

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**59. ročník, školský rok 2022/23**

**Kategória A**

**Celoštátne kolo**

**TEORETICKÉ ÚLOHY**



# ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

**Martin Brokeš, Michal Juriček**

---

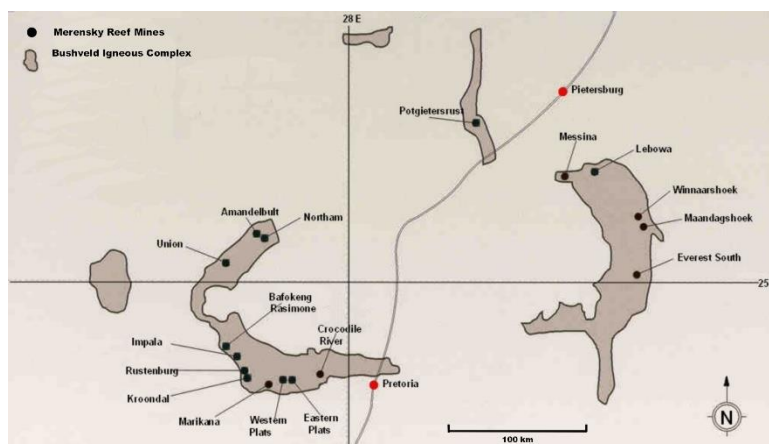
Maximálne 18 bodov,  
doba riešenia 70 minút

## Úloha 1 (18 bodov)

Merenskyho útes (angl. *Merensky Reef*) je geologický útvar vyvretej horniny rozprestierajúci sa niekoľko stoviek kilometrov naprieč Juhoafrickou republikou, kde sa každoročne vyťaží až 80 % svetovej produkcie rudy obsahujúcej jeden z najmenej reaktívnych a najťažších (= s najväčšou hustotou) kovov. Tento kov nie je pre zemskú kôru vôbec typický. Naopak, jeho bohaté ložiská sa nachádzajú prevažne na povrchu vesmírnych telies ako sú asteroidy. Jeho celosvetová produkcia až do dnešných dôb je taká nízka, že by dokázala naplniť olympijský bazén len do výšky ľudských členkov. Reč je o platine, ktorá je okrem toho aj najčastejšie nesprávne vyslovovaným prvkom v slovenčine.

1. Ako by ste vyslovili slovo platina? Tvrdo alebo mäkko? Poznámka autorov: táto úloha nie je hodnotená.

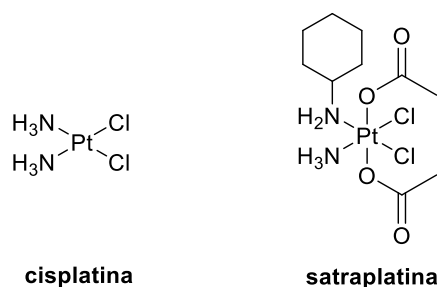
Platina je aj napriek svojmu nízkemu výskytu žiadaným prvkom hneď v niekoľkých priemyselných, umeleckých a vedných oblastiach ako sú šperkárstvo, strojárstvo, petrochemický a elektrochemický priemysel a v neposlednom rade aj medicína.



Obrázok 1. Lokalizácia banských zariadení medzi Pretóriou a Polokwane (hist. Pietersburg). Zdroj: [https://en.wikipedia.org/wiki/Merensky\\_Reef](https://en.wikipedia.org/wiki/Merensky_Reef)

Rôzne komplexy platiny sa v medicíne využívajú prevažne ako chemoterapeutiká. Prvá generácia chemoterapeutík na čele s cisplatinou ako najznámejším predstaviteľom mala množstvo vedľajších účinkov a navyše si na ňu telo po čase vytvorilo imunitu.

Za hlavného zástupcu ďalšej generácie chemoterapeutík sa považuje satraplatina. Tá má vďaka svojej zvýšenej hydrofobicite potenciál účinkovať aj na bunky rezistentné voči cisplatine. Ďalšou výhodou satraplatiny je možnosť jej perorálneho podávania a hlavne jej výrazne nižšia toxicita.

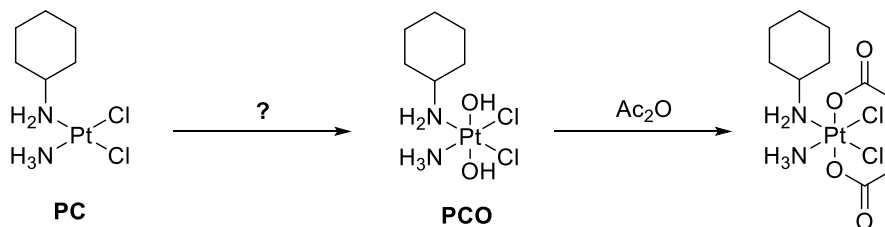


Obrázok 2. Štruktúra komplexov cisplatiny a satraplatiny.

2. V štruktúre satraplatiny vyznačte tú časť molekuly, ktorá je zodpovedná za jej zvýšenú hydrofobicitu.

Syntézu satraplatiny môžeme formálne rozdeliť na dve časti a to na syntézu nesymetrického štvorcovo-planárneho komplexu **PC** a syntézu finálneho oktaédrického komplexu.

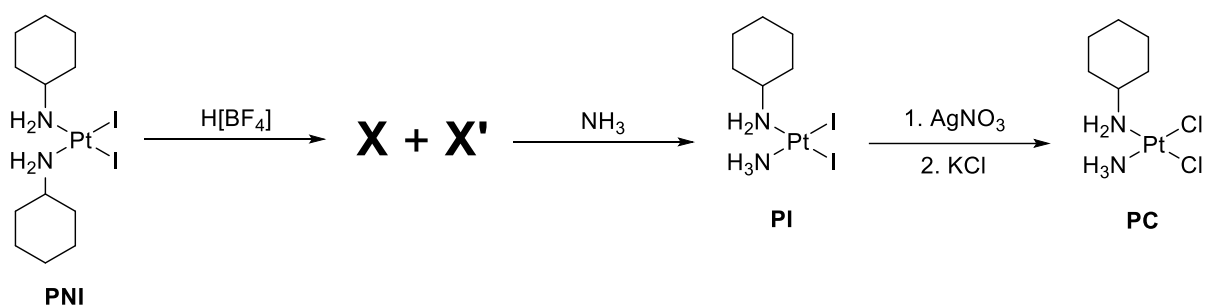
Syntéza oktaédrického komplexu satraplatiny vychádza z komplexu **PC** podľa nasledujúcej schémy:



Obrázok 3. Reakčná schéma tvorby satraplatiny.

