



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády

Soutěžní číslo:



63. ROČNÍK

2026/2027

ŠKOLNÍ KOLO: DOMÁCÍ ČÁST

KATEGORIE A/E

TEORETICKÁ ČÁST

ZADÁNÍ

240 UNIVERZÁLNÍCH BODŮ

20 bodů kategorie A | 20 bodů kategorie E



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 |
|---|--|--|--|--|---|--|---|--|--|--|---|---|--|--|

VZOREČKOVNÍK

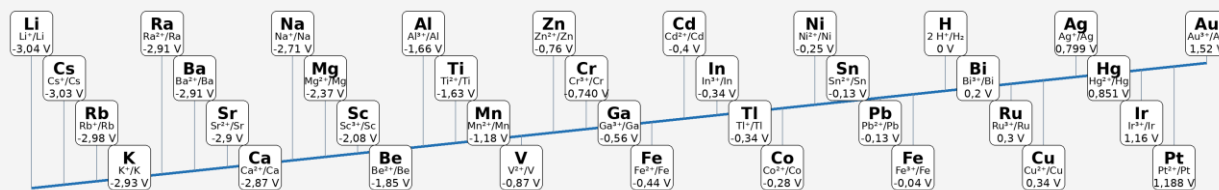
| | |
|--|---|
| Reakční Gibbsova energie | Nernstova rovnice |
| $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$ | $E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{ z \cdot F} \ln \left(\frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \right) \approx E^\circ - \frac{R \cdot T}{ z \cdot F} \ln \left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \right)$ |
| Vztah Gibbsovy energie a elektrodového potenciálu | Gibbsova energie vs. rovnovážná konstanta reakce |
| $\Delta G = - z \cdot F \cdot E$ | $\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$ |
| Ohmův zákon | Elektrický výkon |
| $U = I \cdot R$ | $P = U \cdot I$ |
| Faradayův zákon elektrolýzy | Energetická kapacita akumulátoru |
| $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{ z \cdot F}$ | $C_{\text{el}} = \frac{P \cdot t}{m}$ |
| Rovnovážná konstanta reakce $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$ | Definice p(čehokoliv) |
| $K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \approx \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$ | $p(\text{čehokoliv}) = -\log(\text{čehokoliv})$ |
| Disociační konstanta kyseliny, resp. báze | Konstanta stability komplexu ML_y |
| $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$, resp. $K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ | $\beta = \frac{[\text{ML}_y]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^y}$ |
| Aktivita rozpuštěné látky | Aktivita plynu |
| $a_i \approx \frac{c_i}{c^\circ} = [i]$ | $a_i \approx \frac{p_i}{p^\circ}$ |
| Aktivita čisté látky | Parciální tlak plynu |
| $a_i \approx 1$ | $p_i = \varphi_i \cdot p_{\text{total}} = x_i \cdot p_{\text{total}}$ |
| Pythagorova věta | Kosinová věta |
| $c^2 = a^2 + b^2$ | $c^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos \gamma$ |
| Hustota | Objem triklinické základní buňky |
| $\rho = \frac{m}{V}$ | $V = abc \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$ |
| Stavová rovnice ideálního plynu | Průměr kružnice vepsané do rovnostranného trojúhelníka |
| $pV = nRT$ | $d = \frac{2}{3}h$ |

| | |
|---|--|
| Nernstova rovnice pro dva redoxní páry | Přepočet standardních redukčních potenciálů |
| $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$ $E = (E_1^\ominus - E_2^\ominus) - \frac{RT}{ z F} \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$ | $\text{Ox} + m \text{H}^+ + z \text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ $E^{\ominus'} = E^\ominus + \frac{RT}{ z F} \ln [\text{H}^+]^m$ |

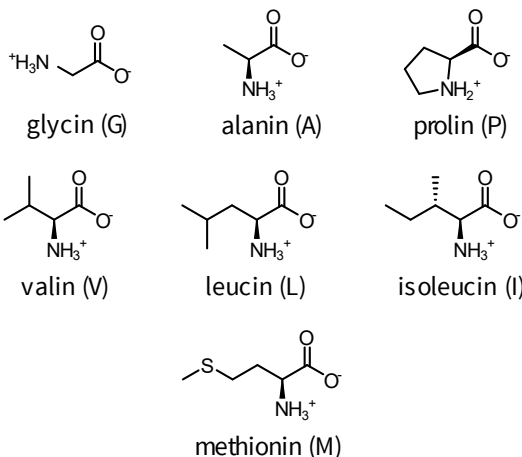
VYBRANÉ KONSTANTY A PŘEVODNÍ VZTAHY

| | |
|--|---|
| Avogadrova konstanta | Boltzmannova konstanta |
| $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Atomová hmotnostní konstanta | Elektronvolt |
| $m_u = 1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ | $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ |
| Faradayova konstanta | Planckova konstanta |
| $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ | $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Rychlost světla ve vakuu | Molární plynová konstanta |
| $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$ | $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Termodynamická teplota | Atmosférický tlak |
| $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ | $p_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$ |
| Standardní tlak | Standardní teplota |
| $p^\ominus = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ | $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$ |
| Standardní koncentrace | Iontový součin vody při 25 °C |
| $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ | $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ |

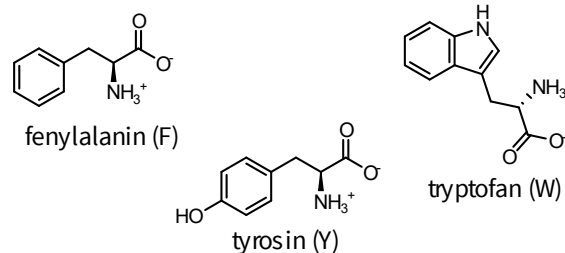
Beketovova řada kovů



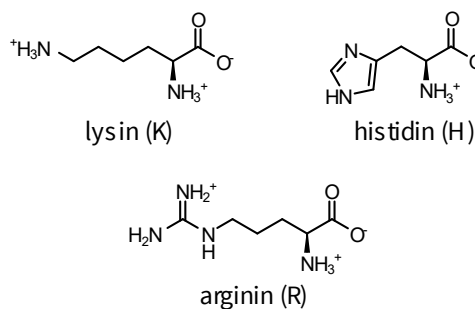
Nepolární a minokyseliny



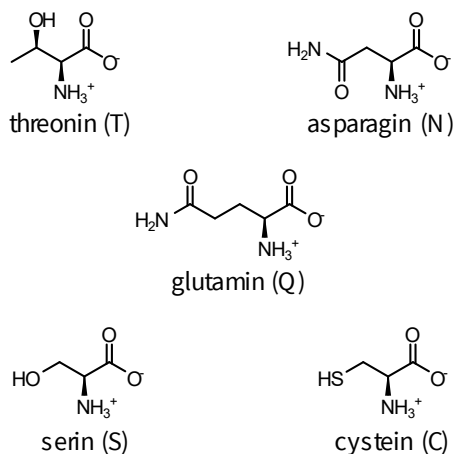
Aromatické a minokyseliny



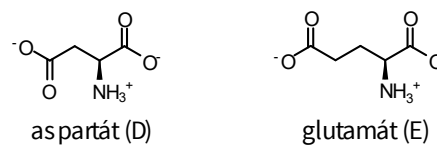
Bazické a minokyseliny



Polární a aminokyseliny



Kyselé a minokyseliny



ANORGANICKÁ CHEMIE**60 bodů****Autor****Mgr. Jan Hynek, Ph.D.***Ústav anorganické chemie AV ČR***Odborná recenze****Prof. RNDr. Jan Kotek, Ph.D.***Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra anorganické chemie***Pedagogická recenze****RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.***Gymnázium Tišnov, příspěvková organizace**Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity Brno, Ústav chemie*

Tématem letošního ročníku jsou metaloorganické sítě (MOF, z anglického Metal–Organic Frameworks), což je zajímavá skupina hybridních anorganicko-organických porézních materiálů, za jejichž vývoj byla v roce 2025 udělena Nobelova cena za chemii Richardu Robsonovi, Susumu Kitagawovi a Omaru M. Yaghimu. MOF představují jednu z nejdynamičtější se rozvíjejících oblastí současné materiálové chemie a nacházejí uplatnění například při skladování plynů, separaci látek, katalýze, zachycování oxidu uhličitého nebo získávání vody ze vzduchu.

Metaloorganické sítě lze zjednodušeně popsat jako **koordinační polymery** propagované ve všech třech dimenzích, které jsou tvořené dvěma základními stavebními prvky. Prvním jsou **kovové ionty** nebo jejich **klastry** s dobře definovaným složením a strukturou, které vytvářejí tzv. uzlové body. Druhým jsou organické molekuly označované jako **linkery**, které jednotlivé uzly vzájemně propojují. Výsledkem je pravidelná krystalická síť rozprostírající se ve třech rozměrech. Na rozdíl od běžných koordinačních polymerů se však MOF vyznačují ještě jednou mimořádně důležitou vlastností – permanentní **porozitou**, tedy přítomností dutin a kanálků, které zůstávají zachovány i poté, co dojde k odstranění molekul rozpouštědel nebo plynů z pórů. Aby výsledná struktura mohla vykazovat permanentní porozitu, musí být dostatečně rigidní. Proto jsou jako organické linkery využívány nejčastěji deriváty **aromatických uhlovodíků**.

Právě přítomnost těchto dutin souvisí s pojmy **porozita** a **vnitřní povrch**. Porozitou rozumíme podíl volného prostoru v materiálu, který je přístupný molekulám hostujících látek. Vnitřní povrch je potom povrch stěn všech kanálků a dutin obsažených v látce. U některých MOF může dosahovat tisíců metrů čtverečních na jediný gram látky, což je hodnota, která výrazně převyšuje povrch běžných porézních materiálů (např. zeolitů nebo aktivního uhlí). Díky tomu mohou MOF účinně adsorbovat značná množství plynů nebo jiných molekul.

Historie metaloorganických sítí sahá do druhé poloviny 20. století. Za jednoho z průkopníků oboru je považován Richard Robson, který koncem 80. let ukázal, že lze pomocí vhodně zvolených kovových center a vícefunkčních organických ligandů cíleně vytvářet pravidelné otevřené koordinační sítě. Tím položil základy racionální konstrukce těchto materiálů. V 90. letech navázal Susumu Kitagawa, který prokázal, že takto vytvořené struktury mohou vykazovat stabilní a reverzibilní adsorpci plynů. Současně upozornil na možnost flexibility některých sítí a význam jejich vnitřních dutin pro transport molekul. Omar M. Yaghi následně rozvinul koncept tzv. **retikulární chemie**, tedy cíleného navrhování porézních krystalických struktur z předem definovaných stavebních bloků. Připravil první vysoce stabilní a skutečně prakticky využitelné MOF, například slavný materiál MOF-5, a ukázal, že vlastnosti těchto látek lze předvídat a systematicky řídit. Jeho práce zásadně přispěla k prudkému rozvoji celého oboru.

