



59. ročník

2022/2023

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

60 bodů, 180 minut



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

1 I. A											13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A											
1 H 1 1,00794 Vodík											B 5 10,811 Bor	C 6 12,011 Uhlík	N 7 14,007 Dusík	O 8 15,999 Kyslík	F 9 18,998 Fluor	He 2 4,0026 Helium											
2 II. A	Li 3 6,941 Lithium	Be 4 9,0122 Beryllium											Al 13 26,982 Hliník	Si 14 28,085 Křemík	P 15 30,974 Fosfor	S 16 32,06 Síra	Cl 17 35,453 Chlor	Ne 10 20,179 Neon									
3	Na 11 22,990 Sodík	Mg 12 24,305 Hořčík	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	Ar 18 39,948 Argon														
4	K 19 39,098 Draslík	Ca 20 40,078 Vápník	Sc 21 44,956 Skandium	Ti 22 47,867 Titan	V 23 50,942 Vanad	Cr 24 51,996 Chrom	Mn 25 54,938 Mangan	Fe 26 55,845 Železo	Co 27 58,933 Kobalt	Ni 28 58,693 Nikl	Cu 29 63,546 Měď	Zn 30 65,38 Zinek	Ga 31 69,723 Gallium	Ge 32 72,61 Germanium	As 33 74,922 Arzen	Se 34 78,971 Selen	Br 35 79,904 Brom	Kr 36 83,798 Krypton									
5	Rb 37 85,468 Rubidium	Sr 38 87,62 Stroncium	Y 39 88,906 Yttrium	Zr 40 91,224 Zirkonium	Nb 41 92,906 Niob	Mo 42 95,95 Molybden	Tc 43 -98 Technecium	Ru 44 101,07 Ruthenium	Rh 45 102,91 Rhodium	Pd 46 106,42 Palladium	Ag 47 107,87 Stříbro	Cd 48 112,41 Kadmium	In 49 114,82 Indium	Sn 50 118,71 Cín	Sb 51 121,75 Antimon	Te 52 127,60 Tellur	I 53 126,90 Jod	Xe 54 131,29 Xenon									
6	Cs 55 132,91 Cesium	Ba 56 137,33 Baryum											Hf 72 178,49 Hafnium	Ta 73 180,95 Tantal	W 74 183,84 Wolfram	Re 75 186,21 Rhenium	Os 76 190,23 Osmium	Ir 77 192,22 Iridium	Pt 78 195,08 Platina	Au 79 196,97 Zlato	Hg 80 200,59 Rtuť	Tl 81 204,38 Thallium	Pb 82 207,20 Olovo	Bi 83 208,98 Bismut	Po 84 -209 Polonium	At 85 -210 Astat	Rn 86 -222 Radon
7	Fr 87 -223 Francium	Ra 88 226,03 Radium											Rf 104 261,11 Rutherfordium	Db 105 262,11 Dubnium	Sg 106 263,12 Seaborgium	Bh 107 262,12 Bohrium	Hs 108 270 Hassium	Mt 109 268 Meitnerium	Ds 110 281 Darmstadtium	Rg 111 280 Roentgenium	Cn 112 277 Kopernicium	Nh 113 -287 Nihonium	Fl 114 289 Flerovium	Mc 115 -288 Moscovium	Lv 116 -289 Livermorium	Ts 117 -291 Tennessin	Og 118 293 Oganesson

Diagram illustrating the structure of an element box for Vanadium (V):

- 50,942: Relativní atomová hmotnost
- V: Značka
- 23: Protonové číslo
- 1,50: Elektronegativita
- Vanad: Název

6	LANTHANOIDY	La 57 138,91 Lanthan	Ce 58 140,12 Cer	Pr 59 140,91 Praseodym	Nd 60 144,24 Neodym	Pm 61 -145 Promethium	Sm 62 150,36 Samarium	Eu 63 151,96 Europium	Gd 64 157,25 Gadolinium	Tb 65 158,93 Terbium	Dy 66 162,50 Dysprosium	Ho 67 164,93 Holmium	Er 68 167,26 Erbium	Tm 69 168,93 Thulium	Yb 70 173,04 Ytterbium	Lu 71 174,97 Lutecium
7	AKTINOIDY	Ac 89 227,03 Aktinium	Th 90 232,04 Thorium	Pa 91 231,04 Proaktinium	U 92 238,03 Uran	Np 93 237,05 Neptunium	Pu 94 {244} Plutonium	Am 95 -243 Americium	Cm 96 -247 Curium	Bk 97 -247 Berkelium	Cf 98 -251 Kalifornium	Es 99 -252 Einsteinium	Fm 100 -257 Fermium	Md 101 -258 Mendělevium	No 102 -259 Nobelium	Lr 103 -260 Lawrencium

**ANORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Sloučeniny síry, kyslíku a chloru****9 bodů**

Síra po zapálení hoří na vzduchu malým modrým plamenem za vzniku plynného produktu **A**, který byl zejména v dobách před odsířením uhelných elektráren spojován s kyselými dešti. Látka **A** reaguje s přebytkem kyslíku za vzniku sloučeniny **B** pouze za katalýzy, nejčastěji se k tomu v průmyslu využívá oxid vanadičný. Látka **B** se ochotně rozpouští ve vodě, přičemž dochází ke vzniku nejméně dvou neutrálních molekul **C** a **D**. Sloučenina **C** se v minulosti označovala jako krev chemie, což jen podtrhuje její nezanikající význam v průmyslu dodnes. Látka **D** obsahuje ve své struktuře dva atomy síry.

1) Napište vzorce a názvy látek A–D. Jak se souhrnně označují směsi obsahující stechiometrický nadbytek látky B vůči vodě?

