SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník, školský rok 2021/22

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY

chemická olympiáda

ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Domáce kolo

Michal Juríček, Rastislav Šípoš

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády sú úlohy z anorganickej a analytickej chémie venované chémii prvkov mangánu, medi a chrómu. Podobne ako minulý rok je téma zladená s úlohami z Biochémie, ale tentokrát len tak „zľahka“. Zatiaľ čo v biochémii sa budete venovať biochemickým aspektom týchto prvkov, my sa popasujeme s ich oxidačno-redukčnou chémiou a stanoveniami. Pre úspešné vyriešenie úloh bude potrebná znalosť základných fyzikálnych vlastností týchto prvkov, ich reaktivity, vlastností, ako aj reaktivity a vlastností ich anorganických zlúčenín, a ich identifikácia. Taktiež je potrebná znalosť klasických laboratórnych výpočtov (výpočet návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, využitie reaktantu a nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny). Keďže sa budeme venovať redoxným vlastnostiam týchto prvkov, bude rovnako dôležité si pozrieť titračné metódy založené na redoxných reakciách zlúčenín týchto prvkov. Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe vyššie uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách. Tešíme sa na ďalší ročník Chemickej olympiády. Dúfame, že bude pre Vás inšpiratívny ☺

Odporúčaná literatúra

1. *Výpočty v anorganickej chémii*, A. Mašlejová, A. Kotočová, I. Ondrejkovičová, 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. Rosskopfová, 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.

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

Úloha 1 (18 bodov)

Manganistan draselný je jednou z najpoužívanejších zlúčenín mangánu. Vďaka jeho silným oxidačným vlastnostiam sa využíva napríklad pri liečbe dermatózy, dezinfekcii rán, čistení vôd, a je aj dôležitým oxidačným činidlom v organickej syntéze. Pri reakciách ako oxidácia alkénov na dioly je jedným z vedľajších produktov oxid manganičitý, ktorý sa používa na laboratórnu aj priemyselnú prípravu manganistanu draselného. V prírode sa oxidy mangánu vyskytujú vo forme minerálov, ktoré našli svoje využitie ako súčasť farbív už pred tisíckami rokov. Jedným z najznámejších umeleckých výtvorov, kde boli oxidy mangánu použité ako zložka čierneho farbiva, sú nástenné maľby v jaskynnom systéme Lascaux vo Francúzsku (obr. 1) z obdobia staršej doby kamennej (približne 15000 rokov p.n.l.).

Jedným zo základných minerálov mangánu vyskytujúcich sa v prírode je manganit. Jeho zahrievaním na vzduchu v teplotnom rozmedzí 360 až 560 °C vzniká minerál pyroluzit, ktorý je z chemického hľadiska oxid manganičitý. Ďalším zahrievaním nad teplotu 560 °C vzniká minerál bixbyit. Jedným zo spôsobov, ako vedia archeológovia určiť, či ide o prírodný bixbyit alebo bixbyit pripravený pravekým umelcom, je analýza obsahu železa. Zatiaľ čo prírodný bixbyit obsahuje okrem mangánu a kyslíka aj železo, „umelo“ pripravený bixbyit železo neobsahuje.

Obrázok 1. „Vtáčí muž a bizón“ z jaskýň Lascaux.
Zdroj: https://www.visionaryartexhibition.com/archaic-visions/the-bird-man-of-lascaux

1. Empirický vzorec manganitu je MnO_2H. Určte oxidačné číslo mangánu.
2. Napíšte rovnicu transformácie manganitu na pyroluzit v stavovom tvare.
3. Čierne farbivo, ktoré sa našlo v jednom z archeologických nálezísk obsahovalo bixbyit. Jeho analýzou sa zistilo, že obsahuje 0,707 hm. % Fe a 68,9 hm. % Mn. Vypočítajte empirický vzorec analyzovaného bixbyitu a určte oxidačné číslo mangánu. Bolo toto farbivo prírodné alebo ho pripravil praveký umelec?
4. Napíšte v stavovom tvare rovnicu transformácie pyroluzitu na bixbyit, ktorá prebiehala v pravekých laboratóriách.

Analýzou nástenných malieb v Lascaux sa zistilo, že čierne farbivo obsahuje prírodnú zmes hollanditu ($Ba_xMn_8O_{16}$) a kryptomelánu ($K_yMn_8O_{16}$), minerálov, ktoré okrem mangánu a kyslíka obsahujú ešte ďalší prvok. Analýzou tejto zmesi sa zistilo, že obsahuje 7,04 hm. % Ba, 3,76 hm. % K a 56,4 hm. % Mn. Archeológom sa podarilo z tejto zmesi odštiepiť aj kúsok čistého hollanditu, ktorý obsahoval 13,6 hm. % Ba.

5. Vypočítajte zastúpenie oboch minerálov v analyzovanej zmesi v hm. %.
6. Atómy mangánu v hollandite môžu mať oxidačné číslo III alebo IV. Určte, aký je pomer atómov mangánu v rôznych oxidačných stupňoch v hollandite zo zmesi.
7. Atómy mangánu v kryptomeláne môžu mať oxidačné číslo III alebo IV. Určte, aký je pomer atómov mangánu v rôznych oxidačných stupňoch v kryptomeláne zo zmesi.

Oxidačno-redukčné vlastnosti manganistanu draselného v roztokoch závisia na pH. Priemyselne sa vyrába dvojstupňovou syntézou, kde prvým krokom je tavenie oxidu manganičitého s hydroxidom draselným v prítomnosti kyslíka. Pripravená látka sa v druhom kroku vo vodnom roztoku elektrochemicky oxiduje za vzniku manganistanu draselného.

Rovnako aj v laboratóriu sa pripravuje dvojstupňovou syntézou. Postup prípravy je nasledovný. Potrebné množstvo jemne rozotreného oxidu manganičitého v železnej miske opatrne žíhame asi 10 minút. Po vychladnutí misku vyčistíme a dáme do nej vypočítané množstvá chlorečnanu draselného s 50 % nadbytkom a hydroxidu draselného so 40 % nadbytkom vzhľadom na stechiometriu reakcie. Zmes opatrne zohrievame, až sa úplne roztaví. Taveninu premiešame a potom do nej za stáleho miešania pridávame po častiach, ale dostatočne rýchlo, vyžíhaný oxid manganičitý. V priebehu tavenia oxidačnej zmesi, ako aj pridávania oxidu manganičitého, zohrievame železnú misku len slabým svietivým plameňom, aby nedochádzalo k zbytočným stratám kyslíka uvoľňovaného rozkladom chlorečnanu draselného. Reakčnú zmes po pridaní celého množstva oxidu manganičitého intenzívne žíhame nesvietivým plameňom za stáleho miešania až do červeného žiaru. Stuhnutú zmes dôkladne žíhame dovtedy, kým nenadobudne tmavozelené sfarbenie od pripravenej látky. Do vychladnutej tuhej zmesi v železnej miske pridáme horúcu destilovanú vodu a miernym zohrievaním podporíme jej ďalšie rozpúšťanie. Pridáme približne také

množstvo vody, ktoré je potrebné na rozpustenie pripravovaného množstva manganistanu draselného pri laboratórnej teplote. Do vysokej kadičky prelejeme horúci roztok, ktorý často obsahuje malé množstvo nezreagovaného oxidu manganičitého. Zásaditú reakciu získaného roztoku znížime zavádzaním plynného oxidu uhličitého, ktorý si môžeme pripraviť reakciou uhličitanu vápenatého s koncentrovaným roztokom kyseliny chlorovodíkovej. Tmavozelený roztok počas zavádzania oxidu uhličitého sa mení na fialový. Priebeh reakcie kontrolujeme tak, že čistou sklenou tyčinkou občas prenesieme kvapku roztoku na filtračný papier. Ak sa okolo fialovej škvrny na filtračnom papieri objaví zelený okraj, treba ešte pokračovať v neutralizácii roztoku. Reakcia je skončená, ak vznikne už len fialová škvrna, ktorá však po čase zhnedne. Zneutralizovanú reakčnú zmes zohrejeme takmer do varu a vylúčenú zrazeninu necháme usadiť. Roztok nad tuhou látkou prefiltrujeme cez fritu. Filtrát prelejeme do odparovacej misky a necháme odparovať na vodnom kúpeli až do vzniku kryštalizačnej blany. Zahustený roztok manganistanu draselného prelejeme do kryštalizačnej misky a necháme dlhšiu dobu kryštalizovať pri laboratórnej teplote.

