

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

60. ročník, školský rok 2023/24

Kategória A

Domáce kolo

TEORETICKÉ ÚLOHY



ÚLOHY Z ANORGANICKEJ A ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Domáce kolo

Martin Brokeš, Michal Juríček

Maximálne 18 bodov

Úvod

V tomto ročníku chemickej olympiády budú úlohy zamerané na najznámejšie priemyselné procesy spojené s prípravou pre človeka najdôležitejších chemických prvkov, resp. zlúčenín. Anorganická časť úloh každého kola bude venovaná samotnému procesu výroby. Pre úspešné vyriešenie úloh bude potrebná znalosť základných fyzikálnych vlastností a reaktivity prvkov a zlúčenín, ktorým sa budeme venovať. Taktiež je potrebná znalosť teórie VSEPR (angl. *valence-shell electron pair repulsion*), bežných laboratórnych výpočtov (počítanie návažkov do reakcií, výťažkov pri následných reakciách, využitie reaktantu, nestechiometrické množstvá látok, výpočet stechiometrického a molekulového vzorca zlúčeniny, relatívne hmotnostné zlomky), znalosť zápisu chemických reakcií ako v časticovom, tak aj v úplnom tvare a základy termochémie (tvorné, rozpúšťacie a reakčné entalpie, Gibbsova energia a Hessov zákon). Novinkou v tomto ročníku budú grafické úlohy spojené s materiálovými bilanciami riešené na milimetrový papier. Analytická časť úloh bude prevažne mierená na rôzne typy využitia takto pripravených surovín. Predovšetkým sa ale treba vedieť logicky orientovať v komplexných úlohách na základe uvedených znalostí a informácií poskytnutých v úlohách. Tešíme sa na ďalší začínajúci ročník Chemickej olympiády. Dúfame, že Vás táto téma zaujme a budete mať chuť nabrať nové poznatky počas riešenia úloh. ☺

Odporúčaná literatúra

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

Úloha 1 (18 bodov)

Hliník – najzastúpenejší kov zemskej kôry sa v prírode nachádza prevažne vo forme oxidov a hydroxyoxidov ako gibbsit ($w_{\text{Al}} = 0,35$) a diaspor ($w_{\text{Al}} = 0,45$), ktoré sú súčasťou horniny bauxit. Najväčším vývozcom bauxitu na svete je Austrália (s vývozom 110 miliónov ton v roku 2021), nasledovaná Čínou (86 miliónov ton) a Guineou (85 miliónov ton). Bauxit za svoju oranžovú farbu vďaka hlavne železitým zlúčeninám a okrem nich obsahuje aj veľké množstvo oxidu kremičitého a oxidu titaničitého.

1. Výpočtom určte sumárne vzorce gibbsitu a diasporu za predpokladu, že formálne ide o hydratované oxidy. Pomenujte ich.

Celosvetovo najrozšírenejším postupom izolácie oxidu hlinitého z bauxitu je Bayerov proces pomenovaný podľa rakúskeho chemika Karla Josepha Bayera. Bayerov proces je tak výhodný a optimalizovaný, že medzi procesmi spracovania bauxitu nemá konkurenciu.

Cieľom Bayerovho procesu je izolovať z bauxitu bezvodý oxid hlinitý. Kľúčovou vlastnosťou je práve amfotérny charakter hliníka a jeho oxidov. Železo a titán prítomné vo svojich oxidoch amfotérne nie sú, a preto sa dajú z bauxitu ľahko odstrániť.

2. Dvoma úplnými chemickými rovnicami v stavovom tvare vyjadrite amfotérny charakter oxidu hlinitého.

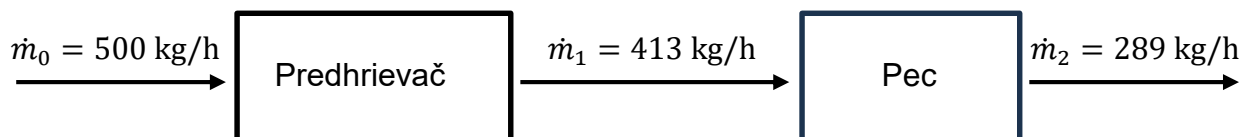
V prvom kroku Bayerovho procesu sa bauxit melie. Následne sa k nemu pridáva 32 % vodný roztok hydroxidu sodného za neustáleho miešania v tyčovom alebo guľovom mlyne. Po tomto kroku nasleduje oddelenie železa a titánu vo forme zodpovedajúcich oxidov. V kroku nazývanom „lúhovanie“ (angl. *digestion*) sa znova pridáva 32 % vodný roztok hydroxidu a celá nádoba sa ohreje vodnou parou najčastejšie na 140 °C alebo 230 °C v závislosti na type bauxitu. V tomto kroku sa hliník prevedie do rozpustnej formy **X**, ktorá umožní oddelenie železa a titánu, ktoré zostanú v tuhom skupenstve. Oddelovanie oxidu kremičitého z bauxitu je komplikovaný proces a nesie so sebou množstvo nevýhod (napríklad viazanie hliníka do zrazeniny), ktoré je potrebné v kontinuálnom procese minimalizovať.

3. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec častice v látke **X**, ktorá obsahuje atóm hliníka. Pomocou teórie VSEPR určte jej tvar a hodnotu väzbového uhla/uhlov.
4. V tomto kroku nie je možné odstrániť z bauxitu oxid kremičitý. Vysvetlite úplnou chemickou reakciou v stavovom tvare.

Sériou dôkladných filtrácií sa oddelí tuhé skupenstvo obsahujúce titán a železo a roztok sa vedie ďalej, kde začne kryštalizovať. Používa sa pomalá kryštalizácia sprostredkovaná riedením koncentrovaného zásaditého roztoku **X** vodou. Roztok sa čo najviac nasýti a očkuje sa pridaním kryštálov trihydrátu oxidu hlinitého, ktoré plnia funkciu kryštalizačných jadier.

5. Vysvetlite dôvod, prečo sa roztok riedi vodou.

Cieľom kryštalizácie je získať čo najväčšie kryštály trihydrátu oxidu hlinitého. Tie sa ďalej premývajú a potom žihajú aby sa získal bezvodý oxid hlinitý, tzv. alumina. Proces žihania pozostáva z dvoch čiastkových krokov. Najskôr sa premytý trihydrát oxidu hlinitého vedie do predhrievača, kde sa zdrží len približne jednu minútu a následne sa privedie do pece, kde sa suší približne päť minút pri teplote 1000 °C. Funkciou predhrievača je odparenie neviazanej vlhkosti a ohrev sušeného materiálu, no dochádza v ňom aj k čiastočnej konverzii na monohydrát oxidu hlinitého. Schéma žihania je zobrazená na Obrázku 1.

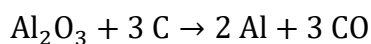


Obrázok 1: Schéma žihania $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ za vzniku aluminy.

