecná schéma bielkovinovej translácie v živých bunkách

http://www.biology4kids.com/files/cell_ribos.html

1. Každá aminokyselina je kódovaná kodónom, sekvenciou troch nukletidových zvyškov v mRNA. Aký bude celkový počet kodónov, ak berieme do úvahy prítomnosť len štyroch hlavných nukleotidov v reťazci mRNA? Kódujú všetky tieto kodóny aminokyseliny?
2. Je možné odvodiť unikátnu (jedinečnú) sekvenciu ribonukleotidov pre bielkovinu so známou aminokyselinovou sekvenciou?

Aminokyseliny sú dodávané k funkčným ribozómom prostredníctvom špecifických malých RNA (označovaných aj ako transferové RNA, tRNA). Každý tRNA zodpovedá jediný kodón.

3. Koľko rôznych tRNA môže dodávať jednotlivú aminokyselinu k ribozómu? Uvažujte o leucíne a metioníne.

Aby bola aminokyselina dodaná k ribozómu, musí byť kovalentne viazaná k svojej tRNA. Táto reakcia si vyžaduje energiu poskytovanú z hydrolýzy ATP, a je katalyzovaná aminoacyl-tRNA syntetázou (aaRS) - enzýmom, ktorý je špecifický pre každú jednotlivú aminokyselinu. Bočný reťazec naviazanej aminokyseliny sa nezúčastňuje kovalentnej väzby s tRNA.

4. Napíšte rovnicu(-e) reakcie(-í), katalyzovanej aaRS, počas procesu naviazania aminokyseliny na tRNA. Označte, ktoré skupiny tRNA a aminokyseliny sa zúčastňujú na tvorbe väzby.
5. Použitím tabuľky genetického kódu napíšte aminokyselinovú sekvenciu pre oligopeptidy
 - a) kódované nižšie uvedenou mRNA
 - b) kódované nižšie uvedenou mRNA, s prvým a posledným C nahradeným s U
 - c) kódované nižšie uvedenou mRNA, s prvým G nahradeným s C
 - d) kódované nižšie uvedenou mRNA, s predposledným G nahradeným s U

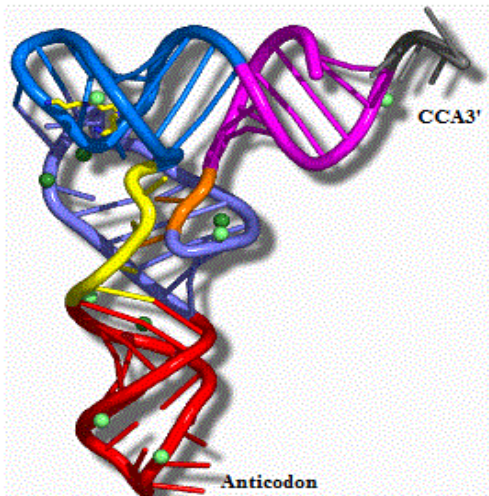
5'AUGGAUCACGCCAUCAAUGUUGUCGGUUGGAGUGUGGAUACGUUGGAUGAUGG AACUGAAGCU3'.

6. Napíšte nukleotidovú sekvenciu mRNA, ktorá kóduje peptid Met-Asp-Val-Asn-His-Pro-Glu-Tyr-Gly-Lys. Použite A, U, G, a C pre jednoznačné pozície, **N1/N2** ak hociktorý z dvoch nukleotidov je možný v danej pozícii, a **N** ak hociktorý zo štyroch nukleotidov je prípustný pre danú pozíciu (**N1** a **N2** môže byť hociktorý z A, U, G, a C).
7. Molekulová hmotnosť bielkoviny z *E. coli* je okolo 51 kDa. Určte dĺžku mRNA (v nm, zaokrúhlenú na celé číslo), ktorá ju kóduje. Priemerná molekulová hmotnosť jednej aminokyseliny je 110 g/mol, a priemerná dĺžka ribonukleotidového zvyšku je 0,34 nm. Za aký čas nasyntetizuje bunka túto bielkovinu, ak ribozóm je schopný prečítať 20 ribonukleotidov za sekundu?

