



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády



62. ROČNÍK

2025/2026

ŠKOLNÍ KOLO

KATEGORIE A/E

TEORETICKÁ ČÁST

ZADÁNÍ

Milí soutěžící, vážení vyučující a přátelé Chemické olympiády,

vítáme vás v 62. ročníku Chemické olympiády.

Teoretické úlohy jsou společné pro kategorie A a E. Váha teoretické a praktické části pro jednotlivé kategorie je následující:

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

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

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

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

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

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

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

Prakticky to znamená, že maximální bodové zisky **v jednotlivých oborech** jsou následující:

Kolo	Body za obor – kategorie A	Body za obor – kategorie E
Školní kolo – teoretická část	5 (= 1/12 UB)	5 (= 1/12 UB)
Školní kolo – praktická část	20	40
Školní kolo – kontrolní test	15 (= 1/4 UB)	10 (= 1/6 UB)
Krajské kolo – teoretická část	15 (= 1/4 UB)	10 (= 1/6 UB)
Krajské kolo – praktická část	40	60
Národní kolo – teoretická část	15 (= 1/4 UB)	10 (= 1/6 UB)
Národní kolo – praktická část	40	60

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

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

Pokud budete mít k úlohám jakékoli dotazy či připomínky, obraťte se prosím přímo na garanty:

- Garantka kategorie A: Petra Ménová, petra.menova@vscht.cz
- Garant kategorie E: Radek Matuška, matuska@spschbr.cz

Přejeme vám příjemné a inspirativní chvíle s chemickou olympiádou.

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

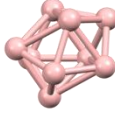
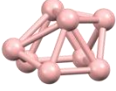
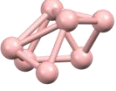
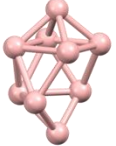
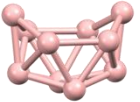
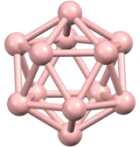
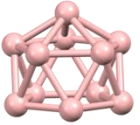
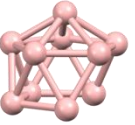
VZOREČKOVNÍK

Rychlost reakce pro $a A + b B \rightarrow c C + d D$	Kinetika 1. řádu
$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$	$c_A(t) = c_{A,0} \exp(-kt)$
Arrheniova závislost	Srážková teorie
$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$k = \pi r_{AB}^2 N_A P_S \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$
Boltzmannovo rozdělení	Eyring-Polanyi
$P_i \propto \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$	$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{akt}^\ddagger}{k_B T}\right)$
Doba života pro 1. řád	Poločas reakce 1. řádu
$\tau = \frac{1}{k}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$
Energie fotonu	Redukovaná hmotnost
$E = \frac{hc}{\lambda}$	$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} m_u$
Rovnovážná konstanta	Kinetika Michaelise a Mentenové
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$
	Maximální rychlost enzymové reakce
	$v_{\max} = k_{\text{cat}}[E]_{\text{tot}}$
Viditelné spektrum	

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	Normální tlak
$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$	$p_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
Standardní tlak	Standardní teplota
$p^\circ = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$	$T^\circ = 298,15 \text{ K}$
Standardní koncentrace	
$c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$	

VZOROVÉ TVARY PRO CLOSO, NIDO A ARACHNO KLASTRY O 4–12 VRCHOLECH

	<i>closo</i>	<i>nido</i>	<i>arachno</i>	Názvy ideálních deltaedrů
4				<i>Tetraedr</i>
5				<i>Trigonální bipyramida</i>
6				<i>Oktaedr</i>
7				<i>Pentagonální bipyramida</i>
8				<i>Dodekaedr</i>
9				<i>Tříkrát očepičkovaný trojboký hranol (tricapped trigonal prism)</i>
10				<i>Dvakrát očepičkované čtvercové antiprisma (bicapped square antiprism)</i>
11				<i>Oktadekaedr</i>
12				<i>Ikosaedr</i>

Zdroj: [Wikimedia Commons](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Deltahedral-borane-cluster-array-numbered-3D-bs-17.png)<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Deltahedral-borane-cluster-array-numbered-3D-bs-17.png>

ANORGANICKÁ CHEMIE**60 bodů****Autoři****Tomáš Heger***University of Cambridge***Karolína Zemene***University College Utrecht***Odborná recenze****Jan Kotek***Katedra anorganické chemie**Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha***Pedagogická recenze****Tomáš Mahnel***Gymnázium Rumburk**13. skupina, bor a klastry*

Vítáme vás v dalším, již 62. ročníku chemické olympiády kategorie A/E. Anorganická sekce letošní olympiády se bude zaměřovat především na chemii prvků často neprávem opomíjené 13. skupiny. Úlohy budou zaměřené zejména na reaktivitu těchto prvků. Ta je ale komplikovanější, než se na první pohled může zdát, zejména pro bor. Proto jsme se rozhodli seznámit vás v rámci tohoto ročníku s klastry – skupinou sloučenin typickou právě pro bor. Aplikace klastrů např. v moderní medicíně je velmi nadějná, a jejich chemické vlastnosti jsou dosti zajímavé, a přesto nikterak komplikované. Úlohy mají za cíl vás seznámit se základními principy z chemie těchto klastrových sloučenin.

Pro řešení anorganické části letošní olympiády se vám bude hodit znalost základních reakcí prvků 13. skupiny. Také se seznámte s Wadeovými pravidly, která slouží k určování struktur klastrů – naleznete je v následujících otázkách i ve studijních materiálech. Obdobně naleznete v těchto zdrojích i základní popis reaktivity klastrů, které se budeme částečně věnovat. V neposlední řadě se vám také bude hodit znalost základních chemických výpočtů.

Hodně zábavy s řešením vám přejí autoři.

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe: Anorganická chemie, 1. vydání, VŠCHT Praha 2014.
 - Kapitoly 13.4–13.11: Prvky skupiny 13. Strany 370–409.
- 2) J. McMurry: Organická chemie. 1. vydání, VUT Brno, Nakladatelství VUTIM, 2015.
 - Kapitola 2: Polární kovalentní vazby; kyseliny a báze. Strany 29–51.
- 3) F. Jursík: Anorganická chemie nekovů, VŠCHT Praha, 2001. Dostupné [zde](#).
 - Kapitola 12: Bor. Strany 212–228.
- 4) F. Jursík, Anorganická chemie kovů, VŠCHT Praha, 2002. Dostupné [zde](#).
 - Kapitola 7: Hliník (gallium, indium a thallium). Strany 127–135.
- 5) Doprovodný text k Wadeovým pravidlům. Dostupný na stránkách Chemické olympiády.
- 6) Wikipedie:
 - Wadeova pravidla (v angličtině): dostupné [zde](#).
 - Wadeova pravidla (v češtině): dostupné [zde](#).
- 7) M. O'Neill: Hypovalent cluster structures, 2019. Strany 10–30. Dostupné [zde](#).

Úloha 1 Ta nešťastná 13. skupina a termit**26 bodů**

Skupina číslo 13 je tvořena kovovými prvky s výjimkou boru, který je polovodivým nekovem, a proto je často řazen do samostatné kategorie. Zatímco kovy jako hliník, galium a indium nacházejí široké uplatnění v elektronice, bor je prakticky využíván převážně ve sklářství a jaderné energetice. Chemické vlastnosti boru a ostatních členů 13. skupiny se ve většině případů liší, ačkoliv můžeme najít několik podobností.

- 1) **Uveďte nejstabilnější oxidy prvků 13. skupiny (B, Al, Ga, In) a rozhodněte, zda jsou tyto oxidy amfoterní, kyselé anebo zásadité.**
- 2) **Vyberte si libovolný amfoterní, kyselý a zásaditý oxid z otázky 1). Napište a vyčíslete rovnice reakcí těchto 3 oxidů s roztoky HCl a NaOH. Řešení úkolu by mělo obsahovat 4 rovnice reakcí.**

Mezi zajímavé sloučeniny 13. skupiny patří hydridy (obvykle ve formě dimerů nebo polymerů) a komplexní kovové hydridy. Malá velikost vodíku a jeho poněkud větší elektronegativita vyhovuje i boru, který v těchto komplexech dosahuje elektronového oktetu. Asi nejrozmantější sloučeniny 13. skupiny tvoří bor. Vyjma klastrů, na které se zaměříme v následující úloze, jsou neobvyklé reakce sloučenin boru s amoniakem.

- 3) **Napište vzorec sloučenin, které vzniknou při reakci:**

- a) **Oxidu boritého s amoniakem**
- b) **Diboranu s hydridem kovu MH**
- c) **Diboranu s amoniakem při teplotě 300 °C**

Komplexní kovový hydrid hliníku označovaný jako LAH lze využít pro přípravu hydridu hliníku pomocí AlCl_3 (**Reakce 1**). Během této reakce je třeba pracovat s absolutně suchými rozpouštědly, protože LAH (**Reakce 2**), stejně jako hydrid hliníku (**Reakce 3**) reagují s vodou. Sám o sobě je LAH poměrně stabilní sloučenina, ale za vyšších teplot (cca 200 °C) nebo za přítomnosti vhodného katalyzátoru se ve dvou následných reakcích rozkládá (**Reakce 4 a Reakce 5**).

- 4) **Napište vyčíslené rovnice reakcí 1–5.**

Hydrid hliníku se obvykle vyskytuje v polymerní formě, v extrémních podmínkách je však možné izolovat jeho dimer, jež je isostrukturní s mnoha sloučeninami 13. skupiny.

- 5) **Nakreslete strukturní vzorec dimeru hydridu hliníku.**

Pojďme se na závěr přesunout k hliníku práškovému, který je s oblibou využíván k výrobě pyrotechnické směsi označované jako termit. Jde o směs práškového hliníku a oxidů železa, která po iniciaci reaguje při velmi vysoké teplotě přes 2000 °C, což stačí k roztavení oceli. V biologii je ale jako termit označován řád sociálního hmyzu žijícího v obřích koloniích v subtropích a tropech. Podobnost názvů je jistě čistě náhodná – a proto, co takhle si vyrobit sochu termita pomocí termitu? A když už budeme takovou sochu vyrábět, můžeme se rovnou zasadit o nový světový rekord. Největší současná ocelová socha je socha bohyně slitování na Taiwanu, která ve svém největším rozměru měří 36 m a váží 285,5 t.

Rozhodli jsme se, že vyrobíme železnou sochu o hmotnosti 300 t. Jako zdroj železa můžeme použít práškový hematit (oxid železitý) anebo magnetit (oxid železnato-železitý).

- 6) **Napište vyčíslené rovnice reakcí hliníku s hematitem a magnetitem.**

Množství hliníku potřebného k získání 300 t železa závisí na zvoleném oxidu železa.

- 7) **Vypočítejte hmotnost hliníku potřebného pro výrobu 300tunové železné sochy, vezmeme-li jako zdroj železa magnetit.**

-
- 8) Vypočítejte hmotnost hliníku potřebného pro výrobu 300tunové železné sochy, vezmeme-li jako zdroj železa hematit.**

Hematit se v přírodě vyskytuje mnohem častěji než magnetit, a proto je mnohem levnější. Zároveň máme k dispozici pouze 135 t práškového hliníku.

- 9) Vypočítejte navážky hematitu a magnetitu pro výrobu 300tunové železné sochy tak, aby byla co nejlevnější, pokud máme k dispozici maximálně 135 t hliníku.**

Úloha 2 Pravidla pana Wadea**19 bodů**

Jedním z hlavních důvodů, proč je chemie boru velmi fascinující, je jeho schopnost tvořit stabilní molekulární klastry. Formálně tyto klastry nemají dostatek elektronů na vytvoření všech potřebných kovalentních vazeb v dané struktuře (pokud bychom počítali, že potřebujeme dva elektrony na tvorbu jedné vazby). Přesto tyto klastry drží pohromadě – jde o tzv. elektronově deficitní molekuly. Vysvětlení, proč tomu tak je, je složitější a vyžaduje pochopení teorie molekulových orbitalů.

Naštěstí pro nás, molekulové orbitály nebudeme potřebovat nyní ani v dalších kolech. V 70. letech minulého století totiž chemik Kenneth Wade přišel s jednoduchým souborem pravidel, pomocí kterých jde poměrně spolehlivě určovat struktury elektronově deficitních klastrů pouze na základě jejich sumárního vzorce. Tato pravidla jsou v modifikované podobě aplikovatelná i na jiné klastry než boranové.

Poznámka – tato pravidla jsou shrnuta také ve studijním textu, který můžete najít na stránkách aktuálního ročníku olympiády. Doporučujeme si tento shrnující dokument prohlédnout pro práci na této úloze.

Prvním krokem v určování struktury podle Wadeových pravidel je spočítat, kolik valenčních elektronů je celkově v dané molekule.