3. Navrhnete jedno anorganické činidlo, ktoré je možné použiť pri premene **PC** na **PCO** a uveďte úplný zápis rovnice tejto chemickej reakcie.

Syntéza nesymetrického štvorcovo-planárneho komplexu **PC** prebieha cez kľúčový medziprodukt **X** a jeho izomér **X'** podľa nasledujúcej schémy:



Obrázok 4. Reakčná schéma tvorby nesymetrického štvorcovo-planárneho komplexu **PC**.

4. Nakreslite štruktúrny vzorec medziproduktov **X** a **X'** (nie je potrebné rozlišovať, ktorý je ktorý). Sumárny vzorec obidvoch izomérov je  $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11})\text{I}(\mu\text{-I})]_2$ .
5. Napíšte úplnú chemickú rovnicu v stavovom tvare reakcie **PI** s vodným roztokom  $\text{AgNO}_3$ . Vysvetlite funkciu  $\text{AgNO}_3$  pri tvorbe **PC**, resp. prečo nemôžeme substituovať jód za chlór len použitím  $\text{KCl}$ ?

Syntéza látky **PC** vychádzala zo 100 mg **PNI** ( $M(\text{PNI}) = 647,25 \text{ g/mol}$ ) rozpustených v 10 ml acetónu, do ktorého bolo pridaných 30  $\mu\text{l}$   $\text{H}[\text{BF}_4]$ . Zmes sa miešala 5 hodín, počas ktorých došlo k zmene sfarbenia zo žltej na červeno-oranžovú. Následne sa roztok vyžrážal dietyléterom, zrazenina sa odfiltrovala a vysušila. Takto bola získaná zmes izomérov **X** a **X'** ( $M(\text{X}) = 1096,13 \text{ g/mol}$ ). Ich relatívne zastúpenie v surovej reakčnej zmesi zistené pomocou  $^{195}\text{Pt}$ -NMR bolo  $n(\text{X}) : n(\text{X}') = 1,00 : 0,79$ . Z počiatočného množstva **PNI** v tejto reakcii zreagovalo len 80 %. Nasledovalo rozloženie zmesi **X** a **X'** koncentrovaným vodným roztokom amoniaku. Acetónový roztok zmesi izomérov okamžite zmenil farbu na žltú už po pridaní jednej kvapky nasýteného roztoku amoniaku. Vznikajúci produkt **PI** ( $M(\text{PI}) = 565,10 \text{ g/mol}$ ) bol znečistený nežiaducim *trans* izomérom **trans-PI**.

6. Vypočítajte výťažok produktu **PI**, definovaný ako  $\frac{m(\text{PI})_{\text{reálna}}}{m(\text{PI})_{\text{teoretická}}}$ , ak viete, že izomér **X** sa rozkladá za prítomnosti amoniaku na dve molekuly **PI** a izomér **X'** sa rozkladá na jednu molekulu **PI** a jednu molekulu **trans-PI**. Predpokladajte, že v ideálnom prípade dochádza len k tvorbe izoméru **X**.

V prvom kroku syntézy komplexu **PC** sa do reakčnej zmesi pridáva ako katalyzátor nadbytok kyseliny tetrafluoridoboritej. I keď na jej použitie existujú relevantné dôvody, nie je jedinou kyselinou, ktorá dokáže pri syntéze **PC** plniť funkciu katalyzátora.

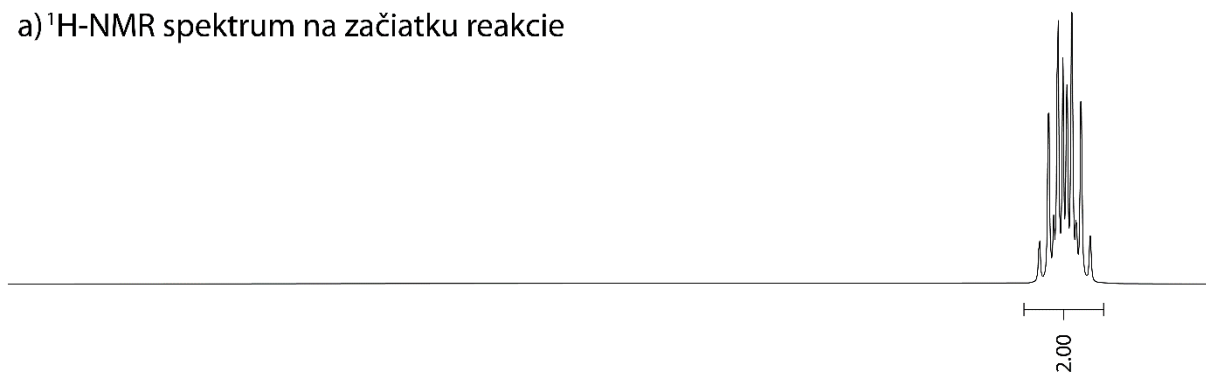
7. Uvedte, aký spoločný znak musia mať kyseliny, ktoré by mohli nahradiť kyselinu tetrafluoridoboritú v prvom kroku syntézy. Uvedte aspoň jeden príklad takejto kyseliny.

Funkciou kyseliny tetrafluoridoboritej je katalyzovať disociáciu komplexu **PNI** pomocou protonizácie jedného cyklohexylamínového ligandu, ktorý následne disociuje z komplexu **PNI** za vzniku kladne nabitého komplexu. Ten je pri zníženej teplote (– 40 °C) stabilný a nepremieňa sa na intermediáty **X** a **X'**. V prípade veľkého nadbytku kyseliny ide o monomolekulový rozpad komplexu, a teda reakciu prvého poriadku. Kinetiku tejto premeny je možné sledovať pomocou <sup>1</sup>H-NMR spektroskopie (konkrétne sledovaním signálu –CH skupiny susediacej s aminoskupinou). Pre potreby tohto merania sa malé množstvo komplexu **PNI** rozpustilo v acetóne, pridal sa nadbytok kyseliny tetrafluoridoboritej a roztok sa umiestnil do NMR kvety. Jednotlivé NMR spektrá boli zaznamenávané v päťminútových intervaloch.

