



VŠCHT PRAHA

**Ústřední komise
Chemické olympiády**



61. ročník

2024/2025

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Řešení

ANORGANICKÁ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1

Křemík

18 bodů

- 1) A: SiO_2
B: HCl
C: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
D: $\text{Si}(\text{OOC}-\text{CH}_3)_4$
E: CH_3COCl
F1-F4: směs SiCl_3Br , SiCl_2Br_2 , SiClBr_3 a SiBr_4
G: Si_2Cl_6 , případně Si_3Cl_8
H/I: $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$
I/H: LiCl

za každý správný vzorec 1,00 bodu

celkem 12,00 bodu

- 2) Rovnice: $3 \text{SiO}_2 + 6 \text{C} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{CO}$

za správně sestavenou rovnici 2,00 bodu

za správné vyčíslení 2,00 bodu

celkem 4,00 bodu

- 3) Správně je **b)** a **e)**.

za každou správnou odpověď 1,00 bodu

za každou nesprávně označenou odpověď odečíst 1,00 bodu (nelze získat záporný počet bodů)

celkem maximálně 2,00 bodu

Úloha 2 Sol-gelová syntéza

18 bodů

1) Vysvětlení:

Aprotické rozpouštědlo je takové, které může obsahovat vodíky, ale nedochází k jejich výměně s rozpuštěnou látkou (nejsou kyselé).

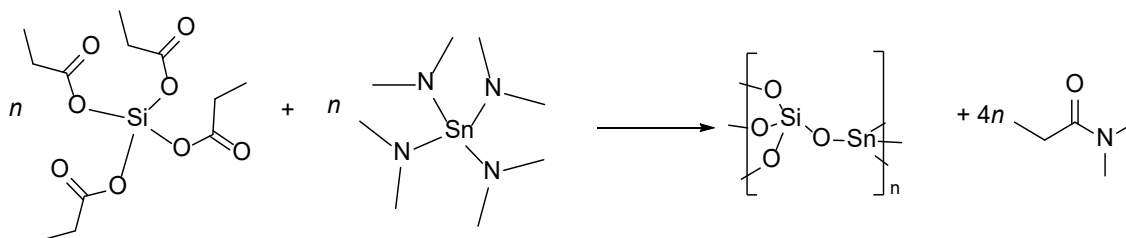
Rozpouštědla:

kyselina octová	P	hexan	A
tetrahydrofuran	A	isopropylalkohol	P
dichlormethan	A	voda	P

za správné vysvětlení 1,00 bodu
za každé správné rozhodnutí 1,00 bodu

celkem 7,00 bodu

2) Reakční schéma se znázorněním stechiometrie a struktur reagujících látek:



za správné reakční schéma včetně stechiometrie (je možné uvést i bez stupně polymerace) 5,00 bodu
v případě chybného vyčíslení odečíst 2,00 bodu

celkem 5,00 bodu

3) Při vzniku gelu dochází postupně ke snižování pohyblivosti prekurzorů, a proto nedojde k úplné eliminaci organických substituentů. Xerogel tedy obsahuje podíl organických složek pocházejících z výchozích látek. Jejich množství můžeme vyjádřit pomocí tzv. kondenzačního stupně. Kalcinací dojde k vypálení organické složky a zůstane pouze termicky stabilní, anorganická část.

za zmínění nezreagovaných organických skupin 2,00 bodu
za zmínění nutnosti odstranit organický materiál vypálením 2,00 bodu

celkem 4,00 bodu

4) Pokud kalcinaci provedeme za teploty nižší, než je teplota krystalizace daného materiálu získáme **amorfní** materiál, při vyšší teplotě pak bude produktem **krystalický** materiál.

za správnou dvojici označení 2,00 bodu (dílčí body se neudělují)

Úloha 3 Porézni materiály

24 bodů

1) $|N \equiv N|$

za správný strukturální elektronový vzorec 1,00 bodu

2) Správná tvrzení: a), d)

za každou správnou odpověď udělit 2,00 bodu
za každou nesprávně označenou odpověď odečíst 2,00 bodu (nelze získat záporný počet bodů)

celkem maximálně 4,00 bodu

3) Výpočty:

Nejprve musíme vypočítat počet molekul dusíku, které se nasorbovaly na povrch vzorku:

$$N = n \cdot N_A = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,29 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$$

Měrný povrch je pak roven součinu počtu molekul a povrchu obsazeného jedinou molekulou:

$$\sigma = N \cdot S_1 = 2,29 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1} \cdot 0,162 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 = 370,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

za správný postup výpočtu počtu sorbovaných molekul 2,50 bodu

za správný postup výpočtu měrného povrchu 2,50 bodu

za numericky správný výsledek včetně jednotek 2,00 bodu

za jakýkoliv jiný správný alternativní postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem maximálně 7,00 bodu