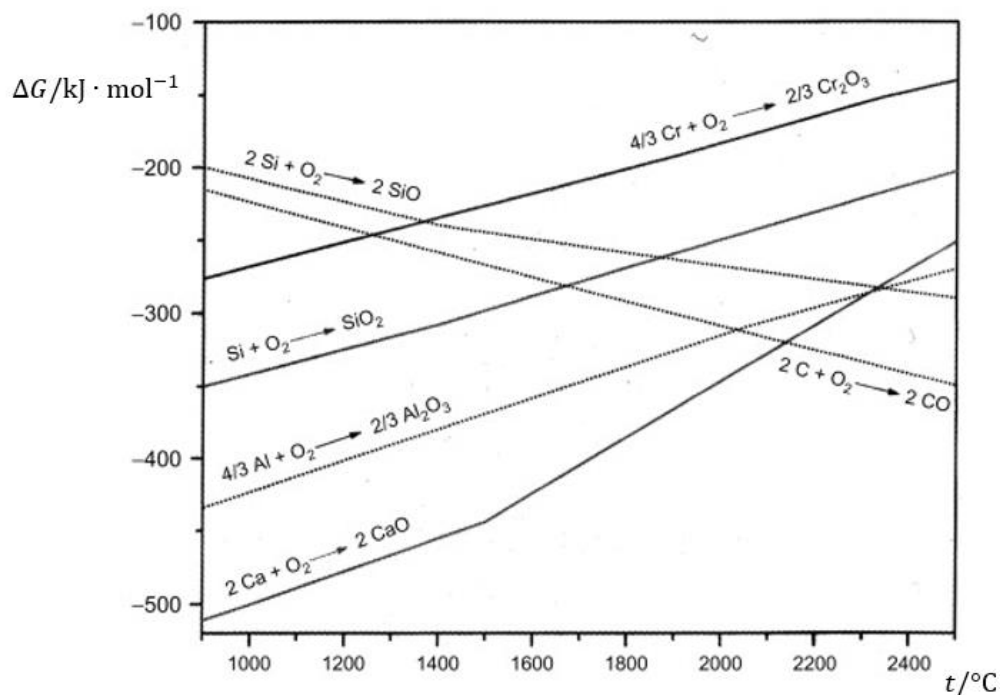
6. Pomocou schémy na Obrázku 1 vypočítajte hmotnosť neviazanej vody odparenej počas jedného dňa prevádzkovania a mólový zlomok $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vstupujúci do pece.

7. Vypočítajte tok tepla (definovaný ako teplo za jednotku času) potrebný na odparenie iba neviazanej vody v predhrievači. Predpokladajte vstup suroviny do predhrievača pri 40 °C a jej výstup pri 100 °C. Potrebne údaje: $C_p(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 102,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 75,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{výp}}(\text{H}_2\text{O}) = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Takto získaná alumina je dostatočne čistá a má množstvo rôznych využití od výplne chromatografických kolón až po aditívum do zubných pást, prípadne opaľovacích krémov. Avšak najväčšie množstvo aluminy sa každoročne využíva práve na výrobu hliníka Hallovým–Hérouttovým procesom. Tento proces je založený na elektrolýze taveniny aluminy pomocou uhlíkových elektród, ktorá sa prevádzkuje pri 950 °C. Chemická rovnica reakcie prebiehajúcej v elektrolytickom článku je:



Závislosť reakčnej Gibbsovej energie na teplote zobrazujú Ellinghamove diagramy (Obrázok 2).



Obrázok 2: Ellinghamov diagram zobrazujúci závislosť reakčnej Gibbsovej energie na teplote pre uvedené reakcie.

8. Vypočítajte približnú reakčnú Gibbsovu energiu pre reakciu elektrolýzy aluminy pri teplote 950 °C pomocou Hessovho zákona. Zdôvodnite nutnosť elektrolýzy pri výrobe hliníka.

Hliník sa ďalej používa hlavne na výrobu konštrukčných zliatin. No má aj iné použitia v oblasti metalurgie, konkrétne na proces zvaný aluminotermia. Aluminotermia je založená na vysokej stabilite väzby Al–O a využíva hliník na vyredukovanie určitých kovov zo zodpovedajúcich oxidov.

9. Z Ellinghamovho diagramu určte, ktoré prvky dokáže hliník vyredukovať z ich oxidov pri teplote 1500 °C.

ÚLOHY Z FYZIKÁLNEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Domáce kolo

Ján Reguli

Maximálne 17 bodov

Úvod

Úlohy 60. ročníka Chemickej olympiády z fyzikálnej chémie sa budú venovať uzavretým plynným sústavám, ktorých správanie opisuje stavová rovnica pre ideálny plyn. Prvou oblasťou bude stavový opis týchto sústav a ich termodynamika. Druhou a treťou oblasťou budú sústavy, v ktorých prebiehajú chemické reakcie – budeme sledovať ustálenie chemickej rovnováhy a tiež priebeh reakcií (kinetiku reakcií 1. poriadku).

Odporúčaná literatúra

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

Úloha 1 (4,5 bodu)

Od okolia tepelne izolovaná nádoba je adiabatickou prepážkou rozdelená na dve časti s objemom jeden a dva litre. V menšej časti je kyslík pri teplote 300 K a tlaku 100 kPa. Vo väčšej časti je dusík pri teplote 400 K a tlaku 200 kPa. Molárna tepelná kapacita oboch plynov je približne rovnaká a to $C_{V,m} = 5/2 R$. Po odstránení prepážky sa oba plyny premiešali a v nádobe sa ustálili teplota a tlak. Za predpokladu, že plyny sa správajú

stavovo ideálne, vypočítajte konečnú teplotu a tlak plynnej zmesi, mólové zlomky a parciálne tlaky kyslíka a dusíka a molárnu hmotnosť a hustotu vzniknutej zmesi. $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$.

Úloha 2 (3,5 bodu)

2 móly ideálneho plynu pri teplote 250 K a tlaku 200 kPa sa vratne adiabaticky komprimovali, kým sa nedosiahla teplota 300 K. Ak vieme, že jeho izochorická molárna tepelná kapacita má hodnotu $C_{V,m} = 27,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vypočítajte w , ΔU , ΔH , konečný tlak a konečný objem.

Úloha 3 (4 body)

Závislosť rovnovážnej konštanty reakcie $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{g})$ od teploty v intervale od 140 po 260 °C vyjadruje rovnica

$$\ln K_p(T, p^\circ = 101325 \text{ Pa}) = -47,9168 + 24315,299/T.$$

Východisková sústava obsahovala 2,25 mólov pyridínu a 3,750 mólov vodíka. Vypočítajte, pri akej teplote sa bude rovnovážny stupeň premeny pyridínu rovnať 10 % pri tlaku 90 kPa. Všetky zložky sústavy sú stavovo ideálne. Vypočítajte $\Delta_r G^\circ$ pre teplotu 200 °C.

Úloha 4 (3 body)

Rozklad sulfurylchloridu v uzavretej pevnej nádobe $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ je reakciou prvého poriadku. Jej rýchlostná konštantá pri teplote 593 K je $k = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Koľko percent sulfurylchloridu sa rozloží za 2 hodiny, ak je po celú dobu zahrievaním udržiavaný na teplote 593 K? Za aký čas sa rozloží 90 % východiskového množstva sulfurylchloridu?

Úloha 5 (2 body)

Rýchlostná konštantá reakcie 1. poriadku – dimerizácie látky A $2 \text{A} \rightarrow \text{P}$ pri 25 °C je $k = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Vypočítajte polčas tejto reakcie a tlak v sústave po desiatich hodinách, ak bol počiatkový tlak 1 MPa.

ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – školský rok 2023/24
Domáce kolo

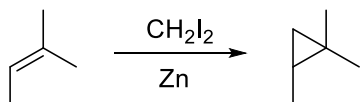
Michal Májek, Radovan Šebesta

Maximálne 17 bodov (170 pb x 0,1 = 17 b)

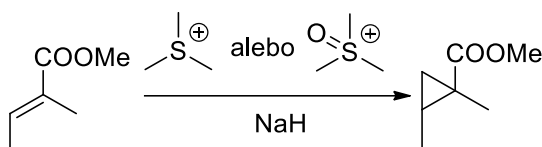
Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

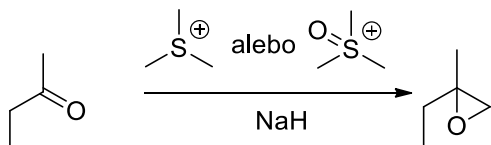
Okrem tradičných tém úloh z organickej chémie kategórie A chemickej olympiády, sa v tomto ročníku zameriame na chémiu 3-členných cyklov. Takéto cyklické zlúčeniny môžu obsahovať v kruhu iba uhlíky – cyklopropán, alebo môžu obsahovať aj heteroatóm – oxirán, aziridín. Ak chceme syntetizovať cyklopropánový cyklus, máme viacero možností, z ktorých niektoré už ovládáte. Z nových reakcií by sme mohli spomenúť reakciu nepolárnych alkénov s karbénom (ktorý vzniká napríklad reakciou dijódmetánu zo zinkom):



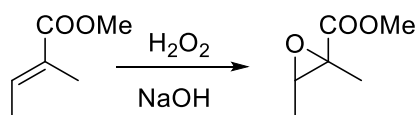
Ak chceme dostať cyklopropánový cyklus na polárnu, elektrónovo-chudobnú dvojitú väzbu, môžeme použiť reakciu s ylidmi odvodenými od sulfóniových alebo sulfoxóniových solí, ktoré získame ich deprotonáciou:



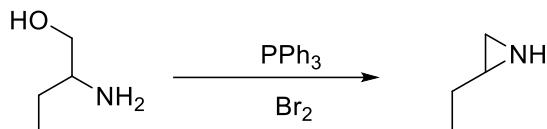
Táto reakcia je známa ako Coreyho-Čajkovského reakcia. Ak sú v molekule prítomné ketóny alebo aldehydy, môžu vznikáť epoxidy (oxirány):



Epoxidy môžeme syntetizovať z nepolárnych alkénov známou reakciou s peroxokyselinami (napríklad *m*CPBA). Ak však chceme syntetizovať epoxidy na polarizovaných (α,β -nenасыtených) násobných väzbách, musíme zvoliť alternatívne činidlo – peroxid vodíka v zásaditom prostredí:



Aziridíny môžeme získať napríklad cyklizáciou aminoalkoholov. Pri tom musíme premeniť alkoholovú skupinu na dobre odstupujúcu (napr. tozyl, alebo bromid). To sa dá pomocou kombinácie reagentov PPh_3 a brómu:



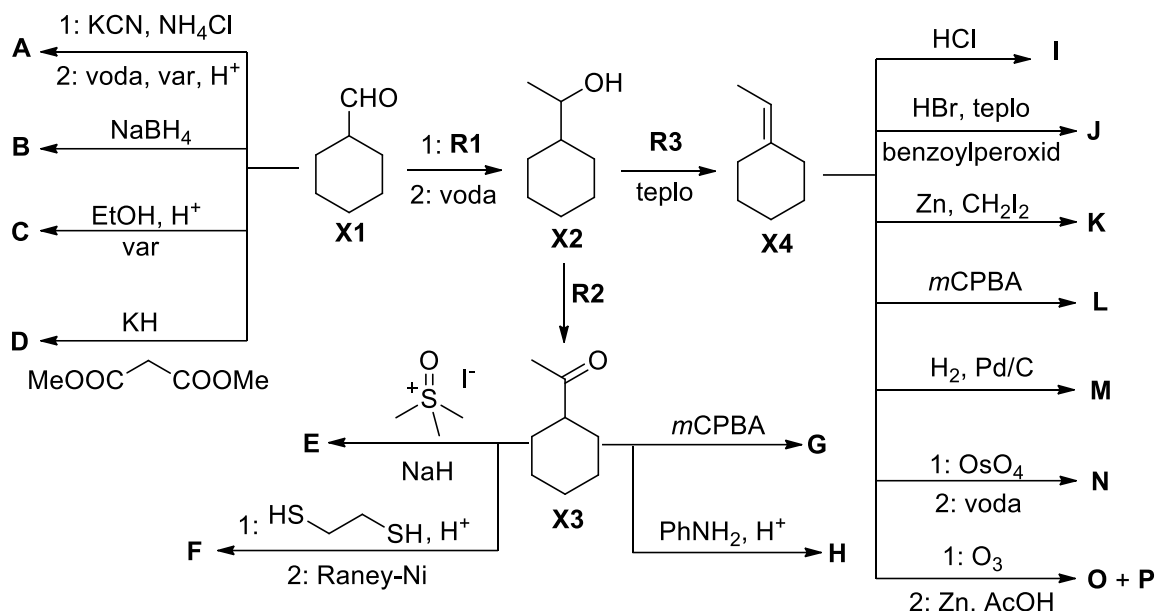
Odporúčaná literatúra

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

Úloha 1 (6,2 body)

a) Doplňte reagenty **R1 – R3**.

b) Doplňte produkty **A – P**.



Pre organického chemika neexistuje „permanentná“ fixka – na umývanie totiž používame acetón. To môže byť niekedy problematické, pretože sa vám môže stať, že si nechtiac zmyjete označenie baniek, v ktorých máte látky. To sa podarilo aj chemikovi Emilovi s látkami **X1 – X4**.

c) Chemik Emil má k dispozícii nasledovné činidlá – zriedený vodný roztok KMnO_4 , Lucasovo činidlo (ZnCl_2 vo vodnom HCl), vodný roztok jódu, KI a KOH , Tollensovo činidlo, Bradyho činidlo. Navrhnite, ako by ste od seba pomocou týchto činidiel odlíšili látky **X1 – X4** a napíšte reakcie, ktoré by pri daných stanoveniach prebiehali.