8. Dvoma rovnicami opíšte priemyselnú výrobu manganistanu draselného.
9. Rovnicami v stavovom tvare vyjadrite celý postup laboratórnej prípravy manganistanu draselného.
10. V laboratóriu chceme pripraviť a následnou kryštalizáciou získať 15,00 g manganistanu draselného. Ak kryštalizáciu uskutočňujeme ochladením nasýteného roztoku manganistanu draselného z teploty 80 °C na teplotu 10 °C, vypočítajte množstvo oxidu manganičitého, chlorečnanu draselného a hydroxidu draselného potrebných na prvú reakciu alkalického oxidačného tavenia. Vypočítajte objem vody potrebnej na prípravu roztoku manganistanu draselného nasýteného pri laboratórnej teplote (20 °C). Vypočítajte objem 36,00 % koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a hmotnosť uhličitanu vápenatého potrebných na uskutočnenie disproporcionačnej reakcie a úplnú neutralizáciu nezreagovaného hydroxidu draselného (reakcia neutralizácie do druhého stupňa), ak využitie oxidu uhličitého pri týchto reakciách je 70,0 %.

Manganistan draselný sa používa ako odmerné činidlo pri oxidačno-redukčných titráciách – manganometrii. Keďže nie je primárnym štandardom, treba koncentráciu jeho odmerného roztoku stanoviť štandardizáciou, napríklad na kyselinu šťaveľovú. Postup stanovenia je nasledovný: Najprv si pripravíme zásobný roztok kyseliny šťaveľovej. Na analytických váhach odvážime 1,0897 g dihydrátu kyseliny šťaveľovej, ktorý rozpustíme a doplníme na objem presne 250 cm^3. Zásobný roztok manganistanu draselného pripravíme navážením 0,73251 g nami pripraveného manganistanu draselného, ktorý rozpustíme a doplníme na objem presne 250 cm^3. Tento roztok naplníme do byrety. Do titračnej banky pipetujeme presne 10 cm^3 štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej, pridáme 2 ml kyseliny sírovej (34 %) a zahrejeme pod bod varu. Titrujeme za horúca manganistanom draselným do prvého ružového sfarbenia, ktoré je trvalé. Farebná zmena nastane jednou kvapkou titrantu. Pri titrácii sa pridáva prvý mililiter po kvapkách, aby sa stihol roztok odfarbovať. Roztok musí byť počas titrácie horúci. Priemerná spotreba roztoku manganistanu draselného pri jednotlivých titráciách bola 7,96 cm^3.

11. Napíšte rovnicu štandardizácie manganistanu draselného na kyselinu šťaveľovú.
12. Vypočítajte čistotu nami pripraveného manganistanu draselného.
13. Prečo sa roztok kyseliny šťaveľovej nesmie variť?

Pomôcky:

A(O) = 15,9994 g mol^{-1}, A(K) = 39,0983 g mol^{-1}, A(Mn) = 54,9380 g mol^{-1}, A(Fe) = = 55,845 g mol^{-1}, A(Ba) = 137,327 g mol^{-1}, s(80 °C) = 26,60 g $KMnO_4$ v 100 g roztoku, s(20 °C) = 5,96 g $KMnO_4$ v 100 g roztoku, s(10 °C) = 4,13 g $KMnO_4$ v 100 g roztoku.

Molárne hmotnosti a koncentrácie látok potrebných pre výpočet sa ľahko dajú nájsť v tabuľkách. V ďalších kolách už všetky potrebné číselné údaje budú uvedené.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 58. ročníka Chemickej olympiády sa budú venovať trom základným oblastiam fyzikálnej chémie. Prvou bude fázová rovnováha v jednozložkovej sústave (čistej látke). Druhou oblasťou budú redoxné reakcie a galvanické články. Treťou oblasťou bude chemická kinetika reakcií 2. poriadku v roztoku.

Odporúčaná literatúra

1. REGULI, J. *Zbierka riešených úloh z fyzikálnej chémie*. Trnava : PdF TU, 2020. 428 str. Dostupné na http://pdf.truni.sk/veda-vyskum?e-kniznica#online
2. REGULI, J. *Fyzikálna chémia pre bakalárske štúdium. 2. vydanie*. Trnava : TYPI Universitatis Tyrnaviensis, 2017. 290 str. ISBN 978-80-568-0017-1. Dostupné na 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 (4 body)

1.1 Tuhý jodid strieborný za normálneho tlaku prechádza zo šesťuholníkovej modifikácie na modifikáciu kubickú pri teplote 146,6 °C. Ako sa musí zmeniť tlak, aby tieto modifikácie boli v rovnováhe pri teplote 144,8 °C, ak $\Delta_{trs}H$ = 6 144,6 J mol^{-1}? Zmena objemu AgI pri premene modifikácií je $\Delta_{trs}v$ = – 0,009 45 ml g^{-1}, molárna hmotnosť AgI je 234,8 g mol^{-1}.

1.2 Vypočítajte molárnu výparnú entalpiu vody použitím Clausiusovej-Clapeyronovej rovnice. Tlak nasýtenej pary vody má pri teplote 0 °C hodnotu 610,70 Pa a pri teplote 25 °C hodnotu 3166,8 Pa. Vypočítajte teplotu vody v trojitom bode, ktorého tlak je 611,14 Pa.

Úloha 2 (8 bodov)

2.1 Sú známe nasledujúce hodnoty štandardných elektródových potenciálov pre 25 °C: $E°(Ag^+/Ag) = 0{,}7991V$, $E°(Ag_2SO_4/SO_4^{2-}) = 0{,}653V$
Vypočítajte hodnotu súčinu rozpustnosti $K_s(Ag_2SO_4)$.

2.2 Elektromotorické napätie galvanického článku pri 25 °C a tlaku vodíka 101 325 Pa $(Pt)H_2(g) \mid H^+(aq), KCl\ (aq, c = 1\ mol\ dm^{-3}) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$ je $E = 0{,}6050$ V. Vypočítajte pH roztoku, ak potenciál kalomelovej elektródy s koncentráciou KCl = 1 mol dm^{-3} pri tejto teplote je: $E\ (Hg_2Cl_2/Cl^-) = 0{,}2802$ V

2.3 Aké je pH roztoku, ak galvanický článok
$Hg(l) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid KCl(s) \parallel$ chinhydrón$(aq, a_{H^+} = ?) \mid Pt(s)$ má pri 25 °C $E = 0{,}282$ V? Pri 25 °C je potenciál nasýtenej kalomelovej elektródy (SKE) $E_{SKE} = 0{,}242$ V. $E°(Ch/HCh) = 0{,}6992$ V.

Úloha 3 (5 bodov)

3.1 Jodácia 1,3-xylénu chloridom jódnym pri 20 °C prebieha v zmesi obsahujúcej 50 % obj. nitrometánu , 40 % obj. dichlóretánu a 10 % obj. acetanhydridu podľa rovnice

$$C_6H_4(CH_3)_2 + ICl \rightarrow IC_6H_3(CH_3)_2 + HCl \qquad (A + B \rightarrow \text{produkty})$$

Východisková koncentrácia oboch reaktantov bola rovnaká, $c_{0A} = c_{0B} = 0{,}084$ mol dm^{-3}. Po 600 s poklesla koncentrácia chloridu jódneho na $4{,}8.10^{-2}$ mol dm^{-3}. Vypočítajte rýchlostnú konštantu tejto reakcie druhého poriadku.

3.2 Rýchlostná konštanta reakcie $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ je $1{,}3.10^{11}$ $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$. Vypočítajte polčas procesu neutralizácie, ak $c_{H^+} = c_{OH^-} = 1.10^{-4}$ mol dm^{-3}.

3.3 Reakcia 2. poriadku A + B → P prebehla v roztoku s počiatočnými koncentráciami $c_{0A} = 0{,}05$ mol dm^{-3}, $c_{0B} = 0{,}08$ mol dm^{-3}. Po jednej hodine priebehu reakcie poklesla koncentrácia látky A na hodnotu $c_A = 0{,}02$ mol dm^{-3}. Vypočítajte hodnotu rýchlostnej konštanty v $dm^3\ mol^{-1}\ min^{-1}$. Aké sú polčasy reakcie pre oba reaktanty?

