

## Problém 1

### Základy stereochemie

#### Úloha 1

a) (2 pb)

(*R*)-2-brómbután je opticky aktivný a jeho špecifická rotácia má hodnotu  $-23,1^\circ$ . Aká bude špecifická rotácia pre opačný enantiomér? (pomôžte si definíciou pre enantioméry)  **$+23,1^\circ$**

b)

Vypočítajte enantiomérny nadbytok (% ee) pre zmes 2-brómbutánu ak viete, že špecifická otáčavosť tejto zmesi je  $+9,25^\circ$ .

$$\% ee = \frac{\alpha_{\text{vzorky}}}{\alpha_{\text{čistého enantioméru}}} * 100\% = \frac{9,25^\circ}{23,1^\circ} * 100\% = 40\% \text{ (2 pb)}$$

c)

Určte enantiomérny pomer v zmesi 2-butanolu, ak viete že špecifická rotácia pre (*R*)-2-butanol je  $-35,3^\circ$  a pre zmes bola nameraná hodnota  $-15,89^\circ$ .

$$\% ee (R) = \frac{\alpha_{\text{vzorky}}}{\alpha_{\text{čistého enantioméru}}} * 100\% = \frac{-15,89^\circ}{-35,3^\circ} * 100\% = 45\% \text{ (2 pb)}$$

$$\% ee = 45\% \rightarrow 100\% - 45\% = 55\% \text{ racemát (2 pb)}$$

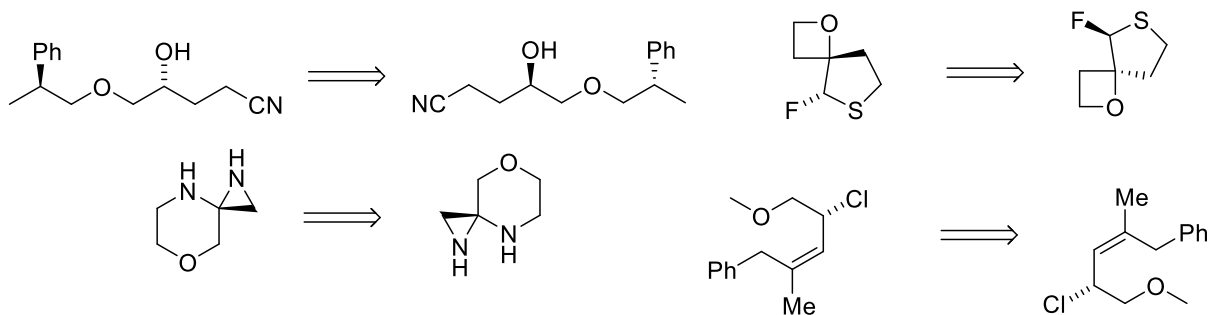
$$55\% \rightarrow \text{zmes } R \text{ a } S \text{ 1:1} \rightarrow 27,5 : 27,5 \text{ (2 pb)}$$

$$\text{Pomer } R:S \text{ 45 + 27,5 : 27,5} \rightarrow 72,5 : 27,5 \text{ (2 pb)}$$

#### Úloha 2

(13 pb)

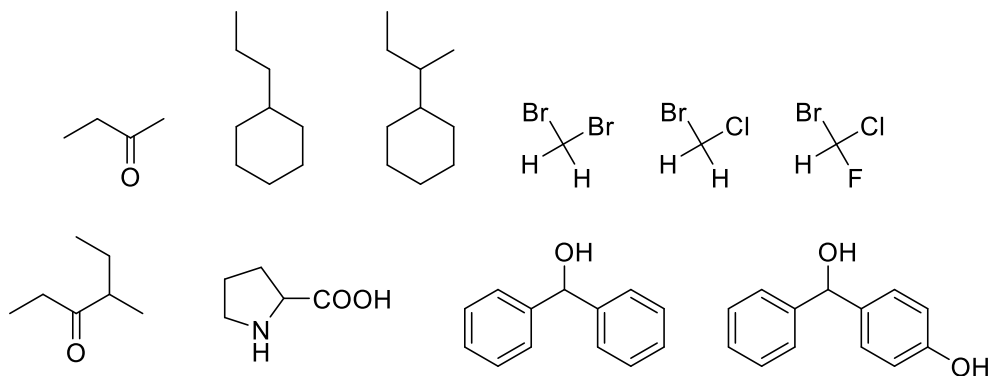
Doplňte chýbajúce väzby a substituenty do prekreslených štruktúr, tak aby ste získali rovnaký stereoizomér. (3 x 3 + 4 pb)