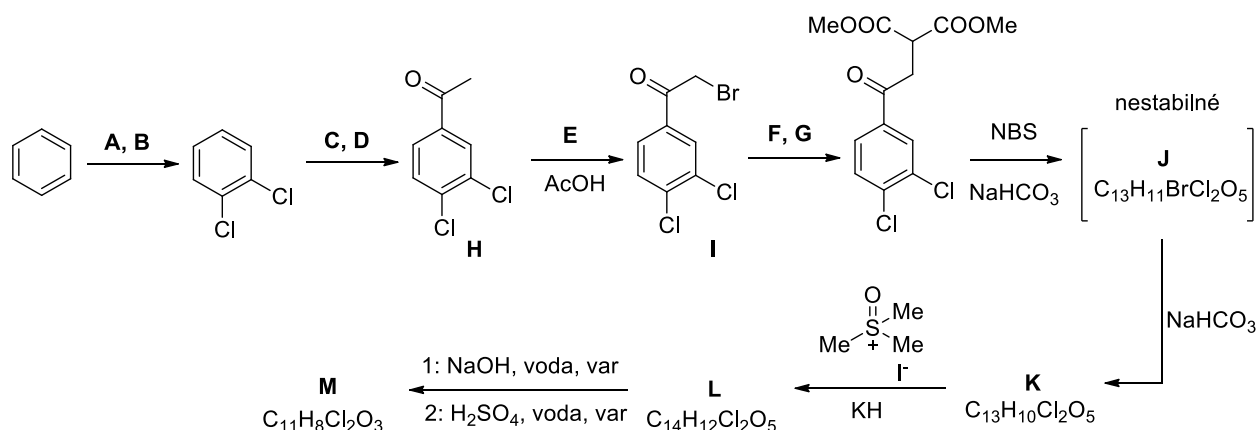
d) Chemik Emil by mohol pre rozlíšenie látok využiť aj IČ spektroskopiou. Napíšte, ktorá z látok **X1 – X4** bude mať nasledovné charakteristické signály v IČ: I – široký signál medzi $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$; II - signály pri 3080 a 1640 cm^{-1} ; III - signály pri 2700 a 1730 cm^{-1} ; IV - signál pri 1740 cm^{-1}

e) Chemik Emil by mohol pre rozlíšenie látok využiť aj ^1H NMR spektroskopiou. Napíšte, aké charakteristické signály by ste využili na rozlíšenie látok **X1 – X4**.

Úloha 2 (3,0 bodov)

Kynurenín 3-monooxygenáza je enzým, ktorý je zrejme zapojený do vzniku neurodegeneratívnych ochorení, ako je Alzheimerova a Parkinsonova choroba. Tento

enzým je preto častým cieľom medicínskych chemikov, ktorí sa snažia dizajnovať a syntetizovať jeho inhibítory. Jedným z takýchto inhibítorov je látka UPF-648 (**M**):



a) Pri prvej reakcii (chlorácia benzénu) vzniká zmes troch izomérov dichlórbenzénu (**X1**, **X2**, **X3**). Tie sa našťastie dajú od seba ľahko oddeliť: izomér **X1** má nulový dipólový moment (je to nepolárna látka) a tvorí veľmi stabilné kryštály, vďaka čomu sa dá od izomérov **X2** a **X3** oddeliť kryštalizáciou. Izoméry **X2** a **X3** majú síce podobný bod varu, ale izomér **X3** vzniká pri reakcii v zanedbateľnom množstve, čo uľahčuje ich delenie. Aká je štruktúra látok **X1**, **X2**, **X3**?

b) Doplňte reagenty **A – G**.

c) Doplňte štruktúru produktov **J – M**.

d) Vyberte vhodné rozpúšťadlá pre premenu dichlórbenzénu s reagentmi **C** a **D** z týchto možností: etanol; toluén; nitrobenzén; voda; sírouhlík, chlorid uhličitý; acetanhydrid.

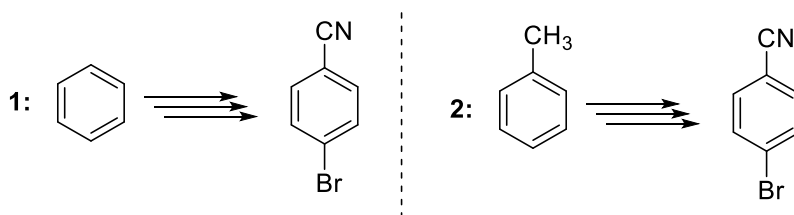
e) Premena látky **H** na **I** prebieha v kyslom prostredí kyseliny octovej. Aké dva produkty by sme dostali, ak by sme túto reakciu urobili v zásaditom prostredí (NaOH)?

f) Látka **I** má slzotvorné účinky. Mechanizmus zodpovedný za túto vlastnosť spočíva v reaktivite látky **I** s vodou. Napíšte, aké dva produkty vzniknú, keď látka **I** reaguje s vodou.

Úloha 3 (1,6 bodov)

a) Navrhňte viackrokovú syntézu 4-brómbenzonitrilu z **1**: benzénu; **2**: toluénu. Môžete (ale nemusíte) pri tom použiť nasledovné reagenty: KMnO_4 , NaNO_2 , KOH , K_2CO_3 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , Fe , H_2 , CuCN , KCN , Br_2 , NH_3 , acetanhydrid, SOCl_2 , P_2O_5 , Pd/C .

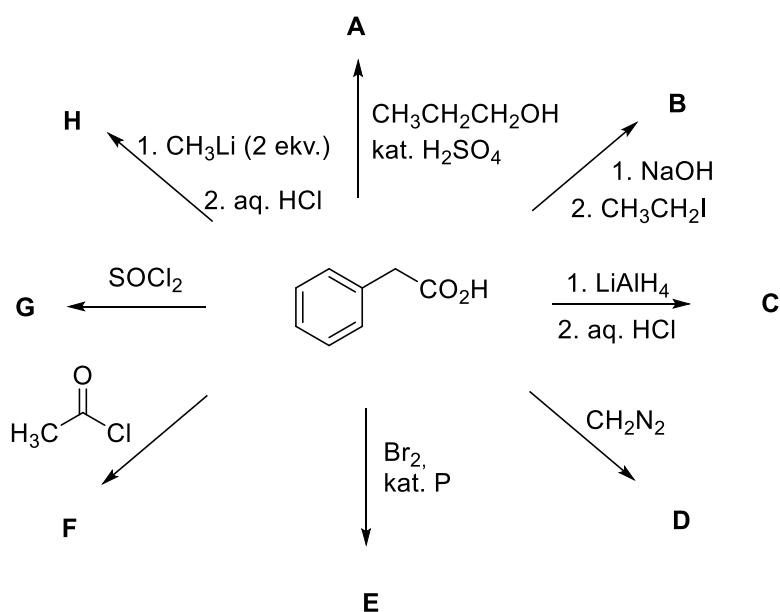
b) Nitril je vlastne tiež derivát karboxylovej kyseliny. Jeho hydrolýzou v kyslom prostredí dostaneme karboxylovú kyselinu. Napíšte mechanizmus, ktorým prebieha tento proces pri premene 4-brómbenzonitrilu na kyselinu 4-brómbenzoovú.



Úloha 4 (2,3 bodov)

Karboxylové kyseliny a ich deriváty patri k najrozšírenejším zlúčeninám v prírode a v živých organizmoch. Veľké množstvo karboxylových kyselín je tiež dostupných ako východiskové suroviny pre chemickú syntézu. Poznať reaktivitu karboxylových kyselín je preto dôležité pre každého organického chemika.

a) Určte štruktúry produktov **A-H** reakcií kyseliny fenylactovej s uvedenými činidlami.



b) Dôležité sú aj vzájomné premeny derivátov karboxylových kyselín. Navrhnite vhodné činidlá pre premenu zlúčeniny **G** na **B** a **G** na **H**.