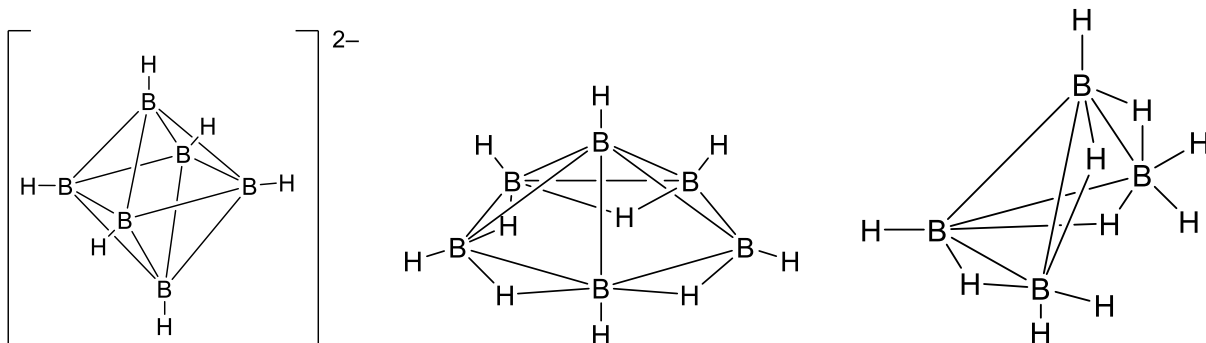
1) Z následujících sumárních vzorců určete, kolik je v dané molekule celkem valenčních elektronů:



Ne všechny valenční elektrony jsou ale dostupné pro tvorbu vazeb uvnitř klastru. Část valenčních elektronů je pevně lokalizována v takzvaných *exo* vazbách. Tyto vazby můžeme chápat jako klasické vazby, kde dva atomy sdílí dva vazebné elektrony. Elektrony z těchto *exo* vazeb pak už nejsou dostupné pro tvorbu dalších klastrových vazeb. V boranových klastrech může každý vrchol klastru (atom boru) nést pouze právě jednu *exo* vazbu. Typicky jde o B–H vazbu, kde daný atom vodíku už nesdílí žádné další vazby.

POZOR: na jednom vrcholu (atomu boru) může být vícero terminálních B–H vazeb; pouze jedna z nich ale je formální *exo* vazba. Jakkoliv se to nezdá, elektrony z ostatních terminálních vazeb jsou sdílené s ostatními vrcholy a pomáhají držet strukturu.

2) V následujících strukturách zakroužkujte všechny *exo* vazby.



Jak bylo řečeno, tyto *exo*-vazebné elektrony nijak nepomáhají k udržení klastru pohromadě. Musíme tedy spočítat, kolik valenčních elektronů nám zbývá na udržení klastru pohromadě po odečtení všech *exo* elektronů – těmto elektronům, které drží klastr pohromadě, se říká skeletální elektrony nebo také *endo* elektrony.

3) Určete, kolik skeletálních elektronů je dostupných k vazbám ve vnitřní (*endo*) struktuře každé z molekul z otázky 2.

Jakmile je známo, kolik skeletálních elektronů je v molekule, můžeme určit, jakou strukturu se daný klastr bude snažit zaujmout. Tvary klastrů se odvíjí od pravidelných deltaedrů, tedy těles, která mají pouze trojúhelníkové stěny. Některé známější deltaedry jste už nejspíše potkali (např. tetraedr či oktaedr). Při určování tvaru platí následující pravidlo: **molekula, která má n skeletálních elektronových párů, bude mít strukturu odvozenou od deltaedru s $n-1$ vrcholy.**

4) Pro každou molekulu z otázky 2 určete počet dostupných elektronových párů pro tvorbu klastrových vazeb. Následně určete, kolik vrcholů má ideální tvar daného klastru, ze kterého vychází daná struktura, a určete název odpovídajícího deltaedru.

Poslední krok při určování struktury podle Wadeových pravidel je zjistit, zda má daný klastr nést označení *closo*, *nido*, či *arachno*. *Closo* molekuly mají stejné množství vrcholů (v případě boranových klastrů jde o počet atomů boru) jako ideální deltaedr, od kterého jsou odvozeny. *Nido* klastry mají o jeden vrchol méně než deltaedr, ze kterého jsou odvozeny, a *arachno* klastry mají o 2 vrcholy méně než jejich ideální deltaedr.

Ukázka toho, jak všechny *closo*, *nido* i *arachno* tvary vypadají pro daný počet vrcholů ideálního deltaedru, je uvedena na obrázku v Příloze 1.

5) Porovnejte počet vrcholů určených ideálních deltaedrů s počtem vrcholů, které reálně pozorujete v molekulách z otázky 2. Na základě toho určete, zda je daná molekula *closo*, *nido*, nebo *arachno* klastr.

Wadeova pravidla se ale neomezují jen na boranové klastry – analogicky můžeme popsat i karborany, neboli klastry obsahující jak bor, tak uhlík. Tyto látky jsou naprosto běžným jevem v chemii klastrových sloučenin. Přestože má uhlík jiný počet valenčních elektronů než bor, principy pro počítání s Wadeovými pravidly jsou stále stejné, včetně faktu, že uhlík může nést pouze právě jednu *exo* vazbu.

6) Kolik valenčních elektronů by měla sloučenina se vzorcem CB_6H_7^- ? Kolik by měla skeletálních elektronů? Jaký tvar byste určili, že má tato sloučenina – popište ho slovně a zkuste ho načrtnout.

Kromě boru a uhlíku lze klastry pozorovat i u některých dalších prvků z p-bloku periodické tabulky. Je důležité si u nich všimnout, že některé z těchto prvků nemají *exo* vazbu na vodík, ale namísto toho mají *exo* volný elektronový pár. Opět ale platí, že každý vrchol (atom) má pouze jednu *exo* vazbu či *exo* elektronový pár.

7) Kolik valenčních elektronů má klastr $[\text{Sn}_5]^{2-}$? Kolik má skeletálních elektronů? Jaký tvar byste určili, že má tato sloučenina? Popište ho slovně a pokuste se jej načrtnout.

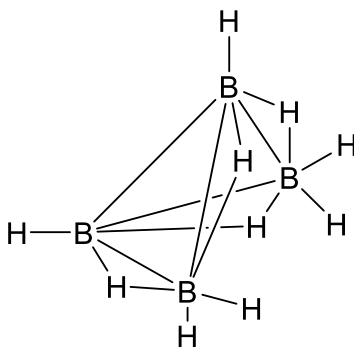
Úloha 3 Úvod do reaktivity boranů**15 bodů**

Boranové klastry jsou relativně velkou skupinou molekul, která, podobně jako mnoho dalších klastrů, může mít širokou škálu aplikací. Jejich využití se může najít od nanomateriálů až po potenciálně aktivní sloučeniny pro léčbu rakoviny. Pro tvorbu konkrétních užitečných klastrů se mnohdy hodí znát, jak dané klastry reagují a čím je případně můžeme modifikovat.

Obecně se reakce na boranových klastrech dají rozdělit do několika základních skupin, které vám pravděpodobně budou povědomé – oxidace, redukce, substituce a adice. Začneme redoxními reakcemi. Jak byste asi čekali, použití různých silných oxidačních činidel povede k různým produktům, ale obecně se dá říci, že oxidace téměř čímkoliv rozbíjí strukturu klastru a poskytuje nám běžněji známé sloučeniny boru s nejvyšším možným oxidačním číslem. Klíčové je také uvědomění, že bor má nižší elektronegativitu než vodík, a proto mají atomy vodíku v molekulách boranů částečně hydridový charakter. Oxidačním činidlem vůči boranům tak jsou kromě klasických oxidačních činidel i molekuly obsahující „kyselé“ vodík, např. voda.

1) Napište, jaké produkty (stačí sumární vzorce) vznikají oxidací B_4H_{10} pomocí:**a) H_2O** **b) O_2**

Oproti oxidacím, redukce klastru nemusí nutně jeho strukturu rozbít, ale může ji zachovat, byť za cenu ztráty vodíkových atomů. Odštěpení vodíku, který měl formální hydridový charakter, vede k nižšímu formálnímu oxidačnímu číslu boru.

2) Proč redukce klastru nezpůsobují tak často rozpad celého klastru? *Nápověda: nezapomeňte, že tyto klastry jsou elektronově deficitní.***3) Nakreslete mechanismus redukce B_4H_{10} pomocí NaH . Reakce probíhá v poměru 1:1, a vedlejší produkt je H_2 (struktura B_4H_{10} viz níže):**

Přesuneme-li se k substitucím, snadno seznáme, že jejich nejjednodušším typem, který můžeme pozorovat, jsou substituce *exo*-vodíků. Řadu substitučních činidel, která můžeme použít pro substituce na boranových klastrech, můžete znát i z organické chemie, kde fungují v podstatě totožně (a často se jedná o Lewisovy báze, jež reagují s elektronově chudými *exo* vodíky).

4) Z následující nabídky molekul vyberte, které jsou Lewisovy kyseliny, a které jsou Lewisovy báze: NH_3 , $AlCl_3$, BF_3 , PCl_3 , CO_2

5) Jakou funkční skupinu můžeme zavést substitucí na klastr pomocí:

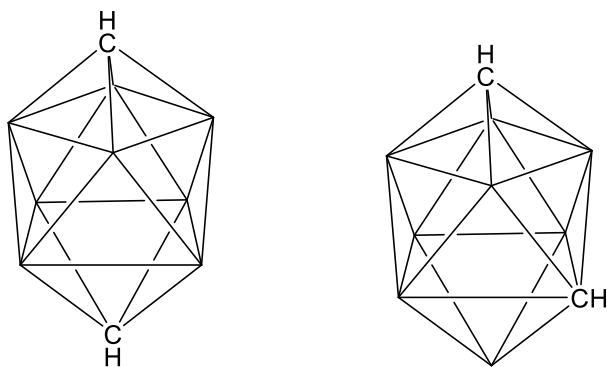
- a) SO_2Cl_2
- b) Br_2
- c) **Thiomočoviny ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), následované reakcí s hydroxidem (tedy i. $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, ii. $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$)**
- d) **Benzoylchloridu**

Poslední typ reakcí, které nás zajímají, jsou adice. Adice nám poskytují způsob, jak zvětšovat klastry. Lze provádět buď adice dalších boranů, nebo lze provádět adice uhlíkových zbytků, přičemž vznikají boro-uhlíkové sloučeniny zvané karborany (viz Úloha č. 2). Nejčastější uhlíkové zbytky, které reagují s boranovými klastry, jsou formaldehyd a acetylen.

6) Adicí formaldehydu ke klastru B_4H_8 vzniká anion se sumárním vzorcem $[\text{CB}_5\text{H}_6]^-$. Navrhněte strukturu tohoto aniontu.

U těchto molekul, karboranů, je důležité uvažovat nad tím, jaké izomery budou vznikat při jejich přípravě. Při přípravě karboranů totiž mohou vznikat různé izomery, a to v závislosti na teplotě. Stabilnější produkty vznikají za vyšších teplot, méně stabilní za teplot nižších. Molekuly karboranů jsou tím stabilnější, čím jsou jednotlivé atomy uhlíku dál od sebe.

Podívejme se na následující reakci: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{B}_8\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$

7) Přiřaďte reakční teplotu 450 °C nebo 600 °C k produktu, který při ní nejspíše vzniká.**8) Využijte nabytých znalostí z předchozích úloh k tomu, abyste navrhli syntézu superkyseliny $\text{H}[\text{CHB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ z klastru $\text{B}_{11}\text{H}_{15}$ (nápopověda: syntéza vyžaduje dva kroky, a všechna potřebná činidla byla zmíněna v předchozím textu).**

ORGANICKÁ CHEMIE**60 bodů****Autor****Filip Bureš***Ústav organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice***Odborná recenze****Miroslav Ludwig***Ústav organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice***Petra Ménová***Ústav organické chemie, Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha***Pedagogická recenze****Tomáš Mahnel***Gymnázium Rumburk*

Milé řešitelky a řešitelé Chemické olympiády,

v letošních úlohách prozkoumáme konjugované systémy, jejich vlastnosti, reaktivitu a aplikace.

Aniž si to možná uvědomujete, konjugované systémy představují významnou skupinu organických materiálů, které nás obklopují doslova na každém kroku. Naš moderní a technologický způsob života klade čím dál větší nároky na preciznost elektronických zařízení, jako jsou mobilní telefony, výpočetní technika, zobrazovací displeje, baterie, světlo emitující diody, tranzistory, solární články, přepínače, paměti, katalyzátory, atd. Odezva a výkon těchto zařízení závisí především na vlastnostech tzv. aktivní vrstvy, což je materiál zodpovědný za primární funkci daného zařízení a v řadě případů je představován organickým konjugovaným systémem, který se chová jako polovodič. Aplikacemi organických polovodičů se zabývá organická elektronika, která bude i naším stěžejním tématem. V domácím kole se podíváme na fundamentální základy potřebné k pochopení fungování zařízení s organickou aktivní vrstvou, ve vyšších kolech pak již i na organické molekuly úspěšně aplikované.

