



56. ročník

2019/2020

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Úvodní informace

DŮLEŽITÉ UPOZORNĚNÍ

Pro účast v soutěži je nutné se registrovat přes webové stránky Chemické olympiády a přihlásit se k řešení vybrané kategorie.

- 1) **Nejsem registrován na webových stránkách ChO:**

<https://olympiada.vscht.cz>

Do 6. 11. 2019 se zaregistrujte na webových stránkách ChO a **přihlaste** se na kategorii A Chemické olympiády.

- 2) **Jsem registrován na webových stránkách ChO:**

<https://olympiada.vscht.cz>

Do 6. 11. 2019 se přihlaste na kategorii A Chemické olympiády.

Podrobný návod k provedení registrace a přihlášení na soutěžní kategorii naleznete na zmíněných webových stránkách ChO v sekci Organizace ChO pod záložkou Pro studenty.

Učitele prosíme, aby studenty vyzvali k registraci. Pokud student registraci neprovede, členové krajské komise studenta v databázi „neuvidí“ a nebudou ho moci vybrat do krajského kola.

Termíny pro přihlášení ke kategorii jsou pevně dány a dodatečné přihlášení po termínu nebude možné.

Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky ve spolupráci s Českou společností chemickou a Českou společností průmyslové chemie vyhlašují 56. ročník předmětové soutěže

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

2019/2020

kategorie A

pro žáky 3. a 4. ročníků čtyřletých gymnázií a odpovídající ročníky víceletých gymnázií
příp. žáky 3. a 4. ročníků středních odborných škol s nechemickým zaměřením¹

Kompletní informace o Chemické olympiádě (Novinky, Úlohy, Harmonogram, Kontakty, Organizační řád, Výsledky, apod.) jsou uvedeny **na webových stránkách ChO** (<https://olympiada.vscht.cz>).

Chemická olympiáda je předmětová soutěž z chemie, která si klade za cíl podporovat a rozvíjet talentované žáky. Formou zájmové činnosti napomáhá vyvolávat hlubší zájem o chemii a vést žáky k samostatné práci.

Soutěž je jednotná pro celé území České republiky a pořádá se každoročně. Člení se na kategorie a soutěžní kola. Vyvrcholením soutěže pro kategorii A je účast vítězů Národního kola ChO na Mezinárodní chemické olympiádě (IChO), která se koná každoročně. Nejlepší řešitelé krajských kol mají možnost zúčastnit se oblíbených Letních odborných soustředění ChO – Běstvína (www.bestvina.cz) nebo Běstvinka (www.bestvina.cz/p/bestvinka).

České vysoké školy s chemickými obory obvykle nabízejí prominutí přijímací zkoušky uchazečům, kteří se zúčastnili či se stali úspěšnými řešiteli Krajského nebo Národního kola ChO v kategorii A a E, případně B. Aktuální informace o možnosti prominutí přijímací zkoušky pro konkrétní studijní obor a pro daný školní rok naleznete na internetových stránkách vybrané vysoké školy.

Řada vysokých škol nabízí stipendia pro své studenty z řad účastníků ChO. Informace o takových stipendiích naleznete v aktuálním stipendijním řádu vybrané vysoké školy.

VŠCHT Praha nabízí účastníkům Národního kola ChO Aktivační stipendium. Toto stipendium pro studenty prvního ročníku v celkové výši 30 000 Kč je podmíněno splněním studijních povinností. Stipendium pro nejúspěšnější řešitele nabízí také Nadační fond Emila Votočka při Fakultě chemické technologie VŠCHT Praha. Úspěšní řešitelé Národního kola ChO přijatí ke studiu na této fakultě mohou zažádat o stipendium pro první ročník studia. Nadační fond E. Votočka poskytne třem nejúspěšnějším účastníkům kategorie A resp. nejlepšímu účastníkovi z kategorie E stipendium ve výši 10 000 Kč během 1. ročníku studia.²

Účastníci Národního kola Chemické olympiády kategorie A nebo E, kteří se zapíší do prvního ročníku chemických oborů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, obdrží při splnění studijních povinností umožňujících postup do druhého ročníku mimořádné (tzv. motivační) stipendium ve výši 30 000 Kč.³

Celostátní soutěž řídí Ústřední komise Chemické olympiády v souladu s organizačním řádem. Na území krajů a okresů řídí Chemickou olympiádu krajské a okresní komise ChO. Organizátory krajského kola pro žáky středních škol jsou krajské komise ChO ve spolupráci se školami, krajskými úřady a pobočkami České chemické společnosti a České společnosti průmyslové chemie. Na školách řídí školní kola pověřený učitel (garant školního kola).

V souladu se zásadami pro organizování soutěží je pro vedení školy závazné, v případě zájmu studentů o Chemickou olympiádu, uskutečnit její školní kolo, případně zabezpečit účast studentů v této soutěži na jiné škole.

¹ Jedná se o všechny odborné střední školy, které mají méně než 2 hodiny chemie a 2 hodiny laboratorních cvičení týdně po celou dobu studia (tj. 4 roky)

² Stipendium bude vypláceno ve dvou splátkách, po řádném ukončení 1. semestru 4 000 Kč, po ukončení 2. semestru 6 000 Kč. Výplata je vázána na splnění všech studijních povinností. Celkem může nadační fond na stipendia rozdělit až 40 000 Kč v jednom roce.

³ Podrobnější informace o tomto stipendiu jsou uvedeny na webových stránkách fakulty <http://www.natur.cuni.cz/fakulta/studium/agenda-bc-mgr/predpisy-a-poplatky/stipendia>. Výplata stipendia je vázána na splnění studijních povinností umožňujících postup do druhého ročníku.

První kolo soutěže (školní, ŠK) probíhá na školách ve všech kategoriích zpravidla ve třech částech. Jsou to:

- a) studijní (teoretická) část,
- b) laboratorní (praktická) část,
- c) kontrolní test školního kola.

Součástí tohoto dokumentu jsou úlohy teoretické a praktické části školního kola pro kategorii A, které jsou ke stažení i na webu ChO. Žáci vypracovávají teoretickou část samostatně doma s případnou pomocí odborné literatury. Praktická část se provádí v laboratoři ve škole po domluvě s učitelem. Obě tyto části lze vypracovávat kdykoli v průběhu stanoveného rozmezí školního kola. Kontrolní test školního kola bude distribuován jako samostatný dokument a píše se formou časově omezené písemné práce v den stanovený v harmonogramu ChO.

Úlohou pedagoga na škole je:

- a) opravit vypracované úkoly soutěžících, zpravidla podle autorského řešení (učitel či garant ŠK),
- b) zapsat výsledky školního kola na web ChO a stanovit pořadí soutěžících (garant ŠK)
- c) provést se soutěžícími rozbor chyb.

Prosíme guaranty o včasný zápis výsledků na web ChO. Dodatečný zápis nebude možný.

Harmonogram 56. ročníku ChO pro kategorii A

Teoretická a praktická část školního kola:	červenec – říjen 2019
Přihlášení k řešení úloh ChO kat. A:	16. 09. – 06. 11. 2019
Kontrolní test školního kola:	07. 11. 2019
Zápis výsledků ŠK na web ChO:	07. 11. – 14. 11. 2019

Krajská komise je oprávněna na základě dosažených výsledků ve školním kole vybrat omezený počet soutěžících do krajského kola ChO. Žáci postupující do krajského kola jsou kontaktováni krajskou komisí.

Žáci, jejichž výsledky nebudou zapsány na web ChO, nemusí být do vyššího kola vybráni.

Krajská kola: 06. 12. 2019

Ústřední komise ChO vybere na základě dosažených výsledků v krajských kolech soutěžící do Národního kola ChO.

Národní kolo: 27. – 30. 1. 2020, Liberec

Letní odborné soustředění: červenec 2020, Běstvína

Organizátoři vyberou na základě dosažených výsledků v krajských kolech soutěžící, kteří se mohou zúčastnit letního odborného soustředění Chemické olympiády v Běstvině.

Ústřední komise Chemické olympiády děkuje všem učitelům, ředitelům škol a dobrovolným pracovníkům, kteří se na průběhu Chemické olympiády podílejí. Soutěžícím pak přeje mnoho úspěchů při řešení soutěžních úloh.



56. ročník

2019/2020

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

60 bodů

**ANORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Autoři****Václav Slovák, Gabriela Hotová, Tomáš Zelenka***Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita***Recenze****Jan Kotek***Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta UK***Václav Soukup***Masarykovo gymnázium Plzeň*

Milí soutěžící,

anorganická část letošního ročníku chemické olympiády bude věnována především poréznímu uhlíku. Slyšeli jste někdy o uhlíkatých gelech či pěnách? A co aktivní uhlí? Tyto formy vesměs amorfního uhlíku mají velmi široké použití jako chemicky stabilní nosiče katalyzátorů, náplně baterií a superkondenzátorů (bez kterých by jen těžko existoval elektroautomobilismus) nebo jako adsorbenty – látky pomáhající čistit pitnou nebo odpadní vodu, odstraňovat pachy a toxické látky ze vzduchu, nebo třeba řešit některé naše zaživací problémy.

Prakticky ve všech uvedených aplikacích je klíčovou vlastností porézního uhlíku jeho vysoký vnitřní povrch. V rámci řešení jedné části letošních úloh se seznámíte s technikami, které umožňují tuto zajímavou vlastnost měřit.

Povrch uhlíku se už po krátkém vystavení působení vzdušného kyslíku pokrývá celou řadou kyslíkatých skupin, které také silně ovlivňují jeho výsledné vlastnosti. Analýzou těchto skupin se bude zabývat druhá část vašich zadání. V této části bude nutný mírný překryv s organickou chemií (nemělo by to být překvapení, jde přece o uhlík!) a seznámení se se základními kyslíkatými funkčními skupinami.