Skupina výskumníkov študuje syntézu bielkoviny v bezbunkovom systéme (*in vitro*). Do systému boli pridané všetky požadované zložky (ribozómy, tRNA, ATP, GTP, soli, aminokyseliny, aaRS, translačné faktory, atď.). Ako mRNA bol použitý polyribonukleotid pozostávajúci len z A a C v pomere 1:5 (nukleotidové zvyšky sú v mRNA usporiadané náhodne).

8. Určte aminokyselinové zloženie syntetizovanej bielkoviny. Aké budú pomery medzi množstvami jednotlivých aminokyselinových zvyškov v bielkovine?

Na obr. 2 je znázornená 3D štruktúra tRNA. V nej sú dve kľúčové oblasti: CCA3'-koniec, ktorý sa viaže na aminokyselinu, a antikodón, ktorý presne zodpovedá kodónu v mRNA.



Obr.2. 3D štruktúra tRNA

9. Do syntetického systému popísaného v bode 8. bola vnesená mutantná tRNA^{Tyr} s antikodónom špecifickým pre Ser kodón (namiesto Tyr kodónu). Aká by bola potom výsledná bielkovina?

Biochemik, špecialista v chémii bielkovín, popisuje molekulárnemu genetikovi svoj objav novej zmutovanej bielkoviny, v ktorej je Glu nahradený His. Molekulárny genetik bol veľmi prekvapený, a poradil biochemikovi, aby svoje výsledky ešte raz dôsledne preveril.

10. Prečo genetik vyjadril o vyššie uvedenej mutácii pochybnosť? Aká mutácia by bola pravdepodobnejšia?

Úloha 23. Zaujímavá translácia.

Vyhľadávaj problémy, ak je ti to po vôli,
no neprenášaj ich na ďalších.
Joseph Rudyard Kipling

Lineárny oligopeptid **X** je zložený z dvoch kanonických aminokyselín **A** a **B**. Obvyklá iónová forma **X**, vo vodnom roztoku, pri pH 4,7 pozostáva z 25 atómov.

1. Určte počet aminokyselinových zvyškov v **X**. Použite informáciu z Wikipédie

http://en.wikipedia.org/wiki/Proteinogenic_amino_acid, alebo

http://en.wikipedia.org/wiki/Amino_acid

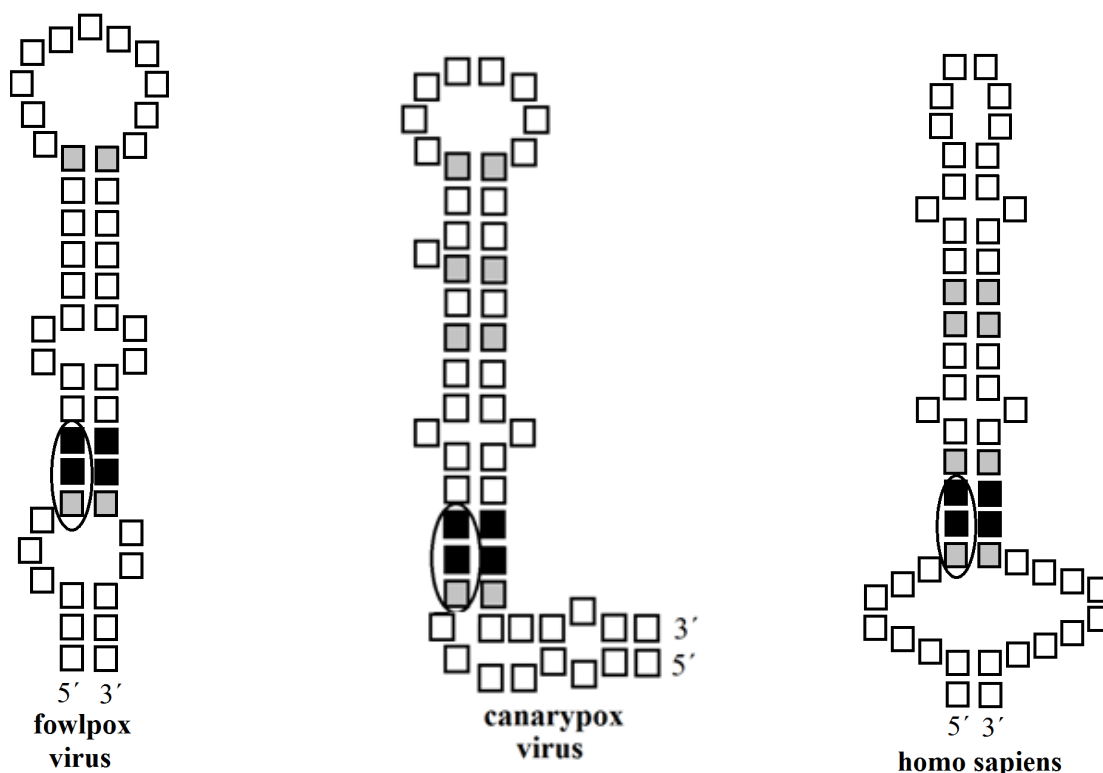
(pomôcka: dajte pozor na hodnoty pK_a bočných reťazcov aminokyselín).

