



VŠCHT PRAHA

Ústřední komise
Chemické olympiády

Soutěžní číslo:



62. ROČNÍK

2025/2026

NÁRODNÍ KOLO

KATEGORIE A/E

TEORETICKÁ ČÁST

ZADÁNÍ

240 UNIVERZÁLNÍCH BODŮ, 180 MINUT

60 bodů kategorie A | 40 bodů kategorie E

SOUHRNNÉ BODOVÁNÍ ÚLOH

(vyplňuje porota)

	ANORGANICKÁ CHEMIE	ORGANICKÁ CHEMIE	FYZIKÁLNÍ CHEMIE	BIOCHEMIE
Úloha 1	/ 30	/ 22	/ 20	/ 15
Úloha 2	/ 14	/ 20	/ 20	/ 23
Úloha 3	/ 26	/ 18	/ 20	/ 22
CELKEM	/ 60	/ 60	/ 60	/ 60













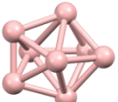


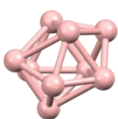
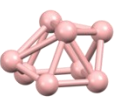
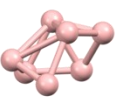
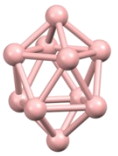
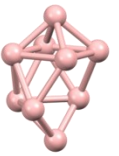

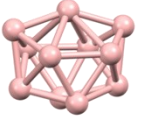
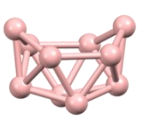
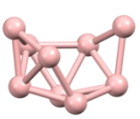
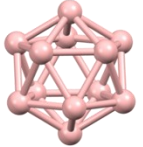
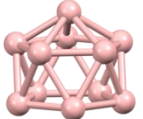
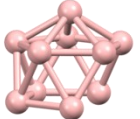
VZOREČKOVNÍK

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

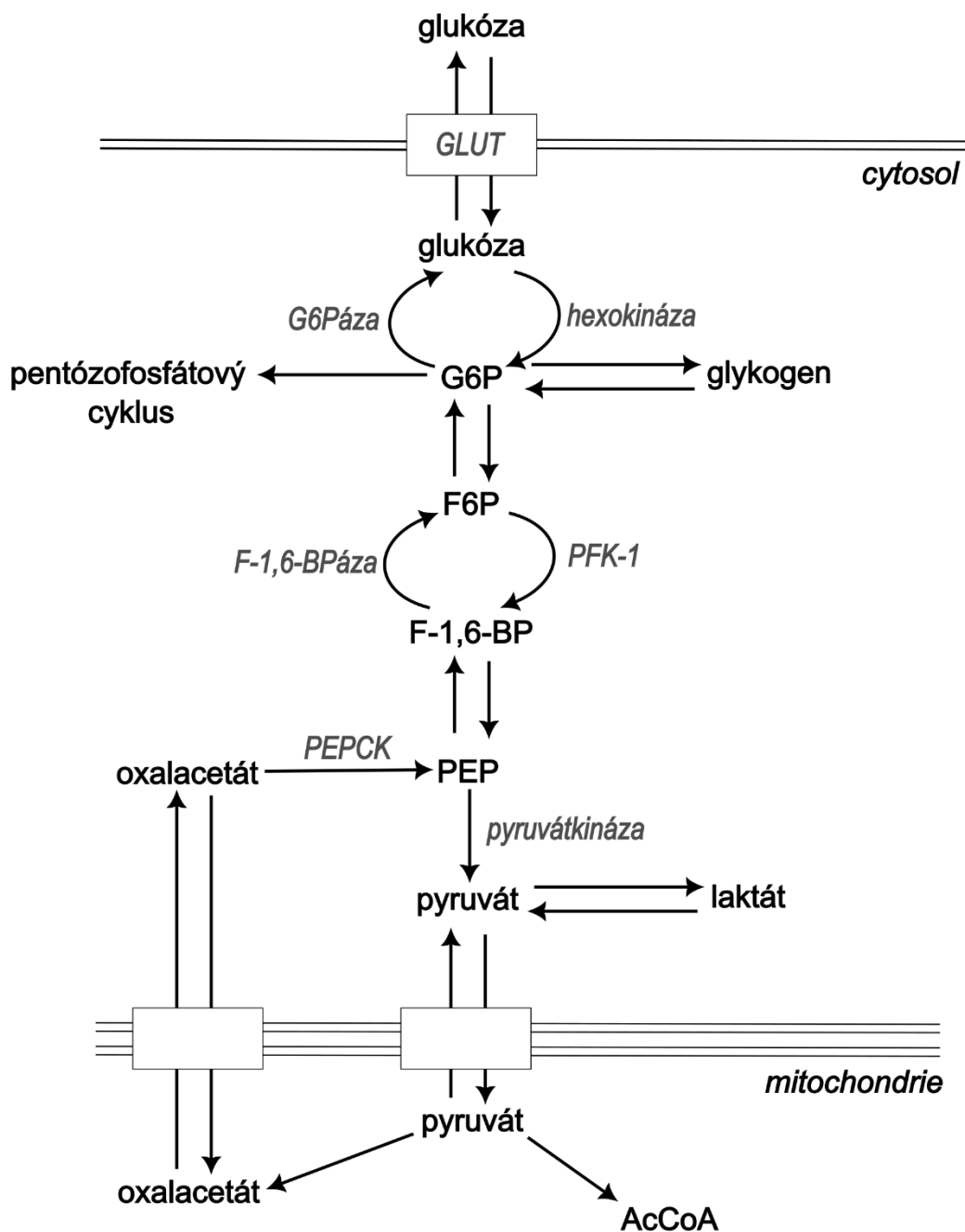
Avogadrova konstanta $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Boltzmannova konstanta $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Atomová hmotnostní konstanta $m_u = 1 \text{ amu} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	Elektronvolt $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Faradayova konstanta $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Planckova konstanta $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Rychlost světla ve vakuu $c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$	Molární plynová konstanta $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Termodynamická teplota $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$	Atmosférický tlak $p_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$
Standardní tlak $p^\circ = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$	Standardní teplota $T^\circ = 298,15 \text{ K}$
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>Třikrát 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/wiki/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.pnghttps://en.wikipedia.org/wiki/Cubic_crystal_system

