



**59. ročník**

**2022/2023**

**NÁRODNÍ KOLO**

**Kategorie A**

---

**Teoretická část – Zadání**

60 bodů, 240 minut (4 h)

**ANORGANICKÁ CHEMIE****16 BODŮ****Úloha 1 Oxoanionty síry****8 bodů**

Štiplavý toxický plyn **A** (obsahuje 50,0 % síry) je poněkud rozpustný ve vodě za vzniku středně silné dvojsytné kyseliny **B** ( $pK_{a1} = 2,0$ ;  $pK_{a2} = 7,2$ ). Její dianion je schopen za varu reagovat s elementární sírou za vzniku aniontu **C**, který se uplatňuje v jodometrii, kde se využívá kvantitativní reakce **C** s trijodidovým aniontem za vzniku jodidových iontů a aniontu **D**. Pokud je anion **C** vystaven působení silnějších oxidovadel, např. chloru, je oxidován až na anion **E**, který je zcela tetraedrický.

**1) Identifikujte částice A-E pomocí vzorců, napište jejich názvy a nakreslete jejich strukturní vzorce.**

Částice <b>A</b> :	
Částice <b>B</b> :	
Částice <b>C</b> :	
Částice <b>D</b> :	
Částice <b>E</b> :	
	<b>body:</b>

Hydrogenanion odvozený od kyseliny **B** může ve vodě existovat ve dvou tautomerních formách. Ty při zahušťování roztoku kondenzují za vzniku jiného aniontu **F**, který existuje pouze v krystalickém stavu.

**2) Napište pomocí strukturních vzorců reakci obou tautomerů a nazvěte produkt F.**

Rovnice kondenzační reakce (využijte <u>strukturní vzorce</u> reaktantů i produktu <b>F</b> ):	
Název částice <b>F</b> :	
	<b>body:</b>



Oxidace látky **A** většinou silných oxidačních činidel (např.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  v kys. prostředí) vede ke vzniku stálého aniontu **E**. Jemná oxidace pomocí  $\text{MnO}_2$  ovšem vedle určitého podílu **E** poskytuje též jiný oxidační produkt **G**, v němž vystupuje síra s formálním ox. číslem +V. Zajímavé je, že tento anion není možné připravit redukcí aniontu **E**, a že za laboratorní teploty odolává většině oxidačních i redukčních činidel.

**3) Popište vznik aniontu G z látky A vyčíslenou rovnicí, nazvěte G a nakreslete jeho strukturní vzorec.**

Reakce vzniku aniontu <b>G</b> :
Název a strukturní vzorec aniontu <b>G</b> :
<b>body:</b>

Přestože látka **A** vůči většině reakčních partnerů vystupuje jako redukovadlo, existují vzácně i případy, kdy hraje roli oxidačního činidla. Jedním takovým příkladem je redukce látky **A** elementárním zinkem, která vede ke vzniku aniontu **H**. Jeho zinečnatá sůl se v technologii převádí pomocí hydroxidu sodného na sodnou sůl, která nalézá v drogerii užití jako odbarvovač textilních tkanin.

**4) Popište vznik aniontu H z látky A vyčíslenou rovnicí, nazvěte H a nakreslete jeho strukturní vzorec. Jaké formální oxidační číslo má v něm síra?**

Reakce vzniku aniontu <b>H</b> :
Název a strukturní vzorec aniontu <b>H</b> :
<b>body:</b>



## Úloha 2 Pourbaixův diagram síry

6 bodů

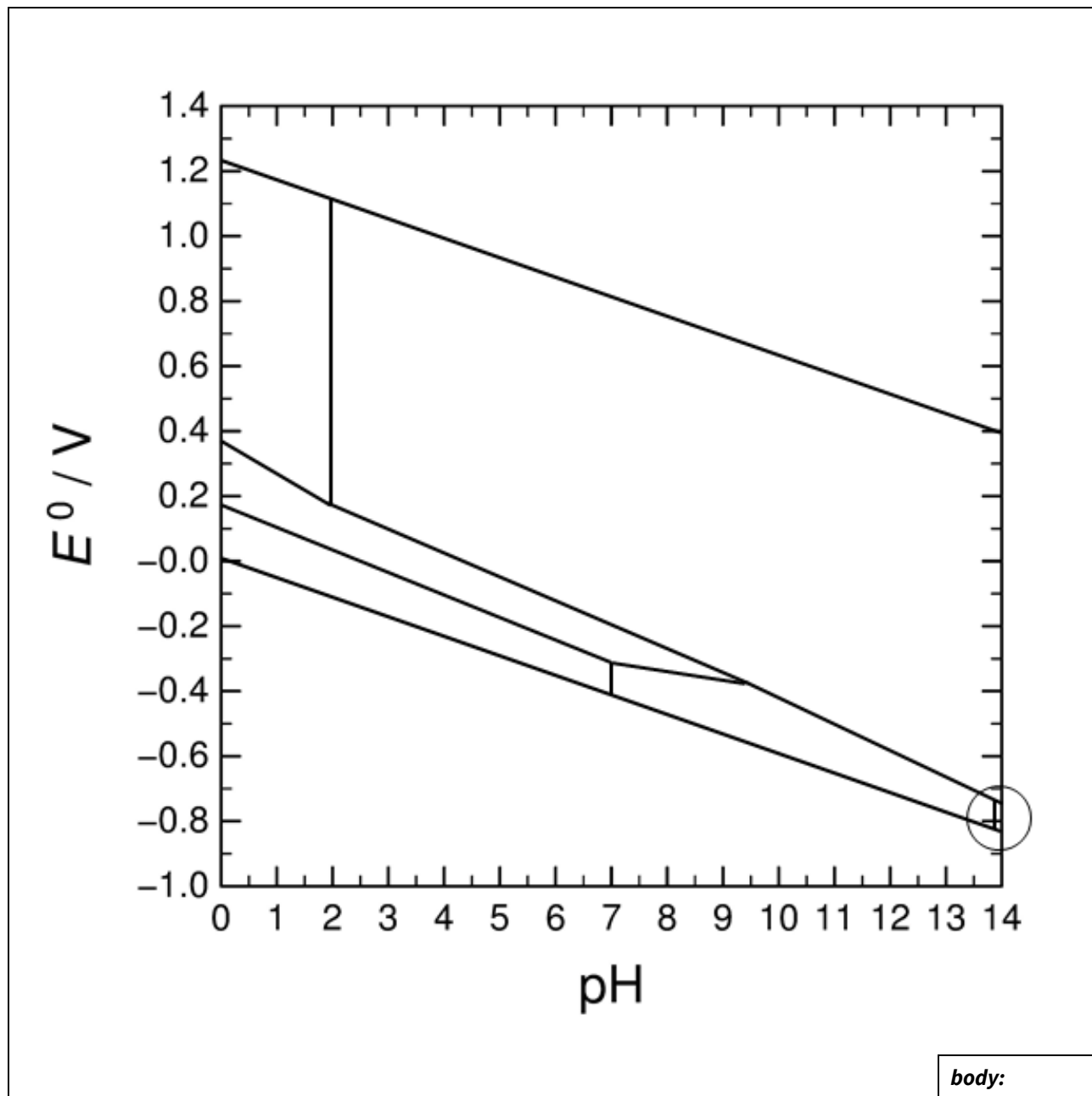
Síra vázaná ve sloučeninách vystupuje v plynulé řadě oxidačních čísel od  $-II$  po  $+VI$ . Vhodné zobrazení stability jednotlivých částic v závislosti na pH a redoxním potenciálu představuje tzv. Pourbaixův diagram (neboli diagram oblastí převažující existence v podmíněných redoxních rovnováhách).