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

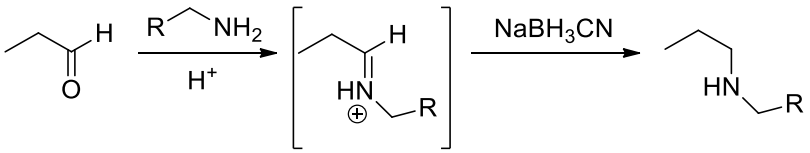
Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – školský rok 2021/22
Domáce kolo

Radovan Šebesta, Michal Májek

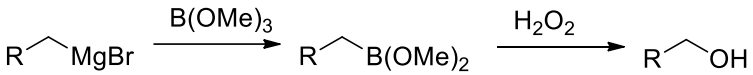
Maximálne 17 bodov (170 pb x 0,10 = 17b)
Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

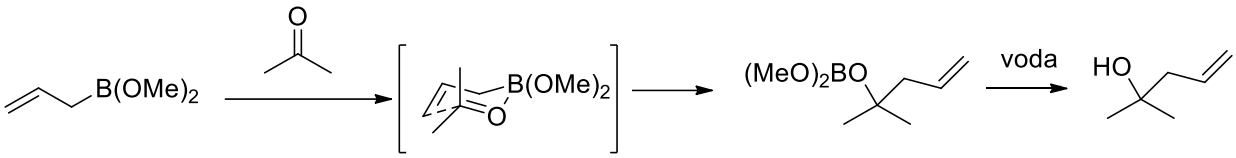
Okrem tradičných tém úloh organickej chémie kategórie A chemickej olympiády sa v tomto ročníku zameriame na chémiu bóru. So zlúčeninami bóru sa môžeme stretnúť ako v podobe anorganických činidiel, napríklad redukčných činidiel, tak ako aj vo forme organoboritých zlúčenín. Už poznáte $NaBH_4$ – slabé redukčné činidlo, ktoré umožňuje redukovať selektívne aldehydy a ketóny v prítomnosti esterov; na rozdiel od $LiAlH_4$ (LAH), ktoré redukuje aj estery. Ešte slabšie redukčné činidlo je kyanoborohydrid $NaBH_3CN$ – toto činidlo neredukuje za miernych podmienok ani aldehydy a ketóny, ale iba imíniové soli. Toto sa využíva v tzv. redukčnej aminácii – z aldehydu alebo ketónu sa v prítomnosti amoniaku alebo amínu tvorí imíniová soľ, ktorá sa in situ redukuje na alkylamín:



Borán sa dá použiť na hydroboráciu dvojitých väzieb, táto reakcia prebieha proti Markovnikovmu pravidlu. Vzniknuté alkylborány sa dajú rozkladať peroxidom vodíka za vzniku alkoholov. Nie len borán samotný, ale aj kyselina boritá a jej deriváty môžu tvoriť organické zlúčeniny. Boráty vznikajú reakciou esteru kyseliny boritej a organokovového činidla, takéto boronáty sa tiež dajú rozložiť peroxidom vodíka na alkohol:



Allylboronáty sa dajú použiť v allylačných reakciách s ketónmi a aldehydmi, pričom táto reakcia prebieha cez cyklický tranzitný stav. Táto reakcia sa často používa na konštrukciu centier chirality s definovanou geometriou, tomu sa však teraz venovať nebudeme:



Odporúčaná literatúra

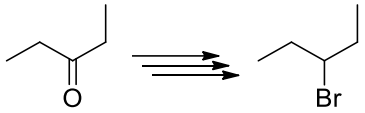
6. Súčasné učebnice chémie, používané na gymnáziách.
7. M. Mečiarová, P. Zahradník, *Organická chémia*, Univerzita Komenského, Bratislava 2015, alebo nové vydanie 2020.
8. J. McMurry : *Organická chemie* (český preklad), VUTIUM , 2007.
9. P. Hrnčiar: *Organická chémia*, SPN Bratislava, 1990.
10. J. Kováč, S. Kováč, Ľ. Fišera, A. Krutošíková: *Organická chémia 1 a 2*, Alfa Bratislava, 1992.
11. V. Milata, P. Segľa: *Vybrané metódy molekulovej spektroskopie*, STU Bratislava 2007.
12. 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.
13. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.

Úloha 1 (4,0 bodov)

Pri riešení úloh chemickej olympiády používame činidlá, ktoré sa často aj reálne využívajú v organických laboratóriách. Napriek tomu v zadaniach často vynechávame niektoré detaily, ktoré však v realite môžu mať dramatický vplyv na to, či určitá reakcia v laboratóriu bude alebo nebude fungovať. Medzi takéto faktory patrí napríklad kontrola pH reakcie – mnohé reakcie prebiehajú odlišne v kyslom či v zásaditom prostredí. K častým príčinám toho, prečo určitá reakcia v skutočnom živote nebude fungovať, patria aj drobné nečistoty v chemikáliách – málo krát pracujeme s „ideálne“

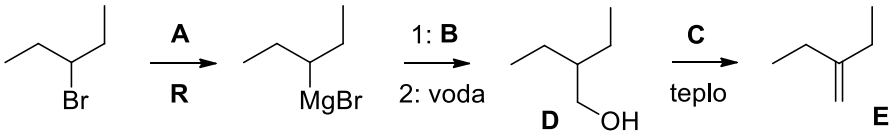
čerstvými činidlami – nehovoriac o tom, že ani všetci chemici nepracujú najčistejšie, a tak k prirodzenému starnutiu chemikálií môžeme ešte pripočítať aj to, že si kolega zo zásobnej fľaše naposledy naberal špinavou lyžičkou. Nami pripravené intermediáty tiež nie sú vždy najčistejšie – a to sme ešte vôbec nespomenuli obyčajnú ľudskú chybu, keď pridáme do reakcie úplne inú látku napríklad preto, lebo sme si nedostatočne označili banky. Táto úloha bude venovaná práve podobným problémom, ktoré však často vedú k neočakávaným výsledkom a veľa sa pri nich naučíme.

a) Chemik Emil sa pokúša pripraviť 3-brómpentán z pentán-3-ónu (dietylketónu). K dispozícii má nasledovné chemikálie: PBr_3, bróm, NaBr, NaOH, $NaBH_4$. Navrhnite, ako je s pomocou týchto činidiel možné uskutočniť žiadanú premenu.



b) Fľaštička s východiskovou látkou bola označená fixkou, ktorá sa v priebehu vekov mierne rozmazala. Dnes sa na fľaške dá prečítať len: „**...etyl...**“. Emil usúdil, že by mohla obsahovať okrem žiadaného dietylketónu aj dietyléter ale aj metyletylketón. Ako by ste od seba pomocou chemických testov odlíšili tieto tri látky?

c) Doplňte kombináciu činidlo/rozpúšťadlo **A**/**R** v uvedenej schéme.



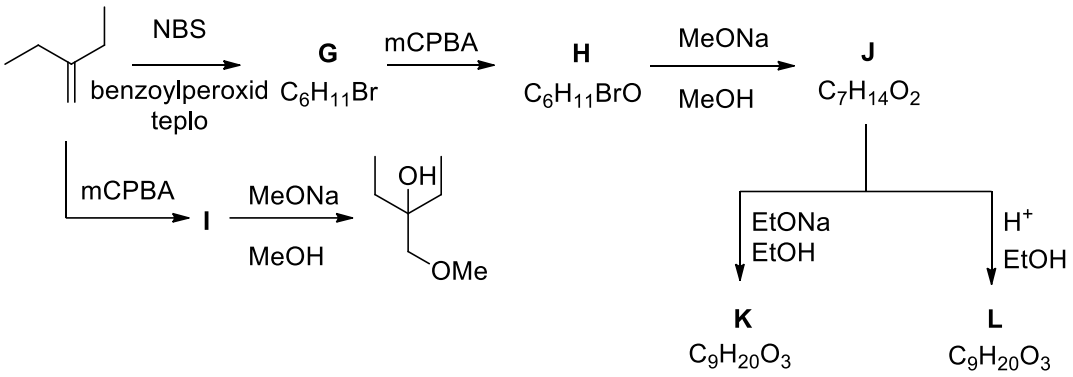
d) Ako zlúčeninu **B** by sme potrebovali formaldehyd. Ten je komerčne dostupný vo forme 40 % vodného roztoku. Uveďte, prečo by použitie takéhoto činidla bolo nevhodné a aký produkt by sme izolovali.

e) Namiesto formaldehydu použil Emil ako činidlo látku so vzorcom $C_3H_6O_3$, ktorá sa pri zvýšenej teplote rozkladá na formaldehyd. Uveďte štruktúru tejto látky.

f) Vyberte vhodnú zlúčeninu **C** z týchto možností: NaH, NaCl, H_3PO_4, *t*-butylhydroperoxid, dimetylsulfoxid.

g) Pri pokuse použiť ako činidlo **C** kyselinu octovú sa izolovalo značné množstvo vedľajšieho produktu **V** so sumárnym vzorcom $C_8H_{16}O_2$. Napíšte, aká je štruktúra tejto látky a napíšte mechanizmus vzniku produktu.

h) Látku **E** následne Emil použil pre nasledovnú sekvenciu reakcií. Pri riešení štruktúr **J, K, L** vám možno pomôže uvedená reakcia látky **I**. Pozor, premena **H** na **J** nie je jednoduchá substitúcia atómu Br za OMe! Doplňte štruktúru látok **G – L**.