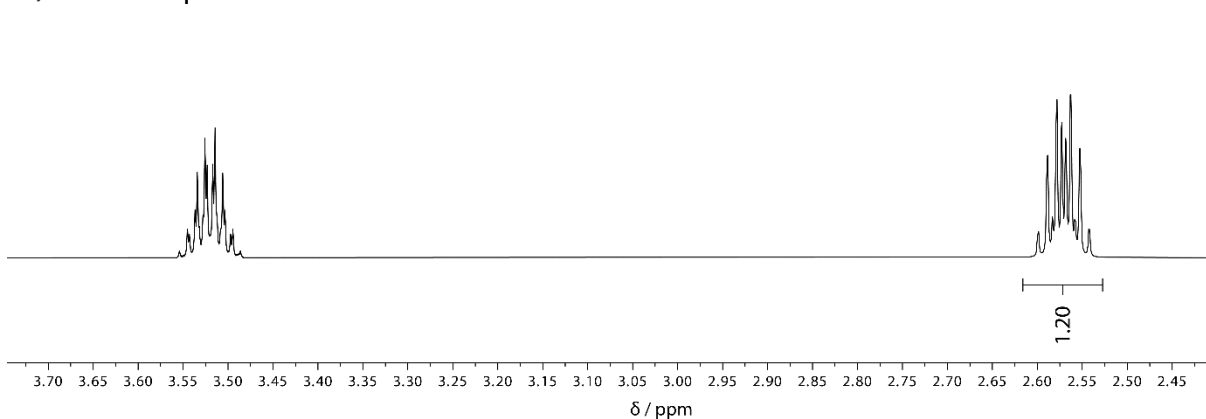
8. Aj napriek veľmi podobnej čistote je acetón používaný ako rozpúšťadlo pri meraní kinetiky takmer stokrát drahší, než bežný acetón používaný v laboratóriu. Takýto rozdiel v cene je z dôvodu nevhodnosti použitia bežného acetónu pre účely kinetických meraní. Vysvetlite, v čom sa líšia tieto dve látky na molekulovej úrovni.

Po skončení merania kinetiky disociácie sa objavila chyba v nastavení. Výsledkom merania teda nebolo množstvo spektier, ale iba dve – jedno zmerané na začiatku reakcie a druhé po 235 minútach. Obe spektrá sú znázornené na obrázku 5.

a)  $^1\text{H-NMR}$  spektrum na začiatku reakcie



b)  $^1\text{H-NMR}$  spektrum na konci reakcie

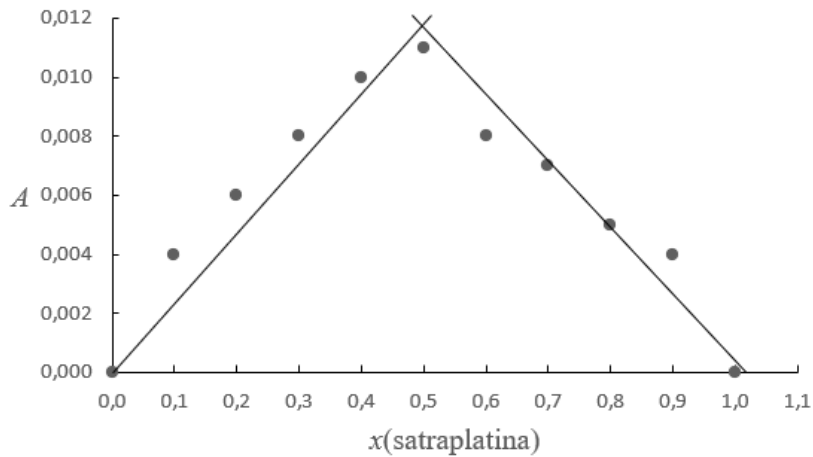


Obrázok 5.  $^1\text{H-NMR}$  spektrum a) na začiatku reakcie s píkom pri 2,55 ppm zodpovedajúcim len reaktantu a b) na konci reakcie s píkom pri 2,55 ppm zodpovedajúcim reaktantu aj produktu.

9. Pomocou údajov poskytnutých na obrázku 5 vypočítajte rýchlostnú konštantu disociácie **PNI** pri teplote  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Nakreslite látku, ktorej zodpovedá multiplet pri 3,50 ppm.

Pre perorálne podanie satraplatiny je potrebné jej molekulu ukotviť na makromolekulový nosič – napríklad cyklodextrín. Cyklodextríny sú cyklické kavitové štruktúry, ktoré vznikajú spojením sacharidových jednotiek. Obsahujú hydrofóbnu kavitu a hydrofilné okraje. Vďaka tejto súhre protichodných vlastností sú schopné rozpustiť nepolárne molekuly v polárnom prostredí.

Interakcie medzi satraplatinou a  $\beta$ -cyklodextrínom ( $\beta$ -CD) boli skúmané pomocou Jobovej metódy. Metóda spočíva v meraní absorbancie, ktorá je úmerná množstvu vzniknutého aduktu v závislosti na pomere prítomných látok tvoriacich adukt (v tomto prípade satraplatina a  $\beta$ -CD).



Obrázok 6. Graf nameranej hodnoty absorbancie ( $A$ ) aduktu v závislosti na mólovom zlomku ( $x$ ) satraplatiny v roztoku.

10. Na základe informácií o Jobovej metóde uvedených vyššie a obrázku 6 určte približným odčítaním z grafu pomer  $\beta$ -CD a satraplatiny v adukte.

Mechanizmus účinku chemoterapeutík založených na platine v ľudskom organizme spočíva v prítomnosti dvoch chloridových ligandov v polohe *cis*, ktoré tvoria tzv. farmakofór – teda časť molekuly zodpovednú za jej biologickú aktivitu. Je všeobecne známe, že tieto chemoterapeutiká napádajú bunky a znemožňujú ich množenie, syntézu proteínov a iné kľúčové procesy, ktoré nakoniec vyústia až do apoptózy (bunkovej smrti).

11. Celá spomenutá kaskáda porúch je dôsledkom zámény chloridových ligandov farmakoforu inými, pevnejšie sa koordinujúcimi ligandmi, ktorými sú biologicky esenciálne molekuly. Aké?

# ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

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

Ján Reguli

---

Maximálne 17 bodov, doba riešenia 60 minút
---

## Úloha 1 (6 bodov)

- 1.1** V 1 kg vody sme rozpustili 17,00 g neznámej látky (neelektrolytu). Zníženie teploty tuhnutia vzniknutého roztoku bolo  $\Delta T_k = 0,520$  K. Vypočítajte molárnu hmotnosť tejto látky a osmotický tlak uvedeného roztoku pri 25 °C. Hustota vody pri 25 °C je  $0,99707 \text{ kg dm}^{-3}$ , jej molárna hmotnosť je  $18,02 \text{ g mol}^{-1}$ . Kryoskopická konštanta vody má hodnotu  $K_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Predpokladajte, že roztok sa správa ako nekonečne zriedený.
- 1.2** Ako vysoko vystúpi pri teplote 23,5 °C v trubici osmometra roztok vysokomolekulovej látky ( $M = 1,21 \text{ kg mol}^{-1}$ ) v indiferentnom rozpúšťadle? Hustota meraného roztoku, ktorý v  $0,8 \text{ dm}^3$  obsahuje 0,23 g vysokomolekulovej látky, je  $1,018 \text{ g cm}^{-3}$ .
- 1.3** Molekuly fenolu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) vo vode asociujú na diméry. Ak rozpustíme 0,6677 g fenolu v 35,5 g vody, zníži sa teplota tuhnutia o 0,215 °C. Vypočítajte van't Hoffov izotonický koeficient a stupeň asociácie fenolu. Kryoskopická konštanta vody má hodnotu  $K_k = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ . Molárna hmotnosť fenolu je  $94,114 \text{ g mol}^{-1}$ .

## Úloha 2 (6 bodov)

- 2.1 a)** Vypočítajte rozpustnosť bromidu strieborného vo vode pri teplote 20 °C.
- b)** Ako sa zmení táto rozpustnosť, ak sme do  $990 \text{ cm}^3$  pôvodného roztoku pridali  $10 \text{ cm}^3$  vodného roztoku KBr s koncentráciou  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ? Súčin rozpustnosti AgBr má pri teplote 20 °C hodnotu  $6,3 \cdot 10^{-13}$ .
- 2.2** Zrazenina jodičnanu olovnatého má byť pri teplote 25 °C premývaná:
- a)** čistou vodou, alebo
- b)** roztokom  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  s koncentráciou  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , alebo
- c)** roztokom  $\text{KIO}_3$  s koncentráciou  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ?



Za predpokladu, že všetky roztoky sú ideálne, vypočítajte rozpustnosť  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  pre všetky tieto prípady a zvolte premývací roztok tak, aby straty zrazeniny boli čo najmenšie. Súčin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je  $2,6 \cdot 10^{-13}$ .

### Úloha 3 (5 bodov)

**3.1** V laboratóriu pri teplote  $25\text{ }^\circ\text{C}$  sme v 100 ml odmernej banke rozpustili 20 g sacharózy vo vode. Pridali sme 100 ml roztoku HCl s koncentráciou  $1\text{ mol dm}^{-3}$ .

- a)** Aká je počiatková koncentrácia látkového množstva reaktantov – sacharózy a vody – v reakčnej zmesi? (Koncentráciu vody stačí vypočítať len približne.)  
[ $M_{\text{sach}} = 342,03\text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{voda}} = 18,02\text{ g mol}^{-1}$ ]
- b)** Rýchlostná konštanta tejto reakcie 1. poriadku má hodnotu  $k = 0,2561\text{ hod}^{-1}$ . Na akú hodnotu poklesne koncentrácia sacharózy po hodine priebehu reakcie?

**3.2** 7 %-ný (hmot.) vodný roztok sacharózy má pri teplote  $25\text{ }^\circ\text{C}$  hustotu  $1,025\text{ g cm}^{-3}$ .

- a)** Aká je koncentrácia látkového množstva a molalita sacharózy v tomto roztoku?
- b)** V roztoku s touto koncentráciou sacharózy prebieha jej hydrolýza (katalyzovaná kyselinou chlorovodíkovou) ako reakcia 1. poriadku. Aká je rýchlostná konštanta tejto reakcie, ak sa koncentrácia sacharózy za 30 min zmenšila na  $0,15\text{ mol dm}^{-3}$ ? Koľko sacharózy zostalo v roztoku po jednej hodine priebehu reakcie?
- c)** Prečo nemusíme dostať rovnakú hodnotu rýchlostnej konštanty, aká bola v úlohe 3.1?

# ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

**Michal Májek, Radovan Šebesta**

---

Maximálne 17 bodov doba riešenia 60 minút
--

## Úloha 1 (5,4 bodov)

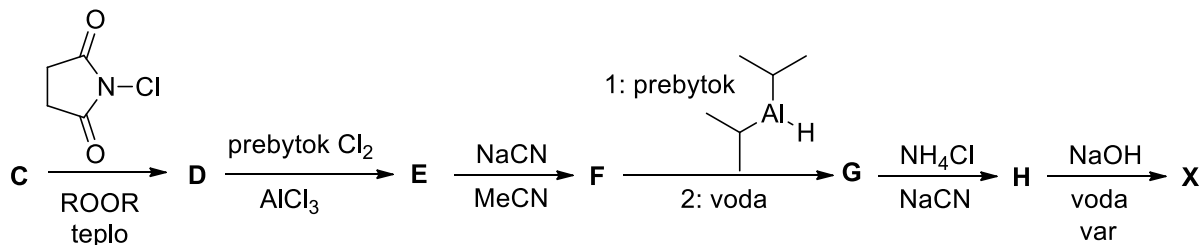
S halogénmi sa v živej prírode stretáme najmä vo forme pomerne inertných iónov, ktoré do procesov v organizmoch príliš nevstupujú. Vďaka relatívne vysokému obsahu halogenidov v morskej vode sa však mnohé morské organizmy museli naučiť s nimi koexistovať, a často ich využívajú aj pri syntéze biologicky relevantných organických molekúl. *Aplysina cavernicola* je žltá morská špongia, s ktorou sa môžete stretnúť, ak sa budete potápať v Stredozemnom mori. Z tejto špongie bola izolovaná neznáma látka **X** obsahujúca chlór.