- 1) V následující tabulce je uveden přehled termodynamických dat vybraných částic síry, kterými se budeme dále zabývat. Doplňte (přímo do naznačených políček v zadání) u redoxních rovnováh příslušné redoxní potenciály.

Rovnováha	log K	$E^0 / V$
<i>Redoxní rovnováhy</i>		
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- = 2 H_2O(l)$	83,1	
$2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2(g)$	0,0	
$SO_4^{2-}(aq) + 8 H^+(aq) + 6 e^- = S(s) + 4 H_2O(l)$	39,2	
$S(s) + 2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2S(aq)$	4,8	
<i>Acidobazické rovnováhy</i>		
$H_2O(l) = H^+(aq) + OH^-(aq)$	-14,0	-
$H_2S(aq) = HS^-(aq) + H^+(aq)$	-7,0	-
$HS^-(aq) = S^{2-}(aq) + H^+(aq)$	-13,9	-
$H_2SO_4(aq) = HSO_4^-(aq) + H^+(aq)$	3,0	-
$HSO_4^-(aq) = SO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$	-2,0	-



- 2) Na obrázku je naznačen Pourbaixův diagram platný pro sloučeniny síry. Vepište do jednotlivých zón vzorec částice, která je za daných podmínek v systému převažující. Nezapomeňte na malou zónu v pravém dolním rohu diagramu (naznačena kroužkem).

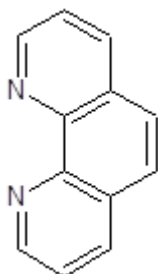


body:



### Úloha 3 Fenanthrolinové komplexy železa

2 body



Řada ligandů tvoří termodynamicky stabilní komplexy jak s ionty železnatými, tak i železitými. Jedním z nich je 1,10-fenanthrolin, který vystupuje jako bidentátní ligand, a tudíž koordinuje oktaedrický ion železa ve stechiometrickém poměru Fe : L = 1 : 3. Pokud je železo v komplexu v oxidačním čísle +II, komplex má intenzivně oranžově červenou barvu a nazývá se ferroin. Naopak jako ferriin se nazývá modrý zoxidovaný komplex téže stechiometrie obsahující ve své struktuře atom železa v oxidačním stavu +III. Mezi oběma komplexy je dostupná kineticky rychlá reverzibilní přeměna, a proto nalézá ferroin užití jako vizuální redoxní indikátor při oxidimetrických titracích nebo při sledování průběhu oscilačních reakcí.

Rovnováha	$E^0 / V$	$\log K$
$Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)$	0,77	
$Fe^{2+}(aq) + 3 phen(aq) = [Fe(phen)_3]^{2+}(aq)$		21,0
$Fe^{3+}(aq) + 3 phen(aq) = [Fe(phen)_3]^{3+}(aq)$		13,8

Pozn.: phen = 1,10-fenanthrolin

#### 1) Vypočítejte redoxní potenciál páru $[Fe(phen)_3]^{3+/2+}$ s využitím termodynamických dat v tabulce.

Výpočet:

body:



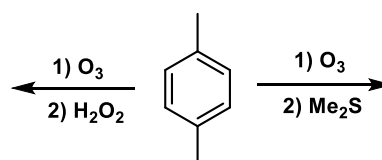
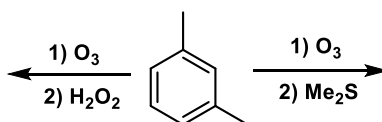
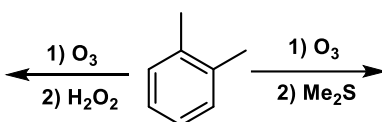
## ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

## Úloha 1 Drastická ozonolýza

5 bodů

- 1) Jaké produkty můžeme očekávat při redukční a oxidativní ozonolýze následujících látek? Zvažujte při tom, že aromáty mají více rezonančních struktur. Pokud nějaká látka vzniká při jedné reakci vícekrát, zdůrazněte to pomocí stechiometrických koeficientů.



body:

**Úloha 2 Jde to i bez mědi - ale bez mědi to není ono!****2 body**

Ve školním kole jsme si na příkladu tri(prop-2-yn-1-yl)aminu a benzylazidu ukázali mechanismus azidového kliku katalyzovaného ionty  $\text{Cu}^+$ . Tato reakce ale může pomalu probíhat za zvýšené teploty i bez katalýzy ionty  $\text{Cu}^+$ . Mechanismus je v takovém případě podobný např. ozonolyze alkenů.