Reakce uhlíku s kyslíkem nevede jen k běžně známým oxidům. Tato oblast úzce související s předchozí částí tvoří třetí okruh letošních otázek z anorganické chemie.

Je třeba říci, že o uvedených oblastech nenajdete mnoho informací v běžných učebnicích. Nebojte se proto použít jakékoliv volně dostupné internetové zdroje, při jejich využívání ale nezapomeňte na ověřování informací!

Většina úkolů, které vás v anorganické části čekají, se dá vyřešit bez nějaké specifické znalosti z chemie uhlíku. Budete však potřebovat v podstatě obecné schopnosti pro řadu výpočtů – od převodu jednotek a počítání s malými či velkými čísly, přes stechiometrické výpočty, využití stavové rovnice ideálního plynu, teorie kyselin a zásad, chemické rovnováhy až možná k trošce geometrie.

Přejeme vám hodně štěstí!

Kolektiv autorů



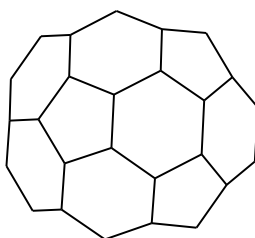
Doporučená literatura:

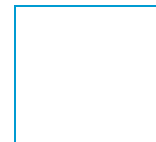
- 1) C. E. Housecroft, A. G. Sharp: Anorganická chemie, VŠCHT Praha 2014, str. 416–467 (části věnované uhlíku), 1028–1033
- 2) Internetové zdroje, např.: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Adsorpce>, <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>, a další.
- 3) Veronika Konečná, Bakalářská práce: *Titrační stanovení kyslíkatých skupin na povrchu uhlíkatých látek podle Boehma*. Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity **2014** (příloha úloh na stránkách ChO)

**Úloha 1 Sloučeniny uhlíku s kyslíkem****5 bodů**

Nejznámější a jistě i nejvýznamnější sloučeniny uhlíku s kyslíkem jsou oba základní oxidy, které slouží jako surovina při celé řadě výrob. Oba mají kyselý charakter a oba mají poněkud složitý vztah se svými příslušnými kyselinami. Nejsou to ale zdaleka jediné sloučeniny, které uhlík v mnoha svých rozmanitých formách tvoří!

- 1) **Oxid uhličitý se cíleně prakticky nevyrábí, získává se jako vedlejší produkt při celé řadě průmyslových výrob nebo procesů. Uveďte alespoň tři příklady.**
- 2) **Jak se v malém (laboratorním) měřítku připravuje oxid uhelnatý?**
- 3) **Nakreslete elektronové strukturní vzorce CO_2 a CO .**
- 4) **Co je to tzv. suboxid uhlíku a jak jej lze připravit?**
- 5) **Grafit lze za poměrně brutálních podmínek zoxidovat ve vodné suspenzi na tzv. oxid grafitu. Tato látka může mít různou stechiometrii a kromě uhlíku a kyslíku obsahuje i vodík. Nakreslete strukturu alespoň pěti funkčních skupin nebo strukturních motivů, které jsou v oxidu grafitu zastoupeny.**
- 6) **Reakcí benzenového roztoku fullerenu C_{60} s kyslíkem vzniká C_{60}O . Do fragmentu struktury fullerenu na obrázku níže zakreslete, jak se kyslík na povrchu fullerenu váže, a doplňte násobné vazby mezi atomy uhlíku.**





Úloha 2 Kyslíkaté skupiny na povrchu uhlíku

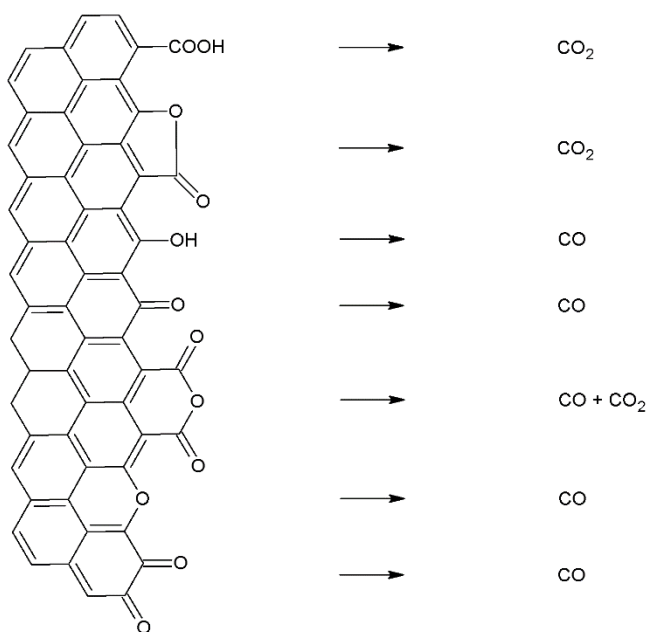
5 bodů

Je všeobecně známo, že aktivní uhlí není tvořeno pouze „čistými“ grafenovými vrstvami. Kromě uhlíku, který je přítomen v jeho struktuře, se zde může také vyskytovat vodík, kyslík, dusík, fosfor či síra. Tyto prvky jsou buď začleněny v aromatickém jádře jako heteroatomy, nebo tvoří funkční skupiny.

Nejznámějším přístupem pro určení množství kyselých či bazických skupin přítomných na povrchu uhlíkatých materiálů je Boehmova titrace. Boehmova titrace byla vyvinutá v roce 1994 Hansem Peterem Boehmem a je považována za velmi věrohodnou metodu.

- 1) **Popište stručně princip Boehmovy titrace.**
- 2) **Které kyslíkaté funkční skupiny mohou být pomocí Boehmovy titrace kvantifikovány?**
- 3) **Které látky jsou během Boehmovy titrace využívány jako zásady a které funkční skupiny neutralizují?**
- 4) **Která látka může být použita pro neutralizaci všech kyslíkatých skupin, dokonce i těch velmi slabých?**
- 5) **Jaká látka se využívá k neutralizaci bazických skupin? Které skupiny na povrchu uhlíkatého materiálu lze považovat za bazické?**
- 6) **Uveďte nevýhody Boehmovy titrace.**

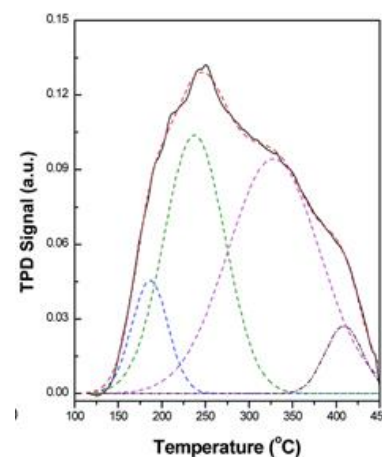
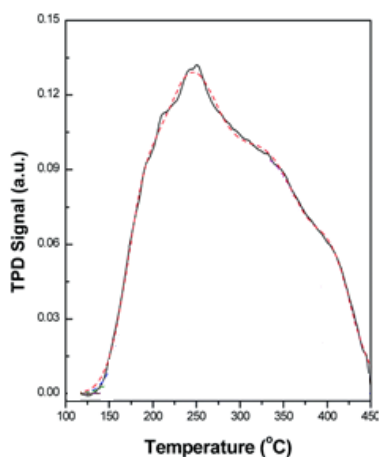
Alternativní metodou k Boehmově titraci je přesnější a citlivější metoda teplotně programované desorpce (TPD). TPD metoda byla vyvinuta za účelem studia povrchových kyslíkatých skupin aktivních uhlí. Podstatou této metody je zahřívání uhlíkatých materiálů ve vakuu nebo atmosféře helia, přičemž uvolněné plynné produkty jako je H_2O , CO , CO_2 a H_2 jsou detekovány pomocí hmotnostního spektrometru (MS). Během zahřívání uhlíkatých materiálů dochází k rozkladu povrchových skupin, což je doprovázeno uvolněním CO a CO_2 , v některých případech také i H_2O a H_2 . Obecně se předpokládá, že každý typ skupiny přítomné na povrchu uhlíkatého materiálu se rozkládá na určitý produkt v určitém teplotním intervalu (viz schéma vpravo). Např. CO_2 se uvolňuje při rozkladu karboxylových skupin (při teplotě 200–450 °C) a laktonů (550–700 °C). Anhydridy karboxylových kyselin během svého termického rozkladu uvolňují jednu





molekulu CO a jednu molekulu CO₂ v teplotním rozmezí 450–650 °C. Zbylé množství uvolněného CO pochází z rozkladu fenolů (600–750 °C) a karbonylů/chinonů (700–950 °C).

Abychom mohli určit, jaký typ kyslíkaté skupiny a v jakém množství se na povrchu uhlíkatého vzorku nachází, musíme provést tzv. dekonvoluci celkového MS signálu (příklad na obrázku vlevo dole) pro CO a CO₂, abychom získali „píky“ pro jednotlivé rozklady (příklad dekonvoluce na obrázku vpravo dole). Z teploty maxima dekonvoluovaného píku (CO nebo CO₂ signálu) lze určit typ kyslíkaté funkční skupiny, a za pomoci zjištěné plochy tohoto píku poté i obsah dané kyslíkaté skupiny na povrchu studovaného materiálu.



Ke kalibraci celého zařízení se běžně používá jako standard monohydrát šťavelanu vápenatého, který se s rostoucí teplotou rozkládá ve třech krocích, přičemž v každém kroku se uvolní jiný plynný produkt.