4) Výpočty:

Nejprve musíme vypočítat látkové množství dusíku, které se nasorbuje na povrch vzorku:

$$n_{\text{nasorbováno}} = n \cdot m = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \cdot 75 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 2,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Dále vypočítáme množství dusíku, které bylo obsaženo v kvetě na začátku experimentu. Využijeme k tomu stavovou rovnici ideálního plynu:

$$n_{\text{původní}} = \frac{pV}{RT} = \frac{30\,000 \text{ Pa} \cdot 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 77,35 \text{ K}} = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Po ustavení rovnováhy nám v kvetě zůstane:

$$n_{\text{rovnovážné}} = n_{\text{původní}} - n_{\text{nasorbováno}} = 4,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} - 2,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Konečný tlak pak vypočítáme opět s využitím stavové rovnice:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 77,35 \text{ K}}{10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3} = 11\,672,0 \text{ Pa}$$

Tlak v kvetě tedy klesne na **11,6 kPa**.

za správný postup výpočtu látkového množství nasorbovaného dusíku 2,50 bodu

za správný postup výpočtu původního látkového množství dusíku 2,50 bodu

za správný postup výpočtu rovnovážného množství dusíku 2,50 bodu

za správný postup výpočtu nového tlaku 2,50 bodu

za numericky správný výsledek včetně jednotek 2,00 bodu

za jakýkoliv jiný správný alternativní postup vedoucí ke správnému výsledku udělit plný počet bodů

celkem 12,00 bodu

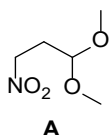
ORGANICKÁ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1 Henryho reakce podruhé

20 bodů

1) Struktura látky A



za správnou strukturu 2 body

2) Mohou vznikat 4 diastereomery.

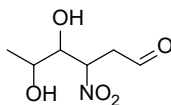
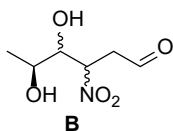
Látka sice obsahuje 3 centra chirality, a může tak existovat 8 jejích stereoisomerů (podle vzorce 2^n , kde n = počet center chirality), ale protože je konfigurace jedno z center chiralit jasně určena a nově vznikají pouze dvě z nich, mohou při této reakci vznikat pouze 4 diastereomery látky **4**.

za správný počet stereoisomerů 1 bod

za zdůvodnění 2 body

celkem 3 body

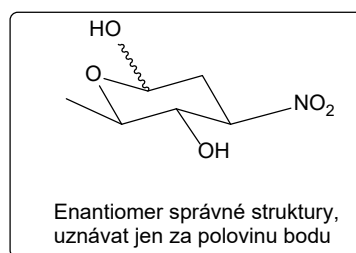
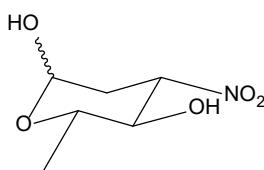
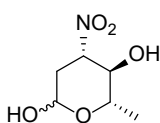
3) Struktura látky B



Lze uznat i zcela bez stereochemie

za správnou strukturu 2 body

4) Stačí, když řešitel uvede pouze strukturu v židličkové projekci, klasický vzorec je uveden jen proto, aby byla jasně vidět shoda s konfiguracemi center chiralit ve výsledném L-acosaminu.



Stereochemie na uhlíku č. 5 je jasně určena díky použití opticky čistého derivátu laktaldehydu **3** a relativní konfigurace ostatních center chiralit už jde potom vymyslet, zamyslíme-li se nad tím, jak by byly substituenty orientovány v židličkové konformaci. Nejstabilnější bude takový diastereomer, který bude mít **všechny objemné substituenty v ekvatoriálních polohách**, kde jsou dále od ostatních substituentů na cyklu, než kdyby byly v axiálních polohách. Zároveň se stereochemie všech center chiralit shoduje s výsledným L-acosaminem.

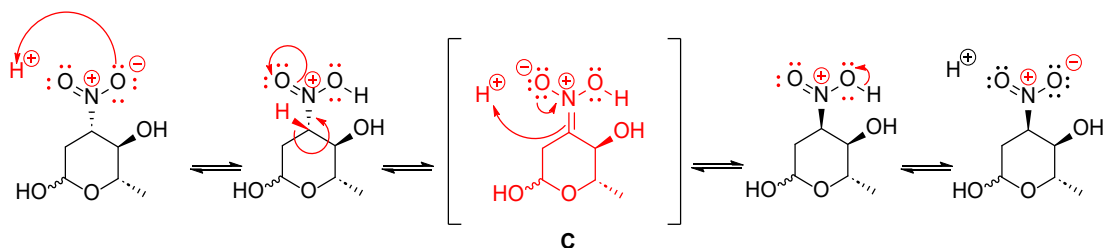
Lze uznat jakékoli rozumné vysvětlení zmiňující umístění substituentů do ekvatoriálních poloh.