S retikulární chemií úzce souvisí pojem **izoretikularita**. Označuje situaci, kdy různé MOF sdílejí stejnou základní architekturu sítě, avšak liší se velikostí nebo chemickou povahou linkerů. Výměnou linkeru lze například zvětšovat velikost pórů, aniž by se změnilo základní uspořádání struktury. Tento princip umožňuje připravovat celé rodiny příbuzných materiálů s podobnou stavbou, ale odlišnými vlastnostmi. Dalším důležitým souvisejícím pojmem je **topologie**. Ta popisuje způsob propojení uzlových bodů a linkerů v síti bez ohledu na jejich skutečné rozměry či chemické složení. Dva materiály mohou mít zcela odlišné složení, ale stejnou topologii, pokud jsou jejich stavební

jednotky propojeny stejným způsobem. Studium topologií umožňuje chemikům klasifikovat obrovské množství známých MOF a navrhnout nové struktury s požadovanými vlastnostmi.

Metaloorganické sítě tak představují fascinující spojení koordinační chemie, krystalografie, materiálové chemie i nanotechnologií. Nabízejí téměř neomezený prostor pro chemickou kreativitu a ukazují, jak lze z jednoduchých stavebních jednotek vytvářet složité funkční materiály s vlastnostmi navrženými doslova na míru. Přejeme vám proto mnoho úspěchů při řešení letošních úloh, bystrou mysl při odhalování zákonitostí metaloorganických sítí a dostatek trpělivosti při pronikání do tajů těchto pozoruhodných materiálů.

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: Anorganická chemie, 1. vydání, VŠCHT Praha 2014
 - Kapitoly 19–22, Strany 626–828.
- 2) <https://www.nobelprize.org/the-2025-chemistry-prize-mofs-molecular-structures/>
- 3) Wikipedie
 - Metal-organické sítě (v češtině): dostupné [zde](#).
 - Metal-organic framework (v angličtině): dostupné [zde](#).
- 4) Studijní text dostupný na stránkách Chemické olympiády.

Úloha 1 Malá krystalografická rozcvička**24 bodů**

Pro pochopení vlastností metaloorganických sítí je zásadní znalost jejich krystalové struktury, která se nejčastěji získává pomocí difrakčních metod. Nejčastěji jde o difrakci rentgenového záření na monokrystalech, avšak často se stává, že velikost a kvalita dostupných krystalů použití této metody neumožňují, a proto je potřeba použít difrakci synchrotronového záření nebo elektronů, popřípadě vyřešit strukturu jen na základě práškového difrakčního záznamu.

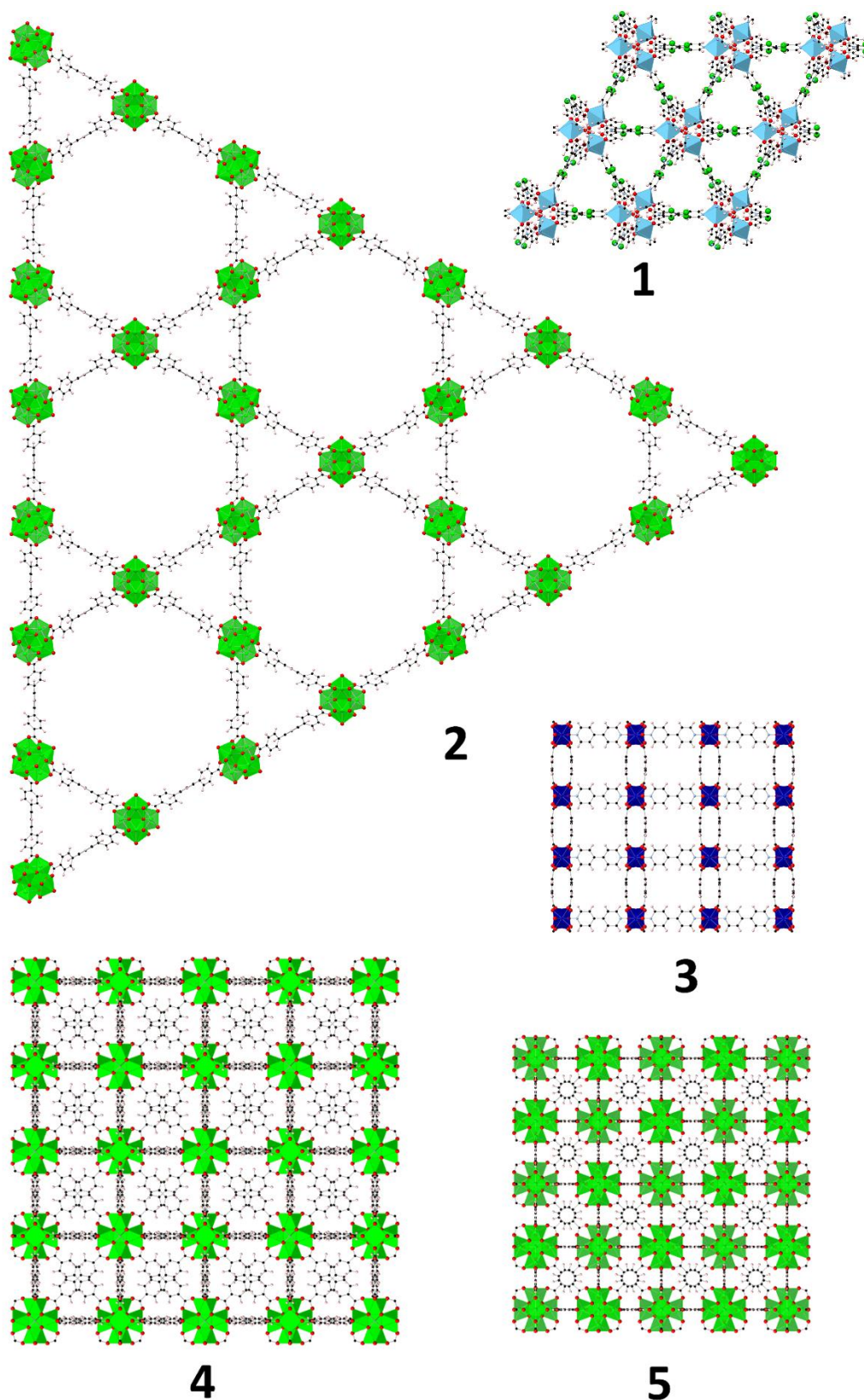
Krystalické pevné látky lze podle symetrie rozdělit do sedmi krystalografických soustav, kterými jsou triklinická, monoklinická, trigonální, hexagonální, ortorombická, tetragonální a kubická. Každá krystalografická soustava má své specifické parametry, podle nichž ji lze jednoznačně určit. V této úloze se podíváme na zařazení jednotlivých materiálů ze skupiny metaloorganických sítí do krystalografických soustav, a na základní výpočty týkající se krystalů, na jejichž základě lze odvodit mnohé informace o vlastnostech materiálů.

V Tabulce 1 máte zadané mřížkové parametry krystalů pěti různých metaloorganických sítí označených **A-E**.

Tabulka 1: Mřížkové parametry vybraných metaloorganických sítí.

| | A | B | C | D | E |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| a (Å) | 39,2679 | 20,7465 | 15,1738 | 7,1668 | 26,8809 |
| b (Å) | 39,2679 | 20,7465 | 15,1738 | 23,6839 | 26,8809 |
| c (Å) | 16,5666 | 20,7465 | 18,8590 | 9,8524 | 26,8809 |
| α (°) | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 90,000 |
| β (°) | 90,000 | 90,000 | 90,000 | 94,442 | 90,000 |
| γ (°) | 120,000 | 90,000 | 120,000 | 90,000 | 90,000 |

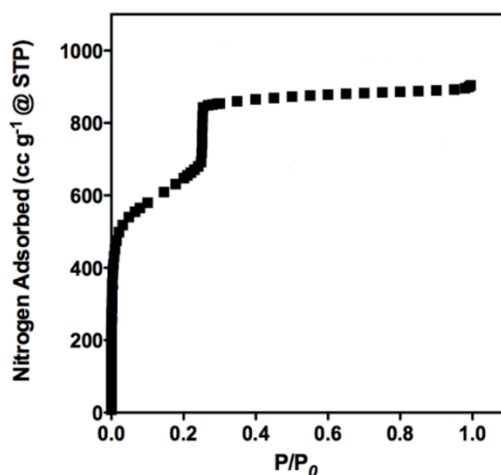
1) Přiřaďte následující struktury k jednotlivým metaloorganickým sítím A–E:



Obrázek 1: Struktury vybraných metaloorganických sítí.

- 2) Určete, v jakých krystalografických soustavách krystalizují metaloorganické sítě 1–5.
- 3) Vypočítejte objemy základních buněk pro metaloorganické sítě A–E.
- 4) Ve strukturách 1–5 vyznačte základní buňku.
- 5) Metaloorganické sítě 1–5 zařaďte do kategorií podle velikosti jejich dutin (makroporézní, mezoporézní, mikroporézní).

Důležitou metodou, která mnohé napoví o porozitě materiálů, je měření adsorpčních izoterm. Přesné množství porézního materiálu se nejprve evakuuje při zvýšené teplotě, aby došlo k uvolnění všech molekul obsazujících dutiny v materiálu, a následně se k takto aktivovanému materiálu postupně připouští určitý plyn (nejčastěji dusík, argon nebo oxid uhličitý) v malých objemech a měří se, o kolik se změní tlak. Výsledkem takového měření je potom křivka adsorpční izotermy (příklad viz Obrázek 2), z jejichž hodnot a tvaru lze určit řadu důležitých parametrů, jako např. měrný povrch, nebo velikost, tvar a objem pórů.



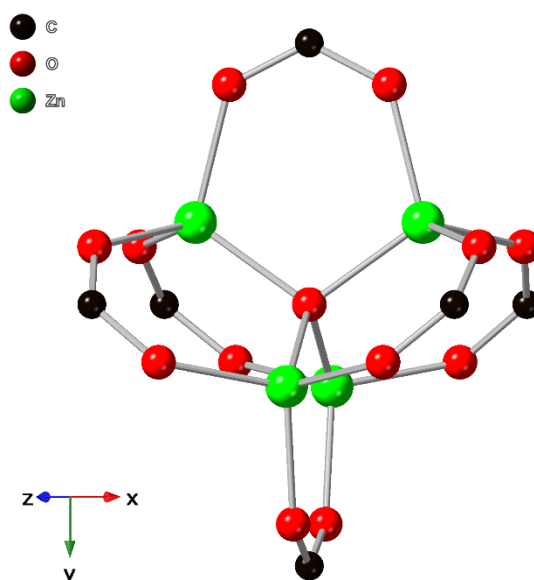
Obrázek 2. Adsorpční izoterma.

- 6) V adsorpční izotermě na Obrázku 2 vyznačte oblast/oblasti, kde dochází ke kapilární kondenzaci.
- 7) Rozhodněte, které z metaloorganických sítí 1–5 přísluší následující adsorpční izoterma. Zdůvodněte.

