



60. ročník

2023/2024

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Zadání

240 univerzálních bodů (20 bodů kat. A, 20 bodů kat. E)



Změny v bodování teoretické části ChO kat. A/E

Milé soutěžící, milí soutěžící, vážené vyučující, vážení vyučující a přátelé Chemické olympiády, se vstupem Chemické olympiády do jejího jubilejního 60. ročníku dochází k jistým organizačním změnám.

S platností od 60. ročníku ChO dojde ke sloučení teoretických úloh pro ChO kat. A a E tak, že teoretické úlohy budou společné pro obě kategorie.

Váha teoretické a praktické části pro jednotlivé kategorie bude zachována, tedy:

- Kategorie A: 60 bodů teoretická část, 40 bodů praktická část
- Kategorie E: 40 bodů teoretická část, 60 bodů praktická část

Praktické části pro jednotlivé kategorie budou zcela oddělené tak, aby mohla náplň praktické části reflektovat kompetence jednotlivých úrovní středoškolské chemie (všeobecné a odborné vzdělávání), totéž platí o vybavení laboratorními pomůckami jednotlivých škol. Ústřední komise ChO a garanti jednotlivých kategorií jsou schopni zajistit do škol případné chybějící pomůcky a chemikálie.

Vzhledem k tomu, že náročnost teoretických úloh pro kategorii A a E byla a je srovnatelná, dojde tak ke značné úspoře potenciálu kvalitních autorů a autorek a budou moci vznikat kvalitnější úlohy, které přispějí k motivaci a zájmu o řešení ChO.

S přihlédnutím k tomu, že se pro jednotlivé teoretické části na mnoha místech pořádají přípravná soustředění a také LOS Běstvína, povede spojení teoretických částí kat. A a E k většímu socializačnímu potenciálu mezi studenty/kami řešícími jednotlivé kategorie a k potenciálnímu lepšímu transferu kompetencí mezi jednotlivými vzdělávacími oblastmi.

Teoretická část pro obě kategorie bude bodována **240 tzv. univerzálními body (UB)**, které budou rozděleny na:

- **60 bodů** pro obor **anorganická chemie**
- **60 bodů** pro obor **organická chemie**
- **60 bodů** pro obor **fyzikální chemie**
- **60 bodů** pro obor **biochemie**

Tyto univerzální body budou následně sečteny a automaticky přepočítány pomocí koeficientů na celkový bodový zisk z teoretické části pro kategorii A a kategorii E tak, jak udává tabulka:

Kolo	Body - kategorie A	Body - kategorie E
Školní kolo – teoretická část	20 (= 1/12 UB)	20 (= 1/12 UB)
Školní kolo – praktická část	20	40
Školní kolo – kontrolní test	60 (= 1/4 UB)	40 (= 1/6 UB)
Krajské kolo – teoretická část	60 (= 1/4 UB)	40 (= 1/6 UB)
Krajské kolo – praktická část	40	60
Národní kolo – teoretická část	60 (= 1/4 UB)	40 (= 1/6 UB)
Národní kolo – praktická část	40	60



Do výsledků na web Chemické olympiády se budou zapisovat univerzální body (UB), které se automaticky přepočtou na body pro jednotlivé obory a kategorie.

Praktické části krajských kol kategorie E budou probíhat ve stávajícím „zemském“ režimu, tj. logická uskupení krajů podle počtu soutěžících se domluví na konání praktické části krajského kola kategorie E, které bude probíhat standardně vždy **ve středu v týdnu předcházejícím týdnu, ve kterém se koná krajské kolo kategorie A**. Praktická část bude vyhodnocena krajskou komisí a výsledky nebudou až do doby konání krajského kola kategorie A sděleny.

V termínu krajského kola kategorie A proběhne i teoretická část kategorie E (a to v každém jednotlivém kraji) a **společné vyhlášení krajského kola kategorie A a E**.

Přejeme všem soutěžícím i vyučujícím příjemné a inspirativní chvíle strávené s Chemickou olympiádou.

Petra Ménová (garantka ChO kat. A) & Radek Matuška (garant ChO kat. E)



Vzorečkovník, důležité konstanty a převody jednotek

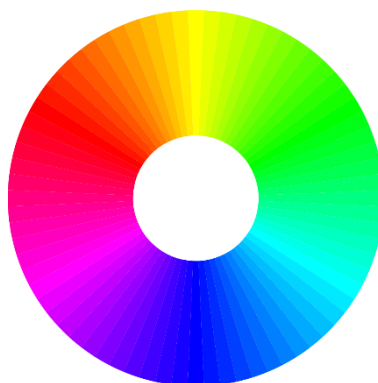
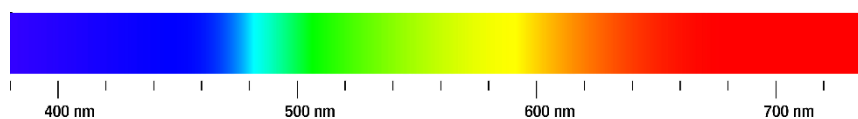
- | | |
|---|---|
| 1. Energie fotonu | $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ |
| 2. Definice absorbance | $A = -\log \tau = -\log \frac{I}{I_0}$ |
| 3. Lambertův–Beerův zákon | $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$ |
| 4. Aditivita absorbance | $A = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + \dots$ |
| 5. Rovnice fotoelektrického jevu | $h\nu = W + E_k$ |
| 6. Počet vibračních módů lineárních molekul | $3N - 5$ |
| 7. Počet vibračních módů nelineárních molekul | $3N - 6$ |
| 8. Frekvence fundamentálního vibračního přechodu | $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ |
| 9. Redukovaná hmotnost | $\mu = \frac{m_a \cdot m_b}{m_a + m_b}$ |
| 10. Energetické hladiny harmonického oscilátoru | $E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu, n = 0, 1, 2, \dots$ |
| 11. Kinetická energie | $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ |
| 12. Definice pH | $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ |
| 13. Stavová rovnice ideálního plynu | $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ |
| 14. Rovnovážná konstanta reakce $rR \rightarrow pP$ | $K = \frac{a_P^p}{a_R^r} \approx \frac{[P]^p}{[R]^r}$ |
| 15. Přenesené teplo | $\Delta Q = c_m \cdot n \cdot \Delta T$ |
| 16. Obvod a obsah kruhu | $o = 2\pi r \quad S = \pi r^2$ |
| 17. Povrch a objem koule | $S = 4\pi r^2 \quad V = \frac{4}{3}\pi r^3$ |
| 18. Avogadrova konstanta | $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| 19. Atomová hmotnostní konstanta | $m_u = 1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |



20. Elektronvolt $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
21. Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
22. Rychlost světla ve vakuu $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
23. Molární plynová konstanta $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
24. Termodynamická teplota $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
25. Standardní tlak $p_{\text{std}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
26. Standardní teplota $T_{\text{std}} = 298,15 \text{ K}$

Tabulka: Oblasti vlnových délek viditelného záření a komplementární barvy.

Vlnová délka (nm)	Barva	Komplementární barva
380–460	fialová	žlutá
460–495	modrá	oranžová
495–570	zelená	červená
570–590	žlutá	fialová
590–620	oranžová	modrá
620–750	červená	zelená





ANORGANICKÁ CHEMIE

60 BODŮ**Autoři****Mgr. Radek Matuška***Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská 65***Mgr. Erik Kalla***Střední průmyslová škola chemická Brno, Vranovská 65
Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity***Odborná recenze****doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D.***Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita***Pedagogická recenze****Ing. Jan Hrubeš, DiS.***Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Karlova
Národní pedagogický institut ČR
Gymnázium, Praha 5, Na Zatlance 11*

Chemické olympiádě zdar, i v roce jejich 60. narozenin!

Vítáme vás v dalším, jubilejním 60. ročníku chemické olympiády kategorie A/E. V letošním ročníku jsme si pro vás připravili jednoduché i složitější úlohy z oblasti chemie halogenů, jejich sloučenin, a samozřejmě základních výpočtů, které s obecnou a anorganickou chemií souvisí. V každém kole na vás čekají vždy tři typy úloh, které jsme uvařili podle následujícího schématu:

- 1) Chemie elementárních halogenů, halogenovodíkových kyselin nebo dalších sloučenin halogenů
- 2) Aplikační úlohy na propojení mezi obecnou a anorganickou chemií
- 3) Výpočtové špičky na bázi chemie halogenů a jejich sloučenin

Úlohy jsou založeny spíše na logickém uvažování, selském (čtete chemickém) rozumu a chápání základních poznatků z oblasti obecné chemie, které budou uplatněny v chemii anorganické. Nedílnou součástí bude letos i schopnost heuristického myšlení a spojování výpočtů, chemie a odvahy dělat předpoklady.