2. Koľko jednotlivých peptidov je v súlade hore uvedenou informáciou?

Spaľovanie 1,000 g **X** v nadbytku kyslíka, po ktorom nasleduje absorpcia produktov reakcie do roztoku s prebytkom hydroxidu vápenatého, vedie k tvorbe 3,273 g zrazeniny. Pri kvantitatívnom prenose odfiltrovanej zrazeniny do 10% roztoku kyseliny chlorovodíkovej sa uvoľní 0,496 litra plynu (pri štandardnej teplote a tlaku).

3. Nakreslite stereochemickú štruktúru **X** pomocou výsledkov získaných vhodnými výpočtami. Špecifikujte absolútnu konfiguráciu (**R** alebo **S**) chirálnych centier **X**.
4. Vysvetlite prečo **A**, na rozdiel od **B**, nebola nájdená v živých bunkách ako voľná aminokyselina.

Pridanie aminokyseliny **A** k rastúcemu polypeptidovému reťazcu v priebehu translácie, je možné len v prípade prítomnosti určitého motívu (**Elementu X**) v sekundárnej štruktúre mediátorovej RNA (mRNA). Element **X** je vlásenka s dvomi slučkami, obsahujúca približne 60 nukleotidov. Tri takéto motívy určujúce syntézu fragmentov glutatiónperoxidázy v rôznych organizmoch, sú schematicky znázornené nižšie [zľava doprava: *Poxviridae* hostiteľská bunka infikovaná s vírusom slepačích kiahní (fowl pox), *Poxviridae* hostiteľská bunka infikovaná s canarypox vírusom a ľudská bunka].



Každý štvorček na obrázku predstavuje nukleotid s kanonickou dusíkatou bázou: adenínom (A), guanínom (G), uracilom (U), alebo cytozínom (C). Vodíkové väzby sú tvorené podľa princípu komplementarity (Chargaffove pravidlo) medzi bázami v štvorčekoch oproti sebe. Jediné výnimky sú:

- Nukleotidy v šedých štvorčekoch: páry sú tvorené alebo dvomi pyrimidínmi, alebo sa tvoria neobvyklé páry A-C, alebo G-U.
- Nukleotidy v čiernych štvorčekoch: Páry sú tvorené dvomi purínmi.
- Nukleotidy lokalizované v strede hornej slučky a nukleotidy lokalizované blízko seba v dôsledku tvorby vlásenky.

Triplet (kodón) mRNA identický vo všetkých troch sekvenciách je zakrúžkovaný.

V tabuľke sú uvedené fragmenty sekvencií mRNA, patriace rôznym organizmom v ľubovoľnom poradí. Tieto sekvencie obsahujú **Elementy X** zobrazené na vyššie uvedenom obrázku.

№	Nukleotidové sekvencie (5'→3')
1	...GCUGC ^X AAUGAAGAAAUGACUAUAAAUAGAUGGGUCAUGCCUGACA CGCAAAG...
2	..AGGCACUCAUGACGGCCUGCCUGCAAACCUGCUGGUGGGGCAGACCCGA AAAUCCCAC...
3	...GACGAGAUAAUGAAGAAAUGGUCCUAAACAGAUGGGUCGUUCCUGA CACCCCGG...