Látka **A**:Látka **B**:Látka **C**:Látka **D**:Označení směsí s molárním poměrem **B** : H₂O > 1:**body:**

Látka **E** (47,5 % síry) se získá reakcí roztavené síry s plynným chlorem. Je to dýmavá oranžová kapalina s bodem varu 111 °C, která se používá při vulkanizaci kaučuku a která reakcí s ethenem poskytuje zpuchřující plynnou sloučeninu **F**, neslavně proslulou jako chemická zbraň nasazená během 1. světové války. Síra ve velkém přebytku chloru tvoří nestálou tmavě červenou kapalinu **G** (31,1 % síry), která se začíná rozkládat již při 34 °C a která rovněž reaguje s ethenem za vzniku látky **F**. Reakce sloučenin **G** a **B** vede ke vzniku látky **A** a jiné sloučeniny **H** (27,0 % síry), která existuje při laboratorních podmínkách jako bezbarvá dýmavá kapalina, snadno hydrolyzovatelná na látku **A** a plynný HCl. Chlorace plynné látky **A** poskytuje sloučeninu **I** (23,8 % síry), která má podobné korozivní vlastnosti jako látka **H**, ale jejíž hydrolýza vedle HCl poskytuje sloučeninu **C**.



2) Identifikujte látky E–H pomocí jejich systematických názvů a vzorců. Pod jakým triviálním názvem se zapsala do historie sloučenina F?

Látka E:

Látka F:

Látka G:

Látka H:

Látka I:

Triviální název látky F:

body:

3) Sloučenina H je běžné činidlo v organické chemii. Napište vyčíslenou rovnici reakce látky H s obecnou karboxylovou kyselinou RCOOH.

Odpověď:

body:



Úloha 2 Latimerovy diagramy síry

3 body

Latimerovy diagramy představují jednoduchý, ale přehledný způsob prezentace významných částic jednoho prvku lišících se v oxidačním čísle. Jednotlivá políčka jsou propojena šipkami s označenými hodnotami redoxních potenciálů příslušných přeměn. Latimerovy diagramy se obvykle uvádějí ve dvou variantách – pro kyselé (pH = 0) a zásadité (pH = 14) prostředí.

1) Doplňte do naznačeného Latimerova diagramu síry v kyselém prostředí chybějící redoxní potenciály.

Výpočty chybějících hodnot:

body:

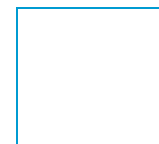
**Úloha 3 Podmíněné redoxní rovnováhy****4 body**

Velmi běžným jevem je změna reaktivity kationtu kovu díky posunu redoxního potenciálu způsobeného koordinací ligandu. Železnatý kation se redukuje na kovové železo za standardních podmínek při $-0,44$ V.

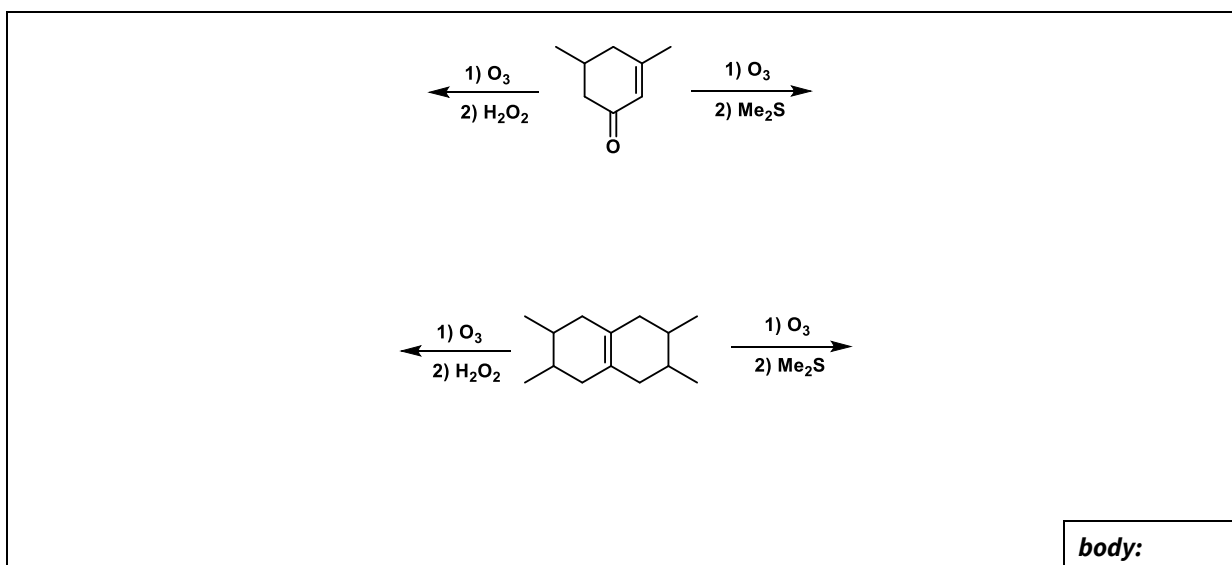
- 1) Vypočítejte standardní redoxní potenciál páru $\text{FeY}^{2-}/\text{Fe(s)}, \text{Y}^{4-}$ (Y^{4-} je anion odvozený od EDTA), platí-li pro konstantu stability komplexu FeY^{2-} $\log K = 14,3$. Na základě výsledku odvoďte, jaké pravidlo platí pro snadnost redukce volného kationtu kovu a jeho stálého komplexu se σ -donorovým ligandem bez π -akceptorových vlastností, který sám není redoxně aktivní.

Odpověď:

body:

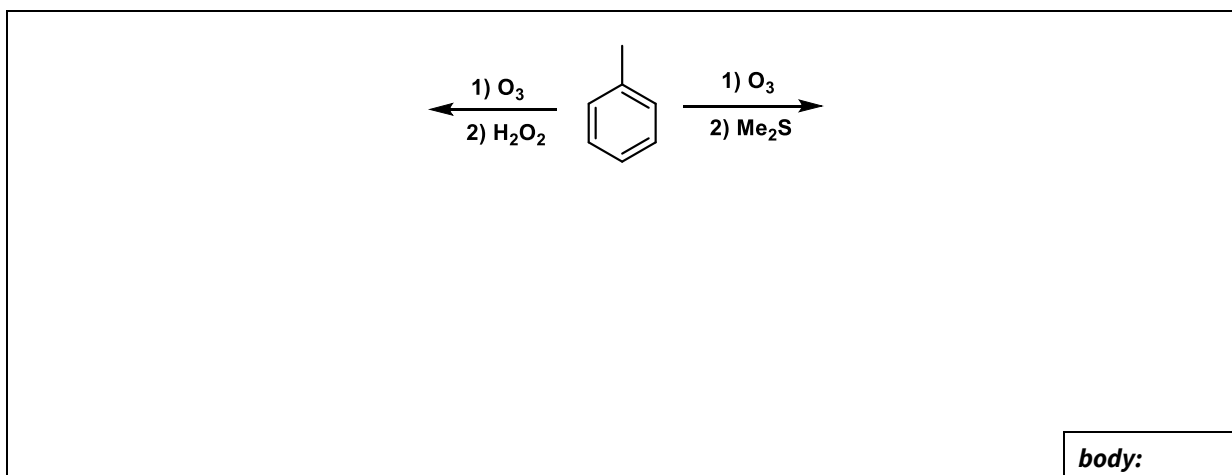
**ORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Další hrátky s ozonem****4,5 bodu**

1) Doplňte produkty následujících dvou reakcí.