- 1) **S použitím šipek napište detailní mechanismus/mechanismy termické reakce tri(prop-2-yn-1-yl)aminu s prvním ekvivalentem benzylazidu. Benzylovou skupinu můžete zkrátit jako „Bn“. Kolik finálních produktů termická 1,3-dipolární cykloadice tri(prop-2-yn-1-yl)aminu s právě třemi ekvivalenty benzylazidu poskytne?**

*body:*

- 2) **Nakreslete všechny produkty termické reakce tri(prop-2-yn-1-yl)aminu s právě třemi ekvivalenty benzylazidu. Benzylovou skupinu můžete zkrátit jako „Bn“.**

*body:*

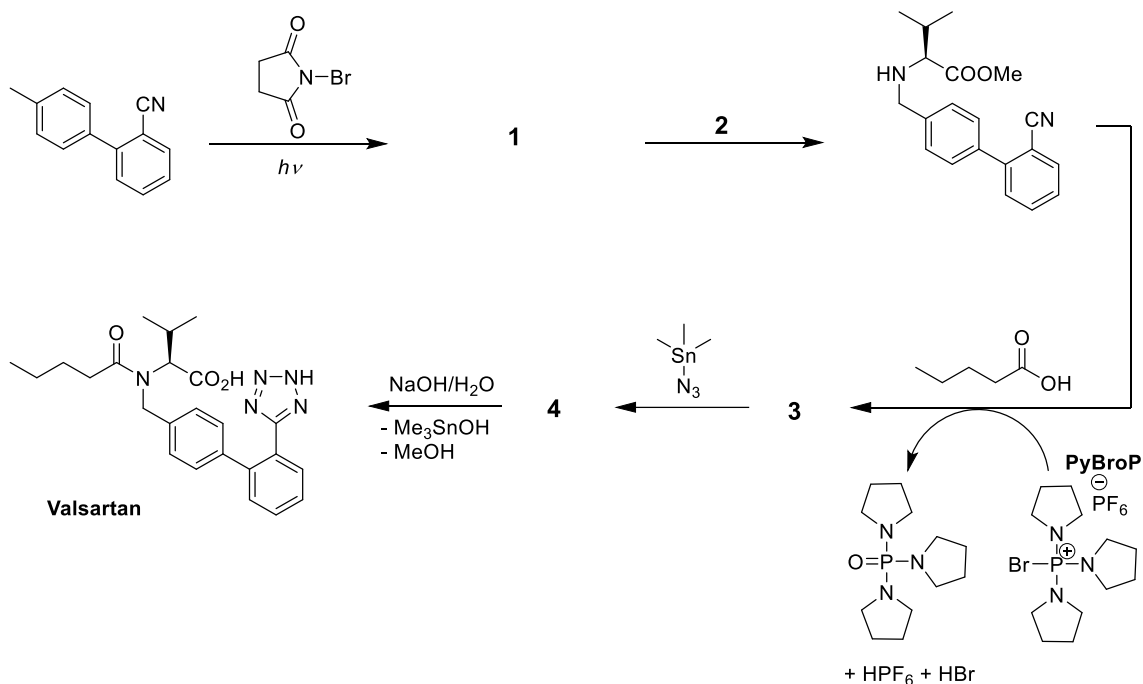




### Úloha 3 Pod tlakem

**4 body**

Valsartan patří do skupiny léčiv zvaných antagonisté receptoru angiotenzinu II, které napomáhají snižovat vysoký krevní tlak. Ve schématu níže je znázorněna syntéza valsartanu. Meziprodukt **1** reaguje s methylesterem aminokyseliny **2**, jejíž název je zakomponován do názvu tohoto léčiva. Acylace pentanovou kyselinou za vzniku amidu **3** se účastní činidlo PyBroP, které pentanovou kyselinu nejprve transformuje na reaktivní intermediát **A**. Meziprodukt **4** vzniká reakcí trimethylstannyl azidu s látkou **3**. Trimethylstannyl azid reaguje s nitrilovou skupinou látky **3** ve smyslu 1,3-dipolární cykloadice podobným mechanismem, jakým reagují například organické azidy s alkyny.



1) Ve schématu syntézy valsartanu doplňte struktury meziproduktů a reaktantů 1-4.

Produkt 1	
Reaktant 2	

body:



Produkt 3

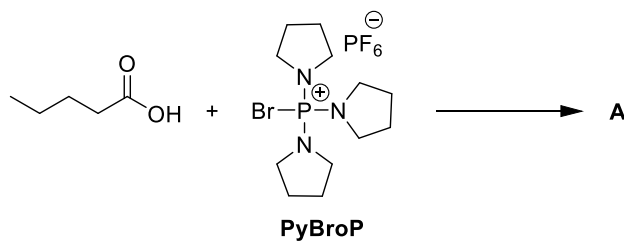
Produkt 4

body:

2) Jaký je triviální název aminokyseliny, kterou bychom připravili hydrolyzou látky 2?

body:

3) Nakreslete strukturu aktivovaného intermediátu A vznikajícího reakcí činidla PyBroP s pentanovou kyselinou. Intermediát A velmi rychle reaguje s aminy za vzniku amidů.