7) **Popište rovnicemi termický rozklad $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.**

8) **Vypočtěte látkové množství CO a CO₂, které se uvolní rozkladem 100 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.**

**Úloha 3 Specifický povrch****6 bodů**

Velikost specifického (či měrného) povrchu je pro adsorbenty (a nejen pro ně) klíčovým parametrem. K jeho zjištění slouží několik technik většinou založených na adsorpci vhodné testovací molekuly a následný výpočet z adsorpčních dat. S některými z těchto technik se v rámci této úlohy seznámíme blíže.

- 1) Pro začátek krátké slohové cvičení. Napište krátký, ale chemicky i gramaticky smysluplný, text (maximálně 10 řádků) ve kterém se objeví všechna následující slova: adsorpce, adsorbent, chemisorpce, fyzikální sorpce, adsorpční izoterma, adsorbované množství.**

Nejrozšířenější metodou používanou k charakterizaci povrchu pevných látek je adsorpce dusíku při teplotě 77 K.

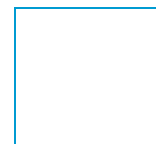
- 2) V jakém skupenství se nachází elementární dusík při této teplotě (za normálního tlaku)?**
- 3) Proč se adsorpce dusíku neprovádí při teplotě příjemnější, třeba 20 °C?**

Jedním z nejstarších (ale dosud často využívaných) modelů popisujících adsorpci plynů na povrchu pevných látek je Langmuirův model.

- 4) Napište vztah používaný k popisu tzv. Langmuirovy adsorpční izotermy a vysvětlete jednotlivé symboly.**

Jednoduchou metodou pro orientační stanovení specifického povrchu adsorbentu je měření tzv. jodového čísla. Předpokládejte provedení následujícího experimentu: 150 mg vzorku aktivního uhlí bylo smícháno s 12,5 ml roztoku jodu, který byl připraven rozpuštěním 2,5424 g resublimovaného jodu a 24,1525 g KI ve vodě a doplněním objemu na 100 ml. Po dvou hodinách třepání potřebných k ustavení adsorpční rovnováhy byla směs přefiltrována a 10 ml filtrátu bylo titrováno odměrným roztokem thiosíranu sodného o koncentraci 0,075 mol dm⁻³ s indikací bodu ekvivalence pomocí škrobového indikátoru. Spotřeba při titraci činila 14,5 ml.

- 5) Vypočtete koncentraci původního roztoku jodu před zkouškou.**
- 6) Vypočtete rovnovážnou koncentraci jodu zjištěnou při titraci.**
- 7) Vypočtete množství adsorbovaného jodu na povrch vzorku (jodové číslo) v mg g⁻¹.**
- 8) Odhadněte specifický povrch (v m² g⁻¹) testovaného vzorku za předpokladu, že jod se adsorbuje na celý povrch pouze v jedné vrstvě a každá molekula jodu zaujímá plochu 0,21 nm².**

**ORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Autoři****Jan Budka**

Ústav organické chemie, VŠCHT Praha

Recenze**Petra Měnová**

Ústav organické chemie, VŠCHT Praha

Václav Soukup

Masarykovo gymnázium Plzeň

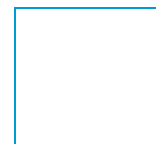
Letošní ročník bude zaměřen na kyslíkaté deriváty uhlovodíků, oxidační stavy a především na karboxylové kyseliny, jejich deriváty a deriváty kyseliny uhličitě. Zaměřte se proto na následující oblasti:

- 1) Oxidační stavy kyslíkatých derivátů uhlovodíků včetně vyčíslování rovnic organických reakcí**
Prostudujte pravidla pro určování oxidačních stavů organických sloučenin obsahujících kyslík a vyčíslování rovnic organických reakcí.¹
- 2) Oxidační a redukční činidla umožňující přechody mezi oxidačními stavy kyslíkatých derivátů**
Seznamte se s oxidačními a redukčními činidly, která lze využít při oxidaci/redukci kyslíkatých derivátů, a s jejich selektivitou.²
- 3) Příprava karboxylových kyselin**
Prostudujte metody syntézy karboxylových kyselin.²
- 4) Syntéza derivátů karboxylových kyselin a jejich vzájemná transformace. Nukleofilní acylová substituce a její mechanismus**
Seznamte se s metodami syntézy derivátů karboxylových kyselin a především s mechanismem jejich vzájemných transformací. Prostudujte vliv odstupujících skupin při nukleofilní acylové substituci.²
- 5) Claisenova kondenzace a její mechanismus**
Seznamte se podrobně s mechanismem Claisenovy kondenzace esterů karboxylových kyselin.²
- 6) Malonátová a acetocyanová syntéza a jejich praktické využití**
Prostudujte mechanismus malonátové a acetocyanové syntézy a jejich možnosti při syntéze ketonů a karboxylových kyselin. Zaměřte se na mechanismus závěrečné dekarboxylace.²
- 7) Deriváty kyseliny uhličitě**
Seznamte se se základními deriváty kyseliny uhličitě a jejich vzájemnými přeměnami. Svou pozornost zaměřte na fosgen a močovinu a její deriváty.³
- 8) Zápis mechanismů organických reakcí**
Letošní úlohy se z velké části zaměřují na mechanismy organických reakcí a jejich zápis, který je nutné důkladně nacvičit. Prostudujte materiál zpracovaný v rámci 55. ročníku ChO.⁴ Pro úplnost doplňuji, že elektronový pár je možné znázornit jak dvojicí teček reprezentujících dva elektrony, tak jako čárku zahrnující celý elektronový pár. V zápisech mechanismů je především nutné uvádět všechny elektronové páry, kterých se posun týká – elektronové páry v jiných částech molekuly mimo reakční centrum nutné nejsou, pouze vyžaduje-li zadání výslovně elektronové vzorce.



Doporučená literatura:

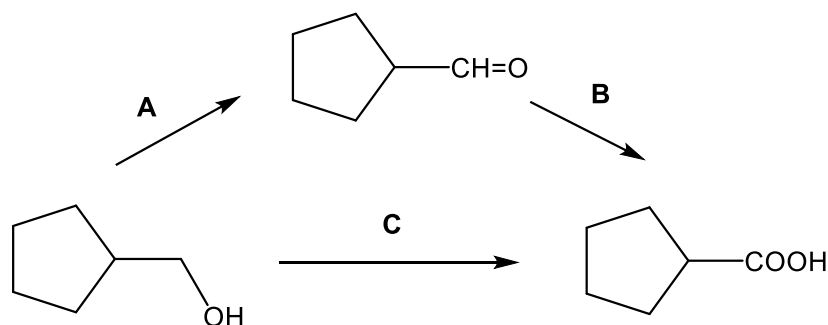
- 1) Liška, F.: Konstituce, konformace, konfigurace v názvech organických sloučenin, VŠCHT Praha 2008, kap. 2.
- 2) a) McMurry, J.: Organická chemie, český překlad 6. vydání, VUT Brno, VŠCHT Praha 2007, kapitoly 2.4–2.6, 5.1–5.4 a 5.6, 17.8, 19.3 a 19.8, 20.6–20.7, 21.1–21.7, 22.1–22.2 a 22.6 a 22.8, 23.8–23.10.
b) McMurry, J.: Organická chemie, český překlad 8. vydání, VUT Brno, VŠCHT Praha 2015, kapitoly 2.3–2.6, 6.1–6.6, 17.7, 19.3 a 19.7, 20.5–20.6, 21.1–21.7, 22.1–22.2 a 22.6–22.7, 23.7–23.9.
- 3) Liška, F.: Deriváty kyseliny uhličité (originální materiál), dostupné na:
<https://uoch.vscht.cz/files/uzel/0006592/Uhlicita.pdf?redirected>
- 4) Literák, J.: Psaní mechanismů organických reakcí (studijní materiál k organickým úlohám 55. ročníku ChO kat. A), dostupné na:
https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/ba/14/ba1469b7-afb3-4b7e-998c-a4be33e793ce/55_a_organika_studijni_material.pdf
- 5) Příslušné kapitoly ve středoškolských učebnicích chemie.
- 6) Důvěryhodné internetové zdroje, především ze zdrojů vysokých škol, k Wikipedii je třeba přistupovat obezřetně.



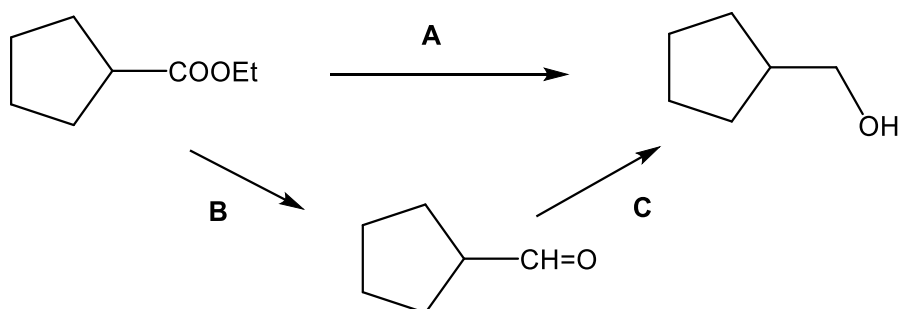
Úloha 1

3 body

1) Navrhněte vhodná oxidační činidla pro následující přeměny:



2) Navrhněte vhodná redukční činidla pro následující přeměny:



Úloha 2

2 body

Mezi základní chemické děje, a to nepochybně i v organické chemii, patří oxidace a redukce. Je proto nutné umět spočítat oxidační čísla, která slouží k vyčíslení oxidačně-redukčních rovnic.

1) Zapište rovnici reakce mezi toluenem (methylbenzenem) a manganistanem draselným (produkty budou benzoan draselný, oxid manganitý, hydroxid draselný a voda). Určete oxidační čísla atomů, na kterých dochází k redoxnímu ději, a reakci vyčíslete.