Úloha 2 MOF-5 a izoretikularita

23 bodů

Jednou z prvních popsaných struktur metaloorganických sítí byl MOF-5 vyvinutý v laboratoři amerického nositele Nobelovy ceny Omara M. Yaghiho. Tento materiál krystalizuje v kubické krystalové soustavě. Uzlovými body struktury jsou oxometalické klastry $Zn_4(\mu_4-O)$, v jejichž středu se nachází jeden atom kyslíku koordinovaný ke čtyřem iontům Zn^{2+} , které jsou ještě navzájem propojené můstkovými karboxylátovými skupinami linkeru (viz Obrázek 3). Jako linker slouží v tomto případě kyselina tereftalová (zkratka H_2BDC , benzen-1,4-dikarboxylová kyselina), jejíž molekuly propojují vždy dva sousední oxometalické klastry. Jednotlivé molekuly linkeru koordinující oxometalický klastr spolu svírají pravý úhel. MOF-5 je zároveň prvním materiálem, na němž byl popsán princip izoretikularity, díky němuž může být linker ve struktuře nahrazen jinou molekulou se stejnou topologií, ale jinou velikostí či přítomností dalších funkčních skupin, přičemž vznikají struktury se stejnou geometrií, ale různou velikostí a chemickou povahou pórů.

Obrázek 3: Oxometalický klastr $Zn_4(\mu_4-O)$ představující uzlový bod ve struktuře MOF-5.

Tabulka 2: Délky vazeb ve struktuře MOF-5.

| Vazba | Délka (Å) |
|---------------------------|-----------|
| Zn–O | 1,966 |
| C–O _{karboxylát} | 1,270 |
| C–C | 1,500 |
| C–C _{benzen} | 1,402 |
| C–H | 1,084 |

- 1) Nakreslete strukturní vzorec kyseliny tereftalové (benzen-1,4-dikarboxylové) a její aniontu BDC^{2-} , který se vyskytuje ve struktuře MOF-5.
- 2) Určete koordinační číslo iontů Zn^{2+} a tvar jejich koordinačního okolí.
- 3) Na základě známých délek jednotlivých vazeb uvedených v Tabulce 2 spočítejte vzdálenost karboxylátových kyslíků od atomu O uprostřed oxometalického klastru. Uvažujte geometrické aproximace vyplývající z teorie VSEPR.
- 4) Spočítejte vzdálenost atomu O uprostřed oxometalického klastru a karboxylátového uhlíku. Uvažujte geometrické aproximace vyplývající z teorie VSEPR.

- 5) Na základě znalostí o struktuře MOF-5 určete číslo x v empirickém vzorci MOF-5: $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_x$.
- 6) Vypočítejte teoretické zastoupení prvků Zn, C, H a O v MOF-5 vyjádřené v hmotnostních %.
- 7) Vypočítejte hustotu MOF-5 v g cm^{-3} .
- 8) Nakreslete strukturní vzorce následujících linkerů tvořící odvozené izoretikulární struktury: A) kyselina 2,5-dihydroxytereftalová (IRMOF-4), B) kyselina bifenyl-4,4'-dikarboxylová (IRMOF-10), C) kyselina pyren-2,7-dikarboxylová (IRMOF-14) a D) kyselina terfenyl-4,4''-dikarboxylová (IRMOF-16).

Úloha 3 Prekurzor pro MOF-5**13 bodů**

Jako prekurzor pro přípravu MOF-5 a odvozených izoretikulárních MOF se běžně používá hexahydrát zinečnaté soli **A**, která se připravuje buď rozpouštěním kovového zinku v silně oxidující kyselině **B** nebo alternativně rozpouštěním bílé sloučeniny **C** (vznikající spalováním kovového zinku) v těže kyselině. Kyselina **B** obsahující prvek **X** je známá tím, že dokáže účinně rozpouštět i ušlechtilé kovy, přičemž jako vedlejší produkt vznikají sloučeniny prvku **X** v různých oxidačních stavech v závislosti na jejím zředění. Pokud bychom pro rozpouštění zinku použili koncentrovanou kyselinu **B** (běžně se dodává v koncentracích 65–68 %), uvolňoval by se při reakci červenohnědý, vysoce toxický a reaktivní plyn s ostrým zápachem **D**, který je hlavní složkou tzv. městského smogu. Látku **D** lze též připravit termickým rozkladem látky **A** za současného vzniku sloučeniny **C** a dalších látek. Použije-li se pro rozpuštění kovového zinku velmi zředěná kyselina **B**, vzniká jako vedlejší produkt reakce bezbarvá sůl **E** obsahující prvek **X** ve dvou různých oxidačních stavech, z nichž jedním je –III. Při opatrném zahřívání látky **E** vzniká bezbarvý plyn **F**, který se dříve používal jako narkotikum.

- 1) **Určete sloučeniny A–F a prvek X.**
- 2) **Určete koordinační číslo zinku ve sloučenině A a tvar jeho koordinačního okolí.**
- 3) **Napište vyčíslené rovnice rozpouštění zinku v koncentrované kyselině B a ve zředěné kyselině B, a rozpouštění látky C v kyselině B.**
- 4) **U všech tří rovnic rozhodněte, zda se jedná o acidobazický či redoxní děj.**
- 5) **Napište vyčíslenou rovnici termického rozkladu látky A.**
- 6) **Napište vyčíslenou rovnici děje probíhajícího při opatrném zahřívání látky E. Jak se tomuto typu reakcí říká?**
- 7) **Určete oxidační čísla prvku X ve sloučeninách B, D, E a F.**

ORGANICKÁ CHEMIE**60 BODŮ****Autoři****Bc. Štěpán Novák**

VŠCHT Praha

Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v.v.i., Praha

ETH Zürich

Bc. Jakub Sochor

VŠCHT Praha

Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v.v.i., Praha

Rijksuniversiteit Groningen

Odborná recenze**Ing. Petra Ménová, Ph.D.**

VŠCHT Praha, Ústav organické chemie a Ústav učitelství

a humanitních věd

Pedagogická recenze**RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.**

Gymnázium Tišnov, příspěvková organizace

Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity Brno, Ústav chemie

Milé řešitelky, milí řešitelé,

v letošním ročníku Chemické olympiády vás budeme provázet chemií heterocyklických sloučenin. Zaměříme se na dusíkaté, kyslíkaté, sírné a fosforové heterocykly, především na ty aromatické. Projdeme si, která činidla se používají pro reakce na heteroaromatických látkách, a podíváme se na přípravu vybraných heterocyklických sloučenin.

Kromě čistě heterocyklické chemie se setkáme i s deriváty alkanů, alkenů, aromátů, karbonylů, karboxylových kyselin i organickou chemií prvků hlavní skupiny. Celou olympiádou nás také bude doprovázet téma léčiv, alkaloidů a totálních syntéz přírodních látek.

Heterocyklické sloučeniny jsou opravdu všude kolem nás. Dusíkaté heterocykly zodpovídají za funkci řady nejdůležitějších biomolekul, kyslíkaté heterocykly se často vyskytují v přírodních látkách a sekundárních metabolitech rostlin, sírné heterocykly můžeme najít v ropě, ale také v kofaktorech procesů buněčného dýchání.

Není proto divu, že se současný chemik neobejde bez dobré znalosti heterocyklů a jejich reaktivity. Pokud se zajímáte o medicínskou chemii, chemii materiálů, katalýzu, elektroniku, či polymery, dost pravděpodobně se vám v budoucnu může hodit mít určité povědomí o heterocyklických sloučeninách.

Cílem není, abyste si memorovali stovky stran reaktivity, činidel a konkrétních reakcí. Byli bychom rádi, kdybyste si organickou chemii dokázali více propojit a kdybyste s využitím obecných principů reakčních mechanismů byli schopni reakce odvodit, pochopit a v případě jednoduchých cykloadic i navrhnout smysluplný mechanismus.

Doufáme, že vás bude řešení úloh bavit a že si z nich odnesete znalosti, které využijete v dalších ročnících, i třeba později na vysoké škole.

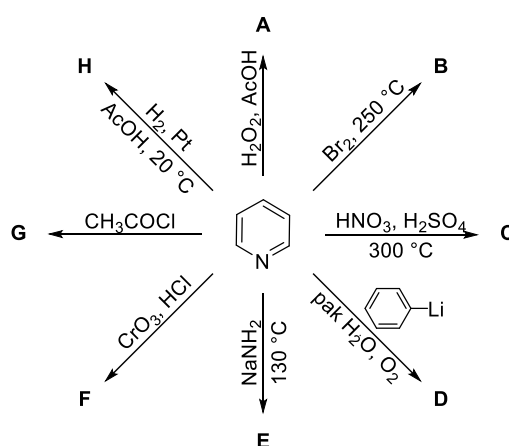
DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) V. Kozmík, Heterocyklické sloučeniny: Učební text pro výuku předmětu Organická chemie II. Ústav organické chemie, VŠCHT Praha. https://uoch.vscht.cz/files/uzel/0006592/Heterocyklick%C3%A9_slouceniny.pdf?redirected
- 2) Vybrané kapitoly z knihy J. McMurry, Organická chemie
1.10: Hybridizace atomů dusíku, kyslíku, fosforu a síry; **5.10:** Chiralita sloučenin dusíku, fosforu a síry; **8.7:** Oxidace alkenů: epoxidace a hydroxylace; **14.4:** Dielsova–Alderova cykloadiční reakce; **15.5:** Aromatické heterocykly: pyridin a pyrrol; **18:** Etery a epoxidy, thioly a sulfidy; **19:** Aldehydy a ketony: nukleofilní adiční reakce; **22.1:** Oxo-enol tautomerie; **24:** Aminy a heterocykly; **30.5:** Cykloadiční reakce
- 3) Nukleofilní aromatická substituce:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Nukleofiln%C3%AD_aromatick%C3%A1_substitu%C3%A9
- 4) Johnsonova–Coreyova–Čajkovského reakce:
cs.wikipedia.org/wiki/Johnsonova%20%93Coreyova%20%93%C4%8Cajkovsk%C3%A9ho_reakce
- 5) Rezonanční struktury: https://cs.wikipedia.org/wiki/Rezonan%C4%8Dn%C3%AD_struktura
- 6) Fischerova syntéza indolů: https://cs.wikipedia.org/wiki/Fischerova_synt%C3%A9za_indol%C5%AF
- 7) Oxetan: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxetan>
- 8) Ethylenoxid: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ethylenoxid>
- 9) Skraupova syntéza: https://cs.wikipedia.org/wiki/Skraupova_synt%C3%A9za
- 10) Mannichova reakce: https://cs.wikipedia.org/wiki/Mannichova_reakce
- 11) Blancova chlormethylace: https://cs.wikipedia.org/wiki/Blancova_chlormethylace
- 12) Diazotace: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Diazotace>
- 13) Paalova–Knorova syntéza: https://cs.wikipedia.org/wiki/Paalova%20%93Knorova_synt%C3%A9za
- 14) Hantzschova syntéza: https://cs.wikipedia.org/wiki/Hantzschova_synt%C3%A9za_pyridin%C5%AF
- 15) Pictetova–Spenglerova reakce: https://cs.wikipedia.org/wiki/Pictetova%20%93Spenglerova_reakce
- 16) Cannizzarova reakce: https://cs.wikipedia.org/wiki/Cannizzarova_reakce
- 17) Vilsmeierova–Haackova reakce: https://en.wikipedia.org/wiki/Vilsmeier%20%93Haack_reaction
- 18) Pomeranzova–Fritschova reakce: https://en.wikipedia.org/wiki/Pomeranz%20%93Fritsch_reaction
- 19) Boráty: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Organoborany#Bor%C3%A1ty>
- 20) Vybrané kapitoly z knihy J. Clayden, Organic Chemistry (v angličtině, rozšiřující)
10: Nucleophilic substitution at the carbonyl group, **11:** Nucleophilic substitution at C=O with loss of carbonyl oxygen, **21:** Electrophilic aromatic substitution, **22:** Conjugate addition and nucleophilic aromatic substitution, **27:** Sulfur, silicon, and phosphorus in organic chemistry, **29:** Aromatic heterocycles 1: reactions, **30:** Aromatic heterocycles 2: synthesis
- 21) Bonus: Eicher, T., Hauptmann, S., & Speicher, A. (2003). The chemistry of heterocycles: Structure, reactions, syntheses, and applications. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/352760183X>
- 22) Bonus: Studijní materiál k zápisu mechanismů organických reakcí:
https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/ba/14/ba1469b7-afb3-4b7e-998ca4be33e793ce/55_a_organika_studijni_material.pdf