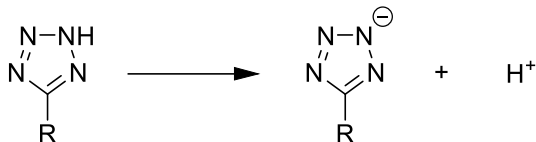


body:



Ve struktuře valsartanu je obsažen pětičlenný heterocyklus, který se nazývá tetrazol. Tetrazol je v medicíně často využíván jako tzv. bioisoster karboxylové kyseliny (bioisostery jsou substituenty, které vedou k podobnému biologickému účinku látky ve srovnání s mateřskou strukturou).

- 4) Nakreslete všechny rezonanční struktury aniontu vzniklého deprotonací substituovaného tetrazolu (přesuny elektronů mezi jednotlivými rezonančními strukturami znázorníte šipkami) a pokuste se pomocí těchto rezonančních struktur vysvětlit, proč je  $pK_a$  substituovaného tetrazolu srovnatelné s  $pK_a$  karboxylových kyselin.



*body:*

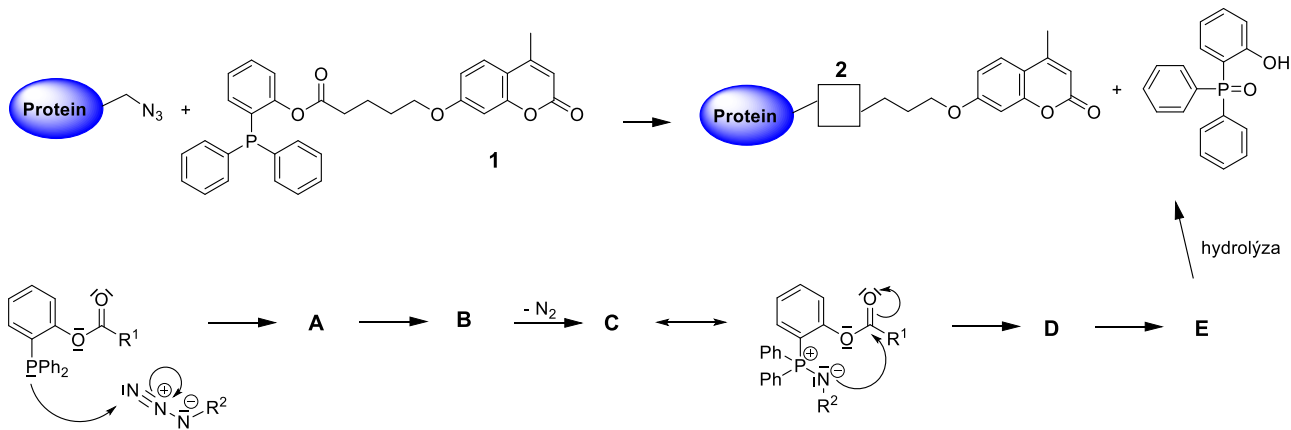


#### Úloha 4 Posviťme si na proteiny

**5 bodů**

V minulém kole jsme využili Staudingerovu reakci pro přípravu aminů z příslušných azidů. Ukázali jsme si také význam 1,3-dipolární cykloadice azidů s napnutými alkyňmi v tzv. bioortogonálních klik reakcích. Jedna z variant Staudingerovy reakce je též využívána jako bioortogonální klik reakce například při zavádění fluorescenčních značek do proteinů při jejich zobrazování v živých buňkách. (Za jistých podmínek lze živé buňky „donutit“, aby namísto aminokyseliny methioninu do proteinů částečně zabudovávaly azidoalanin.)

Jednou z takových fluorescenčních značek může být například fosfinový derivát kumarinu **1** uvedený ve schématu níže.



- 1) S pomocí šipek detailně rozepište jednotlivé kroky mechanismu tzv. Staudingerovy ligace A–E (v mechanismu azid  $R^2-N_3$  zastupuje protein modifikovaný azidovými skupinami a fosfin se substituentem  $R^1$  příslušný fosfinový derivát kumarinu). Kroky A–C jsou shodné s mechanismem klasické Staudingerovy reakce. Pro zápis mechanismu je nutné meziproduct z kroku C převést na vhodnou rezonanční strukturu.

**body:**



*Pokračování*

**body:**

- 2) Dokreslete celou strukturu proteinu označeného derivátem kumarinu, tj. včetně chybějící části spojky mezi proteinem a fluorescenčním kumarinovým skeletem v rámečku 2 (protein zakreslete stejně schematicky jako v zadání).

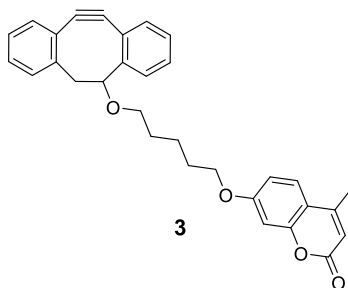
**body:**



- 3) Reakce znázorněná ve schématu výše se v angličtině nazývá „traceless Staudinger ligation“, tedy volně přeloženo „bezstopé Staudingerovo svázání“. Pokuste se slovně vysvětlit, proč se reakce takto nazývá.

*body:*

- 4) Jaký přidaný potenciální problém v porovnání se Staudingerovou ligací bychom mohli očekávat při značení malých proteinů nebo dokonce peptidů nesoucích azidové skupiny pomocí níže uvedeného napnutého alkynu (3) s fluorescenční kumarinovou značkou (týká se změny fyzikálně-chemických vlastností proteinu po jeho modifikaci)?