### Úloha 3

(15 pb)

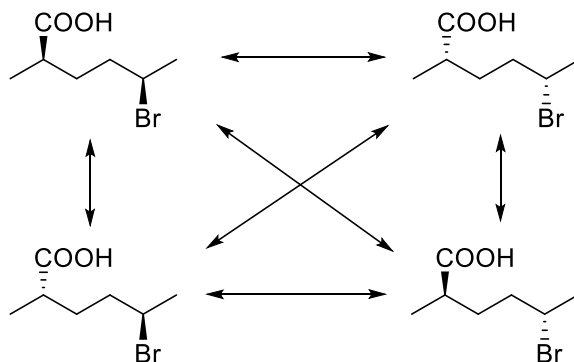
Z uvedených zlúčenín vyberte tie, ktoré majú stereogénny uhlík. Pre tieto nakreslite oba možné enantioméry (R a S) s vyznačením stereochemie (prerušovaný a hrubý klin) a priradením stereodeskriptoru. (5 + 5 x 2)



### Úloha 4

(6 pb)

Určte vzťahy medzi jednotlivými stereoizomérmi. Ktoré z nich su enantioméry a ktoré diastereoméry? (6 x1 pb)

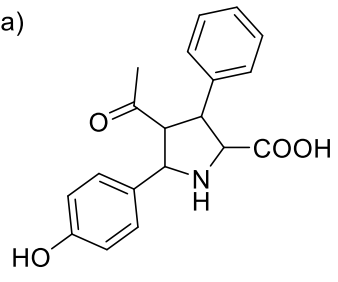


### Úloha 5

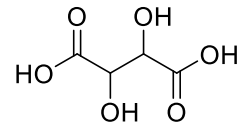
(4 pb)

Koľko stereogénnych uhlíkov obsahujú nasledujúce štruktúry? Vzhľadom na ich počet, koľko rôznych stereoizomérov resp. ich kombinácie môže teoreticky existovať?

a)



b)

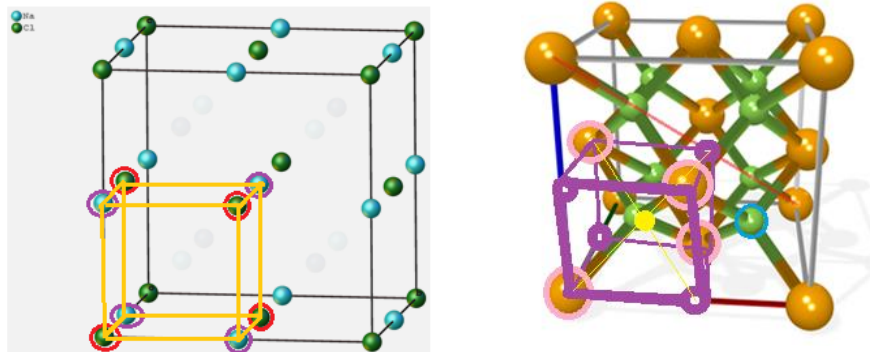


## Problém 2

### Superbunky a intersticiálne miesta

#### Úloha 1 (4b)

Na základné bunky NaCl a CaF<sub>2</sub> sa je možné formálne pozerať ako na superbunky obsahujúce osem (2×2×2) menších buniek.



Z obrázkov možno vidieť, že v štruktúre NaCl (obr. vľavo) katióny Na<sup>+</sup> obsadzujú polohy *b*, zatiaľ čo anióny Cl<sup>-</sup> zaberajú polohy *a*. V stredoch malých buniek sa nenachádzajú žiadne atómy, polohy *c* a *d* teda ostávajú nezaplnené (porov. Obr. 4 v zadaní).

Na	Cl	-	-
b	a	c	d

Vo fluoride vápenatom (obr. vpravo) reprezentujú katióny Ca<sup>2+</sup> polohy *a*, polohy *b* obsadené nie sú a polohy *c*, *d* zaberajú fluoridové anióny F<sup>-</sup>.