Zadání školního kola je značně kondenzovaný text, který je doplněn vybranými odkazy do literatury. Snažil jsem se vybrat odkazy jednoduše dostupné, převážně v jazyce českém a pokud možno co nejvíce adresující diskutovanou problematiku. Vřele doporučuji jejich další studium, které vám pomůže s řešením vyšších kol. Jak poznáte již při řešení domácího kola, letošní organika nebude jen o syntézách, ale daleko více o hledání vztahů typu struktura–vlastnosti. K přípravě na vyšší kola rovněž dobře poslouží autorské řešení, kde se dozvíte nejen správné řešení, ale i řadu dalších souvislostí.

Přeji vám zábavnou a poučnou olympiádu a mnoho zdaru při řešení jednotlivých úloh.

Filip Bureš

DOPORUČENÁ LITERATURA

Při studiu níže uvedených literárních zdrojů se zaměřte na následující klíčová slova: konjugace, rezonance, induktivní a mezomerní efekty, molekulové orbitály (HOMO/LUMO), kyseliny/báze, (anti)aromaticita, elektron donor/akceptor, push-pull molekula, vnitřní přenos náboje, cyklická voltametrie, *E/Z* izomerizace, elektronová absorpční/emisní spektra, chromofor/auxochrom, organická světlo emitující dioda (OLED), imidazol, pyrazin,

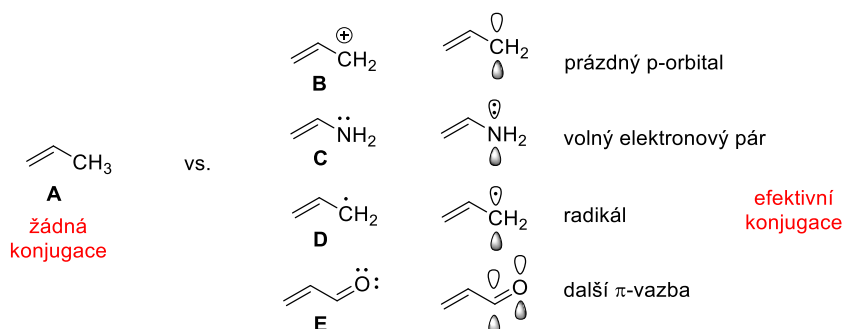
Z reakcí se zaměřte na nukleofilní a elektrofilní substituční reakce, jedno a dvou elektronovou oxidaci/redukci (alkoholů/karbonylových sloučenin), Heckovu, Suzukiho-Miyaurovu a Sonogashirovu cross-coupling reakci, Knoevenagelovu kondenzaci, Skraupovu syntézu a epoxidaci.

- 1) Konjugace a rezonance: <https://www.masterorganicchemistry.com/2017/01/24/conjugation-and-resonance/>
- 2) Organická elektronika (F. Bureš). Zaměřte se na základní princip fungování zařízení typu OLED: <https://bures.upce.cz/OOS%20slides/orgel.pdf>
- 3) Organická chemie (J. McMurry); ISBN 978-80-214-3291-8.
Kapitoly: 1.7–1.11 (Hybridizace), 1.12 (Molekulové orbitály), 2.4–2.5 (Rezonance), 2.7–2.11 (Kyseliny a báze), 14 (Konjugované systémy), 15 (Benzen a aromaticita), 30.1–30.2 (Molekulové orbitály).
- 4) Mezomerní efekt: https://cs.wikipedia.org/wiki/Mezomern%C3%AD_efekt
- 5) Teorie molekulových orbitalů: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pdf/js18/obecna_chemie/web/pages/10-teorie-molekulovych-orbitalu.html (Pokud se vám na stránce místo matematických symbolů a rovnic objeví podivné shluky symbolů jako např. „\ce{\sigma_{s}^{b}}“, zkuste použít jiný prohlížeč.)
- 6) (Anti)Aromatické systémy: <https://cs.khanacademy.org/science/organic-chemistry/aromatic-compounds/aromatic-stability/v/aromatic-stability-i>
- 7) Push-pull molekuly: F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, 4, 58826–58851. Zaměřte se na základní principy ladění HOMO/LUMO a optických vlastností push-pull sloučenin prostřednictvím změny donoru, akceptoru a π -systému: <https://doi.org/10.1039/C4RA11264D>
- 8) Jablonského diagram: https://cs.wikipedia.org/wiki/Jablonsk%C3%A9ho_diagram
- 9) Lambertův–Beerův zákon: https://www.wikiskripta.eu/w/Lambert%C5%AFv-Beer%C5%AFv_z%C3%A1kon
- 10) Spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti (M. Holčapek): https://holcapek.upce.cz/teaching/Mol_spek/Mol_spek_prednaska1_UVIS.pdf
- 11) Cyklická voltametrie v kostce (M. Klikar), zaměřte se na pochopení základního principu ve vztahu k HOMO a LUMO hladinám: https://bures.upce.cz/OOS%20slides/mk_CV.pdf
- 12) Nobelova cena za chemii 2000: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>
- 13) Exciton hopping model, zaměřte se pouze na pochopení základního principu: S. C. J. Meskers, *ChemPhysChem* **2023**, 24, e202300666. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300666>
- 14) Cross-coupling reakce organokovových sloučenin přechodných kovů v organické syntéze (F. Bureš), str. 57–101. Zaměřte se pouze na základní princip reakce a posléze na Heckovu, Suzukiho a Sonogashirovu reakci: <https://bures.upce.cz/OOS%20slides/OOS%20part%202.pdf>
- 15) ICT a kyan skupina jako akceptorní jednotka push–pull sloučenin: F. Bureš, *Chem. Listy* **2013**, 107, 834–842. http://chemicke-listy.cz/docs/full/2013_11_834-842.pdf

Úloha 1 Konjugovaný systém

17 bodů

Za konjugaci v organické chemii označujeme překryv nejméně tří p-orbitalů. V principu tak konjugovaný systém může vytvářet kombinace dvojné vazby, volného elektronového páru, nepárového elektronu nebo prázdného p-orbitalu. Názorně si můžeme ukázat rozdíl mezi konjugovaným a nekonjugovaným systémem na propenu **A** a strukturně příbuzných sloučeninách **B–E**:



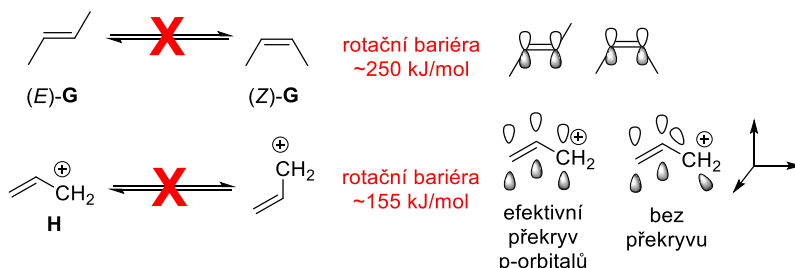
Za konjugovaný systém označujeme především organické molekuly s alternujícími jednoduchými a násobnými vazbami, u kterých dochází k delokalizaci elektronů. Jak jistě víte, příroda obecně nemá ráda uspořádaný (lokalizovaný) stav s vysokou energií, a proto mají konjugované systémy obecně nižší energii a vyšší stabilitu v porovnání s nekonjugovanými analogy. Rozdíl energií konjugovaného a nekonjugovaného systému se nazývá rezonanční nebo delokalizační energie. Z výše uvedeného vyplývá, že konjugovaný systém může být sestaven z sp^2 nebo sp hybridizovaných atomů uhlíku (nesoucích nehybridizované p-orbitaly).

Delokalizace významně ovlivňuje délky vazeb mezi jednotlivými atomy. Zatímco formálně jednoduchá vazba se zkracuje, násobná vazba se naopak prodlužuje, jak můžeme vidět na příkladu buta-1,3-dienu (**F**):

Délka a energie izolovaných vazeb mezi atomy uhlíku:		
C–C	C=C	C≡C
1,54 Å	1,34 Å	1,20 Å
346 kJ/mol	610 kJ/mol	836 kJ/mol

Násobné a jednoduché vazby se mohou střídát, pak mluvíme o systému konjugovaném. Vedle toho máme také systémy kumulované anebo izolované. Uhlík v sp^3 hybridizaci je označován za tzv. „*conjugation killer*“ (bez přítomnosti p-orbitalu).

Efektivní překryv p-orbitalů je rovněž zodpovědný za rotační bariéru kolem dvojné vazby. Obecně je tak u alkenů možno rozlišit *E* a *Z*-izomery, jak lze ukázat např. pro but-2-en (**G**) nebo allylový kationt (**H**):



Možnost rezonance, a tudíž delokalizace/rozproštění elektronů přes více atomů, je významným stabilizujícím prvkem v řadě reakcí, kdy vzniká nukleofil/elektrofil (případně aniont/kationt) nebo radikál. Významně rovněž ovlivňuje acidobazické vlastnosti organických molekul.

1) Nakreslete rezonanční struktury a rezonanční hybrid uvedených nejjednodušších konjugovaných systémů B–E.

(Jednotlivé rezonanční struktury mohou přispívat k rezonančnímu hybridu různou měrou, hovoříme proto o váženém průměru jednotlivých rezonančních forem. Zkuste se proto zamyslet nad velikostí příspěvku jednotlivých rezonančních struktur do rezonančního hybridu. Odpověď není bodovaná, nicméně je uvedena v autorském řešení.)

2) Z rezonančního hybridu struktury E odvodte jeho možnou reaktivitu s nukleofily, např. methylmagnesiumbromidem, tj. napište strukturu očekávaného produktu/produktů této reakce.

3) Nakreslete příklad kumulovaného a izolovaného systému se dvěma dvojnými C=C vazbami.

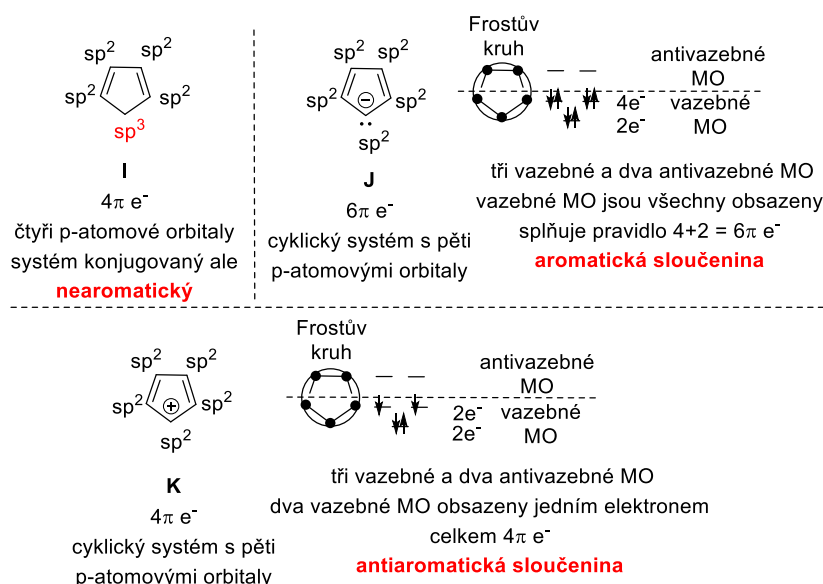
4) Zakreslete rezonanční struktury cyklohexanaminu, trifenylaminu (*N,N*-difenylobenzenaminu) a anilinu (benzenaminu) a na jejich základě seřadte jednotlivé látky podle bazicity. Své rozhodnutí zdůvodněte.

5) Molekula buta-1,3-dienu (F) nabízí dvě možná místa pro reakci s elektrofilu. Nakreslete obě reakce molekuly F s H^+ iontem a zamyslete se nad stabilitou vzniklých karbokationtů.

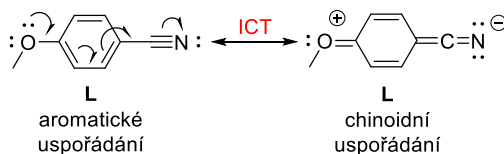
Úloha 2 (Anti)Aromatický a funkcionalizovaný systém

22 bodů

Asi nejvýznamnější skupinou konjugovaných systémů jsou aromáty, které obsahují rovinný cyklický systém alternujících jednoduchých a dvojných vazeb bez „conjugation killeru“ a zároveň splňují tzv. Hückelovo pravidlo o počtu π -elektronů ($[4n + 2]$). Zjednodušeně lze říci, že aromatický systém může obsahovat liché počty elektronových párů nebo celkový počet π -elektronů spadající do tzv. magické řady (2, 6, 10, 14, 18...). Aromáty jsou významně stabilizovány rezonanční energií, například benzen je stabilizován rezonanční energií 151 kJ/mol v porovnání s „cyklohexatrienem“, a proto aromáty nepodléhají elektrofilním adicím jako alkeny, ale spíše elektrofilní substituci (S_EAr). Vedle stabilních aromatů existují látky nearomatické a dále nestabilní antiaromáty, které nesplňují Hückelovo pravidlo, ale splňují pravidlo $[4n]$. Zkusme si demonstrovat rozdíl mezi nearomatickou sloučeninou, aromátem a antiaromátem na cyklopentadienu (**I**) a jeho aniontu (**J**), respektive kationtu (**K**):



Díky snadné substituci (S_EAr) lze aromatický systém dále funkcionalizovat skupinami, které mohou elektrony poskytovat nebo odebírat, a chovat se tak jako elektron donory či akceptory. Posouzení vlivu daného substituentu lze provést především na základě mezomerního efektu. V případě kombinace elektron donoru a akceptoru v konjugovaném uspořádání hovoříme o tzv. push-pull molekule s vnitřním přenosem náboje (ICT; *intramolecular charge transfer*). Jednoduchým příkladem může být 4-methoxybenzenkarbonitril (**L**), pro který lze ICT znázornit prostřednictvím limitních rezonančních struktur (aromatické vs. chinoidní uspořádání). Druhá zmíněná struktura jasně ukazuje dipolární charakter takové molekuly. Míru ICT lze velice jednoduše „ladit“ vhodnou kombinací donoru, akceptoru a konjugovaného systému, a ovlivňovat tak základní fyzikální vlastnosti push-pull molekul, jako je jejich barevnost, emisivní chování, redoxní charakter, nadmolekulární uspořádání atd. Díky sp^2/sp hybridizaci zapojených atomů uhlíku lze konjugované systémy jednoduše a selektivně syntetizovat prostřednictvím řady transformací katalyzovaných přechodnými kovy, jako jsou cross-coupling reakce, adice, substituce nebo metatéze.

