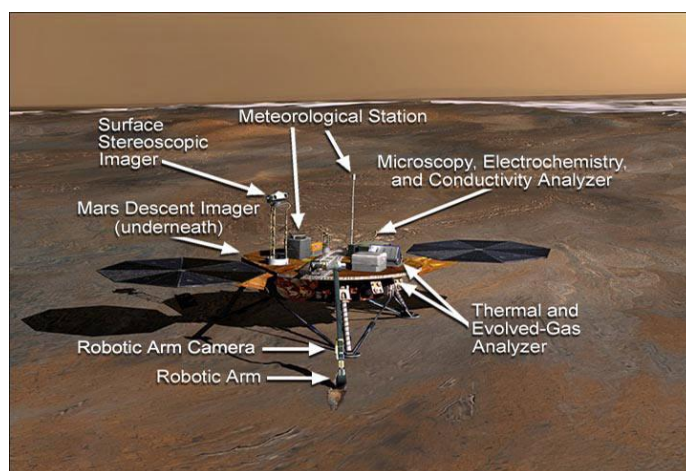


## Problém 1

### Misia na Mars

18. februára 2021 na Marse úspešne pristála sonda agentúry NASA. Jej cieľom je skúmať možnosti života na Marse, testovať zariadenie na výrobu kyslíka (viac úloha 3), zbierať a testovať vzorky tamojších hornín a pôdy. Predtým, ako dostaneme nové informácie z tejto misie, musíme pracovať ale s tým, čo máme z tej predchádzajúcej. V roku 2008 pristála na Marse sonda Phoenix, ktorej súčasťou bol aj analyzátor na mikroskopiu, elektrochémiu a meranie vodivosti (MECA). V úlohe 1 a 2 sa pozrieme na to, čo táto sonda našla vo vzorkách pôdy.



Obr. 1. Sonda Phoenix, ktorá pristála na Marse v roku 2008 [1].

### Úloha 1:

Keď v roku 2008 Phoenix rover na Marse robil chemickú analýzu pôdy a hornín, veľkým prekvapením bolo objavenie jedného aniónu, ktorý má nasledovné vlastnosti:

- Patrí medzi najsilnejšie anorganické oxidovadlá
- Jeho amónna soľ sa používa ako tuhé raketové palivo
- Niektoré baktérie rodu *Moorella* žijú v extrémnych podmienkach bez prístupu kyslíka. Okrem iných látok aj tento ión dokážu redukovať, a tak získavať energiu.

A. Napíšte o aký ión sa jedná.

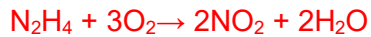


B. Lítina soľ objaveného aniónu sa používa v chemický generátoroch kyslíka. Takého generátory možno nájsť aj v lietadlách na núdzové použitie, alebo aj na vesmírnych staniciach.

Napíšte reakciu dekompozície tejto soli.  $\text{LiClO}_4 \rightarrow \text{LiCl} + 2\text{O}_2$

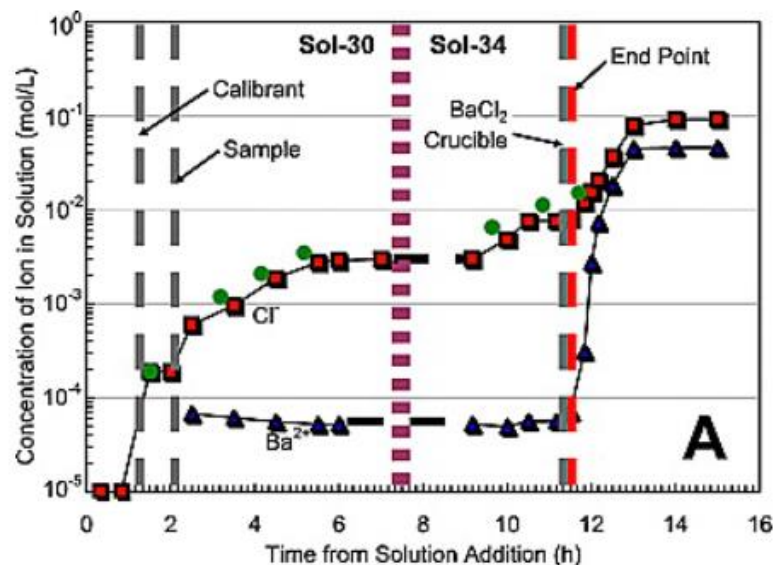
C. Dôvodom, prečo sa našlo také množstvo tejto látky na Marse by mohlo byť, že došlo ku kontaminácii raketovým palivom. Táto možnosť bola vylúčená, pretože bolo použité iné raketové palivo. Napíšte aké. Napíšte aj sumárnu reakciu tejto látky s kyslíkom.