za zakreslení správné struktury 2 body, za enantiomer v rámečku jen 1 bod

za zdůvodnění zmiňující ekvatoriální polohy 2 body

celkem 4 body

5)



Červeně je označeno vše, co by měl do schématu dokreslit řešitel. Elektronové páry u atomů kyslíku mimo reakční centrum nejsou požadovány, ale samozřejmě jejich dokreslení není chyba. K poslední struktuře stačí dokreslit i náboje.

za první krok mechanismu 1 bod

za druhý krok mechanismu 1 bod

za klíčový intermediát C 2 body

Za třetí krok mechanismu na klíčovém intermediátu 1 bod

za poslední krok mechanismu a náboje u poslední struktury dohromady 1 bod

celkem 6 bodů

6) Použitelné reakční podmínky **X** by byly:

b) Fe/AcOH

d) SnCl₂/HCl

f) H₂/Pd-C

Podmínky **a)** NaOH by nitroalkan převedly na keton takzvanou Neffovou reakcí, **c)** KMnO₄ by vedly k oxidaci alkoholu nebo laktolu a **e)** SnCl₄/HCl nemůže fungovat jako redukční podmínky, protože se cín už nemá kam dál oxidovat.

za výběr každé jedné správné možnosti 1 bod

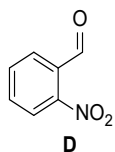
za výběr špatné možnosti -1 bod do minimálně 0 bodů

celkem 3 body

Úloha 2 Syntéza azocinů v jednom hrnci

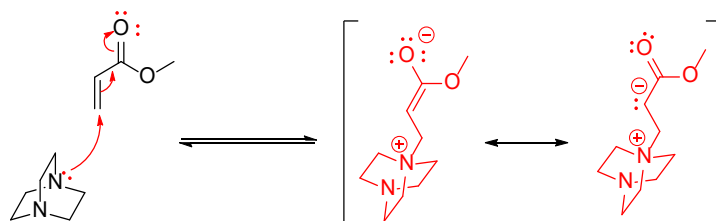
20 bodů

1)



za správnou strukturu 2 body

2)



Vše, co by měl do schématu doplnit řešitel, je označeno červeně. Doplnění zbývajících elektronových párů není požadováno, ale není chybou.

Struktura bicyckického aminu DABCO nemusí být nakreslena příliš přesně, hlavní je kladný náboj na kvartérním dusíku.

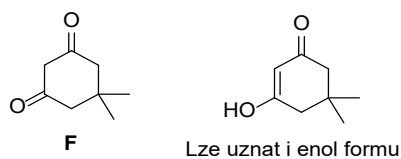
za mechanismus 2 body
za každou rezonanční strukturu 1 bod

celkem 4 body

3) Jako činidlo **E** by šel použít například acetanhydrid nebo acetylchlorid.

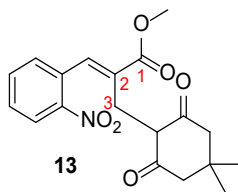
za strukturu jednoho z reagentů 2 body

4)



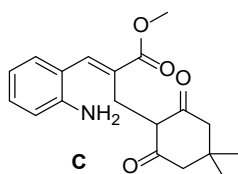
za správnou strukturu 3 body

5)



za správné očíslování 3 body

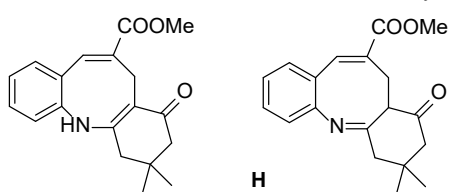
6)



za správnou strukturu 3 body

7)

Lze uznat obě tautomerní formy



za správnou strukturu 3 body

Úloha 3 Kontrola stereochemie při syntéze léčiva proti HIV

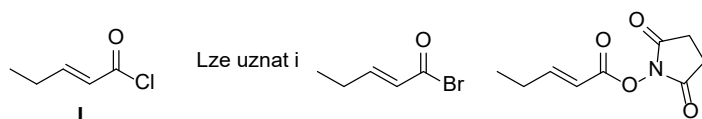
20 bodů

Tato úloha byla založena na článku: T. M. Judge, G. Phillips, J. K. Morris, K. D. Lovasz, K. R. Romines, G. P. Luke, J. Tulinsky, J. M. Tustin, R. A. Chrusciel, L. A. Dolak, S. A. Mizsak, W. Watt, J. Morris, S. L. Vander Velde, J. W. Strohbach, and R. B. Gammill, *Asymmetric Syntheses and Absolute Stereochemistry of 5,6-Dihydro- α -pyrones*, A New Class of Potent HIV Protease Inhibitors, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 15, 3627–3628,