Pokud stále tápete, na co se zaměřit, koukněte na úlohy domácí části. V podobném duchu se ponese i další soutěžní kola. Není třeba se učit velké množství faktografie, ale to sami poznáte už po školním kole. Přesto však věnujte speciální pozornost následujícím okruhům:

- trendy v atomových vlastnostech (ionizační energie, elektronové afinity, elektronegativity, iontové a kovalentní poloměry, míra kovovosti apod.)
- kreslení strukturních elektronových vzorců a odhadování vlastností molekul na základě jejich struktury (rozpuštěnost, magnetické vlastnosti apod.)
- tvary molekul na základě teorie VSEPR a související hybridizace atomových orbitalů na centrálních atomech
- chemie elementárních halogenů, halogenovodíkových kyselin, interhalogenových sloučenin a sloučenin halogenů s kyslíkem
- pokročilé stechiometrické výpočty včetně aplikace stavové rovnice ideálního plynu

Mnoho zdaru a chuť do řešení anorganiky vám přejí autoři.



Doporučená literatura:

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: Anorganická chemie, 4. vydání, VŠCHT Praha 2014, kapitola 17
- 2) J. Toužín: Stručný přehled chemie prvků, 1. vydání, Masarykova univerzita, Brno 2008, kapitola 9
- 3) J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský: Obecná a anorganická chemie, 2. vydání, SNTL/Alfa 1989, kapitola 15
- 4) I. Lukeš, Z. Mička: Anorganická chemie II (Systematická část), Univerzita Karlova, Praha 1998, kapitola 6
- 5) F. A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganická chemie, Academia 1973, kapitoly 14 a 22
- 6) F. Jursík: Anorganická chemie nekovů, VŠCHT Praha 2001, kapitola 5
- 7) Jakékoliv další papírové a elektronické zdroje vztahující se k dané problematice

**Úloha 1 Halogeny hoooodně obecně****16 bodů**

V první úloze letošního ročníku chemické olympiády se v rámci anorganické chemie podíváme na zub prvkům 17. skupiny (resp. F, Cl, Br, I) – běžně označovaných jako halogeny. Bude nás zajímat mimo jiné struktura jejich valenční vrstvy, která má vliv na odlišné chování prvků v rámci skupiny. Začneme ale pěkně postupně. Valenční oblast všech prvků této skupiny můžeme zapsat jako $ns^2 np^5$, kde n udává hlavní kvantové číslo. I přes totožný zápis valenční sféry se však jeden z těchto čtyř prvků vymyká všem ostatním s ohledem na své chemické chování.

- 1) Uvedte, o který prvek se jedná (název) a uveďte důvod odlišného chemického chování v návaznosti na zmiňovanou valenční vrstvu.**
- 2) Jak se projeví odlišnost z úkolu 1) v souvislosti s násobností vazeb u sloučenin halogenů?**

Všechny zmiňované halogeny mají oxidační vlastnosti, které se snižují s rostoucím protonovým číslem. Fluor je tedy vůbec nejsilnějším oxidačním činidlem.

- 3) Jak se mění velikost atomů v případě halogenů? Vysvětlete tento trend pomocí vzrůstajícího počtu elektronů v elektronovém obalu.**
- 4) Rozhodněte, zda se oxidační vlastnosti halogenů ve skupině s rostoucí hmotností zvyšují nebo snižují.**
- 5) Uveďte reakce fluoru, chloru a bromu se sulfanem (v nadbytku) za laboratorní teploty.**

Podobný trend nalezneme v teplotách tání a varu prvků. S rostoucím protonovým číslem rostou jejich body varu a tání. Rostoucí protonové číslo, resp. rostoucí hmotnost, má vliv zároveň na další vlastnosti, které se ve skupině mění, a díky kterým roste teplota tání a varu.

- 6) Uveďte alespoň jednu vlastnost, díky které roste teplota tání a varu, a můžeme ji vnímat jako přímý důsledek rostoucí hmotnosti atomu ve skupině.**

**Úloha 2 Pátrání po obskurních minerálech****24 bodů**

Minerál **X1** tvoří bezbarvé až nažloutlé krystaly, které jsou špatně rozpustné ve vodě. Pokud mírně zahřejeme (**reakce 1**) 1,000 g tohoto minerálu, obdržíme 0,956 g bezbarvého/bílého minerálu **X2**, který velmi často provází **X1**, a látku **A**.



Žiháním 1,000 g minerálu **X2** za nepřístupu vzduchu dochází k dalšímu tepelnému rozkladu (**reakce 2**) za vzniku 0,1438 g pevného oxidu **B** a směsi plynů. Zchlazením směsi plynů z předchozího rozkladu na laboratorní teplotu obdržíme 0,6510 g černofialových sublimujících krystalů **C**, zbyde bezbarvý plyn bez chuti a zápachu **D**.

Oxid **B** reaguje s vodou. Látka vzniklá touto reakcí je ale jen omezeně rozpustná ve vodě. Její roztok má silně alkalickou reakci. Na úplnou neutralizaci roztoku vzniklého reakcí 0,1438 g oxidu **B** s vodou se spotřebovalo 25,65 ml 0,200M roztoku kyseliny chlorovodíkové.

Minerál **X2** (ostatně i minerál **X1**) je rozpustný v kyselinách. Rozpouštěním minerálu **X1** v kyselině dusičné vzniká bezbarvý roztok a nedochází k vývoji žádného plynu. Totéž platí pro minerál **X2**.

Rozpuštěním 1,000 g minerálu **X2** v nadbytku kyseliny jodovodíkové obdržíme hnědý roztok (**reakce 3**).



Minerál **Y** (jedná se o podvojný minerál **X2** a **Z**, které obsahují tentýž jediný dvojmocný kation) tvoří žluté krystaly, které jsou prakticky nerozpustné ve vodě. Mírné zahřátí tohoto minerálu nevede k žádným změnám. Žihání 1,000 g minerálu **Y** (**reakce 4**) za nepřístupu vzduchu vede ke vzniku 0,3446 g pevného produktu bílozelené barvy a směsi plynů. Zchlazením této směsi plynů obdržíme 0,4649 g červenofialového sublimujícího prášku **C** a reziduální plynný produkt **D**.

Směs pevných látek vytváří ve vodě suspenzi, která má alkalickou reakci. Na úplnou neutralizaci 0,3446 g suspenze pevných látek z rozkladu minerálu **Y** se spotřebovalo 36,63 ml 0,200M roztoku HCl. Po neutralizaci ale v titrační směsi zůstává pevný zelený podíl **E**. Filtrací a přesušením tohoto pevného rezidua zjistíme, že jeho hmotnost činí 0,1392 g. Látka **E** prakticky nereaguje s kyselinami.

Minerál **Y** je rozpustný v kyselinách. Rozpuštěním minerálu **Y** v kyselině dusičné vzniká žlutý až oranžový roztok (dle množství použité kyseliny) a nedochází k vývoji žádného plynu. Postupné přikapávání roztoku AgNO₃ k roztoku minerálu **Y** vede ke vzniku červenohnědé sraženiny současně s bílým zákalem a odbarvování žlutého/oranžového matečného roztoku.

Látku **Z** je možné laboratorně připravit žiháním **B** spolu s **E** za přístupu vzduchu (**reakce 5**). Žihání 0,1027 g látky **B** spolu s 0,1392 g látky **E** poskytne 0,2859 g **Z**.

Tříprvkové minerály **X1**, **X2** a čtyřprvkový minerál **Y** jsou hlavními nerostnými zdroji **C**.

- 1) **Identifikujte látky A–E, Z a minerály X1, X2 a Y.**
- 2) **Napište vyčíslené chemické rovnice reakcí 1–5.**
- 3) **Pokuste se napsat vyčíslenou chemickou rovnici rozkladu minerálu Y v nadbytku kyseliny jodovodíkové.**

**Úloha 3 Co jsou halogenovodíky zač****20 bodů**

Další úloha se bude věnovat halogenovodíkům, včetně jejich vodných roztoků, tedy halogenovodíkovým kyselinám. Na první pohled by se zdálo, že všechny halogenovodíky se budou chovat dost podobně – jak fyzikálně, tak chemicky. Opak je ale pravdou.

- 1) Vyhledejte v literatuře a запиšte teploty varu všech čtyř halogenovodíků za normálního tlaku. Uveďte, který z halogenovodíků „vystupuje z trendu“, a vysvětlete proč.**

Chlorovodík a bromovodík můžeme poměrně snadno připravit přímou syntézou z prvků.

- 2) Proč je ekonomicky nevýhodné vyrábět fluorovodík přímou syntézou z prvků?**

- 3) Proč se jodovodík nevyrábí přímou syntézou z prvků?**

Pokud zavádíme halogenovodíky do vody, poskytují nám více či méně silné kyseliny. Jejich síla souvisí s polarizovatelností molekul.

- 4) Jak se mění polarita vazby halogenovodíkových kyselin ve skupině a jak polarizovatelnost těchto molekul?**

- 5) Která ze čtyř halogenovodíkových kyselin bude nejsilnější? Své rozhodnutí vysvětlete.**

Kyselina chlorovodíková je označována jako kyselina solná kvůli výchozím látkám, které se dříve využívaly při její výrobě. V současné době se již uvedená metoda nevyužívá.