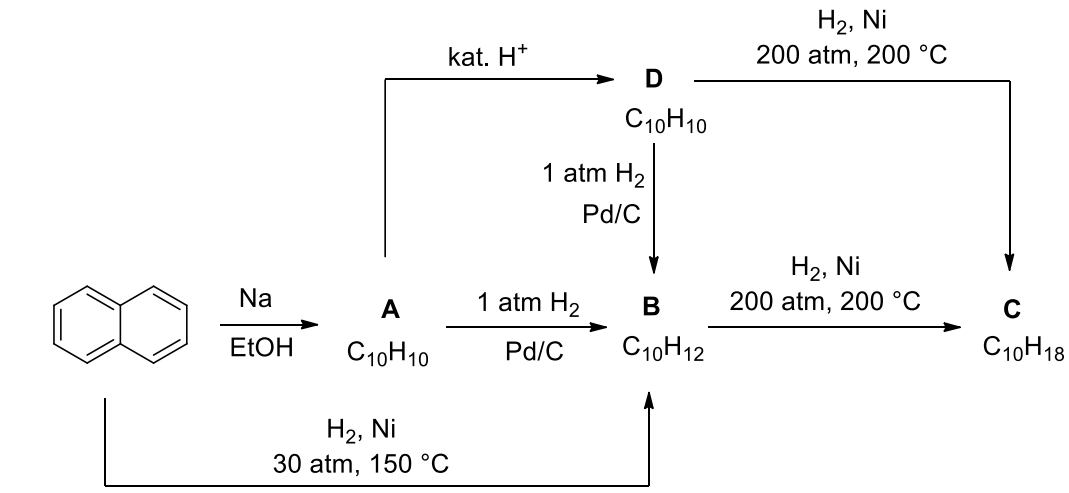


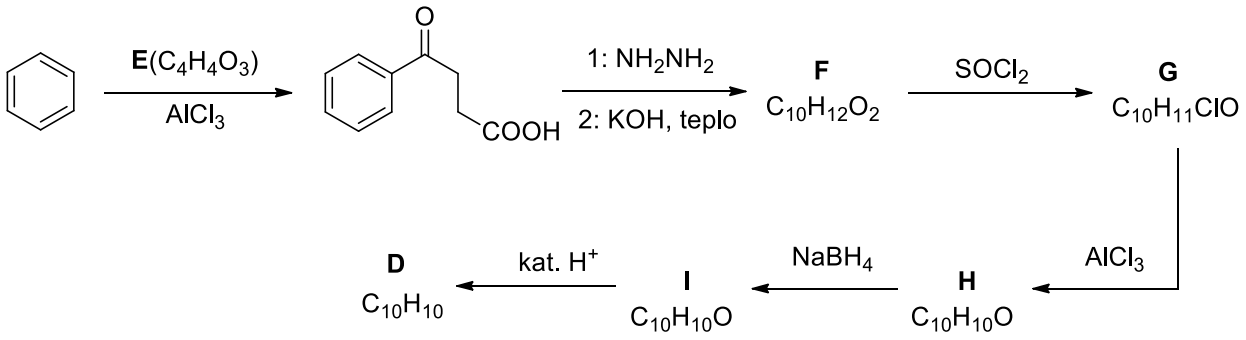
i) Pri syntéze látky **G** s NBS je dôležité, aby NBS aj organický peroxid, ktoré sa použijú do reakcie boli čerstvé. Staršie vzorky NBS môžu obsahovať HBr alebo bróm. Staršie peroxidy môžu byť už rozložené (t. j. reaktant neobsahuje žiaden peroxid). Uveďte, aké vedľajšie produkty by ste očakávali, že vzniknú z látky **E**

1) v prítomnosti brómu,
2) v prítomnosti HBr a peroxidov,
3) v prítomnosti HBr bez peroxidov.

Úloha 2 (4,2 bodov)

Naftalén je jednou z mála základných organických látok, ktoré sa v priemysle nevyrábajú z ropy, ale izolujú sa z uhoľného dechtu – napríklad neďaleko našich hraníc vo Valašskom Meziříčí (DEZA). Naftalén je aj dnes významnou surovinou pre výrobu farbív, navyše sa jeho čiastočnou redukciou dajú získať rôzne materiály. Z nich je zaujímavá látka **C**, ktorá sa používa ako vysokovrúce nepolárne rozpúšťadlo, či látka **B**, ktorá sa využíva ako zdroj vodíka v niektorých hydrogenáciách.

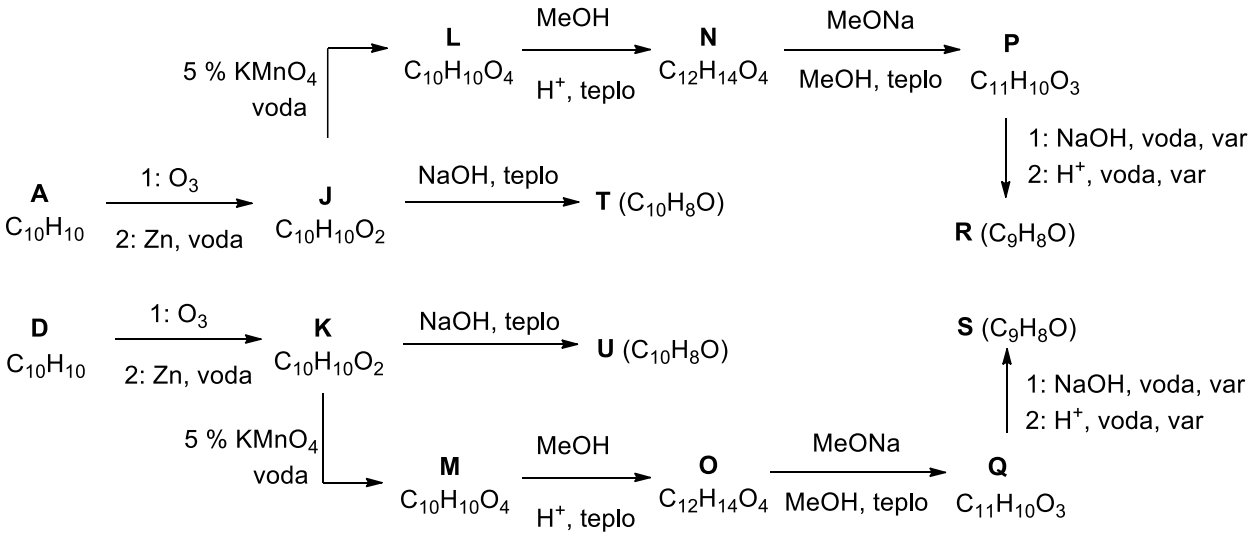




a) Doplňte štruktúru z naftalénu odvodených derivátov **A – D**. Ak si nie ste istí so štruktúrou izomérov **A** a **D**, odporúčame najprv riešiť podúlohu b).