který si můžete přečíst zde: <https://doi.org/10.1021/ja963434w>

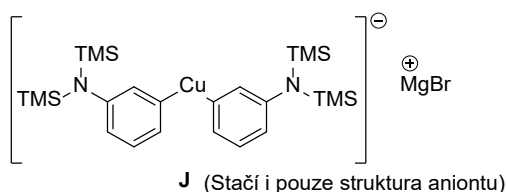
Dnes se tak, jak bylo popsáno v této úloze (tedy s využitím chirálních pomocných skupin), tipranavir průmyslově nevyrábí. Místo toho je kontrola stereochemie zajištěna enantioselektivní hydrogenací dvojně vazby katalyzovanou komplexy přechodných kovů s chirálními ligandy. Přesto je ale tato první publikovaná syntéza zajímavá a dá se na ní lépe pochopit princip, jakým je stereochemie řízena.

1) Struktura látky I



za správnou strukturu 3 body

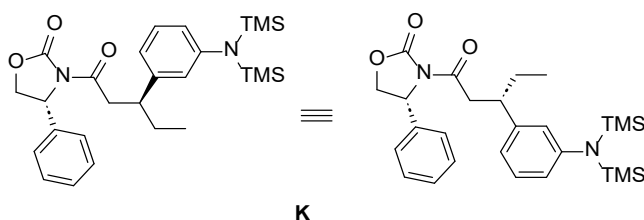
2) Struktura látky J



Lze uznat i strukturu se záporným nábojem lokalizovaným na atomu mědi

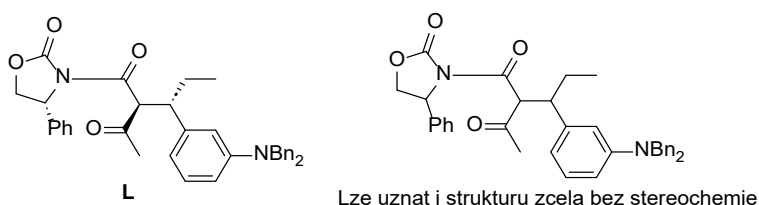
za správnou strukturu 3 body

3) Struktura látky K včetně správné stereochemie



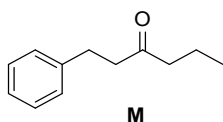
za správnou strukturu včetně stereochemie 4 body

4) Struktura látky L



za správnou strukturu 3 body

5) Struktura látky **M**



za správnou strukturu 3 body

6) Role chloridu titaničitého je **d)** Lewisova kyselina

Tvorba vazby O–Ti má za důsledek zesílení polarizace vazby C=O, čímž se usnadňuje následná deprotonace α vodíků karbonylové sloučeniny.

za správné určení funkce $TiCl_4$ 2 body

za vysvětlení 2 body

celkem 4 body

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

60 BODŮ

Úloha 1 Zlatá

30 bodů

- 1) Reakce je spontánní, pokud je změna Gibbsovy energie systému
- záporná**
- .

Reakce je spontánní, pokud je její elektrodový potenciál **kladný**.

za každou správnou odpověď 2 body

celkem 4 body

- 2) Nejdříve musíme poskládat reakci 5 z reakcí 1-4, pro které známe jejich tendence probíhat.

$$\text{reakce 5} = -\text{reakce 2} + \frac{1}{4} \cdot \text{reakce 1}$$

Platí tedy:

$$\Delta_r G_5^\circ = -\Delta_r G_2^\circ + \frac{1}{4} \cdot \Delta_r G_1^\circ$$

Vyjádříme standardní reakční Gibbsovu energii ze standardního redoxního potenciálu jednotlivých reakcí pomocí vztahu:

$$\Delta_r G = -nFE$$

$$\Delta_r G_5^\circ = -(-1 \cdot F \cdot E_2^\circ) + \frac{1}{4}(-1 \cdot F \cdot E_1^\circ) = -(-1 \cdot F \cdot 1,83) + \frac{1}{4}(-4 \cdot F \cdot 0,401)$$

$$\Delta_r G_5^\circ = 137,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ze standardní reakční Gibbsovy energie spočítáme rovnovážnou konstantu:

$$K_5 = e^{-\frac{\Delta_r G_5^\circ}{RT}} = e^{-\frac{137900}{R \cdot 298,15}}$$

$$K_5 = 6,934 \cdot 10^{-25}$$

správné složení reakce 5 z reakcí 1 a 2: 1 bod

správný převod redoxních potenciálů na reakční Gibbsovu energii: 1 bod

vyjádření $\Delta_r G_5^\circ$ ve vztahu $\Delta_r G_5^\circ = -\Delta_r G_2^\circ + \frac{1}{4} \cdot \Delta_r G_1^\circ$: 2 body

numericky správný výsledek: 2 body

(za jakýkoliv výpočet vedoucí ke správnému výsledku: plný počet bodů)

celkem 6 bodů

- 3) Nejdříve napíšeme rovnovážnou konstantu pro danou reakci:

$$K_5 = \frac{[\text{OH}^-][\text{Au}^+]}{c^\circ \frac{c^\circ}{\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{\frac{1}{4}}}}$$