Pri určovaní štruktúry látky **X** nám pomôže elementárna analýza. Vieme, že vzorec látky **X** je v tvare  $C_xH_yCl_zNaOb$ . 1,00 g látky **X** sme spálili v prúde kyslíka, pričom sme zistili, že takto vznikol oxid uhličitý, voda, HCl a zmes oxidov dusíka. Vzniknutú vodu sme zachytili absorbovaním v kolóne s  $P_2O_5$ , pričom vážila 253 mg. Vzniknutý oxid uhličitý sme prebublávali roztokom  $Ca(OH)_2$  a z hmotnosti vytvorenej zrazeniny uhličitanu vápenatého sme zistili, že pri spaľovaní vzniklo 1,58 g  $CO_2$ . Ďalších 1,00 g látky **X** sme pyrolyzovali v prítomnosti prebytku sodíka. Pri tomto procese došlo k premene N v molekule na NaCN a chloridu na NaCl. Vzniknutú zmes sme rozpustili v 1000 ml vody. Do 500 ml takéhoto roztoku sme pridali prebytok  $AgNO_3$ , pričom vzniklo 574 mg zrazeniny AgCl. Druhú polovicu roztoku sme použili na stanovenie kyanidových iónov spektrofotometricky, pričom sme zistili, že ich koncentrácia bola 3,99 mmol/l. Viete, že  $A_r(C) = 12$ ;  $A_r(H) = 1$ ;  $A_r(Cl) = 35,5$ ;  $A_r(N) = 14$ ;  $A_r(O) = 16$ ;  $A_r(Ag) = 107,9$ .

- Uveďte sumárny vzorec látky **X** v tvare  $C_xH_yCl_zNaOb$ , ak viete, že aspoň jedno z čísel  $x, y, z, a, b$  je 1.
- Nakreslite štruktúru aspoň 3 aromatických látok so štruktúrnym vzorcom  $C_xH_yCl_zNaOb$ , pričom vami navrhnuté látky by mali obsahovať navzájom aspoň

jednu rozdielnú funkčnú skupinu (t. j. nemali by sa líšiť len polohami substituentov). Navrhované látky by mali byť stabilné za laboratórnej teploty.

Látku **X** je možné syntetizovať z prírodnej látky chavikolu **C** so sumárnym vzorcom  $C_7H_8O$ :



Viete, že látka **C** má jednoduché vodíkové spektrum  $^1H$  NMR (**C**): 7,1 (d, 2H); 6,6 (d, 2H); 5,4 (s, 1H); 2,3 (s, 3H), pričom signál pri 5,4 ppm zmizne po pridaní ťažkej vody ( $D_2O$ ). Látka **X** má pri meraní v ťažkej vode nad 5 ppm iba jediný signál a to singlet pri 7,2 ppm. V oblasti pod 5 ppm má látka **X** komplikované spektrum, ktoré naznačuje, že látka obsahuje stereogénne centrum.

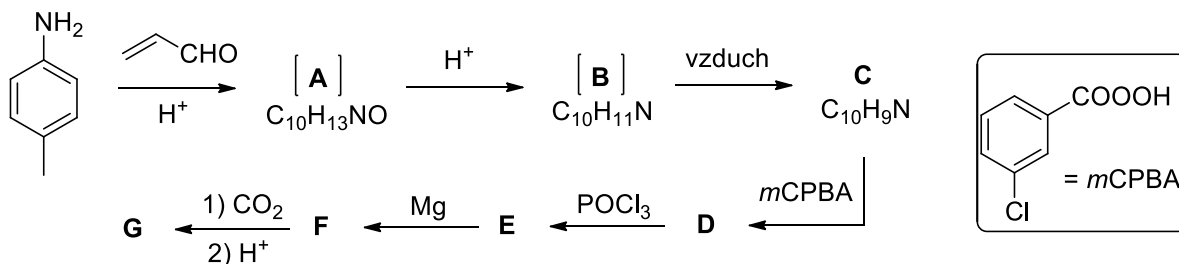
c) Navrhnite štruktúru látok **C-X**.

d) Pomocou potenciometrickej titrácie bolo zistené, že látka **X** má tri funkčné skupiny s kyslými vodíkmi, pričom ich  $pK_a$  sú 2,9; 6,5; 9,7. Priradte tieto hodnoty  $pK_a$  k funkčným skupinám látky **X**. Napíšte štruktúru, v akej sa bude látka **X** prevažne nachádzať pri fyziologickom  $pH = 7,4$ .

## Úloha 2 (5,6 bodov)

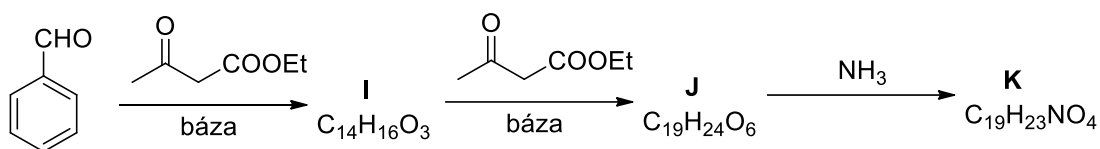
Pri syntéze derivátov heterocyklov možno niekedy zaviesť požadované substituenty priamo na daný heterocyklus, ale často je tento prístup nevhodný. Vtedy pristupujeme k syntéze heterocyklov *de novo* – pričom vychádzame z prekursorov, ktoré už obsahujú substituenty v požadovaných polohách.

a) Doplňte štruktúru látok **A – G**. Viete, že látka **A** je nestabilná a v kyslom prostredí dochádza k jej transformácii na zlúčeninu **B**. Látka **B** je na vzduchu tiež nestabilná a samovoľne dochádza k jej oxidácii na stabilnú látku **C**.



b) Látka **G** je ako ligand schopná viazať ióny kovov. Uveďte štruktúru komplexu **G** so zinočnatými iónmi, pričom viete, že na jeden kation zinku v komplexe pripadajú dve molekuly ligandu **G**.

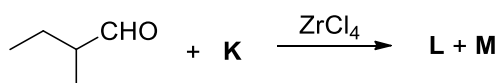
Deriváty heterocyklov možno využiť aj ako reagenty pri organickej syntéze. Príklad, ktorý si teraz ukážeme je inšpirovaný prírodou, kde podobnú rolu v redoxných dejoch plní kofaktor NADPH:



c) Látka **K** je syntetizovaná z benzaldehydu, etyl acetoacetátu a amoniaku v *one-pot* reakcii. Napíšte štruktúru látok **I – K**.

d) Ako by ste pripravili v dvoch krokoch etyl acetoacetát z kyseliny octovej?

