



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády



62. ROČNÍK

2025/2026

NÁRODNÍ KOLO

KATEGORIE A/E

TEORETICKÁ ČÁST

ŘEŠENÍ

240 UNIVERZÁLNÍCH BODŮ

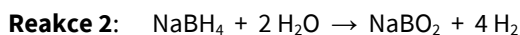
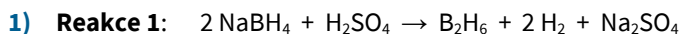
60 bodů kategorie A | 40 bodů kategorie E

ANORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Raketku? Diboran prosím!

30 bodů



za každou správně vyčíslenou rovnici 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

2) Oxiduje i redukuje se vodík; jedná se o synproporcionační reakci.

za každou správně uvedenou odpověď 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

3) Hmotnost H_2SO_4 k dispozici:

$$m(96\% \text{H}_2\text{SO}_4) = \rho \cdot V = 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm}^3 = 1840 \text{ g}$$

Z toho:

$$m(100\% \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96 \cdot m(96\% \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96 \cdot 1840 \text{ g} = 1766,4 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \cdot m(96\% \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04 \cdot 1840 \text{ g} = 73,6 \text{ g}$$

za správnou hodnotu $m(100\% \text{H}_2\text{SO}_4)$: 1,00 bodu

za správnou hodnotu $m(\text{H}_2\text{O})$: 1,00 bodu

Látková množství reaktantů jsou potom:

$$n(100\% \text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(100\% \text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1766,4 \text{ g}}{98,079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18,010 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{73,6 \text{ g}}{18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,085 \text{ mol}$$

$$n(\text{NaBH}_4) = \frac{m(\text{NaBH}_4)}{M(\text{NaBH}_4)} = \frac{2000 \text{ g}}{37,833 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 52,864 \text{ mol}$$

za správnou hodnotu $n(100\% \text{H}_2\text{SO}_4)$: 1,00 bodu

za správnou hodnotu $n(\text{H}_2\text{O})$: 1,00 bodu

za správnou hodnotu $n(\text{NaBH}_4)$: 1,00 bodu

Z reakčních poměrů v rovnicích z otázky 1) je zřejmé, že reakce je limitována množstvím kyseliny sírové.

Množství diboranu a vodíku proto spočítáme z látkových množství vody a kyseliny sírové:

Reakce 1:

$$n(\text{B}_2\text{H}_6) = n(100\% \text{H}_2\text{SO}_4) = 18,010 \text{ mol}$$

$$n_1(\text{H}_2) = 2 \cdot n(100\% \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 18,010 \text{ mol} = 36,020 \text{ mol}$$

za správnou hodnotu $n(\text{B}_2\text{H}_6)$: 1,00 bodu

za správnou hodnotu $n_1(\text{H}_2)$: 1,00 bodu

Reakce 2:

$$n_2(\text{H}_2) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 4,085 = 8,171 \text{ mol}$$

za správnou hodnotu $n_2(\text{H}_2)$: 1,00 bodu

$$n(\text{H}_2) = n_1(\text{H}_2) + n_2(\text{H}_2) = 36,020 \text{ mol} + 8,171 \text{ mol} = 44,191 \text{ mol}$$

Celkové látkové množství diboranu je 18,0 mol a celkové látkové množství vodíku je 44,2 mol.

za správné určení celkového látkového množství diboranu a vodíku: 1,00 bodu

celkem: max. 9,00 bodu

- 4) Objem spočítáme jednoduše z molárního objemu $V = n \cdot V_m$:

$$V(\text{B}_2\text{H}_6) = n(\text{B}_2\text{H}_6) \cdot V_m = 18,010 \text{ mol} \cdot 24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 440,52 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot V_m = 44,191 \text{ mol} \cdot 24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 1080,91 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{celkem}) = V(\text{B}_2\text{H}_6) + V(\text{H}_2) = 1521,4 \text{ dm}^3$$

Pokud nebyla spočítána látková množství v otázce 3), resp. pokud byly pro výpočet použity hodnoty:

$$n(\text{B}_2\text{H}_6) = 30 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 40 \text{ mol}$$

$$V(\text{B}_2\text{H}_6) = 30 \text{ mol} \cdot 24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 733,8 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{H}_2) = 40 \text{ mol} \cdot 24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 978,4 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{celkem}) = 1712,2 \text{ dm}^3$$

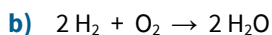
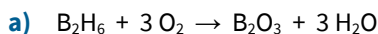
Celkem se uvolnilo 1521,4 (resp. 1712,2) dm³ plynů.

za úvahu, že objem spočítáme pomocí molárního objemu: 1,00 bodu

za určení celkového objemu plynů: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

5)



za každou správně vyčíslenou rovnici: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

6)

- a) Nejprve spočítáme celkové množství uvolněné energie, a pak toto vydělíme objemem směsi:

$$Q(\text{celkem}) = Q(\text{B}_2\text{H}_6) + Q(\text{H}_2) = \Delta H(\text{B}_2\text{H}_6) \cdot n(\text{B}_2\text{H}_6) + \Delta H(\text{H}_2) \cdot n(\text{H}_2)$$

za uvedení vztahu pro $Q(\text{celkem})$ pomocí entalpií: 1,00 bodu

$$Q(\text{celkem}) = 2035 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 18,0 \text{ mol} + 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 44,2 \text{ mol} = 49,262 \text{ MJ}$$