- 6) Zapište vyčíslenou chemickou rovnicí reakci, která se dříve využívala na výrobu kyseliny solné.**

- 7) Které z dalších halogenovodíkových kyselin by šlo obdobně vyrobit (zaměňte pouze anion jedné výchozí látky)? Zapište příslušné výroby chemickými rovnicemi.**

**ORGANICKÁ CHEMIE****60 BODŮ****Autor****Ing. Petr Pozděna**
*ThyssenKrupp IS (CZ) s.r.o.***Odborná recenze****Ing. Petra Ménová, Ph.D.**
*Ústav organické chemie, Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha***Pedagogická recenze****Ing. Jan Hruběš, DiS.**
*Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova
Národní pedagogický institut ČR
Gymnázium, Praha 5, Na Zatlance 11*

Milí soutěžící,

Letošní ročník Chemické olympiády bude věnován spojení organické chemie a organické technologie. Půjde zejména o obecné principy organické chemie aplikované na praktických výroбах v průmyslových závodech. Není třeba se obávat memorování faktů, produktů organických technologií a struktur organických molekul. Myslete především na správné pochopení zadání a dávejte pozor na správný zápis. Obecně se budeme věnovat chemii alkenů, jejich reaktivitě a využití. V přípravě se zaměřte na následující okruhy.

Organická chemie

- čtení a zápis reakčních mechanismů, pohyby elektronových párů
- elektrofilní adice na alkeny, radikálová adice bromovodíku, hydroborace, Markovnikovovo pravidlo, příprava halogenhydrinů
- radikálová substituce u alkenů (v allylové poloze)
- Friedel–Craftsova alkylace a acylace, jejich mechanismus
- Epoxidace, bazicky a kysele katalyzované reakce epoxidů
- Wolfova–Kižněrova redukce, Clemmensenova redukce
- reakce katalyzované přechodnými kovy (oxidační stav kovu, katalytický cyklus, elementární kroky: koordinace, disociace ligandu, inserce, oxidativní adice, β -eliminace, reduktivní eliminace, transmetalace)

Organická technologie

- výroba peroxidu vodíku antrachinonovou metodou
- výroba aldehydů (hydroformylace)
- výroba acetaldehydu (Wacker proces)
- výroba kyseliny octové (Monsanto proces)
- výroba propylenoxidu (epoxypropanu)
- výroba styrenu
- oxidace naftalenu
- výroba kumenu, oxidace na kumenhydroperoxid a využití (kumenový proces)
- výroba pryskyřic (polyuretany)

Úspěšné řešení nejen letošní Chemické olympiády vám přeje

Autor a recenzenti



Doporučená literatura:

- 1) McMurry, John: Organická chemie. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Nakladatelství VUTIM, 2015. ISBN 978-80-214-4769-1. Kapitoly 2.11, 7.1–7.9, 8.1–8.9, 16.2–16.5, 17.9–17.10, 18.5–18.6, 19.8–19.9, 21.4
- 2) Svoboda, Jiří a kolektiv: Organická chemie I. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. ISBN 80-7080-561-7. Dostupné na http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-pdf/obsah.html Kapitoly 3.1–3.10, 8.6, 8.7, 9.2
- 3) <https://uoch.vscht.cz/files/uzel/0006592/Kovy.pdf?redirected>
- 4) http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_04_216-226.pdf
- 5) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Propylenglykol>
- 6) https://cs.wikipedia.org/wiki/Wolffova%20%80%93Ki%C5%BEn%C4%9Brova_redukce
- 7) https://cs.wikipedia.org/wiki/Wacker%C5%AFv_proces
- 8) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Hydroformylace>
- 9) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Naftalen>
- 10) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Xylen>
- 11) <https://cs.wikipedia.org/wiki/2-ethylanthrachinon>
- 12) Literák, Jaromír: 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

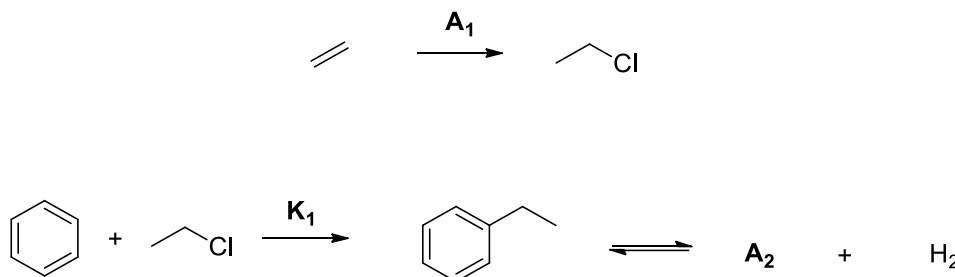


Úloha 1 Friedel a Crafts

20 bodů

Již v roce 1877 přišla dvojice chemiků C. Friedel a J. Crafts se spolehlivou metodou pro „připojení“ substituentů na aromatické jádro, např. benzen. Tuto metodu můžeme využít například pro výrobu ethylbenzenu.

Při výrobě budeme vycházet z ethenu a benzenu. Ethen bude ovšem nezbytné pro reakci nejprve převést na vlastní reaktant reakcí s látkou **A₁**. Vzniklý chlorethan následně reaguje s benzenem za přítomnosti vhodného katalyzátoru **K₁**.



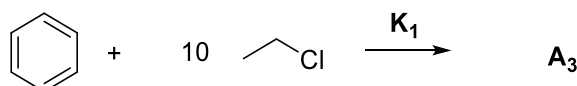
- 1) Zapište činidlo **A₁**.
- 2) Jaký typ katalyzátoru **K₁** je obecně možné použít pro reakci chlorethanu s benzenem (uvedte obecný název)? Dále uveďte alespoň dva příklady konkrétního katalyzátoru.

Reakce použitá na výrobu ethylbenzenu je jednoduchá, ale má jedno úskalí.

- 3) Posuďte, zda bude s chlorethanem snáze reagovat benzen nebo ethylbenzen, a své tvrzení zdůvodněte.
- 4) S kolika molekulami chlorethanu může benzen maximálně reagovat?

Z ethylbenzenu následnou dehydrogenací získáme průmyslově velice důležitý produkt.

- 5) Určete, které z tvrzení je pravdivé o dehydrogenaci ethylbenzenu.
 - a) Dochází ke vzniku hlavního produktu s vyšší molekulovou hmotností.
 - b) Dochází ke zvětšení systému konjugovaných vazeb.
 - c) Dochází ke vzniku hlavního produktu s nižší molekulovou hmotností.
 - d) Reakce probíhá spontánně.
 - e) Hlavním produktem je antracen.
- 6) Zakreslete produkt dehydrogenace **A₂** a zapište jeho triviální název.
- 7) Zakreslete molekulu **A₃**, kterou bychom získali, kdyby benzen reagoval s 10násobným přebytkem chlorethanu.



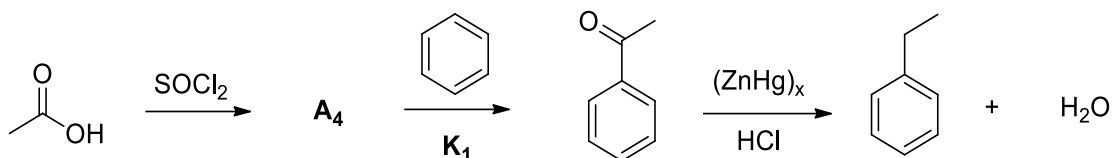


Změnou poměru reaktantů výše uvedené reakce můžeme upřednostnit vznik ethylbenznu. Při desetinásobném přebytku benzenu je hlavním produktem reakce ethylbenzen.

8) Uvedte, která z uvedených tvrzení jsou pravdivá.

- Velké množství benzenu „ředí“ chlorethan a snižuje pravděpodobnost druhé alkylace.
- Ethylbenzen je s benzenem ve velkém přebytku nemísitelný a vylučuje se z reakční směsi.
- Velké množství benzenu snižuje reaktivitu ethylbenzenu, a tím snižuje pravděpodobnost druhé alkylace.
- Přebytečné molekuly benzenu se koordinačně váží na ethylbenzen a stericky brání jeho další alkyaci.
- Poměr benzenu a chlorethanu v reakční směsi nemá vliv na reaktivitu ethylbenzenu.

Jinou možností získání ethylbenzenu je acylace následovaná redukcí.



9) Zakreslete molekulu A₄ a napište její systematický název.

10) Uvedte, proč ve druhém kroku nedochází k vícenásobné acylaci a vzniká hlavně fenyl(methyl)keton.

Reakce fenyl(methyl)ketonu se zinkovým amalgámem v kyselém prostředí je pojmenována podle E. C. Clemmense. V průběhu reakce dochází k zániku vazby C=O.