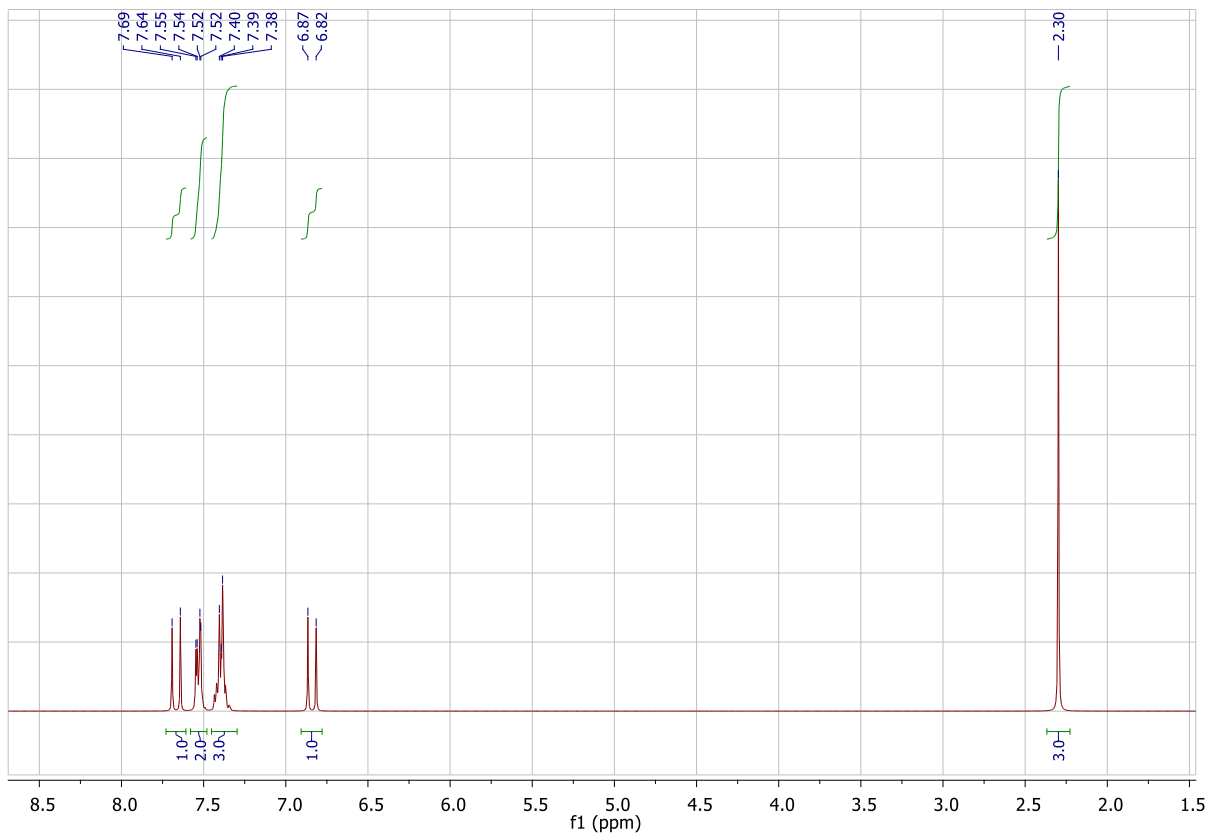
c) Pričom niektoré premeny sa uskutočňujú ľahšie a niektoré sú náročnejšie. Napríklad pri premene **G** na **H** nemožno použiť bežné organokovové činidlá ako sú Grignardove činidlá alebo organolitné zlúčeniny. Vysvetlite, prečo.

Úloha 5 (2,5 bodov)

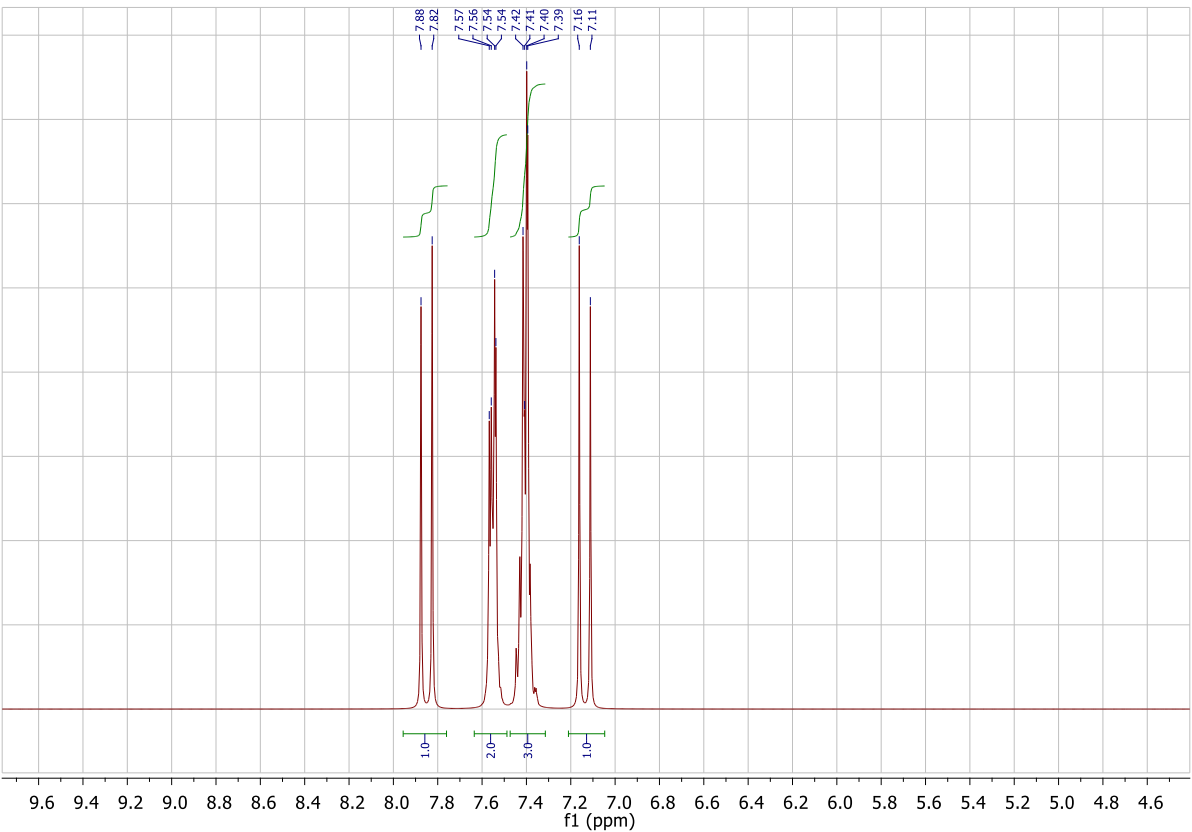
Ak rozpustíme benzaldehyd a acetón (propanón) v pomere 1:1 v etanole a pridáme NaOH vznikne produkt **A**. Ak však použijeme pomer reaktantov benzaldehyd/acetón 2:1 dostaneme iný produkt **B**. Ak náhodou zabudnete pridať do reakcie acetón a bude tam len benzaldehyd a NaOH získame po spracovaní dva produkty **C** a **D**.

- Určte štruktúry produktov **A – D**
- Priradte signály v NMR spektrách.
- Ako sa nazýva reakcia, ktorou vznikajú produkty **C** a **D**?