E na 1 dm³ směsi:

$$E = \frac{Q(\text{celkem})}{V(\text{směs})} = \frac{49,280 \text{ MJ}}{1521,44 \text{ dm}^3} = 33,39 \text{ kJ} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Pokud byly použity alternativní hodnoty v otázce 3):

$$Q(\text{celkem}) = 72,482 \text{ MJ}$$

$$E = 42,33 \text{ kJ} \cdot \text{dm}^{-3}$$

za uvedení obecného vzorce pro E : 1,00 bodu

za uvedení číselného výsledku E : 1,00 bodu

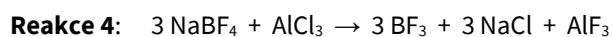
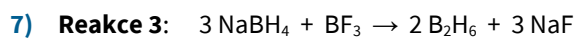
- b) Přepočet z [J/mol] na [J/dm³] lze provést pomocí molárního objemu:

$$E(\text{B}_2\text{H}_6) = \frac{\Delta H(\text{B}_2\text{H}_6)}{V_m} = \frac{2035 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{24,46 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 83,20 \text{ kJ} \cdot \text{dm}^{-3}$$

za obecný vzorec pro $E(\text{B}_2\text{H}_6)$: 1,00 bodu

za správný číselný výsledek: 1,00 bodu

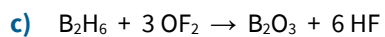
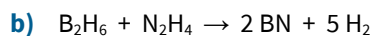
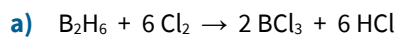
celkem: max. 5,00 bodu



za každou správně vyčíslenou rovnici: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

8)



za správné produkty v každé rovnici: 1,00 bodu

za každé správné vyčíslení: 1,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu

Úloha 2 Pan Wade stabilní

14 bodů

- 1) Správné přiřazení reakčních podmínek a produktů:

Produkt:	Reakční podmínky:
B_5H_{11}	2) $120\text{ }^\circ\text{C} / -46\text{ }^\circ\text{C}$
B_4H_{10}	1) $100\text{ }^\circ\text{C} / -78\text{ }^\circ\text{C}$
$B_{10}H_{14}$	4) $220\text{ }^\circ\text{C} / 180\text{ }^\circ\text{C}$
B_5H_9	3) $180\text{ }^\circ\text{C} / -78\text{ }^\circ\text{C}$

za každé správné přiřazení: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 2) Nido klastr:
- $B_{11}H_{15}$

Arachno klastr: $B_{10}H_{16}$

za každou správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

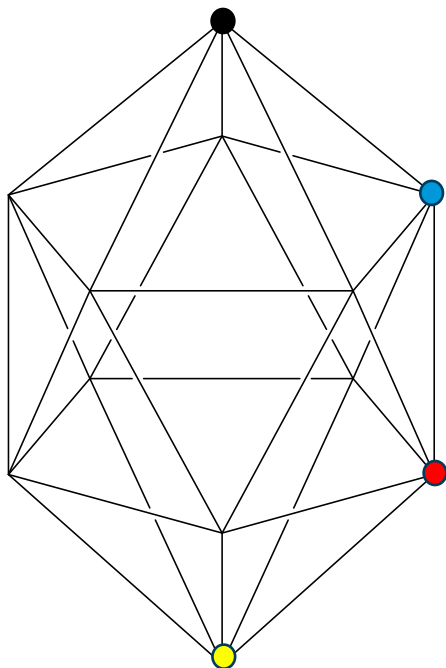
- 3) Vždy je nutno určit, který klastr z dané nabídky je
- clos*
- o – správné odpovědi jsou:

a) $[B_8Cl_8]^{2-}$ b) $[Ge_5]^{2-}$ c) $C_2B_5H_7$

za každou správnou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

- 4) Existující izomery se liší následujícím způsobem: v jednom jsou atomy uhlíku vedle sebe, ve druhém jsou od sebe vzdálené skrze dvě vazby, a ve třetím jsou vzdálené od sebe skrze tři vazby. Čím vyšší teplota, tím spíše se C–C vazba během syntézy rozbije a jednotlivé atomy uhlíku mohou migrovat dál od sebe v rámci struktury klastru. Strukturně jsou dané izomery vyznačené níže – pokud je jeden atom uhlíku v pozici vyznačené černě, izomer nízkoteplotní má druhý atom v modré pozici, středně-teplotní izomer má druhý atom v pozici červené, a vysokoteplotní produkt má atomy uhlíku lokalizované přímo proti sobě.



za určení každého jednoho z izomerů: 1,00 bodu

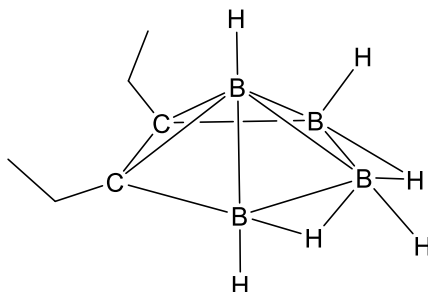
za vysvětlení, který produkt vzniká při jakých podmínkách: 2,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

Úloha 3 Klastry proti rakovině

16 bodů

- 1) Z reakce můžeme určit, že sumární vzorec této molekuly bude $B_4C_6H_{16}$. Následně lze aplikovat Wadeova pravidla, a určit že klastr bude *nido* klastr založený na pentagonální bipyramidě (důležité je uvědomit si, že dva ethylové zbytky se budou chovat podobně jako *exo* vodíky, a nebudou zasahovat do *endo* struktury klastru).



za správné určení počtu atomů klastru: 1,00 bodu

za určení tvaru nido klastru: 1,00 bodu

za nakreslení struktury: 1,00 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

2)

- a) acetyl chlorid (AcCl), nízká teplota (preferuje kinetický produkt)
b) acetyl chlorid (AcCl), vyšší teplota (preferuje termodynamický produkt)

Absolutní hodnoty teplot nejsou důležité ani vyžadované, důležité spíše je, aby studenti správně identifikovali rozdíl mezi jednotlivými podmínkami.

za každou správnou odpověď: 2,00 bodu

(1,00 bodu za volbu činidla, 1,00 bodu za reakční podmínky)

celkem: max. 4,00 bodu

- 3) $[B_{10}H_{12}]^{2-} \rightarrow [B_{10}H_{10}]^{2-} + H_2$

za správně vyčíslenou rovnici: 2,00 bodu

- 4) $Y = SOCl_2$ (uznat i SO_2Cl_2 nebo Cl_2/CH_2Cl_2)

 $Z =$ i. thiomočovina, ii. OH^-/H_2O

za každou správnou odpověď: 2,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 5) Struktura $B_9C_2H_{12}^-$ je *nido* klastr odvozený od ikosaedru, kde atomy uhlíku jsou vedle sebe, ve stejné pozici jako v počátečním klastru.