*body:*

**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  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

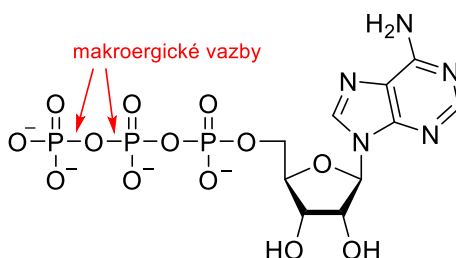


## Úloha 1 ATP

6,8 bodu

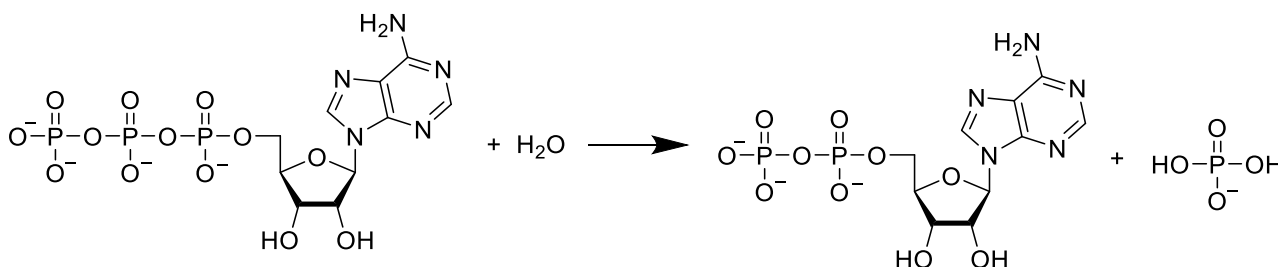
ATP (Association of Tennis Professionals) je organizace sdružující mužské profesionální tenisty hrající na mezinárodní úrovni. Byla založena v roce 1972 a dnes pořádá několik stovek turnajů ročně po celém světě. Mezi nejprestižnější patří tzv. Grand Slamy. Ty jsou celkem čtyři – Australian Open, French Open, Wimbledon a US Open. Analogickou organizací pro tenistky je pak WTA (Women's Tennis Association). Tato úloha se ale tenisem nezabývá.

Místo toho bude v centru naší pozornosti molekula adenositrifosfátu (ATP), se kterou jsme se již setkali v krajském kole. Fungování ATP jako zdroje energie bývá někdy vysvětlováno tak, že v molekule je obsažena „makroergická vazba“ (Obr. 1), při jejímž štěpení se uvolňuje energie.



**Obrázek 1:** Molekula ATP s vyznačenými „makroergickými vazbami“

To ovšem není zcela přesné. Při samotném štěpení jakékoliv chemické vazby je energii naopak nutno dodat. Nicméně celková rozkladná reakce ATP (Rovnice 1), která v těle probíhá, je opravdu termodynamicky výhodná a energie se při ní uvolňuje.



**Rovnice 1:** Hydrolytické štěpení molekuly ATP

Například průběh reakce v Rovnici 1 pro izolované molekuly v plynném skupenství je spojen se standardní změnou Gibbsovy energie  $\Delta G^\circ = -698,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Abychom mohli vyhodnotit standardní změnu Gibbsovy energie ve vodném roztoku (což je biologicky smysluplnější), je zapotřebí znát ještě hodnoty tzv. hydratačních energií pro všechny reaktanty a produkty. Hydratační energie je standardní změna Gibbsovy energie spojená s přenosem izolované částice v plynném skupenství do vodného roztoku:



Konkrétní hodnoty naleznete v Tabulce 1.

**Tabulka 1:** Hodnoty hydratačních energií (v  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pro reaktanty a produkty z Rovnice 1

Částice	$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$
$\text{ATP}^{4-}$	-2 787,9
$\text{H}_2\text{O}$	-36,0
$\text{ADP}^{3-}$	-1 799,1
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-337,2



1) Výrazně vyšší hodnota hydratační energie ATP ve srovnání s ADP je převážně zapříčiněna:

- a) vyšší hustotu náboje
- b) vyšší molární hmotností
- c) větším počtem vazeb kyslík–fosfor
- d) vyšším redukčním potenciálem

body:

2) Určete standardní změnu Gibbsovy energie pro hydrolýzu ATP podle rovnice 1 ve vodném roztoku. (Pokud se vám ji nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu  $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .)

$\Delta G^\circ =$

body:

Za fyziologických podmínek nemá hodnota  $\Delta G^\circ$  pro hydrolýzu ATP velkou výpovědní hodnotu. Rovnovážná koncentrace ATP při hydrolýze je zde totiž zhruba  $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , koncentrace ADP je pak  $0,001 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a koncentrace  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zhruba  $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Navíc teplota je asi  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Přítomnost ostatních rozpuštěných látek zanedbáme.



- 3) Určete změnu Gibbsovy energie pro hydrolýzu ATP podle Rovnice 1 za fyziologických podmínek. (Pokud se vám ji nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu  $-50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .)

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

- 4) Ze zadaných dat je vidět, že koncentrace ADP je výrazně nižší než koncentrace ATP a tento stav si organismus udržuje. Vysvětlete, proč je to biologicky výhodné.

<i>body:</i>

Energie získaná z popsané hydrolýzy ATP za fyziologických podmínek je využívána pro celou řadu procesů. Jedním z nich je provoz tzv. sodno-draselné pumpy. Ta z cytosolu uvnitř buněk odvádí  $\text{Na}^+$  ionty do mimobuněčného prostoru (do krve) a zároveň z mimobuněčného prostoru do buňky přivádí  $\text{K}^+$  ionty. V živých organismech je proto v koncentracích těchto iontů v buňkách a mimo ně značná nerovnováha, jak ukazuje Tabulka 2. Kromě toho je buněčná membrána, přes kterou k přenosu dochází, charakterizována membránovým potenciálem o hodnotě  $-100 \text{ mV}$ . Znaménko mínus značí, že na vnější straně membrány je potenciál vyšší, tedy např. kationty mají tendenci se pohybovat směrem do buňky.