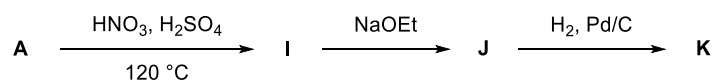
Úloha 1 Pyridinová

23 bodů

Jedním z nejznámějších heterocyklů je pyridin, systematicky azabenzen. Možná jste se s ním v laboratoři zatím nesetkali, ale každý den vaše tělo využívá jeho deriváty, například koenzymy NAD^+/NADH nebo $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$, sloužící k přenosu protonů v buňkách. Oba tyto koenzymy jsou odvozeny od kyseliny nikotinové, vitamínu B3, systematicky pak kyseliny pyridin-3-karboxylové. Dalším významným zástupcem přírodní látky odvozené od pyridinu je pyridoxin, vitamín B6, který slouží k přenášení aminoskupiny. Tato sekce je však o organické chemii, a v té má pyridin široké uplatnění. Kromě toho, že pyridin slouží jako syntetický stavební blok pro nespočet farmaceutik a agrochemikálií, je využíván také jako polární bazické rozpouštědlo. Velmi častý je například v acylačních reakcích, kde slouží k vychytávání vznikajících kyselin. Na schématu níže je vyznačeno několik významných reakcí pyridinu, které ukazují specifity jeho reaktivity. Některé z nich byste totiž na nesubstituovaném benzenu dělali pouze obtížně, jiné naopak velmi snadno.



- Do reakčního pavouka doplňte struktury produktů A až H.
- Nakreslete rezonanční struktury nesubstituovaného pyridinu.
- Jaké další činidlo by šlo použít namísto vodíku na platině při syntéze produktu H?
 - Na, EtOH
 - SnCl_2
 - NaBH_4
 - SO_3
- Kdybychom prováděli bromaci při teplotě 500 °C , jaké bychom dostali produkty?
- Vysvětlíte rozdíl regioselektivity vzniku produktů C a E. V čem se fundamentálně liší mechanismy obou reakcí? Po kom je pojmenována reakce vedoucí ke vzniku produktu E?
- Produkt F je často používaným laboratorním činidlem, k čemu slouží? Jaká zkratka se pro něj používá? Napište produkt reakce činidla F s n-butanolem.
- Produkt A má velmi široké uplatnění v syntéze derivátů pyridinu. Doplňte sekvenci reakcí. Napovíme, že anion odstupující v druhé reakci běžně najdeme jako konzervant v masných výrobcích.



- Jaké produkty bychom dostali, pokud bychom na redukcí pyridinu použili tetrahydridolitan lithný?

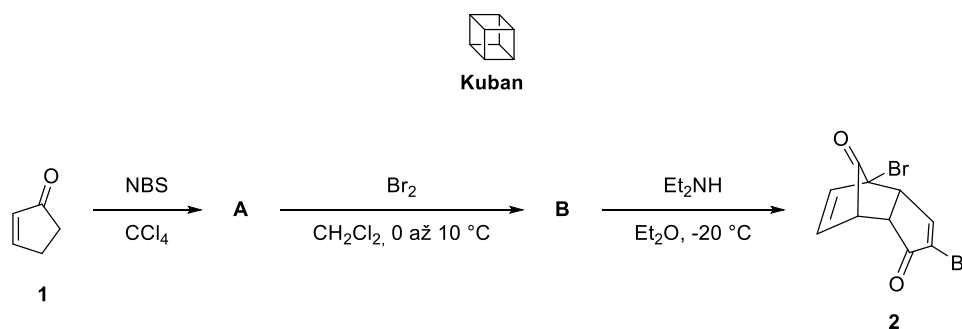
Úloha 2 Chemická klepeta a další pericyklické reakce**15 bodů**

Slovo chelatace pochází z řeckého *χηλή* (*chēlē*), které označuje klepeta (například raka) nebo ptačí pařát. S tímto pojmem jste se pravděpodobně setkali v analytické chemii, například u chelatometrické titrace pro stanovení iontů, nebo v medicíně, například u chelatační léčby otravy těžkými kovy. My se ale podíváme na příklad z organické chemie, kde se jako cheletropní označují reakce z podskupiny cykloadicí, kde obě nově vznikající sigma vazby vznikají na stejném atomu. V této otázce se podíváme i na základní hetero [4+2] cykloadice a další reakce, které by se vám mohly v budoucnu hodit.

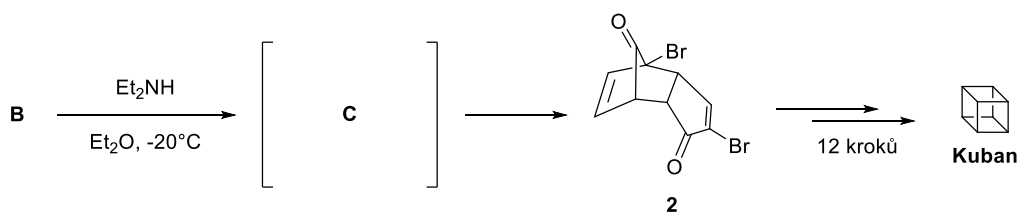
Pericyklické reakce jsou zajímavé tím, že mají jeden tranzitní stav, kdy dochází k překryvu molekulových orbitalů a přesunu elektronů. Probíhají v jediném kroku (bez meziproductů) přes cyklický tranzitní stav.

Dielsova–Alderova reakce je asi nejznámějším příkladem pericyklické reakce. V této úloze se podíváme i na její varianty.

V této úloze si projdeme začátek syntézy kubanu, kde se využívá několika pericyklických reakcí. My se podíváme na tu první z nich, tzv. Dielsovu–Alderovu reakci a reakce jí předcházející.



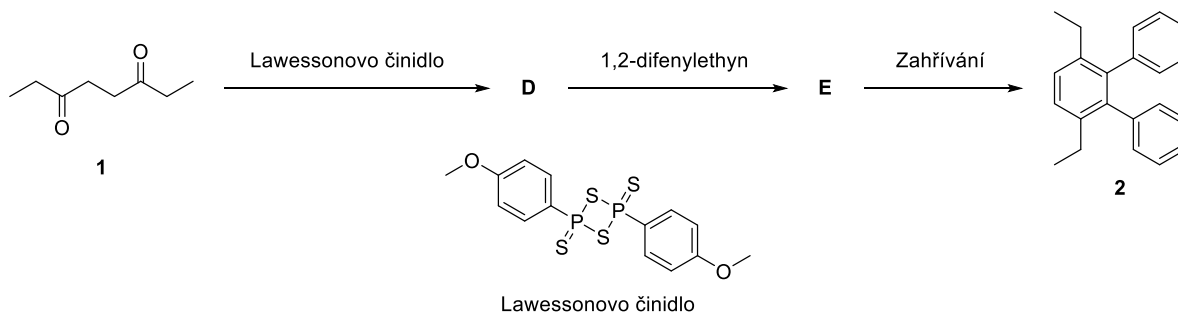
NBS = *N*-bromsukcinimid, Et = ethyl

1) Do schématu začátku syntézy kubanu doplňte produkty A a B.

Při přeměně látky **B** na látku **2** dochází nejdříve ke vzniku sloučeniny **C**, která rychle podléhá Dielsově–Alderově reakci s další molekulou látky **C** za vzniku látky **2**.

2) Doplňte strukturu látky C.**3) Napište mechanismus Dielsovy–Alderovy reakce dvou molekul látky C.**

Cheletropní reakce jsou podtřídou cykloadicí, kde dvě nově vzniklé sigma vazby vznikají na tom stejném atomu. Šikovně se toho dá využít například při syntéze substituovaných *ortho*-difenybenzenů.



4) Doplňte produkty D a E.

Představte si, že vaše laboratoř není zrovna nejlépe vybavená a nemáte k dispozici Lawessonovo činidlo. Už je večer, a ačkoliv je to překvapivé, na vašem ústavu není nikdo, kdo by vám ho v tuto hodinu mohl půjčit. V laboratoři máte ale lahve se staršími činidly.

5) Jaké činidlo by šlo použít namísto Lawessonova činidla?

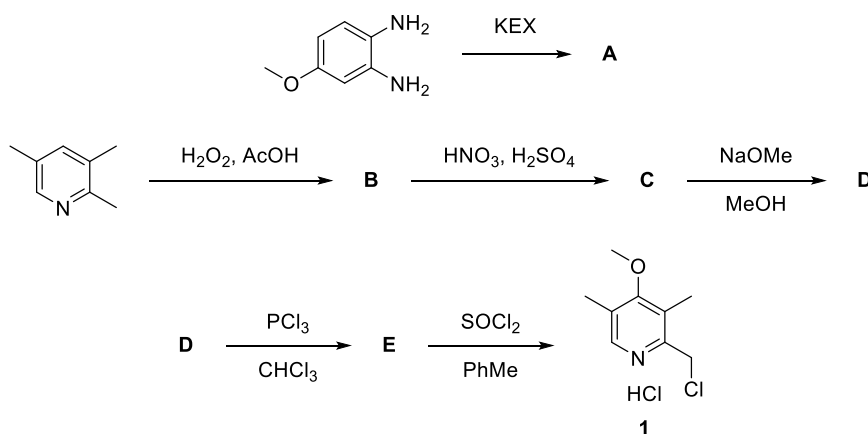
6) Napište mechanismus přeměny látky E na látku 2.

7) Jaký produkt bychom dostali, pokud bychom nechali reagovat látku 1 s oxidem fosforečným?

Úloha 3 Chvilka farmakochemie

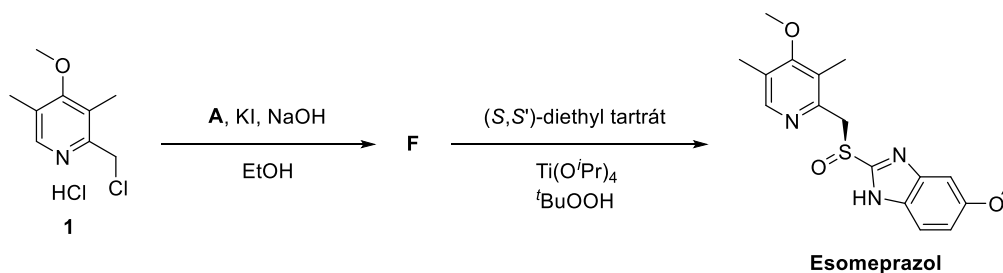
17 bodů

Heterocykly jsou velmi častou součástí léčiv, se kterými se člověk setkává prakticky denně. Zavedení heteroatomu do molekuly léčiva často mění elektronické či sterické vlastnosti molekuly, čímž ovlivňuje, jakým způsobem léčivo cílí kupříkladu na proteiny. Například záměna benzenového jádra za pyridinové sníží elektronovou hustotu tohoto jádra, čímž může některé interakce zesílit, či naopak zeslabit. Zavádíme také volný elektronový pár na dusíku, který může stabilizovat molekulu v aktivním místě například přes vodíkový můstek s volnou -OH skupinou v postranním řetězci proteinu. Vysvětlení strategií návrhu léčiv by bylo na samostatné téma, proto se v této úloze podíváme pouze na syntézu inhibitoru protonové pumpy esomeprazolu.