5. Použitím jednopísmenových symbolov pre nukleotidy, vyplňte na obrázku štvorčeky vo všetkých troch štruktúrach, a porovnajte štruktúry na obrázku s fragmentmi mRNA v tabuľke. (Všimnite si, že sekvencie uvedené v tabuľke sú dlhšie ako fragmenty zodpovedajúce Elementu X.)
6. Nakreslite neobvyklý báзовý pár guanín – uracil, ktorý sa našiel vo vlásenkovej štruktúre, a zobrazte vodíkové väzby.
7. Aká je úloha zakrúžkovaných kodónov v prípade poxovírusov (ale nie ľudí!)? Berte do úvahy, že nasledujúci triplet určuje vstup ďalšej aminokyseliny do rastúceho polypeptidového reťazca. Vyberte len jednu odpoveď.

Č.	Odpoveď
1	Interaguje s tRNA pre aminokyselinu A
2	Určuje ukončenie biosyntézy vírusového polypeptidu na ribozóme
3	Vytvára „oporu“ spodnej slučky a tak má výhradne štruktúrnu úlohu.
4	Nie je schopná interagovať s aminoacyl-t-RNA. Ribozóm ju ignoruje a pokračuje pridávaním aminokyseliny z ďalšieho kodónu.
5	Je to bežný kodón bez špecifických vlastností.

Pre RNA- obsahujúce vírusy sú charakteristické časté mutácie, ktoré umožňujú lepšiu adaptáciu na životné prostredie.

8. Pre každú vírusovú sekvenciu navrhnite mutáciu (jednonukleotidovú substitúciu), ktorá by pravdepodobne nemala ovplyvniť ani transláciu, ani funkciu glutatiónperoxidázy. Použite tabuľku kodónov http://en.wikipedia.org/wiki/Genetic_code.

Úloha 24. Neobvyklé aminokyseliny: pátranie po nových vlastnostiach

Ak to chcete mať spravené, urobte si to sami
Mr. Zorz, "Fifth Element"

Pátranie po prírodných zlúčeninách s protinádorovými vlastnosťami je jedno z rýchlo sa rozvíjajúcich odvetví modernej vedy. Nižšie sú uvedené výsledky nedávneho výskumu.

X je potenciálny protinádorový liek. Na štúdium mechanizmu jeho tvorby z rôznych prekursorov, sa laboratórnym potkanom orálne podávala zmes troch látok **A**, **B**, a **C** syntetizovaných v laboratóriu, v množstvách 63,5 (**A**), 58,5 (**B**) a 39,6 (**C**) μg na kg telesnej hmotnosti. **A** a **B** sú stabilné α -aminokyseliny, ktoré sa nachádzajú v prírode. Zvyšok z jednej z týchto zlúčenín sa vyskytuje v bielkovinách. Informácie o **A**, **B**, a **C** sú zhrnuté v nižšie uvedenej tabuľke:

Látka	Obsah, hmotnostné %			Počet prvkov tvoriacich zlúčeninu	Počet chirálnych atómov
	C	H	O		
A	31,09	5,74	16,57	5	1
B	26,67	5,04	17,77	5	1
C	9,24	3,10	Prítomné v C	4	0

Je tiež známe, že:

- **A**, **B** a **C** majú molekulovú hmotnosť nižšiu ako 250 g/mol.
- **A**, **B** a **C** obsahujú C, H, N a O (nie nevyhnutne všetky tieto prvky) vo zvyčajných (prírodných) pomeroch izotopov. Počet atómov dusíka sa riadi nasledovnou nerovnosťou:

$$N_{\text{dusík}}(\text{B}) \geq N_{\text{dusík}}(\text{A}).$$

1. Berúc do úvahy všetky možnosti počtu atómov dusíka v **A** a **B**, určte ich prvkové zloženie.
2. Ak ste nezískali odpoveď v bode 1., využite ďalšiu pomôcku: **A** a **B** obsahujú rovnaký počet atómov dusíka.
3. Nakreslite všetky možné štruktúry **B** (bez stereochemických detailov).
4. Ak sú poskytnuté údaje postačujúce, naznačte absolútnu konfiguráciu (R alebo S) pri stereocentrách štruktúr z bodu 3.