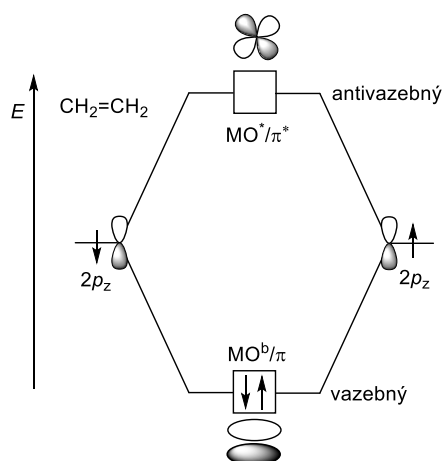


- 1) Jaké délky vazeb mezi atomy uhlíku očekáváte v molekule benzenu ve srovnání s typickými hodnotami pro izolovanou jednoduchou a dvojnou vazbu (viz výše)?
- 2) Nakreslete všechny rezonanční struktury a rezonanční hybrid cyklopentadienidu J a alespoň tři vybrané rezonanční struktury push–pull molekuly L.
- 3) Jakým způsobem lze z cyklopentadienu I připravit aniont J? Napište konkrétní chemickou reakci a odhadněte pK_a sloučeniny I.
- 4) S využitím 4-hydroxybenzaldehydu jako výchozí sloučeniny se pokuste zapsat chemické rovnice (reakční schéma) dvoustupňové syntézy push–pull molekuly L.
- 5) Uveďte dva příklady pro elektron donorní substituent a dva příklady elektron akceptorního substituentu, tj. substituentů s kladným a záporným mezomerním efektem.

Úloha 3 Vlastnosti konjugovaných systémů

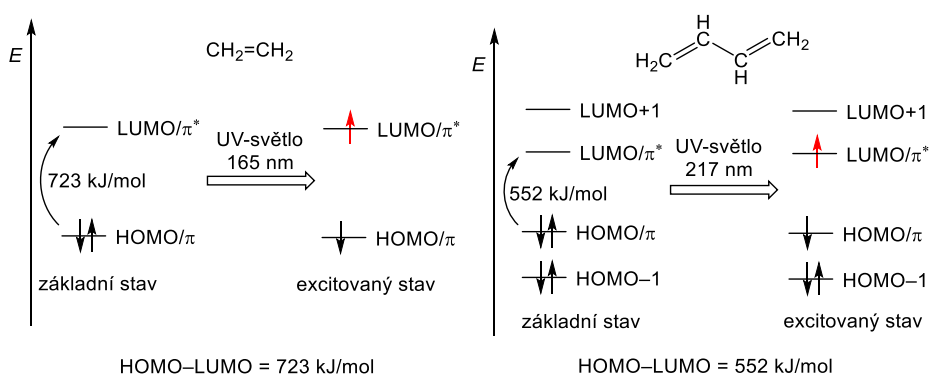
21 bodů

Na interakci p-orbitalů lze nahlížet i prostřednictvím teorie molekulových orbitalů (MO). Např. v nejjednodušší molekule ethenu dochází ke kombinaci dvou $2p_z$ atomových orbitalů nesoucích po jednom elektronu za vzniku dvou nových π -molekulových orbitalů, jednoho vazebného (MO^b/π) a jednoho antivazebného (MO^*/π^*). Interakci p-orbitalů a vznik molekulových orbitalů lze vizualizovat takto:



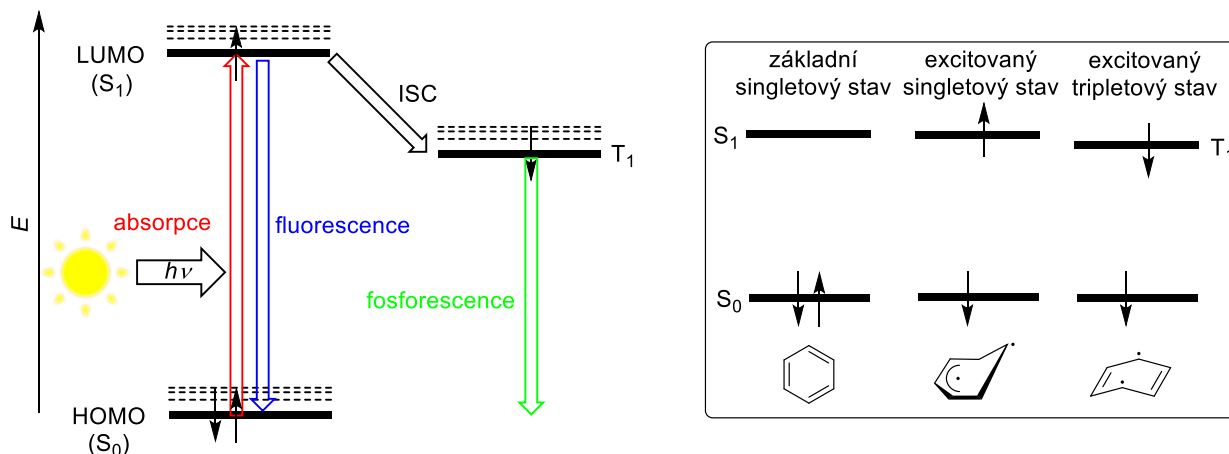
Podstatné je si uvědomit, že takovou interakcí dojde k poklesu energie obou zúčastněných elektronů, které jsou nyní lokalizovány v MO^b/π s nejnižší energií. V případě buta-1,3-dienu bude situace analogická, kombinací čtyř atomových orbitalů vznikají čtyři nové molekulové orbitály (dva vazebné a dva antivazebné).

Zásadní spektrální vlastností konjugovaných systémů je jejich schopnost absorbovat fotony z UV/Vis oblasti (ca 100–800 nm) za vzniku excitovaného stavu, který si lze zjednodušeně představit jako stav vzniklý po přechodu jednoho elektronu z nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO/π ; *highest occupied molecular orbital*) do nejnižšího neobsazeného molekulového orbitalu (LUMO/π^* ; *lowest unoccupied molecular orbital*). Excitace ethenu a buta-1,3-dienu lze schematicky zobrazit takto:



Zatímco u kratšího ethenu je potřeba k přechodu elektronu z HOMO do LUMO energie 723 kJ/mol (foton s vlnovou délkou 165 nm), pro excitaci buta-1,3-dienu je potřeba energie výrazně nižší (552 kJ/mol), a stačí k tomu tudíž foton s vlnovou délkou 217 nm. S rostoucí délkou konjugovaného systému (počtem dvojných vazeb) tak dochází k poklesu rozdílu HOMO–LUMO a jednodušší $\pi \rightarrow \pi^*$ excitaci valenčních elektronů s pomocí méně energetického fotonu (fotonu s vyšší vlnovou délkou). Toto chování má za následek barevnost vyšších konjugovaných systémů, které absorbují ve viditelné oblasti a označujeme je za tzv. chromofory. Absorpční vlastnosti každé organické molekuly jsou kvantifikovány absorpčním spektrem (závislost absorbance na vlnové délce), resp. pomocí hodnot (nejdelouhovnějšího) absorpčního maxima λ_{max}^A a molárního absorpčního koeficientu ε . Zatímco první udává energii nejvíce absorbovaných fotonů, druhá veličina udává míru jejich absorpce. Pro absorbanci (A) platí Lambertův–Beerův zákon, $A = \varepsilon lc$, kde l je délka optického prostředí, kterým záření prochází, a c koncentrace. Energie získané absorpcí

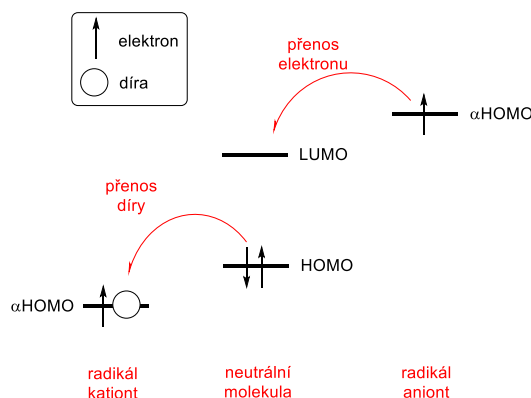
fotonu se může konjugovaný systém zbavit nezářivým nebo zářivým procesem. Druhý zmíněný znamená vyzáření/emisi fotonu, kdy emitovaný foton bude mít vždy nižší energii (vyšší vlnovou délku) než foton původně absorbovaný. Vzniká tak spektrum emisní jako závislost intenzity na vlnové délce. Emisními charakteristikami jsou maximum $\lambda_{\text{max}}^{\text{E}}$ (vzdálené od absorpčního maxima o tzv. Stokesův posun), kvantový výtěžek (Φ) a doba života (τ). Konjugovaný systém může emitovat ze singletového (fluorescence) i tripletového stavu (fosforescence) a jeho emisní chování je významně ovlivňováno polaritou prostředí. Zatímco fluorescence je proces krátkodobý ($\tau \sim \text{ns}$), fosforescence ($\tau \sim \mu\text{s}$) přetrvává i po zániku absorpce. Energeticky se dá proces absorpce a emise jednoduše znázornit pomocí tzv. Jablonského diagramu:



V základním singletovém stavu jsou oba elektrony spárovány v HOMO (označováno rovněž jako S_0). Absorpcí fotonu dojde k excitaci jednoho z elektronů do LUMO (S_1) za vzniku excitovaného singletového stavu se dvěma elektrony, jejichž spin (orientace) odpovídá situaci v základním stavu. Excitovaný elektron může ale podstoupit mezisystémový přechod (ISC; *intersystem crossing*), což je nezářivý proces mezi dvěma stavy (singlet $\rightarrow$ triplet) spojený se změnou spinové multiplicity. Excitovaný tripletový stav je energeticky níže než excitovaný singletový stav a přechod elektronu na základní hladinu je tzv. spinově zakázaný, a proto fosforescence trvá déle než fluorescence. Na molekule benzenu je rovněž patrné, že jednotlivé stavy jsou spojeny výraznou strukturní změnou. Většina moderních skvěle vykreslujících displejů mobilních telefonů, tabletů, laptopů a televizí využívá právě emisi fotonu z organického materiálu (tzv. OLED technologie; *organic light emitting diode*).

Vedle absorpce a emise fotonu konjugovaným systémem je aplikačně rovněž podstatná jeho schopnost přijmout nebo uvolnit elektron. Na rozdíl od ICT zde hovoříme o intermolekulárním procesu, kdy konjugovaný systém odevzdá/přijme elektron od jiné molekuly nebo třeba elektrody. Z tohoto pohledu je klíčová hodnota ionizační energie, resp. ochota systému odevzdat elektron z HOMO nebo ho přijmout do LUMO. Hodnoty energií HOMO a LUMO lze získat pomocí elektrochemických měření a jsou pro každý organický polovodič naprosto zásadní. V současné době přijímaný mechanismus přenosu náboje v organickém polovodiči zahrnuje tzv. „*exciton¹ hopping model*“. Zatímco elektrony jsou přenášeny prostřednictvím interakce LUMO neutrálních molekul se sousedními radikál anionty (polovodič typu **n**), díry putují prostřednictvím sekvenčního přenosu elektronů z HOMO na sousední radikál kationty (polovodič typu **p**). Schematicky si přenos náboje v organickém polovodiči můžeme znázornit takto:

¹ Exciton je stav elektronu a díry (prázdného místa v MO) vzájemně svázaných elektrostatickými Coulombickými interakcemi, který se může souvisle pohybovat napříč molekulami, atomy nebo ionty.



Řada konjugovaných molekul dokáže podstupovat redox proces reverzibilně, tzn. mohou být opakovaně oxidovány a redukovány, což je klíčová vlastnost pro jejich přetrvávající (polo)vodivost. Z malých molekul jsou to třeba ferrocen, ketony, iminy, nitrily, heterocyklické molekuly anebo vodivé polymery (viz Nobelova cena za chemii z roku 2000). Aplikace organických polovodičů zahrnuje například polem řízené tranzistory (spínající OLED pixely displeje), solární články, paměti, přepínače, katalyzátory atd.