SCHÉMA GLYKOLÝZY



KOLEKTIV AUTORŮ

ANORGANICKÁ CHEMIE

Autoři	Tomáš Heger <i>University of Cambridge</i>
	Karolína Zemene <i>University College Utrecht</i>
Odborná recenze	Jan Kotek <i>Katedra anorganické chemie Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha</i>
Pedagogická recenze	Tomáš Mahnel <i>Gymnázium Rumburk</i>

ORGANICKÁ CHEMIE

Autor	Filip Bureš <i>Ústav organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice</i>
Odborná recenze	Miroslav Ludwig <i>Ústav organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice</i>
	Petra Ménová <i>Ústav organické chemie, Ústav učitelství a humanitních věd, VŠCHT Praha</i>
Pedagogická recenze	Tomáš Mahnel <i>Gymnázium Rumburk</i>

FYZIKÁLNÍ CHEMIE

Autoři	Karolína Fárníková <i>Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, VŠCHT Praha</i>
	Eva Pluhařová <i>Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského</i>
Odborná recenze	Karel Berka <i>Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci</i>
Pedagogická recenze	Tomáš Mahnel <i>Gymnázium Rumburk</i>

BIOCHEMIE

Autor	Jan Vavřín <i>University of Cambridge</i>
Odborná recenze	Tomáš Ovad <i>Ústav fyzikální chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha</i>
Pedagogická recenze	Tomáš Mahnel <i>Gymnázium Rumburk</i>

ANORGANICKÁ CHEMIE**60 bodů****Úloha 1 Raketku? Diboran prosím!****30 bodů**

Bor je velmi tvrdým, metalicky blýskavým prvkem. V minulých kolech jsme si ukázali, že tvoří mnoho klastrů, jejichž chemie se občas podobá více chemii organické než anorganické. Pojdme se proto vrátit o kousek zpět ke klasické anorganické chemii boru, konkrétně velmi známému plynu diboranu, který byl v minulosti důkladně zkoumán jako potenciální raketové palivo. Diboran je značně toxický bezbarvý plyn nepříjemně nasládlého zápachu. V jeho vazbách je uloženo značné množství energie, a proto jsme se ho rozhodli využít k výrobě raketek pro oslavu desátého výročí postavení naší termítí sochy. Ve sklepě jsme našli množství borohydridu sodného (tetrahydridoboritanu sodného) po dědečkovi stejně jako trochu kyseliny sírové, a tak nic nebránilo testovacím pokusům.

Kyselina sírová byl standardní laboratorní roztok (hmotnostní zlomek $w = 96\%$). Při reakci borohydridu sodného s kyselinou sírovou vzniká diboran, hořlavý plyn **A** a anorganická sůl (**Reakce 1**). Kvůli vodě přítomné v kyselině sírové bude paralelně probíhat hydrolýza borohydridu, při které rovněž vzniká hořlavý plyn **A** (**Reakce 2**).

1) Napište vyčíslené rovnice Reakcí 1 a 2.

Reakce 1:

Reakce 2:

body:

2) Který prvek se v Reakci 1 oxiduje a který se redukuje?

Oxidující se prvek:

Redukující se prvek:

body:

Nechtělo se nám rozdělovat více balení, a tak jsme k výrobě raketového paliva použili 2 kg borohydridu sodného a 1 dm³ kyseliny sírové o hustotě 1,84 g/cm³. Vše jsme opatrně smíchali v inertní atmosféře.

3) Jaké látkové množství diboranu a hořlavého plynu A vzniklo? Uvažujte obě reakce z otázky 1).

Výpočet:

Celkem vzniklo _____ mol diboranu a _____ mol plynu A

body:

Pokud se vám nepovedlo látková množství spočítat, pro následující otázky uvažujte:

$$n(\text{diboran}) = 30 \text{ mol}$$

$$n(\text{plyn A}) = 40 \text{ mol}$$

V otázkách **4)** a **6)** předpokládejte ideální chování plynů při teplotě 25 °C a tlaku 1 atm ($V_m = 24,46 \text{ dm}^3/\text{mol}$).

4) Jaký objem hořlavých plynů jsme celkem získali?

Výpočet:

Celkem jsme získali _____ dm^3 hořlavých plynů

body:

Plynná směs má sloužit jako palivo, a proto jsme se rozhodli ji smíchat s kyslíkem a otestovat.

5) Napište vyčíslené rovnice spalování:

a) diboranu

b) plynu A

a) diboran:

b) plyn A:

body:

Při spalování diboranu se uvolní 2035 kJ/mol energie a při spalování plynu **A** se uvolní 285,8 kJ/mol energie.