Sumární vzorec klastru **U** je $B_9C_2H_{11}^{2-}$ (uznat také $Na_2[B_9C_2H_{11}]$)

za správné určení struktury: 1,00 bodu

za správné určení vzájemné polohy uhlíku: 1,00 bodu

za určení vzorce klastru **U**: 1,00 bodu**celkem: max. 3,00 bodu**

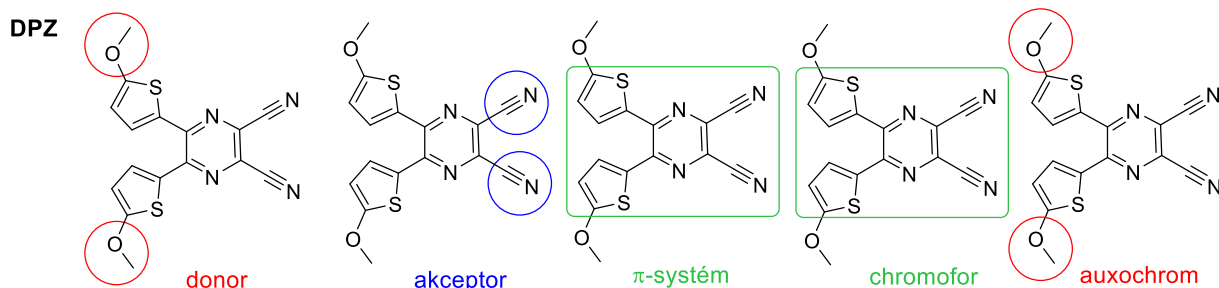
ORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Fotoredoxní katalyzátor z Česka

22 bodů

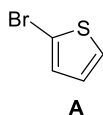
- 1) Push-pull struktura **DPZ** katalyzátoru je tvořena dvěma elektron donorními methoxy skupinami a dvěma elektron akceptorními nitrilovými skupinami připojenými na pyrazinový heterocyklus se dvěma thiofeny. Jako π -systém můžeme tedy označit systém konjugovaných násobných vazeb včetně trojných vazeb nitrilových skupin, což odpovídá i chromoforu. Methoxy donor je pak auxochromem. Schematicky můžeme řešení znázornit takto:



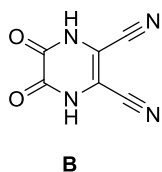
za správné přiřazení jednotlivých částí: 1,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

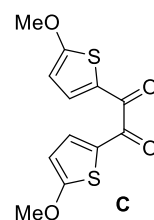
- 2) 2-Methoxythiophen lze získat z 2-bromthiofenu **A** nukleofilní substitucí s methanolátem sodným:



Kondenzace oxalyldichloridu s DAMNem poskytuje 5,6-dioxypyrazin-2,3-dikarbonitril **B**:



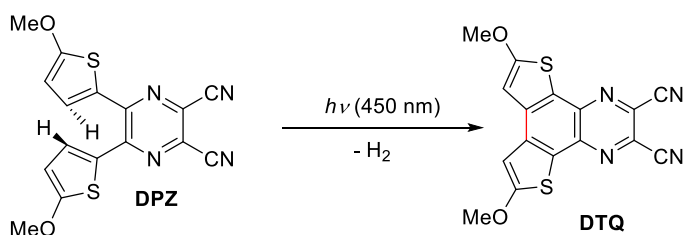
Dvojnásobná Friedelova–Craftsova acylace 2-methoxythiofenu oxalyldichloridem vede k 1,2-bis(5-methoxythiophen-2-yl)ethan-1,2-dionu **C**:



za každou správnou strukturu: 2,00 bodu

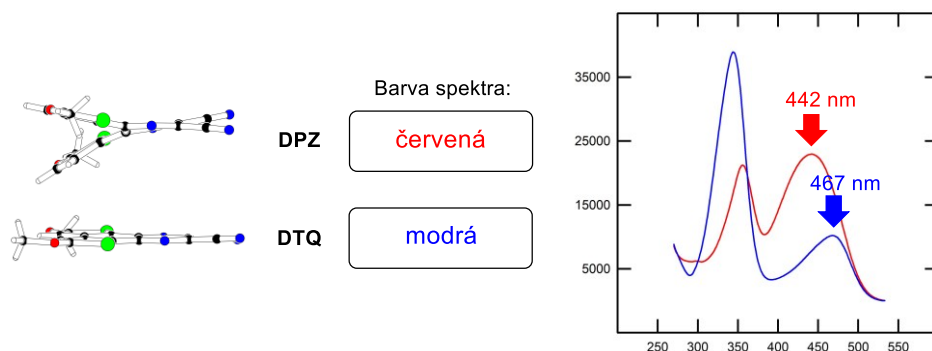
celkem: max. 6,00 bodu

- 3) Excitovaný **DPZ** katalyzátor podléhá Malloryho reakci, kdy jsou cyklizovány dva připojené thiofenové kruhy v poloze 3 za vzniku jednoduché **C-C vazby** kondenzovaného dithienochinoxalinu **DTQ** a současného odštěpení vodíku:



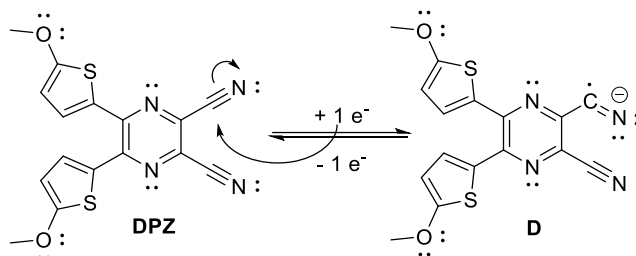
za správnou odpověď: 3,00 bodu

- 4) Neplanární struktura **DPZ** neumožňuje efektivní překryv p-orbitalů, jako je tomu v rovinné struktuře **DTQ**. Planární π -systém **DTQ** umožňuje efektivnější ICT, má redukovaný HOMO–LUMO rozdíl, a tudíž absorpční maximum posunuté k vyšším vlnovým délkám. Správné přiřazení obou spekter je tak následující:



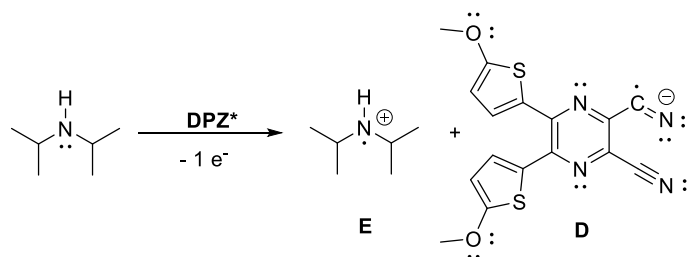
za správné přiřazení: 3,00 bodu

- 5) V molekule **DPZ** hledáme místo, kam může jeden elektron vstoupit v rámci redukce vybrané násobné vazby. Nejvíce polarizovaná a stericky přístupná je $C\equiv N$ vazba, tudíž se jedná o jednoelektronovou redukci nitrilu za vzniku radikálového aniontu **D** dle následujícího schématu:



za správnou odpověď: 3,00 bodu

- 6) Jedná se o přenos jednoho elektronu mezi oběma sloučeninami, kdy se **DPZ** redukuje na radikálový aniont **DPZ**^{•-} (**D**) a z aminu vzniká odpovídající radikálový kationt **E**:

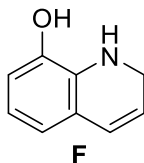


za správnou strukturu E: 2,00 bodu

Úloha 2 Organická světlo emitující dioda

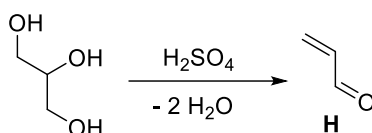
20 bodů

- 1) Intermediát **F**, 8-hydroxydihydrochinolin, vzniká cyklizací výchozích látek v kyselém prostředí:



za správnou strukturu F: 3,00 bodu

- 2) V prostředí kyseliny sírové vzniká v reakční směsi z glycerolu akrolein (**H**), který dále podléhá 1,4-adici s výchozím 2-aminofenolem za vzniku **F**.



za správnou odpověď: 3,00 bodu

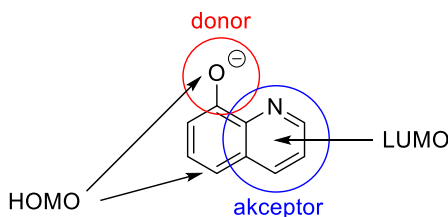
- 3) Originální Skraupova syntéza využívá nitrobenzen jednak jako rozpouštědlo a především jako oxidovadlo.

za uvedení rozpouštědla: 1,00 bodu

za uvedení oxidovadla: 2,00 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

- 4) Díky třem volným elektronovým párům, a tudíž kladnému mezomernímu efektu, je elektron donorem alkoholát, zatímco roli akceptoru hraje elektronově chudý kruh pyridinu. Push-pull rozložení molekuly dopovídají i lokalizace HOMO na fenoxidové části (převážně v poloze 5) a LUMO na pyridinu (především atom dusíku, který lze uznat jako správnou odpověď).

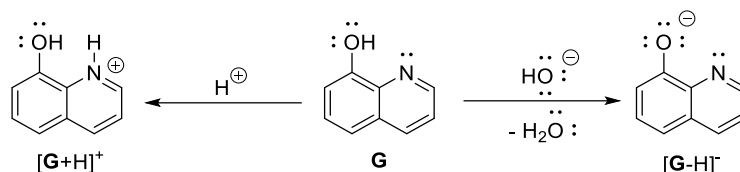


za správně označený donor/akceptor po: 1,00 bodu

za správnou lokalizaci HOMO/LUMO po: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

- 5) Chinolin-8-ol (**G**, nazývaný též jako *oxin*) nese jak kyselý vodík na hydroxy skupině, tak i bazické centrum na atomu dusíku, a lze ho proto deprotonovat i protonovat dle schématu níže.



Pokud vyjdeme z neutrální molekuly, jedná se o (hetero)aromatický systém s jedním donorem (OH skupinou) a pyridinovým kruhem jako akceptorem.

Deprotonace OH skupiny na O^- zvýší elektronovou hustotu na kyslíku a tím pádem i schopnost poskytovat elektronový pár do konjugace, podpoří ICT / zredukuje HOMO–LUMO rozdíl, a lze tedy očekávat bathochromní posun spektra (k vyšším vlnovým délkám).

Protonace pyridinu vede na pyridinium, což je elektronově chudší heterocyklus než původní pyridin. Protonace tedy vede k silnějšímu elektron akceptoru, podpoře ICT / redukcí HOMO–LUMO rozdílu, a lze tedy očekávat rovněž bathochromní posun spektra.