- 1) Při znalosti energií fotonů nutných pro excitaci ethenu a buta-1,3-dienu vyvodte, jak energetický foton bude potřeba k excitaci hexa-1,3,5-trienu (uvedte, zda je potřeba foton s vyšší, nižší, nebo stejnou energií).
- 2) Zatímco základní konjugovaný systém zodpovědný za absorpci fotonu nazýváme chromofor, připojené substituenty dokáží měnit vlnovou délku absorbovaného fotonu (změnou HOMO–LUMO rozdílu) a jsou nazývány auxochromy. Napište dva příklady typického auxochromu a určete, zda mají kladný nebo záporný mezomerní efekt.
- 3) Seřadte následující konjugované molekuly podle rostoucího absorpčního maxima: I, L, benzen. Pořadí zdůvodněte.
- 4) Typickými vodivými polymery jsou polyacetylen nebo polythiofen. Nakreslete jejich strukturu, označte opakující se konstituční jednotku (mer) a navrhnete monomer (uvedte jeho vzorec) pro přípravu takového polymeru.
- 5) Sendvičová molekula ferrocenu je v elektrochemii brána jako jakýsi etalon. Uvedte chemickou rovnici reverzibilní redoxní reakci, kterou může ferrocen podstupovat.

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 bodů

Autor / Autoři

Karolína Fárníková*Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského
VŠCHT Praha***Eva Pluhařová***Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského*

Odborná recenze

Karel Berka*Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta,
Univerzita Palackého v Olomouci*

Pedagogická recenze

Tomáš Mahnel*Gymnázium Rumburk*

Atmosféra nás obklopuje, aniž bychom to vnímali. Tento plynný obal Země nám umožňuje dýchat, pouštět draky nebo sledovat západy sluníčka. Už na základní škole se učí, že 78 % atmosféry je tvořeno dusíkem, 21 % kyslíkem a zbytek tvoří vzácné plyny, oxid uhličitý, vodní pára a tak podobně. Podle tohoto stálého složení, a i z pouhého pohledu na neměnnou modrou oblohu, by naivní pozorovatel mohl usoudit, že se v atmosféře nic neděje a jedná se pouze o nereaktivní směs plynů. Tento člověk by se ale mýlil.

V následujících úlohách si postupně představíme vybrané zajímavé atmosférické jevy, od ozonové díry, přes polární záři, až po tvorbu fotochemického smogu a aerosolů. Tyto děje umíme popsat pomocí chemické kinetiky a různých aproximací, kterým se v průběhu všech kol také budeme postupně věnovat. Jmenovitě se jedná o srážkovou teorii, teorii tranzitního stavu a aproximaci stacionárního stavu. Některé koncepty budou představeny přímo v textu, další potřebné znalosti získáte z doporučené literatury.

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) Kinetické myšlení v chemii, P. Slaviček, J. Janoš, J. Filgas, T. Ovad (předběžná verze, bude zveřejněno)
 - Kapitola 1, 2 – Základní kinetika
 - Kapitola 3.2.1 – Aproximace stacionárního stavu
 - Kapitola 11 – Srážková teorie a teorie tranzitního stavu,
Ke správnému řešení úloh stačí pochopit souvislosti, z odvozování, integrování a statistické termodynamiky vás nikdo zkoušet nebude
- 2) Atmosféra Země – Jak ji vidí fyzikální chemie, P. Slaviček, E. Mrázková, <https://docplayer.cz/7230296-Atmosfera-zeme-jak-ji-vidi-fyzikalni-chemie-pomocny-text-k-fyzikalne-chemicke-casti-39-rocniku-chemicke-olympiady-kategorie-a.html>
- 3) Fyzikální chemie, P. Atkins, J. de Paula
 - Kapitola 21 Rychlost chemických reakcí (21.1.2 Reakční rychlost, 21.1.3 Integrovaná rychlostní rovnice, 21.1.5 Závislost reakčních rychlostí na teplotě, 21.2 Analýza rychlostních rovnic)
 - Kapitola 22 Reakční dynamika (22.1.1 Srážková teorie – doporučeno si přečíst vše mimo podkapitolu o modelu RRK, 22.2 Teorie tranzitního stavu, 22.3.2 Plochy potenciální energie)
 - Kapitola 15.1.1.2 Boltzmannovo rozdělení

Úloha 1 Rozcvička**20 bodů**

Ostřílení řešitelé a řešitelky chemické olympiády si jistě vybaví, že existuje nějaká kinetika prvního řádu nebo možná druhého, že existuje rychlostní konstanta. Možná dokonce zaslechli pojem Arrheniovský faktor. V úvodní rozcvičce tyto pojmy v rychlosti projdeme.

Pro teoretiky oblíbenou obecnou chemickou reakci (1), kde z a molů látky A a b molů látky B vzniká c molů látky C a d molů látky D, zavedeme rychlost reakce (2). Je to změna koncentrace vybrané látky v čase dělená koeficientem a, b, c, d . U reaktantů zavádíme rychlost reakce přes jejich úbytek a u produktů přes jejich nárůst. Rychlost chemické reakce závisí na složení reakční směsi, tj. na koncentraci reaktantů, produktů, katalyzátorů, inhibitorů, atd.



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = v(c_A, c_B, c_C, c_D, c_{kat}, c_{inh}) \quad (2)$$

Za určitých podmínek lze rychlost vyjádřit i jako součin rychlostní konstanty k a koncentrací jednotlivých látek umocněné na koeficienty ($\alpha, \beta, \dots$), které určují dílčí řády reakce složek reakční směsi.

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta \quad (3)$$

Obvykle je ale výraz pro rychlost reakce komplikovanější (viz rovnici 4 pro izotopovou výměnu v Haber–Boschově cyklu), ale tím se budeme zabývat až v pozdějších kolech. Na tomto příkladu vidíme, že řád reakce nemusí souviset s koeficienty ve vyčíslené chemické rovnici. V následujících příkladech se budeme zabývat jen reakcemi s jedním reaktantem.

$$v \propto \frac{p_{D_2}^{1/2} p_{NH_3}}{(1 + p_{NH_3})^2} \quad (4)$$

1) Mějme reakci $A \rightarrow P$, pro kterou je číselná hodnota rychlostní konstanty k rovna 5. Zakreslete do grafu, jak se mění závislost rychlosti na koncentraci látky A (od 0 do 2 mol · dm⁻³), pokud je řád reakce vůči látce A:

a) Nultý

b) První

c) Druhý

Od závislosti rychlosti na koncentraci k závislosti koncentraci na čase se dostaneme integrací. Proces integrace se učit nemusíte (zvídaví studenti si to mohou přechít v doporučené literatuře), ale jak se mění koncentrace reaktantu v čase pro reakce různých řádů je důležitá znalost.

2) Zakreslete do grafu průběh poklesu koncentrace reaktantů pro reakci 0., 1. a 2. řádu v závislosti na čase. Předpokládejte že číselné hodnoty rychlostních konstant k jsou stejné jako v úloze 1 (tj. 5) a počáteční koncentrace látky A $c_{A0} = 10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Rychlost reakce definujeme jako úbytek koncentrace látky v čase, tudíž rozměr rychlosti reakce bude mol · dm⁻³ · s⁻¹. Jelikož pro různé řády reakce máme koncentraci umocněnou na různé koeficienty, musí být jednotka rychlostní konstanty taková, aby jednotka rychlosti reakce byla vždy stejná.

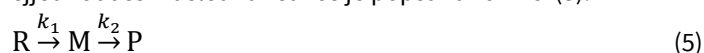
3) U jednotlivých jednotek rychlostní konstanty určete řád reakce (nemusí se jednat pouze o celočíselné řády).

- a) $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
- b) s^{-1}
- c) $\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$
- d) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

V rychlostní rovnici není explicitně zahrnuta závislost na teplotě. Rychlostní konstanta k na ní ovšem závisí.

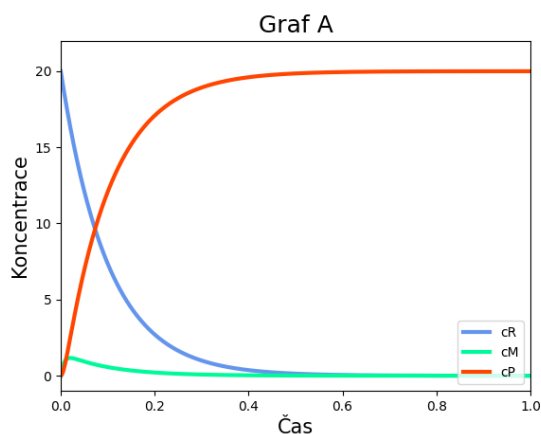
4) Jak se nazývá závislost rychlostní konstanty na teplotě. Jakou matematickou funkcí je popsána?

Bohužel příroda se nedá popsat tak jednoduchou rovnicí jako pro reakci (1) a často jsou reakční schémata komplikována různými bočními, následnými či dokonce vratnými reakcemi. O všech těchto typech reakcí se můžete dočíst více v doporučené literatuře. V poslední části této úlohy se však zaměříme na řešení reakčních schémat, a to za pomoci tzv. **aproximace stacionárního stavu** (ASS). Nejjednodušší následná reakce je popsána rovnicí (5).

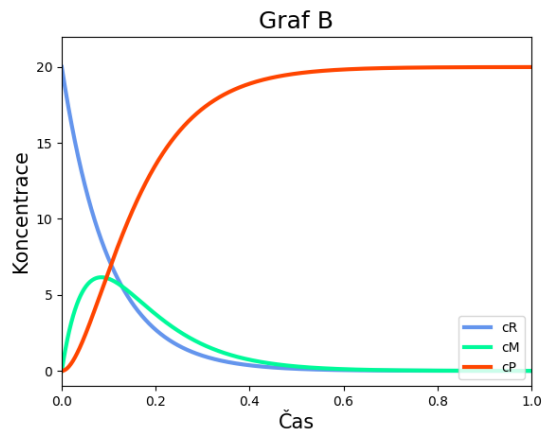


V tomto typu reakce se látka R přeměňuje na meziprodukt M, která se odbourává na produkt P. Za určitých podmínek ale můžeme říct, že změna koncentrace meziproduktu M v čase je nulová a zavádíme ASS. Ta ale platí jen za určitých podmínek.

5) Prohlédněte si grafy níže, kde jsou zakresleny závislosti koncentrací látek R, M a P na čase. Pro kterou situaci by bylo možno uplatnit ASS? Zdůvodněte.



Obrázek 1: Graf A pro reakci (4)



Obrázek 2: Graf B pro reakci (4)

6) Jaká musí platit závislost mezi velikostí konstant k_1 a k_2 , abychom mohli použít ASS?

Úloha 2 Ozon**20 bodů**

Modelové reakce jsou sice krásné, ale je načase se ponořit do pestré reality. V průběhu následujících čtyř kol bychom vás kromě kinetiky rádi seznámili i se zajímavými atmosférickými ději, proto se teď podíváme na vznik jedné z velmi dobře známých molekul – ozonu.

Tvorba ozonu je popsána Chapmanovým cyklem probíhajícím v atmosféře. V prvním kroku (1) je kyslík fotodisociován na dva kyslíkové radikály. Ty dále reagují s další molekulou kyslíku za vzniku ozonu (2). Tato reakce je ale velmi exotermická a přebytečná energie musí být přenesena na další nereaktivní molekulu M (N₂ a O₂). V reakci (3) je vzniklý ozon zpětně fotodisociován na kyslík a kyslíkový radikál. V poslední reakci (4) dochází k rekombinaci ozonu s kyslíkovým radikálem na kyslík.

**1) Díky kterým reakcím se můžeme v létě relativně bezpečně opalovat a proč?**

Při pečlivém pohledu na výše uvedené reakční schéma, vidíme že zatímco některé konstanty jsou značené k_x , jiné zase značíme písmenkem J_x . Jedná se pouze o formalismus, ve kterém se pro reakce zahrnující fotony (neboli fotochemické reakce) rychlostní konstanty značí písmenkem J_x . Nicméně od „klasických“ rychlostních konstant se mohou trochu lišit.

2) V základních jednotkách SI je hodnota J_1 rovna $5 \cdot 10^{-10}$ a J_3 je rovna $2 \cdot 10^{-3}$. Jaké jsou ale jejich jednotky? A co můžeme říct o relativních rychlostech těchto dvou reakcí?

V předešlé úloze jsme si ukázali, jakým způsobem závisí rychlostní konstanta na teplotě. Rovnou vám prozradíme, že u konstant J_1 a J_3 tato závislost neplatí, navzdory tomu se se změnou nadmořské výšky mění.

3) Jakým způsobem se konstanty mění a čím je to dáno?

Reakční mechanismus jsme popsali a všechny rychlostní konstanty objasnili, je tedy na čase si něco spočítat.