**Úloha 3****2 body**

Od karboxylových kyselin se odvozuje celá řada tzv. funkčních derivátů, které slouží jako významné meziproducty pro další syntézy. Je proto důležité znát jejich přípravu a jejich vzájemné transformace. Další dvě úlohy se zabývají právě touto tematikou.

1) Vyjádřete v rovnicích reakce kyseliny benzoové

- s thionylchloridem v přítomnosti pyridinu,
- s hydroxidem sodným,
- s ethanolem za kyselých katalýzy,
- s triethylaminem.

Zapisujte všechny (i vedlejší) produkty.

Úloha 4**2 body**

- Pomocí zahnutých šipek detailně popište mechanismus reakce mezi propanoylchloridem a methoxidem (methanolátem) sodným. Nezapomeňte na všechny podstatné elektronové páry (za podstatné považujeme ty, jejichž posun je podstatný pro znázornění mechanismu).**
- Na základě struktury reakčního intermediátu (meziproductu) vysvětlete, co je hnací silou jeho rozpadu směrem k produktu reakce.**

Úloha 5**6 bodů**

Mezi synteticky nejvýznamnější reakce v oblasti derivátů karboxylových kyselin patří malonátová (malonesterová) a acetoacetátová (acetocetanová) syntéza. V této úloze se budeme podrobně věnovat využití druhé z nich k syntéze ketonu.

- Pomocí zahnutých šipek detailně popište v elektronových vzorcích mechanismus vzniku ethyl-3-oxobutanoátu (ethyl-acetoacetátu) Claisenovou kondenzací ethyl-acetátu účinkem ethoxidu (ethanolátu) sodného v ethanolu.**
- Pomocí zahnutých šipek запиšte detailně mechanismus alkylace ethyl-3-oxobutanoátu na uhlíku nesoucím nejkyselejší vodík propyljodidem. Jako bázi využijte opět ethoxid (ethanolát) sodný.**



- 3) Závěrečným krokem syntézy je kyselá hydrolýza produktu reakce uvedené v bodu 2) a následná termická dekarboxylace. Napište rovnici hydrolýzy a pomocí zahnutých šipek demonstруйте mechanismus dekarboxylace. Konečný produkt syntézy pojmenujte.

Úloha 6

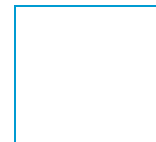
1 bod

Často neprávem opomíjenými, nicméně důležitými kyslíkatými deriváty, jsou sloučeniny odvozené od kyseliny uhličitě. Protože si naši pozornost zaslouží, věnovali jsme jim poslední úlohu.

1) Napište, jak reaguje fosgen

- a) s ekvimolárním množstvím methanolu (tj. 1:1),
- b) s přebytkem anilinu (benzenaminu).

Produkty obou reakcí pojmenujte.

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Autoři****Adam Přáda***Department of Chemistry, University of Cambridge***Jiří Etrych***Department of Physics, University of Cambridge***Recenze****Petr Slaviček***Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha***Václav Soukup***Masarykovo gymnázium Plzeň*

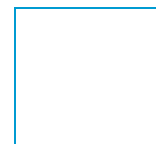
Milí řešitelé,

letošní téma fyzikální části chemické olympiády je lehce netradiční, budeme se totiž zabývat kvantovou mechanikou v kombinaci s termodynamikou. Na počátku 20. století se vynořila nová fyzikální teorie, kvantová či přesněji vlnová mechanika, která konečně dala fyzikální základ chemii, jež do té doby stála na mnoha různých jednoduchých modelech popisujících empirická pozorování. Jak pravil jeden ze zakladatelů kvantové mechaniky, Paul Dirac: „Základní fyzikální zákony potřebné pro matematickou teorii většiny fyziky a celé chemie jsou tak úplně známy a jediný problém je v tom, že vedou k rovnicím, které jsou příliš složité, na to aby byly řešitelné.“

Existuje však několik jednoduchých systémů, které lze vyřešit tužkou na papíře. Mezi ně patří mimo jiné harmonický oscilátor a tuhý rotor, jež slouží k popisu vibrace a rotace molekul. Je příjemným překvapením, že i s tak jednoduchými modely můžeme získat mnoho užitečných informací o chemických systémech.

V letošních úlohách se tedy podíváme na výše zmíněné jednoduché modely, základní termodynamiku a dokonce se tyto dva světy pokusíme i propojit. V zadání úloh naleznete i vzorečkovník, který budete mít k dispozici při všech testech od školního kola po národní. Autoři důrazně doporučují se se vzorci v něm seznámit do takové míry, abyste je byli schopni používat při řešení úloh. Během přípravy byste neměli opomenout následující témata a pojmy:

- enthalpie, entropie, Gibbsova energie a jejich změny, chemická rovnováha, rovnovážná konstanta a její souvislost s reakční změnou Gibbsovy energie, vliv teploty a tlaku na chemickou rovnováhu
- kmitání v klasické mechanice, kulička na pružině, úhlová frekvence



- základy rotační mechaniky, moment setrvačnosti vzhledem k ose procházející těžištěm
- foton coby kvantum elektromagnetického záření a jeho energie, základy rotační a vibrační absorpční spektroskopie

Níže naleznete i doporučenou literaturu, která vám pomůže s přípravou, avšak nebudeme v úlohách explicitně vyžadovat její znalost. Důležité je, abyste rozuměli konceptům, vzorce a potřebná data budou vždy součástí zadání.

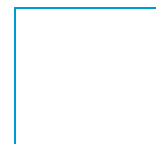
Hodně štěstí při řešení.

Vaši autoři,

Adam Přáda a Jirka Etrych

Doporučená literatura:

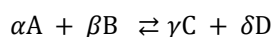
- 1) P. W. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha, 2013, části 1.1.2.1 (ideální plyn, str. 21–23), 3.2.2 (Gibbsova energie, 109–111), 6.1.2.1 (rovnováha, 197–199), 8.2.1 (harmonický oscilátor, 278–279), 8.3.2.1 (tuhý rotor, 286–288), 12.2.1, 12.2.2.1, 12.2.3 (rotační spektroskopie, 419–423 , 426–428), 12.3.1, 12.3.4 (vibrační spektroskopie, 432–433 , 437–438).
- 2) W. J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL Praha, 1979, části 1.12 (str. 35–36), 2.8 (65–66), 3.5 (104), 3.14, 3.15 (115–117), 14.4 (617–620), 14.7 (624–627), 17.1 (740–743), 17.5 , 17.6 (749–752), 17.10, 17.11 (760–763).
- 3) O. Lepil: Fyzika pro gymnázia – Mechanické kmitání a vlnění, Prometheus, 1994, části 1.1, 1.2, 1.3, 1.6 a 1.8.
- 4) E. Svoboda, M. Bednařík, M. Široká: Fyzika pro gymnázia – Mechanika, Prometheus, 1993, části 6.6 a 6.8.
- 5) I. Štoll: Fyzika pro gymnázia – Fyzika mikrosvěta, Prometheus, 1993, části 2.1, 2.3, 2.4, 2.5 a 3.1.

**Vzorečkovník:****Stavová rovnice ideálního plynu**

$$pV = nRT = Nk_B T$$

Změna Gibbsovy energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Rovnovážná konstanta

$$K = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}, \text{ kde } a_i \approx \frac{c_i}{c^\circ} \text{ (pro roztok) nebo } \frac{p_i}{p^\circ} \text{ (pro plyn)}$$

Energetické hladiny harmonického oscilátoru

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

kde úhlová frekvence je dána $\omega = \sqrt{k/\mu} = 2\pi c\tilde{\omega}$ a redukovaná hmotnost $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Poloha těžiště soustavy hmotných bodů ležících v přímce

$$x_T = \frac{x_1 m_1 + x_2 m_2 + \dots + x_i m_i}{m_1 + m_2 + \dots + m_i}$$

Moment setrvačnosti (obecně)

$$I = \sum_i m_i r_i^2,$$

kde r_i je vzdálenost od osy otáčení (u neukotveného tělesa těžiště, tj. $r_i = x_i - x_T$).

Moment setrvačnosti dvouatomové molekuly

$$I = \mu d^2,$$

kde d je délka vazby.

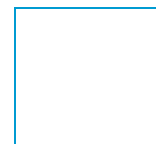
Energetické hladiny tuhého rotoru

$$E_J = BJ(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots,$$

kde rotační konstanta $B = hc\tilde{B} = \hbar^2 / (2I)$.

Energie fotonu

$$E = h\nu = \hbar\omega = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}, \text{ kde vlnověť } \tilde{\nu} = 1/\lambda.$$

**Konstanty a převody jednotek:****Termodynamická teplota**

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

Planckova konstanta (běžná a redukováná)

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Molární plynová konstanta

$$R = 8,3145 \text{ J K mol}^{-1}$$

Boltzmannova konstanta

$$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Atomová hmotnostní konstanta

$$u = 1 \text{ a. m. u.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Avogadrova konstanta

$$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Standardní koncentrace a tlak¹

$$c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}, p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Rychlost světla ve vakuu

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

¹ Můžete se potkat i se standardním tlakem 1 atm, ale v letošní olympiádě budeme používat jako standard 1 bar.

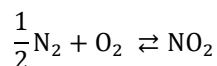


Úloha 1 Nafta vs. benzín

6 bodů

V posledních letech se hodně řeší problematika dieselových motorů. V Německu dokonce některá „špinavější“ naftová auta z měst úplně vykazali. Je to tím paradoxnější, že v 70. letech byly diesely navrhovány jako ekologická alternativa benzinových aut, protože produkují méně oxidu uhličitého na kilometr díky efektivnějšímu spalování. Ukázalo se však, že se jedná o dvojsečnou zbraň a v této úloze si spočítáme proč.