6) Určete kolik energie se uvolní na 1 dm³ plynu, pokud se jedná o:

a) směs vytvořenou v otázce 3)

b) čistý diboran

Výpočet pro a):

Při spalování směsi vytvořené v otázce 3) se uvolní _____ kJ/dm³ energie.

Výpočet pro b):

Při spalování čistého diboranu se uvolní _____ kJ/dm³ energie.

body:

Je zřejmé, že plyn **A** nepřispívá k objemové energetické hustotě naší směsi. Rozhodli jsme se proto využít sofistikovanější reakci bez vzniku plynu **A**, při které je diboran generován z borohydridu sodného pomocí fluoridu boritého, za vzniku vedlejšího produktu anorganické soli **B** (**Reakce 3**). Fluorid boritý lze získat reakcí chloridu hlinitého s tetrafluoridoboritanem sodným (**Reakce 4**), jako vedlejší produkt vznikají dvě anorganické soli.

7) Napište vyčíslené rovnice Reakcí 3 a 4.

Reakce 3:

Reakce 4:

body:

Vylepšení výroby diboranu doletu našich raketek velmi prospělo, tak co kdybychom vylepšili i oksylichovadlo? V minulosti bylo experimentováno s velkým množstvím sloučenin jakožto potenciálními oksylichovadly.

8) Napište vyčíslenou rovnici reakce diboranu s:

- chlorem
- hydrazinem; vzniká velmi stabilní pevná látka a jako vedlejší produkt plyn **A**
- difluoridem kyslíku (OF_2); jako vedlejší produkt vzniká bezbarvý jedovatý plyn, který se snadno rozpouští ve vodě.

a) s chlorem:

b) s hydrazinem:

c) s OF_2 :

body:

Úloha 2 Pan Wade stabilní

14 bodů

Wadeova pravidla jsme již viděli několikrát. Klastry, jejichž tvary pomocí těchto pravidel lze určit, jsou stabilní látky. Stabilita je však relativní pojem – různé klastry budou stabilnější za různých podmínek, byť Wadeova pravidla platí neustále.

Jedna z možných metod syntézy boranových klastrů je využití takzvaně *hot-cold* reaktoru. V tomto reaktoru dochází k pyrolýze diboranu za „vyšší teploty“, ale různé produkty se kineticky odchyťávají chlazením na „nižší teplotu“. Pomocí „vyšší teploty“ se reguluje, zda produkt bude *nido* (vyšší „vyšší teplota“) nebo *arachno* (nižší „vyšší teplota“), zatímco pomocí „nižší teploty“ se reguluje velikost vzniklého klastru (čím vyšší „nižší teplota“, tím větší klastr).

1) Přiřaďte následující reakční podmínky k produktům.

	Reakční teploty hot-cold reaktoru (vyšší teplota / nižší teplota)
1)	100 °C / -78 °C
2)	120 °C / -46 °C
3)	180 °C / -78 °C
4)	220 °C / 180 °C

Přiřazení:

Produkt:	Reakční podmínky:
B ₅ H ₁₁	
B ₄ H ₁₀	
B ₁₀ H ₁₄	
B ₅ H ₉	

body:

Jistě jste si všimli, že v předchozí otázce není zmíněno, jak se v tomto reaktoru připravují *closo* klastry. Je tomu tak proto, že téměř všechny *closo* klastry jsou obecně stabilnější než *nido* nebo *arachno* klastry, a *closo* klastry jde tedy snadněji připravit jednoduššími metodami než hot-cold reaktorem. Ze všech možných *closo* klastrů jsou pak zdaleka nejběžnější ty založené na ikosaedru (12-vrcholovém mnohostěnu). Totéž platí i pro *nido* a *arachno* klastry – ty, které jsou odvozené od ikosaedru, jsou nejstabilnějšími a nejběžnějšími klastry.

2) Napište sumární vzorce *nido* a *arachno* klastrů (neutrálních = bez náboje) odvozených od ikosaedru.Vzorec *nido* klastru:Vzorec *arachno* klastru:

body:

Pravidla stability zmíněná výše platí i pro neikosaedrální klastry. V mnoha případech nám mohou posoudit stabilitu zdánlivě podobných sloučenin.

3) V každé trojici klastrů vyberte ten, který je z dané trojice nejstabilnější.

- a) $B_8H_6Cl_8$, $[B_8Cl_8]^{2-}$, $B_8H_4Cl_8$
- b) $[Ge_5]^{6-}$, $[Ge_5]^{4-}$, $[Ge_5]^{2-}$
- c) $C_2B_5H_7(SH)_2$, $C_2B_5H_7$, $C_2B_5H_9(SH)_2$

Vybrané klastry:

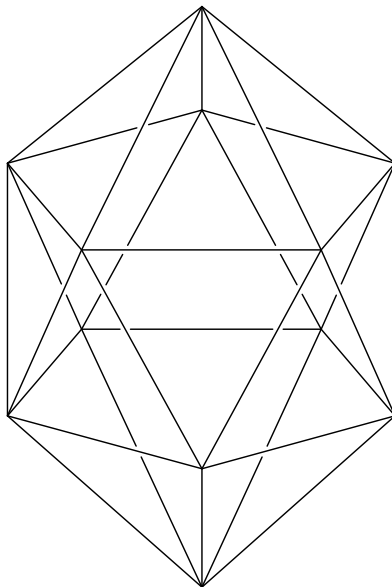
- a)
- b)
- c)

body:

Na závěr se ještě jednou zaměříme na ikosaedrální klastry. $B_{10}H_{14}$ je klastar, který je často využíván k syntéze větších *closo* ikosaedrálních karboranových klastrů. Opět zde ale hraje roli termodynamická kontrola.

- 4) V reakci $B_{10}H_{14}$ s C_2H_2 vznikají tři různé izomery. Na následující struktuře zakroužkujte, v jaké vzájemné pozici se po adici nachází atomy uhlíku v každém izomeru. Určete, který izomer bude vznikat při nízké, střední a vysoké teplotě.

Struktura různých izomerů:



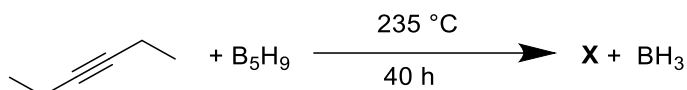
Teplotní závislost izomerů:

body:

Úloha 3 Klastry proti rakovině**16 bodů**

Jedna z nejzajímavějších a potenciálně nadějných aplikací boranových klastrů je v léčbě rakoviny. Kupříkladu karboranový klastř **X** je molekula, jejíž komplexní sloučenina s tantalem ukázala zajímavé laboratorní účinky při léčbě rakoviny. Látka **X** je jedna z mála výjimek, kde lze klastř připravit snadnou pyrolýzou.

1) Doplňte produkt X dle následující rovnice reakce (rovnice je vyčíslená) a určete jeho strukturu.

Struktura klastř **X**:

body:

Přestože modifikované boranové klastry nebyly vždy centrem pozornosti nebo výzkumu protirakovinných látek, občas se některé výzkumné týmy pokusí zavést různé aktivní skupiny na původní klastř, aby zjistili, zda daná modifikace nemá nějaké pozitivní účinky na potenciální léčbu.

2) Uveďte, jaká činidla a reakční podmínky byste použili pro zavedení acetylové skupiny ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) na:

a) apikální vrchol struktury X

b) basální vrchol struktury X

a) apikální vrchol:

b) basální vrchol:

body:

Kromě chemického působení jsou boranové klastry také zkoumané kvůli zachytivé neutronové terapii BNCT (boron neutron capture therapy). Při této metodě je pacientovi nejprve nitrožilně podána sloučenina boru s obohaceným izotopovým složením o nuklid ^{10}B . Podaná látka je poté zachycena primárně rakovinnými buňkami. Pacient je následně ozářen neutrony, které s normální tkání neinteragují. Atomy boru ale neutrony zachytí, a následně se rozpadnou na ^7Li a alfa částici za uvolnění tepla – poškodí tak nádorovou tkáň ve svém okolí, ale ostatní tkáň by měla být nepoškozená.

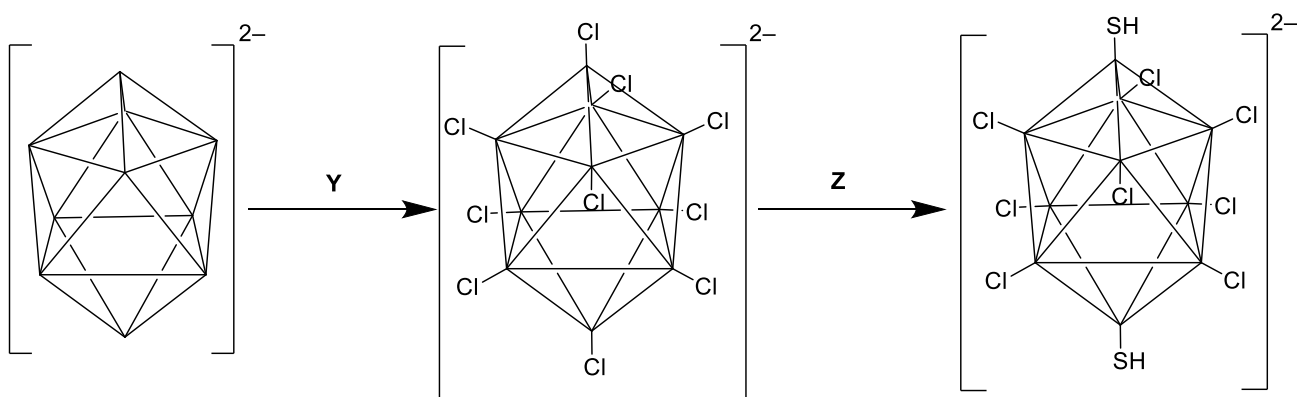
Jeden ze zkoumaných klastrů, který by mohl takto fungovat pro vyhledání a zničení rakovinných buněk, byl klastř $[B_{10}Cl_8(SH)_2]^{2-}$. K tomuto klastřu se můžeme dostat ze standardního aniontového hydroboranového *closo* klastřu s 10 vrcholy, a ten lze pro změnu získat zahřáním aniontového *nido* klastřu za uvolnění vodíku v poměru 1:1 s *closo* produktem.

3) Zapište sumární rovnici přípravy 10-vrcholového *closo* aniontového klastřu z *nido* klastřu.

Rovnice:

body:

4) Doplňte reaktanty do následujícího schématu přípravy $Na_2[B_{10}Cl_8(SH)_2]$ z našeho *closo* klastřu.

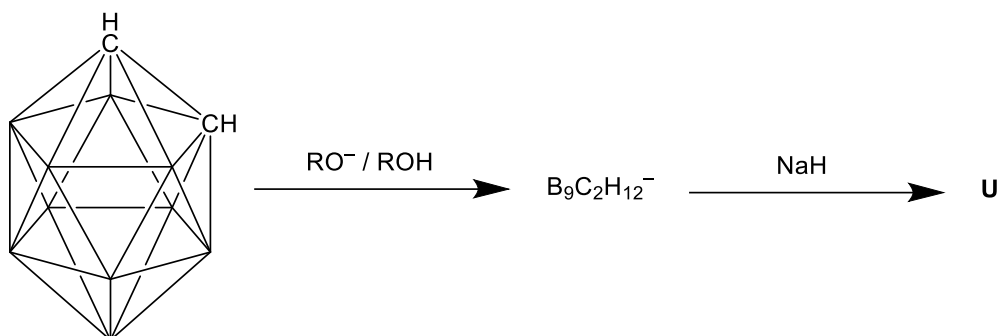


Reaktanty Y:

Reaktanty Z:

body:

U sloučeniny $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_8(\text{SH})_2]$ se bohužel ukázalo, že je příliš toxická. Naštěstí jiné modifikované klastry, zejména ty založené na ikosaedrické struktuře, jsou obecně méně toxické, a tedy i lépe využitelné v BNCT, a v současné době jsou proto více zkoumané. Přípravná syntéza jednoho z nich je navržena níže.



5) Určete typ klastru a vzájemnou polohu uhlíků v meziprojektu $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$. Tento meziprojekt reaguje s jedním ekvivalentem NaH. Určete sumární vzorec klastru U.

$\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$:

Vzorec U:

body:

ORGANICKÁ CHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Fotoredoxní katalyzátor z Česka

22 bodů

Fotoredoxní katalýza je relativně mladý obor fotokatalýzy, který umožňuje generovat radikály za velice mírných reakčních podmínek a ty pak dále využít v organické syntéze. V roce 2014 byl v České republice vyvinut katalyzátor na bázi pyrazin-2,3-dikarbonitrilu (DPZ), který takové transformace hladce umožňuje. Jedná se o aromatickou sloučeninu v push-pull uspořádání, pojďme se na ni podívat pěkně zblízka.

1) Ve struktuře DPZ katalyzátoru jednotlivě zakroužkujte elektron donor, elektron akceptor, π -systém, chromofor a auxochrom.

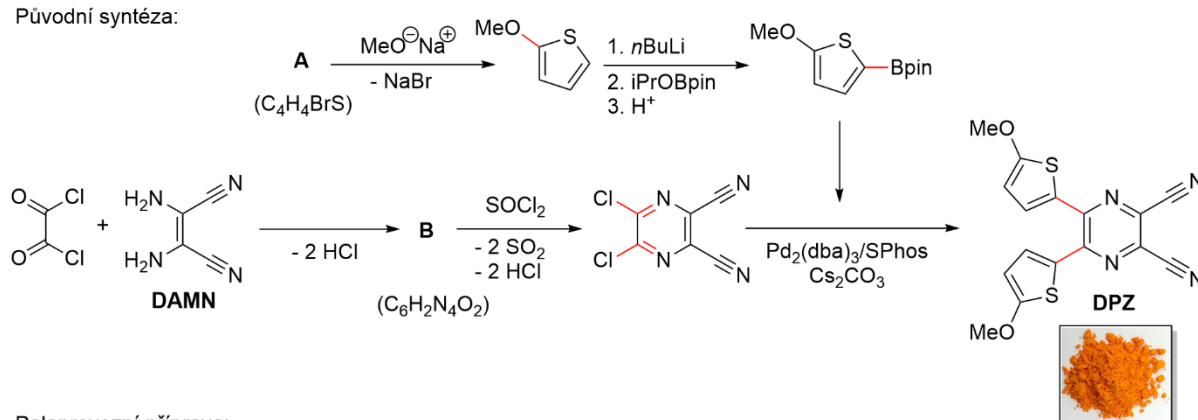
DPZ

donor akceptor π -systém chromofor auxochrom

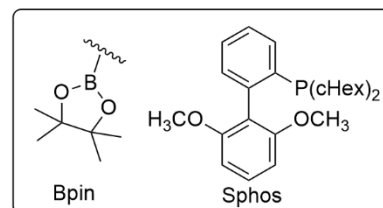
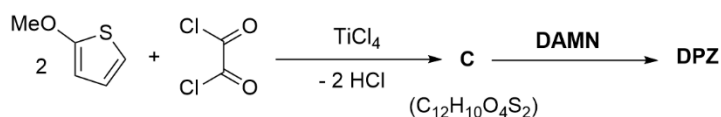
body:

Původní syntéza katalyzátoru byla docela složitá a rozhodně nebyla levná ani uzpůsobená pro poloprovodní měřítko. Upravená syntéza zahrnuje *one-pot* dvoukrokovou syntézu poskytující DPZ v 63% výtěžku a reakční době cca 3 hod. Vznikající vazby v jednotlivých krocích jsou zobrazeny červeně.

Původní syntéza:



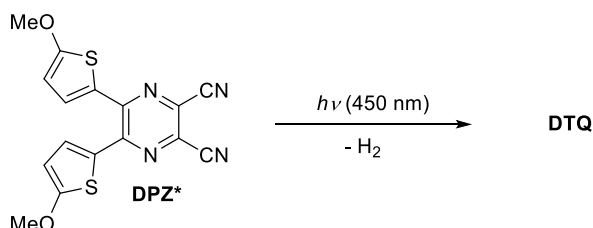
Poloprovodní příprava:



- 2) Zapište strukturu výchozí látky A a meziproductů B a C. Při řešení uvažujte pouze substituční reakce, zachovejte poměr a orientaci reagujících sloučenin. Odštěpující se vedlejší produkt je uveden pod šipkou a sumární vzorec A–C je uveden v závorce.

Struktura A:	Struktura C:
Struktura B:	
body:	

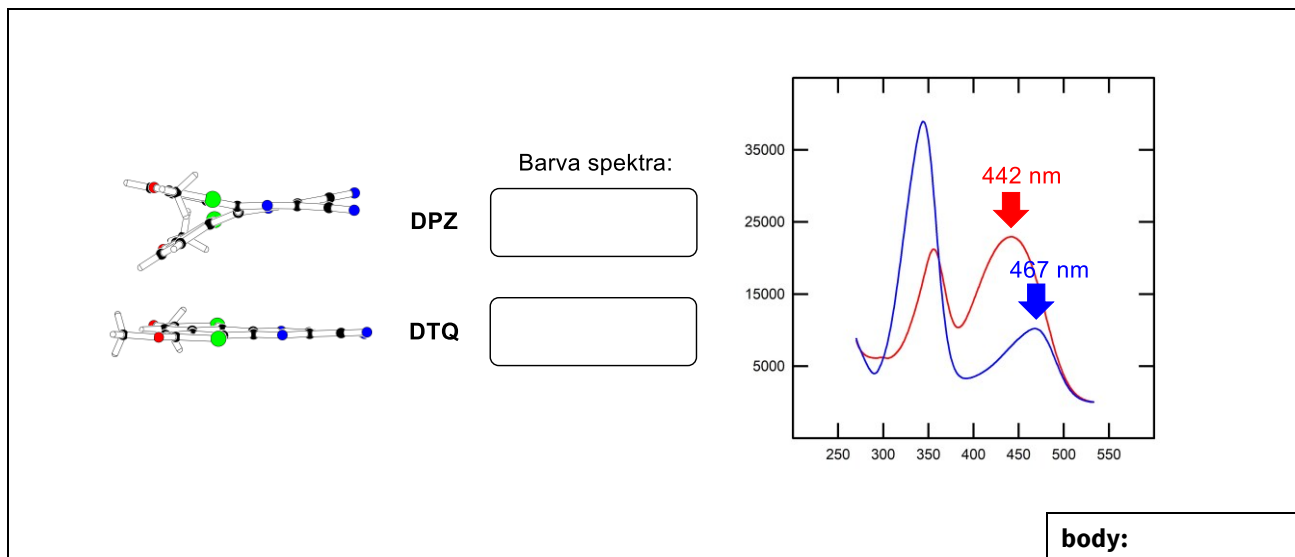
Ve školním i krajském kole jsme se setkali s Malloryho reakcí stilbenu a podobný fotochemický proces nastává i v molekule **DPZ**. Modrým světlem (~450 nm) excitovaný **DPZ** katalyzátor (**DPZ***) cyklizuje prostřednictvím připojených thiofenů za vzniku kondenzovaného dithienochinoxalinu **DTQ** a současného odštěpení molekuly vodíku.



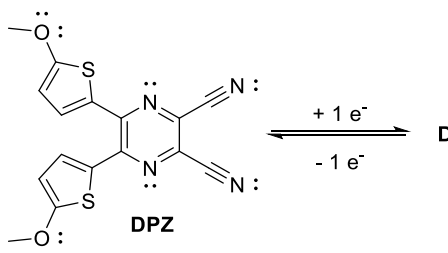
- 3) Doplňte strukturu DTQ.

Struktura DTQ:
body:

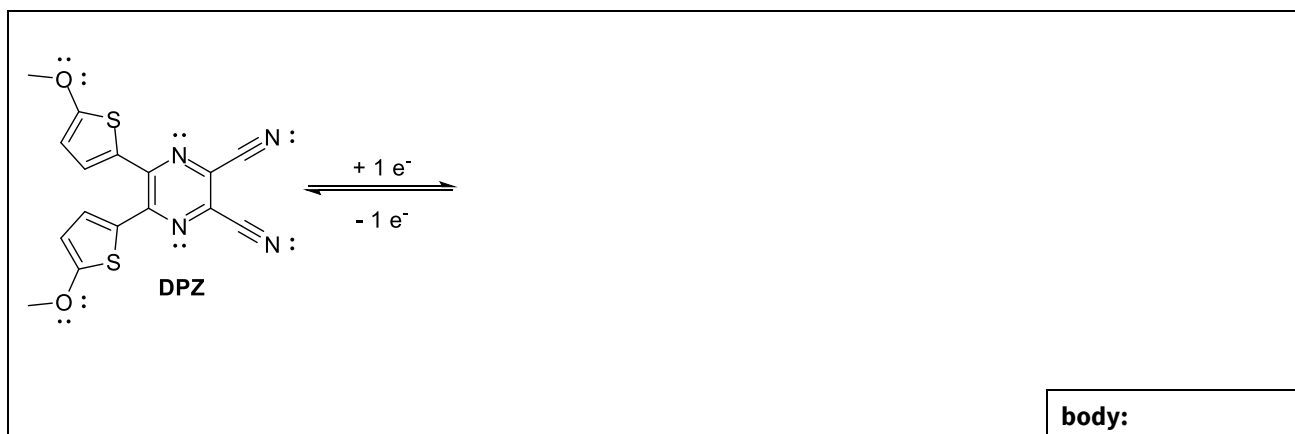
- 4) Zatímco DPZ je neplanární push-pull derivát s oběma thiofeny nad/pod rovinou π -systému, kondenzovaný DTQ derivát je téměř rovinný (viz boční strukturální pohled níže). Rozhodněte, jaký to bude mít vliv na jejich absorpční spektra (nejdlouhovější maxima označená šipkou) a přiřadte barvu spektra DPZ a DTQ katalyzátorů do příslušného rámečku.



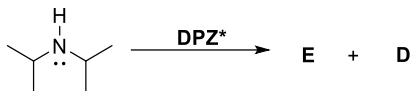
Základní fotoredoxní vlastností DPZ katalyzátoru je schopnost podstupovat tzv. reduktivní zhášecí cyklus, kdy je excitovaný katalyzátor (**DPZ***) schopen vystupovat jako jednoelektronové oxidovadlo, a tedy podléhat jednoelektronové redukci.



- 5) Odhalte místo redukce a zapište strukturu vzniklého produktu D, resp. alespoň jeho strukturální části, která byla redukována.



DPZ* dokáže například zprostředkovat jednoelektronovou oxidaci aminů, tzv. fotoindukovaným přenosem elektronu (PET), což je proces analogický „exciton hopping modelu“, který jsme diskutovali v domácím kole.



6) Doplňte strukturu produktu E takové oxidace diisopropylaminu.

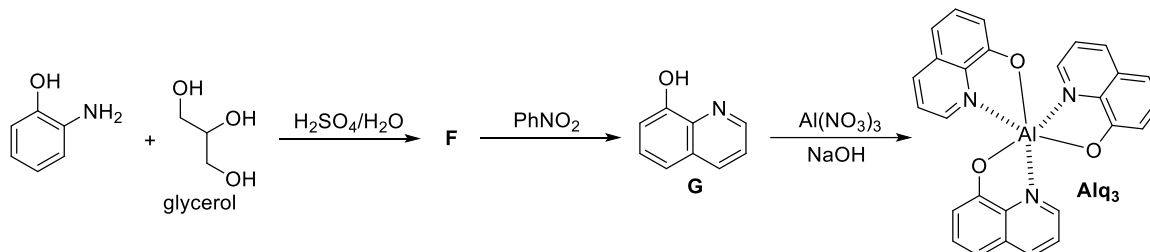
Struktura E:

body:

Úloha 2 Organická světlo emitující dioda**20 bodů**

První organická světlo emitující dioda (OLED) byla zkonstruována C. W. Tangem a S. Van Slykem ve firmě Eastman Kodak v roce 1987 depozicí Alq_3 emitoru spolu s přenašečem děr na bázi trifenylaminu. Od té doby zaznamenala OLED technologie nebývalý rozmach a stala se nedílnou součástí naší každodenní rutiny, kdy používáme různé bateriově nenáročné zdroje světla a displeje.

Chemickou podstatou elektroluminiscenčního materiálu Alq_3 je alkoholát hlinitý. Příprava Alq_3 probíhá podle následujícího schématu:

**1) Doplňte strukturu meziprojektu F.**Struktura **F**:

body:

Jednou z výchozích sloučenin je glycerol, který v kyselém prostředí (H_2SO_4) uvolňuje vodu za vzniku konjugovaného aldehydu **H**, se kterým jsme se již setkali v domácím kole.

2) Chemickou rovnicí popište odštěpení vody z molekuly glycerolu za vzniku konjugovaného aldehydu H.

Rovnice:

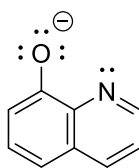
body:

- 3) Syntéza zobrazená na schématu přípravy Alq_3 výše se nazývá Skraupova a je pojmenovaná po rakousko-českém chemikovi. Vysvětlete funkce nitrobenzenu ve druhém kroku.

Vysvětlení:

body:

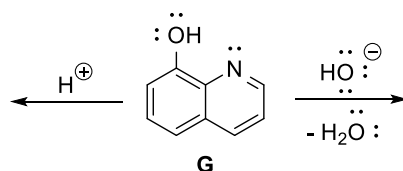
- 4) Optické vlastnosti Alq_3 jsou dány zejména třemi identickými organickými ligandy (q) koordinujícími centrální atom hliníku. Ve struktuře ligandu zakroužkujte elektron donor a akceptor a uveďte předpokládanou lokalizaci HOMO a LUMO.



ligand (q)

body:

- 5) Chemickými rovnicemi запиšte separátní reakce meziprojektu G s HO^- a H^+ ionty za vzniku sloučenin $[G+H]^+$ a $[G-H]^-$. Popište slovně, jaký vliv bude mít protonace a deprotonace aromatického meziprojektu G na jeho absorpční spektra v porovnání s neutrální molekulou.