Z této rovnice vyjádříme koncentraci Au^+ :

$$[\text{Au}^+] = \frac{K_5 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right)^{\frac{1}{4}}}{\frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ}} c^\circ = \frac{6,934 \cdot 10^{-25} \left(\frac{0,2}{1}\right)^{\frac{1}{4}}}{\frac{10^{-7}}{1}}$$

$$[\text{Au}^+] = 4,637 \cdot 10^{-18} \text{ mol l}^{-1}$$

Hmotnost rozpuštěného zlata pak spočítáme jako:

$$m_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] \cdot V \cdot M_{\text{Au}} = 4,637 \cdot 10^{-18} \cdot 0,5 \cdot 197,0$$

$$m_{\text{Au}} = 4,567 \cdot 10^{-16} \text{ g}$$

Řešení s alternativní hodnotou $K_5 = 1,000 \cdot 10^{-30}$:

$$m_{\text{Au}} = 6,59 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

vyjádření rovnovážné konstanty pomocí koncentrace Au^+ a OH^- : 2 body

vyjádření koncentrace zlata $[\text{Au}^+]$: 2 body

numericky správná koncentrace zlata: 1 bod

vyjádření hmotnosti zlata: 2 body

numericky správný výsledek: 1 bod

(za správný výsledek podpořený jakýmkoliv smysluplným výpočtem: plný počet bodů)

celkem 8 bodů

- 4) Ne, protože prakticky neprobíhá.

celkem 2 body

- 5) komplexuje Au(I)

celkem 2 body

- 6) Zvýšení pH odpovídá zvýšení koncentrace OH^- . OH^- ionty jsou na straně produktů. Zvýšení jejich koncentrace odpovídá posunutí rovnováhy směrem k produktům a to by mělo vyvolat opačnou reakci – snížení koncentrace $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

správná odpověď 2 body

odůvodnění 2 body

celkem 4 body

- 7) Reakční Gibbsova energie pro reakci 6, $\Delta_r G_6^\circ = -206,89 \text{ kJ mol}^{-1}$, odpovídá reakci, která „probíhá kompletně“, tudíž můžeme bez výpočtů říci, že se rozpustí 3,00 gramů.

celkem 4 body

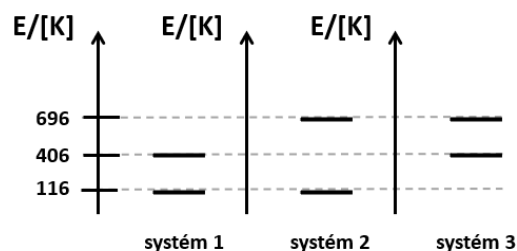
Úloha 2 (Ne)pravděpodobná

30 bodů

- 1) Musíme převést eV na teplotní jednotky K – vynásobíme hodnotu v eV elementární nábojem a následně vydělíme Boltzmannovou konstantou. $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, a pak $1 \text{ eV} \rightarrow 11604,5 \text{ K}$.

Hodnoty na vertikální ose by měly odpovídat:

$0,01 \text{ eV} + 0,05 \text{ eV} = 0,06 \text{ eV}$	\rightarrow	696 K
$0,01 \text{ eV} + 0,025 \text{ eV} = 0,035 \text{ eV}$	\rightarrow	406 K
$0,01 \text{ eV}$	\rightarrow	116 K



za každou správnou energii (v K) 0,5 bodu

celkem 1,5 bodu

- 2) Použijeme vzorec pro pravděpodobnost ze vzorečkovníku a v čitateli použijeme vyšší hodnotu energie, protože nás zajímá obsazení vyšší energetické hladiny:

$$P_{\text{vyšší (systém 1)}} = \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B \cdot T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B \cdot T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B \cdot T}}} = \frac{e^{-\frac{406}{100}}}{e^{-\frac{116}{100}} + e^{-\frac{406}{100}}} = 0,052 = 5,2 \%$$

$$P_{\text{vyšší (systém 2)}} = \frac{e^{-\frac{696}{100}}}{e^{-\frac{116}{100}} + e^{-\frac{696}{100}}} = 0,003 = 0,3 \%$$

$$P_{\text{vyšší (systém 3)}} = \frac{e^{-\frac{696}{100}}}{e^{-\frac{406}{100}} + e^{-\frac{696}{100}}} = 0,052 = 5,2 \%$$

Systém 1 vs systém 2 – energetický rozdíl hladin u druhého systému je vyšší než u prvního, tudíž bude při stejné teplotě nižší pravděpodobnost, že se systém 2 bude nacházet ve stavu s vyšší energií.