Není ekologické jako ekologické, oxidu uhličitého produkují diesely méně, ale z aut vychází jeden ještě ošklivější oxid a to ten dusičitý. Nejen, že nepěkně zapáchá a je skleníkovým plynem, ale protože se jedná o volný radikál, výrazně poškozuje lidské zdraví. V době, kdy většina populace žije ve městech proto není radno tento problém brát na lehkou váhu. V motorech aut vzniká oxid dusičitý následující reakcí:



- 3) **Napište vztah pro rovnovážnou konstantu této reakce pomocí parciálních tlaků složek v rovnováze.**

V tabulce níže naleznete některé veličiny potřebné k výpočtům.

	O ₂ (g)	N ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	33,10
$S^\circ / \text{J K mol}^{-1}$	205,15	191,61	240,04

- 4) **Vysvětlete, co znamenají všechny symboly, ze kterých se skládají značky veličin $\Delta_f H^\circ$ a S° . Proč jsou dvě hodnoty v tabulce nulové? Proč ve druhé veličině není symbol Δ a v té první zase být musí?**
- 5) **Vypočtete reakční změnu obou veličin a chemicky vysvětlete, proč mají znaménka jaká mají.**

Benzinový a naftový motor se velmi liší svým chodem. V benzinovém motoru je po stlačení pístu zažehnutá elektrická jiskra, zatím co v naftovém motoru se směs stlačí natolik, že dojde k samovznícení. V benzinovém motoru dosahuje teplota při spalování okolo 1100 °C a tlak 5 MPa, zatím co u naftového je to 2600 °C a 10 MPa. Předpokládejme, že se v motorech za těchto podmínek nachází vzduch s atmosférickým složením.

- 6) **Vypočítejte hodnotu rovnovážné konstanty v obou motorech při spalování za předpokladu, že se reakční změny z otázky 3 v tomto rozmezí podmínek nemění.**
- 7) **Ze předpokladu, že se stihla ustanovit rovnováha, spočítejte parciální tlaky oxidu dusičitého v obou motorech. Kolik procent kyslíku zreaguje na oxid dusičitý?**

Počítejte se složením vzduchu 78 % dusíku a 21 % kyslíku.



- 8) Který z motorů vyrobí více oxidu dusičitého v jednom cyklu (jedno ustanovení rovnováhy uvnitř stlačeného válce) a kolikrát více, pokud ve stlačeném stavu mají motory stejný objem?
- 9) Jmenujte jeden způsob, jak lze chemicky omezit množství emisí oxidů dusíku vycházejících z auta při běžném provozu?

Úloha 2 Harmonický oscilátor

5 bodů

Oscilace (neboli kmitání) okolo rovnovážné polohy se v přírodě vyskytují téměř všude. Z běžného života dobře znáte třeba kyvadlo. Nejjednodušším modelovým prototypem oscilátoru je pak kulička na pružině. Speciálním druhem oscilací jsou oscilace harmonické – platí pro ně, že síla, která způsobuje návrat do rovnovážné polohy, je přímo úměrná výchylce. Takové oscilace mají jednu dobře definovanou frekvenci bez ohledu na velikost výchylky.

V mikroskopickém světě jsou oscilace taktéž velmi hojné. Každý chemik ví, že atomy v molekulách mohou vibrovat. Jak ale takové vibrace správně pospat? A vibrují vůbec molekuly ve vzduchu okolo nás? Odpovědi se pokusíme najít v této a následující úloze za pomoci kvantové mechaniky. Pro jednoduchost se omezíme na dvouatomové molekuly.

V prvním přiblížení si můžeme vazbu mezi dvěma atomy představit jako pružinu o tuhosti k .

- 1) **Vysvětlete, co tuhost pružiny znamená a jaké má jednotky.**

Při oscilacích se energie přeměňuje mezi dvěma formami – potenciální a kinetickou.

- 2) **Napište, jak se vypočítá:**

- a) **potenciální energie pro kuličku o hmotnosti m na pružině o tuhosti k vychýlenou z rovnováhy o vzdálenost x**
- b) **kinetická energie pro tutéž kuličku, je-li její rychlost v**

Jaká je celková energie tohoto systému, pokud je maximální hodnota výchylky x_{max} ?

Pro kuličku na pružině je úhlová frekvence oscilací dána vztahem:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Pro dvě kuličky o hmotnostech m_1 a m_2 spojené pružinou, tedy náš model dvouatomové molekuly, je třeba hmotnost m v předchozím vztahu nahradit takzvanou redukovanou hmotností μ , pro kterou platí:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$



3) Vypočítejte úhlovou frekvenci, frekvenci a periodu oscilací molekuly oxidu dusnatého, která má tuhost vazby zhruba 1600 Nm^{-1} .

Na rozdíl od výpočtů látkových množství apod. zde pracujeme s jednotlivými molekulami a je třeba používat atomové hmotnosti konkrétních izotopů (a ne průměrné hmotnosti, jež naleznete v periodické tabulce). Pokud nebude v zadání řečeno jinak, uvažujte ve výpočtech celočíselnou hmotnost nejujč zastoupeného z izotopů (např. 14,0 pro dusík, 16,0 pro kyslík, ...)

Energie kvantově mechanického harmonického oscilátoru, na rozdíl od toho klasického, nemůže nabývat libovolných hodnot. Energie je takzvaně kvantována a přípustné energetické hladiny jsou popsány kvantovým číslem n , které může nabývat hodnot 0,1,2,3,... Energie n -té hladiny je

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Přechody mezi hladinami mohou být vyvolány např. pohlcením nebo vyzářením fotonu, jehož energie odpovídá rozdílu energií těchto hladin. Jelikož je energie fotonu dána vztahem $E = \frac{hc}{\lambda}$, je ve spektroskopii často používán vlnčet ($\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$), který se obvykle udává v jednotkách cm^{-1} .

4) Vypočítejte energii fotonu, který je pohlcen při přechodu mezi základním a prvním excitovaným vibračním stavem molekuly oxidu dusnatého. Uveďte svůj výsledek v joulech a vypočítejte odpovídající vlnčet v jednotkách cm^{-1} . Do jaké části elektromagnetického spektra takový foton patří?

Energie základního stavu harmonického oscilátoru ($n = 0$) není nulová. Kvantový oscilátor tedy není ani v základním stavu úplně stálý. Tato nejmenší možná energie je nazývána energií nulového bodu.

Abychom kvantifikovali velikost výchylky v základním stavu, nestačí spočítat průměrnou výchylku za pomoci běžného aritmetického průměru – výchylka může být kladná i záporná a aritmetický průměr je 0. Nejjednodušší nenulová hodnota, kterou můžeme spočítat, je střední kvadratická výchylka ($\langle \rangle$ značí střední hodnotu):

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$$

5) Vypočítejte střední kvadratickou výchylku vazebné vzdálenosti v základním vibračním stavu molekuly oxidu dusnatého.

Využijte toho, že pro harmonický oscilátor je průměrná potenciální energie rovna průměrné kinetické energii a jejich součet je celková energie, tj.:

$$\langle E_k \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{E}{2}$$

6) Vypočítejte, kolika procentům vazebné délky odpovídá střední kvadratická výchylka pro NO. Zopakujte výpočet pro makroskopický systém složený ze dvou kuliček o hmotnosti 100 g spojených pružinou dlouhou 10 cm o stejné tuhosti jako vazba v NO.

Délka vazby oxidu dusnatého je zhruba 1.15 \AA .



- 7) Na základě vaší předchozí odpovědi vysvětlete, proč jsou efekty spojené s nenulovou energií základního stavu (a kvantové efekty obecně) v klasickém makro-světě zanedbatelné, kdežto v kvantovém mikro-světě je musíme uvažovat.

Úloha 3 Tuhý rotor

5 bodů

Druhým jednoduchým modelem, jehož kvantový popis si v letošní olympiádě představíme, je tuhý rotor. Ten se chemikům hodí zejména k popisu rotace molekul.

Důležitým konceptem v klasické i kvantové mechanice tuhého tělesa je moment setrvačnosti.

- 1) Vysvětlete, jak je moment setrvačnosti definován a jaké má jednotky.
- 2) Vypočítejte moment setrvačnosti následujících molekul vzhledem k ose procházející jejich těžištěm:
 - a) N_2 (délka vazby 110 pm)
 - b) C_2H_2 (délka vazby C-C 120 pm, C-H 106 pm)
 - c) CO (délka vazby 113 pm)

Při výpočtech použijte celočíselné hmotnosti nejvíce zastoupeného z izotopů. Výsledky uveďte v základních jednotkách SI.

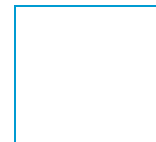
Podobně jako u harmonického oscilátoru, i u tuhého rotoru je energie kvantována. Její hodnota je v tomto případě dána kvantovým číslem J , které opět může nabývat hodnot 0,1,2,3,... Energie se pak vypočítá pomocí vzorce:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1)$$

kde I je moment setrvačnosti a B rotační konstanta. Rotační konstanta B má jednotky energie, ale ve spektroskopii se nejčastěji udává její hodnota v jednotkách reciproké délky (typicky cm^{-1}), kterou značíme \tilde{B} . Stejně jako v případě vlnočtu potom platí $B = hc\tilde{B}$.²

- 3) Za použití momentů setrvačnosti z části 2) vypočítejte rotační konstanty pro molekuly N_2 a CO v jednotkách joule a cm^{-1} .

² Pro libovolnou veličinu A , která má jednotky energie, lze definovat ekvivalentní veličinu \tilde{A} s jednotkami reciproké délky jako vlnochet myšleného fotonu, který by měl energii A . Jednotka cm^{-1} je proto někdy poněkud nepřesně považována za jednotku energie.