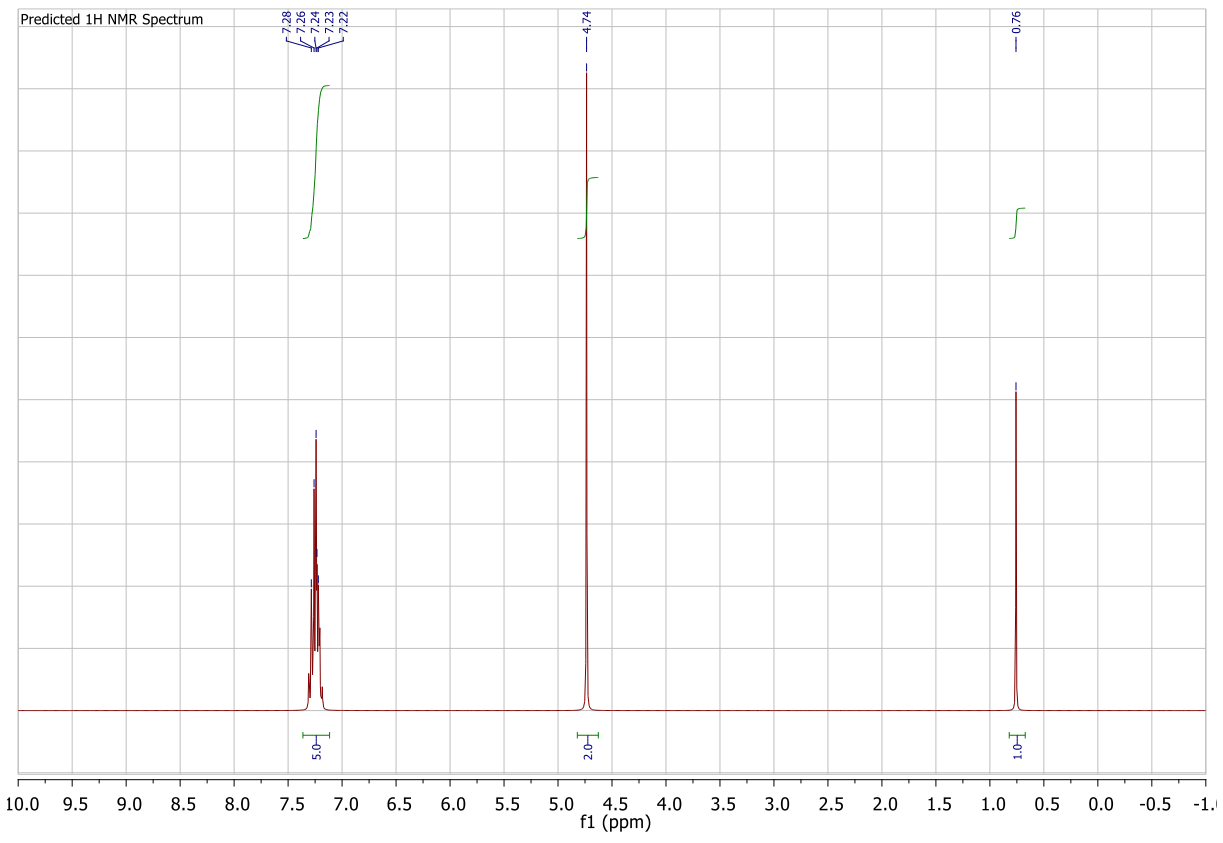
Spektrum A



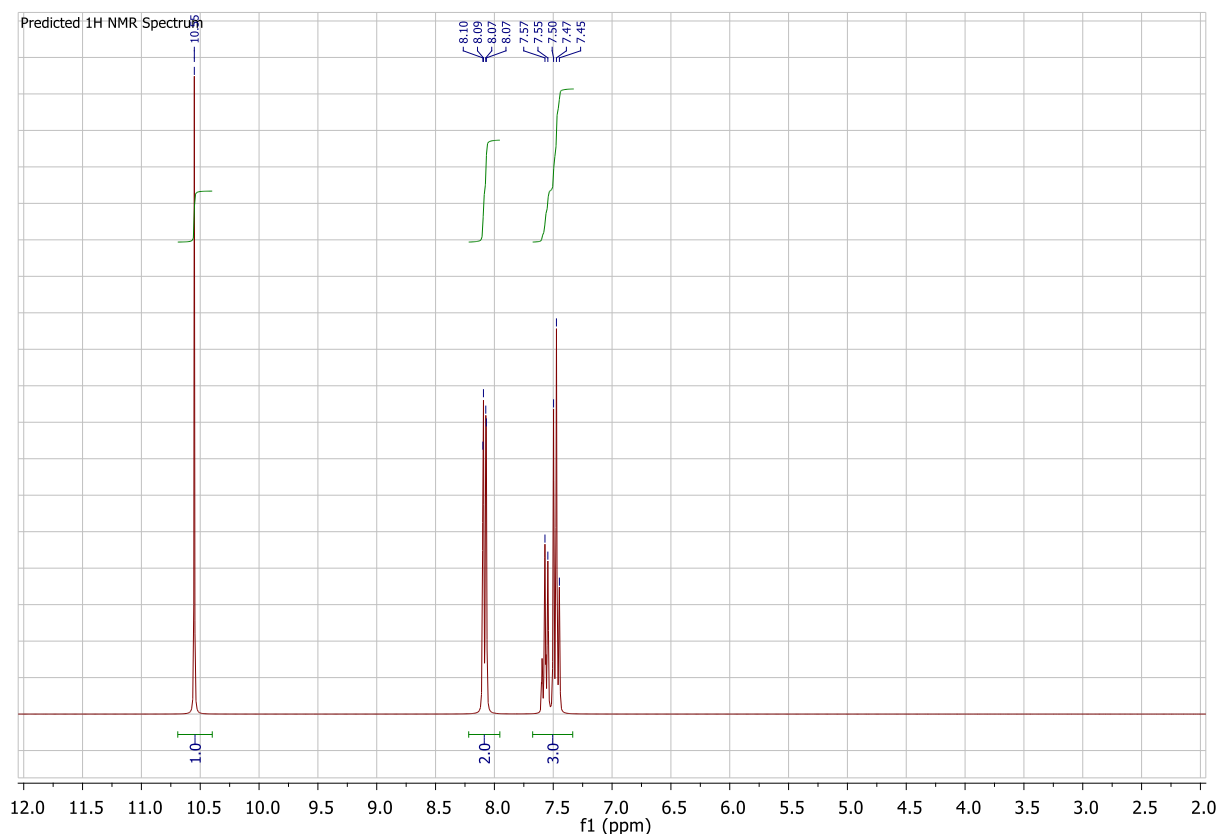
Spektrum B



Spektrum C



Spektrum D



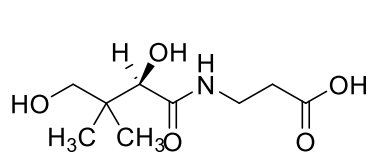
Úloha 6 (1,4 bodov)

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

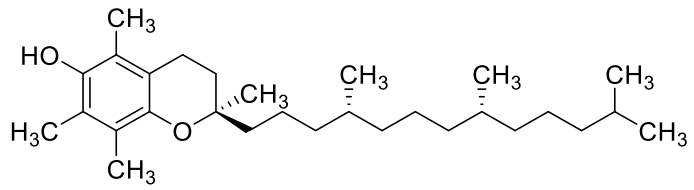
a) Určte, ktoré z nasledujúcich zlúčenín sú chirálne. Nakreslite ich štruktúrne vzorce a hviezdičkou označte stereogénne centrá.