Systém 1 vs systém 3 – energetický rozdíl hladin je stejný, i když u systému 3 mají obě hladiny vyšší energii. Tudíž je pravděpodobnost, že systém bude na vyšší hladině, u systému 3 stejná jako u systému 1.

za správný výpočet každé pravděpodobnosti 1,5 bodu

za každý správný výsledek 1 bod

za komentář o systémech se stejnými pravděpodobnostmi 1 bod

za komentář o systémech s odlišnými pravděpodobnostmi 1 bod

celkem 9,5 bodu

- 3) Když je pravděpodobnost, že systém bude ve vyšším energetickém stavu poloviční oproti stavu základnímu, znamená to, $P_{\text{vyšší}} = \frac{1}{3}$. Použijeme vzorec pro pravděpodobnost ze vzorečkovníku pro pravděpodobnost obsazení energetického stavu:

$$P_{\text{vyšší}} = \frac{e^{-\frac{406}{T}}}{e^{-\frac{116}{T}} + e^{-\frac{406}{T}}} = \frac{1}{3}$$

Tento vztah převedeme na:

$$\frac{e^{-\frac{406}{T}}}{e^{-\frac{116}{T}} + e^{-\frac{406}{T}}} \cdot \frac{e^{\frac{116}{T}}}{e^{\frac{116}{T}}} = \frac{e^{-\frac{290}{T}}}{1 + e^{-\frac{290}{T}}} = \frac{1}{3}$$

následně na:

$$1 + e^{-\frac{290}{T}} = 3 \cdot e^{-\frac{290}{T}}$$

a nakonec vyjádříme teplotu:

$$T = \frac{290}{\ln(2)} = 418 \text{ K}$$

Druhou (a kratší) možností je vzít na začátku poměr pravděpodobností

$$\frac{P_{\text{nižší}}}{P_{\text{vyšší}}} = \frac{\frac{e^{-\frac{116}{T}}}{e^{-\frac{116}{T}} + e^{-\frac{406}{T}}}}{\frac{e^{-\frac{406}{T}}}{e^{-\frac{116}{T}} + e^{-\frac{406}{T}}}} = \frac{e^{-\frac{116}{T}}}{e^{-\frac{406}{T}}} = e^{\frac{290}{T}} = 2$$

a následně z něj vyjádřit teplotu.

U systému 2 bude tato teplota **vyšší** – hladiny mají větší energetický rozdíl, a tak je nutná vyšší teplota, aby se dosáhlo stejné pravděpodobnosti obsazení.

U systému 3 – **stejná**, neboť mají hladiny stejný energetický rozdíl.

za výpočet 3 body

za výsledek 1 bod

za rozhodnutí, že u systému 2 tato teplota bude vyšší 0,5 bod

za rozhodnutí, že u systému 3 tato teplota bude stejná 0,5 bod

za každé zdůvodnění 1 bod

celkem 7 bodů

- 4) Z grafu vidíme, že energetický rozdíl zákrytové a nezákrytové konformace je 12 kJ/mol u ethanu a 14 kJ/mol u propanu. Taky víme, že je ve směsi stejný objem obou sloučenin a vzhledem k tomu, že jde o plyny, to znamená, že je ve směsi stejné množství molekul ethanu i propanu. Procento molekul každého z plynů v zákrytové konformaci (vyšší energie) získáme ze vztahu:

$$P_{\text{zákrytová}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}{e^{-\frac{0}{k_B \cdot T}} + e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}$$

Pokud použijeme hodnotu energie v J/mol, musíme místo Boltzmannovy konstanty použít molární plynovou konstantu $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pro ethan bude tato hodnota 0,1339 = 13,39 %, pro propan bude tato hodnota 0,1018 = 10,18 %. Abychom získali celkové procento molekul v zákrytové konformaci ve směsi, vypočítáme průměr těchto dvou hodnot (vzhledem k tomu, že jsou oba plyny zastoupeny ve stejném množství, není třeba počítat vážený průměr). Celkové procento molekul ve směsi v zákrytové konformaci je tedy 11,8 %.