- 4) **Vypočítejte vlnočet fotonu, jehož pohlcení vyvolá přechod mezi základním a prvním excitovaným rotačním stavem molekuly oxidu uhelnatého. Do jaké části elektromagnetického spektra takový foton patří?**

V poslední části úlohy se zaměříme na srovnání vlastností harmonického oscilátoru a tuhého rotoru.

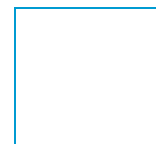
- 5) **Nakreslete diagramy energetických hladin pro harmonický oscilátor a tuhý rotor a popište v čem se liší.**

Pro jednoduchost a přehlednost vynášejte na osu energii násobcích $\hbar\omega$ pro harmonický oscilátor a v násobcích B pro tuhý rotor.

Pokud je systém v tepelné rovnováze s okolím, zhruba platí, že se částice nacházejí v základní energetické hladině a v hladinách, které jsou vzdáleny od základního stavu o méně než $k_B T$, kde k_B je Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota.³

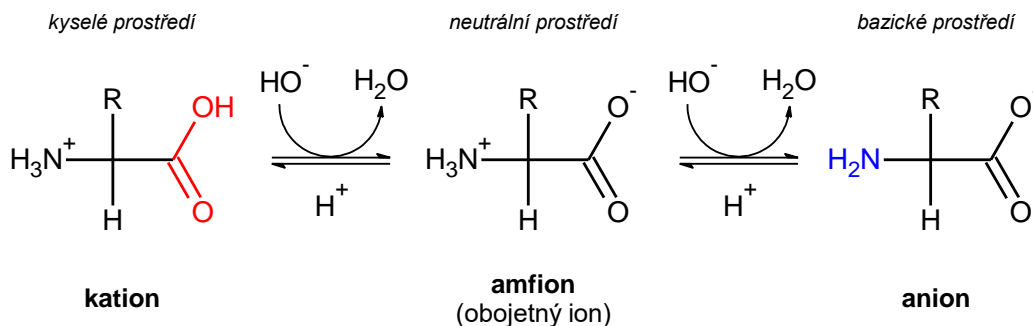
- 6) **Vypočítejte jaké nejvyšší rotační a vibrační energetické hladiny obývají molekuly dusíku v atmosféře za pokojové teploty ($T = 300$ K, $\omega = 4,4 \cdot 10^{14}$ rad s⁻¹, vibrační a rotační hladiny označte pomocí čísel n a J). Rozhodněte, zda molekuly dusíku za pokojové teploty výrazně rotují, vibrují, obojí či ani jedno.**

³ Přesné rozdělení částic mezi energetické hladiny pro systém při dané teplotě je určeno Boltzmannovou distribucí.

**BIOCHEMIE****12 BODŮ****Autoři****Václav Martínek***Katedra biochemie & Katedra učitelství a didaktiky chemie, PřF UK, Praha***Milada Teplá***Katedra učitelství a didaktiky chemie, PřF UK, Praha***Recenze****Martin Hrubý***Ústav makromolekulární chemie, AV ČR, v.v.i.***Václav Soukup***Masarykovo gymnázium Plzeň***Úvodní text: Proteiny (bílkoviny) – základ života, Aminokyseliny - stavební bloky proteinů a peptidů***Poznámka: Úvodní text tiskněte barevně.*

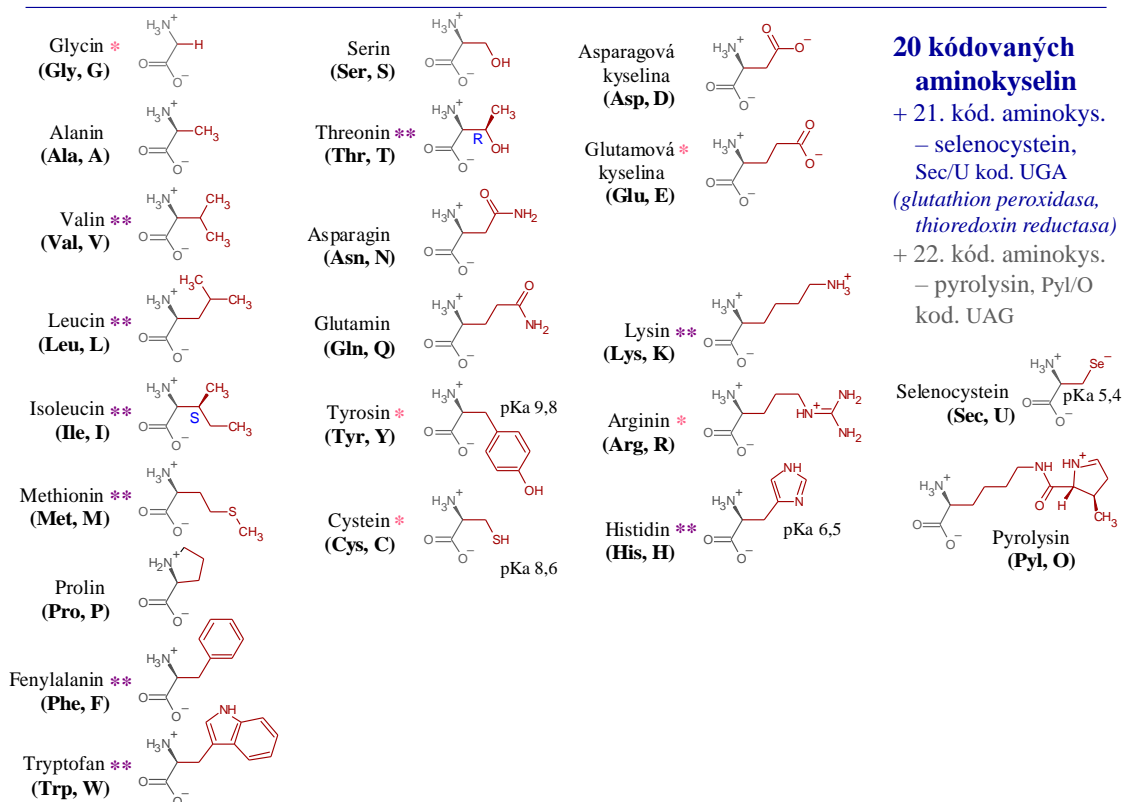
Pohlížíme-li na život z chemické stránky, můžeme jeho hlavní projevy popsat jako komplikovaný, vzájemně propojený a přesně regulovaný systém chemických reakcí. Studium dějů souvisejících s těmito reakcemi je hlavním předmětem zájmu biochemiků. Drtivá většina těchto reakcí by bez enzymové katalýzy neprobíhala nebo by neběžela dostatečně rychle a specificky. A jsou to právě proteiny, které z podstatné části život tvoří, katalyzují jeho reakce, jako senzory přenášejí informace o situaci v okolí a v neposlední řadě reagují na změny životních podmínek úpravou chemických procesů uvnitř organismu. Abychom se s proteiny blíže seznámili a pochopili jejich chování, musíme se nejdříve dovědět něco o jejich stavebních kamenech, kterými jsou hlavně kódované aminokyseliny. Právě jejich zastoupení, a také pořadí v jakém jsou aminokyseliny propojeny, určuje vlastnosti proteinu.

Hledáme-li něco, co mají aminokyseliny společné, zjistíme, že ve své molekule mají vždy karboxylovou skupinu a zároveň také amino- či imino- skupinu. Přítomnost těchto skupin určuje, že se za určitých podmínek mohou chovat jako kyselina nebo báze, za neutrálního pH pak jako vnitřní sůl nesoucí ve své molekule jak negativní, tak i pozitivní náboj. Tyto skupiny jsou důležité především proto, že jejich kondenzační reakcí vzniká peptidová vazba, která pak tvoří páteř (primární strukturu) proteinů. Ještě důležitější je, v čem se jednotlivé aminokyseliny navzájem liší, a to je povaha jejich postranního řetězce označeného jako -R na obrázku níže.



Není jisté náhodou, že má příroda ve svém repertoáru dosti pestrou nabídku stavebních bloků pro stavbu svých nejdůležitějších biomolekul. Jsou to právě fyzikálně-chemické vlastnosti postranních řetězců aminokyselin, které ovlivňují vyšší prostorové uspořádání proteinu, jeho sekundární, terciární a kvartérní strukturu, a tím určují i výsledné vlastnosti a funkci proteinu.