**Tabulka 2:** Koncentrace iontů v buňce a mimo ni (v  $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) pro reaktanty a produkty z Obr. 2

Ion	V buňce	Mimo buňku
$\text{Na}^+$	13	145
$\text{K}^+$	100	5

V biochemických učebnicích se dočteme, že sodno-draselná pumpa za spotřeby jedné molekuly ATP přenesou zároveň 3  $\text{Na}^+$  ionty ven z buňky a 2  $\text{K}^+$  ionty do buňky.

**5) Vypočítejte účinnost sodno-draselné pumpy za fyziologických podmínek.**

účinnost =	<b>body:</b>

**Úloha 2      Argentochloridová elektroda****5,4 bodu**

Argentochloridová elektroda patří v elektrochemii mezi běžně používané referenční elektrody. Jedná se o stříbrný drátek pokrytý tenkou vrstvou AgCl a ponořený do roztoku KCl (schematicky bychom tuto elektrodu mohli zapsat jako  $\text{Ag (s) | AgCl (s) | KCl (aq, c)}$ ). Její redukční potenciál (vůči standardní vodíkové elektrodě) při teplotě 25 °C je 0,210 V pro koncentraci KCl rovnu  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

**1) Zapište poloreakci, ke které se vztahuje hodnota potenciálu 0,210 V.**

	<b>body:</b>
--	--------------

**2) Spočítejte hodnotu redukčního potenciálu při 25 °C pro argentochloridovou elektrodu obsahující roztok KCl o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .**

$E =$	<b>body:</b>

Standardní redukční potenciál standardní vodíkové elektrody (SVE) byl definitoricky položen nule pro libovolnou teplotu. Existují ale i rozsáhlé snahy o určení absolutního redukčního potenciálu SVE. Často přijímanou hodnotou je 4,28 V (tato hodnota platí pro teplotu 25 °C).

**3) Jaká bude hodnota absolutního redukčního potenciálu SVE pro teplotu 35 °C?**

<p>e) menší než 4,28 V</p> <p>f) přesně 4,28 V</p> <p>g) větší než 4,28 V</p> <p>h) ze zadaných údajů není možné rozhodnout</p>	<b>body:</b>
---	--------------



- 4) Určete hodnotu absolutního redukčního potenciálu argenochloridové elektrody (při 25 °C,  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

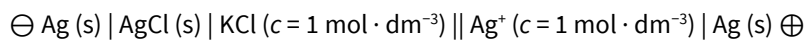
$E =$	<i>body:</i>

- 5) Absolutní redukční potenciál neznámé elektrody X má (při 25 °C) hodnotu 4,403 V. Spočítejte napětí článku, který vznikne spojením této elektrody s argenochloridovou elektrodou ( $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

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



Nyní se zaměříme na to, jak nám může být argentochloridová elektroda užitečná při určování součinu rozpustnosti AgCl. Pro tyto účely byl sestaven následující článek.



Napětí uvedeného článku je 0,5769 V při teplotě 25 °C.

**6) Vypočítejte hodnotu  $pK_s$  pro AgCl při 25 °C.**

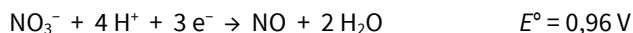
$pK_s =$

**body:**

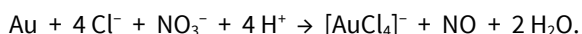


**Úloha 3      Královská lučavka****3,8 bodu**

Díky úžasné nové pozlacené koruně ze školního kola už král nepotřebuje svou starou korunu vyrobenou z ryzího zlata. Aby ji nikdo neoprávněně nepoužíval, rozhodl se ji rozpustit v kyselině. Nejprve byla za tímto účelem použita koncentrovaná kyselina dusičná. Ta má silné oxidační účinky:



Rozpouštění se však v tomto případě nepodařilo. Od dvorního alchymisty se král dozvěděl, že zlato by bylo možné rozpustit v tzv. lučavce královské (směs  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  v poměru 1 : 3). A fungovalo to! Rozpouštění v takovém případě probíhá podle rovnice



Dále máte k dispozici následující údaje.



Všechny údaje i otázky v této úloze se týkají teploty 25 °C. V následujících otázkách je dostatečné operovat se standardními redoxními potenciály, příp. standardními změnami Gibbsovy energie.

**1) Za pomoci zadaných dat vysvětlete, proč se zlato nerozpouští v koncentrované kyselině dusičné.**

**body:**



- 2) Spočítejte, jaká změna Gibbsovy energie odpovídá reakci tvorbě komplexu  $\text{Au}^{3+} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_4]^-$ . (Pokud se vám ji nepodaří spočítat, použijte v dalších výpočtech hodnotu  $-200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .)

$\Delta G^\circ =$	<i>body:</i>

- 3) Za pomoci výpočtu dokažte, že lučavka královská skutečně zlato rozpouští.