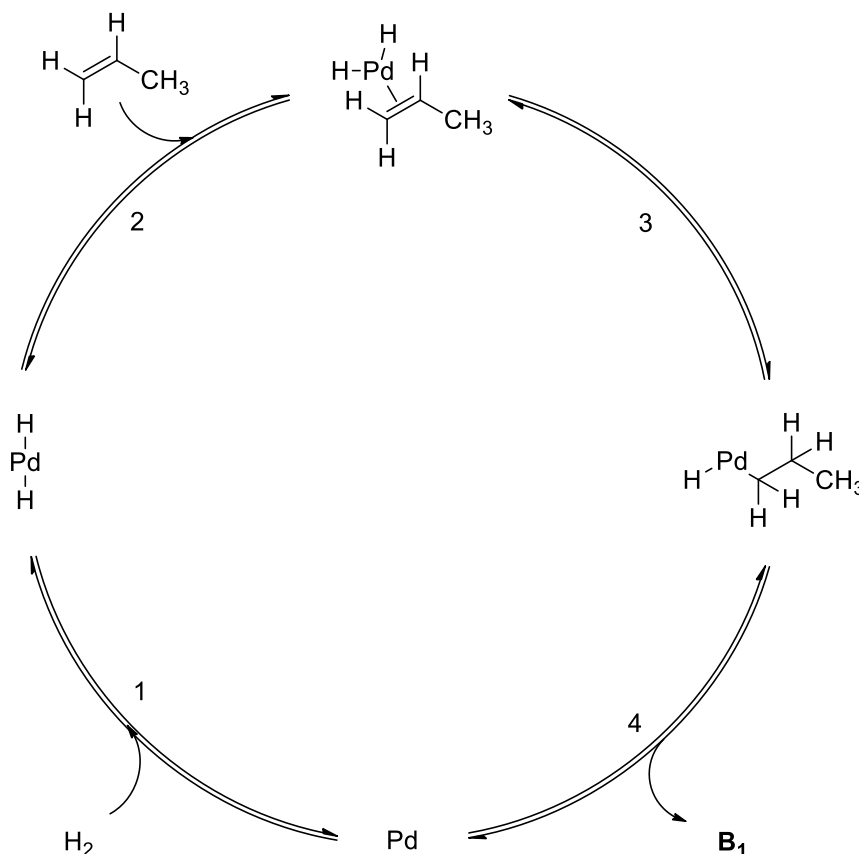
11) Vlivem jakého prvku dochází ke štěpení karbonylové vazby? Jak tuto reakci (štěpení) nazýváme?



Úloha 2 Katalytický cyklus poprvé

17 bodů

Moderní organická chemie a technologie se neobejdou bez použití katalyzátorů na bázi komplexů přechodných kovů. Katalyzátory nám umožňují provádět reakce, které by jinak byly velice obtížné. Formální zápis takových reakcí bývá velice jednoduchý. Při detailním pohledu ovšem zjistíme, že se jedná o sérii několika navazujících reakcí. V této úloze si představíme katalytický cyklus na příkladu hydrogenace propenu.



- 1) Zapište strukturu látky B_1 a uveďte její název.
- 2) Zapište sumární rovnici reakce.
- 3) Ke každé z reakcí 1 až 4 přiřadte jeden z následujících reakčních mechanismů: inserce, oxidativní adice, reduktivní eliminace, koordinace.
- 4) Který atom je při oxidativní adici oxidován? Uveďte, jak se mění jeho oxidační stav.
- 5) Který atom je při reduktivní eliminaci redukován? Uveďte, jak se mění jeho oxidační stav.
- 6) Jaký hypotetický produkt bychom dostali, kdyby reakce 4 probíhala mechanismem β -eliminace?

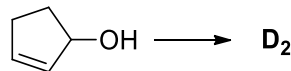
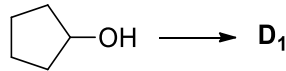


Úloha 3 Kdo by byl proti adici?

23 bodů

Rozdíl mezi alkanem a alkenem je v pouze přítomnosti dvojné vazby. Ovšem z pohledu reaktivity jsou alkeny daleko cennější a otevírají nám široké spektrum možností.

- 1) **Jakou nejjednodušší reakcí bychom mohli vyrobit příslušné alkeny z uvedených alkoholů? Uveďte obecný název reakce vedoucí k produktům D₁ a D₂.**



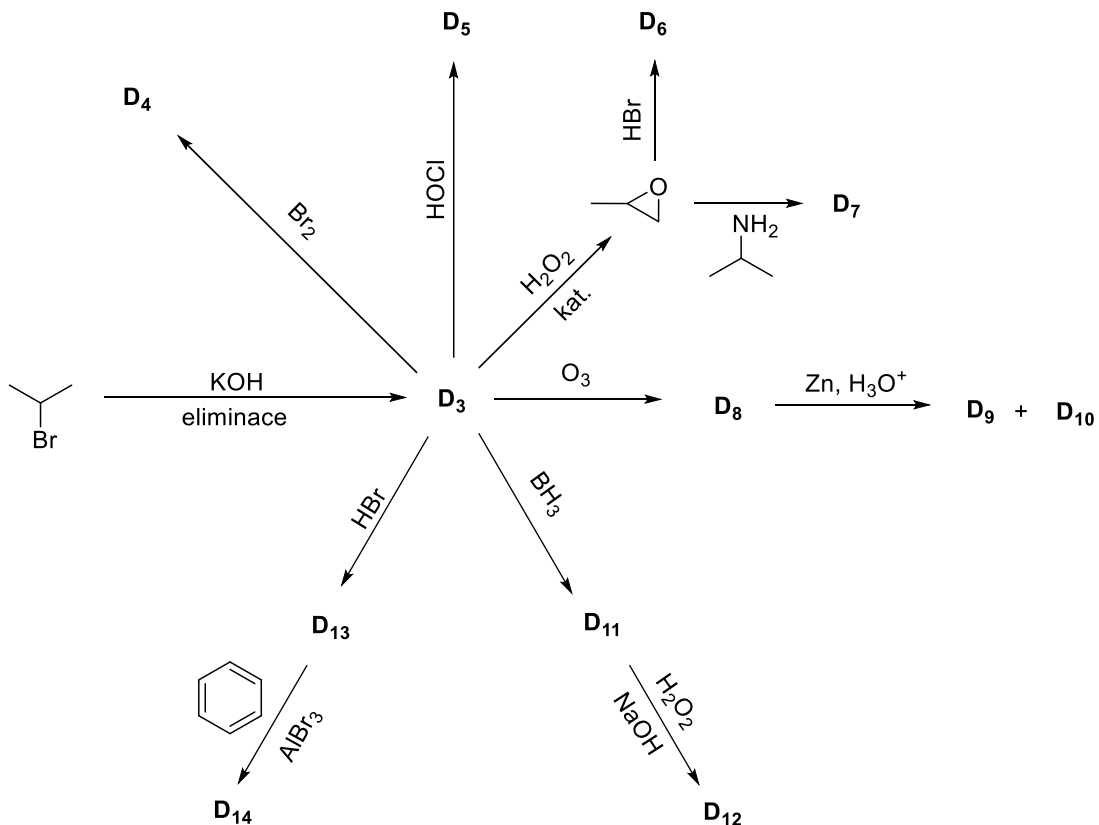
- 2) **Uveďte, které z níže uvedených činidel by bylo možné využít pro získání molekul D₁ a D₂.**

- DMF (dimethylformamid)
- H₂O₂
- H₂SO₄
- DMSO (dimethylsulfoxid)
- H₃PO₄

- 3) **Nakreslete alkeny D₁ a D₂. Diskutujte, která z látek (D₁ nebo D₂) bude snáze vznikat a proč.**

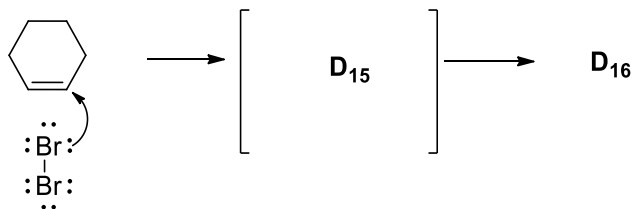
Alkeny díky přítomnosti dvojné vazby můžeme využít k získání velmi široké palety produktů.

- 4) **Napište vzorce látek D₃-D₁₄.**





Pojďme se ještě krátce vrátit k adici bromu na dvojnou vazbu. Z pohledu adice na jednoduchý alken se jedná o poměrně triviální reakci. V průběhu dochází ke vzniku stabilního meziprojektu, který přímo určuje sterický průběh reakce. Tato skutečnost je nejvíce patrná při reakcích s cyklickými alkeny.



- 5) Zakreslete strukturu bromoniového kationtu D_{15} .
- 6) Zakreslete vzájemnou orientaci atomů bromu na výsledné molekule D_{16} .
- 7) Diskutujte, zda D_{16} vzniká *anti*-adicí nebo *syn*-adicí, a vysvětlete, proč tomu tak je.
- 8) Do reakčního schématu doplňte šipky pohybu elektronových párů. Jednu šipku jsme doplnili za vás. (Nezapomínejte na zakreslení všech volných elektronových párů a nábojů.)