- 1) 2,4-dimetylheptán
- 2) 5-etyl-3,3-dimetylheptán
- 3) cis-1,4-dichlórcyklohexán
- 4) 4,5-dimetylokta-2,6-diín

b) Spomedzi biologicky významných látok, napríklad aj niektoré vitamíny tokoferol (vitamín E) a kyselina pantoténová (vitamín B5) sú chirálne zlúčeniny. Priradte každému stereogénnemu centru v týchto zlúčeninách konfiguráciu *R* alebo *S*.



Kyselina pantoténová



Tokoferol

c) Pomenujte kyselinu pantoténovou systematickým názvom.

ÚLOHY Z BIOCHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 60. ročník – šk. rok 2023/24
Domáce kolo

Pavol Štefík, Boris Lakatoš

Maximálne 8 bodov Doba riešenia: bez časového obmedzenia

ÚVOD

Úlohy z biochémie tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na nukleové kyseliny, prenos a tok genetickej informácie, tzn. procesy replikácie DNA, transkripcie a translácie. V rámci prípravy na biochemickú časť chemickej olympiády sa zamerajte na:

- štruktúru a vlastnosti DNA a RNA molekúl (mediátorová mRNA, transferová tRNA a ribozomálna rRNA), vrátane dusíkatých báz, nukleozidov a nukleotidov
- proces replikácie DNA – princíp replikácie DNA (vedúce a oneskorené vlákno, Okazakiho fragmenty), enzýmy potrebné na replikáciu DNA
- proces transkripcie DNA – princíp syntézy primárneho transkriptu, enzýmy potrebné na transkripciu DNA, úpravy primárneho transkriptu (očiapočkovanie, polyadenylácia, zostrih (exóny a intróny)), čítací rámec
- proces translácie (proteosyntézy) – aktivácia aminokyselín, proces syntézy polypeptidového reťazca pomocou ribozómu, vlastnosti genetického kódu (iniciačný kodón, terminačné kodóny, kodóny kódujúce aminokyseliny)
- vplyv substitučných a posunových (inzercie, delécie) mutácií na čítací rámec a primárnu štruktúru proteínov kódovaných zmutovanými génmi

Určite je dobré mať aj základné vedomosti z fyzikálnej chémie týkajúce sa energie, tzn. poznať vzťahy medzi Gibbsovou energiou a rovnovážnou konštantou reakcií.

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.

Klouda, P. *Základy biochemie*, 3. vydanie, Nakladatelství Pavel Klouda, 2013.

Čurda, M.; Mašterová, V. *Biochémia*, 3. vydanie, Rokus, 2020.

Pančík, P. *Biopedia*, dostupné na: www.biopedia.sk.

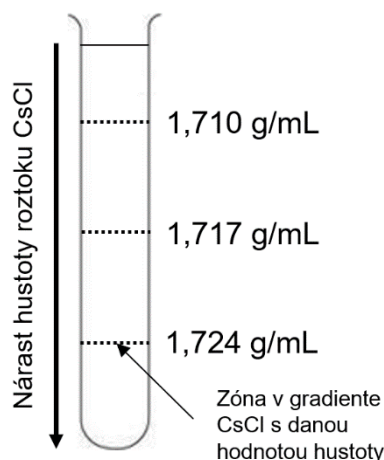
Berg, J. M.; Tymoczko, J. L.; Stryer, L. *Biochemistry*, 5th edition, W. H. Freeman and company, 2002 (kapitoly 5, 27, 28, 29).

Reginald H. Garrett, Charles M. Grisham: *Biochemistry*, 4th edition, Brooks/Cole, 2010 (kapitoly 10, 11, 28, 29, 30).

Murray, R. K.; Granner, D. K.; Mayes, P. A.; Rodwell, V. W. *Harper's Illustrated Biochemistry*, 26th edition, McGraw-Hill Medical, 2003 (kapitoly 33, 35, 36, 37, 38).

Na vysvetlenie mechanizmu replikácie DNA sa v minulosti vytvorili tri modely: disperzný, konzervatívny a semikonzervatívny. Experiment z roku 1958 vykonaný páni Meselsonom a Stahlom preukázal, že replikácia DNA prebieha semikonzervatívnym spôsobom. Pri tomto experimente nechali baktérie *Escherichia coli* najskôr rásť na substráte obsahujúcom ťažký izotop dusíka ^{15}N . Keď všetky atómy dusíka v bunke *E. coli* boli prítomné ako ^{15}N , baktérie premiestnili na substrát obsahujúci dusík ^{14}N a nechali ďalej rásť. Následne extrahovali z buniek *E. coli* DNA (bunka *E. coli* obsahuje jeden cirkulárny chromozóm), ktorú separovali ultracentrifugáciou v skúmavke s hustotným gradientom CsCl. Pri tejto metóde separácie sa makromolekula prestane hýbať v gradiente CsCl práve vtedy, keď jej hustota je rovnaká ako hustota okolitého roztoku. Hustota DNA *E. coli* značenej ^{15}N je 1,724 g/mL, v prípade DNA *E. coli* značenej ^{14}N je hustota 1,710 g/mL.

1. Vysvetlite princíp semikonzervatívneho spôsobu replikácie DNA.
2. Schematicky znázorníte lokalizáciu zón (využite na to schému skúmavky na obrázku 1), ktoré vzniknú po ultracentrifugácii DNA vyizolovanej:
 - a. z buniek *E. coli*, ktoré rástli len na substráte s dusíkom ^{15}N
 - b. z prvej generácie buniek *E. coli*, ktoré pôvodne rástli na substráte s dusíkom ^{15}N a boli premiestnené na substrát s dusíkom ^{14}N
 - c. z druhej generácie buniek *E. coli*, ktoré pôvodne rástli na substráte s dusíkom ^{15}N a boli premiestnené na substrát s dusíkom ^{14}N



Obrázok 1: Schematické znázornenie gradientu hustoty roztoku CsCl po ultracentrifugácii.

Sekvencia nukleotidov na obrázku 2 predstavuje primárnu štruktúru dvoch komplementárnych vlákien DNA. V tejto sekvencii je zakódovaná primárna štruktúra oligopeptidu „X“ pozostávajúceho z 11 aminokyselín. Keďže transkripcia DNA prebieha v smere 5'→3', ako templátové vlákno slúži vlákno DNA s orientáciou 3'→5'.