Ca	-	F	F
a	b	c	d

#### Úloha 2 (4b)

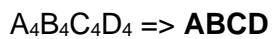
Na určenie stechiometrického vzorca danej zlúčeniny je potrebné najprv spočítať, koľko jednotlivých druhov atómov obsahuje superbunka. Polohy *c*, *d* sa nachádzajú v stredoch daných ôsmich buniek, preto počet atómov prvku C v superbunke je 4 a počet atómov prvku D v superbunke je tiež 4. Osem polôh *a* sa nachádza v rohoch superbunky, preto z objemu každého atómu prvku A nachádzajúceho sa v rohu bunky patrí dovnútra len  $\frac{1}{8}$ . Ďalších šesť atómov A sa nachádza v strede stien superbunky, teda z každého z nich patrí dovnútra len  $\frac{1}{2}$ .

Počet atómov prvku A v superbunke je:  $\left(\frac{1}{8} \cdot 8\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 6\right) = 1 + 3 = 4$

Podobne sa postupuje v prípade zisťovania počtu atómov B v superbunke – jeden atóm prvku B je v strede bunky prítomný celým svojím objemom, zatiaľ čo dvanásť polôh *b* sa nachádza v stredoch hrán superbunky, teda len  $\frac{1}{4}$  ich objemov je vo vnútri.

$$\text{Počet atómov B v superbunke: } 1 + \left(\frac{1}{4} \cdot 12\right) = 1 + 3 = 4$$

Stechiometrický vzorec udáva pomer atómov v molekule, nie ich skutočný počet, preto:

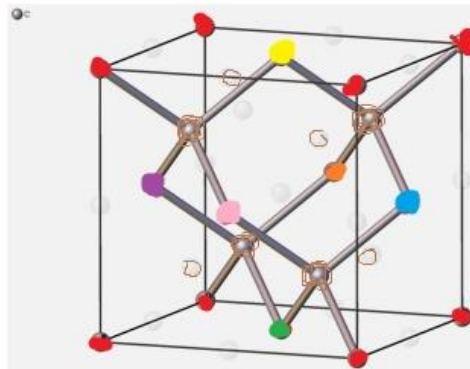


### Úloha 3 (4b)

Oktaedrické pozície majú koordinačné číslo (počet najbližších susedných atómov/iónov) 6 a sú reprezentované pozíciami typu *b* (resp. *a*). Tetraedrické pozície majú koordinačné číslo 4 a sú reprezentované pozíciami typu *c* resp. *d*.

a) V základnej bunke NaCl sú všetky oktaedrické pozície zaplnené kationmi  $\text{Na}^+$  ( $1 + (12 \cdot \frac{1}{4}) = 1 + 3 = 4$  oktaedrické miesta), zatiaľ čo všetky tetraedrické pozície sú vakantné (polohy *c*, *d*  $\Rightarrow 4 + 4 = 8$ )

b) V základnej bunke diamantu sú 4 tetraedrické dutiny typu *c* zaplnené atómami uhlíka, a zvyšné štyri tetraedrické miesta typu *d* sú vakantné. Všetky 4 oktaedrické miesta typu *b* sú tiež neobsadené.



c) V základnej bunke  $\text{CaF}_2$  sú oktaedrické miesta typu *b* prázdne (4), všetkých 8 tetraedrických pozícií je obsadených fluoridovými aniónmi.

### Úloha 4 (4b)

a) Koordinačné číslo atómu, nachádzajúceho sa v tetraedrickej dutine kubickej plošne centrovanej základnej bunky je 4.

b) Koordinačné číslo atómu, nachádzajúceho sa v oktaedrickej dutine kubickej plošne centrovanej základnej bunky je 6.

c) Koordinačné číslo atómu, nachádzajúceho sa v tetraedrickej dutine kubickej plošne centrovanej základnej bunky so zaplnenými všetkými oktaedrickými dutinami je 8.

d) Koordinačné číslo atómu, nachádzajúceho sa v mriežkovom bode kubickej plošne centrovanej základnej bunky (teda s nezaplnenými ako tetraedrickými, tak aj oktaedrickými dutinami) je 12.