--

--

Pokračování

**body:**

4) Lučavku královskou k rozpouštění zlatých předmětů používali lidé i v modernějších dějinách. Ve 20. století to byl například maďarský chemik György Hevesy. Ten v lučavce rozpustil:

- a) zlatou pohřební masku ze starověkého Egypta
- b) rezervní zlaté cihličky maďarské banky
- c) pozlacenou středověkou vázu z hradu Diósgyőr
- d) dvě medaile Nobelových cen

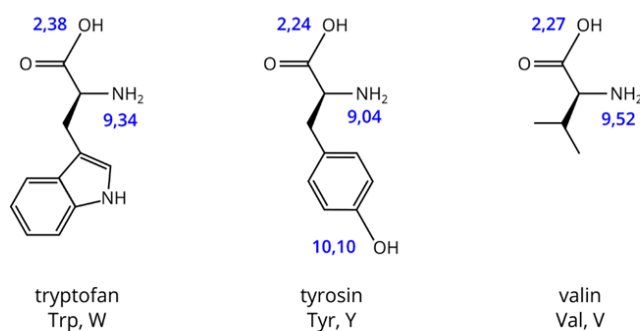
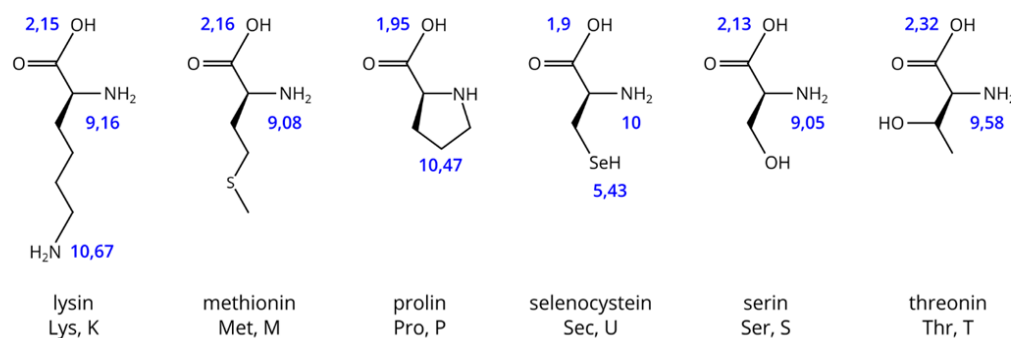
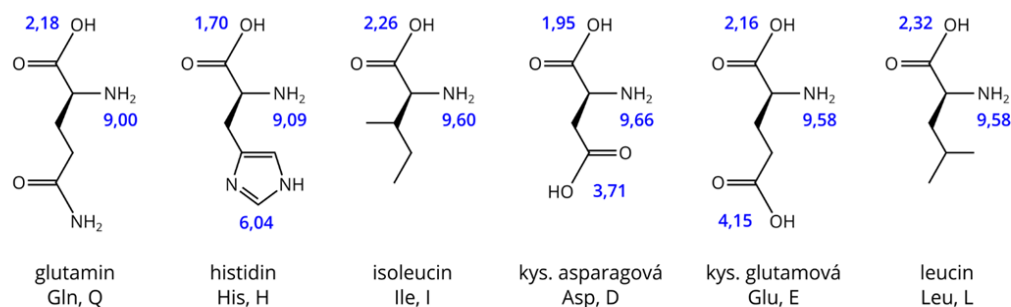
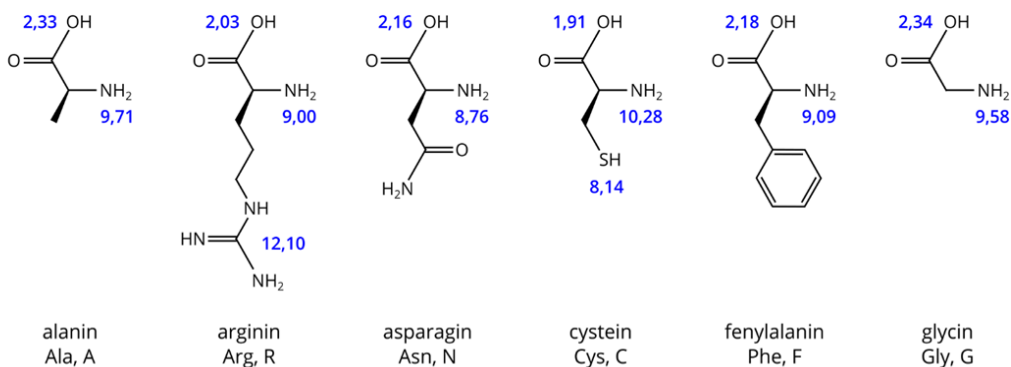
**body:**



# 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      Methionin****4 body**

Syntéza proteinů začíná kodonem AUG, tzv. start kodon. Proto je 1. srpen (angl. AUGust) považován za Světový den RNA. Na start kodon se v bakteriích váže tRNA nesoucí *N*-formylmethionin (fMet), derivát methioninu.

- 1) Pomocí strukturních vzorců запиšte chemickou rovnici vzniku dipeptidu katalyzovaného ribozomem. Zvolte si libovolnou druhou aminokyselinu a tRNA značte schématicky. R/S izomerii nemusíte brát v potaz.**

body:

fMet slouží jako regulační aminokyselina a je během proteosyntézy z rodičího se proteinu odstraňován ve dvou krocích. Peptidová deformylasa (PDF) hydrolyzuje fMet na Met a methionyl aminopeptidasa (MAP) následně Met z rodičího se proteinu odstraní.

- 2) Pomocí strukturních vzorců запиšte chem. rovnici konverze fMet na Met. R/S izomerii nemusíte brát v potaz.**

body:

PDF se váže na povrch ribozomu nezávisle na tom, zda je ribozom prázdný, nebo právě syntetizuje protein. Disociační konstanta komplexu PDF-ribozom má hodnotu  $2 \times 10^{-6}$  (pro standardní stav  $c^\circ = 1 \text{ mol/l}$ ). V bakterii *Escherichia coli* o objemu asi  $0,7 \mu\text{m}^3$  se nachází přibližně 50 000 ribozomů. Stechiometrie vazby PDF na ribozom je 1:1.

3) Vypočtete, kolik z celkového počtu 1300 PDF v *E. coli* je za daných podmínek vázáno na ribozom.