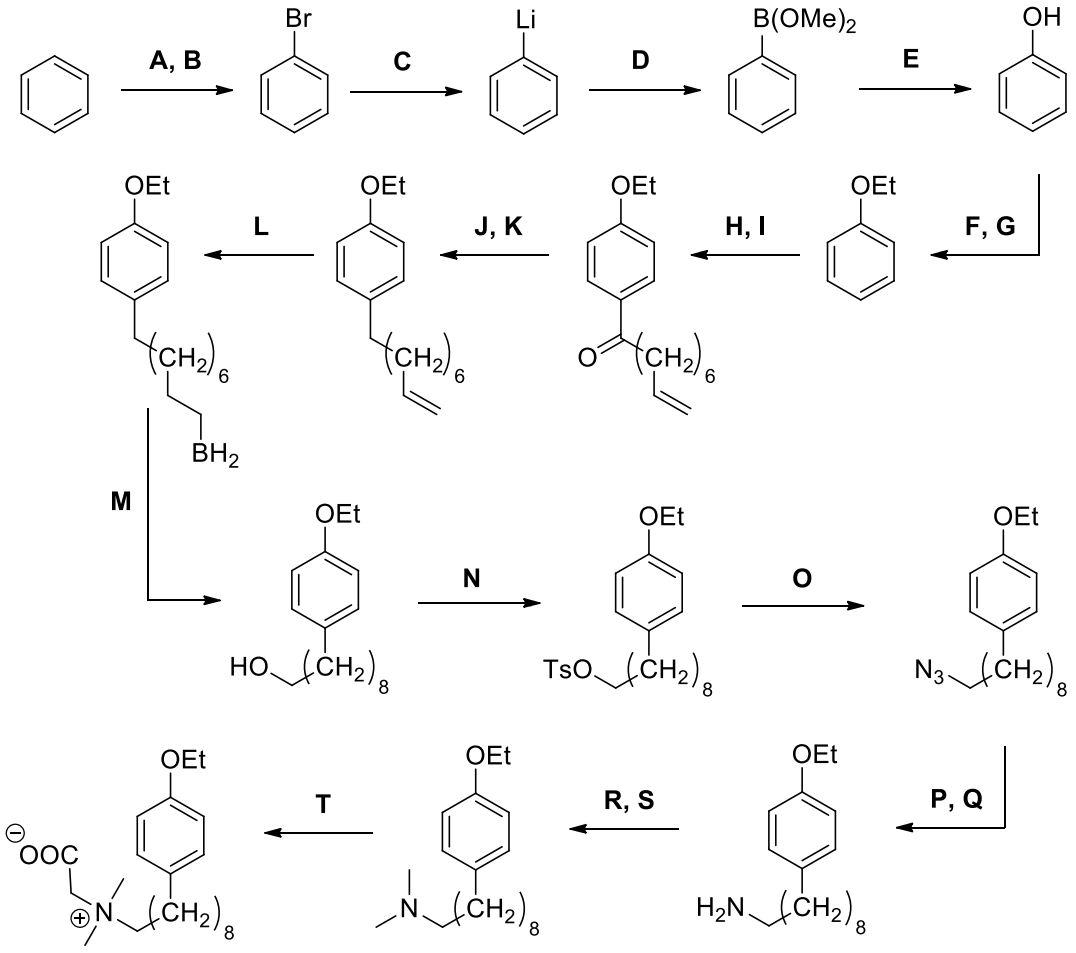
b) Doplňte štruktúru látok **E – I**, s ktorými sa stretnete pri syntéze látky **D** z benzénu.

c) Izomérne látky **A** a **D** majú podobnú reaktivitu, poskytujú preto v nasledovnej kaskáde podobné reakcie. Ich produkty sa však v štruktúre líšia. Doplňte štruktúry produktov **J – U**.



Úloha 3 (2,8 bodov)

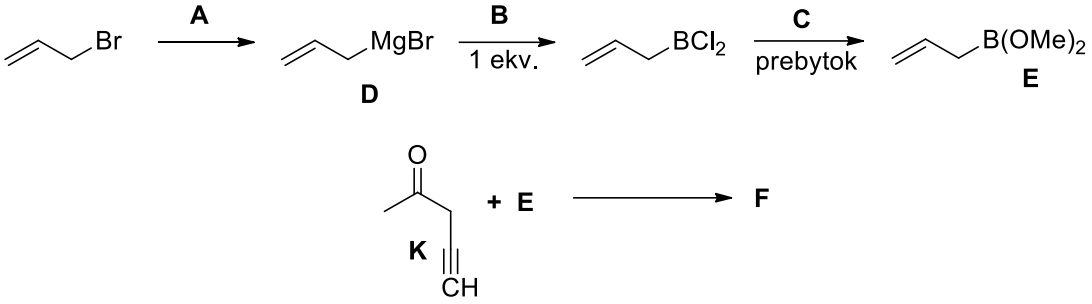
Pri čistení a dezinfekcii pomocou *surfaktantov* (povrchovo aktívnych látok, tenzidov) sa využíva obvykle podobný prístup – molekula obsahuje dlhý lipofilný chvostík, ktorým sa dokáže zanoriť do nečistoty (oleja, fosfolipidového obalu vírusu) a polárnu/nabitú hlavičku, ktorá zabezpečuje rozpustnosť vo vode. Surfaktant takto dokáže rozrušiť nečistotu a následne ju rozptýliť vo vodnom prostredí. V prípade, že nečistotou je vírus, dochádza pri tomto procese k obnaženiu DNA/RNA a tá následne bez ochrany lipidových obalov podlieha rozkladu. Väčšina surfaktantov používaných v čistiacich prostriedkoch obsahuje záporne nabitú hlavičku – takéto molekuly však majú často dráždivý účinok na pokožku. Tento problém sa dá čiastočne vyriešiť tým, že namiesto záporne nabitej hlavičky použijeme zwitterión. Pracovníci *Oddelenia mydiel Výskumného ústavu mastí a tukov* sa rozhodli prispieť k boju s koronavírusom návrhom vlastného zwitteriónového surfaktantu:



Doplňte činidlá/katalyzátory **A – T**.

Poznámka: Ts = toluensulfonyl (4-$CH_3C_6H_4$-SO_2-).

Úloha 4 (1,2 bodov)



a) Doplňte činidlá **A – C**.

b) Doplňte produkt **F**.

c) Naivný chemik by mohol očakávať, že produkt **F** možno získať reakciou ketónu **K** s Grignardovým činidlom **D**. Táto reakcia však nefunguje. Napíšte prečo.

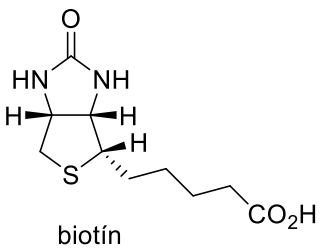
d) Aký vedľajší produkt by sme izolovali, ak vy sme v druhom kroku použili substechiometrické (menej než jeden ekvivalent) množstvo reagentu **B**?

Úloha 5 (1,5 bodov)

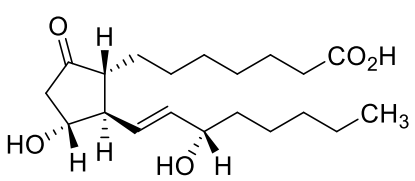
Chiralita je vlastnosť, ktorá je všade okolo nás. Majú ju objekty, ktoré nie sú totožné so svojim zrkadlovým obrazom. Väčšina molekúl je tiež chirálna, čo je dôležité aj pre nás a ostatné živé organizmy.

a) Určte, ktoré z nasledujúcich zlúčenín sú chirálne. Nakreslite ich štruktúrne vzorce a hviezdičkou označte stereogénne centrá.
   1) 2,4-dimetylheptán
   2) 5-etyl-3,3-dimetylheptán
   3) cis-1,4-dichlórcyklohexán
   4) 4,5-dimetylokta-2,6-diín

b) Biotín a prostaglandin E1 sú príklady biologicky aktívnych chirálnych molekúl. Priraďte každému stereogénnemu centru konfiguráciu *R* alebo *S*.



biotín



prostagrandín E_1

c) Pomenujte prostaglandín E_1 systematickým názvom.