### Úloha 5 (4b)

**Zn<sup>2+</sup>, k.č. 4:  $r_k/r_a = 60 \text{ pm} / 184 \text{ pm} = 0,326$  --> najväčšie možné koordinačné číslo: 4**

Zn<sup>2+</sup>, k.č. 6:  $r_k/r_a = 74 \text{ pm} / 184 \text{ pm} = 0,402$  --> najväčšie možné koordinačné číslo: 4

Zn<sup>2+</sup>, k.č. 8:  $r_k/r_a = 90 \text{ pm} / 184 \text{ pm} = 0,489$  --> najväčšie možné koordinačné číslo: 6

Anióny S<sup>2-</sup> sa nachádzajú v polohách *a*, ktoré sú v rohoch superbunkky a v stredoch stien (t.j. v mriežkových bodoch kubickej plošne centrovanej bunky).

Katióny Zn<sup>2+</sup> s koordinačným číslom 4 obsadzujú buď iba *c*, alebo iba *d* polohy (tetraedrické dutiny).

## Problém 3

### Enzymy

#### Úloha 1 (3b)

Enzým funguje ako katalyzátor, ktorý viaže substrát do svojho aktívneho miesta, premieňa ho na produkt a ten uvoľňuje. Týmto reakciu urýchľuje. Maximálna možná rýchlosť je však obmedzená tým, že pri vyšších koncentráciách substrátu je v každý moment viac a viac aktívnych miest obsadených substrátom. Nadbytočné substráty preto nemôžu reagovať a musia čakať kým sa nejaké aktívne miesta uvoľnia. Hovoríme, že vtedy je enzým nasýtený (saturovaný) substrátom.

#### Úloha 2 (3b)

b, e - Je to preto, že tieto molekuly sú štruktúrne podobné substrátu alebo produktu. Vedia sa preto viazať do aktívneho miesta enzýmu a tým brániť väzbe substrátu. Tým reakciu spomaľujú.

#### Úloha 3 (3b)

b, c - Pretože sa jedná o kompetitívny inhibítor (pozri úlohu 2), ten nemení maximálnu rýchlosť, ale zvyšuje  $K_m$ . Inými slovami pri vyššej koncentrácii substrátu, reakcia môže bežať rovnakou maximálnou rýchlosťou, substrát však musí kompetitívny inhibítor 'prekonať' v súťaži o aktívne miesta na enzýmoch.

#### Úloha 4 (3b)

b, d -  $K_m$ , sa dá odčítať z grafu na osi x. Pre afinity platí, že čím vyššia je  $K_m$  tým nižšia je afinita. Enzymy netopiera a drozofily majú v tomto prípade  $K_m = 0.5 \mu\text{M}$  a enzýmy potkana  $1 \mu\text{M}$ .

#### Úloha 5 (3b)

Bežne sú to Serín, Treonín, Tyrozín, v baktériách to môže byť ešte aj Histidín.

#### Úloha 6 (3b)

Fosforylácia do bočného reťazca vnáša záporný náboj, čo môže mať dôsledok na zmenu konformácie proteínu alebo ovplyvňovať jeho interakciu s nejakým partnerom.

### Úloha 7 (3b)

Je to fosforylácia aminokyseliny v polohe 184 (bude to asi Serín, Treonín alebo Tyrozín, to zo zadania nevieme zistiť). Zámena za alanín vytvorí miesto ktoré sa nedá fosforylovať. Zámena za kyselinu glutámovú vytvorí v mieste záporne nabitú skupinu, ktorá sa správa ako keby to miesto bolo stále fosforylované. V c, e, g, h je v polohe 184 náboj, v ostatných niekedy je a niekedy nie je. Z toho vyplýva, že enzým je aktívny vtedy keď je v 184 náboj (buď fosforylované v normálnom enzýme, alebo glu v mutantnom).

### Úloha 8 (2b)

Áno je to v súlade.

### Úloha 9 (2b)

Fosfatáza mutanty s kys. glutamovou neovplyvnia. (Ovplyvnili by iba pôvodný enzým).