Za drastičtějších podmínek můžeme ozonolyzovat nejen alkany a alkyny, ale i areny (při teplotě nad $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ při reakčním čase i desítky hodin; zatímco alkeny reagují už při $-178\text{ }^{\circ}\text{C}$ v řádu desítek minut). Areny se při ozonolýze chovají jako by se jednalo o cykly tvořené jednoduchými a dvojnými vazbami.

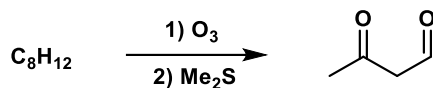
2) **Jaké produkty můžeme očekávat při reduktivní a oxidativní ozonolýze toluenu? UZvažte při tom, že aromáty mají více rezonančních struktur. Pokud nějaká látka vzniká při jedné reakci vícekrát, zdůrazněte to vyčíslením reakce. Pokuste se uvést triviální názvy jednotlivých produktů.**





Ozonolýza se historicky používala k analýze struktury organických látek – složitější látky byly ozonolýzou transformovány na menší fragmenty, u nichž se pak dalšími metodami stanovovala struktura. Následně se ze získaných fragmentů postupně zrekonstruovaly možné struktury „mateřské látky“.

- 3) Ozonolýzou „mateřské látky“ se sumárním vzorcem C_8H_{12} vznikla jediná látka. Napište všechny možné „mateřské látky“.



Strukturní vzorce možných „mateřských látek“:

body:

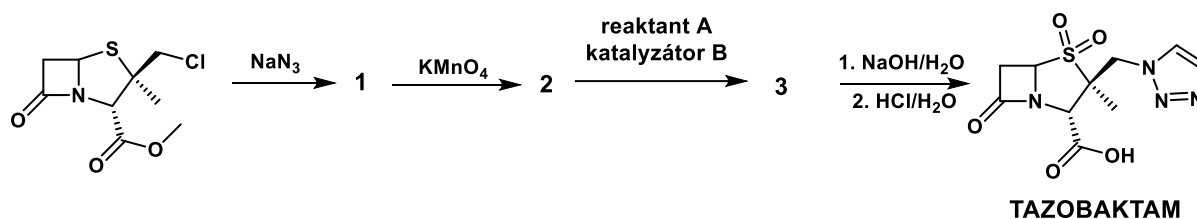


Úloha 2 Syntéza tazobaktamu

4,5 bodu

Některé bakterie umí enzymaticky štěpit čtyřčlenný cyklický amid obsažený ve struktuře beta-laktamových antibiotik (např. penicilin), a tím je deaktivují (toto je jeden z mechanismů vzniku bakteriální rezistence vůči antibiotikům). Nicméně, inhibitory beta-laktamas mohou tyto enzymy zneškodnit a tím bakterie znovu učinit citlivé vůči antibiotikům. Jedním z takových inhibitorů je tazobaktam.

Z výchozí látky vzniká nukleofilní substitucí produkt **1**. Látka **1** se následně oxiduje manganistanem draselným za vzniku produktu **2**. Látka **2** poté reaguje s plynným reaktantem **A** za katalýzy ionty kovu **B** a vzniku látky **3**. Následně je látka **3** hydrolyzována na finální produkt, tazobaktam.



- 1) **Doplňte produkty (1, 2 a 3), reaktant (A) a katalyzátor (B) do následujícího schématu. Rozepte všechny funkční skupiny (tj. nepoužívejte zkratky jako např. COOH nebo N₃).**

Produkt 1

Produkt 2

body:

Produkt **3**Reaktant **A**Katalyzátor **B****body:**

Cyklický amid obsažený v beta-laktamových antibioticích (např. penicilin G) je v některých případech i bez přítomnosti beta-laktamázy natolik hydrolyticky labilní, že tato antibiotika nelze podávat perorálně (rozkládá se v kyselém prostředí žaludku), ale pouze injekčně. Naproti tomu hydrolyzu ϵ -kaprolaktamu je nutné provádět refluxováním se silnou bazí nebo kyselinou.

2) Zkuste vysvětlit důvod tohoto rozdílu.