Počas pokusu, boli v určitých časových intervaloch zbierané vzorky vydychovaného vzduchu z testovaných zvierat. Boli zistené nasledujúce látky (okrem iných metabolitov):

Zistené plynné zlúčeniny	Hustota vzťahovaná na H ₂	Prekurzorové zlúčeniny
A1	53	A
B1	53,5	B
C1	56	C

5. Nakreslite štruktúry **A1** a **B1**, ak je známe, že **A1** okrem atómov vodíka neobsahuje identické atómy a neobsahuje π -väzby.

Tvorba **C1** z **C** prebieha v dvoch enzymatických stupňoch: redukciou **C** vzniká intermediát **X** a nasleduje transformácia **X** na **C1**.

6. Určte štruktúru **C**, **C1** a protinádorového metabolitu **X**, ak je známe, že **C** neobsahuje väzby C-O.

Tvorba **A1** a **B1** z **A** a **B** prebieha v dvoch stupňoch, pričom druhý stupeň je katalyzovaný tým istým enzýmom ako premeny **X** na **C1**,

7. Určte štruktúru **A** a **B**.
8. Vyjadrite sa k výberu množstva **A**, **B**, a **C** v zmesi podávanej potkanom.

Jednu z aminokyselín spomenutých vyššie môžeme nájsť v bielkovinách. Je tiež známe, že táto aminokyselina nemá vlastnú transferovú RNA (tRNA).

9. Rozhodnite, ktorá z aminokyselín (**A** alebo **B**) sa môže nachádzať v bielkovinách. Z nižšie uvedených možností vyberte jednu, ktorá vysvetľuje jej objavenie sa v bielkovinách.

Č.	Možnosti
1	A , pretože sa vytvára v dôsledku jednostupňovej post-translačnej modifikácie kanonickej aminokyseliny
2	A , pretože je štruktúrne podobná kanonickej aminokyseline, ktorá niekedy vedie k falošnej inzercii počas translácie.
3	A , pretože sa môže zúčastňovať proteosyntézy na ribozómoch bez toho, aby sa vytvárala aminoacyl-tRNA.
4	B , pretože je štruktúrne podobná kanonickej aminokyseline, ktorá niekedy vedie k falošnému včleneniu počas translácie.
5	B , pretože sa môže zúčastňovať proteosyntézy na ribozómoch bez toho, aby sa vytvárala aminoacyl-tRNA.

Úloha 25. Špecifické vlastnosti metabolizmu baktérie *Clostridium*.

Predstavivosť je dôležitejšia ako vedomosti

Albert Einstein

Ako bolo v r. 1993 prvýkrát ukázané, acidogénna (produkujúca kyselinu) baktéria *Clostridium* je schopná za určitých podmienok fermentovať glukózu podľa uvedenej rovnice:



kde k , l , m , n , sú celé čísla.

A a **B** sú nerozvetvené nasýtené karboxylové kyseliny, **C** a **D** sú plyny neobsahujúce väzby C-H.

Získaná zmes **C** a **D** má relatívnu hustotu vzťahnutú k $\text{H}_2 = 10,55$.

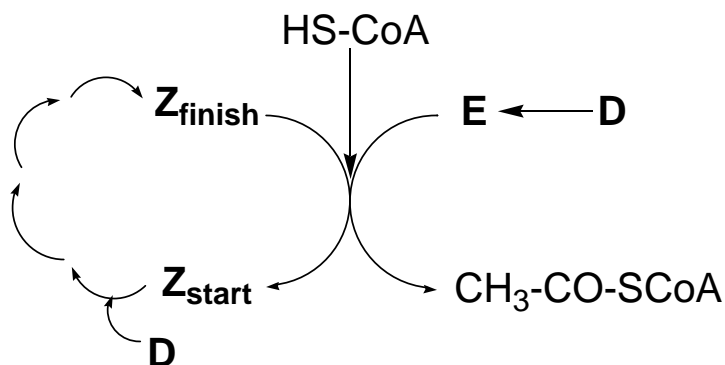
1. Nakreslite štruktúrne vzorce **C** a **D**.
2. Nájdite matematický dôkaz, že **A** a **B** sú monokarboxylové kyseliny.
3. Pre reakciu (1) vyberte vhodný pomer $l:m$, z nižšie uvedených možností:

Možnosť	$l:m$ pomer
a.	1:1
b.	1:2
c.	1:3
d.	1:4
e.	1:5
f.	Iný pomer

Všimnite si, že produkty fermentácie majú menej uhlíkových atómov, ako pôvodné zlúčeniny.