Hydrazín  $N_2H_4$



## Úloha 2

Ďalšiu analýzu, ktorú Phoenix Rover robil, bolo stanovenie množstva síranov v pôde a to nasledovným spôsobom. Do meracej nádoby sa vložil 1 g vzorky, ktorá sa zriedila 25 ml deionizovanej vody. Vzorka sa následne titrovala roztokom chloridu bárnateho. Bod ekvivalencie tejto titrácie sa určil meraním elektrického potenciálu  $Ba^{2+}$  iónov na iónovo selektívnej elektróde (ISE). Pred bodom ekvivalencie je tento potenciál konštantný a za týmto bodom meraný elektrický potenciál rastie. Koncentrácia  $Ba^{2+}$  iónov v tomto bode je asi  $70 \mu M$ . V tomto bode sa stanovila aj koncentrácia chloridových iónov, taktiež pomocou merania potenciálu na chloridovej ISE. Koncentrácia chloridových iónov v tomto bode je  $9,6 \text{ mM}$  ((Obr. 2).



Obr. 2 Časový záznam z titrácie vzorky pôdy z Marsu a koncentrácia iónov vypočítaná z nameraného potenciálu ISE. Spolu boli zmiešané a analyzované 2 vzorky označené ako Sol-30 a Sol-34. Sumárne množstvo analyzovanej pôdy je 1g. Prerušovaná červená čiara označuje bod ekvivalencie [2].

A. Určite koncentráciu síranových aniónov vo vzorke, ktorá bola zmiešaná s 25 ml deionizovanej vody. Svoju odpoveď zdôvodnite.





BaSO<sub>4</sub> je zrazenina, preto sa signál z Ba<sup>2+</sup> nemení až po bod ekvivalencie (pozorujeme nenulový signál, pretože predsa len je prítomné aj nejaké veľmi malé množstvo Ba<sup>2+</sup>) a koncentrácia iónov zostáva konštantná. Celková koncentrácia bária je polovičná ako koncentrácia Cl<sup>-</sup> iónov. Preto v bode ekvivalencie koncentrácia SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iónov vo vzorke zodpovedá polovičnej koncentrácii Cl<sup>-</sup> iónov (malé množstvo Ba<sup>2+</sup>, ktoré by sme mali zobrať do úvahy je viac ako 100x menšie, a preto je v tejto úvahe zanedbateľné)

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[\text{Cl}^-]}{2} = \frac{9,6\text{mM}}{2} = 4,8\text{mM}$$

B. Vypočítajte hmotnosť síranových iónov prítomných vo vzorke pôdy.

$$\begin{aligned} m(\text{SO}_4^{2-}) &= c(\text{SO}_4^{2-})M(\text{SO}_4^{2-})V = 0,0048\text{mol dm}^{-3} \cdot 96,06\text{g mol}^{-1} \cdot 0,025\text{dm}^3 = 0,0115\text{g} \\ &= 11,5\text{mg} \end{aligned}$$

C. Vypočítajte hmotnostný zlomok síranov vo vzorke pôdy a výsledok uveďte v %.

$$w = \frac{m(\text{SO}_4^{2-})}{m_{\text{vzoraka}}} = \frac{0,0115\text{g}}{1\text{g}} = 0,0115 = 1,15\%$$

D. Uveďte príklady solí, ktorých prítomnosť vo vzorke pôdy by mohla výsledok podhodnotiť. Odpoveď zdôvodnite.

Výsledok by mohla podhodnotiť prítomnosť nerozpustných solí síranov. Napr. CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub> alebo aj samotný BaSO<sub>4</sub>.

### Úloha 3

Atmosféra Marsu pozostáva prevažne z CO<sub>2</sub> (až 96%). V rámci súčasnej misie Mars 2020 je testovaný systém MOXIE (Mars Oxygen In-Situ Resource Utilization Experiment) [3], ktorého úlohou je vyrábať kyslík elektroredukciou CO<sub>2</sub>. Nasledovné výpočty sa zaoberajú tým, koľko kyslíka je MOXIE systém schopný vyrobiť. Pri výpočtoch uvažujeme ideálny plyn. Priemerný tlak atmosféry Marsu je 610 Pa a teplota -58 °C. Na Zemi uvažujeme 101 325 Pa a 25 °C.

A. Napíšte celkovú reakciu, ktorou MOXIE vyrába kyslík.



B. Vypočítajte hmotnosť CO<sub>2</sub>, ktorý MOXIE systém zredukuje za hodinu ak na Marse dokáže spracovať asi 1900 dm<sup>3</sup> "vzduchu" za hodinu.

Objem CO<sub>2</sub>, ktorý systém zredukuje za hodinu je

$$V(\text{CO}_2) = V_{\text{vzduch}} \cdot 0,96 = 1900\text{dm}^3 \cdot 0,96 = 1824\text{dm}^3$$

zo stavovej rovnice ideálneho plynu potom vypočítame látkové množstvo CO<sub>2</sub>

$$n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{610\text{Pa} \cdot 1,824\text{m}^3}{8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 215\text{K}} = 0,63\text{mol}$$

potom hmotnosť  $\text{CO}_2$  je

$$m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2)M(\text{CO}_2) = 0,63\text{mol} \cdot 44\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 27,7\text{g}$$

C. Vypočítajte hmotnosť kyslíka, ktorý MOXIE systém vyprodukuje za hodinu.

$$n(\text{O}_2) = n \frac{(CO_2)}{2} = \frac{0,62\text{mol}}{2} = 0,32\text{mol}$$

$$m(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2) = 0,32\text{mol} \cdot 32\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} = 10,08\text{g}$$

D. Aký objem vzduchu by musel MOXIE systém spracovať, aby vyprodukoval rovnaké množstvo kyslíka na Zemi?

$$V(\text{CO}_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{0,63\text{mol} \cdot 8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 298\text{K}}{101325\text{Pa}} = 0,0154\text{m}^3 = 15,5\text{dm}^3$$

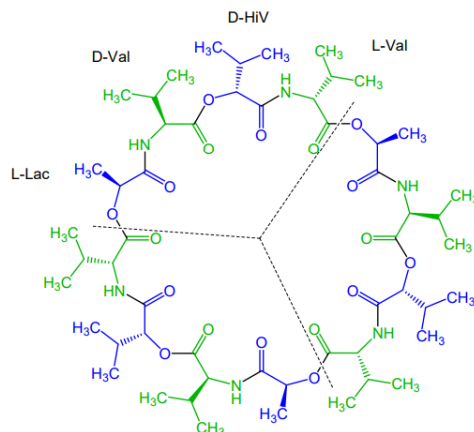
Keďže  $\text{CO}_2$  je v našej atmosfére zastúpený 0,04%, potom je objem vzduchu

$$V(\text{vzduch}) = \frac{15,5\text{dm}^3}{0,0004} = 73,4\text{dm}^3 = 38750\text{dm}^3$$

## Problém 2

### Cielená syntéza 2 – prírodné látky

#### Úloha 1



- a) Identifikujte aminokyseliny a hydroxykyseliny využité pri biosyntéze látky **A** spolu so stereochemiou (priradenie stereodeskriptorov R/S) príslušných kyselín.

([https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/chemouk/CHEMoUK\\_3.\\_rocnik\\_1.\\_kolo.pdf](https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/chemouk/CHEMoUK_3._rocnik_1._kolo.pdf))

Vyznačte väzby medzi vyznačenými fragmentami a napíšte o aký typ väzby sa jedná z pohľadu funkčných skupín. **(celkovo 10 bodov)**

**L-Lac** – kyselina L-mliečna, **(S)**-mliečna, kyselina **(S)**-2-hydroxypropánová **2 body**

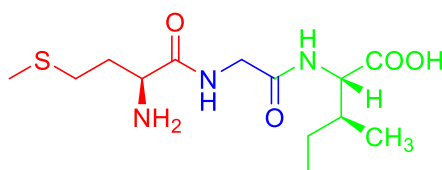
**D-Val** – D-valín, **(S)**-valín, **2 body**

**D-Hiv** – kyselina D-2-hydroxy-izovalérová, kyselina **(R)**-2-hydroxy-3-metylbutánová **2 body**

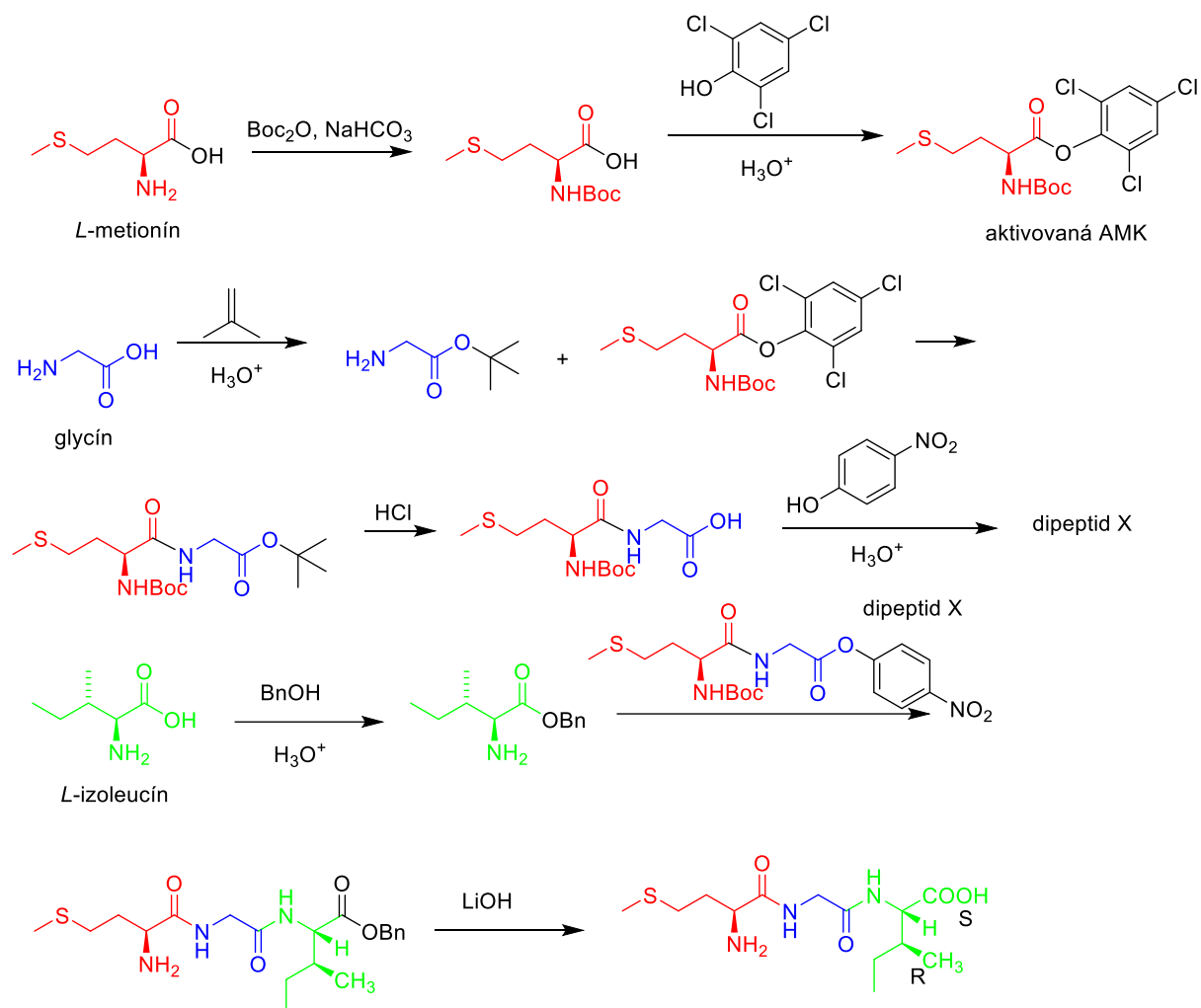
**L-Val** – L-valín, **(R)**-valín, **2 body**

Esterová väzba a amidová väzba **2 body**

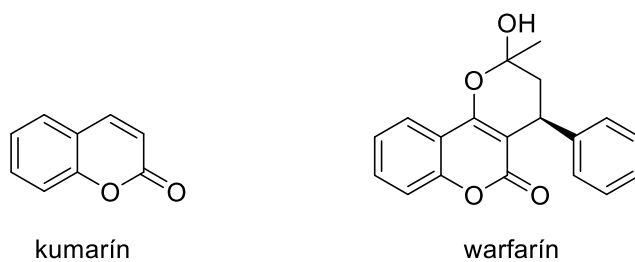
- b) Navrhните syntézu uvedeného tripeptidu z príslušných voľných aminokyselín s využitím di-tercbutyl dikarbonát (Boc anhydridu resp. (Boc)<sub>2</sub>O), izobuténu, 2,4,6-trichlórfenolu, 4-nitrofenolu a fenylmetanolu (BnOH) ako chrániacich skupín. Napíšte názvy voľných aminokyselín, z ktorých pozostáva príslušný tripeptid. **(celkovo 12 bodov – za každý krok 1 bod + 3 body za názov AMK)**



Bonusová otázka: Ako sa nazýva zlúčenina **A** (triviálny názov). **Valinomycín ( )**

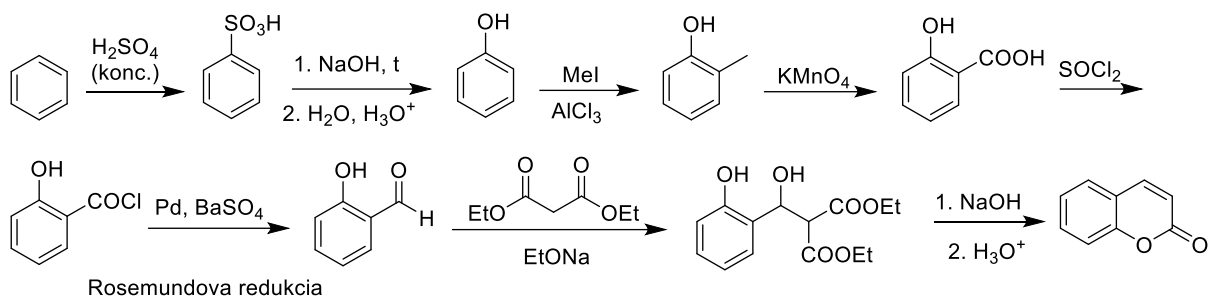


## Úloha 2

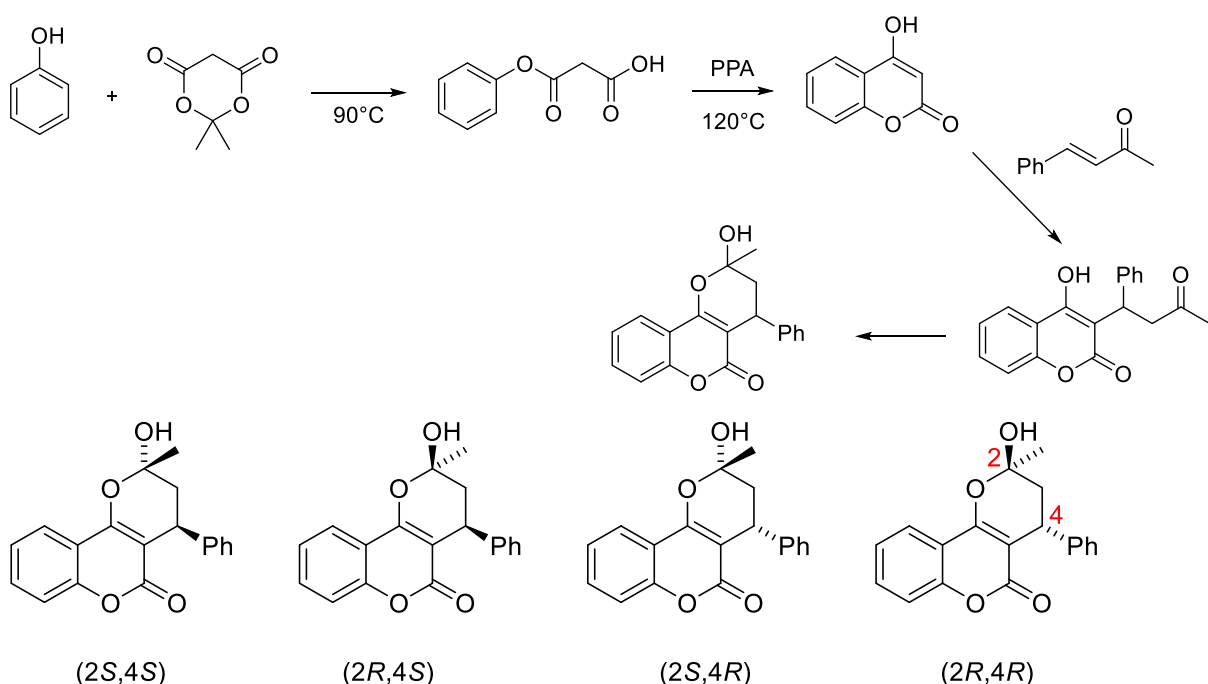


Obrázok 1 Kumarín a warfarín

- a) Navrhните totálnu syntézu kumarínu vychádzajúc z benzénu. Pri syntéze môžete použiť nasledujúce organické reaktanty: dietyl malonát, etanolát sodný,  $\text{CH}_3$  a anorganické činidlá  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (koncentrovaná),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (zriedená), polyfosforečnú kyselinu (PPA),  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  (tuhý),  $\text{NaOH}$  (roztok),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Pd/BaSO}_4$ . (**celkovo 8 bodov** – 1 bod za každé reakčné podmienky a správny produkt reakcie)

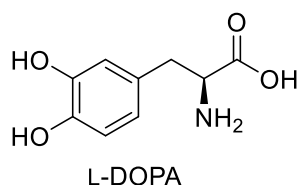


- b) V priloženej syntéze Warfarínu doplňte medziprodukty **A-C**. Napíšte všetky možné stereoizoméry warfarínu s priradením stereodeskriptorov R/S. (**celkovo 7 bodov za každý produkt 1 bod, jeden bod za konečný produkt so správnou konfiguráciou**)

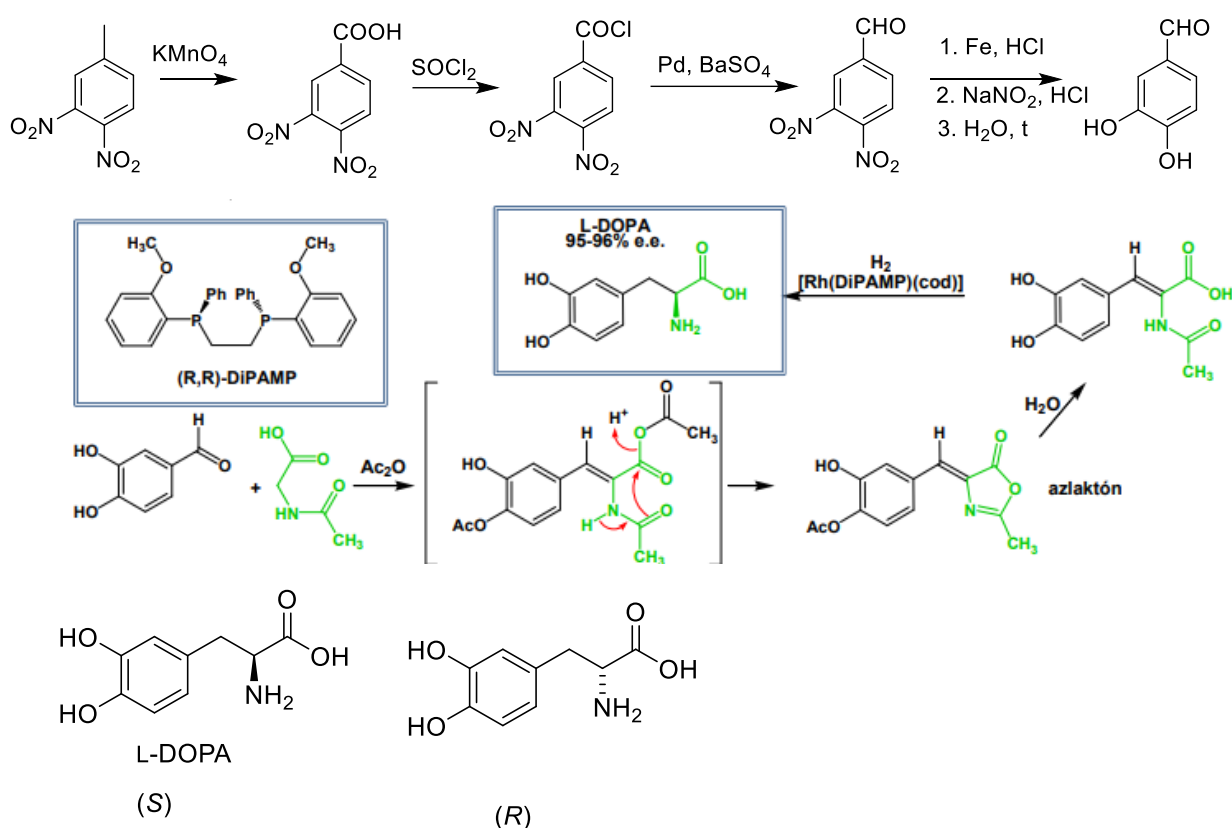


### Úloha 3

**Dopamín** patrí k nízkomolekulovým transmiterom a prirodzene sa vyskytuje v mozgu. Spájaný je s Parkinsonovou chorobou a ako hormón odmeňovania súvisí aj s návykovými látkami a vzniku závislosti. V spojitosti s Parkinsonovou chorobou sa používa na jej liečbu. Dopamín však neprestupuje hematoencefalickou bariérou (označovaná aj ako BBB – blood-brain barrier) a teda nemá požadovaný terapeutický účinok. Ako prekursor dopamínu bola navrhnutá zlúčenina L-DOPA (obrázok 4). Svojou štruktúrou sa podobá biogénnym aminokyselinám. Táto štruktúra je kľúčová pre jej transport cez BB bariéru. V mozgu dochádza k dekarboxylácii a uvoľňuje sa dopamín.



Navrhните syntézu zúčineniny L-DOPA vychádzajúc z 3,4-dinitrotoluén. Pri syntéze môžete použiť nasledujúce reaktanty:  $H_2/Pd$ , Chirálny katalyzátor, Fe,  $NaNO_2$ , HCl,  $KMnO_4$ ,  $SOCl_2$ ,  $Pd/BaSO_4$ , anhydrid kyseliny octovej, N-acetylglycín. Napíšte všetky možné stereoizoméry L-DOPA s priradením stereodeskriptorov R/S. ((**celkovo 11 bodov** – 1 bod za každé reakčné podmienky a správny produkt reakcie konečné produkty s priradenou správnou konfiguráciou 1 bod)



### SUMÁR:

1) Spolu bodov: 24 bodov

a) 10 bodov

b) 12 bodov

c) Bonusová otázka max 2 body (ak plný počet bodov tak sa body za bonusovú otázku nezapočítavajú)

2) Spolu bodov: 15 bodov

a) 10 bodov

b) 7 bodov



**3) 11 bodov**

**TOTAL: 50 bodov**

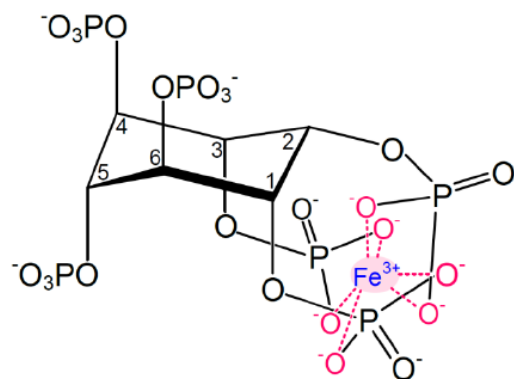
## Problém 4

### Kovy života I – železo

1.) Rastlinná strava je zdrojom tzv. nehémového železa, teda železa neviazaného na terapyrolový makrocyklus. Miera absorbovania nehémového železa z rastlinnej potravy je v porovnaní s hémovým železom z mäsitej stravy oveľa menšia, pričom existuje viacero faktorov, ktoré jeho absorpciu významne znižujú. Jedným z týchto faktorov je zložka vlákniny – kyselina fytová.

Pri fyziologických hodnotách pH je kyselina fytová záporne nabitá, čo jej umožňuje chelátovať kationy. S každou molekulou kyseliny fytovej môže byť spojených niekoľko rôznych kationov ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Čím je inozitolový kruh viac fosforylovaný, tým je interakcia so železom silnejšia, čo sa prejaví v nižšej rozpustnosti. Za fyziologických podmienok v prostredí tenkého čreva vytvára fytát komplexy so železitým kationom za vzniku monoferického fytátu (pomer kyseliny fytovej a atómov železa je 1:1, viď obrázok). Monoferický fytát je rozpustný vo vode, ale tetraferický fytát, t.j. fytát chelatujúci štyri kationy  $Fe^{3+}$  vo vode rozpustný nie je. Takýto fytát už potom telo nie je schopné absorbovať v dvanástniku tenkého čreva a následne zredukovať na  $Fe^{2+}$  pomocou ferrereduktázy.

Z toho dôvodu je výhodnejšie, aby sa do jedálneho obsahu predovšetkým rastlinnú stravu, zaradili potraviny s vysokým obsahom vitamínu C, ktorý zabezpečí redukciu menej rozpustného  $Fe^{3+}$  na viac rozpustnú formu  $Fe^{2+}$ , ktorá je menej náchylná na tvorbu komplexov s polyfenolmi alebo fytátmi. [2 b]



[1 b]

Pre viac informácií:

Nielsen, A.V.F., Tetes, I., Meyer, S.A. (2013) Potential of Phytase-Mediated Iron Release from Cereal-Based Foods: A Quantitative View. *Nutrients* 5(8), p. 3074-3098

2.) a.)  $O_2^{\bullet-}$  superoxidový radikál,  $H_2O_2$  peroxid vodíka,  $\bullet OH$  hydroxylový radikál;  $HO_2^{\bullet}$  hydroperoxylový radikál [2 b]

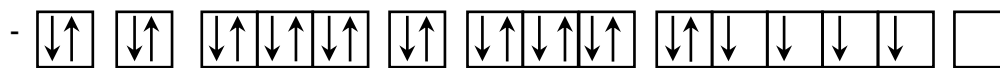
b.) elektrónová konfigurácia  $Fe^{2+}$ :

- v úplnom tvare:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 (4s^0)$

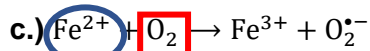
[1 b]

- v skrátrenom tvare:  $[Ar] 3d^6 (4s^0)$

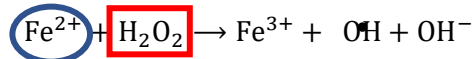
[1 b]



[1 b]



[0,5 b]



[0,5 b]

acidobázická (protolytická) reakcia

[0,5 b]

d.) Fentonova reakcia

[0,5 b]

e.) Nie, nie je. Podieľajú sa na fagocytóze, reprodukcii, pri metabolických reakciách (napr. syntéze DNA a tyreoidného hormónu) a slúžia aj ako signálne molekuly.

[1 b]

f.) ceruloplazmín

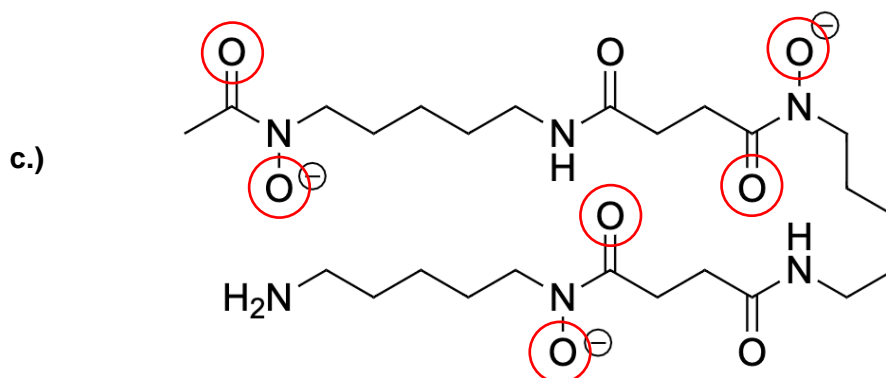
bonus [0,5 b]

3.) a.) bolesti hlavy a brucha, modriny, hypogonadizmus (resp. poškodenie hypofýzy), bolesti kĺbov (najmä na rukách), hepatomegália (zväčšenie pečene), únava, cirhóza a zlyhanie pečene, zlyhanie obličiek, srdcová arytmia; diagnostika: biochemické parametre, genetické testy, krvné testy, biopsia pečene, USG, NMR

[max. 2 b] + bonus [0,5 b]

b.) Nadbytok železa je toxický, pretože dochádza k vyššej produkcii hydroxylového radikálu na základe Fentonovej reakcie. Hydroxylový radikál je extrémne reaktívny a reaguje s každou molekulou v mieste svojho vzniku. Mechanizmus účinku spočíva v adícii  $OH$  napríklad na purínové alebo pyrimidínové bázy DNA alebo eliminácii vodíka z molekúl, napr. z deoxyribózy (čím dochádza k štiepeniu vlákna DNA) alebo lecitínu (čím dochádza k peroxidácii membránových fosfolipidov).

[1 b]



[1 b]

d.) oktaéder / tetragonálna bipyramída

[1 b]

e.) hliník –  $Al(III)$

[1 b]

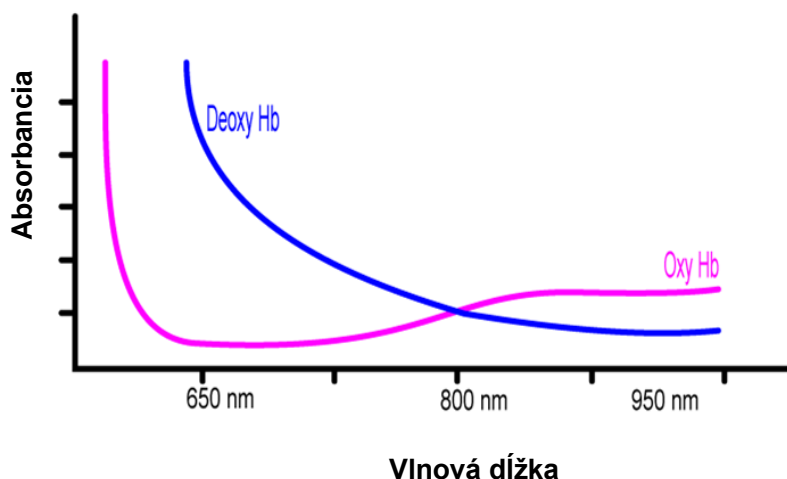
4.) a.) 60 molekúl  $O_2$ , pretože jedna molekula hemoglobínu môže preniesť maximálne 4 molekuly  $O_2$ , takže 15 molekúl **Hb** prenesie maximálne 60 molekúl  $O_2$ .

[1 b]

b.) Tetrapyrolové ligandy sú veľmi selektívne vzhľadom na rozmer katiónu. Optimálny polomer kovového iónu pre koordináciu je 60 – 72 pm, čo platí napr. pre  $\text{Fe}^{2+}$  ( $r = 61$  pm),  $\text{Co}^{2+}$  ( $r = 65$  pm) alebo  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r = 72$  pm). Zinočnatý katión má iónový polomer  $r = 74$  pm, takže jednoducho povedané, katión  $\text{Zn}^{2+}$  sa do vymedzeného priestoru nezmesť. ☺

[1 b]

c.)



Pomer absorbancii pri vlnovej dĺžke 650 nm je výrazne posunutý v prospech deoxyhemoglobínu, ktorý podľa textu absorbuje viac červeného svetla ako oxyhemoglobín. Naopak oxyhemoglobín pohlcuje viac infračerveného svetla, ktoré produkuje dióda s vlnovou dĺžkou 950 nm.

[1 b]

d.)  $\lambda = 800$  nm

[1 b]

e.) Východiskovým vzťahom je rovnica (1), kde člen  $\text{HbO}_2$  je neznáma  $x$ :

$$(1) \quad \text{SpO}_2 = \frac{x}{x + \text{Hb}} \cdot 100\%$$

Uskutočnime jednoduchú matematickú úpravu rovnice (1):

$$(2) \quad \frac{\text{SpO}_2}{100\%} = \frac{x}{x + \text{Hb}}$$

Do rovnice (2) dosadíme známe veličiny a vyjadríme neznámu  $x$ :

$$(3) \quad \frac{98\%}{100\%} = \frac{x}{x + 15 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}} \quad / \cdot (x + 15)$$

$$(4) \quad 0,98 \cdot (x + 15 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}) = x$$

$$(5) \quad 0,98 \cdot x + 14,7 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1} = x \quad / - 0,98x$$

$$(6) \quad 14,7 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1} = 0,02 \cdot x$$

(7)

za postup max. [2 b]

[1 b]

$$x = \frac{14,7 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}}{0,02}$$

$$x = \text{HbO}_2 = 735 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$$

Výsledok prevedieme na požadovanú jednotku:

$$735 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1} = \frac{735 \text{ g}}{0,1 \text{ L}} = 7350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = \mathbf{7350 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}} \quad \mathbf{[1 \text{ b}]}$$

**SPOLU 25 b (+ 1 b BONUS)**