Tomuto odpovídají i experimentálně nalezená absorpční maxima v ethanolu, viz tabulka. Přesné hodnoty absorpčních maxim nejsou součástí bodované otázky.

látko	absorpční maximum
G	~310 nm
[G+H]⁺	~365 nm
[G-H]⁻	~365 nm

za správnou protonaci: 2,00 bodu

za správnou deprotonaci: 2,00 bodu

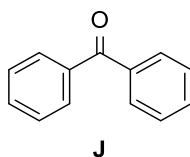
za správnou interpretaci posunu absorpčních spekter: po 1,50 bodu

celkem: max. 7,00 bodu

Úloha 3 Rubren

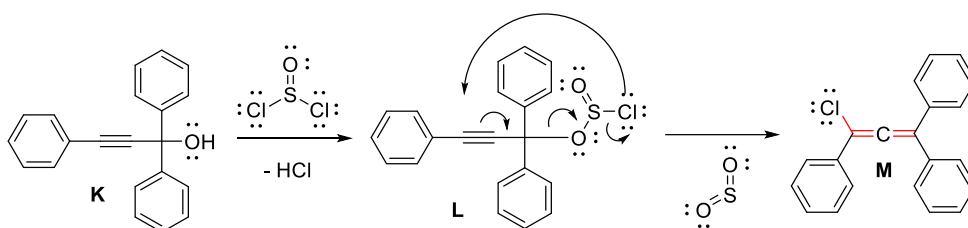
18 bodů

- 1) Výchozí alkohol **K** lze připravit jednoduchou nukleofilní adicí fenylacetylidu, generovaného lithiací ethynylbenzenu, na benzofenon **J**:



za správnou odpověď: 2,00 bodu

- 2) Intermediát **L** vzniká reakcí alkoholu s chloridem thionylu ve smyslu nukleofilní substituce a následně se rozpadá na chlorallen **M** za současného odštěpení SO_2 .

za správnou strukturu **L**: 2,00 bodu

za správný mechanismus: 3,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

- 3) V meziprojektu **M** lze nalézt kumulovaný (allen) a konjugovaný (benzen) systém dvojných vazeb.

za správně určený kumulovaný systém: 1,00 bodu

za správně určený konjugovaný systém: 1,00 bodu

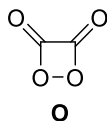
celkem: max. 2,00 bodu

- 4) Zatímco nepolární molekuly rozpouštědla (cyklohexan) nebudou s excitovaným stavem výrazně interagovat, polární methanol s nenulovým dipólovým momentem s excitovaným stavem bude interagovat významně. Tato interakce bude sloužit jako další (nezářivý) deexcitační kanál, kdy se přebytečná energie excitovaného stavu bude přenášet na molekuly methanolu, čímž dojde k poklesu zářivého (fluorescenčního) kanálu. Proto se obě emisní charakteristiky, kvantový výtěžek fluorescence i doba života excitovaného stavu, sníží. To je v souladu s experimentálními daty, kdy rubren vykazuje v methanolu $\tau = 9 \text{ ns}$ a $\Phi = 35 \%$. Správná odpověď je proto:

- d) kvantový výtěžek fluorescence rubrenu se sníží a doba života jeho excitovaného stavu klesne

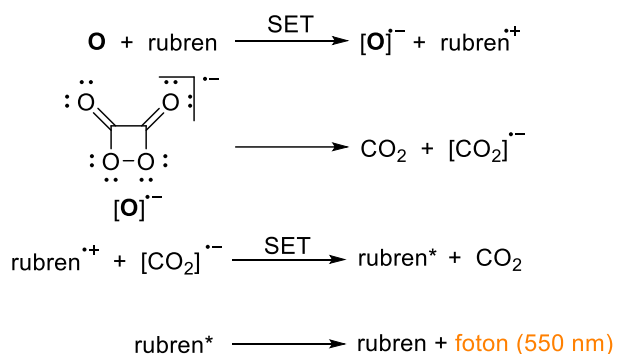
za správnou odpověď: 5,00 bodu

- 5) Oxidací kyseliny šťavelové nebo jejích esterů vzniká s největší pravděpodobností 1,2-dioxetandion (**O**) s napjatým kruhem.



za správnou strukturu produktu O: 4,00 bodu

Obecně přijímaný mechanismus excitace rubrenu pomocí **O** je poněkud složitější. Látka **O** funguje jako elektron akceptor a rubren jako elektron donor a dochází mezi nimi k přenosu jednoho elektronu (viz exciton hopping model) za vniku příslušných radikálových aniontů a kationtů. Molekula $[\mathbf{O}]^{\circ-}$ se následně rozpadá na oxid uhličitý a radikálový anion oxidu uhličitého, který poté předává elektron zpět radikálovému kationtu rubrenu za jeho současné excitace (rubren*) a uvolnění druhé molekuly CO_2 . Fluorescence rubrenu* pak poskytuje foton s vlnovou délkou 550 nm. Celý proces můžeme zapsat takto (není již součástí bodované odpovědi):



FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Zpátky k základům

20 bodů

1) srážková podmínka: πr_{AB}^2 energetická podmínka: $\exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$ sterická podmínka: P_S

za každou správnou odpověď: 2,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu

2) P_S je sterický faktor, který bere v potaz nutnou orientaci částic, aby reakce mohla proběhnout. Obvykle se pohybuje mezi 0 a 1.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

3)

a) V harpunovém mechanismu dochází k přenosu elektronu mezi reagujícími částicemi, čímž dojde ke vzniku přitažlivé Coulombické interakce, kterou se částice přitáhnou i na delší vzdálenosti.

Sterický faktor bude tedy větší než 1.

b) Harpunový mechanismus navrhnul:

ii) Michael Polanyi

za správný popis harpunového mechanismu: 2,00 bodu

za vliv na sterický faktor: 3,00 bodu

za objevitele harpunového mechanismu: 1,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu4) 2-methylbut-3-en-2-ol $\geq$ 3-methylbut-3-en-1-ol $>$ izopren

za každou správně určenou molekulu: 1,00 bodu

celkem: max. 3,00 bodu

5) Účinný průřez v sobě obsahuje informaci o efektivní velikosti molekuly, což zahrnuje geometrickou velikost a sterickou podmínku. Jelikož geometrická velikost všech tří molekul je podobná, tak je účinný průřez závislý jen na sterickém faktoru. A protože je účinný průřez vyšší pro alkoholy než pro izopren, lze říct, že oxidace vede ke zvýšení sterického faktoru.