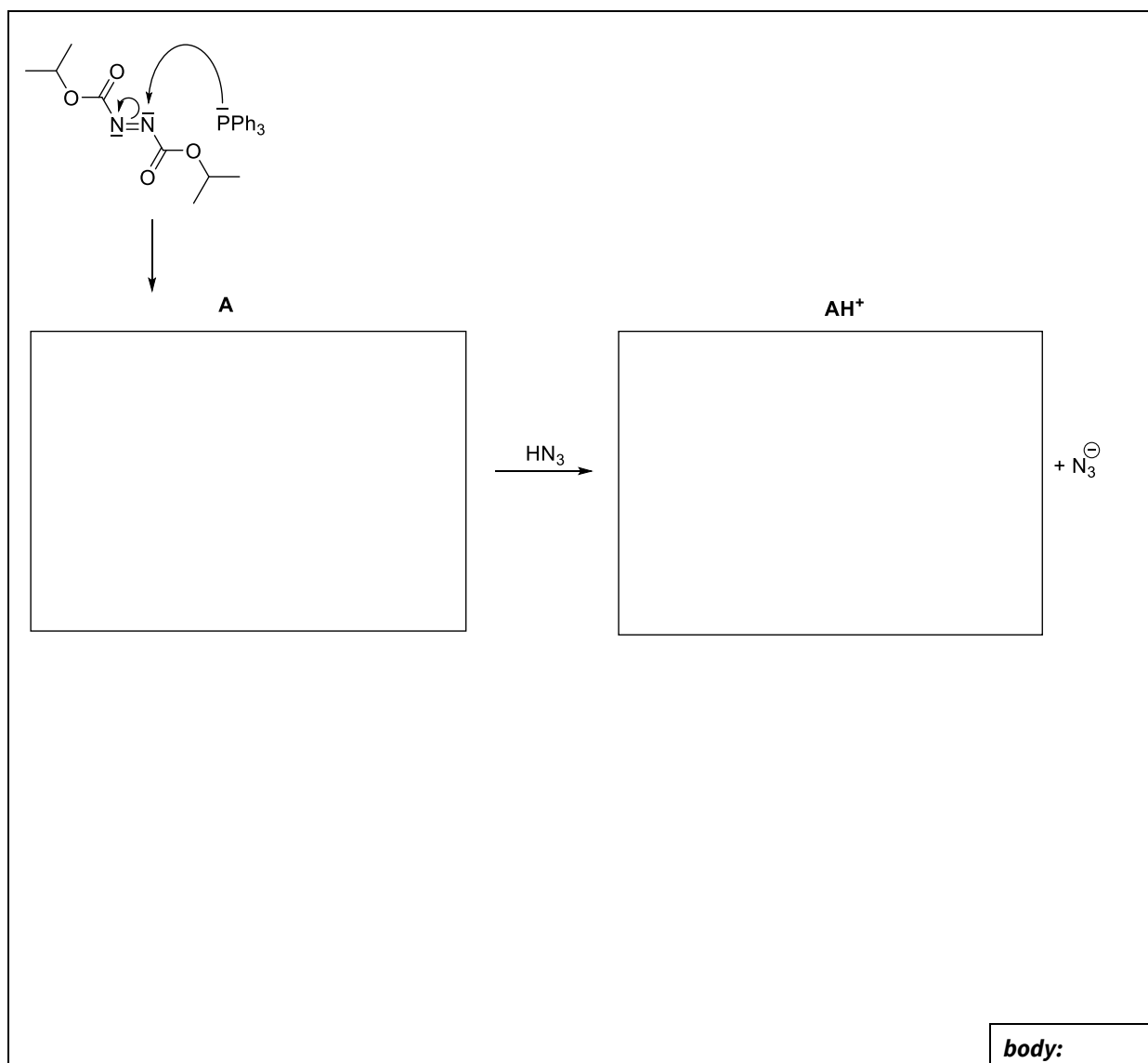
Zdůvodnění

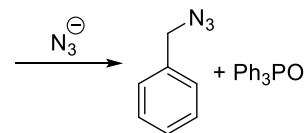
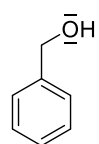
body:

**Úloha 3 Dvojitá porce fosfinu****7 bodů**

V této úloze se budeme zabývat transformací benzylalkoholu na benzylazid pomocí Micunobovy reakce, která je mechanisticky podobná Appelově reakci, a Staudingerovou reakcí, ve které také vystupuje trifenylofosfin.

- 1) Nakreslete struktury látek/meziproduktů Micunobovy reakce A, AH^+ , B, a C^+ . Látka C^+ obsahuje fosfor a je stejná jako jeden z meziproduktů, který by vznikl např. při transformaci benzylalkoholu na benzylbromid pomocí Appelovy reakce. Pojmenujte obě anorganické sloučeniny, jejichž derivátem je látka B. S pomocí šipek detailně vysvětlete poslední krok reakce.