KEX = ethyl-xanthogenát draselný ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2\text{K}$), AcOH = kyselina octová, Me = methyl, Ph = phenyl

- Do schématu syntézy prekurzorů esomeprazolu doplňte chybějící meziproducty A–E.
- Pokud bychom neměli po ruce xanthogenát draselný, mohli bychom si jej *in situ* (v reakční směsi) připravit z jistého neurotoxického činidla a draselné soli hojně využívaného rozpouštědla. Napište vzorce obou látek potřebných pro jeho přípravu.
- Vyberte, která činidla by šla použít místo chloridu fosforitého při přípravě látky E.
 - KMnO_4
 - Br_2 , FeBr_3
 - N_2H_4 , KOH
 - $\text{Fe} + \text{AcOH}$



Et = ethyl, *i*Pr = isopropyl, *t*Bu = *terc*-butyl

- 4) **Doplňte strukturu produktu F.**
- 5) **Jaký význam má použití jodidu draselného při syntéze látky F?**
- 6) **Jak to, že je výsledná molekula chirální, přestože má atom síry pouze tři substituenty?**
- 7) **Byla by stejná molekula, která by místo atomu síry měla uhlík, chirální?**
- 8) **Jaký produkt bychom mohli očekávat, pokud bychom místo (*S,S'*)-diethyl-tartrátu použili jeho enantiomer?**
- 9) **Co naznačuje předpona *es-* v názvu esomeprazol?**

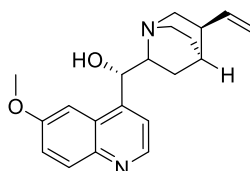
Poslední reakce syntézy esomeprazolu (označme ji Reakce **1**) je pojmenovaná po americkém dvojnásobném nobelistovi, avšak nezískal ji za tuto reakci. Nobelovu cenu obdržel za dvě reakce spjaté s heterocykly. Jeho první Nobelova cena byla za reakci mezi nenasyceným uhlovodíkem a velmi toxickým, těkavým a zapáchajícím oxidem vzácného kovu v jeho nejvyšším oxidačním stavu (Reakce **2**). V této reakci vzniká jako intermediát pětičlenný dioxametalocyklus, který je následně hydrolyzován na žádoucí produkt. Druhou Nobelovu cenu obdržel za objev nového druhu reakcí, kterými je možno za velmi mírných podmínek spojovat dvě molekuly například za vzniku pětičlenného heterocyklu obsahujícího tři atomy dusíku (Reakce **3**). Určité modifikace původní reakce jsou natolik šetrné, že je možné provádět je dokonce i v živých buňkách. Přesah do chemické biologie je ale primárně spojován s americkou spoludržitelkou této Nobelovy ceny.

- 10) **Uveďte jméno nobelisty a objevitele Reakce 1.**
- 11) **Uveďte, jaké reakce jsou myšleny Reakcemi 2 a 3. Nakreslete příslušné heterocykly, které jsou pro tyto reakce klíčové.**

Úloha 4 S příchutí toniku

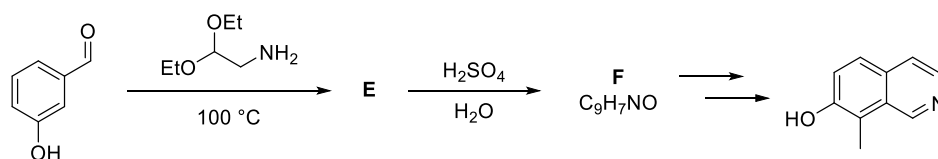
5 bodů

Chinin je alkaloid získávaný z kůry stromu chinovníku, který roste v Jižní Americe. Tato přírodní látka je významným antimalarikem s prvním doloženým využitím již v 17. století. V této úloze se seznámíme se začátkem první totální syntézy chininu vyvinuté nobelistou Robertem B. Woodwardem. S chininem se můžete setkat i bez cestování do Peru, je totiž přítomen v nápoji toniku, kterému dodává charakteristickou nahořklou chuť.



Chinin

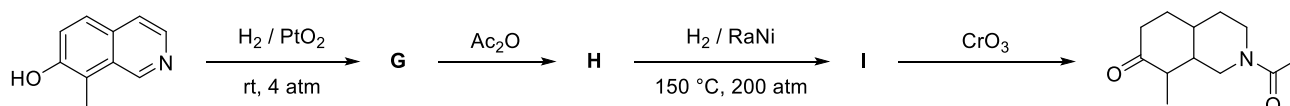
V první části totální syntézy chininu je využita Pomeranzova–Fritschova reakce pro syntézu isochinolinového kruhu.



Et = ethyl

1) Nakreslete strukturu meziproductů E a F.

Následuje sekvence katalytické hydrogenace, acetylace, další hydrogenace a oxidace. Povšimněte si drasticky rozdílných podmínek první a druhé hydrogenace.

Ac = acetyl, rt = laboratorní teplota, atm = 101325 kg·m⁻¹·s⁻², RaNi = Raneyův nikl

2) Nakreslete strukturu látek G až I.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE**60 bodů****Autor / Autoři****Serhii Kolomoiets***VŠCHT Praha***Odborná recenze****Mgr. Radek Matuška***Střední průmyslová škola chemická a gymnázium Brno, Vranovská, příspěvková organizace***RNDr. Erik Kalla, Ph.D.***Střední průmyslová škola chemická a gymnázium Brno, Vranovská, příspěvková organizace
Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity***Pedagogická recenze****RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.***Gymnázium Tišnov, příspěvková organizace
Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity Brno, Ústav chemie*

Milé studentky, milí studenti, vítějte v 63. ročníku Chemické olympiády kategorie A/E, konkrétně v její fyzikálně-chemické části, která se bude věnovat oxidačně-redukčním reakcím.

Tyto reakce jsou klíčovou součástí nejen fyzikální, ale i aplikované a spotřební chemie, která je všude kolem nás. V průběhu řešení se setkáte s elektrochemickou částí termodynamiky, vyzkoušíte si výpočty spojené s praktickým využitím redoxních reakcí, například v bateriích, akumulátorech a při elektrolýze, a také se naučíte sestavovat termodynamické diagramy a interpretovat je.

Pro úspěšné řešení úloh je vhodné se seznámit se základními koncepty termodynamiky, abyste je mohli aplikovat v elektrochemii. Zvláštní pozornost věnujte následujícím tématům:

- elektrochemický, resp. oxidačně-redukční potenciál a jeho vztah ke Gibbsově energii reakce
- druhy elektrod a jejich polarita, standardní elektrody, poloreakce na elektrodách
- elektrolytické a galvanické (zejm. Li-ion) články
- elektrochemie v bateriích a akumulátorech
- Beketovova řada kovů
- elektrolýza v roztocích a využití Faradayova zákona
- Nernstova rovnice
- Latimerovy diagramy
- Frostovy diagramy

Přejeme hodně štěstí a příjemnou zábavu během řešení.

Autor a recenzenti

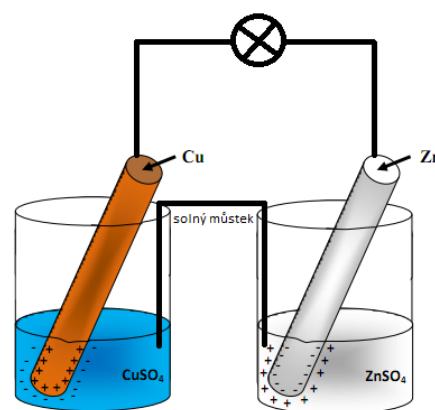
DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) P. Atkins, J. De Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha 2013, kapitola 6 (hlavně části týkající se elektrochemie).
- 2) J Novák a kol.: Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurs, VŠCHT Praha, 2008, kapitoly 7.1, 7.2, 7,5 a 8, dostupné z <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>
- 3) VŠCHT příkladník, příklady: 7.1.1 – 7.1.6, 7.2.1 – 7.2.27
dostupné z <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.html>
- 4) Latimerův diagram: https://cs.wikipedia.org/wiki/Latimer%C5%AFv_diagram
- 5) Frostův diagram: https://cs.wikipedia.org/wiki/Frost%C5%AFv_diagram
- 6) Kapitoly v jiných středoškolských učebnicích, odpovídající tématům ročníku, a jakékoliv jiné dostupné zdroje.

Úloha 1 Stručné seznámení se světem elektrochemie**20 bodů**

Jedním z hlavních úkolů chemie je předpovědět směr a úplnost průběhu chemických reakcí. V uzavřených systémech při konstantní teplotě a tlaku se tento problém často řeší pomocí reakční Gibbsovy volné energie, která charakterizuje schopnost systému vykonávat spontánní práci. Většinou je $\Delta_r G$ obtížné měřit přímo, ale u redoxních reakcí se nabízí jedinečná možnost: volnou energii reakce lze experimentálně určit prostřednictvím maximální užitečné elektrochemické práce. Redoxní reakce jsou zvláštní tím, že procesy oxidace a redukce lze prostorově oddělit a provádět reakci přes vodič v elektrochemickém obvodu. To umožňuje měřit elektromotorické napětí, které je přímo spojeno s energií reakce.

Nejjednodušším příkladem takového obvodu je Daniellův článek: zinková a měděná elektroda jsou ponořeny do odpovídajících roztoků síranů, propojeny vodičem a solným můstkem. Elektronův proud přechází od elektrody s nižším potenciálem (Zn) k elektrodě s vyšším potenciálem (Cu). Měření těchto potenciálů a napětí umožňuje kvantitativně hodnotit elektrochemickou práci a předpovídat průběh reakcí. Důležitým parametrem je potenciál reakce probíhající v článku, který lze vypočítat pomocí potenciálů příslušných redoxních párů – $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

**1) Stručně zdůvodněte, zda je Daniellův článek galvanickým.**

Galvanické články se zapisují pomocí elektrodového zápisu, který uvádí části článku, ve kterých probíhá oxidace, resp. redukce, a fáze mezi nimi. Obvykle se používá tento formát:

anoda | elektrolyt (koncentrace) || elektrolyt (koncentrace) | katoda

2) Proveďte tento zápis pro Daniellův článek.**3) Napište rovnice poloreakcí probíhajících na elektrodách a celkovou rovnici reakce v Daniellově článku.****4) Vypočítejte celkový potenciál článku.****5) Jakou práci vykoná takový článek při zreagování 1 mol Zn a 1 mol CuSO_4 ? Jak tato hodnota souvisí s Gibbsovou energií?**

V současnosti Daniellův článek a jemu podobné konstrukce zůstaly pouze na stránkách historických učebnic. Dnes se ale stejný princip aktivně využívá například v bateriích nebo akumulátorech. Podívejme se na jeden z klasických příkladů, a to na nikl-kadmiový akumulátor. V nabitém stavu je aktivní hmota kladné elektrody z oxidu-hydroxidu niklího: $\text{NiO}(\text{OH})$ a záporná elektroda je tvořena kadmíem (Cd). Elektrolyt je zásaditý; obvykle je to vodný roztok hydroxidu draselného (KOH). Pro jednotlivé potenciály redoxních párů platí $E^\circ(\text{NiO}^+/\text{Ni}^{2+}) = 0,52 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}) = -0,88 \text{ V}$.