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****60 BODŮ****Autoři****Ing. Tatiana Nemirovich**

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR

Mgr. Adam Jaroš

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR

Recenze**Ing. Kristýna Kantnerová, Dr. sc. ETH Zurich**

University of Colorado Boulder & INSTAAR

Miroslava Novoveská

University of Cambridge

Pedagogická recenze**Ing. Jan Hrubeš, DiS.**

Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta,

Univerzita Karlova

Národní pedagogický institut ČR

Gymnázium, Praha 5, Na Zatlance 11

Drahé řešitelky, drazí řešitelé,

v letošním ročníku se v rámci fyzikální chemie zaměříme na studium látek pomocí plejády spektroskopických metod. Budeme se věnovat zejména fotoelektronové spektroskopii, infračervené spektroskopii a ultrafialovo-viditelné (UV-Vis) spektroskopii. V rámci úloh se setkáte s fotoelektrickým jevem, kvalitativní i kvantitativní analýzou a nemine vás ani řešení elektronické struktury, tedy atomových a molekulových orbitalů. Věděli jste, že molekuly vibrují? Ne? Tak teď už to víte! Nezapomeňte však, že různé vazby jsou různě pevné. K práci s grafy se vám určitě bude hodit bystré oko a nějaké to pravítko. V některých úlohách poteče krev, doufáme však, že vám nepotečou slzy.

Úspěšné řešení vám přeji

Táňa a Adam!

Doporučená literatura:

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Shape: Anorganická chemie, 1. vydání, VŠCHT Praha, 2014, kapitoly: 2.3, 2.7, 4.6, 4.7, 4.12
- 2) P. Atkins, J. De Paula: Fyzikální chemie, 9. vydání, VŠCHT Praha, 2010, kapitoly: 10.3, 12.3.1, 12.3.2, 12.4.1, 13.1.1
- 3) Internetové zdroje vztahující se k základním principům a interpretaci infračervené, fotoelektronové a UV-Vis spektroskopii, například:

<https://cs.khanacademy.org/science/obecna-chemie/atomy-a-jejich-vlastnosti/fotoelektronova-spektroskopie/a/photoelectric-effect>

<https://cs.khanacademy.org/science/obecna-chemie/interakce-molekul-a-vlastnosti-latek/spektroskopie-a-elektromagneticke-zareni/v/introduction-to-spectroscopy>

<https://cs.khanacademy.org/science/obecna-chemie/interakce-molekul-a-vlastnosti-latek/elektronove-prechody-ve-spektroskopii/v/electronic-transitions-and-energy>

<https://cs.khanacademy.org/science/obecna-chemie/interakce-molekul-a-vlastnosti-latek/lambertuv-beeruv-zakon/v/spectrophotometry-introduction>

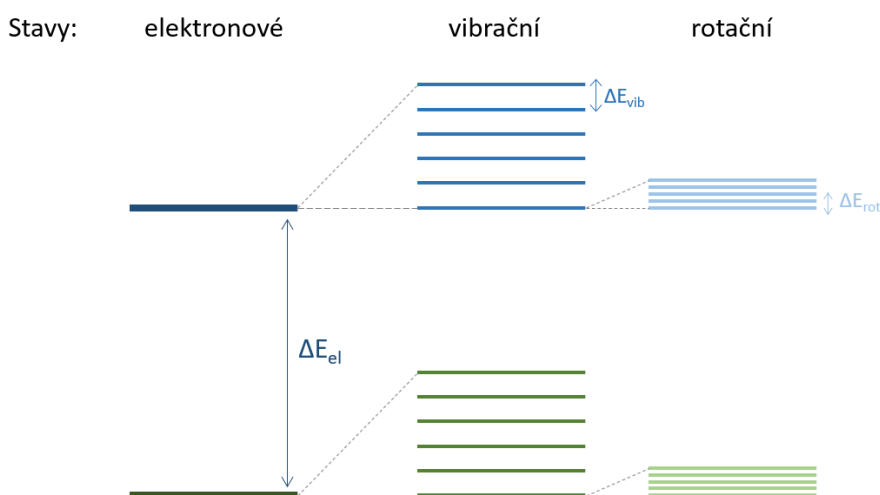
<https://cs.khanacademy.org/science/organic-chemistry/spectroscopy-jay>



Úloha 1 Úvod do spektroskopie

17 bodů

Spektroskopie je obor, který se zabývá studiem interakce elektromagnetického záření s hmotou. Kvůli vlnově-částicové dualitě lze na záření nahlížet jako na částice (fotony) o určité energii nebo jako na vlny popsané vlnovou délkou. Ve spektroskopických experimentech se studuje záření, které je hmotou absorbováno, emitováno, odraženo nebo také rozptýleno, ale v rámci této olympiády se budeme věnovat pouze metodám, kde měříme absorpci. Vzhledem k širokému rozmezí možných vlnových délek, a tedy i energií interagujících fotonů, může během interakce docházet k různým jevům. Pomocí fotonů o vysoké energii lze excitovat elektrony na vyšší energetické hladiny, v extrémním případě dokonce mohou opustit elektronový obal atomu (ionizace). Pomocí fotonů o nižší energii naopak můžeme excitovat atomy či molekuly do vyšších vibračních a rotačních stavů, viz obrázek 1. Energie sledovaného přechodu odpovídá rozdílu energií výchozího a excitovaného stavu.



Obrázek 1. Elektronové, vibrační a rotační stavy hmoty.

Detekci záření, které nebylo hmotou absorbováno, získáme tzv. transmisní spektrum. Absorpční spektrum lze poté spočítat jako rozdíl mezi původním zářením a zářením, které hmotou prošlo. Transmisní a absorpční spektra tedy ukazují závislost intenzity prošlého a absorbovaného záření na energii fotonů aplikovaného záření. Spektroskopici jsou však vynalézaví, a tak vyjadřují energii fotonů i pomocí vlnové délky, frekvence, vlnočtu a dalších veličin, které jsou pro daný typ spektroskopie příhodné.

- 1) **Přiřadte vyjmenované druhy elektromagnetického záření k oblastem vlnových délek ve schématu: ultrafialové, rentgenové, rádiové, mikrovlnné, gama, viditelné, infračervené**





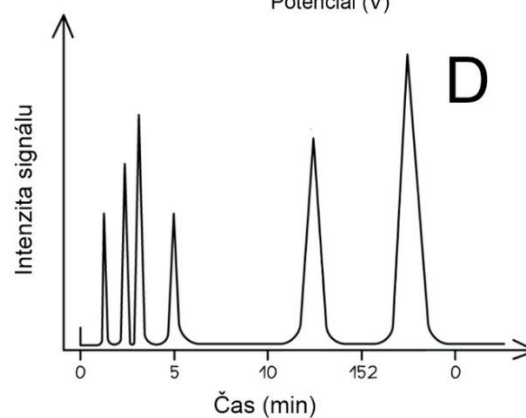
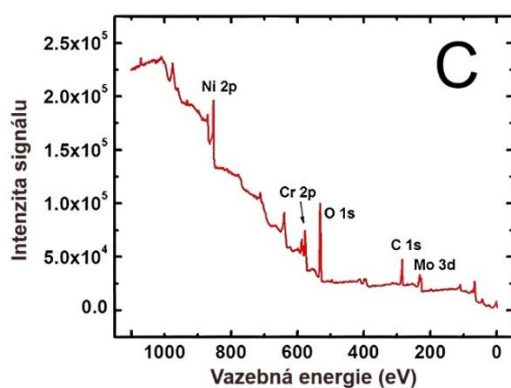
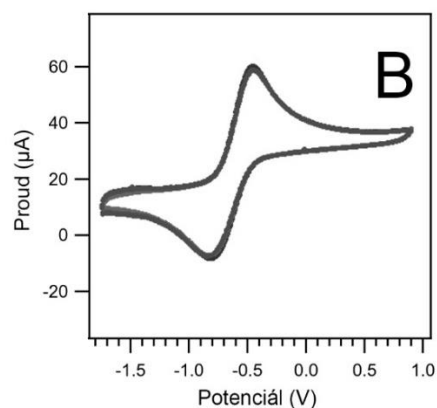
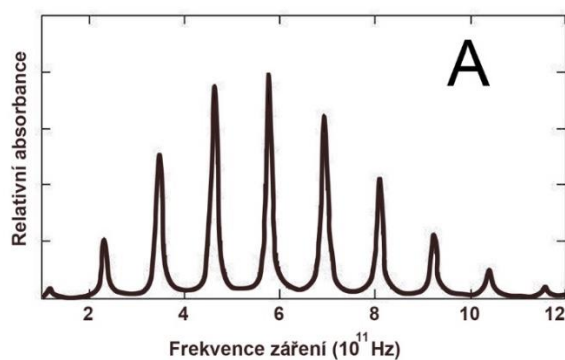
2) Spojte druh elektromagnetického záření s příslušným dějem, který takové záření vyvolává:

Druh záření	Důsledek interakce
Mikrovlnné záření	Vibrace molekul
Rentgenové záření	Rotace molekul
Ultrafialové záření a viditelné záření	Excitace elektronů
Infračervené záření	Ionizace

3) Pomocí rovnice (1) ze vzorečkovníku spočítejte vlnové délky (v jednotkách nm) odpovídající záření s frekvencemi a energiemi, které odpovídají hodnotám

- a) $8,3 \cdot 10^7$ Hz,
b) 0,056 eV.