*za srovnání objemového poměru s molekulárním 1 bod
za určení každého energetického rozdílu z grafu 0,5 bodu
za každý výpočet pravděpodobnosti 1,5 body
za každou vypočítanou hodnotu pravděpodobnosti 1 bod
za výpočet průměru z pravděpodobností 1 bod
za konečný výsledek 1 bod*

celkem 9 bodů

- 5) Rovnovážnou konstantu pro přechod ethanu mezi jeho dvěma konformacemi vyjádříme jako poměr koncentrací jednotlivých konformací, což je vlastně poměr jejich pravděpodobností:

$$K = \frac{[\text{zákrytová}]}{[\text{nezákrytová}]} = \frac{p_{\text{zákrytová}}}{p_{\text{nezákrytová}}} = \frac{\frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}{e^{-\frac{0}{k_B \cdot T}} + e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}}{\frac{e^{-\frac{0}{k_B \cdot T}}}{e^{-\frac{0}{k_B \cdot T}} + e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}}{1} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}$$

Dosazením získáme:

$$K = e^{-\frac{12000}{R \cdot 298,15}} = 0,155$$

Alternativně – studenti mohou rovnou použít vzorec:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

Alternativně – můžeme použít hodnotu pravděpodobnosti zákrytové konformace a využít faktu, že:

$$p_{\text{zákrytová}} + p_{\text{nezákrytová}} = 1,$$

takže dostaneme:

$$K_{500} = \frac{p_{\text{zákrytová}}}{1 - p_{\text{zákrytová}}} = \frac{0,1339}{1 - 0,1339} = 0,155$$

*za vyjádření K jako poměru koncentrací zákrytové a nezákrytové konformace 1 bod
za výpočet K 1 bod
za výsledek 1 bod*

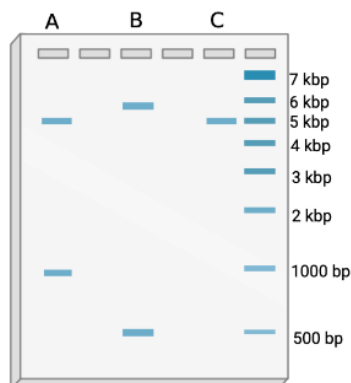
celkem 3 body

BIOCHEMIE**60 BODŮ****Úloha 1 Jak to začalo...****24 bodů**

- 1) Gen v podobě dvouvláknové DNA má vždy jedno vlákno kódující, druhé je nekódující. Vložíme-li takovou DNA mezi promotor a terminátor ve špatné orientaci, bude přepisováno špatné vlákno.

za správnou odpověď 2 body

2)

*za každý správně zakreslený pás 1 bod**pásky se nemusí nacházet přesně v takové výšce, jako je uvedeno v řešení, jde spíše o relativní polohu pásků vůči sobě.**(pásky A se nacházejí na úrovni cca 5 kbp a 1 kbp, pásky B na cca 5,5 kbp a 500 bp, pás C na cca 5 kbp)***celkem 5 bodů**

- 3) Pro klonování využijeme endonukleasy **HindIII** a **NdeI**.

Zbývající dvě endonukleasy mají svá štěpná místa v sekvenci našeho genu. Kdybychom je využili, mohli bychom si rozštěpit náš gen, což není v našem zájmu.

*za každou správnou endonukleasu 1 bod**za vysvětlení 1 bod***celkem 3 body**

- 4) Je-li vlákno v zadání kódující, chceme, aby byl jeho 5' konec blíže promotoru a 3' konec blíže terminátoru. Na 5' konci tedy chceme to restriční místo, které je v plasmidu blíže k promotorové sekvenci (NdeI), na 3' konci chceme to místo, které je v plasmidu blíže k terminátoru (HindIII).

*pokud soutěžící využívá špatná restriční místa (zvolil špatné restriční endonukleasy),**ale podle správné logiky je přiřadí na správné konce, dostane plný počet bodů***za správnou odpověď 2 body**

- 5) Forward primer: 5'-NNNNNCATATGATGGCTCTGTGGAT-3' (NdeI na 5' konci)
5'-NNNNNAAGCTTATGGCTCTGTGGAT-3' (HindIII na 5' konci)
- Backward primer: 5'-NNNNNAAGCTTTTCAGTTGCAGTAAT-3' (HindIII na 3' konci)
5'-NNNNNAGATCTTCAGTTGCAGTAAT-3' (BstYI na 3' konci)

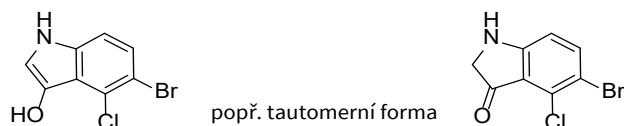
Sekvence pěti nukleotidů na 5'-konci primerů (písmena N) reprezentuje jakoukoli sekvenci nukleotidů

za správnou sekvenci forward primeru 2 body
za správnou sekvenci backward primeru 3 body
za chybějící sekvenci na 5'-konci primerů -1 bod ze skóre za odpovídající primer
v případě max. 2 chybných nukleotidů -1 bod ze skóre za odpovídající primer
pokud soutěžící využívá jiná restriční místa, ale podle správné logiky navrhne primery, dostane plný počet bodů
celkem 5 bodů