Kódované aminokyseliny

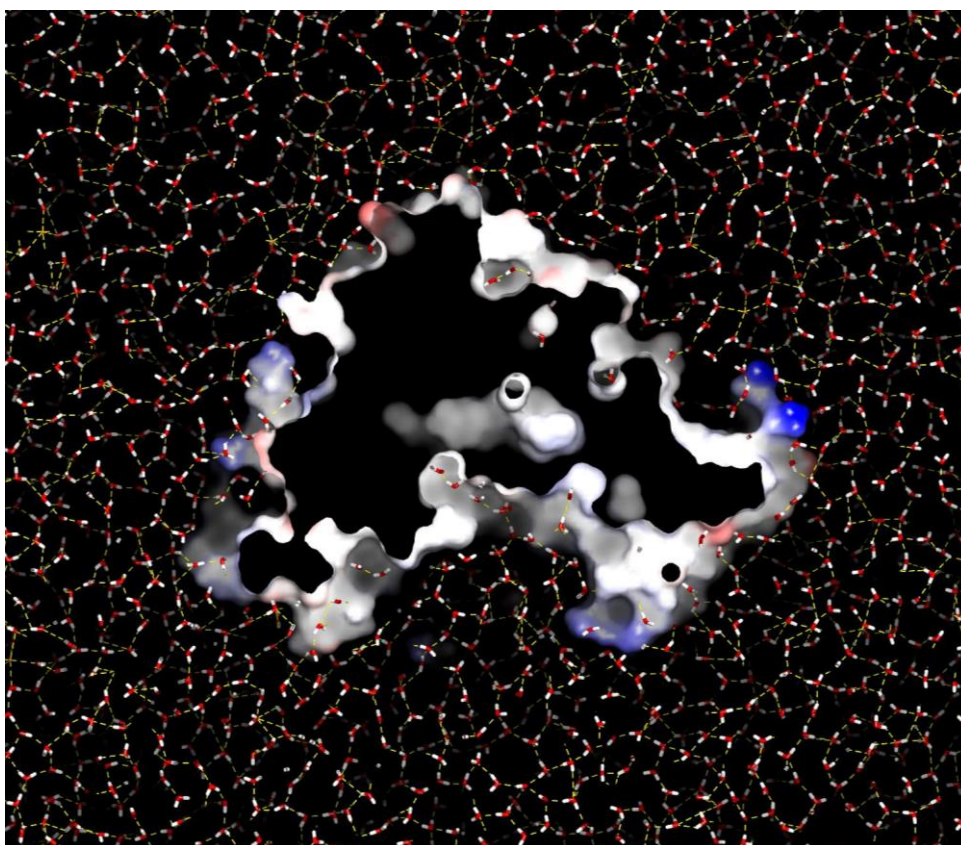


Kódované aminokyseliny jsou na obrázku rozděleny podle hydrofobicity jejich postranních řetězců do sloupců, zleva – hydrofobní, polární a nabité. * Části molekul aminokyselin, které se po jejich začlenění do polypeptidového řetězce stávají postranními skupinami, jsou zvýrazněny červeně. Aminokyseliny esenciální pro člověka jsou označeny dvěma hvězdičkami, podmíněčně esenciální jednou hvězdičkou. Všímněte si též stereochemie, většina aminokyselin má jeden chirální uhlík, některé dva a jen jedna není chirální.

* Tyrosin někdy též bývá řazen mezi hydrofobní aminokyseliny, má totiž vlastnosti obou skupin.



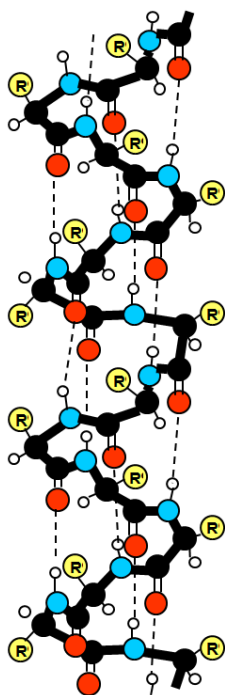
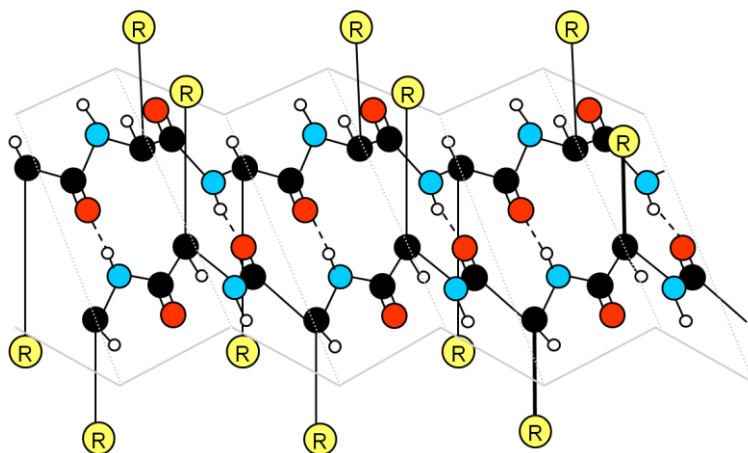
Abychom mohli pochopit a předvídat chování proteinů, musíme znát i ne vazebné interakce, které působí navzájem mezi zbytky aminokyselin vázanými v proteinu i mezi nimi a okolními molekulami. Můžeme zde najít téměř všechny typy nekovalentních interakcí, které v chemii známe; hlavně elektrostatické interakce (iontové interakce mezi náboji, solné můstky), jejich variantou jsou vlastně též vodíkové vazby, uplatňují se zde i velmi slabé Londonovy disperzní interakce, případně patrové pí-pí či kation-pí interakce, ale jednou z nejdůležitějších sil, která ovlivňuje strukturu proteinu, je tzv. hydrofobní efekt (někdy také v literatuře narazíte na poněkud zavádějící název „hydrofobní interakce“). Jak funguje hydrofobní efekt a proč je v biochemii tak důležitý? Tento efekt je především důsledkem interakce vodního prostředí a biomolekul. Voda vytváří nezvykle silné nekovalentní vzájemné interakce – vodíkové vazby (vytváří tak neustále se měnící 3D síť vazeb kdy molekula interaguje se třemi až čtyřmi dalšími vodami v okolí). Pokud některá molekula vody nemá možnost vytvářet dostatek vodíkových vazeb, snižuje stabilitu systému a energeticky jej penalizuje. Tento efekt je také hlavní hnací silou skládání proteinů, kdy jsou nepolární postranní řetězce aminokyselin poskládány dovnitř proteinu, tedy mimo kontakt s vodou, a proteinový řetězec je stočen tak, aby na povrchu bylo co nejvíce nabitých a polárních postranních řetězců, které se mohou účastnit tvorby vodíkových vazeb. Hydrofobních aminokyselin je celá řada a v proteinech se vyskytují velmi často. Je proto běžné, že některé nepolární postranní skupiny na povrchu proteinu zůstanou, např. u ve vodě rozpustných proteinů je asi 1/3 aminokyselin vyskytujících se na povrchu proteinu tvořena hydrofobními postranními řetězci aminokyselin.



Molekuly vody jsou v kapalné formě spojené vodíkovými vazbami (žlutě přerušované čáry), struktura vody se mění na kontaktu s povrchem proteinu. Ten je na obrázku zobrazen jako povrch barvený podle jeho elektrostatického potenciálu – pozitivní potenciál barví povrch modře, negativní červeně a neutrální bíle. Všimněte si, jakými částmi se molekuly vody orientují v místech se silným potenciálem.



Polární vlastnosti postranních řetězců mají též velký vliv na to, jakou sekundární strukturu polypeptidový řetězec v daném místě zaujme. Klíčové je to především na povrchu proteinu. Např. pro α -helix je typické, že se hydrofilní a hydrofobní postranní řetězce opakují s periodicitou 3–4, zato u β -skládaného listu je periodičita obvykle 2. V důsledku toho pak jsou postranní řetězce podobných vlastností soustředěny na jedné straně. Aminokyseliny glycin a prolin pak v důsledku absence postranního řetězce anebo vynuceného stočení peptidové vazby tyto hlavní sekundární struktury destabilizují, a proto se v nich vyskytují jen výjimečně.

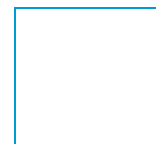
 α -helix β -skládaný list

Jaká témata potřebujete znát:

- aminokyseliny (zástupci, zkratky, vlastnosti, chiralita, výživa u člověka,...)
- proteiny (jednoduché a složené, [posttranslační modifikace proteinů](#))

Doporučená literatura:

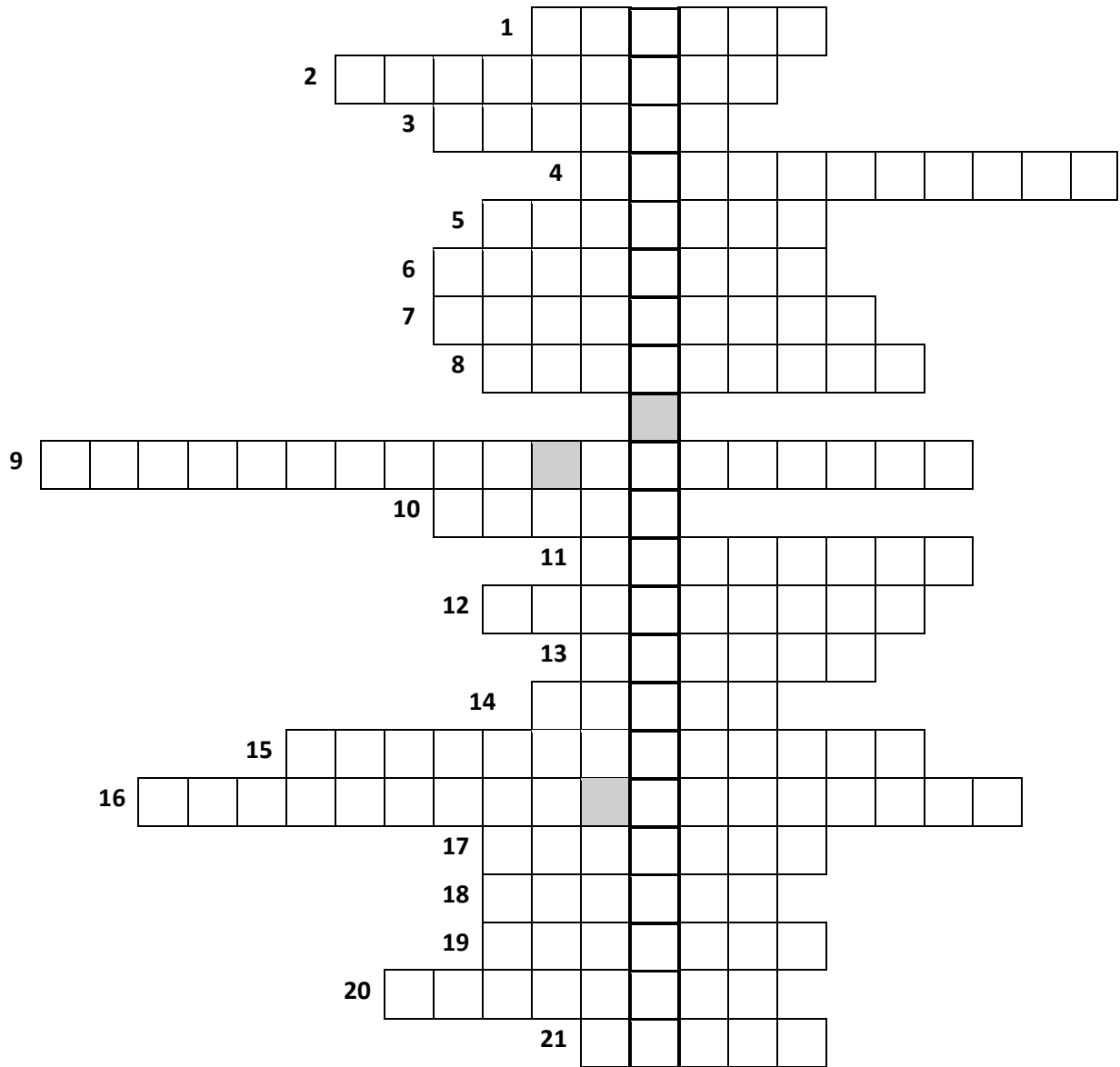
- 1) Kodíček a kol.: BIOCHEMIE chemický pohled na biologický svět, VŠCHT 2015, str. 21–85, [218–219](#)
- 2) Šípal a kol.: Biochemie, SPN 1992, str. 17–98
- 3) Koolman J. a kol.: Barevný atlas biochemie, Grada 2012, str. 48–63, 176, 300
- 4) Kolektiv autorů: BIOCHEMIE Základní kurz, Karolinum 2009 (popř. 2005), str. 21–40, 111–114
- 5) www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky_bilkoviny.html
- 6) en.wikipedia.org/wiki/Proteinogenic_amino_acid
- 7) en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobic_effect