B



mechanismus vzniku benzylazidu z **C⁺**

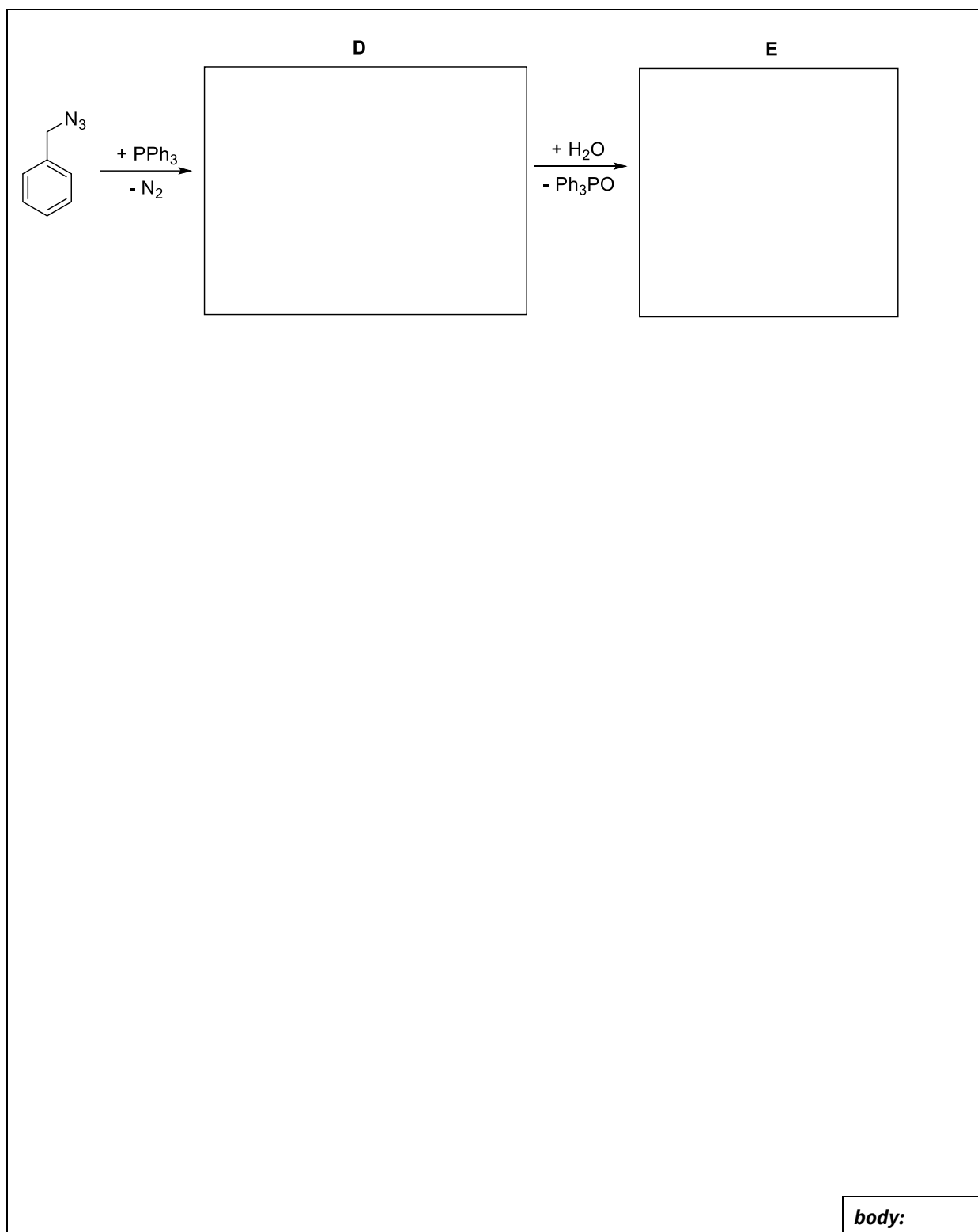


Názvy dvou anorganických sloučeniny, jejichž derivátem je látka **B**:

body:



- 2) Pokud necháme benzylazid připravený v prvním kroku znovu reagovat s přebytkem fosfinu, hydrolýzou meziprojektu D získáme bazický produkt E. Nakreslete struktury látek D a E.





FYZIKÁLNÍ CHEMIE

16 BODŮ

Vzorečkovník

Definice pH

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$$

Disociační konstanta kyseliny pro reakci $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})}$$

$$\text{p}K_a = -\log(K_a)$$

Součin rozpustnosti pro reakci $\text{X}_m\text{Y}_n \rightarrow m \text{X}^{n+} + n \text{Y}^{m-}$

$$K_s = a^m(\text{X}^{n+}) \cdot a^n(\text{Y}^{m-})$$

$$\text{p}K_s = -\log(K_s)$$

Konstanta stability komplexu pro reakci $\text{M}^{m+} + n \text{L}^- \rightarrow [\text{ML}_n]^{m-n}$

$$\beta = \frac{a([\text{ML}_n]^{m-n})}{a(\text{M}^{m+}) \cdot a^n(\text{L}^-)}$$

Stavová rovnice ideálního plynu

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Faradayův zákon elektrolýzy

$$n = \frac{Q}{z \cdot F}$$

Nernstova rovnice pro poloreakci a reakci

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a^{v_i}(\text{RED})}{a^{v_i}(\text{OX})} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a^{v_i}(\text{produkty})}{a^{v_i}(\text{reaktanty})} \right)$$

kde v_i jsou příslušné stechiometrické koeficienty

**Napětí koncentračního článku**

$$E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a(c_2)}{a(c_1)} \right)$$

Vztah mezi Gibbsovou energií a redukčním potenciálem

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

Energie spojená s přenosem jednotkového kladného náboje přes potenciálový rozdíl $\Delta\phi$

$$\Delta G = -F \cdot \Delta\phi$$

Rovnovážná konstanta pro reakci $p P + q Q \rightarrow r R + s S$

$$K = \frac{a_{\text{eq}}^r(\text{R}) \cdot a_{\text{eq}}^s(\text{S})}{a_{\text{eq}}^p(\text{P}) \cdot a_{\text{eq}}^q(\text{Q})}$$

Vztah mezi standardní Gibbsovou energií a rovnovážnou konstantou

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K)$$

Závislost Gibbsovy energie na aktivitě reaktantů a produktů pro reakci $p P + q Q \rightarrow r R + s S$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a^r(\text{R}) \cdot a^s(\text{S})}{a^p(\text{P}) \cdot a^q(\text{Q})} \right)$$

Řešení kvadratické rovnice $ax^2 + bx + c = 0$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Vztahy pro počítání s logaritmy

$$\log_a(b \cdot c) = \log_a(b) + \log_a(c)$$

$$\log_a\left(\frac{b}{c}\right) = \log_a(b) - \log_a(c)$$

$$\log_a(b^c) = c \cdot \log_a(b)$$

$$\log_a(b) = \frac{\log_c(b)}{\log_c(a)}$$



Fyzikální konstanty, převody jednotek a aktivity

Univerzální plynová konstanta

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Elementární náboj

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Faradayova konstanta

$$F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Boltzmannova konstanta

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Avogadrova konstanta

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Termodynamická teplota

$$T [\text{K}] = t [^\circ\text{C}] + 273,15$$

Definitorický redukční potenciál standardní vodíkové elektrody za libovolné teploty

$$E^\circ = 0 \text{ V}$$

Aktivity dosazované ve výpočtech (přibližně) získáme:

- čistá látka i v pevném skupenství: $a_i = 1$
- čistá látka i v kapalném skupenství: $a_i = 1$
- látka i v plynném skupenství: $a_i = \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$, kde $p^{\text{st}} = 1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$
- látka i v roztoku: $a_i = \frac{c_i}{c^{\text{st}}}$, kde $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

**Úloha 1 Vodíková elektroda****6 bodů**

Pojďme společně prozkoumat jedno z možných (i když ne nejběžnějších) zařízení pro měření pH. Jedná se o elektrochemický článek sestávající z měrné vodíkové elektrody a referenční kalomelové elektrody (p^{st} znamená standardní tlak):



Redukční potenciál nasycené kalomelové elektrody je 0,244 V.

Všechny údaje i otázky v této úloze se týkají teploty 25 °C.

1) Zapište poloreakci probíhající na anodě.

	<i>body:</i>
--	--------------

2) Zapište poloreakci probíhající na katodě.

	<i>body:</i>
--	--------------

3) Řekněme, že by koncentrace KCl v kalomelové elektrodě byla nižší než koncentrace nasyceného roztoku. Redukční potenciál takovéto elektrody by byl ve srovnání s nasycenou kalomelovou elektrodou:

<p>a) nižší</p> <p>b) vyšší</p> <p>c) stejný</p> <p>d) závisí na koncentraci vodíkových iontů ve vodíkové elektrodě</p>	<i>body:</i>
---	--------------

4) Nyní se vraťme zpátky k článku s nasycenou kalomelovou elektrodou. Jaké napětí článku bychom naměřili, kdyby byla koncentrace H^+ iontů $c_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$?