6) Jaké poloreakce probíhají na elektrodách při vybíjení takového akumulátoru? Zapište je příslušnými chemickými rovnicemi. Jaká je celková rovnice vybíjení?**7) Vypočítejte ΔE° tohoto akumulátoru pomocí hodnot $E^\circ(\text{NiO}^+/\text{Ni}^{2+})$ a $E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd})$. Vyhledejte skutečné napětí NiCd akumulátoru a vysvětlete případný rozdíl oproti vypočtené hodnotě.**

Úloha 2 Základy elektrolýzy**21 bodů**

Elektrolýza je fyzikálně-chemický proces, způsobený průchodem stejnosměrného elektrického proudu kapalinou, při kterém dochází k chemickým změnám na elektrodách.

Při elektrolýze na katodě (záporná elektroda) probíhá redukce a na anodě (kladná elektroda) oxidace. Redukční a oxidační účinky elektrického proudu jsou silnější než účinky běžných chemických redukčních a oxidačních činidel a dají se řídit. Na průběh elektrochemických reakcí při elektrolýze mají velký vliv složení elektrolytu, rozpouštědlo, materiál elektrod a podmínky elektrolýzy, například napětí, hustota proudu, nebo teplota. Je také důležité rozlišovat mezi elektrolýzou tavenin elektrolytů a jejich vodných roztoků, v roztocích se do reakcí často zapojují i molekuly vody. Pro odhad chování kationtů kovů při elektrolýze se dá použít Beketovova řada kovů.

Podíváme se na elektrolýzu vodného roztoku chloridu sodného za použití inertních uhlíkových elektrod. V tomto případě se v roztoku nacházejí hydratované ionty Na^+ a Cl^- , stejně jako molekuly vody.

- 1) **Napište rovnice poloreakcí, které budou probíhat na katodě a na anodě.**
- 2) **Proč při tomto ději nevzniká kovový sodík?**
- 3) **Napište celkovou rovnici elektrolýzy vodného roztoku NaCl.**
- 4) **Na základě Beketovovy řady přiřadte kovům jejich reaktivitu během elektrolýzy.**

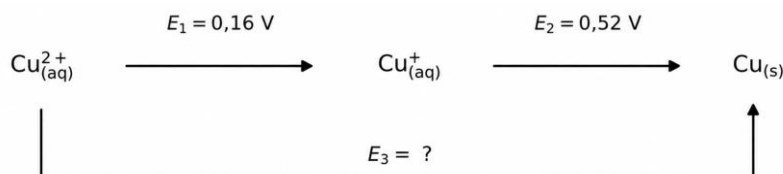
| Kationty | Chování během elektrolýzy |
|-----------------------------------|---|
| $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+}$ | redukují se současně s molekulami vody v neutrálním a zásaditém prostředí nebo H_3O^+ v kyselém prostředí |
| $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ | redukují se přímo na katodě bez současného uvolňování vodíku (pokud koncentrace kationtů není extrémně nízká) |
| $\text{Cu}^{2+} - \text{Au}^{3+}$ | redukují se pouze molekuly vody v neutrálním a zásaditém prostředí nebo H_3O^+ v kyselém prostředí |

Nyní se zaměříme na výpočetní stranu této kapitoly elektrochemie. Uvažujeme elektrolýzu 200 g vodného roztoku CuSO_4 (8 % hm.) s inertními elektrodami prováděnou při konstantním proudu 20,00 A během 15 minut.

- 5) **Napište rovnice poloreakcí, které probíhají na elektrodách a celkovou rovnici reakce.**
- 6) **Vypočítejte látkové množství mědi, které se uvolní v tomto čase.**
- 7) **Jakou maximální hmotnost mědi můžeme obdržet z tohoto roztoku? Jak dlouho musíme provádět reakci při proudu 20,00 A abychom toto množství mědi dostali?**

Úloha 3 Latimerův diagram**19 bodů**

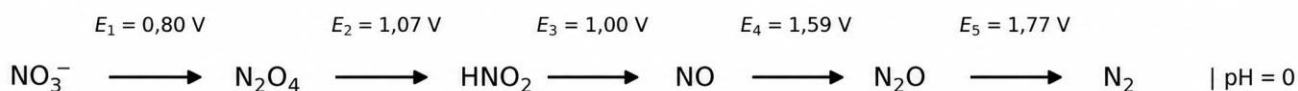
Latimerův diagram je jednoduchým a přehledným způsobem popisu oxidačně-redukčních vlastností prvku v různých oxidačních číslech. Sloučeniny daného prvku jsou v diagramu uspořádány zleva doprava podle klesajícího oxidačního čísla. Pokud se tentýž oxidační stav vyskytuje ve více formách (například jako molekuly nebo ionty), uvádí se ta forma, která za daných podmínek převažuje (např. CrO_4^{2-} při $\text{pH} > 7$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ při $\text{pH} < 7$). Nad šipkami jsou uvedeny hodnoty oxidačně-redukčních potenciálů $E(\text{ox/red})$ (nejedná se nutně o standardní potenciály). Nejčastěji se předpokládá aktivita $a = 1$ pro všechny species a $\text{pH} = 0$ nebo 14. Jako příklad je níže uveden Latimerův diagram pro měď při $\text{pH} = 0$.



Pokud v takovém diagramu uvažujeme dvě cesty v rámci uzavřeného termodynamického cyklu, pak platí, že součet redoxních potenciálů $E(\text{ox/red})$ po směru hodinových ručiček je roven součtu redoxních potenciálů $E(\text{ox/red})$ proti směru hodinových ručiček (pozor na počet elektronů!).

- 1) **Které redoxní dvojici odpovídá hodnota E_3 ?**
- 2) **Využitím výše uvedené vlastnosti vypočtete hodnotu E_3 .**
- 3) **Na základě údajů z diagramu vysvětlete, zda je kation Cu^+ za daných podmínek stabilní, nebo zda podléhá disproportionaci. Podléhá-li disproportionaci, запиšte odpovídající iontovou reakci tohoto děje.**

Latimerovy diagramy se dají použít jako užitečné nástroje pro předpovídání chemických vlastností. Zastavíme se na chvíli u diagramu dusíku při $\text{pH} = 0$.



- 4) **Vypočítejte hodnotu $E(\text{N}_2\text{O}_4/\text{N}_2\text{O})$ při $\text{pH} = 0$.**
- 5) **Které z dusíkatých částic jsou/nejsou stabilní vůči disproportionaci? Pozor, mohou disproportionovat nejen na sousední částice.**
- 6) **Popište disproportionace výše vybraných částic příslušnými iontovými reakcemi.**

BIOCHEMIE**60 bodů****Autor / Autoři****Mgr. Ing. Tomáš Ovad***Ústav fyzikální chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha***Mgr. Matúš Friček***Katedra buněčné biologie, Přírodovědecká fakulta UK***Odborná recenze****prof. Mgr. Martin Hrubý, Ph.D., DSc.***Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.***Pedagogická recenze****RNDr. Valerie Richterová, Ph.D.***Gymnázium Tišnov, příspěvková organizace**Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity Brno, Ústav chemie*

Milí soutěžící,

rádi bychom Vás přivítali u úloh biochemické části letošní chemické olympiády. Vítejte ve světě molekulárních interakcí, proudících elektronů a malých, ale nesmírně důležitých proteinových pomocníků – kofaktorů.

Proteiny jsou často představovány jako hlavní pracovní síla buněk, kde zajišťují naprostou většinu procesů. Enzymy, strukturní prvky, přenašeče či regulátory. Jejich pozoruhodná rozmanitost ale vychází z překvapivě jednoduchého základu: repertoáru pouhých dvaceti standardních aminokyselin. Díky rozdílným sekvencím, trojrozměrnému uspořádání a bohaté škále kovalentních posttranslačních modifikací však proteiny dosahují obrovské chemické i funkční variability. Důležitou vrstvu proteinové chemie ale představují i kofaktory. Spousta proteinů ke své funkci totiž vyžaduje malé neproteinové složky, ať už organické molekuly (např. vitaminy), nebo anorganické ionty. Kofaktory mohou při porovnání s obrovskými proteiny vypadat poměrně nenápadně, mnohé proteiny jsou ale bez jejich přítomnosti jen prázdnými, hezky poskládanými kulisami. Kofaktory proteinům dávají vlastnosti, kterých samotné aminokyseliny dosáhnout nemohou, a výrazně tak rozšiřují chemické možnosti proteinů nad rámec genetického kódu.

V úlohách letošního ročníku budeme v první řadě stavět na základních poznatcích o aminokyselinách (vč. jejich acidobazických vlastností), peptidech a proteinech. Dále se bude potřeba seznámit se základy enzymové katalýzy, se strukturou a funkcemi prostetických skupin a koenzymů – zvláště těch, které se účastní redoxních reakcí v buňkách. Pozornost věnujte strukturním vzorcům jejich oxidovaných a redukovaných forem. Na různých redoxních procesech v buňkách si budeme také ukazovat využití Nernstovy rovnice. Tyto výpočty lze nastudovat z různých fyzikálně-chemických zdrojů, přesto jsme pro Vás připravili krátký studijní text, který upozorňuje na některé zvláštnosti pojící se s biochemickými reakcemi (viz seznam doporučené literatury). Na interakce proteinů s kofaktory se také podíváme pohledem teorie tvrdých a měkkých kyselin a bází (HSAB, z angl. *hard-soft acid-base*). V úlohách se setkáte také s katalytickými cykly některých enzymů, které nicméně není nutné znát předem.

Pojďte objevovat proteiny a kofaktory spolu s námi, odkrývat jejich chemickou podstatu a ocenit způsob, kterým malé molekuly a ionty umožňují proteinům vykonat i ty nejpozoruhodnější reakce.

Přejeme mnoho úspěchů při řešení úloh.