- 6) Monosacharid 1: galaktóza

Monosacharid 2: glukóza

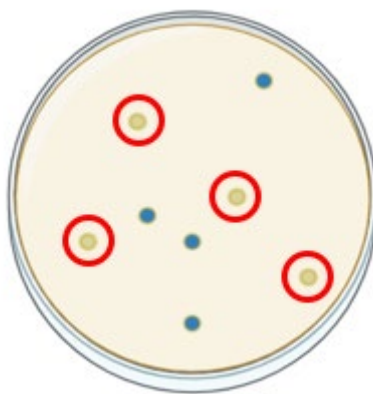
Vzorec meziprojektu 3:



za správnou odpověď po 1 bodu

celkem 3 body

- 7)



za každou správně označenou kolonii 1 bod
za každou označenou modrou kolonii -1 bod
minimálně 0 bodů

celkem 4 body

Úloha 2 Transkripce naruby

15 bodů

- 1) Eukaryotická DNA obsahuje introny, nekódující úseky, které jsou po transkripci vyštěpeny (sestřih mRNA). *E. coli* jako bakterie neumí sestřih provést. Vložení kopie genu s introny do *E. coli* vznikne po transkripci mRNA s jinou sekvencí, než by vznikla v eukaryotické buňce.

Druhou možností je, že *E. coli* a člověk mohou při translaci preferovat pro stejnou aminokyselinu různé kodony, což může vést k nižší účinnosti translace.

stačí uvést jednu z odpovědí, buď neschopnost E. coli vystřihnout nekódující úseky nebo rozdílné codon usage

celkem 2 body

- 2) Reverzní transkripce.

za správnou odpověď 1 bod

- 3) Báze na konci mRNA: adenin, popř. zkratka A

Báze v primeru: thymin, popř. zkratka T

za každou správně jmenovanou bázi nebo její zkratku 1 bod

celkem 2 body

- 4) Cílem tohoto kroku je denaturovat všechny vlásenkové (sekundární) struktury, jež RNA vytváří a které by mohly reverzní transkriptase překážet.

za správnou odpověď 2 body

- 5) Fosfatasa hydrolyzuje fosfáty z 5' konců všech molekul RNA (i kontaminujících molekul DNA) ve vzorku. Jedinou výjimkou budou všechny mRNA, poněvadž ty nesou na 5' konci čepičku a fosfatasa na ně tedy nepůsobí. Po působení pyrofosfatasy budou mRNA jediné nukleové kyseliny nesoucí na 5' konci fosfát, a ligasa k nim tedy bude jako k jediným schopna připojit adaptér.

za správnou odpověď 3 body

- 6) Sekvence primeru: 5'- GCTGATGGCGATGAATGAACACTG -3'

Za plný počet bodů lze uznat jakoukoli souvislou subsekvenci dlouhou alespoň 20 nukleotidů.

v případě maximálně dvou chybných nukleotidů 2 body

za správnou odpověď 3 body

- 7) Přítomnost hydroxylové skupiny ve 2' pozici nukleotidů RNA činí RNA náchylnější k chemickým reakcím, které mohou vést k samovolné hydrolýze.

Druhým důvodem jsou všudypřítomné RNAsy, které provádějí hydrolýzu RNA enzymaticky. RNAsy jsou produkovány například i naší kůží, je tedy nutné pracovat v rukavicích. Pro práci s RNA se často musí pořizovat vybavení a chemikálie označené jako RNase free.

stačí uvést jednu z odpovědí, buď přítomnost OH skupiny ve 2' pozici nebo RNAsy

celkem 2 body

Úloha 3 Genová exprese**21 bodů**

- 1) Viry se během infekce snaží o to, aby hostitelská buňka syntetizovala co nejvíce jejich proteinů v co nejkratším čase, čemuž jsou uzpůsobeny i jejich regulační sekvence.

za správnou odpověď 3 body

2)

- A:** promotor **B:** operátor
C: strukturální geny **D:** RNA polymerasa
E: represor **F:** laktóza

*za každé správné přiřazení 1 bod***celkem 6 bodů**

3)

Krok	Pořadí
Bakteriální RNA polymerasa transkribuje gen pro virovou RNA polymerasu.	3
Probíhá transkripce genu pro protein našeho zájmu.	4
Do média je přidána laktóza.	1
Dojde k vyvázání represoru.	2

za správné seřazení 4 body

- 4) Laktóza bude v buňce postupně rozkládána, což zeslabí signál, jež se buňce snažíme předat, a transkripce bude slábnout. IPTG naopak buňka rozložit neumí, a bude tedy neustále dostávat signál, že má transkribovat.

za správnou odpověď 3 body

- 5) Promotor, RBS, start kodon, protein kódující sekvence, stop kodon, terminátor

za správné seřazení 5 bodů