	<i>body:</i>
$\Delta E =$	



- 5) S použitím popsané vodíkové elektrody Lukáš změřil roztok kyseliny trifluoroctové o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Napětí článku bylo $0,2665 \text{ V}$. Jaké pH měl měřený roztok? (Pokud se vám ho nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu $1,55$.)

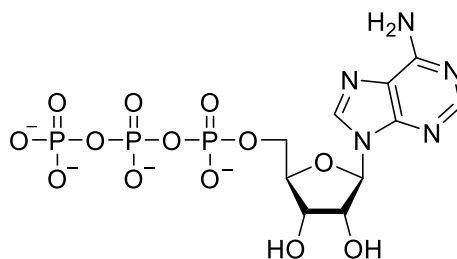
pH =	body:

- 6) Spočítejte hodnotu pK_a kyseliny trifluoroctové.

$pK_a =$	body:

**Úloha 2 Syntéza ATP v živých organismech****4 body**

My lidé (a nejen my) využíváme v buňkách jako operativní zdroj energie tzv. adenosintrifosfát (ATP, Obr. 1). Ten si syntetizujeme připojením fosfátu (P) k adenosindifosfátu (ADP). Gibbsova energie, kterou je nutné vynaložit na syntézu molekul ATP se různí podle konkrétního prostředí v dané buňce. Pro naše účely předpokládejme hodnotu $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nejvýznamnější zdroj energeticky pohánějící tuto syntézu v mitochondriích je nerovnováha, kterou biochemici označují jako proton-motivní sílu. Ta je založena na (i) rozdílné koncentraci H^+ iontů a (ii) rozdílném elektrostatickém potenciálu na vnější a vnitřní straně vnitřní mitochondriální membrány. Při průchodu protonů ve směru jejich potenciálu se uvolňuje Gibbsova energie, která je využívána k syntéze ATP. Na vnější straně membrány je výrazně vyšší koncentrace H^+ iontů, což vede ke zhruba o 0,75 jednotek nižšímu pH v porovnání s vnitřní stranou membrány.

**Obrázek 1:** Molekula ATP

- 1) **Vypočítejte Gibbsovu energii (v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), která se při teplotě $37 \text{ }^\circ\text{C}$ uvolní při průchodu protonů z vnější na vnitřní stranu membrány. Uvažujte pouze vliv rozdílné koncentrace H^+ iontů na obou stranách membrány. (Pokud se vám ji nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.)**

Uvolní se Gibbsova energie ve výši:

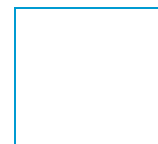
body:



Pohyb protonů přes membránu není poháněn pouze koncentračním spádem, ale také rozdílným elektrostatickým potenciálem na obou stranách membrány, označovaným jako membránový potenciál. Jeho hodnota je zhruba 0,17 V a pohání zde protony stejným směrem jako koncentrační spád.

2) Za předpokladu stoprocentní účinnosti určete, kolik protonů musí projít přes membránu k syntéze jedné molekuly ATP.

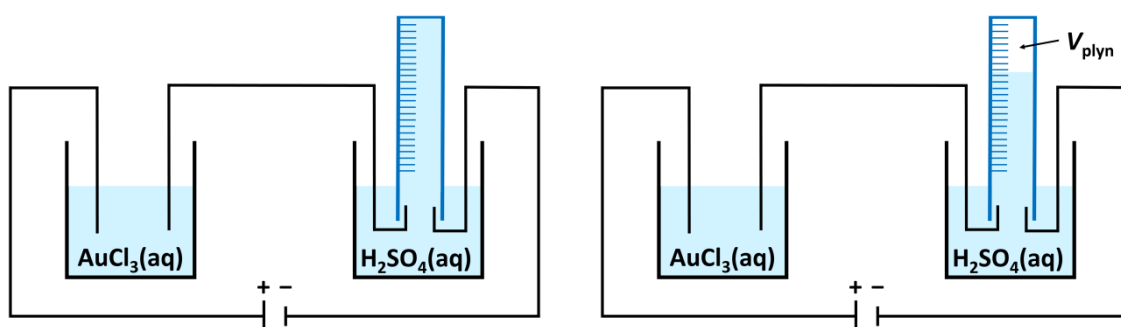
$N =$	body:



Úloha 3 Coulometr na třaskavý plyn

6 bodů

Množství elektrochemicky vyloučené látky je možné sledovat důmyslným zařízením zvaným coulometr na třaskavý plyn, jehož schéma je na Obrázku 2. V našem případě je vylučovanou látkou zlato, které se při průchodu proudem hromadí na jedné z elektrod v levé nádobce s roztokem AuCl_3 . Do obvodu je ale sériově zapojena také pravá nádobka, ve které průchodem proudem dochází k elektrolyze vody. Vznikající plyny jsou jímány do odměrné nádoby, kde je po průchodu proudem odečten jejich objem.



Obrázek 2: Schéma coulometru na třaskavý plyn před průchodem proudem (vlevo) a po průchodu proudem (vpravo)

V našem experimentu vedle elektrochemické deponování zlata k vyprodukování 47 cm^3 plynu v odměrné nádobce. Atmosférický tlak byl $98,86 \text{ kPa}$ a teplota činila $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě je tlak nasycené vodní páry roven $2,97 \text{ kPa}$. Plynné látky můžeme popisovat jako ideální plyn.

1) Jaké dva plyny jsou jímány v odměrné nádobě?

	body:
--	--------------

2) Plyn se uvolňuje i na jedné z elektrod umístěných v levé nádobce sloužící k deponování zlata. O jaký plyn jde?

	body:
--	--------------



- 3) Určete celkové látkové množství obou dvou plynů uvolněných elektrolýzou vody. (Pokud se vám ho nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu 0,003 mol.)

$n =$	<i>body:</i>

- 4) Určete celkový náboj, který obvodem prošel při elektrochemické depozici zlata. (Pokud se vám ho nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu 400 C.)

$Q =$	<i>body:</i>



5) Určete hmotnost vyloučeného zlata.

$m =$	<i>body:</i>

6) Proč se do vody v pravé nádobce přidává kyselina sírová?