Matúš & Tom

DOPORUČENÁ LITERATURA

Potřebné informace k tématu proteinů a jejich kofaktorů lze nastudovat ze základních biochemických učebnic:

- 1) M. Kodíček, O. Valentová, R. Hynek: Biochemie: chemický pohled na biologický svět, VŠCHT Praha/2022 (3. přepracované vydání), kapitoly 2.1, 2.2 (Struktura a názvosloví aminokyselin, Acidobazické vlastnosti aminokyselin, s. 23–35), 2.5 (Peptidy, s. 39–45), 3.1 (Klasifikace proteinů, s. 46–52), 3.3 (Prostorová struktura proteinů, Nekovalentní interakce, s. 57–67), 3.6 (Vztah struktury a funkce vybraných proteinů, s. 71–79), 4.1, 4.2 (Katalýza v biologických systémech, Základní vlastnosti enzymů, s. 89–93), 4.5 (Kofaktory enzymů, s. 101–111)
- 2) P. Klouda: Základy biochemie, Pavko/2013 (3. vydání), kapitoly 2 (Od aminokyselin k proteinům, s. 13–21), první část kapitoly 3 (Proteiny, s. 21–28), první část kapitoly 4 (Enzymy, s. 36–39)
- 3) J. Koolman, K.-H. Röhm: Barevný atlas biochemie, Grada Publishing/2012 (překlad 4. vydání), kapitoly Aminokyseliny (s. 48–54), Peptidy a bílkoviny (s. 54–64), Enzymy – základy, enzymová katalýza (s. 72–76), Koenzymy (s. 86–94)
- 4) H. Navrátilová: Úvod do koordinační chemie, 2025, s. 34–35 (studijní text pro 62. ročník Chemické olympiády kat. B, dostupné z: https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/ef/f3/eff32014-8145-4ab8-85ac-db8afabab2d0/62_b_sk_teorie_zadani.pdf)

K tématu elektrochemických výpočtů v biochemii je pro Vás připraven studijní text na stránkách Chemické olympiády:

- 5) T. Ovad, M. Friček: Základy elektrochemie pohledem biochemika

Se základními informacemi o aminokyselinách, peptidech, proteinech a jejich kofaktorech, se lze seznámit i ve středoškolských učebnicích, např.:

- 6) M. Č. Adamec a kol.: Chemie 2 – Organická chemie a biochemie, Eduko/2025, kapitola 10 (Proteiny, s. 121–133)
- 7) A. Mareček, J. Honza: Chemie pro čtyřletá gymnázia 3. díl, Olomouc/2011, kapitoly 4 (Peptidy a bílkoviny, s. 147–154) a 5.2 (Rozdělení enzymů, s. 157–159)
- 8) J. Jelínek: Úvod do biochemie a molekulární biologie (nejen) pro gymnázia, Computer Media/2021, kapitoly 3 (Bílkoviny – makromolekulární látky s nejvšestrannějšími funkcemi, s. 20–27), 7.3, 7.4 (Šestičetné heterocykly, Kondenzované heterocykly, s. 48–50)
- 9) K. Kolář a kol.: Chemie pro gymnázia II. – Organická a biochemie, SPN/2010 (2. vydání), kapitola 2 (Aminokyseliny, peptidy a bílkoviny, s. 69–79)

Úloha 1 Koordinální chemie proteinů**10 bodů**

V této úloze nás bude zajímat interakce anorganických iontů s proteiny. Přibližně polovina dnes známých proteinů obsahuje kovové ionty jako nedílnou součást své struktury a/nebo aktivního místa. Kovy jako zinek, železo, hořčík, měď či mangan propůjčují proteinům vlastnosti, kterých aminokyseliny dosáhnout nemohou – redoxní aktivitu, Lewisovu kyselost, přesně definovanou geometrii a silné, avšak laditelné vazebné interakce.

V následujících úlohách se blíže podíváme na tyto interakce skrze teorii tvrdých a měkkých kyselin a zásad (**HSAB**, z angl. *Hard and Soft Acids and Bases*). Podle této teorie tvrdé kationty snadněji vážou tvrdé anionty a naopak, měkké zase snadněji interagují s měkkými. Tvrdé ionty mají svůj náboj „nahuštěný“ na malém prostoru (tj. mají vysokou nábojovou hustotu) a jejich elektronový obal je velmi odolný vůči deformaci opačně nabitou částicí. Naopak měkké ionty mají náboj více rozprostřený do prostoru a jejich elektronový obal se deformuje snáz. Rozdělení iontů je nicméně pouze orientační – mezi tvrdými a měkkými ionty existuje plynulý přechod.

1) Rozdělte uvedené fyziologicky významné ionty kovů na měkké, hraniční a slabé kyseliny dle HSAB.

Na⁺ Fe³⁺ Zn²⁺ Fe²⁺ Mg²⁺ Ni²⁺ Ca²⁺ Mn²⁺ Cu²⁺ K⁺ Hg²⁺

| Měkké kyseliny |
|----------------|
| |

| Hraniční kyseliny |
|-------------------|
| |

| Tvrdé kyseliny |
|----------------|
| |

2) Uvažujte tripeptid Asp–Cys–His ve vodném roztoku při pH = 9. Nakreslete strukturální vzorec celého tripeptidu a v tomto vzorci zakroužkujte všechny atomy, které by se hypoteticky mohly podílet na koordinaci iontů kovů. Při tvorbě strukturálního vzorce berte v úvahu hodnoty pK_A jednotlivých funkčních skupin z tabulky.

| Aminokyselina | Hodnoty pK _A | | |
|---------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| | α-COOH | α-NH ₃ | postranní řetězec |
| Asp | 2,09 | 9,82 | 3,86 |
| Cys | 1,71 | 10,78 | 8,33 |
| His | 1,82 | 9,17 | 6 |

3) Rozhodněte, které z atomů postranních řetězců aminokyselin v tripeptidu z úlohy 1 a 2) by byly nejpravděpodobnějšími ligandy pro:

- Ca²⁺
- Zn²⁺
- Hg²⁺

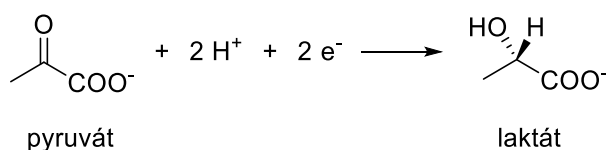
4) Cystein je z hlediska vazby iontů kovů, ale i katalýzy díky své vysoké nukleofilitě výjimečnou aminokyselinou. V závislosti na redoxních podmínkách či pH okolí může cystein z pohledu thiolové skupiny v proteinech nabývat tří forem. i) Nakreslete tyto tři formy a ii) napište, za jakých podmínek budou tyto formy vznikat (pH > pK_{A,thiol} < pH, oxidační/redukční prostředí) a iii) určete, která z těchto forem se nejvíce podílí na vazbě iontů kovů. Pozn. α-uhlík s karboxy a aminoskupinou označte jako R.

Úloha 2 Redoxní reakce v biochemii**25 bodů**

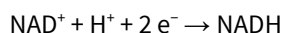
Reakce spojené s přenosem elektronu hrají zásadní roli i v živých organismech. V letošním ročníku nás budou zajímat ty redoxní reakce, kterých se účastní proteiny a jejich kofaktory. Nejprve si však připomeneme Nernstovu rovnici a podíváme se na určitá specifika, která se pojí s jejím použitím v biochemii. Potřebný výklad a vztahy lze najít ve studijním textu k letošnímu ročníku, z nějž převezmeme také značení používaných veličin. Symbolem E° tedy budeme značit standardní redukční potenciál vztažený k *termodynamickému* standardnímu stavu ($\text{pH} = 0$) a $E^{\circ'}$ potenciál vztažený k *biologickému* standardnímu stavu ($\text{pH} = 7$).

1) Vypočítejte rovnovážnou konstantu (při 25 °C) pro reakci $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$, je-li $E_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,771 \text{ V}$ a $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+}^{\circ} = 0,167 \text{ V}$.

I takto jednoduché reakce mezi ionty kovů mají v živých organismech své místo. Častěji se však setkáme s reakcemi, kterých se účastní ionty H^+ . Příkladem takové reakce je redukce pyruvátu na laktát:



V dalších úlohách (viz např. Úlohu 3) se mnohokrát setkáme s důležitým koenzymem NAD^+ a jeho redukovanou formou (NADH). Rovnice příslušné poloreakce je:

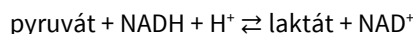


Pro uvedené redoxní páry bychom v literatuře našli následující hodnoty standardních redukčních potenciálů, vztažené k $\text{pH} = 7$ (při teplotě 25 °C):

| | $E^{\circ'}$ (V) |
|--|------------------|
| pyruvát + 2 H^+ + 2 $\text{e}^- \rightarrow$ laktát | -0,185 |
| $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow$ NADH | -0,320 |

2) Vypočítejte standardní redukční potenciály obou systémů vztažené k termodynamickému standardnímu stavu (při teplotě 25 °C).

Pokud srovnáme standardní redukční potenciály obou systémů, zjistíme, že rovnováha bude posunuta k produktům reakce:



Pokud bychom zapsali rovnovážnou konstantu pro tuto reakci vztahem

$$K = \frac{[\text{laktát}][\text{NAD}^+]}{[\text{pyruvát}][\text{NADH}][\text{H}^+]}$$
 (4)

pak i pro ionty H^+ musíme uvažovat termodynamický standardní stav, tj. stav odpovídající koncentraci 1 mol dm^{-3} . Pro výpočet rovnovážné konstanty tedy musíme uvažovat standardní redukční potenciály vztažené k *termodynamickému* standardnímu stavu.

3) Vypočítejte rovnovážnou konstantu (při 25 °C) pro redukci pyruvátu koenzymem NADH definovanou vztahem (4).

Reakce pyruvátu s NADH je základem mléčného kvašení, kromě toho probíhá např. v intenzivně pracujících svalech při nedostatku kyslíku. Rovnovážnou konstantu této reakce můžeme použít pro hodnocení klinického stavu pacienta se zvýšenou koncentrací laktátu v krvi. Normální krevní koncentrace laktátu je v intervalu $0,5\text{--}2 \text{ mmol l}^{-1}$, stav se

zvýšenou hodnotou *hyperlaktátemie*. Pro klinické hodnocení je však užitečné také stanovení poměru koncentrací [laktát]/[pyruvát]. Z rovnice (4) vidíme, že tento poměr lze ovlivnit hodnotou pH a koncentracemi NAD^+ a NADH.

4) Vypočítejte hodnotu poměru koncentrací [laktát]/[pyruvát] za různých podmínek (a–c). Pro rovnovážnou konstantu definovanou vztahem (4) uvažujte hodnotu¹ $K = 2,51 \cdot 10^{10}$.

- a) pH = 7,4; $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+] = 0,01$ (normální fyziologické hodnoty)
- b) pH = 7,4; $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+] = 0,1$ (zvýšení hodnoty poměru $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+]$)
- c) pH = 7,2; $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+] = 0,01$ (snížení pH)

Pomocí poměru koncentrací [laktát]/[pyruvát] můžeme odhadnout závažnost stavu pacienta. Pokud je tento poměr zvýšený déle než 24 hodin, obvykle hrozí postupné selhání důležitých orgánů. Tento stav je typický pro pacienty se septickým šokem. Naopak u pacientů s jaterním selháním je sice krevní koncentrace laktátu zvýšena, ale poměr koncentrací [laktát/pyruvát] zůstává v normě a prognóza bývá příznivější. Rozdíly v hodnotách tohoto poměru při různých fyziologických stavech můžeme vysvětlit pomocí výsledků úkolu č. 4.