4. Nakreslite všetky možné varianty **A** a **B**.

Clostridium je schopná využiť **D** v rámci neobvyklej syntézy acetyl-CoA (koenzým A). Tento syntetický proces je spojený s cyklickým metabolizmom vitamínového derivátu **Z** podľa nasledovnej schémy:



Z_{start} a Z_{koniec} obsahujú rovnaký počet atómov dusíka. Molárne zlomky (χ) dusíka a vodíka sú uvedené nižšie:

Zlúčenina	χ (H),%	χ (N),%
$Z_{\text{začiatok}}$	43,103	12,069
Z_{koniec}	41,818	12,727

5. Určte celkový počet atómov v Z_{start} a Z_{koniec} , ak je známe že v oboch zlúčeninách ich je menej ako 100.

Už v r. 1952, bolo ukázané, že kultivácia *Clostridium thermoaceticum* za anaeróbných podmienok, iba v prítomnosti nerádioaktívneho D izotopológu (zlúčenín D1 a D2) umožňuje tvorbu izotopológov acetylkoenzýmu A s rovnakým hmotnostným zlomkom dusíka (12,08%). Navyše sa v experimente nezistili žiadne stopy neznačeného acetyl-CoA ($M= 809,6$ g/mol).

6. Určte vzorce **D1**, **D2** a **E**, ak sa všetky koeficienty v rovnici reakcie tvorby acetyl-CoA rovnajú 1.

Štúdium transkriptómu *Clostridium* odhalilo krátku (~100 nukleotidov) kódujúcu sekvenciu zloženú len z guanínu (G) a cytozínu (C), ktoré sú prítomné v ekvimolárnom množstve a náhodne rozmiestnené.

7. Aký je pomer medzi aminokyselinovými zvyškami v oligopeptide, ktorý je kódovaný touto sekvenciou? Vyberte si jeden správny variant:

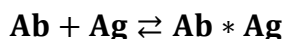
Variant	Pomer	Variant	Pomer
1	1:1:2	4	1:1:4:2
2	1:1:3	5	1:2:2:2:1
3	1:1:1:1	6	Údaje nepostačujú na výber jedného variantu

Jedna z bielkovín, ktorú *Clostridium* syntetizuje, pozostáva z 238 aminokyselinových zvyškov. Pozície 230 až 234 (od N-konca) boli identifikované ako Trp-His-Met-Glu-Tyr. Mutácia, ktorá ovplyvňuje len jeden nukleotid, sa nachádza v časti génu, ktorý kóduje uvedený peptidový fragment. V dôsledku mutácie sa dĺžka biosyntetizovanej bielkoviny zmenší na 234 aminokyselín, zatiaľ čo sekvencia v polohe 230 -234 sa zmení na Trp-Thr-Tyr-Gly-Val.

8. Napíšte jedinú možnú pôvodnú (pred mutáciou) sekvenciu mRNA, ktorá kóduje uvedený peptidový fragment.

Úloha 26. Analýza tvorby adutku (komplexu)

Protilátky **Ab** sú bielkoviny schopné selektívne sa viazať s konkrétnymi druhmi antigénu **Ag** (zvyčajne bielkovina alebo polysacharid) za vzniku tzv. imunitného komplexu **Ab*Ag**. Asociačná konštanta K_b tohto procesu je veľmi veľká (okolo 10^9), ale viazanie je reverzibilné.



Napriek zdanlivej komplexnosti biologických objektov, funkčné vlastnosti **Ag** a **Ab** sa môžu vo všeobecnej reakcii vzniku **Ab*Ag** komplexu jednoducho analyzovať ako ligand a komplexačné činidlo. Okrem toho, rovnaký prístup možno použiť pre analýzu špecifického viazania bielkovín s ďalšími ligandami (inhibítory enzýmov, lipidy, ióny kovov, atď.)

1. Vyjadrite K_b ako funkciu rovnovážnych koncentrácií $[\text{Ab}]$, $[\text{Ag}]$, $[\text{Ab*Ag}]$ (zoberte do úvahy tvorbu komplexu **Ab*Ag** v pomere 1:1).