*body:*

**Úloha 2 Vazba P–N a oslí můstek k disulfidovému můstku****8 bodů**

Snad vůbec nejdůležitější reverzibilní posttranslační modifikací proteinů je fosforylace. Zajímavé je, že fosforylace může proběhnout nejen na hydroxylové skupině (Ser, Thr, Tyr), ale i na dusíkovém atomu vhodného postranního řetězce, tedy na sekundární aminoskupině postranního řetězce His. Produktem fosforylace His je fosforamidát, dusíkový analog esteru kyseliny fosforečné.

**1) Nakreslete strukturní vzorec produktu fosforylace na postranním řetězci His.**

body:

Fosforylovaný histidin (pHis) vystupuje jako meziprodukt v reakčních kaskádách dvousložkových signálních systémů bakterií (angl. two-component system, TCS). pHis v dimerizační a histidin-fosforylační doméně histidinové kinázy je prvním fosforylovaným meziproduktem celé kaskády, a jako takový je značně termodynamicky nestabilní.

**2) Napište rovnici reakce rozkladu fosfohistidinu v kyselém prostředí.**

body:

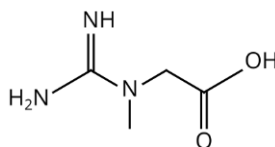


V signální dráze TCS následuje jako stabilnější, i když stále velmi nestabilní intermediát fosforylovaný aspartát (pAsp) na dalším proteinu, tzv. response regulátoru. Na rozdíl od fosforylovaných Ser, Thr a Tyr není pAsp esterem, nýbrž smíšeným anhydridem.

**3) Pomocí strukturních vzorců napište rovnici přenosu fosfátu z pHis na Asp.**

*body:*

Jinou molekulou obsahující makroergickou vazbu fosfátu na atom dusíku je kreatin (viz obrázek), významný jako přenašeč fosfátové skupiny a také meziprodukt metabolismu proteinů. Kreatin vzniká působením dvou enzymů, nejprve arginin:glycin amidinotransferasy (AGAT), poté guanidinoacetát methyltransferasy (GMT).



**Obrázek:** Kreatin.

**4) Pomocí strukturních vzorců запиšte rovnici reakce katalyzované AGAT.**

*body:*





Enzym kreatin kinasa umožňuje efektivní výměnu fosfátové skupiny mezi fosfokreatinem (pCr) a ATP. Uvažujme odpočatou svalovou buňku, v níž se vyskytují přenašeče fosfátu v koncentracích  $[ATP] = 5 \text{ mmol/l}$ ,  $[ADP] = 10 \text{ } \mu\text{mol/l}$ ,  $[pCr] = 30 \text{ mmol/l}$  a kreatin  $[Cr] = 2 \text{ mmol/l}$ . Příslušné hodnoty standardní reakční Gibbsovy energie při pH 7 a 25 °C jsou známy: pro hydrolýzu ATP je  $\Delta G^{\circ} = -30,5 \text{ kJ/mol}$ ; pro hydrolýzu pCr pak  $\Delta G^{\circ} = -43,1 \text{ kJ/mol}$ .

**5) Určete Gibbsovu energii výměny fosfátové skupiny,  $ATP + Cr \rightleftharpoons ADP + pCr$ .**

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

**6) Bude za daných koncentrací probíhat fosforylace kreatinu ATP, nebo fosforylace ADP fosfokreatinem?**

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

Je zajímavé, alespoň pro autory úlohy, že přesmyčkou výrazu kreatin můžeme získat slovo keratin. Keratin je strukturální protein obsažený v kůži a kožních derivátech, jako jsou vlasy, nehty nebo srst. Keratinová vlákna za svou pevnost vděčí v neposlední řadě zesíťování disulfidovými můstky mezi jednotlivými  $\alpha$ -helikálními polypeptidovými řetězci. Na šikovní manipulaci s těmito můstky je založena dříve populární technika trvalé ondulace.

**7) Nakreslete portrét ondulanta/ondulantky.**

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



Trvalá ondulace v principu sestává ze dvou chemických kroků. Prvním krokem je redukce disulfidových můstků keratinu. Tato redukce by se jistě dala provést libovolným jednoduchým merkaptanem, např. 1-butanthiolem. Ten je ovšem velmi těkavý a přílišně zapáchá, což není překvapivé, neboť je strukturně příbuzný s hlavní složkou ochranného sekretu tchoře a skunka, 3-methyl-1-butanthiolem. Z tohoto důvodu se obvykle dává přednost amonné soli kyseliny obsahující thiolovou skupinu, např. thioglykolátu amonnému,  $\text{HS-CH}_2\text{-COO}^- \text{NH}_4^+$ . V tomto případě se zápach drží v přijatelných mezích, protože toto činidlo není prakticky vůbec těkavé.

**8) Uveďte hlavní důvod, proč je thioglykolát amonný méně těkavý než 1-butanthiol.**

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

**9) Napište rovnici redukce disulfidové skupiny v keratinu, R-S-S-R' použitým činidlem.**

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

Přítomný deprotonovaný amoniak  $\text{NH}_3$  má ten příznivý účinek, že vlas nabobtná a stane se pro činidla prostupnější.

**10) Uveďte hlavní důvod, proč je v roztoku činidla přítomen volný amoniak  $\text{NH}_3$  a ne pouze  $\text{NH}_4^+$ .**

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



Poté se vlasy vymodelují do požadovaného tvaru a upnou do natáček. Ve druhém chemickém kroku se následně slabým oxidačním činidlem, např. peroxidem vodíku, obnoví disulfidové můstky, čímž se struktura vlasu zafixuje.

**11) Napište rovnici oxidace redukovaného keratinu peroxidem.**

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

**12) Bylo by možné provést tuto oxidaci vystavením ondulanta/-tky působení volného vzdušného kyslíku? Pokud ne, proč? Pokud ano, proč se to tak v kadeřnické praxi nedělá?**

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