za správnou úvahu ke zvětšení sterického faktoru: 3,00 bodu

Úloha 2 Ozon a VOCs

20 bodů

- 1) Nejprve si napíšeme rychlostní rovnice pro $O(^1D)$ a OH radikál a vyjádříme si z nich jejich koncentrace.

$$\frac{d[O]}{dt} = v_{\text{produkce}} - k_1[O][H_2O] - k_2[O][N_2] \approx 0 \rightarrow [O] = \frac{v_{\text{produkce}}}{k_1[H_2O] + k_2[N_2]}$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2 \cdot k_1[O][H_2O] - 60 \cdot [OH] \approx 0 \rightarrow [OH] = \frac{2 \cdot k_1[O][H_2O]}{60}$$

$$[OH] = \frac{2 \cdot k_1[H_2O]}{60} \cdot \frac{v_{\text{produkce}}}{k_1[H_2O] + k_2[N_2]}$$

Koncentrace vody a dusíku spočítáme jako součin hustoty vzduchu (troposféry) a molárního zlomku. Dosazením nám vyjde koncentrace OH radikálů.

$$[OH] = \frac{2 \cdot (2,2 \cdot 10^{-10}) \cdot (0,02 \cdot 2,5 \cdot 10^{19})}{60} \cdot \frac{1,89 \cdot 10^8}{(2,2 \cdot 10^{-10}) \cdot (0,02 \cdot 2,5 \cdot 10^{19}) + (1,8 \cdot 10^{-11}) \cdot (0,78 \cdot 2,5 \cdot 10^{19})}$$

$$[OH] = 1,5 \cdot 10^6 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$$

za rovnici výpočtu koncentrace $[O]$ a $[OH]$: po 4,00 bodu

za správný výpočet: 1,00 bodu

celkem: max. 9,00 bodu

2)

- a) Reakce je celkově 2. řádu

za správnou odpověď: 2 body

- b) Jelikož reakce je 1. řádu vůči OH radikálům, bude 1. řádu i vůči izoprenu. Rychlostní konstanta pro rozklad izoprenu bude vyjádřena jako součin koncentrace OH radikálů a uvedené rychlostní konstanty pro reakci.

$$[\text{izopren}] = [\text{izopren}]^0 \cdot \exp(-k't) = [\text{izopren}]^0 \cdot \exp(-k \cdot [OH] \cdot t)$$

$$\Delta[\text{izopren}] = [\text{izopren}]^0 - [\text{Izopren}] = [\text{izopren}]^0 - [\text{izopren}]^0 \cdot \exp(-k \cdot [OH] \cdot t)$$

$$\frac{\Delta[\text{izopren}]}{[\text{izopren}]^0} = 1 - \exp(-k \cdot [OH] \cdot t) =$$

$$= 1 - \exp[-(10^{-10}) \cdot (1,5 \cdot 10^6) \cdot (12 \cdot 3600)] =$$

$$= 0,998$$

Rozpadne se 99,8 % izoprenu (98,7 % s použitím $[OH] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$).

za rovnici výpočtu: 4,00 bodu

za správný výsledek: 1,00 bodu

celkem: max. 5,00 bodu

3)

$$\tau_{\text{Izopren}} = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{O_3}[O_3] + k_{NO_3}[NO_3]}$$

$$\tau_{\text{Izopren}} = \frac{1}{(1,3 \cdot 10^{-17}) \cdot (8 \cdot 10^{-8} \cdot 2,5 \cdot 10^{19}) + (6,8 \cdot 10^{-15}) \cdot (6 \cdot 10^{-11} \cdot 2,5 \cdot 10^{19})} = 27\,600 \text{ s} = 7,67 \text{ h}$$

za rovnici výpočtu: 3,00 bodu

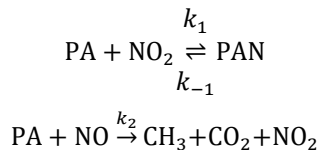
za správný výsledek: 1,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

Úloha 3 Třetí radikálová: PA

20 bodů

1)



za každou reakci: 3,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu

2)

$$\frac{d[\text{PA}]}{dt} = -k_1[\text{PA}][\text{NO}_2] + k_{-1}[\text{PAN}] - k_2[\text{PA}][\text{NO}] \approx 0$$

$$\Rightarrow [\text{PA}] = \frac{k_{-1}[\text{PAN}]}{k_1[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]}$$

za rovnici: 2,00 bodu

za finální vzorec: 2,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

3)

$$-\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = -k_1[\text{PA}][\text{NO}_2] + k_{-1}[\text{PAN}] = -k_1 \frac{k_{-1}[\text{PAN}]}{k_1[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]} [\text{NO}_2] + k_{-1}[\text{PAN}]$$

$$-\frac{d[\text{PAN}]}{dt} = k_{-1} \left(1 - \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_1[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]} \right) [\text{PAN}]$$

Reakce je 1. řádu vůči **PAN**.

za rovnici: 4,00 bodu

za stanovení řádu: 2,00 bodu

celkem: max. 6,00 bodu

4)

$$\tau_{\text{PAN}} = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{-1} \left(1 - \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_1[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}]} \right)}$$

Pro $[\text{NO}] \gg [\text{NO}_2]$ platí:

$$\tau_{\text{PAN}} = \frac{1}{k_{-1} \left(1 - \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_2[\text{NO}]} \right)} \approx \frac{1}{k_{-1}}$$

za obecnou rovnici: 2,00 bodu

za stanovení doby života PAN: 2,00 bodu

celkem: max. 4,00 bodu

BIOCHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Glykolýza IV

15 bodů

1) $v_{\max}$

za správnou odpověď: 1,00 bodu

2) hormon: glukagon

enzym: PKA (protein kináza A)

za každou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

3) Sekvence je palindrom. Monomer váže sekvenci 5'-TGAC-3'. Druhý monomer váže tu samou sekvenci, ale na druhém vlákně DNA – komplementární sekvence pak je 5'-GTCA-3', což je druhá polovina palindromu.

za vysvětlení: 2,00 bodu

4) Mg^{2+} : váže se na fosfáty DNA (elektrostaticky a koordinačně–kovalentně)

1,00 bodu

Leu/Arg: váže se na záporně nabitě fosfáty DNA (elektrostaticky a vodíkovými můstky)

1,00 bodu

Vazba na DNA: nespecifická

1,00 bodu

celkem: 3,00 bodu

5) Tento motiv vypadá jako model *feedforward loop*. Umožňuje rozpoznat, jestli se jedná jen o náhodnou fluktuaci, nebo opravdu o déle trvající změnu fyziologického stavu.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

PGC-1 není striktně potřeba k aktivaci PEPCK, lze využít i jiné acetyltransferázy, takže se nejedná o učebnicový příklad tohoto modelu.