Parameter \bar{n} vyjadruje priemerný počet molekúl **Ag** naviazaných na jednu molekulu **Ab**. V prípade len jedného väzbového miesta v **Ab**, $0 \leq \bar{n} \leq 1$.

2. Vyjadrite \bar{n} ako funkciu K_b a rovnovážnej koncentrácie neviazaného ligandu $[\text{Ag}]$ pre najjednoduchší prípad jedného väzbového miesta v molekule **Ab**. Predpokladajte, že K_b sa počas procesu viazania nemení. Schematicky nakreslite závislosť \bar{n} od $[\text{Ag}]$ ("titračnú" krivku **Ab** s **Ag**).

Pre jednoduchšiu a spoľahlivejšiu analýzu možno titračnú krivku linearizovať v špeciálnych súradniciach.

3. a) Načrtnite Experimentálne údaje A (pozri tabuľu nižšie) ako závislosť $[\mathbf{Ab*Ag}]/[\mathbf{Ag}]$ od $[\mathbf{Ab*Ag}]$.
- b) Vyjadrite $[\mathbf{Ab*Ag}]/[\mathbf{Ag}]$ ako funkciu $[\mathbf{Ab*Ag}]$.
- c) Jeden z bodov údajov v Experimentálnych údajoch A sa stanovil nesprávne. Zakrúžkujte túto odľahlú hodnotu v grafe.
- d) Navrhните spôsob stanovenia K_b z analýzy grafu.
- e) V tom isto grafe schematicky nakreslite krivku viazania sa ADP s ďalším ligandom, ak je jeho hodnota K_b 10 krát vyššia (v porovnaní s tvorbou komplexu $\mathbf{ADP*Mg}^{2+}$).

Experimentálne údaje A

ADP proteín sa viaže s \mathbf{Mg}^{2+} dokomplexu v pomere 1:1 (jedno väzbové miesto, jeden \mathbf{Mg}^{2+} na miesto). K_b nezávisí od \bar{n} . Celková koncentrácia ADP sa udržiava na konštantnej hodnote 80 μM .

Celková koncentrácia \mathbf{Mg}^{2+} , μM	Koncentrácia viazaného \mathbf{Mg}^{2+} , μM
20.0	11.6
50.0	26.0
100	42.7
150	52.8
200	59.0
300	61.1
400	69.5

Niektoré protilátky môžu viazať len jednu molekulu antigénu, zatiaľ čo iné môžu viazať dve (alebo aj viac) molekúl antigénu. Maximálny počet molekúl \mathbf{Ag} , ktorý sa môže naviazať na jednu \mathbf{Ab} sa označuje ako \mathbf{Ab} valencia.

4. a) Odvoďte výraz pre použitie stanovenia \mathbf{Ab} valencie z analýzy grafu v súradniciach $[\mathbf{Ab*Ag}]/[\mathbf{Ag}]$ od $[\mathbf{Ab*Ag}]$.
- b) Načrtnite Experimentálne údaje B pomocou vyššie uvedených súradníc. Stanovte valenciu enzýmu.

Experimentálne údaje B

Inhibítor **I** sa viaže na enzým, viazanie na iné väzbové miesta je nezávislé, a K_b je rovnaká. Celková koncentrácia enzýmu sa udržiava na $11 \mu\text{M}$.

I celková koncentrácia, μM	Koncentrácia voľného (neviazaného) I , μM
5.2	2.3
10.4	4.95
15.6	7.95
20.8	11.3
31.2	18.9
41.6	27.4
62.4	45.8

Vzorka **Ab** často obsahuje prímеси iných bielkovín neschopných sa viazať na **Ag**. Z toho vyplýva, že “známa” celková koncentrácia **Ab** zahŕňa aj funkčne aktívne protilátky aj nereaktívne bielkoviny.