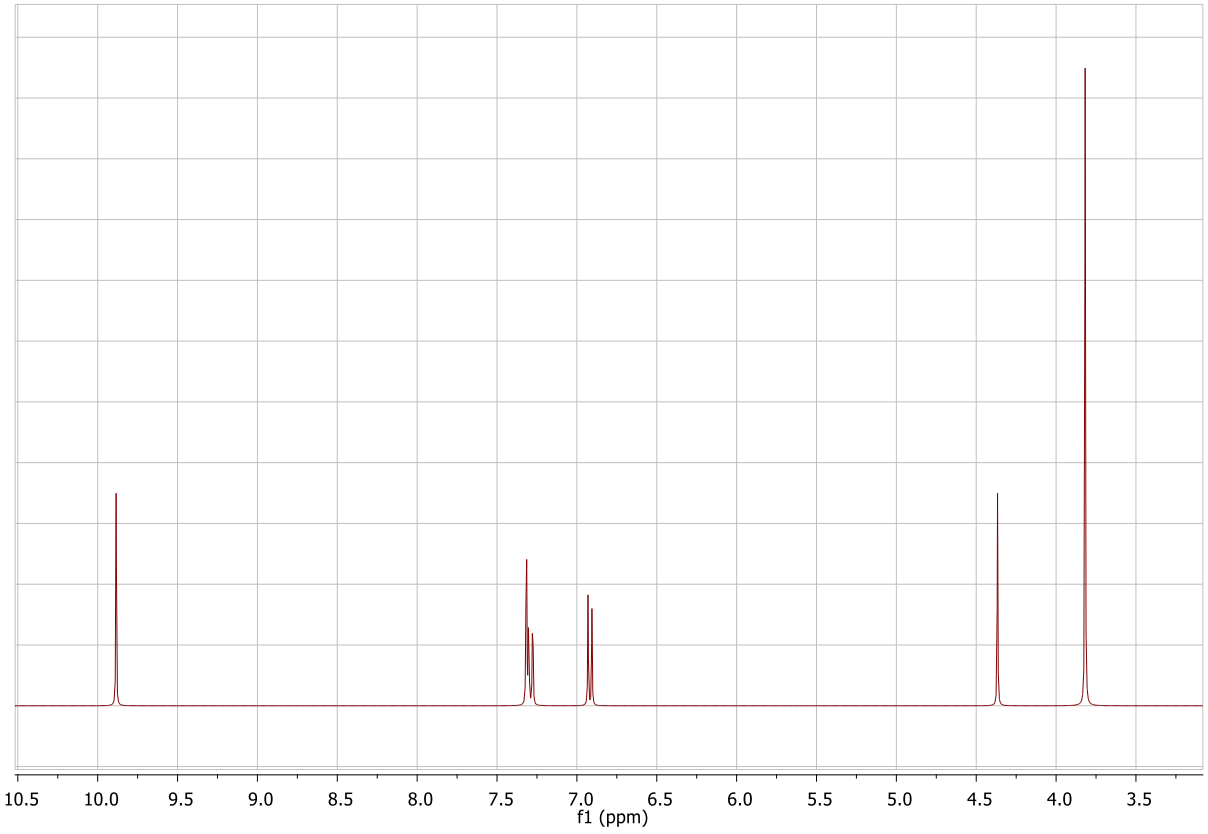
d) Zaujímavá otázka vyvstáva tiež v súvislosti so známou skutočnosťou, že upíri nemajú zrkadlový obraz. Na základe tohto predpokladu určte, či sú upíri chirálni. Svoj záver zdôvodnite ☺

Úloha 6 (1,4 bodov)

Vanilín (4-hydroxy-3-metoxybenzaldehyd) má pre svoju príjemnú chuť a vôňu neoddeliteľné miesto v našich kuchyniach. Zaujímavé použitie má však aj v organickom laboratóriu. Používa sa na vyfarbovanie škvŕn na platničkách v tenkovrstvovej chromatografii (TLC). Táto metóda dobre funguje pre látky s nukleofilnými funkčnými skupinami.

a) Z nasledujúcej skupiny zlúčenín vyberte tie, ktoré budú reagovať s vanilínom (a tým aj potenciálne poskytovať farebnú škvrnu) v prítomnosti kyseliny sírovej: tiofenol, oktanol, brómcyklohexán, antracén, butylamín, propán-1,3-diol, metoxybenzén. Napíšte aj príslušné chemické reakcie.

b) V ^{1}H NMR spektre vanilínu sa nachádzajú nasledovné signály: 3.82 (s, 3 H); 4.37 (s, 1 H); 6.92 (d, 1 H); 7.29 (d, 1H); 7,32 (s, 1H), 9.88 (s, 1 H) (pozri obrázok nižšie).



Priraďte signály v ^{1}H NMR spektre k jednotlivým vodíkom vanilínu.

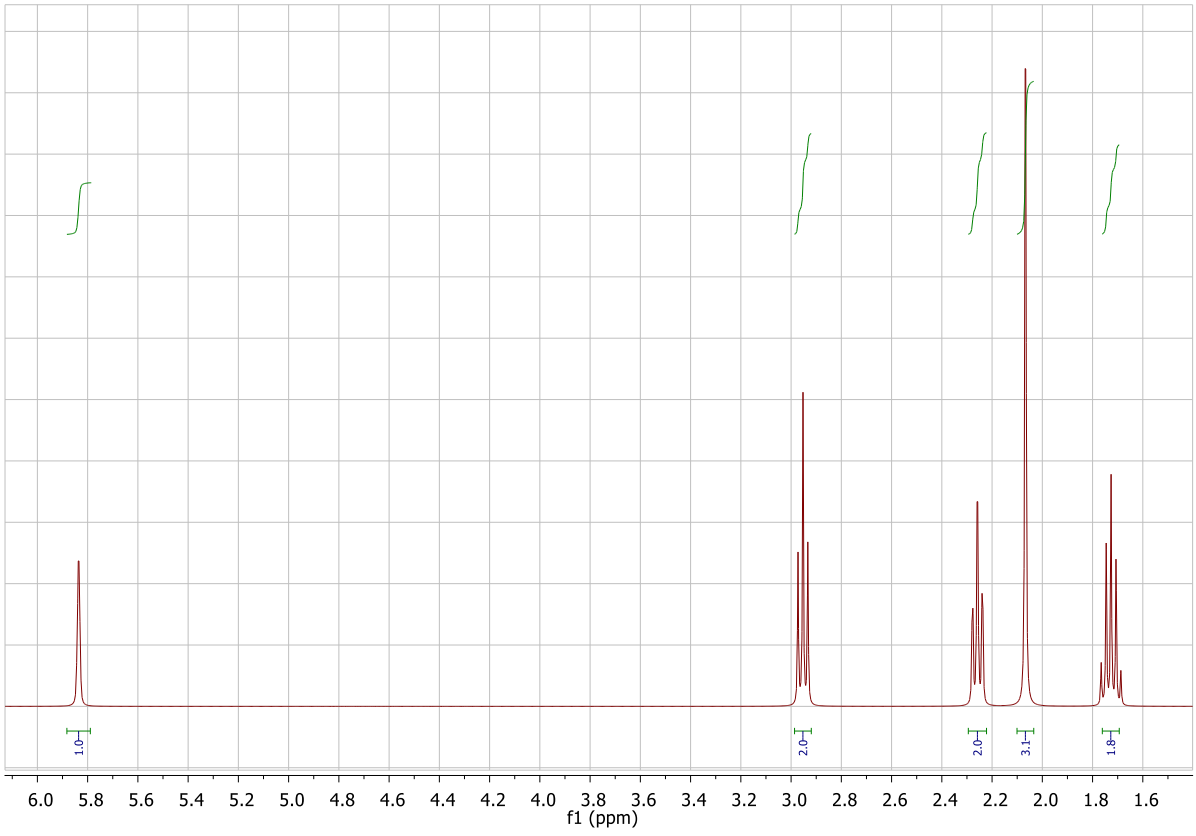
Úloha 7 (1,9 bodov)

Chemik Peter uskutočňoval vnútromolekulové aldolové kondenzácie na rôznych heptándiónoch a jednotlivé produkty separoval a čistil pomocou stĺpcovej chromatografie. Ako sa však tiež veľmi často stáva, robil dve reakcie a potom aj dve chromatografie naraz a poplietol banky s produktmi, ktoré, ako asi tušíte, nemal poriadne označené. Problém pomohla vyriešiť jeho kamarátka Andrea, ktorá navrhla namerať ^{1}H NMR spektrá (vyobrazené nižšie) a pokúsiť sa určiť štruktúru zlúčenín v bankách **A** a **B**. Oba produkty, ktoré Peter očakával majú sumárny vzorec $C_7H_{10}O$.