4) Určete, které z následujících grafů jsou spektra:





Úloha 2 UV-Vis spektroskopie

22 bodů

Jak již název UV-Vis spektroskopie napovídá, dochází během ní k absorpci ultrafialového (cca 200–400 nm) a viditelného záření (400–700 nm). Pokud je v oblasti viditelného světla absorbována pouze určitá část záření (odpovídající nějaké barvě), látka se nám jeví jako barevná. Barva, kterou má látka po absorpci, je tzv. komplementární k barvě, která byla absorbována (viz tabulka ve vzorečkovníku).

1) Jakou vlnovou délku (v nm) přibližně absorbuje látka, která je modrá? Uveďte i zdůvodnění.

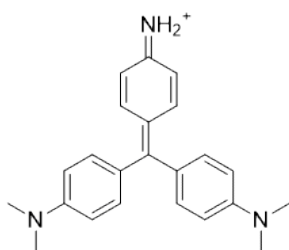
Nejčastěji dochází k excitaci z nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO – highest occupied molecular orbital) na nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital).

2) Rozhodněte, jestli se vlnová délka absorbovaného záření zvětší, zmenší či zůstane stejná, pokud se energetický rozdíl mezi hladinami HOMO a LUMO zmenší. Své rozhodnutí podpořte vhodným matematickým vztahem.

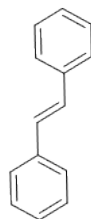
3) Jaký je nejmenší energetický rozdíl (v jednotkách eV) mezi HOMO a LUMO u molekul, které nejsou barevné?

Energie molekulových orbitalů přímo souvisí se strukturou molekul. Organické molekuly, které neobsahují žádné násobné vazby, absorbují krátké vlnové délky (pod 200 nm). Čím větší má molekula systém konjugovaných dvojných vazeb, tím vyšší vlnové délky absorbuje.

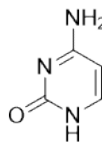
4) Na základě znalosti o absorpci konjugovaných systémů přiřaďte následující struktury (methylová violeť, *trans*-stilben, cytosin, ftalocyanin hořečnatý, pyrrol) k jejich absorpčním pásům (1–5) ve spektru níže.



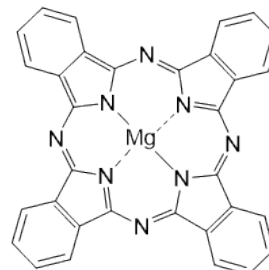
Methylová violeť



Trans-stilben



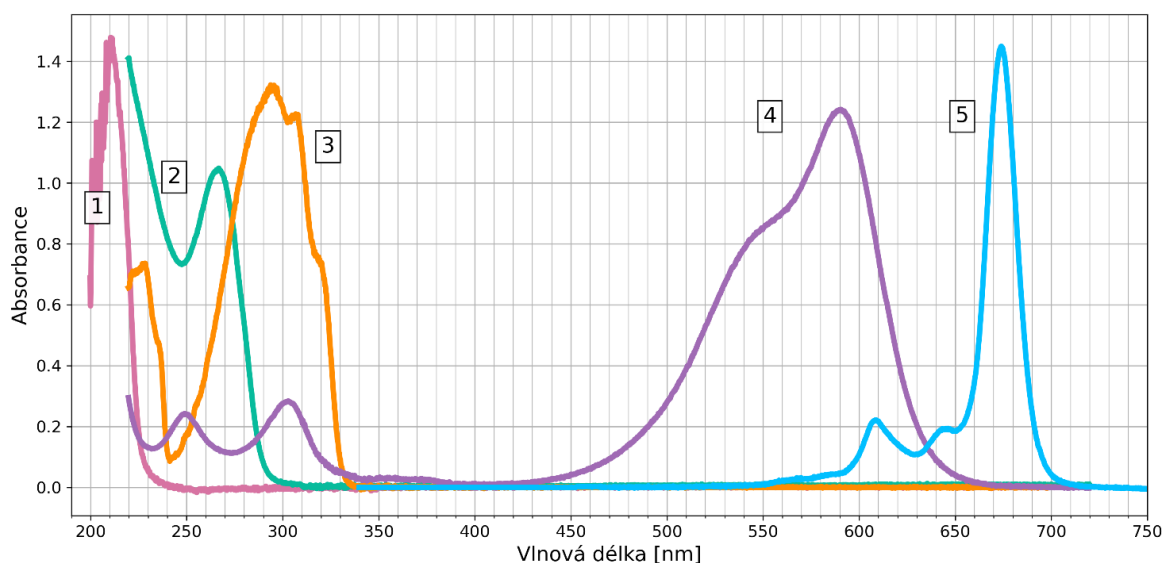
Cytosin



Ftalocyanin hořečnatý



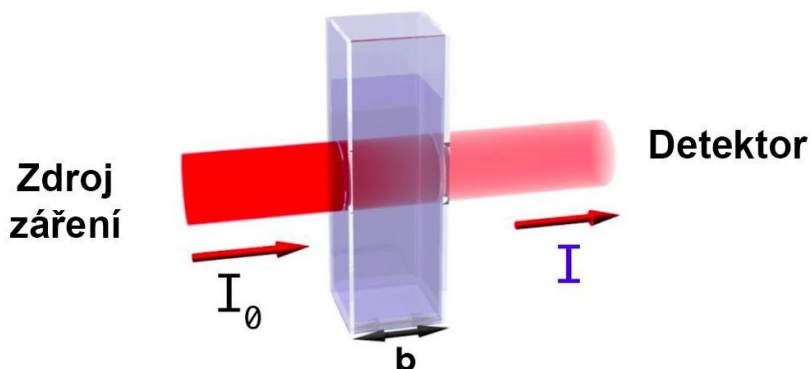
Pyrrol





- 5) Spočítejte energetický rozdíl (v jednotkách eV) mezi HOMO a LUMO pro každou z těchto molekul (hodnoty absorpčních maxim zaokrouhlete na celé desítky nm).

UV-Vis spektroskopii lze využít i ke kvantitativní analýze, tedy stanovení množství absorbující látky ve vzorku, které zpřístupňuje veličina absorbance (A). Absorbanci lze získat z transmittance (τ), tedy podílu intenzity prošlého (I) a původního záření (I_0) (rovnice (2) ve vzorečkovníku a obrázek 2). Dle Lambertova–Beerova zákona (rovnice (3)) je pak koncentrace látky ve vzorku (c) přímo úměrná absorbanci vzorku při dané vlnové délce λ . Kromě toho je absorbance aditivní, což znamená, že pokud při dané vlnové délce absorbuje ve vzorku více látek, je výsledná absorbance součtem dílčích absorbancí (rovnice (4)).



Obrázek 2. Schéma průběhu spektrofotometrické analýzy.

- 6) Jakých hodnot může teoreticky nabývat transmittance? Slovně popište, jak to vypadá, když transmittance nabývá mezních hodnot.



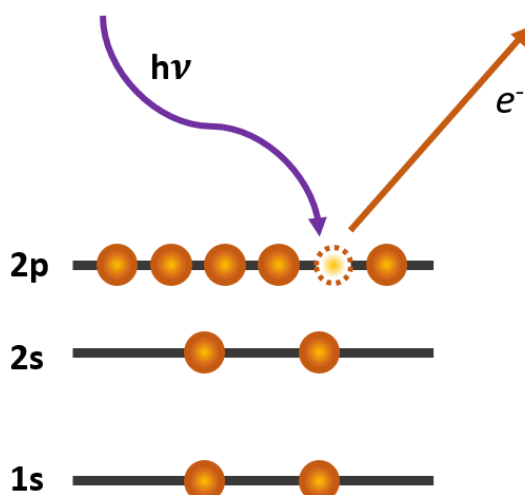
Úloha 3 Fotoelektrický jev

14 bodů

Během fotoelektrického jevu dochází v důsledku absorpce záření o vysoké energii k uvolnění elektronu z elektronového obalu atomu. Minimální energie potřebná k uvolnění elektronu (tzv. výstupní práce) je charakteristická pro daný materiál a přebytečná energie je transformována do kinetické energie vylétajícího elektronu.

- 1) Který vědec objasnil princip fotoelektrického jevu, za což obdržel Nobelovu cenu?
- 2) Jaká je kinetická energie (E_k) (v joulech) a rychlost vyražených elektronů, pokud ozáříme cesium zářením o vlnové délce a) 200 nm a b) 900 nm? Víme, že výstupní práce (W) pro cesium je rovna 2,14 eV. K výpočtu použijte rovnici (5).

Fotoelektrický jev se uplatňuje ve fotoelektronové spektroskopii, která se zaměřuje na studium energií orbitalů (obvykle v jednotkách eV), jelikož výstupní práce je v případě atomů a molekul rovná tzv. vazebné energii, kterou je třeba investovat do uvolnění elektronu z daného orbitalu (obrázek 3). Elektrony vylétávající ze vzorku jsou rozlišeny na základě své kinetické energie, ze které lze odvodit energii orbitalu, ze kterého byly uvolněny.



Obrázek 3. Schéma ústředního jevu fotoelektronové spektroskopie.

- 3) Napište elektronovou konfiguraci atomu sodíku.
- 4) Atom sodíku má následující vazebné energie: 5 eV, 31 eV, 64 eV, 1072 eV. Přiřaďte tyto vazebné energie elektronů jednotlivým orbitalům.