5) Označte správné výrazy, které je potřeba doplnit do následujícího textu:

Při nedostatku kyslíku (např. při tkáňové hypoxii) dochází ke _____ (zvýšení / snížení) poměru koncentrací $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+]$ uvnitř buněk, které se projeví _____ (zvýšením / snížením) poměru koncentrace [laktát/pyruvát] (uvnitř v buněk i v krevní plasmě). Při metabolické acidóze (tj. snížení pH uvnitř buněk) dochází ke _____ (zvýšení / snížení) poměru [laktát/pyruvát] (uvnitř buněk i v krevní plasmě). Např. při intenzivním cvičení dochází ke _____ (zvýšení / snížení) plasmatické koncentrace laktátu, ale poměr [laktát/pyruvát] zůstává obvykle v normě, protože současně dochází ke _____ (zvýšení / snížení) krevní koncentrace pyruvátu.

¹ Reálná hodnota K není stejná jako výsledek úkolu č. 3, protože v úloze č. 3 jsme zanedbali aktivní koeficienty jednotlivých částic.

Úloha 3 Beketovova řada kofaktorů**25 bodů**

Redoxní reakce v živých organismech obvykle probíhají za účasti specializovaných molekul, které označujeme jako redoxní **kofaktory**. Jako kofaktor se obecně označuje molekula (popř. ion), která je nezbytná k průběhu enzymově katalyzované reakce, ačkoli sama z této reakce vychází nezměněna. Redoxní kofaktory jsou poměrně univerzální skupinou molekul napříč organismy – díky pestrosti jednotlivých enzymů však mohou zprostředkovávat přenos elektronů mezi nejrůznějšími substráty.

Standardní redukční potenciály pro některé běžné redoxní systémy uvádí následující tabulka (hodnoty jsou vztažené k biologickému standardnímu stavu, značíme je proto $E^{o'}$, viz studijní a text a Úlohu č. 2):

| poloreakce | $E^{o'}$ (V) |
|--|--------------|
| $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{NADH}$ | -0,320 |
| $\text{ubichinon} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{ubichinol}$ | +0,045 |
| $\text{lipoová kyselina} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{dihydrolipoová kyselina}$ | -0,290 |
| $\text{cytochrom c (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{cytochrom c (Fe}^{2+})$ | +0,024 |
| $\text{ferredoxin (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \rightarrow \text{ferredoxin (Fe}^{2+})$ | -0,432 |

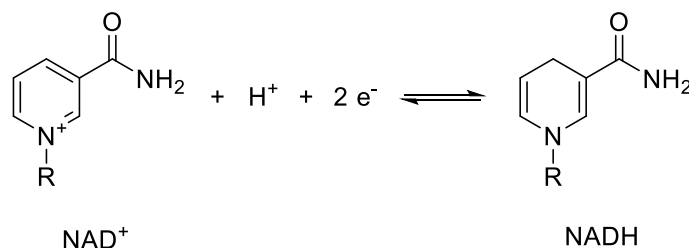
1) Seřadte následující molekuly od nejslabšího redukčního činidla po nejsilnější: NADH, ubichinol, dihydrolipoová kyselina, cytochrom c (Fe^{2+}), ferredoxin (Fe^{2+}).

V tabulce jsou uvedeny standardní redukční potenciály dvou kofaktorů obsahujících ionty železa. Živé organismy železo váží a využívají právě ve formě nejrůznějších kofaktorů, protože volné reaktivní ionty železa by pro prostředí buňky představovaly významné riziko. Volné železnaté kationty mohou například reagovat s peroxidem vodíku (vedlejším produktem metabolismu), a iniciovat tak vznik nebezpečných reaktivních forem kyslíku:



2) Uveďte název reakce železnatého kationtu s peroxidem vodíku a příklad jejího technologického využití.

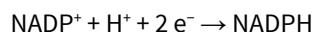
S jedním z nejvýznamnějších redoxních kofaktorů jsme se seznámili už v předchozí úloze. Jeho oxidovanou formu obvykle označujeme zkratkou NAD^+ (redukovanou pak NADH), skrývající poněkud zdlouhavý název *nikotinamidadenindinukleotid*. Podstatu redoxní reakce vystihuje schéma:



Fragment označený písmenem R obsahuje několik hydroxylových skupin vázaných na atom fosforu, které jsou za fyziologického pH (téměř) zcela deprotonované. Zkratky NAD^+ a NADH tak mohou být zavádějící, protože např. celkový náboj struktury NAD^+ není roven +1.

3) Nakreslete strukturní vzorec fragmentu R v uvedeném schématu a určete celkový náboj NAD^+ a NADH .

Strukturně velmi podobným kofaktorem je NADP^+ (*nikotinamidindinukletodifosfát*, redukovaná forma se označuje zkratkou NADPH). Poloreakce je velmi podobná jako v případě NAD^+ :

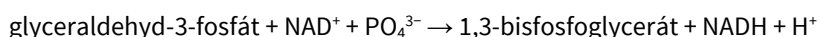


4) Nakreslete strukturní vzorec fragmentu R v případě, že se jedná o NADP^+ .

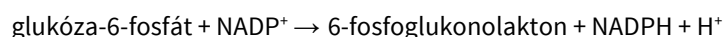
Kofaktory NAD^+ a NADP^+ jsou příklady tzv. **koenzymů**, které se na enzym váží slabě, a to pouze po dobu reakce. Nejsou tedy pevnou součástí enzymu, ale často se jedná o pohyblivé molekuly, které se mohou zapojit do mnoha různých reakcí.

Ačkoli jsou si kofaktory NAD^+ a NADP^+ strukturně velmi podobné, enzymy jsou obvykle schopny efektivně využívat pouze jeden z nich. Například v úloze č. 2 jsme setkali s redukcí pyruvátu na laktát pomocí NADH . Struktura vazebného místa pro NADH je v příslušném enzymu (laktátdehydrogenáze) přizpůsobena tak, aby se do něj vázal pouze NADH a nikoli NADPH . Za takto pozoruhodnou specifitu enzymu zodpovídá souhra interakcí koenzymu s aminokyselinami v okolí vazebného místa.

Například enzym glyceraldehyd-3-fosfátdehydrogenáza katalyzuje oxidaci glyceraldehyd-3-fosfátu s využitím NAD^+ :



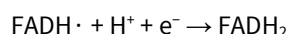
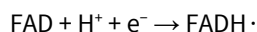
Naopak do vazebného místa enzymu glukóza-6-fosfátdehydrogenázy se účinně váže pouze NADP^+ a reakce probíhá podle schématu:



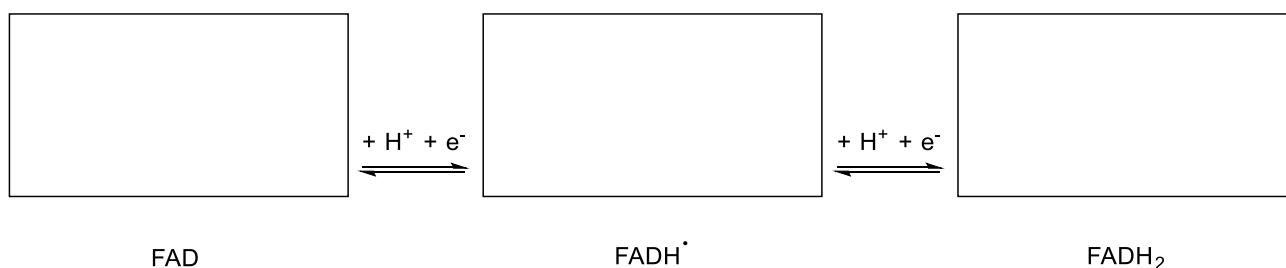
Jedním z hlavních rozdílů ve vazebných místech v obou enzymech je přítomnost kyselého (např. aspartátového), resp. zásaditého (např. argininového) aminokyselinového zbytku.

5) Který z obou enzymů má ve vazebném místě pro koenzym aspartátový zbytek a který z nich argininový? Svou odpověď zdůvodněte.

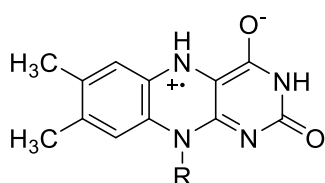
Mezi další významné redoxní kofaktory patří flavinové nukleotidy. Základem jejich struktury je tzv. isoalloxazinový kruh, který umožňuje přenos nejen elektronového páru, ale také jednotlivých elektronů. Nejčastěji se jedná o flavinadenin nukleotid, jehož plně oxidovanou formu označujeme zkratkou FAD . Jednoelektronovou redukcí vzniká částečně redukovaná forma ($\text{FADH}\cdot$), další jednoelektronovou redukcí pak plně redukovaná forma (FADH_2):



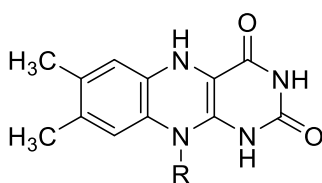
Postupnou redukcí FAD můžeme znázornit následujícím schématem:



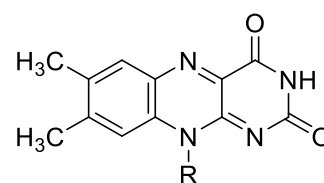
6) Do schématu doplňte strukturní vzorce jednotlivých forem z nabídky (A-C).



A



B

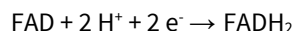


C

Flavinové nukleotidy jsou příkladem druhé skupiny kofaktorů – tzv. **prostetických skupin**. Tyto kofaktory jsou na rozdíl od koenzymů pevně vázány k enzymům (kovalentně či nekovalentně). Tvoří tedy s nimi jeden komplex i mimo dobu reakce. Zatímco vazebná místa pro koenzymy bývají v různých enzymech podobná, v případě prostetických

skupin jsou vazebná místa strukturně mnohem variabilnější. Standardní redukční potenciály koenzymů se tedy v různých enzimech příliš nemění, naopak potenciály prostetických skupin se mohou měnit zásadně.

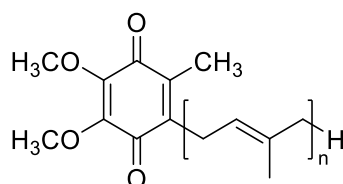
Například standardní redukční potenciál pro poloreakci



má hodnotu $E^{\theta'}$ = -219 mV, pokud reakce probíhá volně v roztoku. Navázáním FAD na enzym hodnota může klesnout až na $E^{\theta'}$ = -400 mV, popř. vzrůst až na $E^{\theta'}$ = 60 mV.

7) Vypočítejte rovnovážný poměr koncentrací $[\text{FADH}_2]/[\text{FAD}]$ (při 25 °C) v případě, že standardní redukční potenciál má hodnotu a) -219 mV (volný kofaktor), b) 30 mV (kofaktor pevně vázaný na enzym).

Závěrem se zmíníme ještě o jednom děliči elektronového páru – molekule ubichinonu. Dlouhý uhlovodíkový řetězec jí propůjčuje nepolární charakter, díky němuž je tato molekula volně pohyblivou součástí mitochondriální membrány.



8) Jaká je obvyklá délka izoprenového řetězce (n) v ubichinonu přítomném v mitochondriální membráně lidských buněk?

Podobně jako flavinové nukleotidy je i ubichinon schopný dvou postupných jednoelektronových reakcí – v prvním stupni vzniká ubisemichinon, v druhém stupni ubichinol.

9) Nakreslete strukturní vzorce ubisemichinonu a ubichinolu.