	<i>body:</i>

7) Jako třaskavý plyn bývá často označována i jiná směs plynů. Která?

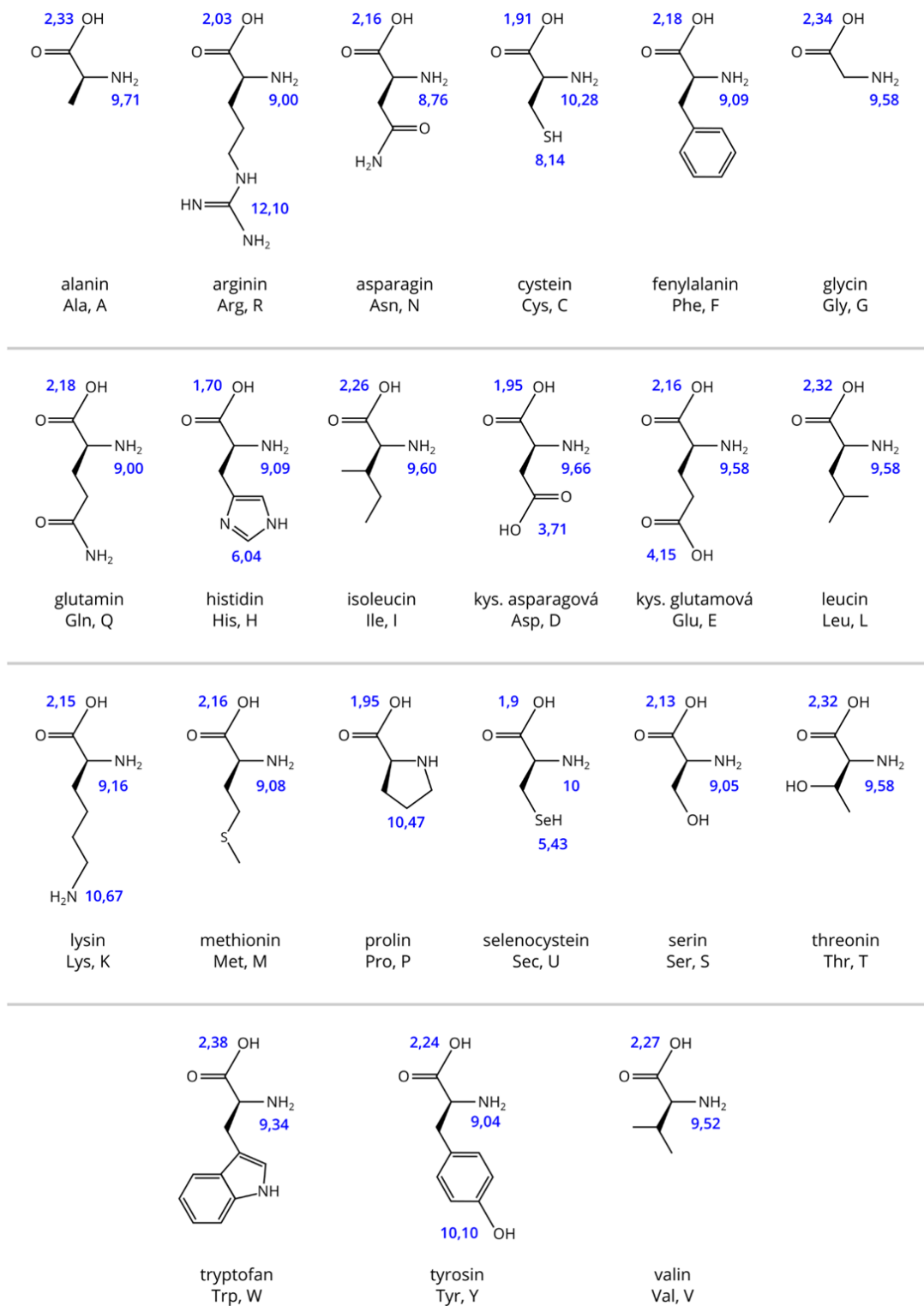
<p>a) oxid siřičitý s dusíkem</p> <p>b) oxid dusný s kyslíkem</p> <p>c) acetylen s amoniakem</p> <p>d) methan se vzduchem</p>	
	<i>body:</i>



BIOCHEMIE

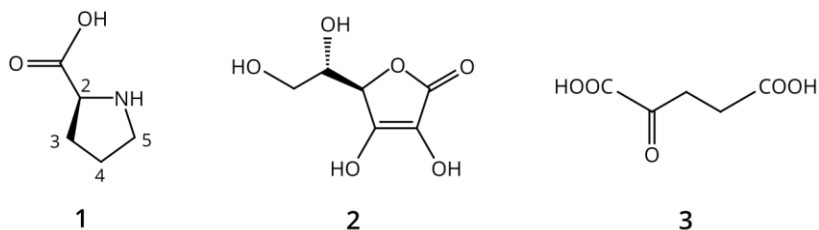
12 BODŮ

Strukturní vzorce 21 kódovaných aminokyselin s jejich triviálními názvy, trojpísmennými a jednopísmennými zkratkami. Modře jsou uvedeny hodnoty pK_a vybraných chemických skupin.



**Úloha 1 Hydroxyprolin****6 bodů**

Jednou z nejvýznamnějších posttranslačních modifikací aminokyselin vystupujících v metabolismu člověka je hydroxylace prolinu v pozici 4 (viz obrázek, vzorec **1**).



Obrázek: Prolin (**1**), vitamín C (**2**), kyselina α -ketoglutarová (**3**).

Hydroxyprolin (Hyp, O) hraje jednu z hlavních úloh při stabilizaci struktury kolagenu, což je protein, který představuje důležitou složku pojivové tkáně, tedy vaziv, chrupavek či kostí. Kolagenové vlákno je složeno ze šroubovic spletených ze tří polypeptidových řetězců. Každý z těchto řetězců má repetitivní sekvenci aminokyselin $(GPO)_n$ a je sám spleten do tvaru šroubovice.

- 1) Uvedte hlavní důvod, proč je kolagen o sekvenci $(GPP)_n$ strukturálně výrazně méně stabilní než $(GPO)_n$.**

	body:
--	--------------



Reakce vedoucí ke vzniku Hyp je zvláštní v tom, že je při ní kromě molekuly prolinu jednou molekulou kyslíku oxidována i molekula kyseliny α -ketoglutarové (viz obrázek, vzorec **3**) známé z citrátového cyklu. Kyselina α -ketoglutarová přitom podléhá dekarboxylaci.