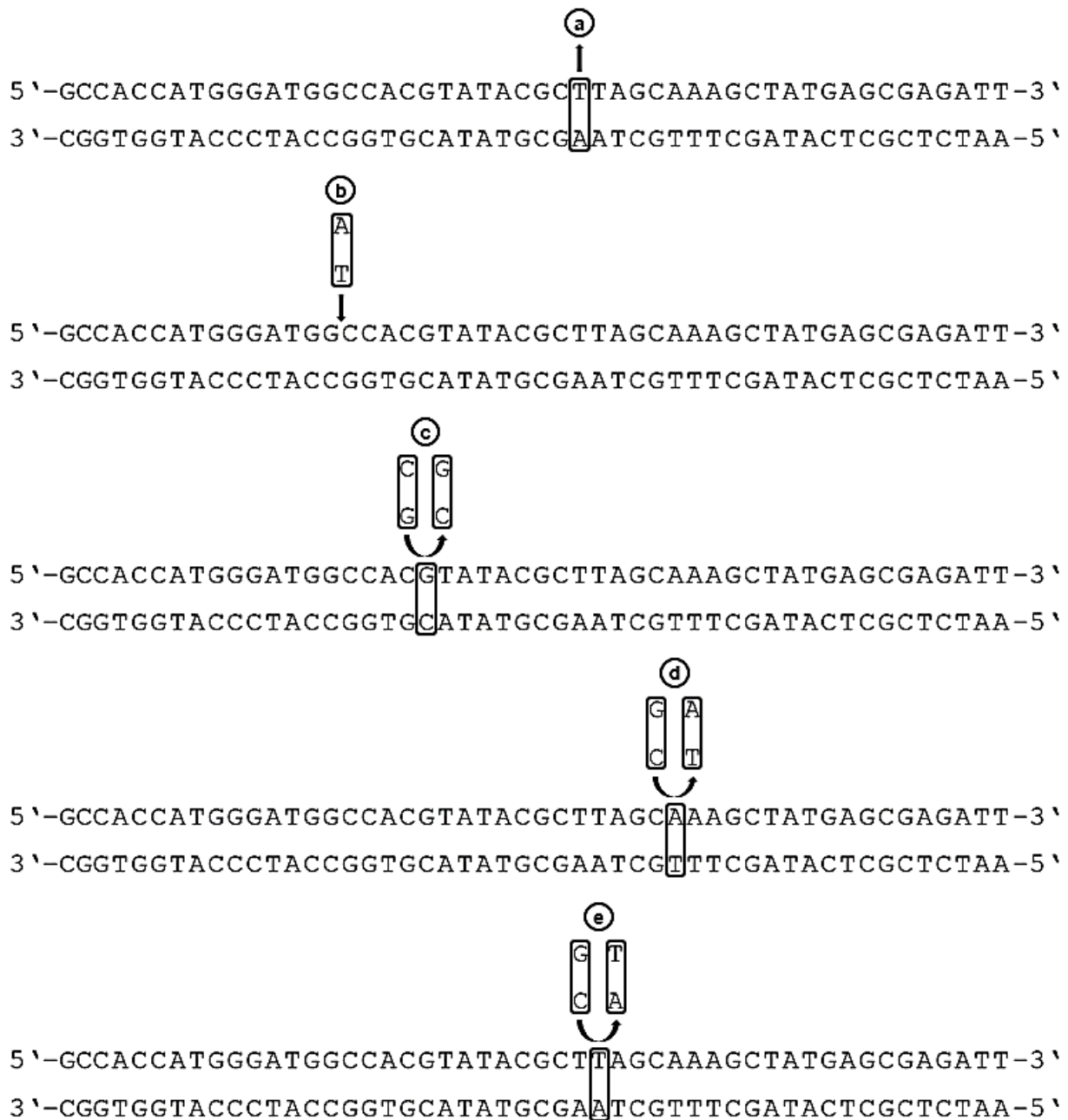
5' -GCCACCATGGGATGGCCACGTATACGCTTAGCAAAGCTATGAGCGAGATT-3'
3' -CGGTGGTACCCTACCGGTGCATATGCGAATCGTTTCGATACTCGCTCTAA-5'

Obrázok 2: Sekvencia nukleotidov v molekule dvojvláknovej DNA

3. Napíšte sekvenciu nukleotidov v molekule RNA v smere 5'→3', ktorá vznikne transkripciou sekvencie DNA na obrázku 2.
4. S využitím tabuľky s genetickým kódom označte v sekvencii RNA z úlohy 3 iniciačný a terminačný kodón a napíšte primárnu štruktúru oligopeptidu „X“.
5. Napíšte počet čítacích rámcov, ktorými by bolo teoreticky možné dekódovať sekvenciu na obrázku 2. Napíšte aj počet nukleotidov, ktorými je tvorený otvorený čítací rámec v uvedenej sekvencii DNA.

Mutácie predstavujú zmeny v genetickej informácii bunky, ktoré nemusia vôbec alebo môžu do značnej miery ovplyvniť funkčnosť proteínov, ktorých kódujúce gény sú mutáciou postihnuté. Na obrázku 3 je znázornená rovnaká sekvencia DNA ako na obrázku 2 s vyznačenými nasledujúcimi bodovými mutáciami:

- a. Delécia, t. j. odstránenie bázového páru T–A.
 - b. Inzercia, t. j. vloženie bázového páru A–T medzi bázové páry G–C a C–G.
 - c. Substitúcia, t. j. nahradenie bázového páru G–C bázovým párom C–G.
 - d. Substitúcia bázového páru A–T bázovým párom G–C.
 - e. Substitúcia bázového páru T–A bázovým párom G–C.
6. Pre každý z prípadov a – e napíšte primárnu štruktúru oligopeptidu „X“.
 7. Mutácie a – e správne priradte ako odpovede k nasledujúcim otázkam:
 - i. Ktoré mutácie spôsobujú posun čítacieho rámca?
 - ii. Ktoré mutácie vedú k predčasnému ukončeniu proteosyntézy?
 - iii. Ktoré mutácie nemajú vplyv na primárnu štruktúru oligopeptidu „X“?
 - iv. Ktoré mutácie nemenia dĺžku, iba zloženie aminokyselín oligopeptidu „X“?



Obrázok 3: Mutácie v molekule DNA.

Proteosyntéza predstavuje poslednú fázu expresie genetickej informácie, t. j. transláciu (preklad) poradia nukleotidov do poradia aminokyselín v polypeptidovom reťazci proteínu. Pri proteosyntéze zohrávajú dôležitú funkciu molekuly tRNA.

8. Vysvetlite funkciu tRNA pri proteosyntéze.
9. Molekuly tRNA obsahujú 2 netypické nukleozidy – dihydrouridín a pseudouridín, ktoré sú štruktúrne podobné uridínu. Nakreslite štruktúrny vzorec uridínu.

		Druhé písmeno kodónu								
		U		C		A		G		
Prvé písmeno kodónu	U	UUU	Fenylalanín	UCU	Serín	UAU	Tyrozín	UGU	Cysteín	U
		UUC		UCC		UAC		UGC		C
		UUA	Leucín	UCA		UAA	STOP	UGA	STOP	A
		UUG		UCG		UAG		UGG	Tryptofán	G
	C	CUU	Leucín	CCU	Prolín	CAU	Histidín	CGU	Arginín	U
		CUC		CCC		CAC		CGC		C
		CUA		CCA		CAA	Glutamín	CGA		A
		CUG		CCG		CAG		CGG		G
	A	AUU	Izoleucín	ACU	Treonín	AAU	Asparagín	AGU	Serín	U
		AUC		ACC		AAC		AGC		C
		AUA		ACA		AAA	Lyzín	AGA	A	
		AUG	Metionín	ACG		AAG		AGG	Arginín	G
	G	GUU	Valín	GCU	Alanín	GAU	Kyselina asparágová	GGU	Glycín	U
		GUC		GCC		GAC		GGC		C
		GUA		GCA		GAA	Kyselina glutámová	GGA		A
		GUG		GCG		GAG		GGG		G
		Tretie písmeno kodónu								

Tabuľka s genetickým kódom

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., doc. Ing. Martin Šimkovič, PhD., Mgr. Barbora Zahradníková

Slovenská komisia Chemickej olympiády

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