Látka **K** nie je aromatická, avšak stratou hydridu („H<sup>-</sup>“) a protónu („H<sup>+</sup>“) sa môže aromatizovať a tento proces je zodpovedný za jej redukčné vlastnosti. Za katalýzy Lewisovými kyselinami reaguje podobne ako známe činidlo NaBH<sub>4</sub>:



e) Doplňte produkty **L** a **M** a napíšte mechanizmus tejto premeny.

### Úloha 3 (2,4 bodov)

V roku 2022 bola Nobelova cena za chémiu udelená za rozvoj tzv. „click“ chémie a bioortogónnej chémie. Práve na *click* chémiu alebo na *click* reakcie sa pozrieme v tejto úlohe. Prvé *click* reakcie nezávisle od seba objavili Sharpless a Meldal. Treťou ocenenou bola Carolyn Bertozzi, ktorá tieto reakcie aplikovala v živých bunkách. *Click* reakcie sú zvyčajne rýchle a veľmi efektívne, a teda cenné pre spájanie molekúl do väčších celkov. Najznámejšou *click* reakciou sú reakcie alkínov s organickými azidmi za katalýzy meďnatými soľami za vzniku heterocyklického tzv. triazolového jadra.

a) Napíšte celú reakciu a štruktúru produktov **A1** a **A2** (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O), ktoré vzniknú reakciou (prop-2-ín-1-yloxy)benzénu a (azidometyl)benzénu. Produkty **A1** a **A2** sú regioizoméry.

b) Carolyn Bertozzi zistila, že cyklické alkíny sú veľmi reaktívne v *click* reakciách, čo umožňuje ich použitie v komplexnom prostredí živých buniek a nepotrebnú ani

prítomnosť Cu-katalyzátorov. Napíšte reakciu a štruktúru produktu **B** reakcie cyklooktínu s azidoetánom.

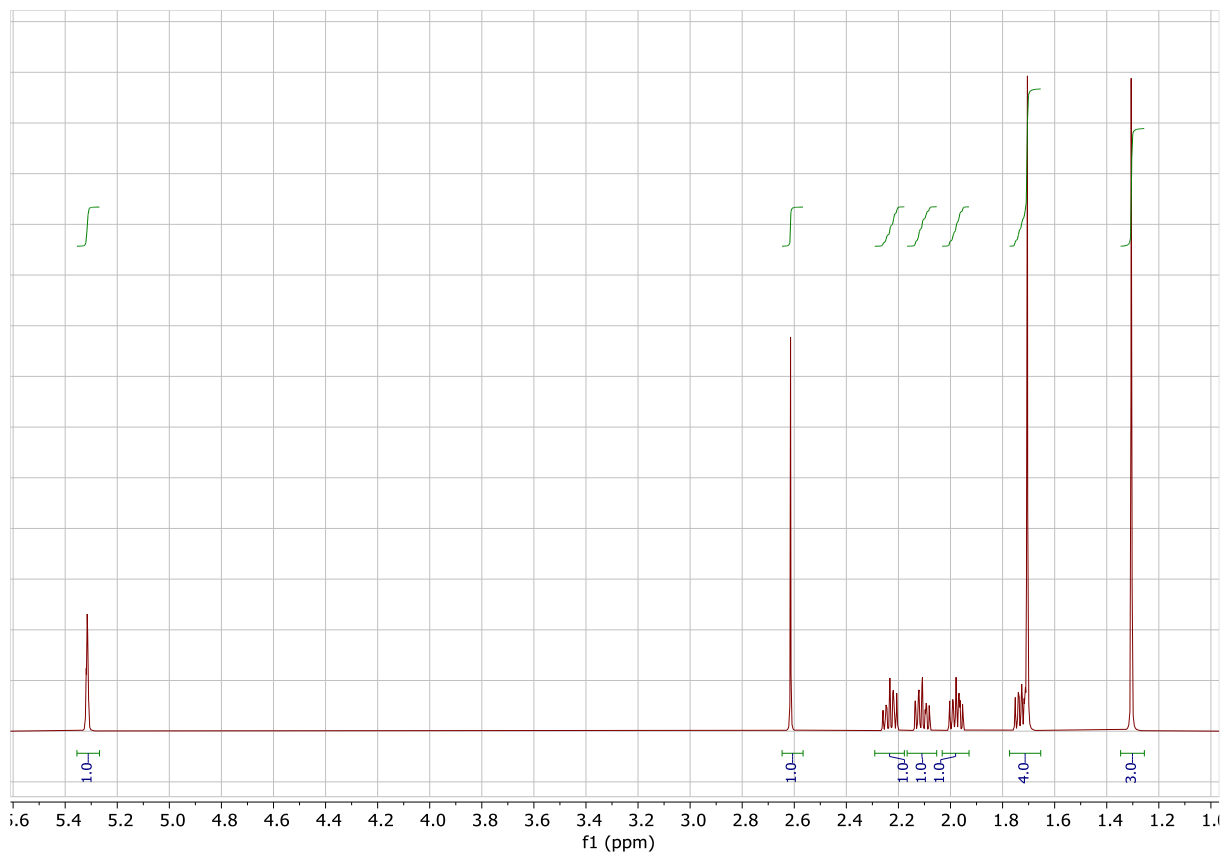
- c) Nakreslite aspoň jednu rezonančnú štruktúru azidovodíka. Rezonančné štruktúry sú také, ktoré majú vyznačené všetky väzbové aj neväzbové elektróny ako aj náboje na atómoch.

#### Úloha 4 (3,6 bodov)

NMR spektroskopia je v chemickom laboratóriu dôležitý nástroj na zisťovanie štruktúry produktov reakcií, bez ktorého si moderný výskum v organickej chémii už nedokážeme predstaviť. V tejto úlohe sa pozrieme na to, ako NMR pomáha analyzovať priebeh reakcií. Pri reakcii 3-metylcyklopent-2-en-1-ónu s Grignardovým činidlom metylmagnézium-bromidom ( $\text{CH}_3\text{MgBr}$ ) získame rôzne produkty podľa toho, či do reakcie pridáme katalytické množstvo meďnej soli, napr.  $\text{CuBr}$ , alebo nie.  $^1\text{H}$  NMR spektrá produktu **A** reakcie bez prídavku  $\text{CuBr}$  ako aj produktu **B** s prídavkom  $\text{CuBr}$  sú zobrazené na nasledujúcej strane. Dodatočným pridaním  $\text{D}_2\text{O}$  do NMR kyviek s produktmi a opätovným premeraním  $^1\text{H}$  NMR v spektre látky **A** zmizol signál pri 2,6 ppm, ale v spektre látky **B** nenastala žiadna výraznejšia zmena. Určte štruktúry produktov **A** a **B** a priradte signály v NMR spektrách. Produkty **A** aj **B** pomenujte systematickými názvami.