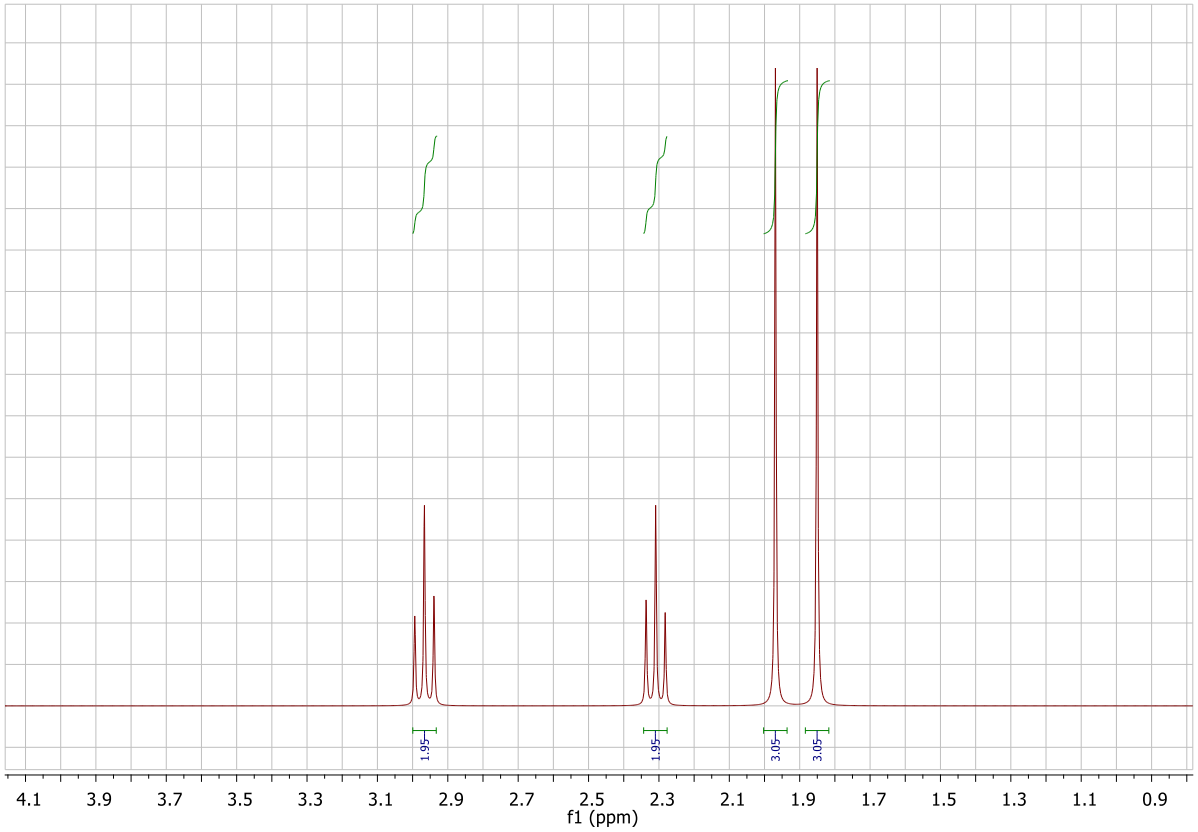
Určte: a) štruktúry zlúčenín **A** a **B** a priraďte signály v ^{1}H NMR spektrách;

b) štruktúry východiskových zlúčenín **A´** a **B´**, z ktorých tieto produkty vzniknú aldolovou kondenzáciou.

Spektrum A



Spektrum B



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., Ing. Pavol Štefík.

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 2021

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 58. ročník – šk. rok 2021/22
Domáce kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov
Doba riešenia: bez časového obmedzenia

ÚVOD

Úlohy z biochémie tohto ročníka chemickej olympiády budú voľne súvisieť s témou úloh z anorganickej a analytickej chémie. Budeme sa venovať metabolickým dráham, ktoré môžu byť ovplyvnené alebo v sebe zahŕňajú biomolekuly obsahujúce mangán, meď alebo chróm. Ústredným motívom úloh bude bioenergetika.

Mangán je kov, ktorý je potrebný pre viacero enzýmov zahrnutých v metabolických dráhach ako glukoneogenéza, glykogenéza a dráhach syntézy lipidov – mastných kyselín aj cholesterolu. Na druhej strane sa zvýšené koncentrácie mangánu v organizme spájajú zo zvýšeným rozkladom glykogénu. Je prirodzeným kofaktorom viacerých enzýmov, no dokáže aj nahrádzať horčík v niektorých metaloproteínoch, a tak čiastočne aktivovať príslušné enzýmy, napríklad v glykolytickej dráhe. Meď je taktiež kofaktorom viacerých enzýmov, z hľadiska bioenergetiky je však zaujímavá jej prítomnosť v komplexe IV dýchacieho reťazca. U človeka je rezervoárom medi proteín ceruloplazmín, ktorý dokáže oxidovať železnaté ióny na železité, ktoré sa viažu do transferínu alebo feritínu. Zlúčeniny chrómu vo vysokom oxidačnom stupni majú genotoxické účinky, avšak chróm má aj svoju biologickú funkciu. Viaže sa na oligopeptid chromodulín, ktorý interaguje s inzulínom naviazaným na svoj receptor, čím posilňuje signály sprostredkované inzulínovým receptorom. Tie vedú k začleneniu glukózových transportérov GLUT4 do cytoplazmatickej membrány buniek, ktoré im pomáhajú zvýšiť príjem glukózy. Okrem toho ovplyvňujú signály z inzulínového receptora aj množstvo metabolických dráh v bunke. Dochádza k zníženiu aktivity enzýmov zapojených v glukoneogenéze, glykogenolýze, lipolýze a degradácii proteínov, na druhej strane sa aktivita zvyšuje u enzýmov glykolýzy, glykogenézy, lipogenézy a proteosyntézy.

V rámci prípravy na biochemickú časť chemickej olympiády sa zamerajte na nasledujúce metabolické dráhy: glykolýzu, glukoneogenézu, glykogenolýzu, glykogenézu, Krebsov cyklus, dýchací reťazec a oxidačnú fosforyláciu. Keďže úlohy budú zamerané aj na energetické aspekty týchto metabolických dráh, je veľmi dobré mať základné vedomosti z fyzikálnej chémie týkajúce sa energie, tzn. poznať vzťahy medzi Gibbsovou energiou, redoxným potenciálom a rovnovážnou konštantou reakcií a vzťah medzi Gibbsovou energiou a reakčnou Gibbsovou energiou. Taktiež bude vhodné pozrieť sa aj na enzýmovú kinetiku, v rámci ktorej sa zamerajte na bežné typy inhibície enzýmami katalyzovaných reakcií a nepochybne užitočné bude poznať spôsob linearizácie Michaelis-Mentenovej rovnice pomocou Lineweaver-Burkovho grafu a jeho využitie pri určovaní kinetických parametrov. Odporúčame pozrieť sa aj na alosterickú aktiváciu a inhibíciu enzýmov. Samozrejmosťou je zvládnutie základných vzorcov sacharidov, lipidov, aminokyselín a nukleotidov.

Odporúčaná literatúra

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

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

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

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

Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry, 5th edition*, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 8, 10, 11, 14, 16, 17, 18, 21).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry, 4th edition*, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 3, 7, 13, 15, 18, 19, 20, 22).

Murray, R. K.; Granner, D. K.; Mayes, P. A.; Rodwell, V. W. *Harper's Illustrated Biochemistry, 26th edition*, McGraw-Hill Medical, 2003 (kapitoly 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19).