4) Kolik částic kyslíkového radikálu $\text{O} \cdot$ vznikne v jednom litru vzduchu za 12 hodin reakcí (1) z kyslíku ve stratosféře? Předpokládáme, že tlak je 1 atm, teplota 298 K a 21 % vzduchu je tvořeno kyslíkem, který se chová jako ideální plyn. Rada: fotony se nepočítají jako částice do rychlostních rovnic.

Jak už jistě tušíte, v mechanismu se vyskytují meziprodukty, na které můžeme uplatnit ASS. V tomto případě ji použijeme na koncentraci ozonu.

5) Pomocí ASS odvoďte závislost poměru kyslíkového radikálu ku ozonu $\text{O} \cdot / \text{O}_3$.

a) Napište závislost koncentrace ozonu na čase.

b) Zjednodušte předchozí rovnici za předpokladu, že poslední reakce je tak pomalá, že ji můžeme zanedbat, a vyjádřete závislost poměru kyslíkového radikálu ku ozonu $\text{O} \cdot / \text{O}_3$.

c) Na základě úvahy určete pravdivost tohoto tvrzení: Poměr $\text{O} \cdot / \text{O}_3$ bude vyšší u povrchu Země než ve vyšších vrstvách atmosféry.

6) Vyjádřete koncentraci tzv. odd oxygen species (kyslíkový radikál a ozon) v čase. Můžeme tady použít ASS?

- a) Vyjádřete závislost koncentrace kyslíkového radikálu na čase.
- b) Pomocí rovnice vyjádřené z předchozí úlohy vyjádřete součet úbytku kyslíkového radikálu a ozonu.
- c) Pokud je rychlost poslední reakce mnohem nižší v porovnání s ostatními reakcemi, můžeme uplatnit ASS?

Úloha 3 Molekuly v pohybu**20 bodů**

Celou dobu se bavíme o rychlostních konstantách, ale kde se vůbec berou? K získání jejich hodnot využíváme různé modely a v této úloze si představíme **srážkovou teorii**.

Srážková teorie je poměrně intuitivní model vycházející ze tří předpokladů.

Reagující částice se musí srazit. Tato skutečnost se vyjadřuje jako součet poloměrů obou reaktantů, nebo jako tzv. účinný průřez částice s redukovanou hmotností obou původních částic.

Reagující částice se musí srazit s dostatečnou energií, aby byla překonána aktivační energie reakce E_A .

Reagující částice musí být orientovány vhodně pro průběh reakce, což je vyjádřeno sterickým faktorem P_S , jehož hodnota se už získává experimentálně. Ačkoliv by si člověk mohl myslet, že tento faktor je vždy menší jak 1, není tomu tak. Příkladem jsou tzv. **harpunové reakce**.

Výsledkem těchto předpokladů je trochu složitější vzorec pro rychlostní konstantu (1). Přesné odvození můžete dohledat v doporučené literatuře, r_{AB} je součet poloměrů částice A a B, N_A je Avogadrova konstanta, P_S je sterický faktor, k_B je Boltzmannova konstanta, T je teplota, μ_{AB} je redukovaná hmotnost a E_A je aktivační energie.

$$k = \pi r_{AB}^2 N_A P_S \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

1) Pro následující situace rozhodněte, která reakce bude mít vyšší rychlostní konstantu. Zdůvodněte.

a) $r_B < r_A$, $m_B \approx m_A$, $E_{A,A+B} \approx E_{A,A+A}$

i) $A + A \rightarrow P$

ii) $A + B \rightarrow Q$

b) $E_{akt,A+A} = 2 \text{ eV}$, $E_{akt,B+B} = 50 \text{ kJ/mol}$, $r_B \approx r_A$, $m_B \approx m_A$

i) $A + A \rightarrow P$

ii) $B + B \rightarrow R$

c) $r_A \approx r_{AH}$, $E_{A+A} \approx E_{AH+AH}$, $m_A \approx m_{AH}$

i) $A + A \rightarrow A - A$

ii) $A + A - H \rightarrow A - A - H$

2) Jaká je jednotka takto spočítaných rychlostních konstant?

Zkusíme nyní uplatnit tento model na reálnou reakci, a to vznik oxidu dusičného N_2O_5 v atmosféře (2). Na této reakci je zajímavé to, že ačkoliv vznikající produkt je stabilní, je tvořen pouze v noci. Přes den totiž NO_3 podléhá fotolýze a rozkládá se zpět na nižší oxidy dusíku.



3) Aproximujte oba reaktanty na koule o poloměru r_{NO_2} rovno $1,2 \text{ Å}$ a r_{NO_3} rovno $1,8 \text{ Å}$ ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Předpokládejme, že sterický faktor P_S je roven 1. Aktivační energie reakce je 815 J/mol v rozmezí teplot od 295 to 520 K .

a) Spočítejte Arrheniovský faktor reakce za teploty 298 K .

b) Jaký je poměr rychlostních konstant za 295 K a 520 K ?

c) Fotolýza NO_3 je iniciována fotony o energii $2,95 \text{ eV}$. O jakou vlnovou délku světla se jedná? Jakou má světlo barvu?

Tímto rychlým výpočtem končíme prozatím povídání o srážkové teorii a v příštím kole se podíváme na základy teorie tranzitního stavu.

BIOCHEMIE**60 bodů****Autor / Autoři****Jan Vavříň***University of Cambridge***Odborná recenze****Tomáš Ovad***Ústav fyzikální chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha***Pedagogická recenze****Tomáš Mahnel***Gymnázium Rumburk*

Milí soutěžící,

v letošním ročníku Chemické olympiády na vás čeká téma regulace biochemických procesů. V hodinách chemie (nebo biologie) jste se možná dozvěděli něco o metabolických drahách. I když glykolýza vypadá na papíře velmi jednoduše – je to jen deset za sebou jdoucích reakcí – buněčná realita je trochu jiná. Buňka totiž nechce dělat glykolýzu pořád; občas potřebuje rychle získat hodně energie, občas si energii raději uloží na později. Letošní ročník ChO vám snad pomůže trochu pochopit, jak buňka toto rozhodnutí udělá.

Je pravděpodobné, že s tímto tématem jste se ve škole nikdy nesetkali – nemusíte se ale bát. Je pro vás připravený studijní text, který vás zasvětil do témat důležitých pro zvládnutí letošních úloh. Cílem je pochopit základní principy regulace a umět je uplatnit na rozličné biochemické situace.

V každém kole se setkáte jak s kvalitativní, tak s kvantitativní částí. Kvalitativní část se bude vždy z velké části týkat glykolýzy – je to jeden z nejlépe pochopených biochemických procesů a je vám snad i nejbližší. Zastávám ale názor, že pro lepší pochopení toho, jak regulační mechanismy fungují, je vhodné je popsat matematicky. V kvantitativní části se tak setkáte s na první pohled poměrně ošklivými rovnicemi – opět ale není potřeba se bát, nebudeme po vás chtít, abyste je řešili. Klíčové ale bude pochopit, co jednotlivé členy v rovnicích znamenají, a umět analyzovat jejich chování pomocí *fázových portrétů*. Všechno potřebné se dozvíte ve studijním textu.

Přejeme vám hodně štěstí a zábavy při řešení úloh!

Tematické okruhy a související pojmy:

- 1) *metabolismus*: glykolýza, glukoneogeneze, signalizace pomocí G proteinů (glukagon), membránový transport glukózy
- 2) *mechanismy regulace*: alosterická regulace, fosforylace enzymů, regulace transkripce – a jejich chemické principy založené na mezimolekulových interakcích; hormonální regulace (inzulin/glukagon)
- 3) *fyzikální chemie*: výpočty chemických rovnováh, kinetika Michaelise a Mentenové, Hillova rovnice
- 4) *matematika*: grafy lineárních, kvadratických a lineárně lomených funkcí; stacionární body soustavy diferenciálních rovnic; 1D a 2D fázové portréty

DOPORUČENÁ LITERATURA

- 1) Studijní text
- 2) Řada informací je volně dostupná na internetu:
 - Wikipedie (převážně anglická) a WikiSkripta obsahují články o většině témat uvedených výše
 - https://old.vscht.cz/anl/oppa-sem-bio/PDFs/II_3_OPPA.pdf
 - <https://fbt.cz/skripta/ii-premena-latek-a-energie-v-bunce/14-regulace-metabolickych-drah-na-urovni-bunky/>
- 3) Hynek R., Valentová O., Kodíček M. (2018) Biochemie – chemický pohled na biologický svět, VŠCHT, Praha
 - kapitoly 4.4 (regulace enzymové aktivity), 4.7 (počáteční reakční rychlost enzymové reakce), 4.8 (odvození rovnice Michaelise a Mentenové), 4.11 (kinetika vícesubstrátových reakcí), 5.10 (přenos informace přes biologickou membránu) 6.10 (transkripce a posttranskripční modifikace), 6.15 (regulace genové exprese), 7.6 (regulace metabolismu)
 - kapitoly 10.5 (přehled metabolismu sacharidů), 10.6 (glykolysa) a 10.7 (glukogenese)
- 4) Kodíček, M. (2004) Biochemické pojmy: výkladový slovník, VŠCHT, Praha [on-line]
 - Dostupné z: <https://e-learning.vscht.cz/mod/glossary/view.php?id=49341>. (Pro vstup na stránku je nutné zvolit přístup jako Host.)
- 5) Matouš B. (2010) Základy lékařské chemie a biochemie, Galén, Praha
 - kapitoly 7.8 (kinetika enzymových reakcí) a 7.9 (inhibice enzymů, regulace enzymové aktivity)
 - kapitoly 8.5 (oxidace glukosy), 8.9 (syntéza glukosy²) 8.10 (regulace sacharidového metabolismu), 22.1.1 (metabolismus sacharidů v játrech)
 - kapitola 13.2.8 (struktura genů a regulace genové exprese)
 - kapitola 15.2 (hormonální signalizace)
- 6) Šipal Z., Anzenbacher, P., Peč P., Pospíšil J., Růžička I. (1992) Biochemie, Státní pedagogické nakladatelství Praha
 - kapitoly 4.6.1 (reakce s jedním substrátem) a 4.8 (regulace enzymové aktivity)
 - kapitoly 5.1 (makroergické vazby a systém ATP/ADP) a 5.2 (anaerobní glykolýza a ethanolové kvašení)
 - kapitola 8.5.3 (biosyntéza RNA)
 - kapitoly 9.2 (principy regulace biochemických pochodů) a 9.3 (mechanismus působení hormonů a léčiv)
- 7) Atkins P. W., De Paula J. (2013) Fyzikální chemie, VŠCHT, Praha
 - kapitola 7 (chemické rovnováhy)
- 8) Nelson D. L., Cox M. M. (2008) Lehninger Principles of Biochemistry, W. H. Freeman and Company, New York
 - kapitola 1.4 (Genetic Foundations)
 - kapitoly 6.2 (How Enzymes Work), 6.3 (Enzyme Kinetics as an Approach to Understanding Mechanism)
 - kapitola 12.2 (G Protein-Coupled Receptors and Second Messengers)
 - kapitola 14 (Glycolysis, Gluconeogenesis, and the Pentose Phosphate Pathway)
 - kapitoly 6.5 (Regulatory Enzymes), 15 (Principles of Metabolic Regulation) a 28 (Regulation of Gene Expression)

Pokud vás systémová biologie zaujme více, mohu doporučit následující učebnici. Obsahuje toho ale mnohem více, než bude k řešení chemické olympiády potřeba.

Alon U. (2019) An Introduction to Systems Biology, Chapman & Hall/CRC

² Pokud vás zarazí juxtapozice slov „syntéza“ a „glukosa“, nejste sami. Názor autora je, že ve 21. století je podoba „glukóza“ (stejně jako „syntéza“ namísto „synthesa“) naprosto standardní, a bude ji proto výhradně používat.

Úloha 1 Glykolýza I**22 bodů**

Než se vůbec začneme věnovat regulaci glykolýzy, pojďme si nejprve připomenout pár věcí o této metabolické dráze.

- 1) **Napište chemickou rovnici glykolýzy. Nezapomeňte u všech látek na správný náboj.**
- 2) **Jedním z produktů glykolýzy je NADH. Uvedte dva procesy, kterými se v lidských buňkách může oxidovat zpátky na NAD⁺.**

Jedním z kroků glykolýzy je rozpad fruktóza-1,6-bisfosfátu (F-1,6-BP) na dihydroxyacetonfosfát (DHAP) a glyceraldehyd-3-fosfát (GAP). Zbytek glykolytických reakcí ale může podstoupit jen GAP, nikoli DHAP. Naštěstí je zde *triózafosfát izomeráza*, která mezi nimi katalyzuje rovnovážnou reakci.