**Úloha 1 Hádej, kdo jsem!****12 bodů**

Na základě uvedených indicií 1 až 21 doplňte křížovku, která se věnuje kódovaným aminokyselinám:

- 1) Nejenže jsem nejmenší, ale zároveň jsem první objevenou aminokyselinou (rok 1820). Jediná nejsem opticky aktivní.
- 2) Se mnou si každý protein začíná.
- 3) Jako jediná aminokyselina nemám primární aminoskupinu.
- 4) Jako hydrofobní aminokyselina se budu schovávat uvnitř proteinu. Ve svém postranním řetězci mám dále nesubstituovaný benzenový kruh. Lidské tělo si mě neumí syntetizovat, i když mě potřebuje.
- 5) Když dlouho oxidujeme, spontánně (tedy i bez enzymové katalýzy) se spárujeme a tím kovalentně propojujeme bílkoviny či peptidy.
- 6) Jsem hydrofilní molekula s dvěma chirálními centry.
- 7) Díky svému polárnímu postrannímu řetězci se vykytují na povrchu proteinu. Ve své molekule mám čtyři uhlíky a dva dusíky.
- 8) Jsem bicyklický a aromatický.
- 9) Mám největší zastoupení kyslíku v molekule, při pH 7 jsem negativně nabitá.
- 10) Jsem substitučním derivátem kyseliny propanové. Kromě kyseliny jsem též alkoholem.
- 11) Moc ráda tvořím koordinačně kovalentní vazby s ionty přechodných kovů, např. v hemoglobinu.
- 12) Jsem hydrofobní aminokyselina s dvěma chirálními centry.
- 13) Na rozdíl od mého konstitučního isomeru, který je též kódovanou aminokyselinou, mám pouze jedno chirální centrum.
- 14) Při pH 7 jsem pozitivně nabitá. Na rozdíl od ostatních bazických aminokyselin obsahují pouze dva atomy dusíku.
- 15) Mám ten nejtěžší prvek ze všech aminokyselin.
- 16) Se mnou polévka chutná jako U MAMI.
- 17) Když v organismu nemůžu vznikat z fenylalaninu, vzniká onemocnění zvané fenylketonurie.
- 18) Můj systematický název je (2S)-2-aminopropanová kyselina.
- 19) Můj postranní řetězec je nejvíce bazický a mám největší zastoupení dusíku v molekule.
- 20) Při kyselé hydrolyze poskytují kyselinu glutamovou.
- 21) Patřím mezi hydrofobní aminokyseliny. Nahradím-li hydrofilní aminokyselinu glutamovou na 6. pozici v β -řetězci hemoglobinu, vzniká onemocnění zvané srpkovitá anemie.

Tajenka:.....





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											5 B 10,811 2,00 Bor	6 C 12,011 2,50 Uhlík	7 N 14,007 3,10 Dusík	8 O 15,999 3,50 Kyslík	9 F 18,998 4,10 Fluor	10 Ne 20,179 Helium											
2 II. A	3 Li 6,941 0,97 Lithium	4 Be 9,0122 1,50 Beryllium											13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
3	11 Na 22,990 1,00 Sodík	12 Mg 24,305 1,20 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	13 Al 26,982 1,50 Hliník	14 Si 28,085 1,70 Křemík	15 P 30,974 2,10 Fosfor	16 S 32,06 2,40 Síra	17 Cl 35,453 2,80 Chlor	18 Ar 39,948 Argon									
4	19 K 39,098 0,91 Draslík	20 Ca 40,078 1,00 Vápník	21 Sc 44,956 1,30 Skandium	22 Ti 47,867 1,30 Titan	23 V 50,942 1,50 Vanad	24 Cr 51,996 1,60 Chrom	25 Mn 54,938 1,60 Mangan	26 Fe 55,845 1,60 Železo	27 Co 58,933 1,70 Kobalt	28 Ni 58,693 1,70 Nikl	29 Cu 63,546 1,70 Měď	30 Zn 65,38 1,70 Zinek	31 Ga 69,723 1,80 Gallium	32 Ge 72,61 2,00 Germanium	33 As 74,922 2,20 Arzen	34 Se 78,971 2,50 Selen	35 Br 79,904 2,70 Brom	36 Kr 83,798 Krypton									
5	37 Rb 85,468 0,89 Rubidium	38 Sr 87,62 0,99 Stroncium	39 Y 88,906 1,10 Yttrium	40 Zr 91,224 1,20 Zirkonium	41 Nb 92,906 1,20 Niob	42 Mo 95,95 1,30 Molybden	43 Tc -98 1,40 Technecium	44 Ru 101,07 1,40 Ruthenium	45 Rh 102,91 1,40 Rhodium	46 Pd 106,42 1,30 Palladium	47 Ag 107,87 1,40 Stříbro	48 Cd 112,41 1,50 Kadmium	49 In 114,82 1,50 Indium	50 Sn 118,71 1,70 Cín	51 Sb 121,75 1,80 Antimon	52 Te 127,60 2,00 Tellur	53 I 126,90 2,20 Jod	54 Xe 131,29 Xenon									
6	55 Cs 132,91 0,86 Cesium	56 Ba 137,33 0,97 Baryum											72 Hf 178,49 1,20 Hafnium	73 Ta 180,95 1,30 Tantal	74 W 183,84 1,30 Wolfram	75 Re 186,21 1,50 Rhenium	76 Os 190,23 1,50 Osmium	77 Ir 192,22 1,50 Iridium	78 Pt 195,08 1,40 Platina	79 Au 196,97 1,40 Zlato	80 Hg 200,59 1,40 Rtuť	81 Tl 204,38 1,40 Thallium	82 Pb 207,20 1,50 Olovo	83 Bi 208,98 1,70 Bismut	84 Po -209 1,80 Polonium	85 At -210 1,90 Astat	86 Rn -222 Radon
7	87 Fr -223 0,86 Francium	88 Ra 226,03 0,97 Radium											104 Rf 261,11 Rutherfordium	105 Db 262,11 Dubnium	106 Sg 263,12 Seaborgium	107 Bh 262,12 Bohrium	108 Hs 270 Hassium	109 Mt 268 Meitnerium	110 Ds 281 Darmstadtium	111 Rg 280 Roentgenium	112 Cn 277 Kopernicium	113 Nh -287 Nihonium	114 Fl 289 Flerovium	115 Mc -288 Moskovium	116 Lv -289 Livermorium	117 Ts -291 Tennessin	118 Og 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

57 La 138,91 1,10 Lanthan	58 Ce 140,12 1,10 Cer	59 Pr 140,91 1,10 Praseodym	60 Nd 144,24 1,10 Neodym	61 Pm -145 1,10 Promethium	62 Sm 150,36 1,10 Samarium	63 Eu 151,96 1,00 Europium	64 Gd 157,25 1,10 Gadolinium	65 Tb 158,93 1,10 Terbium	66 Dy 162,50 1,10 Dysprosium	67 Ho 164,93 1,10 Holmium	68 Er 167,26 1,10 Erbium	69 Tm 168,93 1,10 Thulium	70 Yb 173,04 1,10 Ytterbium	71 Lu 174,97 1,10 Lutecium
--	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	--	--	---

7 AKTINOIDY

89 Ac 227,03 1,00 Aktinium	90 Th 232,04 1,10 Thorium	91 Pa 231,04 1,10 Proaktinium	92 U 238,03 1,20 Uran	93 Np 237,05 1,20 Neptunium	94 Pu {244} 1,20 Plutonium	95 Am -243 1,20 Americium	96 Cm -247 1,20 Curium	97 Bk -247 1,20 Berkelium	98 Cf -251 1,20 Kalifornium	99 Es -252 1,20 Einsteinium	100 Fm -257 1,20 Fermium	101 Md -258 1,20 Mendělevium	102 No -259 1,20 Nobelium	103 Lr -260 1,20 Lawrencium
---	--	--	--	--	---	--	---	--	--	--	---	---	--	--