5. a) Navrhните spôsob stanovenia aktuálnej koncentrácie **Ab** z analýzy údajov v súradniciach $[\text{Ab} \cdot \text{Ag}]/[\text{Ag}]$ od $[\text{Ab} \cdot \text{Ag}]$.

b) Obsahuje vzorka ADP nejaké nereaktívne prímеси? (Experimentálne údaje A)?

c) Prečo je nemožné jednoznačne rozhodnúť o prítomnosti nereaktívnych prímесí vo vzorke enzýmu (Experimentálne údaje B)? Aké užitočné (na stanovenie koncentrácie prímесí) údaje chýbajú?

Úloha 27. Anorganické polyméry: polyfosforečnany a polykremičitany

Je len zopár prvkov, ktoré sú schopné vytvárať jednoduché zlúčeniny z molekúl s dlhými reťazcami.

1. Uved'te príklady 3 prvkov, atómy ktorých môžu vytvárať jednoduché zlúčeniny s lineárnymi (alebo skoro lineárnymi) reťazcovými molekulami (dlhšie než 10 atómov).

Takéto jednoduché zlúčeniny s dlhými reťazcami nie sú ale bežné. Avšak mnoho prvkov môže vytvárať heteroatómové molekuly s dlhými reťazcami. Ako príklad možno uviesť vysokopolymérne anorganické polyfosforečnany. Tieto lineárne polyméry sa skladajú z ortofosforečnanových zvyškov. Jedným zo spôsobov takejto tvorby polymérov je kondenzačná reakcia (ortofosforečnan = PO_4^{3-}).

2. Napíšte kondenzačnú reakciu vzniku difosforečnanu z ortofosforečnanu ako prekurzora.

3. Kondenzačné reakcie sú vo všeobecnosti vratné reakcie. Napíšte rovnovážnu konštantu kondenzačnej reakcie medzi fosforečnanovými oligomérmi za predpokladu, že polyfosforečnanové častice v rôznych polymerizačných stupňoch (vrátane monomérov) sú kineticky nerozlíšiteľné. Predpokladajte, že na každý (poly)fosforečnanový ión prítomný v roztoku je naviazaný len jeden protón (tj. možno ho zapísať ako $\text{P}_i\text{O}_{3i}\text{OH}^{(i+1)-}$).

4. Z postupov syntézy polyfosforečnanových kyselín s dlhými reťazcami uvedených nižšie vyberte najviac a najmenej energeticky výhodný postup. Vezmite do úvahy, že väzba P–O je makroergická (napríklad, ΔG° hydrolýzy adenzíntrifosfátu na adenzín difosfát a anorganický fosforečnan je približne -31 kJ/mol).

- i) Kondenzácia H_3PO_4 v 1 M vodnom roztoku pri izbovej teplote.
- ii) Kondenzácia H_3PO_4 v koncentrovanom roztoku pri izbovej teplote.
- iii) Kondenzácia H_3PO_4 s dichlórfosforečnou kyselinou HPO_2Cl_2 pri zvýšenej teplote.

V mnohých prípadoch je rovnovážna konštantka reakcie príliš malá na to, aby sa získal vysokomolekulový produkt. Ďalšie kondenzačné reakcie sú príliš rýchle, čo komplikuje ich kontrolu. Aby sa prekonali tieto prekážky, vyvinuli sa *in situ* postupy na prípravu kondenzujúcich častíc z nim zodpovedajúcich prekurzorov.

5. Nakreslite štruktúrne vzorce izomérnych zlúčenín $C_2Cl_3H_5Si$, ak žiadna z nich neobsahuje väzbu Si–H. Napíšte schému kondenzácie týchto zlúčenín (v prítomnosti vody) poskytujúcu molekulu s dlhým reťazcom. Ktoré atómy tvoria hlavný reťazec v produkte?
6. Ktoré z izomérnych zlúčenín $C_2Cl_3H_5Si$ z úlohy 5 poskytujú len lineárny produkt? Nakreslite štruktúru konečného produktu kondenzácie, za predpokladu, že všetky reakcie sú úplne ukončené. Aké funkčné skupiny možno ešte nájsť v produkte, kvôli neukončenej hydratácii alebo neukončeným kondenzačným reakciám?
7. Napíšte reakčnú schému znázorňujúcu objavenie sa vetvenia v hlavnom reťazci počas kondenzácie ďalšej izomérskej zlúčeniny $C_2Cl_3H_5Si$ z príkladu 5 (ktorú ste nepoužili v príklade 6).