Mezi nejčastější zdroje záření ve fotoelektronové spektroskopii patří hliníkové a hořčíkové rentgenové lampy, heliová výbojka nebo záření generované synchrotronem. Pro měření fotoelektronového spektra sodíku byla použita hořčíková lampa vyzařující fotony o energii 1253,6 eV.

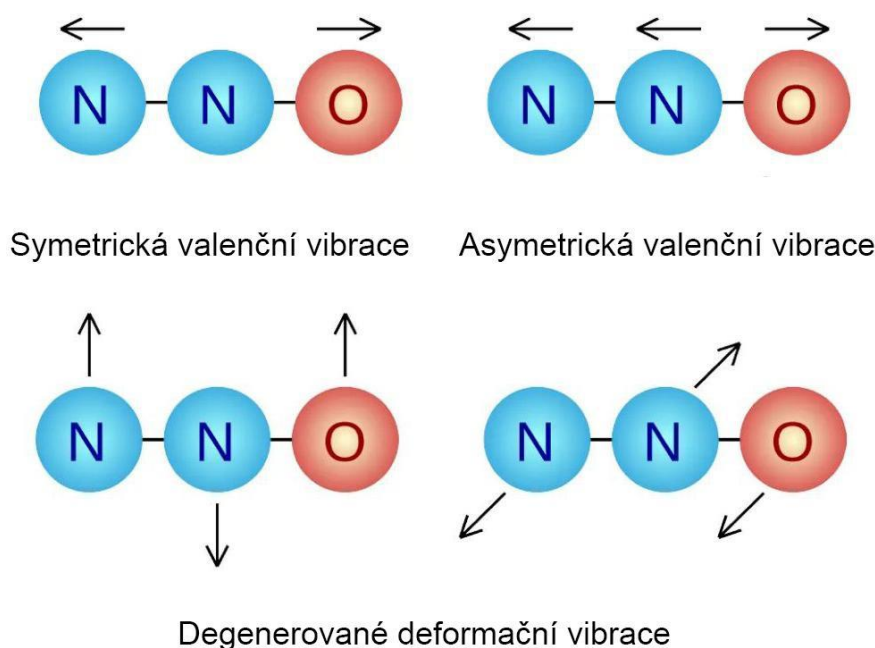
- 5) Jakou frekvenci a vlnovou délku (v jednotkách nm) mají fotony emitované z hořčíkové lampy?
- 6) Jakou kinetickou energii (v jednotkách eV) budou mít v případě použití hořčíkové lampy vyražené 1s elektrony sodíku?
- 7) Jakou rychlost budou mít elektrony vyražené z 2p orbitalů?



Úloha 4 Infračervená spektroskopie a vibrace molekul

7 bodů

Během výše zmíněné UV-Vis spektroskopie a fotoelektronové spektroskopie dochází buď k přechodům elektronů na vyšší energetické hladiny, nebo jejich úplnému uvolnění. Pokud však molekuly interagují se zářením o nižší energii, konkrétně v infračervené oblasti spektra, lze studovat vibrace vazeb v molekulách. U lineárních molekul lze pozorovat několik typů tzv. vibračních módů, viz obrázek 4. Dvě dolní vibrace na obrázku 4 jsou tzv. degenerované: vibrace v odlišných rovinách, které jsou na sebe v tomto případě kolmé, mající ovšem stejnou vibrační energii. Tyto vibrace tudíž tvoří jeden degenerovaný vibrační mód zastoupený jedním píkem ve spektru.



Obrázek 4. Vibrační módy lineárních molekul.

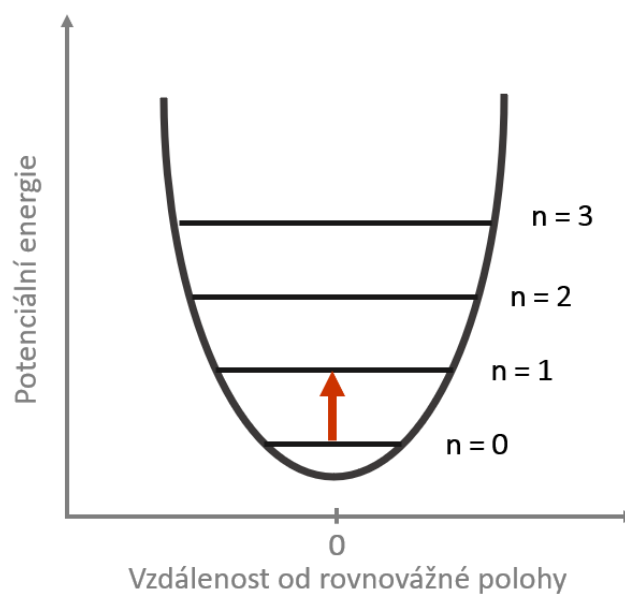
Celkový počet vibračních módů lineárních molekul lze odvodit ze stupňů volnosti pohybu jednotlivých atomů, jako $3N - 5$ (pohyb každého z N atomů lze popsat pomocí tří souřadnic, přičemž tři stupně jsou odečteny k popisu posunu celé molekuly a dva stupně k popisu rotace lineární molekuly (rovnice (6)).

1) Jaký by byl vztah pro počet vibračních módů pro nelineární molekuly? Proč?

O tom, zda bude vibrační mód viditelný v infračerveném spektru, rozhoduje, zda se během vibrace mění dipólový moment, který popisuje, jak je v molekule rozložen elektrický náboj. V případě, že ke změně dipólového momentu dochází, bude vibrační mód infračervenou spektroskopií detekovatelný.

2) Určete, které z následujících látek mají nulový a které nenulový dipólový moment: HCl, H₂O, CO₂, SO₂, CHCl₃, CH₄.

Jak jsme naznačili výše, po ozáření infračerveným zářením přechází molekuly na vyšší vibrační hladinu. Pokud se zaměříme pouze na valenční vibraci (změnu délky vazeb), lze frekvenci tzv. fundamentálního přechodu ze základního stavu na první excitovaný stav spočítat podle modelu harmonického oscilátoru ze silové konstanty vibrace k (rovnice (7)) a redukované hmotnosti atomů μ (rovnice (8)). Energie vibračních hladin lze pak spočítat dle rovnice (9) (viz obrázek 5).



Obrázek 5. Schéma vibračních hladin harmonického oscilátoru.

- 3) Vzhledem k tomu, že v infračervené spektroskopii většinou preferujeme jednotky vlnočtu $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}), upravte rovnici (7) tak, abyste místo frekvence vibrace dostali hodnotu vlnočtu.

**BIOCHEMIE****60 BODŮ****Autor****doc. Mgr. Martin Hrubý, Ph.D., DSc.***Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.***Odborná recenze****Iva Švecová, MSc.***Department of Biology, University of Copenhagen***Ing. Petra Ménová, Ph.D.***Ústav organické chemie & Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha***Pedagogická recenze****Ing. Jan Hruběš, DiS.***Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova**Národní pedagogický institut ČR**Gymnázium, Praha 5, Na Zatlance 11***Kyslík nezbytný i škodlivý**

Kyslík tvoří 20 % vzduchu a je nepostradatelný pro život lidí a většiny dnešních organismů, které využívají aerobní metabolismus a dýchání. Tento bezbarvý, v silné vrstvě modrý plyn, který zkapalněním za velmi nízké teploty dává modrou kapalinu, má silné oxidační účinky. Běžně se kyslík ve vzduchu vyskytuje jako molekula O_2 , existuje ovšem ještě jedna molekulární forma kyslíku, a tou je ozón O_3 . Ozónová vrstva ve vyšších vrstvách atmosféry chrání život na zemi před ultrafialovým zářením, protože ozón je vytvářen a zároveň zaniká účinkem ultrafialového záření na kyslík O_2 v atmosféře, přičemž ultrafialové záření se při těchto procesech pohlcuje. Ozón ovšem vzniká např. i při elektrických výbojích. Je to nepříjemně páchnoucí plyn, který má mnohonásobně silnější oxidační účinky než O_2 a je pro všechny organismy vysoce jedovatý. Proto je jeho přítomnost v nižších vrstvách atmosféry (tzv. „přízemní ozón“) velmi nežádoucí.

Pokud se soustředíme na roli kyslíku v živých organismech, narazíme i na jeho temné stránky, které plynou z téhož jako jeho nepostradatelnost, a sice z jeho vysoké reaktivity jako oxidačního činidla. Účinkem ionizujícího záření a některých iontů přechodných kovů vznikají z kyslíku tzv. reaktivní formy kyslíku (ROS, z angl. *reactive oxygen species*), což je souborný název pro částice typu hydroxylových ($\cdot OH$), hydroperoxylových ($\cdot OOH$) apod. radikálů, které i v nízkých koncentracích silně poškozují deoxyribonukleovou kyselinu v jádře buňky a další buněčné struktury (poškození DNA spolu s poškozením membrán bývá nejkritičtější pro přežití buňky).