6) Glukóza-6-fosfatáza a F-1,6-BPáza.

za uvedení alespoň jednoho správného enzymu: 1,00 bodu

za kompletní správnou odpověď: 3,00 bodu

7) Glukokortikoidy jsou nepolární molekuly, a mohou tak procházet buněčnou membránou.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

Úloha 2 Chemotaktická

23 bodů

1) zvyšovat

0,50 bodu

Vysvětlení: Pokud bakterie plave nahoru po koncentračním gradientu atraktantu, chce tímto směrem plavat dál.

2,00 bodu

celkem: max. 2,50 bodu

2) transkripce u eukaryot (jak methylací DNA, tak methylací histonů)

stačí „transkripce“, není potřeba určit, jaká molekula je methylována

za správnou odpověď: 2,00 bodu

Existují i jiné procesy regulované methylací, většinou založené na tom, že proteiny mohou být methylovány na COOH skupině na C-konci. To je případ proteinové fosfatázy 2 nebo proteinů s tzv. prenylcysteinovou skupinou.

3) Předpokládáme, že je 100% satureovaná substrátem – má tedy konstantní rychlost danou $v_{\max}$ enzymu.**za správnou odpověď: 2,00 bodu**4) Konstanty k_+ a k_- popisují rovnovážnou vazbu ligandu na receptor, zatímco v_B a v_R popisují enzymatické reakce. První proces bude nejspíše značně rychlejší.

(Navíc ze zadání úlohy víme, že methylace způsobuje adaptaci, což je relativně pomalý proces – nechceme se adaptovat na náhodné fluktuace, nýbrž na dlouhodobý trend.)

za správnou odpověď: 2,50 bodu

5) Musíme vyřešit sadu dvou rovnic,

$$\begin{aligned}\frac{dX_a}{dt} &= v_R - \frac{v_B X_a}{K_B + X_a} - k_+[S]X_a + k_-X_i = 0 \\ \frac{dX_i}{dt} &= k_+[S]X_a - k_-X_i = 0\end{aligned}$$

Z druhé rovnice vyjádříme:

$$X_i = \frac{k_+[S]}{k_-} X_a$$

a dosadíme do první rovnice:

$$v_R - \frac{v_B X_a}{K_B + X_a} - k_+[S]X_a + k_+[S]X_a = 0,$$

Tedy:

$$v_R = \frac{v_B X_a}{K_B + X_a}$$

po vyjádření X_a :

$$X_a = \frac{v_R K_B}{v_B - v_R}$$

a pak i X_i :

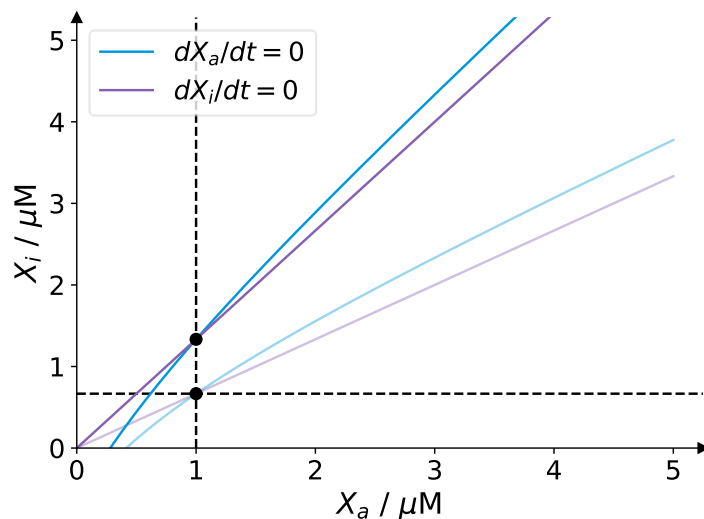
$$X_i = \frac{k_+ v_R K_B [S]}{k_- (v_B - v_R)}.$$

lze udělit adekvátní částečné body, pokud je pouze část postupu správně

za správnou odpověď: 4,50 bodu

Vztah pro v_R můžeme alternativně získat sečtením původních dvou rovnic nebo z diferenciální rovnice pro X_0 .

6)



2,50 bodu

 X_a zůstane stejné.