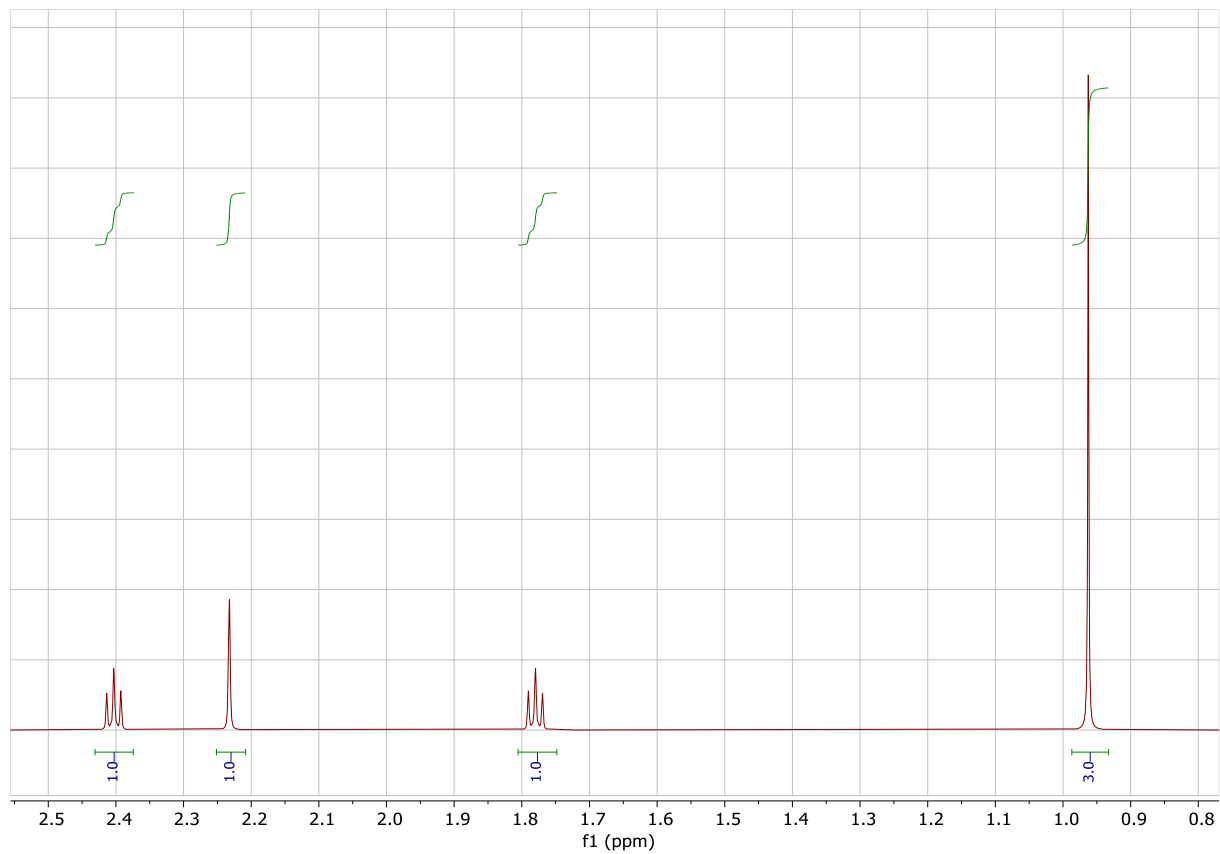
$^1\text{H}$  NMR produktu **A**

$\delta^{\text{H}}$ : 5,32 (s, 1H); 2,61 (s, 1H); 2,23 (m, 1H); 2,11 (m, 1H); 1,98 (m, 1H); 1,74 (m, 1H); 1,70 (s, 3H); 1,31 (s, 3H) ppm.



$^1\text{H}$  NMR produktu **B**

$\delta^{\text{H}}$ : 2,40 (t, 2H); 2,23 (s, 2H); 1,78 (t, 2H); 0,96 (s, 6H) ppm.



## ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

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

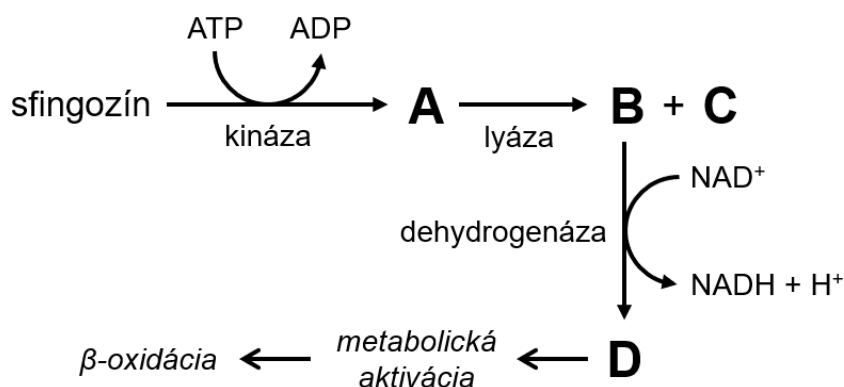
**Pavol Štefík, Boris Lakatoš**

---

Maximálne 8 bodov  
Doba riešenia: 40 minút

### ÚLOHA 1

Jedinou reakciou, ktorá predstavuje „východ“ zo siete metabolických dráh vzájomných premien sfingolipidov, je reakcia katalyzovaná lyázou, pri ktorej vzniká z príslušného sfingolipidu masťný aldehyd (s mononenasýteným alifatickým reťazcom) a polárna zlúčenina. Schéma degradácie sfingozínu je znázornená na obrázku 1.



**Obrázok 1.** Schéma postupnej degradácie sfingozínu.

1. Nakreslite štruktúrne vzorce látok **A**, **B**, **C**, **D**.
2. Napíšte názvy tried enzýmov, do ktorých patria kináza a dehydrogenáza, ktoré katalyzujú prvú, respektíve tretiu reakciu na obrázku 1.

Masťná kyselina **D** (obrázok 1) sa najskôr metabolicky aktivuje na príslušný acyl-koenzým A (acyl-CoA) a následne vstúpi do  $\beta$ -oxidácie v mitochondriách.