- 3) **Kolik molekul ATP bychom dostali z jedné molekuly glukózy, kdyby tato reakce neprobíhala? Předpokládejte, že DHAP zůstane v buňce a nepodléhá dalším reakcím.**

Standardní reakční Gibbsova energie pro reakci $\text{DHAP} \rightleftharpoons \text{GAP}$ je $\Delta G^\circ = 14,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 4) **Jaký bude poměr koncentrací DHAP a GAP v rovnováze pro $T = 36,5^\circ\text{C}$? (Výsledek запиšte jako $a : b$, kde $a + b = 100$.) Proč glykolýza přesto probíhá bez problémů?**

Pokud bychom chtěli změřit kinetiku triózafosfát izomerázy, zjistili bychom, že ve směru z GAP na DHAP se nechová podle rovnice Michaelise a Mentenové. Dá se ale popsat rovnicí

$$v = \frac{v_{\max}[\text{S}]}{K_M + [\text{S}] \left(1 + \left(\frac{[\text{S}]}{K_i} \right)^4 \right)},$$

kde $v_{\max} = 0,853 \text{ } \mu\text{M s}^{-1}$, $K_M = 5,25 \text{ mM}$ a $K_i = 35,1 \text{ mM}$.³

- 5) **Načrtněte graf závislosti v na $[\text{S}]$. Na stejný graf načrtněte i závislost, kterou by pro stejné hodnoty parametrů $v_{\max}$ a K_M předpovídala kinetika Michaelise a Mentenové. Jaký efekt reprezentuje člen se čtvrtou mocninou?**

Na to, abyste zjistili, jak graf vypadá, můžete využít např. on-line nástroj [GeoGebra](https://www.geogebra.org/m/GeoGebra).

Prvním krokem glykolýzy je fosforylace glukózy na glukóza-6-fosfát (G6P), při které poněkud paradoxně jednu molekulu ATP spotřebujeme.

- 6) **Jaké výhody tato počáteční fosforylace přináší?**

Většina intermediátů v glykolýze jsou z chemického pohledu estery kyseliny fosforečné.

- 7) **Jeden z intermediátů je ale anhydrid. Napište jeho název a nakreslete jeho strukturu.**

Přestože o glykolýze často přemýšlíme jen jako o metabolické dráze, která nám poskytuje ATP, není to její jediný účel. Když má buňka dostatek energie, nepotřebuje další ATP – může si ale uložit energii na později ve formě glykogenu.

Glykogen můžeme později použít na získání energie glykolýzou. Buňky ho ale nerozkládají na glukózu, nýbrž rovnou na G6P. Na tento proces není potřeba ATP.

- 8) **Kolik molekul ATP tedy získáme glykolýzou, pokud začneme z glykogenu, a ne z glukózy? Proč je to důležité pro svalovou tkáň?**

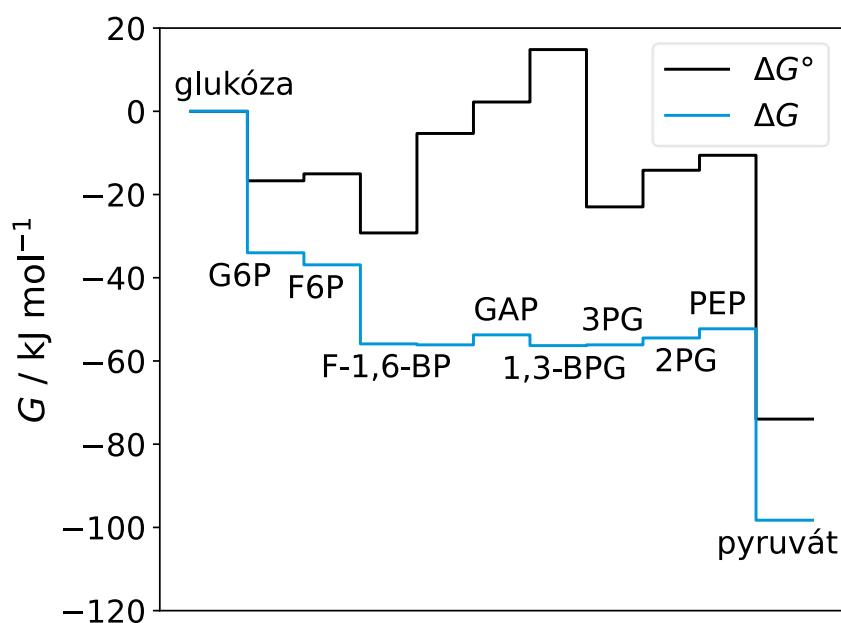
Další „odbočkou“ z glykolýzy je *pentózofosfátová dráha*. Jejími hlavními produkty jsou pentózy a NADPH. NADH a NADPH jsou velmi podobné molekuly – liší se jen tím, že NADPH má navíc fosfátovou skupinu.

³ Jednotka M („molární“) znamená mol dm^{-3} .

9) Proč je pro buňku výhodné používat jak NADH, tak NADPH?

10) Proč je fosfát dobrá „odlišující skupina“? Zkuste navrhnout jinou skupinu, která by také fungovala dobře.

Téma letošní chemické olympiády je ale regulace, tak se nad ní pojdme trochu zamyslet. Ukazuje se, že většina enzymů glykolýzy vůbec regulovaná není – enzymy prostě nerušeně katalyzují reakce, které mají, v závislosti na dostupnosti substrátů. Tři kroky glykolýzy jsou ale přísně regulované – fosforylace glukózy, fosforylace fruktóza-6-fosfátu (F6P) a výroba ATP z fosfoenolpyruvátu (PEP). Vhodnou pomůckou pro vysvětlení této skutečnosti je následující graf, který ukazuje Gibbsovu energii jednotlivých intermediátů glykolýzy. Černá křivka popisuje standardní Gibbsovu energii ΔG° , zatímco modrá skutečnou změnu Gibbsovy energie v buňce – ta bere v úvahu koncentrace reaktantů a produktů.



Tabulka 1: Přehled zkratk glykolytických intermediátů

G6P	glukóza-6-fosfát	1,3-BPG	1,3-bisfosfoglycerát
F6P	fruktóza-6-fosfát	3PG	3-fosfoglycerát
F-1,6-BP	fruktóza-1,6-bisfosfát	2PG	2-fosfoglycerát
GAP	glyceraldehyd-3-fosfát	PEP	fosfoenolpyruvát
DHAP	dihydroxyacetonfosfát		

11) Co pro reakci znamená, když $\Delta G = 0$?

12) Jak v grafu poznáme tři regulované kroky glykolýzy?

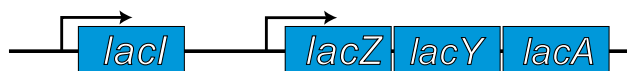
Glykolýza je rozdělena na dvě poloviny – v první spotřebujeme ATP na výrobu F-1,6-BP, v druhé ho naopak vyrábíme.

13) Proč jsou regulované zrovna tyto tři kroky? Vysvětlete, proč stačí regulovat enzymy „na začátku“ a „na konci“ dráhy. Zamyslete se, proč chce buňka regulovat obě poloviny glykolýzy zvlášť. Napadá vás ještě nějaký důvod pro regulaci prvního kroku (tvorbu G6P)?

Nápověda: Zamyslete se nad dalšími reakcemi glykolytických intermediátů.

Úloha 2 Lac operon**13 bodů**

V této úloze si představíme základy regulace transkripce na příkladu *lac* operonu bakterie *E. coli*. U bakterií jsou geny s podobnou funkcí organizované do tzv. operonů – jednotek, které jsou přepisovány společně. To je možné pouze u bakterií – u eukaryot je nutné každý gen přepisovat zvlášť.⁴ *Lac* operon obsahuje geny kódující proteiny potřebné pro metabolismus laktózy. *E. coli* má ale mnohem raději glukózu než laktózu – pokud se v prostředí nachází dostatek glukózy, tak by *lac* operon neměl být aktivní.

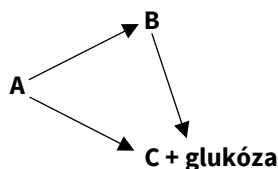


Lac operon obsahuje čtyři geny – *lacI*, *lacZ*, *lacY* a *lacA*. Z nich poté vznikají proteiny LacI, LacZ, LacY a LacA (všimněte si velkého písmena na začátku).

1) Jaká je role proteinu LacI?

2) Jaká je role proteinu LacY?

3) Protein LacZ je schopný katalyzovat všechny tři reakce v následujícím schématu. Napište názvy látek A, B a C.



4) Čím se liší látky A a B? Jaká je funkce látky B?

Lac operon obsahuje dva promotory (označené jako šipky) – slabý neregulovaný promotor před *lacI* a silný regulovaný promotor před *lacZ*. Důležité je, že promotor před *lacI* vede k transkripci všech čtyř genů *lac* operonu, nejen *lacI*.

5) Na co je potřeba slabý promotor před *lacI*? Uveďte dva důvody.

Silný promotor reguluje, jestli bude *lac* operon aktivní v závislosti na dostupnosti živin v prostředí.

6) Doplňte tabulku (ANO/NE).

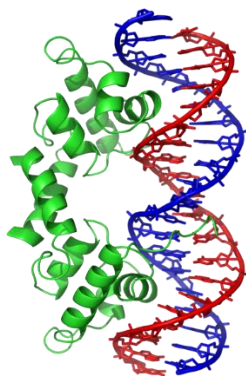
glukóza	laktóza	<i>lac</i> operon aktivní?
✓	✓	
✓	×	
×	✓	
×	×	

Pojďme se zamyslet nad tím, jak regulace transkripce probíhá z mikroskopického pohledu. Pro transkripci je potřeba enzym RNA polymeráza – ten se naváže na DNA a postupně ji přepisuje do mRNA. Přesný mechanismus je poněkud složitý a liší se u bakterií a u eukaryot. Pro nás je ale důležité, že abychom inhibovali transkripci, musíme zabránit polymeráze v navázání se na DNA, zatímco pokud ji chceme aktivovat, musíme ji přesvědčit, aby se na DNA vážala ještě raději.

⁴ Pro řešení letošního ročníku ChO není potřeba znát přesný důvod – stručně to je kvůli rozdílům v iniciaci translace.

Represor (molekula inhibující transkripci) to má jednoduché – stačí se navázat na stejné místo jako polymeráza. Pokud tam je navázaný represor, polymeráza už tam nemůže. Aktivátor to má trochu složitější – naváže se o kousek vedle a pomocí vhodných intermolekulárních interakcí stabilizuje polymerázu navázanou na DNA.

Klíčové ale je, aby se aktivátor i represor navázaly na správné místo – musí umět rozpoznat specifickou sekvenci DNA. Např. *lac* represor se váže na sekvenci AATTGT. To se děje tak, že do „velkého žlábků“ dvoušroubovice DNA je zasunutá alfa-šroubovice proteinu a aminokyseliny interagují s nukleovými bázemi pomocí vhodných mezimolekulových sil.

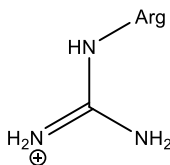
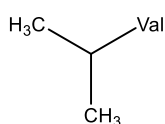
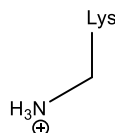
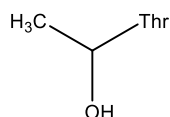
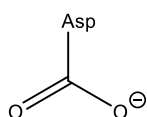


Obrázek 1: Vazba transkripčního faktoru na DNA [zdroj: [Wikimedia Commons](#)]

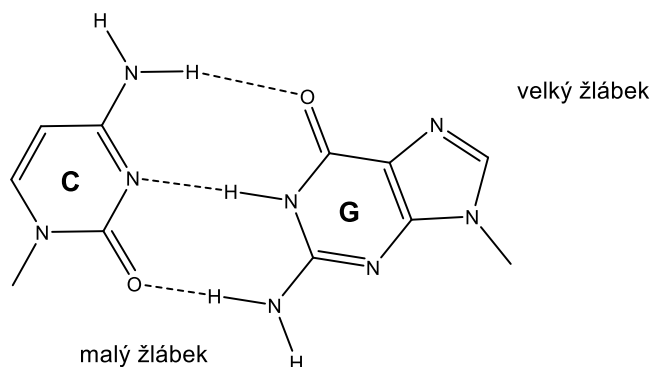
7) K obrázku G-C páru dokreslete dvě vhodné aminokyseliny ve správné orientaci tak, aby s ním specificky interagovaly. Aminokyseliny vyberte z pěti možností níže.

Nápověda: Zamyslete se nad vhodnou polohou vodíkových můstků.

Aminokyseliny na výběr – aspartát, threonin, lysin, valin a arginin.



Chemická struktura G-C páru:



Představme si nyní, že *E. coli* roste v roztoku laktózy, exprimuje *lac* operon a je (relativně) spokojená. Když ji ale přesuneme do roztoku glukózy, exprese *lac* operonu ustane.

- 8) Popište procesy, které se musí stát, aby *E. coli* plně přestala metabolizovat laktózu.**
- a) Jak dojde k opětovné aktivaci *lac* represoru?**
 - b) I když *lac* operon přestane být aktivní, buňka ještě nějakou dobu stále bude schopná laktózu metabolizovat. Proč tomu tak je?**

Úloha 3 Teoretická

25 bodů

Rychlost enzymatických reakcí můžeme popsat kinetikou Michaelise a Mentenové (MM),

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}.$$

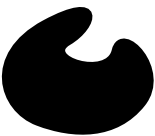
1) Načrtněte graf závislosti v na $[S]$ s logaritmickou osou x . Vyznačte na něm hodnoty K_M a $v_{\max}$.