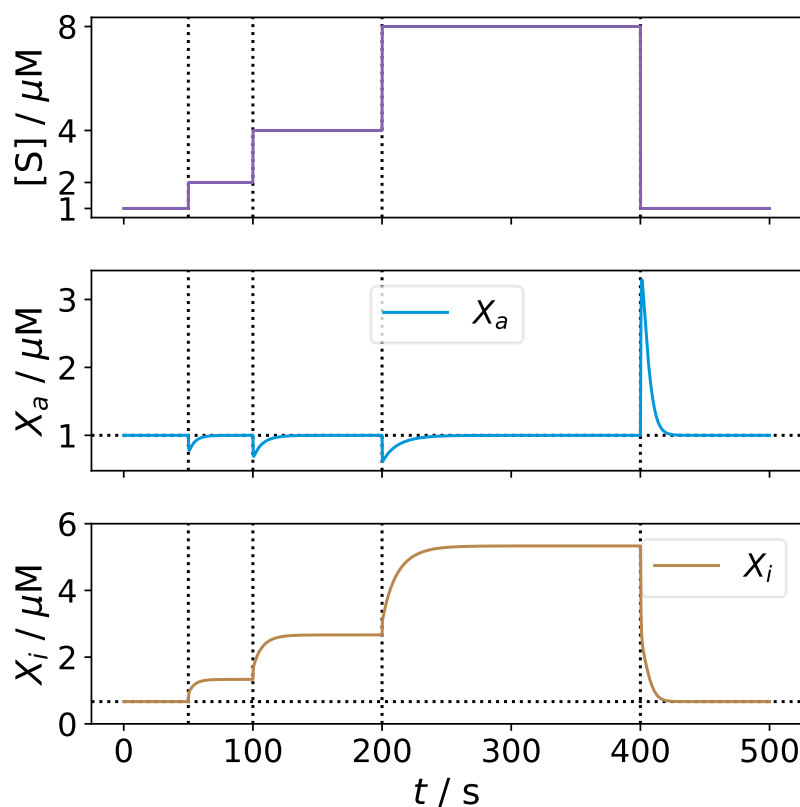
0,50 bodu

 X_i se dvakrát zvětší.

0,50 bodu

celkem: max. 3,50 bodu

7)

za to, že X_a se vždy vrací na stacionární hodnotu:

2,00 bodu

za správné stacionární hodnoty X_i :

2,00 bodu

za správný směr „píků“ X_a po přidání/odebrání substrátu:

1,00 bodu

za vyznačení, že poslední „pík“ X_a je cca 4× větší než ty ostatní:

1,00 bodu

za správný graf: 6,00 bodu

Úloha 3 Fosforylace pod lupou

22 bodů

1)

$$r_1 = \frac{v_1[W]}{K_{M1} + [W]}$$

$$r_2 = \frac{v_2[W - P]}{K_{M2} + [W - P]}$$

za každou rovnici: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

2) Jak kináza, tak fosfatáza katalyzují termodynamicky velmi výhodné reakce.

V podstatě tedy vždy katalyzují svoji dopřednou reakci, i když množství produktu není zanedbatelné.

za správnou odpověď: 2,00 bodu

3) Fosforylace proteinů dává regulačnímu systému vysokou citlivost.

1,00 bodu

Je tomu tak ale pouze v případě, kdy jsou kináza a fosfatáza *saturované* svými substráty.

Musí tedy platit:

$$K_{M1}, K_{M2} \ll [W]_{\text{tot}}$$

1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

4) Ze zadaných parametrů zjistíme, že při této celkové koncentraci je většina enzymu W v nefosforylovaném stavu.

Díky vysoké citlivosti systému můžeme předpokládat, že platí $[W] \approx [W]_{\text{tot}}$ a $[W - P] \approx 0$. Rychlost kinázové reakce je pak

$$\frac{v_1[W]_{\text{tot}}}{K_{M1} + [W]_{\text{tot}}} = 9,1 \mu\text{M min}^{-1},$$

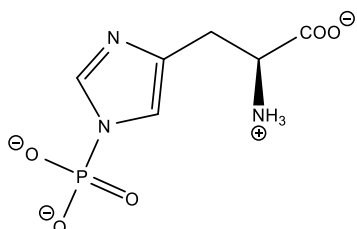
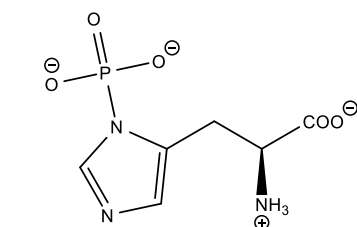
a to je tedy i hledaná rychlost spotřeby ATP.

za správnou odpověď: 3,50 bodu

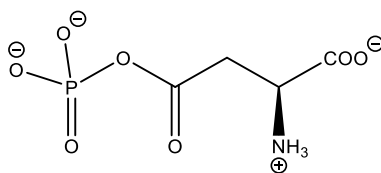
Výpočet z rychlosti fosfatázové reakce by byl možný, ale je poněkud složitější – rychlost v_2 je totiž velké číslo, ale násobíme ho $[W - P]$, což je malé číslo – museli bychom tedy nejprve spočítat přesnou hodnotu $[W - P]$ z rovnice v zadání. Tím bychom získali $[W - P] = 0,00185[W]_{\text{tot}}$ a nakonec i rychlost fosfatázové reakce $9,1 \mu\text{M min}^{-1}$.

Vidíme navíc, že přesná hodnota $[W]$ je $0,998[W]_{\text{tot}}$, což souhlasí s naší aproximací $[W] \approx [W]_{\text{tot}}$.

5) histidin:



aspartát:

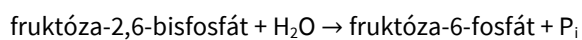
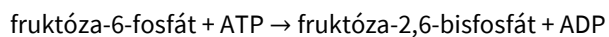


za každou strukturu: 1,50 bodu

celkem: max. 4,50 bodu

- 6) fosfofruktokináza-2 / fruktóza-2,6-bisfosfatáza (PFK-2/F-2,6-BPáza)

1,50 bodu



za každou reakci: 1,00 bodu
(stačí zapsat i pomocí zkratek)

celkem: max. 3,50 bodu

7)

$$[X_0] = \frac{[X_0]_{\text{tot}}}{1 + KS}$$

$$[X_0 \cdot S] = \frac{KS[X_0]_{\text{tot}}}{1 + KS}$$

za každou odpověď: 1,00 bodu

celkem: max. 2,00 bodu

- 8) Rychlosti fosforylace a defosforylace se musí rovnat. Platí tedy:

$$v_a(S)[X_0]_{\text{tot}} = v_p(S)[X_0]_{\text{tot}}[Y_p]$$

odkud získáme:

$$[Y_p] = \frac{v_a(S)}{v_p(S)}$$

za správnou odpověď: 2,50 bodu