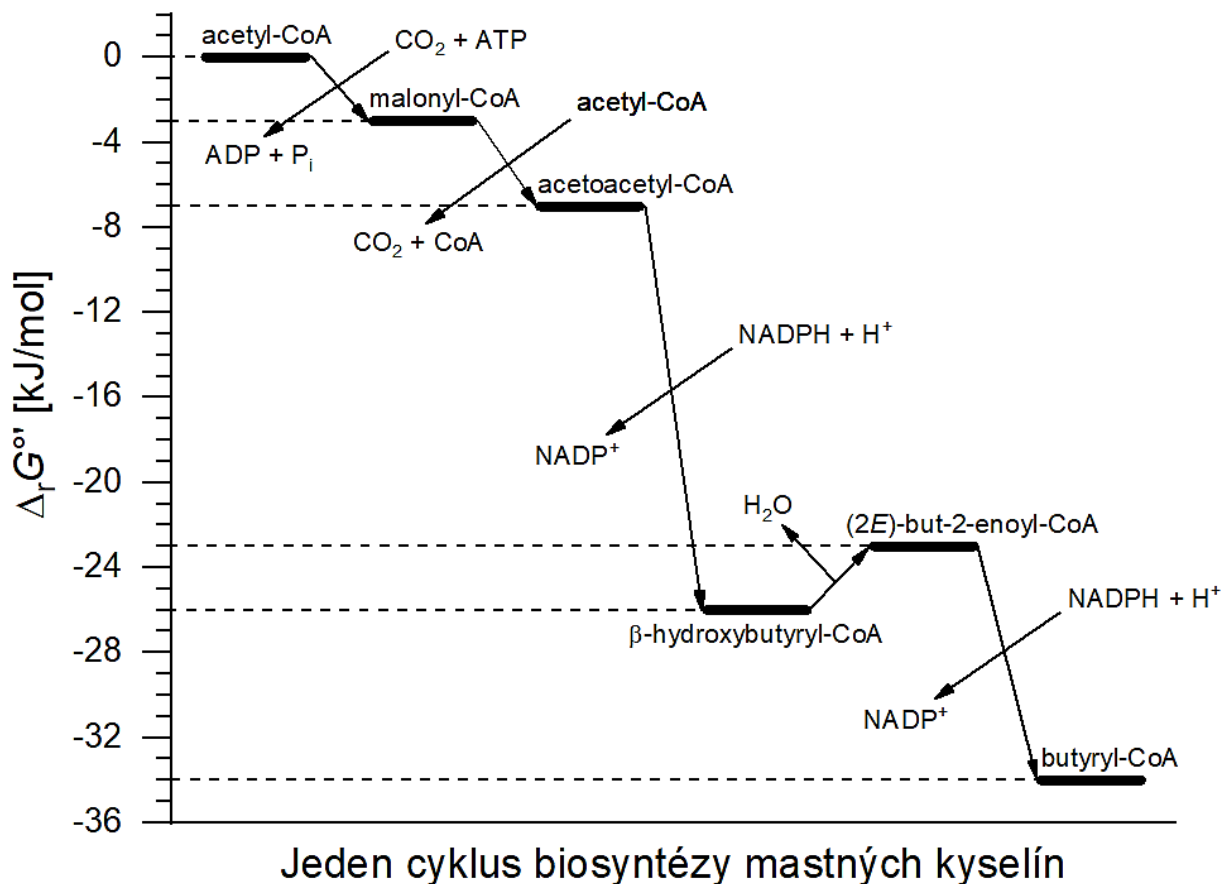
3. Ako sa nazýva zlúčenina, ktorá slúži ako prenášač acylových zvyškov masťných kyselín z cytosolu do mitochondrie?

4. Vypočítajte počet molekúl ATP, ktoré môžu vzniknúť kompletnou degradáciou jednej molekuly sfingozínu. Pri výpočte zohľadnite nasledujúce predpoklady:

- všetky produkty  $\beta$ -oxidácie vstupujú do Krebsovho cyklu a dýchacieho reťazca
- GTP vznikajúci v Krebsovom cykle považujte za ekvivalentný k ATP
- v rámci oxidačnej fosforylácie sa z jednej molekuly NADH získa 2,5 molekuly ATP a z jednej molekuly  $FADH_2$  sa získa 1,5 molekuly ATP
- pri výpočte zohľadnite aj reakcie, pri ktorých sa ATP spotrebúva; rozklad ATP na AMP a  $PP_i$  považujte za spotrebu 2 ATP

## ÚLOHA 2

Biosyntéza mastných kyselín prebieha v rámci bunky v cytoplazme. Syntézu riadi viacfunkčný enzým, ktorému asistuje tzv. acyl carrier protein (ACP, proteín prenášajúci acylové zvyšky). Novo syntetizované, ako aj z potravy prijaté mastné kyseliny môžu využiť vo forme acyl-CoA acyltransferázy pri syntéze glycerofosfolipidov alebo ceramidov. Na obrázku 2 je uvedená schéma biosyntézy butyryl-CoA.



Obrázok 2. Schéma biosyntézy butyryl-CoA z acetyl-CoA.



1. ACP obsahuje prostetickú skupinu 4'-fosfopantoteín. Napíšte triviálny názov vitamínu, ktorý je jeho súčasťou.
2. Narastajúci zvyšok mastnej kyseliny je vo viacfunkčnom enzýme viazaný vo forme tioesteru na zvyšok cysteínu. Nakreslite štruktúrny vzorec tioesteru tvoreného kyselinou myristovou a cysteínom.
3. Aký význam má karboxylácia acetyl-CoA na malonyl-CoA pri biosyntéze mastných kyselín?
4. Na základe údajov na obrázku 2 napíšte sumárnu rovnicu vzniku butyryl-CoA z acetyl-CoA a vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty tejto reakcie pri 25 °C a pH 7.

---

**Autori:** Martin Brokeš, Mgr. Michal Juríček, PhD., doc. Ing. Boris Lakatoš, PhD., Ing. Michal Májek, PhD., doc. Ing. Ján Reguli, CSc. (vedúci autorského kolektívu), prof. Mgr. Radovan Šebesta, DrSc., Ing. Pavol Štefík

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

**Slovenská komisia Chemickej olympiády**

**Vydal:** NIVAM – Národný inštitút vzdelávania a mládeže, Bratislava 2023