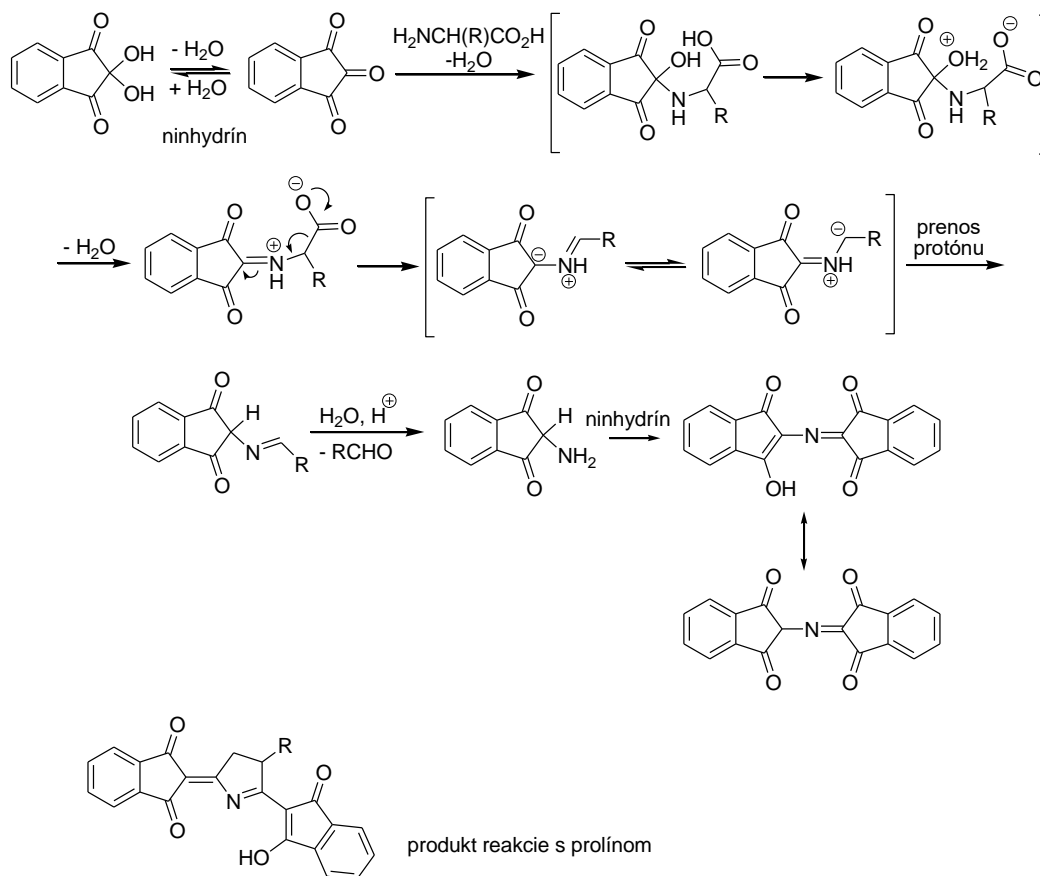
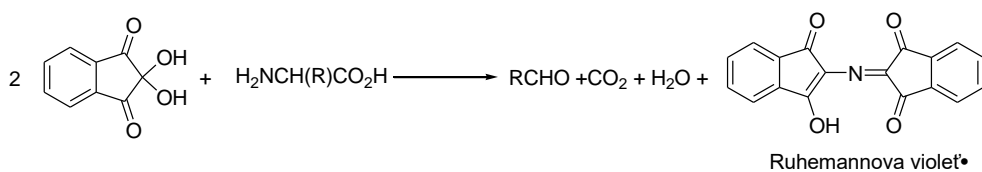
## Problém 4

### Chemické metódy v daktyloskopii

#### Úloha 1 (7b)

Zviditeľňujú sa aminokyseliny v odtlačku

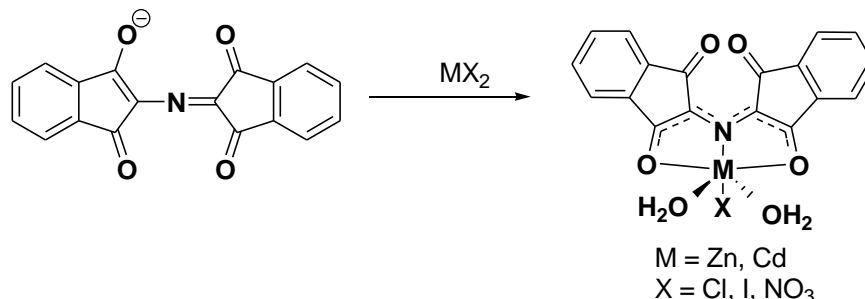
a) Nakreslite reakčnú schému ninhydrínovej reakcie. Akým mechanizmom táto reakcia prebieha?



b) Akej farby je produkt tejto reakcie? Ako sa tento produkt volá (triviálnym názvom)?