ÚLOHA 1

Hexokináza je enzým katalyzujúci prvú reakciu glykolýzy. Na svoju aktivitu vyžaduje, aby ATP tvorilo komplex s Mg^{2+} iónom. Polovičnú hodnotu tejto aktivity však dosiahne aj v prípade, že Mg^{2+} ión je v komplexe s ATP nahradený Mn^{2+} iónom. Pre reakciu katalyzovanú hexokinázou poznáme nasledujúce údaje:

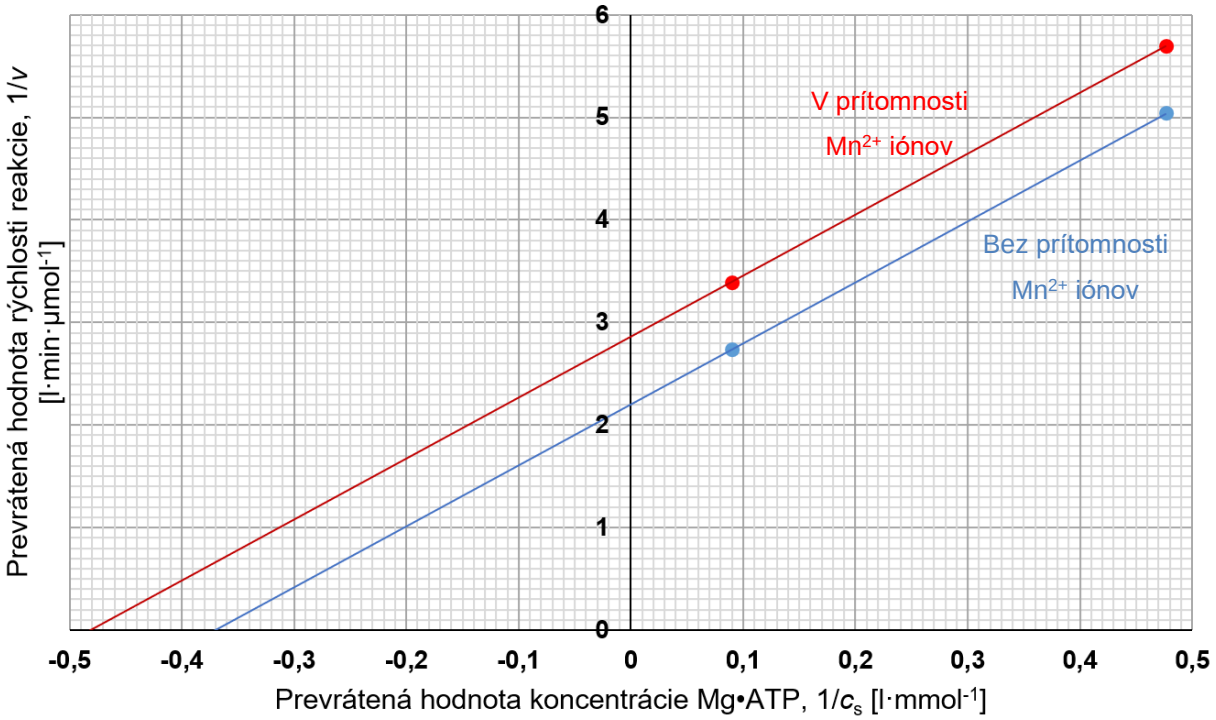
(1) $Mg{\bullet}ATP + H_2O \rightarrow Mg{\bullet}ADP + P_i$ $\Delta G^{\circ\prime} = -30{,}5\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

(2) $glukóza + P_i \rightarrow glukóza\text{-}6\text{-}fosfát + H_2O$ $\Delta G^{\circ\prime} = +13{,}8\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

1. Napíšte rovnicu reakcie katalyzovanej *hexokinázou*. V rovnici uveďte štruktúrne vzorce α-anomérov príslušných D-sacharidov v Haworthovej projekcii.
2. Na príklade reakcie katalyzovanej *hexokinázou* vysvetlite význam termodynamického spriahnutia reakcií (1) a (2).
3. Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie katalyzovanej *hexokinázou* pri teplote 25 °C a pH 7.
4. Vysvetlite význam fosforylácie glukózy po vstupe do bunky.

V prípade, že sa v reakčnej sústave nachádzajú súčasne ióny Mg^{2+} aj Mn^{2+}, pôsobia ióny Mn^{2+} ako inhibítory *hexokinázy*. Na obrázku 1 je znázornený Lineweaver-Burkov graf vytvorený z dvoch experimentálnych bodov pre reakciu katalyzovanú *hexokinázou* v prítomnosti a v neprítomnosti Mn^{2+} iónov ako inhibítora.

5. Určte, o aký typ inhibície ide.
6. Na základe Lineweaver-Burkovho grafu vypočítajte hodnoty K_M a V_{max} pre neinhibovaný enzým.



Obrázok 1: Lineweaver-Burkov graf pre inhibovanú a neinhibovanú reakciu, ktorú katalyzuje hexokináza.

Glyceraldehyd-3-fosfátdehydrogenáza (GAPDH) je enzým, ktorý katalyzuje premenu glyceraldehyd-3-fosfátu (GA3P) na 1,3-bisfosfoglycerát (1,3-BPG). Táto reakcia je veľmi zaujímavá svojím mechanizmom. Počas katalytického cyklu sa oxiduje aldehydová skupina GA3P (NAD^+ sa redukuje na NADH), pričom vzniká energeticky bohatý tioester. Ten je následne nukleofilne atakovaný voľným fosfátom (P_i) a z enzýmu sa uvoľní 1,3-BPG. Práve prechodný vznik tioesteru umožňuje prepojiť energeticky výhodnú oxidáciu aldehydu na karboxylovú kyselinu s energeticky nevýhodnou väzbou fosfátu na 3-fosfoglycerát. Pre reakciu katalyzovanú *GAPDH* sú známe nasledujúce údaje:

(3) $NAD^+ + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow NADH + H^+$ $\quad E°' = -0{,}320$ V

(4) $1,3\text{-BPG} + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow GA3P + P_i$ $\quad E°' = -0{,}286$ V

7. Napíšte rovnicu reakcie katalyzovanej *GAPDH*, v ktorej uveďte štruktúrne vzorce GA3P a 1,3-BPG vo Fischerovej projekcii.

8. Vypočítajte hodnotu zmeny štandardnej Gibbsovej energie pre reakciu katalyzovanú *GAPDH*.

9. V erytrocytoch je v rovnovážnom stave koncentrácia GA3P 19 $\mu mol \cdot l^{-1}$, 1,3-BPG 1 $\mu mol \cdot l^{-1}$ a fosfátu (P_i) 1 $mmol \cdot l^{-1}$. Vypočítajte pomer koncentrácií NAD^+/NADH v erytrocytoch v rovnovážnom stave.

ÚLOHA 2

Mangán je dôležitým kovom v procese syntézy glykogénu, pretože je súčasťou jeho aktívneho proteínového centra, ktoré autokatalyticky syntetizuje primer* pozostávajúci zo siedmich glukózových jednotiek. Na tento primer následne môže pridávať ďalšie glukózové jednotky enzým *glykogénsyntáza*. Výskumy na pečeni potkanov a svaloch morských živočíchov, ktoré žijú vo vodách kontaminovaných zlúčeninami mangánu, však naznačujú, že zvýšené množstvo mangánu v organizme môže spôsobiť odbúravanie zásob glykogénu. Výsledkom glykogenolýzy je vznik glukóza-1-fosfátu, ktorý premieňa *fosfoglukomutáza* na glukózu-6-fosfát.

1. Napíšte názov enzýmu, ktorý katalyzuje štiepenie α-1,4-glykozidových väzieb v glykogéne.
2. Vysvetlite, aké výhody (z energetického hľadiska) poskytuje štiepenie α-1,4-glykozidových väzieb v glykogéne pomocou fosfátu v porovnaní s vodou.
3. Zmena štandardnej reakčnej Gibbsovej energie $\Delta G°'$ vzniku glukóza-1-fosfátu je +3,1 $kJ \cdot mol^{-1}$, avšak za fyziologických podmienok je táto hodnota -6 $kJ \cdot mol^{-1}$. Prebieha táto reakcia za štandardných, resp. fyziologických podmienok samovoľne? Ak nie, vysvetlite možné dôvody, ktoré vedú k posunu rovnováhy smerom k vzniku glukóza-1-fosfátu.

Hmotnosť glykogénu v svaloch 70-kilového človeka je okolo 120 g. Predpokladajte, že energetický zisk z jednej molekuly glukózy (180 $g \cdot mol^{-1}$) je 30 molekúl ATP, pričom 1 mól ATP poskytne energiu 30,5 kJ.

4. Pri intenzívnom cvičení vyčerpá človek zásoby svalového glykogénu za približne 1 hodinu. Vypočítajte výdaj energie svalmi pri intenzívnom cvičení za 1 minútu.

*Poznámka: * - Výraz primer alebo aj primér má viacero významov. V biologických disciplínach je tak označovaná malá molekula (napr. prekurzor) slúžiaca ako štartovacia molekula pre syntézu makromolekuly (napr. glykogénu alebo nukleovej kyseliny).*