Zvláště snadno ROS vznikají z peroxidu vodíku, který je zároveň odpadem řady metabolických reakcí v živém organismu. Proto mají živé buňky mechanismy, jak se zbavovat jak už hotových ROS, tak i peroxidu vodíku jako jejich prekurzoru. Jedná se především o enzymy rozkládající peroxid vodíku (katalasa, peroxidasa), případně přímo ROS (superoxiddismutasa), a dále biologické zhášeče radikálů (anglicky *scavengers*), které reagují s ROS na biologicky neškodné produkty. Enzymy likvidující peroxid vodíku rozkládají peroxid vodíku na vodu a kyslík (katalasa), případně katalyzují oxidaci jiných substrátů peroxidem vodíku (peroxidasa). V enzymech rozkládajících peroxid vodíku je klíčová přítomnost iontu přechodného kovu v aktivním místě enzymu, který prostřednictvím změny svého oxidačního čísla katalyzuje přeměnu peroxidu vodíku. Totéž platí i o enzymech spotřebovávajících kyslík tam, kde je nežádoucí (rostlinná askorbát oxidasa oxidující vitamín C kyslíkem). V případě peroxidasy a katalasy je příslušným redoxně aktivním přechodným kovem hemově vázané železo, u askorbát oxidasy je to měď.



Biologické zhášedče se rekrutují ze snadno jednoelektronově oxidovatelných molekul, které tvoří rezonančně a stericky stabilizované radikály, které jsou pak mnohem méně reaktivní než původní ROS a nejsou schopny poškodit klíčové struktury buňky.

V letošním ročníku se zaměříme právě na reaktivní formy kyslíku. Nastudujte si informace o katalase, peroxidase a askorbátoxidase, dále o přírodních zhášedčích radikálů (zejména kyselině L-askorbové, tokoferolu, glutathionu a polyfenolech), z analytických metod si prostudujte redoxní titrace (hlavně jodometrii a manganometrii) a spektrofotometrii a hlavně použijte „zdravý selský rozum“. Také je třeba si při výpočtech uvědomit, že přesnost výsledku stojí a padá na přesnosti vstupních údajů a použitého modelu, takže je třeba výsledky uvádět na rozumný počet platných číslic vzhledem k chybě a neopisovat celý displej kalkulačky. Hodně zdaru!

Doporučená literatura:

- 1) D. Voet, J. G. Voetová: Biochemie, Victoria Publishing, 1995. 226–263, 360–387, 457–461
- 2) Z. Vodrážka, P. Rauch, J. Káš: Enzymologie, VŠCHT Praha – FPBT, 1998. 106–139
- 3) <http://www.chempok.wz.cz/> (chemické pokusy s výkladem, v textu je velká pasáž věnovaná peroxidase)
- 4) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Manganometrie> (manganometrie)
- 5) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Jodometrie> (jodometrie)
- 6) <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometrie> (spektrofotometrie)

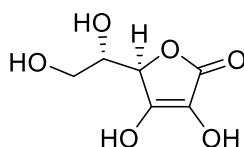
Zdroje v angličtině:

- 7) <http://www.worthington-biochem.com/HPO/default.html> (peroxidasa)
- 8) <http://www.catalase.com/cataext.htm> (katalasa)
- 9) <https://sites.williams.edu/bigchem/ascorbate-oxidase/> (askorbátoxidasa)
- 10) http://www.calzyme.com/commerce/catalog/spcategory.jsp?category_id=1023
- 11) <https://www.uniprot.org/uniprotkb/P14133/entry> (askorbátoxidasa)
- 12) http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page (zadejte do anglické Wikipedie hesla ascorbate oxidase, ascorbic acid, Beer–Lambert law, catalase, Fenton reaction, glutathione, glutathione peroxidase, iodometry, ionizing radiation, peroxidase, spectrophotometry, superoxide dismutase, tocopherol, vitamin C)

**Úloha 1 Vitamín C****60 bodů**

Ovoce a zelenina obsahují velké množství antioxidantu kyseliny L-askorbové. Tuto sloučeninu, známou též jako vitamín C, musíme jakožto lidé přijímat v potravě, většina ostatních druhů si ji však umí vyrobit sama. Nedostatek vitamínu C se projevuje oslabením imunity. Při závažnějším nedostatku se objevují další příznaky, jako vypadávání zubů či tzv. kurděje (důsledek nedostatečné tvorby kolagenu, při jehož biosyntéze je kyselina askorbová kofaktorem). Kurděje (taktéž nazývané skorbut, proto askorbová kyselina) byly ve středověku a raném novověku častou nemocí námořníků, kteří dlouhou dobu konzumovali potravu chudou na vitamín C. Kromě vitamínu C nalezneme v ovoci i velké množství askorbát oxidasy, která oxidační kyselinu L-askorbovou vzdušným kyslíkem.

- 1) **Jaká vlastnost iontů mědi je v askorbát oxidase využita pro zmíněnou enzymatickou aktivitu?** Stačí obecně princip, mechanismus nerozvádějte.
- 2) **Napište vyčíslenou rovnici oxidace kyseliny L-askorbové kyslíkem, katalyzované askorbát oxidasou.**



kys. L-askorbová

- 3) Enantiomer kyseliny L-askorbové, kyselina D-askorbová, je *in vitro* v reakcích, na kterých se nepodílejí enzymy, stejně účinným zhaščečem radikálů jako kyselina L-askorbová, ale nelze ji použít jako vitamín pro živý (např. lidský) organismus, protože by nefungovala. **Vysvětlete proč.**
- 4) **Nakreslete vzorec kyseliny D-askorbové s vyznačenou prostorovou konfigurací, vyznačte stereogenní centra a určete absolutní konfiguraci (R/S) každého z center.**
- 5) **Napište vzorce alespoň tři dalších možných tautomerních forem kyseliny askorbové (bez stereochemie).**

Pokud necháme jablečnou šťávu na vzduchu, obsah kyseliny L-askorbové v ní velmi rychle klesá v důsledku přítomnosti askorbát oxidasy. Proto se při stanovení vitamínu C už samotná homogenizace jablek provádí ve zředěné (10%) kyselině sírové, ve které se pak kyselina askorbová titruje.

Askorbát oxidasa je, stejně jako jiné proteiny v těle, tvořena aminokyselinovými zbytky se striktně L konfigurací (L-aminokyseliny). Má to svůj důvod. Na to, aby se složilo katalyticky aktivní místo a aby správné skupiny (zde vázající měď nebo askorbát) byly na správném místě, musí být přesně definována 3D struktura proteinu. Pokud by se uprostřed řetězce vyskytl jediný D-aminokyselinový zbytek, zalomí strukturu opačným směrem než L-aminokyselinový zbytek, což změní celou 3D strukturu a celý enzym se stane nefunkčním. Kdyby příroda nedodržovala enantiomerní čistotu aminokyselinových zbytků, bylo by tak nemožné vytvořit komplementární struktury a funkční enzymy s přijatelným výtěžkem. Askorbát oxidasa je **dimerní** enzym, kde každá z identických podjednotek má molekulovou hmotnost 65 876 g mol⁻¹ a je tvořena 587 aminokyselinovými zbytky, z nichž je 45 glycinových zbytků.

- 6) **Jaký by byl procentuální podíl aktivního enzymu askorbát oxidasy v případě, že by při syntéze enzymu ribozom místo L-aminokyselin zařazoval do struktury enzymu náhodně L- a D- enantiomery příslušných aminokyselin? Zaokrouhlete na 2 platné číslice. Diskutujte hospodárnost takové biosyntézy.** Předpokládejte, že jedna aminokyselina s chybnou chiralitou na alfa-uhlíku způsobí nefunkčnost celého enzymu. Předpokládejte, že konfigurace na postranních centrech chiralit nemá na



funkci enzymu vliv. Některé starší kalkulačky mají problém počítat s čísly většími než 10^{100} , spolehlivě lze příklad spočítat například na kalkulačce integrované do příslušenství MS Windows.

(Pokud nebude schopni spočítat tento příklad, použijte v dalších výpočtech hodnotu $1,0 \cdot 10^{-200} \%$.)

- 7) Předpokládejte, že askorbát oxidasa je produkována tak, jak je popsáno v příkladu výše, tj. do struktury enzymu jsou náhodně vkládány L- a D- enantiomery příslušných aminokyselin. **Vypočítejte, kolik kg askorbát oxidasy je potřeba vyrobit, aby se v tomto množství vyskytovala průměrně právě 1 aktivní molekula enzymu.**

Kyselina askorbová je též silné chelatační činidlo vícemocných iontů.

- 8) **Ve struktuře kyseliny askorbové vyznačte šipkou donorové atomy podílející se na koordinaci.**

Kyselinu askorbovou lze výhodně využít např. k umytí rukou, pokud si je zahnědíte prací s manganistanem draselným (jinak těžko smytelná hnědá barva je koloid oxidu manganičitého vzniklého reakcí manganistanu s kůží). Podobně funguje kyselina šťavelová, ta je ale na rozdíl od kyseliny askorbové jedovatá.

- 9) **Vysvětlete princip, na kterém funguje mytí rukou kyselinou askorbovou po práci s manganistanem.**