Produkt je fialový (okrem reakcie s prolínom a hydroxyprolínom), Ruhemannova fialová (violet\*)

- c) Produkt ninhydrínovej reakcie je tmavej farby, takže odtlačky sú zle viditeľné na tmavých povrchoch. Po komplexácii so soľami kovov (napríklad chlorid zinočnatý) vznikne koordinačná zlúčenina, ktorá silno fluoreskuje pod argónovým laserom. Nakreslite štruktúru tohto komplexu.



- d) V ktorej oblasti chémie, okrem daktyloskopickej chémie, sa ninhydrínová reakcia využíva a na čo?

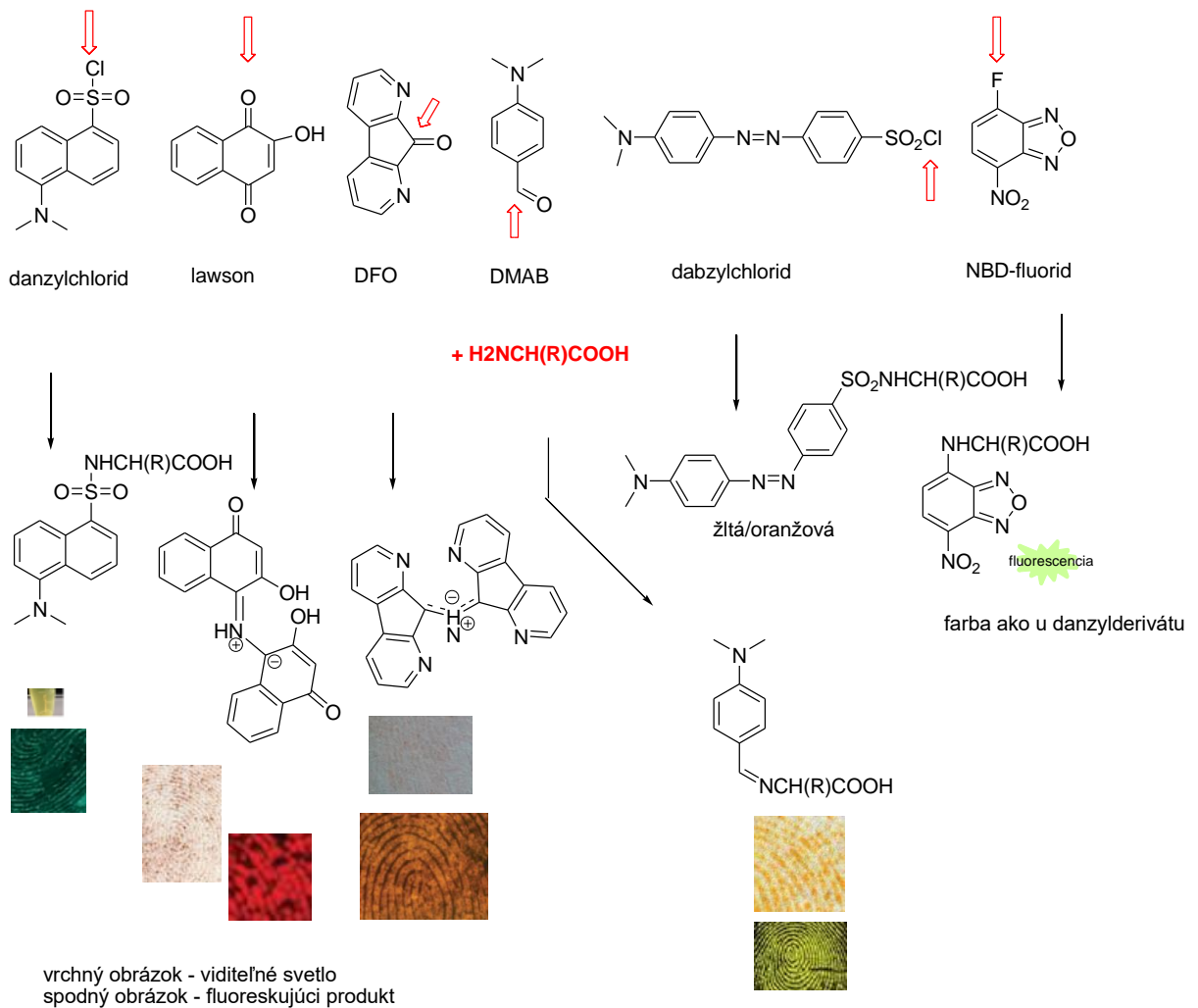
V biochémii a analytickej chémii na kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie aminokyselín (aminokyselinového zloženia bielkovín). Kvalitatívnym dôkazom je modrofialové až hnedé sfarbenie roztoku po reakcii, prolín a hydroxyprolín poskytujú žlté sfarbenie. Kvantitatívne sa aminokyseliny stanovujú chromatografickými metódami (napr. v automatických analyzátoroch aminokyselín).

## Úloha 2 (9b)

### Zviditeľňujú sa aminokyseliny v odtlačku

Ďalšími zviditeľňovacími činidlami latentných odtlačkov prstov sú: danzylchlorid, lawson, DFO, DMAB, NBD-fluorid, dabzylchlorid, ktoré reakciou s aminokyselinami poskytujú fluoreskujúce produkty.

- Nakreslite štruktúry uvedených činidiel a vyznačte v molekulách miesto reakcie s aminokyselinami.
- Aspoň pre jedno činidlo napíšte reakciu vzniku fluoreskujúceho produktu. Uveďte aj jeho farbu.



zobrážky droj: Chem. Commun. 2008,3513-3515; <https://www.ncjrs.gov/pdffiles1/nij/225327.pdf>;  
 □Anal. Methods, 2013,5, 3207-3215;Dyes Pigments 184 (2021) 108841;

### Úloha 3 (3b)

#### Zviditeľňujú sa chloridové anióny v odtlačku

- Vysvetlite chemické deje za zviditeľnením odtlačku. Deje zapíšte chemickými rovnicami.
- Akej farby bude zviditeľnený odtlačok?

Prvá reakcia je vznik zrazeniny chloridu strieborného



Pôsobením UV svetla dochádza k disproportionácii chloridu strieborného za vzniku striebra a plynného chlóru. Odtlačok bude mať tmavosivú až čiernu farbu.

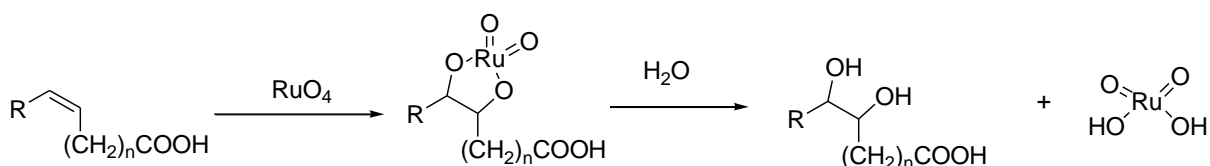


## Úloha 4 (6b)

### Zviditeľňujú sa nenasýtené mastné kyseliny v odtlačku

- a) V minulosti sa používal na zviditeľňovanie latentných odtlačkov oxid osmičelý a oxid ruteničelý (RTX) . Aký bol princíp zviditeľňovania týmito činidlami? Zapište tieto deje chemickými rovnicami. Uveďte farby zviditeľnených odtlačkov. Aké boli nevýhody používania týchto činidiel?

Oxidácia dvojitej väzby nenasýtených mastných kyselín na dioly. Farba odtlačkov je čierna. Tieto činidlá sa už neodporúča používať, lebo sú prudko reaktívne (RTX) a vysoko toxické.



- b) Latentné odtlačky sa môžu vystaviť aj parám jódu. Chemický dej zapíšte chemickou reakciou. Je táto metóda vyhovujúca na zviditeľňovanie latentných odtlačkov? Aké sú jej výhody a nevýhody?

Adícia molekuly jódu na dvojitú väzbu nenasýtených mastných kyselín. Táto metóda je vhodná na rýchle zviditeľnenie odtlačku na mieste činu (najmä na poréznych povrchoch ako sú papier, tlačivá a pod.). Jej nevýhodou je, že sa jedná o vratnú reakciu a zviditeľnené odtlačky rýchlo miznú (je potrebné ich rýchlo nafotiť). Výhodou použitia jódu na zviditeľnenie latentného odtlačku je v tom, že odtlačok sa nezničí ako pri iných zviditeľňovacích činidlách a môže sa použiť na ďalšie forenzné skúmanie (napr. analýzu DNA).