Každý enzym je ale schopný katalyzovat dvě reakce – dopřednou a zpětnou. Jedním z problémů MM kinetiky je, že úplně zanedbává zpětnou reakci – enzym by podle ní prostě pokračoval, dokud by nespoteboval všechny substrát. Zkusíme se nejprve podívat, jak tento problém napravit.

Rovnici pro MM kinetiku můžeme napsat i v trochu jiné formě,

$$v = \frac{v_{\max} \frac{[S]}{K_M}}{1 + \frac{[S]}{K_M}},$$

která nám pomůže se nad tímto problémem zamyslet. Tato rovnice nám říká, že náš enzym má dva „stavy“ – bez navázaného substrátu a s navázaným substrátem. Každý stav má svoji „váhu“. Volný enzym má váhu 1, zatímco komplex enzymu se substrátem má váhu $[S]/K_M$. To dává smysl – čím více substrátu a čím silnější vazba (tedy nižší K_M), tím vyšší váha. Volný enzym nekatalyzuje nic, komplex enzym-substrát má rychlost reakce $v_{\max}$. Celková rychlost je tedy podíl enzymu s navázaným substrátem vynásobený jemu odpovídající rychlostí.

stav	váha	rychlost
	1	0
	$\frac{[S]}{K_M}$	$v_{\max}$

Podobně ale můžeme přemýšlet i nad zpětnou reakcí. Konečný výsledek pro „reverzibilní MM kinetiku“ je

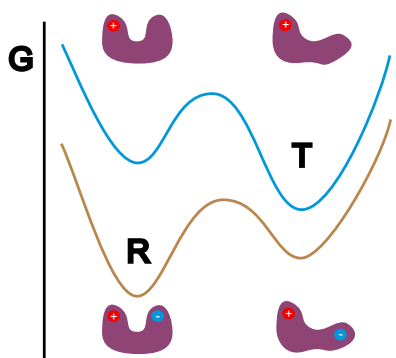
$$v = \frac{v_{\max}^S \frac{[S]}{K_M^S} - v_{\max}^P \frac{[P]}{K_M^P}}{1 + \frac{[S]}{K_M^S} + \frac{[P]}{K_M^P}},$$

kde K_M^S a $v_{\max}^S$ jsou konstanty pro dopřednou reakci a K_M^P a $v_{\max}^P$ pro zpětnou.

2) Pomocí podobné tabulky vysvětlete tuto rovnici.

Nápověda: Enzym má nyní tři možné stavy a rychlost je kladná ve směru $S \rightarrow P$.

Zatím jsme skrytě předpokládali, že náš enzym je pořád stejně aktivní. Jak jsme ale viděli v předchozích úlohách, enzymy jsou často regulovány tím, že se na ně navážou další látky. Jednoduchý model, kterým tuto situaci můžeme popsat, je, že enzym existuje ve dvou konformacích. Ty jsou často označovány jako T a R, kde T je neaktivní konformace a R je aktivní konformace.



Obrázek 2: Schéma dvoustavového modelu regulace enzymů

Jedním z nejčastějších způsobů regulace enzymů je fosforylace. Předpokládáme, že jak fosforylovaný, tak nefosforylovaný enzym může zaujmout T i R konformace. Fosforylace ale mění jejich energetickou výhodnost. To je ukázáno na schematickém grafu výše – enzym bez fosfátu preferuje konformaci T. Pokud ale přidáme záporně nabitý fosfát, elektrostatické interakce učiní konformaci R mnohem výhodnější.

Předpokládejte, že v nefosforylované verzi je $\Delta G^\circ(T \rightarrow R) = 4RT$, zatímco ve fosforylované verzi je $\Delta G^\circ(T \rightarrow R) = -6RT$. Aktivita enzymu je přímo úměrná koncentraci aktivní konformace R.

3) Pojďme spočítat, jak fosforylace zvýší aktivitu enzymu.

- Jaká je koncentrace konformace R pro nefosforylovaný enzym? Celková koncentrace enzymu je konstanta $[E]_{\text{tot}} = 10 \mu\text{M}$.
- Jaká je koncentrace konformace R pro fosforylovaný enzym?
- Kolikrát se zvýší aktivita tohoto enzymu po fosforylaci?

Pokud bychom model chtěli udělat realističtější, obě verze enzymu, T i R, by byly „aktivní“, ale měly by jiné parametry. Stav R např. může mít nižší hodnotu K_M nebo vyšší v_{max} . Obě tyto možnosti jsou v praxi realizované.

U některých biochemických procesů potřebujeme, aby se zvládly rychle „přepnout“ v závislosti na nějakém signálu – např. koncentraci hormonu. Jedním ze způsobů, jak toho příroda může docílit, je tzv. *kooperativita*. Jednoduchým příkladem je vazba transkripčního faktoru na DNA. Tu si můžeme zapsat rovnicí



kde i označuje „neaktivní“ DNA bez navázaného transkripčního faktoru (TF) a a označuje „aktivní“ transkribovanou DNA. Vstupním signálem je v tomto případě koncentrace TF, výstupem je pak podíl aktivní DNA. Pokud celková koncentrace DNA je $[\text{DNA}]_{\text{tot}}$, tak platí

$$\frac{[\text{DNA}_a]}{[\text{DNA}]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{TF}]}{K^{-1} + [\text{TF}]}.$$

Kooperativita znamená, že se na DNA transkripční faktor může navázat více než jednou. Nejjednodušší (i když poněkud nerealistický) model kooperativity je všechno–nebo–nic. Tedy na DNA buď není navázané nic, nebo se na ni naváže n transkripčních faktorů najednou. To lze popsat rovnicí



Tato rovnice má sice rovnovážnou konstantu K , ale my ji raději popíšeme (jako ve studijním textu) pomocí disociační konstanty definované pomocí

$$K = \frac{1}{K_d^n}.$$

4) Napište rovnici pro podíl aktivní DNA pro tento model pomocí K_d .

5) Načrtněte na jeden graf závislosti podílu aktivní DNA na [TF] pro $n = 1, 2, 5$ a 10 . Předpokládejte, že K_d je vždy $1 \mu\text{M}$.

„Citlivost“ systému můžeme definovat jako podíl koncentrací TF, kdy je výstup roven $0,9$ a $0,1$. (Tedy [TF] potřebné k dosažení „aktivního“, resp. „neaktivního“ stavu – to je podrobněji vysvětleno ve studijním textu.)

6) Jaká je citlivost pro $n = 1$? A pro $n = 10$? (Stále pro K_d rovno $1 \mu\text{M}$.)

Nakonec se podíváme na trochu genetiky. Začneme s jednoduchým příkladem – transkripcí jednoho genu A.



Rovnici pro změnu koncentrace A můžeme napsat jako

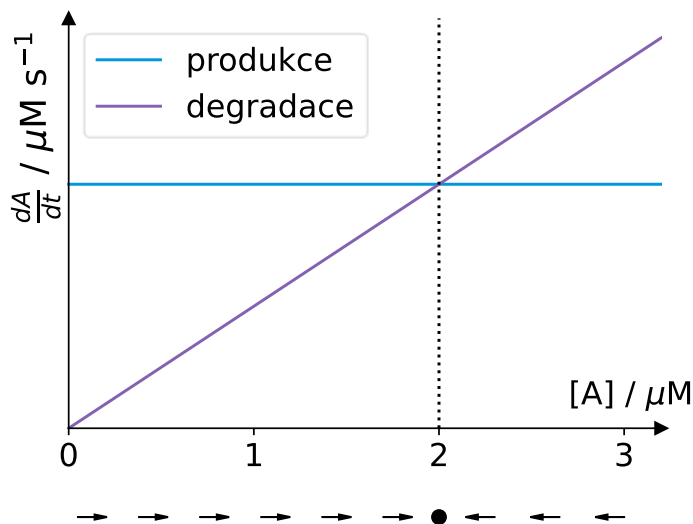
$$\frac{dA}{dt} = -\gamma A + \alpha.$$

7) Tato rovnice může popisovat tzv. provozní gen (angl. *housekeeping*). Co toto označení znamená?

8) Co je v rovnici parametr α ?

Člen $-\gamma A$ popisuje snižování koncentrace proteinu A. To může znamenat, že je protein aktivně degradován.⁵ Druhá možnost je, že se buňka dělí – i když máme stejný celkový počet molekul proteinu, ty se rozdělí mezi dvě buňky, a koncentrace se tak sníží.

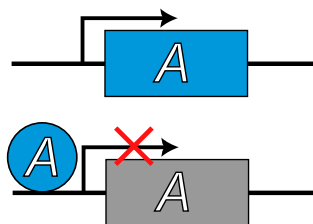
Předpokládejte, že $\alpha = 2 \mu\text{M s}^{-1}$ a $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$. Pro tyto parametry můžeme nakreslit fázový portrét tohoto modelu:



9) Načrtněte (na jeden graf) vývoj koncentrace A v čase, pokud začneme s koncentracemi $1 \mu\text{M}$, $2 \mu\text{M}$ a $3 \mu\text{M}$.

I když je to dobrý model, není úplně optimální. Parametr α totiž může být mezi různými buňkami značně variabilní, a to by měnilo i koncentraci proteinu A. My bychom ale chtěli, aby protein A měl koncentraci víceméně konstantní – chtěli bychom tzv. *robustní* systém. Ukazuje se, že toho příroda umí docílit pomocí *negativní zpětné vazby*. To znamená, že protein A funguje jako represor své vlastní transkripce.

⁵ Degradaci proteinů v buňce zajišťuje proteazom nebo lysozomy.



Náš gen se nyní může nacházet ve dvou stavech – volný a s navázaným represorem. Disociační konstantu vazby proteinu A na promotor označíme jako K_d . Všimněte si, že na rozdíl od α se rovnovážná konstanta K moc nemění – je totiž daná chemickými vlastnostmi proteinů a DNA v systému.

Podíl volné DNA (bez navázaného proteinu A) v buňce je dán vztahem

$$\frac{K_d}{K_d + A}.$$

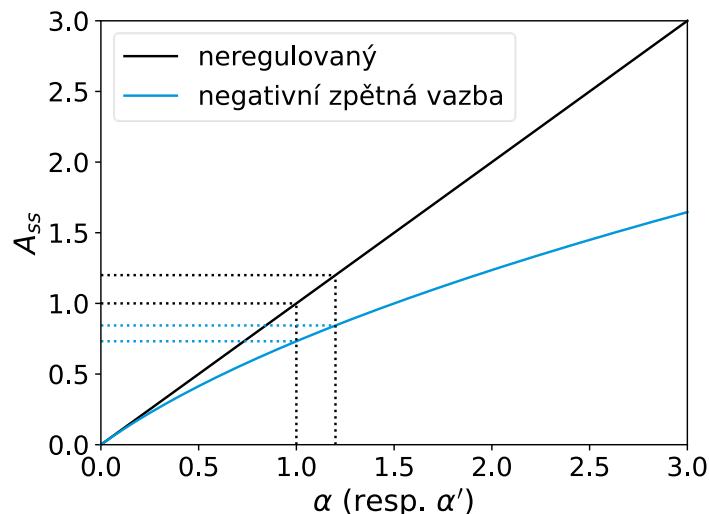
Pouze volná DNA se účastní transkripce a rovnici pro změnu koncentrace A tak můžeme napsat jako

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma A + \frac{\alpha' K_d}{K_d + A}.$$

kde jsme rozlišili α' od parametru α v předchozím modelu (budou totiž mít jinou hodnotu).

10) Jaká bude koncentrace proteinu A ve stacionárním stavu?

Konečnou koncentraci pro oba modely – neregulovaný promotor a negativní zpětnou vazbu – můžeme nakreslit na jeden graf.



11) Jak z grafu poznáme, že systém s negativní zpětnou vazbou je robustnější?

Abychom mohli porovnat dynamiku obou systémů, musíme předpokládat, že mají co nejvíce stejných parametrů. Rovnovážnou konstantu degradace tedy opět zvolíme jako $\gamma = 1 \text{ s}^{-1}$. Dále bychom také chtěli, aby měly stejnou konečnou koncentraci proteinu A. Hodnota α' se tak bude lišit od hodnoty $\alpha = 2 \mu\text{M s}^{-1}$ v předchozím modelu.

12) Jaká musí být hodnota α' , aby oba modely vedly ke stejné konečné koncentraci proteinu A, je-li $K_d = 2 \mu\text{M}$?

Pokud spočítáme závislost A na čase pro tyto hodnoty, dostaneme následující graf. Vidíme, že negativní zpětná vazba má dvě různé výhody – stacionární koncentrace A je robustní a zároveň jí dosáhneme rychleji. Proto příroda používá tento princip v případech, kdy potřebuje udržet hladinu určité látky na konstantní hodnotě. Příroda tento princip ale

často navíc kombinuje s kooperativní vazbou A na promotor, která tyto výhody ještě zvyšuje – s případem extrémní kooperativity jste se dokonce mohli seznámit ve studijním textu.