2) Napište rovnici takové oxidace prolinu.

	body:
--	--------------

Hydroxylaci prolinu katalyzuje enzym prolyl hydroxylasa, v jejímž katalytickém cyklu vystupuje železnatý ion. Poté, co je oxidován na železitý ion, je zapotřebí ho opět zredukovat. Tato redukce je provedena vitamínem C, který ve své molekule obsahuje klíčovou endiolovou skupinu (viz obrázek, vzorec **2**). Endiolová skupina by za jiných okolností podlehla tautomerizační reakci za vzniku stabilnější molekuly obsahující jednu karbonylovou a jednu hydroxyskupinu.

3) Uveďte hlavní důvod, proč je endiolová skupina ve vitamínu C stabilní.

	body:
--	--------------



Nedostatek vitamínu C (skorbut, kurděje), dříve častý zejména u námořníků na dlouhých plavbách, se typicky projevuje mimo jiné vypadáváním zubů, protože je narušena tvorba kolagenu v dásni. Vitamín C je známý jako kyselina askorbová, přestože jeho molekula neobsahuje žádnou karboxylovou skupinu. Kyselé se chová právě endiolová skupina, která v neutrálním prostředí odštěpuje jeden proton (pK_a jsou 4,2 a 11,6). Endiolová skupina je také tou částí molekuly, která se při redukci železitého iontu oxiduje.

4) Napište rovnici redukce železitého iontu Fe^{3+} kyselinou askorbovou (HO-Asc-OH) nebo deprotonovaným askorbátem (HO-Asc-O⁻).

	body:
--	--------------

Hydroxylace prolinu sice probíhá obvykle v pozici 4, méně často se však objevuje i v pozicích 3 a 2.

5) Určete, kolik izomerů prolinu monohydroxylovaného v pozici 2, 3 nebo 4 může teoreticky existovat, bez ohledu na to, zda jsou reálně v proteinech zastoupeny nebo ne.

	body:
--	--------------

**Úloha 2 Glutathion****6 bodů**

Glutathion je regulační tripeptid, který v buňkách vzniká ve dvou krocích. Enzym glutamát-cystein ligasa (QCL) katalyzuje kondenzaci Glu a Cys přes γ -karboxylovou skupinu. Následně glutathion syntetasa katalyzuje připojení Gly na C-konec cysteinového zbytku.

- 1) Pomocí strukturních vzorců zapište chemické rovnice obou kroků biosyntézy glutathionu. R/S izomerii nemusíte brát v potaz.**

	body:
--	--------------

Glutathion vystupuje jako redukční činidlo, např. jako ochrana buněk proti reaktivním formám kyslíku (angl. reactive oxygen species, ROS). Příkladem ROS je peroxid vodíku, HOOH.

- 2) Zapište rovnici redukce HOOH glutathionem. Glutathion pro jednoduchost zapisujte jako G-SH.**

	body:
--	--------------



V buněčném prostředí (cytosolu) je koncentrace redukované formy glutathionu G-SH asi 10 mmol/l, což je 3000× více než oxidované formy. V prostředí krevní plazmy je koncentrace G-SH nízká, jen 1,6 μmol/l, ale její nadbytek oproti oxidované formě je méně výrazný. Redukované formy je jen 8× více než oxidované formy. Standardní Gibbsova energie oxidace pro $c^\circ = 1 \text{ mol/l}$ při pH 7 a 25 °C je $\Delta G^\circ = -46,3 \text{ kJ/mol}$. Explicitní oxidační činidlo není potřeba, stačí mezi produkty uvažovat dva elektrony.

3) Vypočítejte reakční Gibbsovu energii oxidace glutathionu v cytosolu.

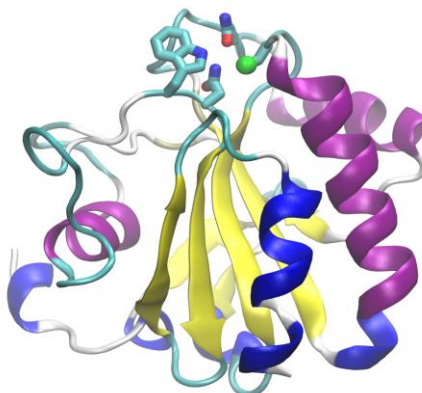
	body:
--	--------------

4) Reakční Gibbsova energii oxidace glutathionu v prostředí plazmy je $\Delta G = -18,2 \text{ kJ/mol}$. Je glutathion silnějším redukčním činidlem v cytosolu nebo v plazmě? Svou odpověď zdůvodněte.

	body:
--	--------------

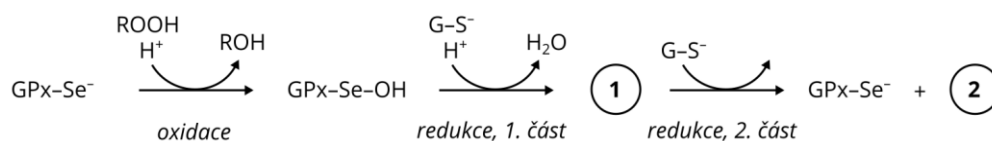


Redukce ROS glutathionem je katalyzována enzymem glutathion peroxidasou (GPx), který je prvním objeveným savčím selenoproteinem (viz obrázek).



Obrázek: Lidská GPx4, PDB ID 2OBI (zelená koule znázorňuje atom selenu v Sec46).

“Ping-pongový” reakční mechanismus redukce ROS glutathionem má dvě části (viz obrázek). Nejprve se GPx oxiduje při reakci s ROS, která je tím zneškodněna. Poté se vysoce reaktivní stav GPx redukuje reakcí s postupně dvěma molekulami glutathionu. U všech tří reakcí se jedná o nukleofilní substituce. Roli ROS hraje v tomto případě organický peroxid ROOH.



Obrázek: Reakční mechanismus GPx.

5) Určete meziprodukt 1 a produkt 2 v reakčním schématu redukce ROOH glutathionem.

1:

2:

body: