



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády



62. ROČNÍK

2025/2026

KRAJSKÉ KOLO

KATEGORIE A/E

TEORETICKÁ ČÁST

ŘEŠENÍ

240 UNIVERZÁLNÍCH BODŮ

60 bodů kategorie A | 40 bodů kategorie E

ANORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Prvek X a jeho sloučeniny

20 bodů

1) Gallium

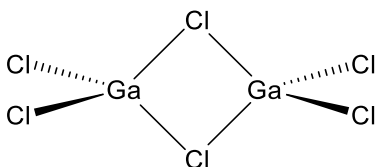
za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 2) A: Ga_2O_3 ,
B: Ga_2O ,
C: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$,
D: GaCl_3 ,
E: $\text{Li}[\text{GaH}_4]$,
F: GaH_3 ,
G: Ga_2H_6

za každou správnou odpověď: 1,00 bodu
celkem: max. 7,00 bodu

3) Reakce 1: $\text{Ga}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{SO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ Reakce 2: $\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3 \text{SOCl}_2 \rightarrow 2 \text{GaCl}_3 + 3 \text{SO}_2$ Reakce 3: $3 \text{Li}[\text{GaH}_4] + \text{GaCl}_3 \rightarrow 3 \text{LiCl} + 4 \text{GaH}_3$

za každou rovnici: 1,00 bodu
za každou správné vyčíslení: 1,00 bodu
celkem: max. 6,00 bodu

4) Dimer D: Ga_2Cl_6 

za správnou strukturu: 2,00 bodu

5)

- a) $\text{Li}[\text{GaH}_4] + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + 4 \text{H}_2 + \text{Ga}(\text{OH})_3$
b) $2 \text{Li}[\text{GaH}_4] \rightarrow 2 \text{LiH} + 2 \text{Ga} + 3 \text{H}_2$

za každou správnou rovnici: 1,00 bodu
za každé vyčíslení: 1,00 bodu
celkem: max. 4,00 bodu

Úloha 2 Wadeova pravidla pro pokročilé**20 bodů****1)** Náboj musí být -8 .

Aby měl výsledný klastř *closo* strukturu, potřebuje mít $n+1$ elektronových párů, v našem případě 7 (tedy $14e^-$). Navíc za každý atom počítáme jeden *exo* elektronový pár místo formální *exo* Ga–H vazby, a tím pádem potřebujeme, aby tento klastř měl celkem $14 + 12 = 26$ valenčních elektronů. Z valenční sféry galia pochází 18 elektronů, a proto potřebujeme navíc $26 - 18 = 8$ elektronů, tedy negativní náboj -8 .

za správnou odpověď: 3,00 body**2)** $[Ga_6R_4L_2]$ můžeme analogicky porovnat s $[B_6H_6]^{2-}$, protože oba jsou to *closo* klastry prvků 13. skupiny. Ze struktury zbytku R vidíme, že s atomem galia tvoří klasickou kovalentní vazbu, do které galium musí poskytnout jeden elektron (danému atomu pak zbývají 2 valenční elektrony do *endo* struktury). Ze zbytku L vidíme, že vazba L–Ga je donor-akceptorová, a všechny tři valenční elektrony galia se tedy mohou zapojit do *endo* vazby. Součtem skeletálních elektronů $4 \cdot 2 + 2 \cdot 3 = 14e^-$, což odpovídá *closo* struktuře se šesti vrcholy – oktaedru.**za správnou odpověď: 3,00 body****3)** Po aplikaci Wadeových pravidel na $[Al_{12}^tBu_{12}]^{2-}$ lze určit, že $[Al_{12}^tBu_{12}]^{2-}$ má správný počet skeletálních elektronů na to, aby vytvořil stabilní *closo* ikosaedrickou strukturu:

$12 \cdot 4 - 12 \cdot 2(\text{valenční} - \text{exo elektrony}) + 2(\text{náboj}) = 26e^-$. 26 elektronů odpovídá 13 elektronovým párům potřebným pro ikosaedrickou *closo* strukturu.

za správnou odpověď: 3,00 bodu**4)** Al_2Cl_6 je stabilní, protože atomy chloru poskytují dost elektronů i orbitalů na vytvoření klasických kovalentních a koordinačně-kovalentních vazeb – zatímco např. u diboranu nebo hydridových klastřů, spojující atomy vodíku nemají dost elektronů na vytvoření kovalentních vazeb, atomy chloru jimi v tomto případě disponují.**za správnou odpověď: 2,00 bodu****5)****a)** $[CB_9H_{14}]^-$ má $4(C) + 9 \cdot 3(B) + 14(H) + 1(\text{náboj}) - 10 \cdot 2(\text{exo}) = 26$ skeletálních elektronů (13 elektronových párů) a 10 vrcholů, jde tedy o *arachno* klastř odvozený od ikosaedru.

Počet izomerů: 4

b) $C_2B_8H_{10}$ má 22 skeletálních elektronů (11 el. párů) a 10 vrcholů, jde tedy o *closo* klastř odvozený od tvaru s 10 vrcholy, který má název dvakrát očepičkované čtvercové antiprisma (nebo anglicky bicapped square antiprism).

Počet izomerů: 7

c) $C_2B_4H_8$ má 16 skeletálních elektronů (8 el. párů) a 6 vrcholů, jde tedy o *nido* klastř odvozený od tvaru se 7 vrcholy (pentagonální bipyramidy).

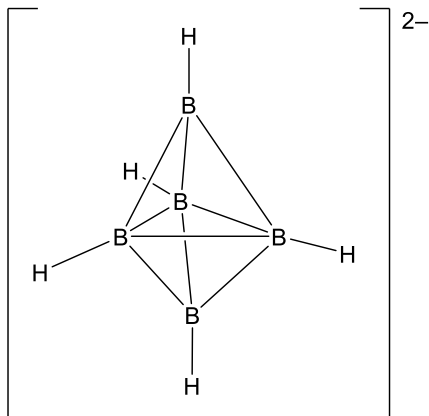
Počet izomerů: 3

*za každou správnou odpověď: 3,00 bodu**(1 bod za počet elektronů, 1 bod za tvar klastřů, 1 bod za počet izomerů)***celkem: max. 9,00 bodu**

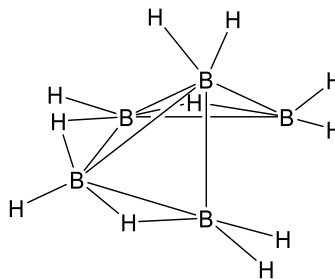
Úloha 3 Pentaborany

20 bodů

- 1) $B_5H_5^{2-}$ má 22 valenčních elektronů, z toho 12 jich je skeletálních. Struktura bude odvozena od *closo* trigonální bipyramidy.



- B_5H_{11} má 26 valenčních elektronů, z toho 16 jich je skeletálních. Struktura bude odvozena od *arachno* pentagonální bipyramidy.

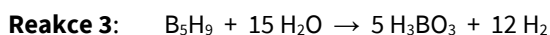
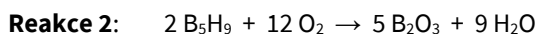


za správný výpočet skeletálních elektronů pro každou strukturu: 1,00 bodu

za správné určení a nakreslení tvaru každé struktury: 2,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu

- 2) **Reakce 1:** $5 B_2H_6 \rightarrow 2 B_5H_9 + 6 H_2$



za každou rovnici: 1,00 bodu

celkem: max. 3,00 body

- 3) Množství spáleného pentaboranu:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{250}{63} = 4,0 \text{ mol}$$

Energie získaná spalováním E :

$$E = H \cdot n = 4268 \cdot 4 = 16,9 \text{ MJ}$$

Výška výstřelu h :

$$h = \frac{E}{m \cdot g} = \frac{16,9}{50 \cdot 10} = 33,8 \text{ km}$$

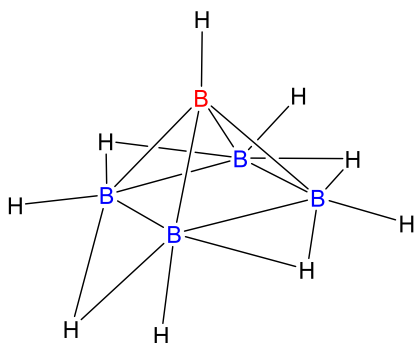
za správné určení n : 1,00 bodu

za správnou rovnici pro výšku výstřelu: 2,00 bodu

za číselně správný výsledek výšky h : 1,00 bodu

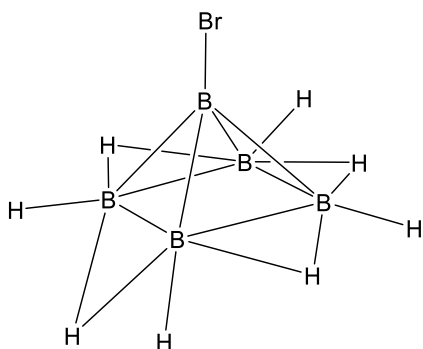
celkem: max. 4,00 bodu

- 4) Apikální vrchol (červeně) a bazální vrcholy (modře) jsou odlišeny barevně v následující struktuře:



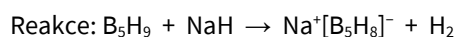
za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 5) Na apikálním vrcholu, protože je lépe dostupný pro tvorbu kinetického produktu. Struktura produktu:



za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 6) *Endo*-vodík (můstek) je mnohem náchylnější k odstranění pomocí báze, protože je mnohem kyslejší. Dva blízké atomy boru způsobují vyšší částečný pozitivní náboj na tomto vodíku.



za správně vybraný vodík a vysvětlení: 2,00 bodu
za správně napsanou a vyčíslenou rovnici: 2,00 bodu
celkem: max. 4,00 bodu

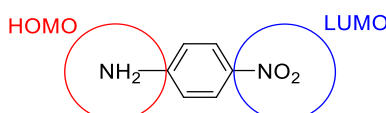
ORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

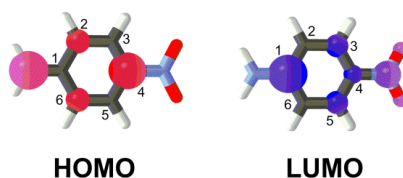
Úloha 1 Ladění vlastností π -systémů

24 bodů

- 1) Zatímco amino skupina má kladný mezomerní efekt, nitro skupina ho má záporný. Oba substituenty patří do skupiny nejsilnějších elektron donorů a akceptorů. Jejich 1,4-uspořádání je konjugující, a proto se svými mezomerními efekty ovlivňují, a jedná se tak o push-pull sloučeninu s vnitřním přenosem náboje. HOMO je tedy lokalizován převážně na aminu, LUMO je rozprostřen na nitro akceptoru (postačí označení kroužkem nebo slovně).



V souladu s elektronovou distribucí dle rezonančních struktur/hybridu jsou hraniční orbitály rovněž rozprostřeny v jednotlivých alternujících polohách. Kvantově chemicky vypočtené a ilustrativní lokalizace obou hraničních orbitalů ve 4-nitroanilinu si můžeme vizualizovat takto (není již součástí bodované otázky):



za správné určení mezomerních efektů každého substituentu: 1,00 bodu

za správnou lokalizaci každého hraničního orbitalu: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 2) Správné přiřazení absorpčních spekter je následující:

- anilin: č. **4**,
- nitrobenzen: č. **3**,
- 3-nitroanilin: č. **1**
- 4-nitroanilin: č. **2**

Nejnižší absorpční maximum vykazuje anilin ($\lambda_{\max}^A \sim 250$ nm), protože je to pouze konjugovaný systém s jedním auxochromem. Celá molekula nitrobenzenu vytváří prodloužený chromofor, a jeho absorpční maximum je proto posunuto bathochromně ($\lambda_{\max}^A \sim 270$ nm). Naprosto dominantní je červený pás s absorpčním maximem $\lambda_{\max}^A \sim 350$ nm a vysokou absorbancí, který náleží 4-nitroanilinu, tedy push-pull systému s vnitřním přenosem náboje (viz otázka č. 1). Posunutí amino a nitro substituentů do poloh 1 a 3 v izomerním 3-nitroanilinu vede k nekonjugovanému uspořádání, což má za následek výrazně nižší efektivitu ICT a z dominantního absorpčního pásu se stává jen nevýrazný pík s nízkou absorbancí.

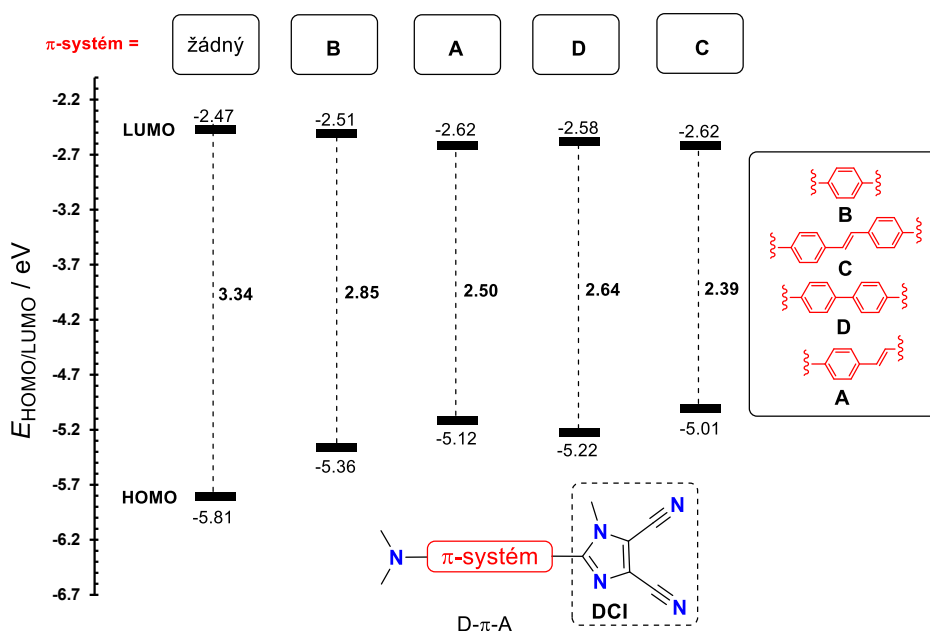
za správné přiřazení každé látky: 2,00 bodu

za špatné přiřazení: -1,00 bodu

celkem: max. 8,00 bodu

min. 0,00 bodu

- 3) Opět můžeme trénovat vliv délky a struktury π -systému na HOMO–LUMO rozdíl. Největší rozdíl (3,34 eV) je již zadán pro nejjednodušší molekulu s *N,N*-dimethylamino skupinou připojenou přímo na DCI. Prodloužením π -systému o 1,4-fenylenovou (**B**) a styrylovou (**A**) jednotku zredukujeme rozdíl na 2,85 eV resp. 2,50 eV. Dále je potřeba se zamyslet nejen nad délkou, ale i prostorovou orientací vložených π -systému. Vložením bifenyly (**D**) nedojde k očekávané redukci rozdílů (v porovnání s **A**), protože bifenyl není planární. Torzní úhel mezi oběma benzenovými kruhy je ca 30 °, což má za následek nižší překryv p-orbitalů, a proto je rozdíl 2,64 eV, byť je π -systém delší než v případě styrylu **A**. Planarizovat π -systém lze vložením dvojné vazby jako je tomu u stilbenového systému (**C**), který redukuje HOMO–LUMO rozdíl až na 2,39 eV. Za zmínku rovněž stojí uvědomit si fakt, že změna π -systému alternuje především HOMO energie. Správné doplnění jednotlivých π -systému do energetického diagramu je tak následující:



za správné přiřazení každé látky: 2,00 bodu

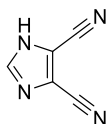
za špatné přiřazení: -1,00 bodu

celkem: max. 8,00 bodu

min. 0,00 bodu

- 4) Syntéza DCI jednotky je velice jednoduchá, vychází z komerčně dostupného DAMNu a jeho kondenzace s methyl-orthoformiátem za vzniku 1*H*-imidazol-4,5-dikarbonitrilu (**E**).

Intermediát **E**:



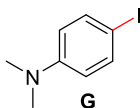
Tento derivát je značně kyselé a lze ho deprotonovat na odpovídající imidazolid např. reakcí s vodným uhličitarem sodným a dále využít jako *N*-nukleofil pro reakci s vhodným methylačním činidlem, jako je např. dimethylsulfát (nebo jodmethan). Toto doplnění již není součástí bodované otázky

za správnou strukturu E: 4,00 bodu

Úloha 2 NLOfor

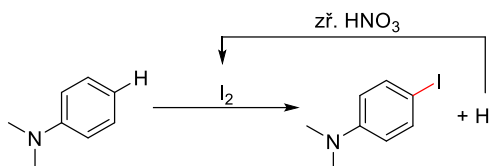
15 bodů

- 1) Intermediát **G** je 4-jod-*N,N*-dimethylanilin.



za správnou strukturu: 2,00 bodu

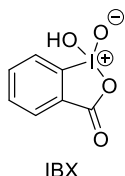
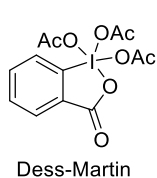
- 2) Při jodaci *N,N*-dimethylanilinu vzniká z molekulárního jodu rovněž HI, který je zředěnou kyselinou reoxidován zpět na molekulární jod (I_2). Jodační činidlo tak lze využít více ekonomicky a zároveň posouvat rovnováhu ve směru k produktu **G**.



za správnou odpověď včetně chemické rovnice: 4,00 bodu

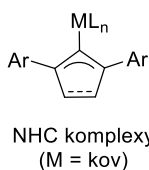
- 3) Obecně je oxidace primárních alkoholů na aldehydy problematická z důvodů přeoxydování reaktivního aldehydu až na karboxylovou kyselinu. Dnešní organická syntéza poskytuje ale řadu činidel, které oxidují primární alkoholy selektivně na aldehydy:

- hypervalentní sloučeniny jodu – Dessův-Martinův perjodinan nebo IBX
- Swernova oxidace
- *N*-Heterocyklické karbenové sloučeniny přechodných kovů (uznávat jakoukoliv koordinační sloučeninu přechodného kovu)
- oxon (hydrogenperoxosíran draselný)
- TEMPO



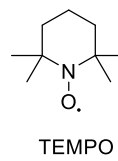
1. $(COCl)_2/DMSO$
2. R_3N

Swern



$KHSO_5$

oxon

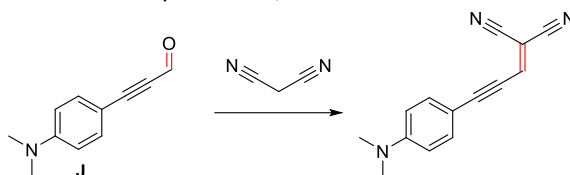


Nelze uznat běžná oxidační činidla jako je MnO_2 , $KMnO_4$, CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, OsO_4 , HNO_3 , peroxid vodíku apod.

za správně uvedené činidlo: max. 4,00 bodu

za obecnou odpověď typu „Musí se použít takové oxidační činidlo, aby se alkohol oxidoval pouze na aldehyd a ne až na karboxylovou kyselinu“: 2,00 bodu

- 4) DCV jednotku lze zavést Knoevenagelovou reakcí využívající kondenzaci aldehydu a malondinitrilu. Reakce může být katalyzována bazicky (amin, acetát, alkoholát), kyselé (kys. octová, sírová, sulfonová apod.) nebo provedena v neutrálním prostředí (Al_2O_3 , chlorované rozpouštědlo).



za správné určení malondinitrilu: 3,00 bodu

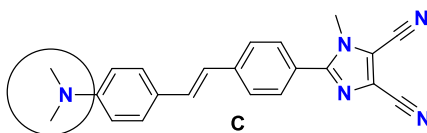
za správné reakční podmínky (stačí jedna možnost): 2,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

Úloha 3 Molekulové přepínače a senzory

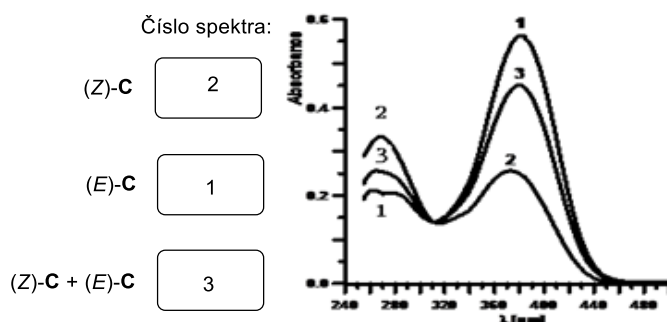
21 bodů

- 1) V molekule **C** jsou přítomny atomy dusíku *N,N*-dimethylamino skupiny, imidazolu (pro jednoduchost uvažujeme stejnou bazicitu obou imidazolových dusíků) a nitrilových skupin. Všechny pět dusíků je zapojeno do konjugovaného systému, situace je tedy pro všechny dosti podobná (nenechte se zmást jednou zobrazenou rezonanční strukturou). Nicméně, ve školním kole jsme si srovnali bazicitu aromatických a alifatických aminů, kdy alifatický amin se nám ukázal více bazický díky elektronové saturaci alkylovými substituenty. Podobně je tomu i v našem případě, tedy *N,N*-dimethylamino skupina bude protonována přednostně před dusíky imidazolu a nitrilových skupin, a to díky elektronové saturaci prostřednictvím kladného indukčního efektu obou methylů. Slovní vysvětlení není předmětem bodované otázky.



za správně zakroužkovaný atom: 4,00 bodu

- 2) Rozšíříme si znalosti ze školního kola, kde jsme hodnotili efektivitu konjugace obou izomerů stilbenů. S molekulou **C** je to naprosto podobné, zatímco (*E*)-izomer má efektivní překryv p-orbitalů, a tudíž tak spektrum s nejvyšší absorpcí (1), (*Z*)-izomer musí mít spektrum s nižším molárním absorpčním koeficientem. Otázkou tak je, zda je to spektrum 3 nebo 2. Nicméně dále víme, že jedno spektrum musí odpovídat směsi obou izomerů, a tudíž musí ležet mezi oběma limitními případy. Pak je tedy jasné, že spektrum 2 náleží (*Z*)-izomeru a spektrum 3 směsi obou izomerů.



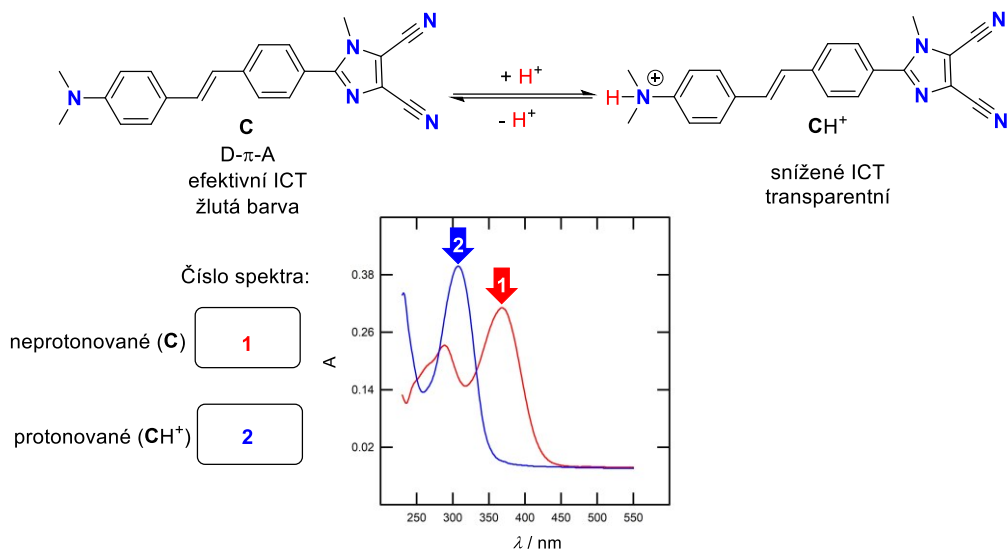
za správné přiřazení každého spektra: 2,00 bodu

za špatné přiřazení: -1,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu

min. 0,00 bodu

- 3) Protonace push-pull derivátu **C** probíhá na *N,N*-dimethylamino skupině, tedy na elektron donoru (auxochromu). Protonací dojde ke vzniku amonné skupiny, která již nemá kladný mezomerní efekt, a tudíž se nemůže zapojit do konjugace se zbytkem molekuly/chromoforu. ICT je přerušeno, došlo k nárůstu HOMO–LUMO rozdílu, a tudíž i posunu absorpčního maxima k nižší vlnové délce (vyšší energii).



za správné přiřazení: 1,00 bodu

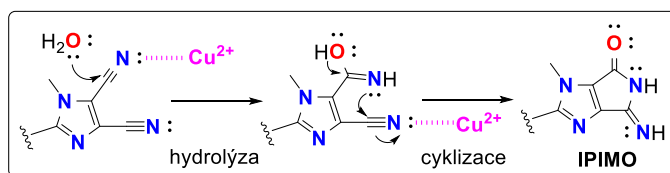
za špatné přiřazení: -1,00 bodu

za slovní zdůvodnění: 3,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

min. 0,00 bodu

- 4) Při hydrolýze jsou elektrofilní Cu^{2+} ionty koordinovány k dusíku kyan skupiny, čímž jí polarizují a usnadňují nukleofilní atak vody. Následná intramolekulární cyklizace je analogicky usnadňována koordinací Cu^{2+} iontu ke druhé kyan skupině za vzniku IPIMO (6-imino-5,6-dihydropyrrolo[3,4-d]imidazol-4-on).



Reakce je specifická pro Cu^{2+} iont, s Cu^+ ani jiným kationtem kovu neprobíhá, a jedná se tak o selektivní molekulární senzor Cu^{2+} iontů. Důvodem je nejspíše nízká elektrofilita Cu^+ v porovnání s Cu^{2+} . Tento dovětek již není součástí bodované otázky.

za správnou hydrolýzu: 1,50 bodu

za správnou cyklizaci: 1,50 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

- 5) Koordinace Hg^{2+} probíhá na donorní části, a snižuje tak efektivitu ICT, což se projevuje ztrátou barevnosti. Naopak výše popsaná hydrolýza a cyklizace dvou nitrilových skupin vede na cyklické iminové uskupení, které má vyšší elektron-akceptorní schopnost, a tudíž se prohlubuje ICT, snižuje HOMO–LUMO rozdíl a absorpční spektrum se posouvá k vyšším vlnovým délkám.

za správné objasnění změny spektra při interakci s Hg^{2+} ionty: 2,00 bodu

za správné objasnění změny spektra při interakci s Cu^{2+} ionty: 2,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 První radikálová: Dusičná

20 bodů

$$1) \quad \frac{d[\text{OH} \cdot \text{HNO}_3]^*}{dt} = k_1[\text{OH}][\text{HNO}_3] - k_{-1}[\text{OH} \cdot \text{HNO}_3]^* - k_q[\text{OH} \cdot \text{HNO}_3]^*[\text{M}]$$

za správnou odpověď: 3,00 bodu

2) Z předchozí odpovědi si odvodíme vzorec pro koncentraci $[\text{OH} \cdot \text{HNO}_3]^*$:

$$[\text{OH} \cdot \text{HNO}_3]^* = \frac{k_1[\text{OH}][\text{HNO}_3]}{k_{-1} + k_q[\text{M}]}$$

Rychlost reakce popíšeme jako pokles koncentrace kyseliny dusičné:

$$v = -\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = k_1[\text{OH}][\text{HNO}_3] - k_{-1}[\text{OH} \cdot \text{HNO}_3]^* = k_1[\text{OH}][\text{HNO}_3] - k_{-1} \frac{k_1[\text{OH}][\text{HNO}_3]}{k_{-1} + k_q[\text{M}]}$$

$$v = \frac{k_1 k_q [\text{M}]}{k_{-1} + k_q [\text{M}]} [\text{OH}][\text{HNO}_3]$$

$$\Rightarrow k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_q [\text{M}]}{k_{-1} + k_q [\text{M}]}$$

za uvedení koncentrace komplexu: 3,00 bodu

za odvození rovnice pro rychlost reakce: 3,00 bodu

za správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 7,00 bodu

3)

$$a) \quad k_q[\text{M}] \gg k_{-1} \rightarrow k_{\text{eff}} = k_1$$

Řád reakce vůči HNO_3 : **první**Řád reakce vůči radikálu OH: **první**Řád reakce vůči částici M: **(pseudo)nultý**Celkový řád reakce: **druhý**

$$b) \quad k_q[\text{M}] \ll k_{-1} \rightarrow k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_q [\text{M}]}{k_{-1}}$$

Řád reakce vůči HNO_3 : **první**Řád reakce vůči radikálu OH: **první**Řád reakce vůči částici M: **první**Celkový řád reakce: **třetí**za určení k_{eff} : 1,00 bodu

za určení řádu vůči jednotlivé složce: 1,00 bodu

za určení celkového řádu: 1,00 bodu

celkem: max. 10,00 bodu

Úloha 2 Zpátky k ozonu

20 bodů

$$1) \frac{d[O]}{dt} = J_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M] \approx 0 \rightarrow J_1[NO_2] = k_2[O][O_2][M]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - k_3[NO][O_3] = J_1[NO_2] - k_3[NO][O_3] \approx 0 \rightarrow [O_3] = \frac{J_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

za vyjádření koncentrace O: 2,00 bodu

za vyjádření koncentrace O₃: 3,00 bodu**za jakékoli správné řešení celkem: max. 5,00 bodu**

- 2) Ze vzorce pro koncentraci ozonu si vyjádříme poměr konstant $\frac{J_1}{k_3}$. Koncentraci ozonu si převedeme z $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ na $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ podělením molární hmotností ozonu. Jelikož koncentraci NO a NO₂ máme zadanou ve stejných jednotkách, nemusíme ji převádět.

$$\frac{J_1}{k_3} = [O_3] \frac{[NO]}{[NO_2]} = \frac{0,79 \cdot 10^{-3}}{48} \cdot \frac{5}{10} = 8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Ano, použití aproximace stacionárního stavu je oprávněné, jelikož rychlostní konstanta k_3 je mnohem větší než J_1 , tudíž ozon se odbourává rychleji, než vzniká.

za převod koncentrace: 2,00 bodu

za rovnici: 2,00 bodu

za správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

- 3) Poměr konstant má stejný rozměr jako koncentrace ozonu.

Rozměr konstanty k_3 musí tedy být $[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

$$4) J_1 = \frac{1}{\tau_{NO_2}} \rightarrow \tau_{NO_2} = \frac{1}{J_1} = \frac{1}{0,01} = 100 \text{ s}$$

za sestavení rovnice: 3,00 bodu

za správný výsledek: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 5) Pokles koncentrace NO je dán reakcí (3).

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_3[NO][O_3] = k_{\text{eff}}[NO]$$

$$\Rightarrow \tau_{NO} = \frac{1}{k_{\text{eff}}}$$

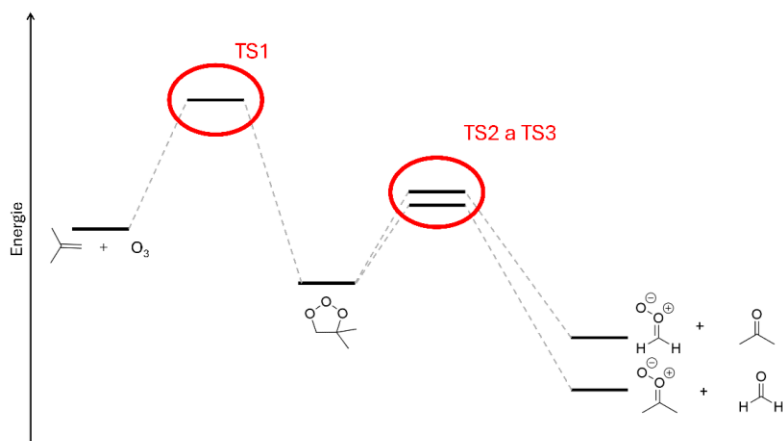
S vyšší koncentrací ozonu se bude doba života NO snižovat.

za úvahu: 4,00 bodu

Úloha 3 Druhá radikálová: Ozonolýza

20 bodů

- 1) Správná odpověď je graf D. V rovnici jsou reaktanty, dva možné produkty a jeden meziprodukt. Mezi reaktanty a meziproduktem bude jeden tranzitní stav TS1 a mezi meziproduktem a produkty A bude tranzitní stav TS2 a mezi meziproduktem a produkty B bude tranzitní stav TS3. Jelikož vzniká více produktu A, tento děj bude rychlejší. Aktivační bariéra bude tudíž nižší, a i energie produktů A bude nižší než produktů B.



za označení tranzitních stavů: 1,00 bodu
za správný výběr grafu D se stabilním
produktem A: 4,00 bodu
celkem: max. 5,00 bodu

- 2) Produkt A vznikne v 71 % případů a obě reakce mají stejný intermediát. Tudíž $k_A = 0,71$ a $k_B = 1 - 0,71$.

Poměr pak je:

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{0,71}{0,29} = 2,45$$

za úvahu: 2,00 bodu
za rovnici: 1,00 bodu
za správný výsledek: 1,00 bodu
celkem: max. 4,00 bodu

- 3) Reakce je dle jednotky druhého řádu pro oba produkty A i B. Poločas rozpadu pro reakci spočítáme následujícím způsobem, kdy za efektivní rychlostní konstantu dosadíme součet rychlostních konstant obou kanálů a vynásobíme ji koncentrací ozonu. Přičemž z předchozí úlohy víme, že $k_B = \frac{k_A}{2,45}$.

$$t = \frac{\ln(2)}{k_{\text{eff}}} = \frac{\ln(2)}{2,5 \cdot 10^{10} \left(\frac{1,1 \cdot 10^{-17}}{2,45} + 1,1 \cdot 10^{-17} \right)} = 20,7 \text{ dne}$$

Pokud v předchozí úloze došli k jinému poměru, přepočítejte rovnici k němu.

za stanovení k_B : 2,00 bodu
za sestavení rovnice: 2,00 bodu
za správný výsledek: 1,00 bodu
celkem: max. 5,00 bodu

- 4) Rychlostní rovnice pro cestu A vypadá následovně:

$$v = k_A [\text{O}_3] [(\text{CH}_3)_2\text{CCH}]$$

$$\begin{aligned} \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{CCH}] &= \frac{v}{k_A [\text{O}_3]} = \\ &= \frac{5,5 \cdot 10^{10}}{2,5 \cdot 10^{10} \cdot 1,1 \cdot 10^{-17}} = \\ &= 2 \cdot 10^{17} \text{ molekul} \cdot \text{cm}^{-3} = \\ &= 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

za sestavení rychlostní rovnice: 2,00 bodu
za sestavení rovnice pro koncentraci: 2,00 bodu
za správný výsledek: 1,00 bodu
za správný výsledek i jednotku: 1,00 bodu
celkem: max. 6,00 bodu

BIOCHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Glykolýza III

20 bodů

1) serin, threonin a tyrosin

za každou správnou možnost: 0,50 bodu

za každou špatnou možnost: -0,50 bodu

celkem: max. 1,50 bodu

min. 0,00 bodu

2) Kináza a fosfatáza totiž nekatalyzují opačné reakce.

Kináza katalyzuje reakci $\text{Enz-OH} + \text{ATP} \rightarrow \text{Enz-OP} + \text{ADP}$,zatímco fosfatáza katalyzuje reakci $\text{Enz-OP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Enz-OH} + \text{P}_i$.

za správnou odpověď: 3,00 bodu

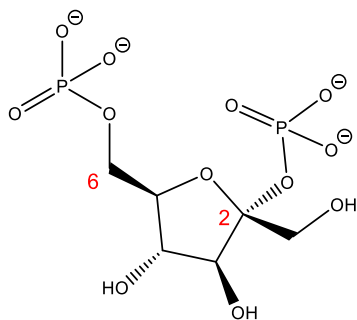
Můžete se přesvědčit, že součet těchto reakcí je $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{P}_i$.Součet změn Gibbsových energií by tedy měl být roven ΔG pro hydrolýzu ATP.

3) Fosforylaci způsobuje glukagon, který inhibuje glykolýzu a aktivuje glukoneogenezi.

Glykolytický enzym PK je tedy **inhibován** fosforylací.

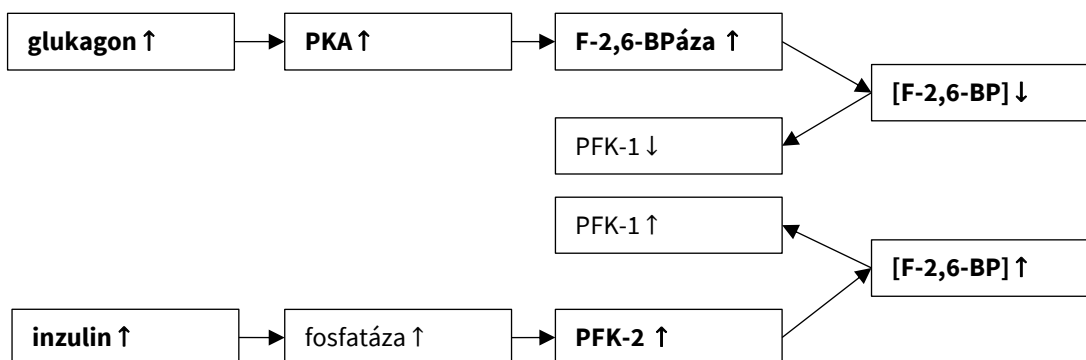
za správnou odpověď: 3,00 bodu

4)



za správnou strukturu: 2,50 bodu

5)



za každé políčko: 0,50 bodu

celkem: 3,50 bodu

6) obecný: GLUT1

svaly: GLUT4

mozek: GLUT3

játra: GLUT2

při jedné záměně (tedy dvě prohozené odpovědi): 1,50 bodu

za kompletní odpověď: 3,00 bodu

Mozek potřebuje glukózu i když jí máme málo, jeho transportér tak má K_M nižší než průměrná hladina v krvi. Játra naopak hladinu glukózy regulují a nemohou si všechnu brát pro sebe – na to se hodí GLUT2 s vysokým K_M . Svaly by si měly glukózu brát jen když je jí hodně, proto mají GLUT4 závislý na inzulinu.

7) V takové situaci si tělo chce schovávat glukózu hlavně pro mozek – nechceme tedy, aby mu ji zbytečně braly svaly, a to zajistíme právě snížením aktivity svalového transportéru GLUT4.

za správnou odpověď: 3,50 bodu**Úloha 2 Genetický přepínač****25 bodů**

1) Pro rovnovážnou konstantu platí

$$K = \frac{[2A \cdot \text{DNA}]}{A^2[\text{DNA}]}$$

a zároveň víme, že $[\text{DNA}] + [2A \cdot \text{DNA}] = [\text{DNA}]_{\text{tot}}$.

Z těchto dvou rovnic si nakonec vyjádříme:

$$\frac{[2A \cdot \text{DNA}]}{[\text{DNA}]_{\text{tot}}} = \frac{A^2 K}{1 + A^2 K}.$$

za správný výsledek: 2,00 bodu2) $-\gamma A$: degradace proteinu A, popisuje ji jako reakci prvního řádu

1,00 bodu

 $\frac{\alpha}{1+KB^2}$: rychlost transkripce proteinu A.

Z otázky 1) známe zlomek DNA navázané na dimer. Zlomek volné DNA tedy bude $1 - \frac{B^2 K}{1+B^2 K} = \frac{1}{1+B^2 K}$ a když ho vynásobíme rychlostí transkripce α , dá nám to celkovou rychlost transkripce proteinu A.

2,00 bodu

celkem: max. 3,00 bodu3) $[\alpha] = \text{mol dm}^{-3}$ $[\gamma] = \text{s}^{-1}$ $[K] = (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$

$$\left[\frac{\alpha \cdot \sqrt{K}}{\gamma} \right] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \sqrt{(\text{mol dm}^{-3})^{-2}}}{\text{s}^{-1}} = 1$$

za každou správnou jednotku: 0,50 bodu

za ověření: 0,50 bodu

(lze užít i jiné jednotky pro čas a koncentraci, pokud je odpověď konzistentní)

celkem: max. 2,00 bodu

- 4) Rovnice v případě, že se A i B vážou na DNA jako monomer, vypadají následovně:

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma A + \frac{\alpha}{1 + KB}$$

$$\frac{dB}{dt} = -\gamma B + \frac{\alpha}{1 + KA}$$

2,50 bodu

Nulkliny budou řešením rovnice:

$$-\gamma A + \frac{\alpha}{1 + KB} = 0,$$

tedy:

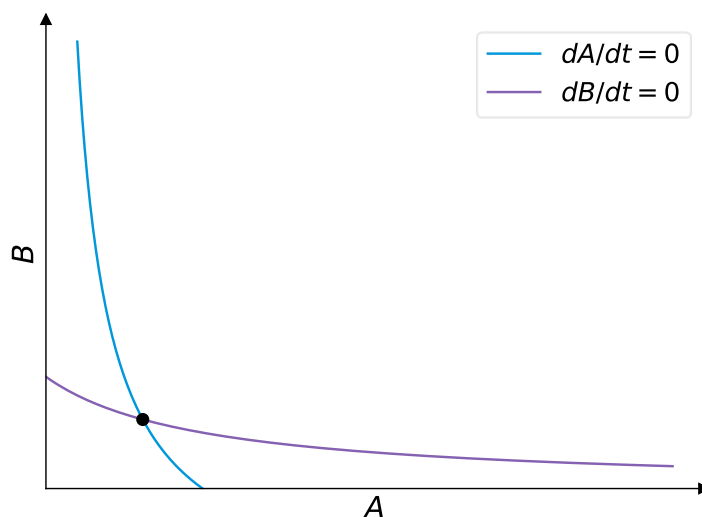
$$A = \frac{\alpha/\gamma}{1 + KB}$$

A podobně pro B:

$$B = \frac{\alpha/\gamma}{1 + KA}$$

2,00 bodu

Rovnice ale popisuje hyperboly – ty se zjevně mohou protnout jen v jednom bodě. Intuitivně, na rozdíl od případu výše nemají funkce žádnou „prohlubeň“, která by umožňovala více průsečíků.



za vysvětlení: 1,50 bodu
za správný graf: 2,00 bodu
celkem: max. 8,00 bodu

- 5) $f = 1$

za správnou odpověď: 1,00 bodu

- 6) $f = 1,71$

za správnou odpověď: 1,50 bodu

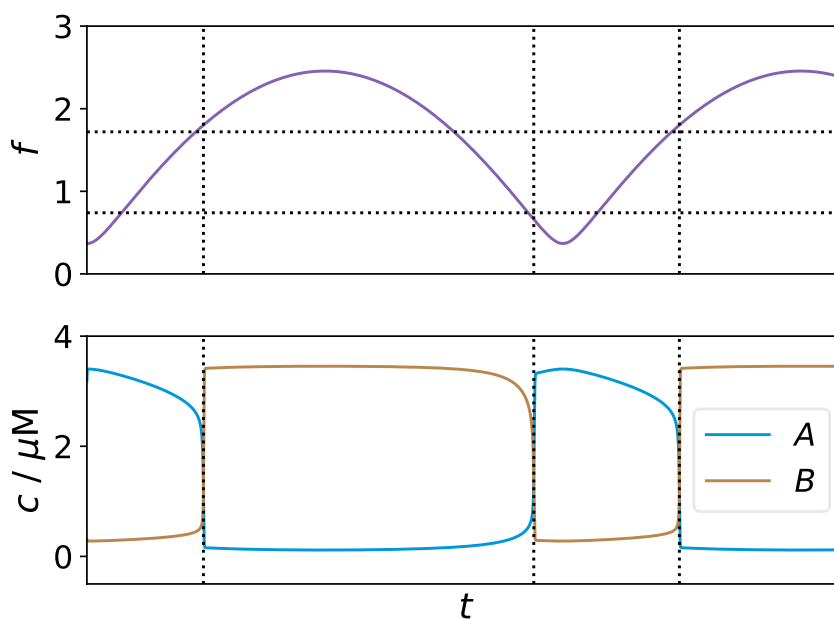
Je to hodnota f , kdy ztratíme stacionární bod vpravo.

Při $f = 1,71$ se křivky těsně dotýkají a pokud se f o trochu zvýší, už tam žádný stacionární bod nebude.

- 7) $f = 0,72$

za správnou odpověď: 1,50 bodu

8)



*důležité je, že skok probíhá při $f = 1,71$, když f roste; ale při $f = 0,72$, když klesá
pokud byly špatně odpovědi na 6) nebo 7), ale graf odpovídá daným hodnotám, jedná se o správnou odpověď
za skokové změny koncentrací: 1,50 bodu
za změny na správných místech: 2,00 bodu
za vyznačení toho, že koncentrace A v 1. a 3. oblasti trochu klesá: 0,50 bodu
za správný graf: 4,00 bodu*

Klíčové je, že náš regulační systém zvládne ze spojitého signálu udělat skoro „skokový“ výstup.

- 9) Pozitivní zpětná vazba ještě zvyšuje citlivost systému, a přechody mezi stavy tak budou ještě lépe definované.
za správnou odpověď: 2,00 bodu

Úloha 3 Vývojová

15 bodů

- 1) Různé typy buněk se liší genovou expresí. Např. svalové buňky exprimují jinou sadu genů než neurony.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 2) Zajišťuje, aby se svalová buňka nezměnila na jiný typ buňky. V minulém kole jsme viděli, že pozitivní zpětná vazba zajišťuje buňce jakousi „paměť“.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

3)

$$\frac{dN_1}{dt} = F(D_2) - \gamma_N N_1$$

$$\frac{dD_1}{dt} = G(N_1) - \gamma_D D_1$$

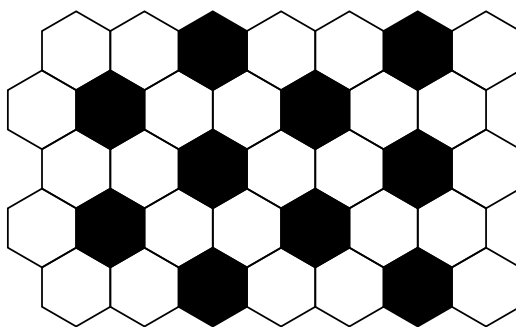
$$\frac{dN_2}{dt} = F(D_1) - \gamma_N N_2$$

$$\frac{dD_2}{dt} = G(N_2) - \gamma_D D_2$$

v případě jedné špatné odpovědi: 1,50 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

4)



za správný obrázek: 2,00 bodu

- 5) Je to kvůli tomu, že interakce mezi buňkami jsou velmi lokální – buňky tedy neví nic o vzdálenějších sousedech.

Dojde k tomu jednoduše tak, že na dvou vzdálených místech se buňky aktivují v jiné „konfiguraci“ – to je v pořádku lokálně, ale v celkovém měřítku na sebe pak nemohou navazovat. Tím vznikne defekt.

Defektů je těžké se zbavit, protože by to vyžadovalo „přepólování“ velkého množství buněk. Toho je těžké dosáhnout pouze pomocí lokálních interakcí.

za správnou odpověď: 3,00 bodu

- 6) Například tak, že by tkání proběhla „vlna“ a buňky se mohly diferencovat vždy jen v určitém pásmu. Tím by buňka zajistila, že diferenciaci vždy probíhá jen na jednom místě a nikoli na více od sebe vzdálených místech.

za rozumný návrh: 3,00 bodu