$[G+H]^+$

$[G-H]^-$

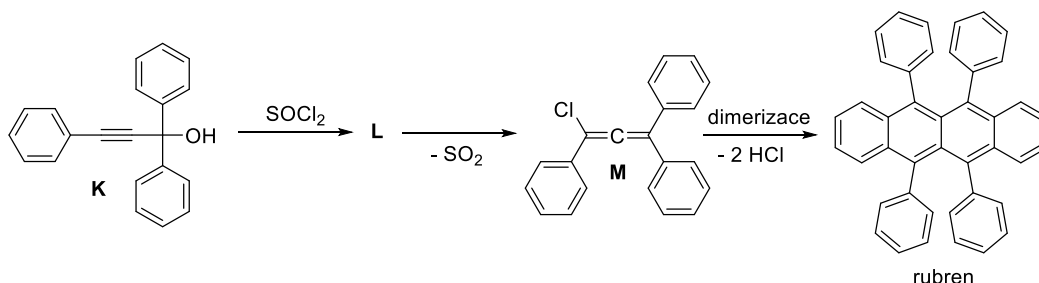
Popis vlivu:

body:

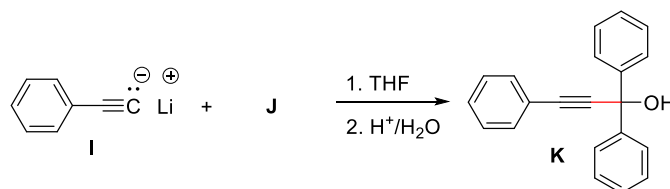
Úloha 3 Rubren

18 bodů

5,6,11,12-Tetrafenyltetracen (rubren) je označován za superstar mezi organickými polovodiči, a to zejména díky jeho vysoké mobilitě náboje až $40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (dírový polovodič typu p). Tzn. lze ho principiálně využít jako aktivní vrstvu organického poleme řízeného tranzistoru (OFET; *organic field effect transistor*), který spolu s OLED technologií velice dobře známe z dnešních moderních displejů. Rubren je červená krystalická sloučenina, kterou lze připravit z alkoholu **K** dle následujícího postupu:



Alkohol **K** lze připravit nukleofilní adicí fenylacetylidu lithného (**I**) na keton **J** dle schématu níže (vznikající vazba je zakreslena červeně).

1) Zakreslete strukturu ketonu **J**.Struktura **J**:

body:

2) Zapište strukturu intermediátu **L**, vzniklého substituční reakcí alkoholu **K** a SOCl_2 , a zahnutými chemickými šipkami naznačte, jak z **L** vzniká druhý meziprodukt **M** za současného odštěpení SO_2 (vznikající vazby jsou v **M** zakresleny červeně).

L

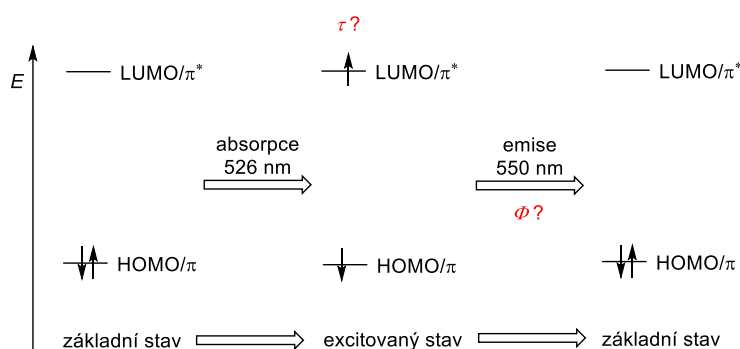
body:

3) Jaká uspořádání dvojných vazeb lze nalézt v meziprojektu M?

Odpověď:

body:

V cyklohexanu vykazuje rubren absorpční a emisní maxima při 526 a 550 nm, dobu života excitovaného stavu $\tau = 17$ ns a kvantový výtěžek fluorescence 70 %. Aplikací znalostí z domácího kola můžeme tato data interpretovat tak, že absorpcí fotonu o vlnové délce 526 nm dojde v rubrenu k excitaci jednoho elektronu z HOMO do LUMO a vzniku excitovaného stavu (singlet) s nespárovanými elektrony v obou orbitalech. Následná deexcitace (přechod elektronu z LUMO zpět do HOMO) je spojená s emisí fotonu o nižší energii (vyšší vlnové délce; 550 nm). Celý proces si můžeme schematicky znázornit takto:

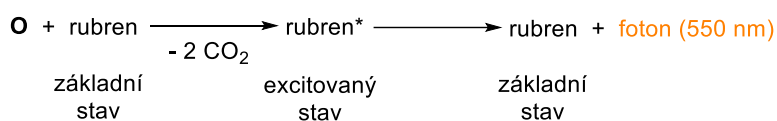
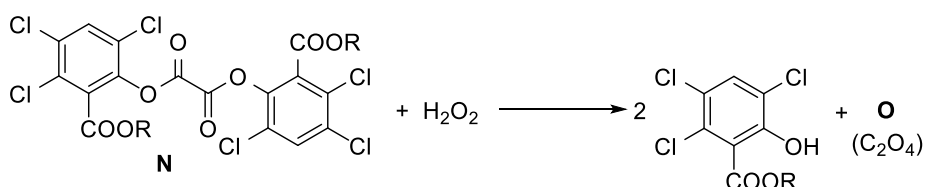
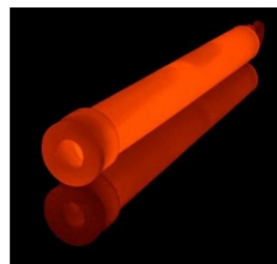


Změna polaroty prostředí (rozpouštědla) vede k obecným změnám absorpčních i emisních charakteristik. Zatímco absorpční i emisní maxima rubrenu zůstávají při změně rozpouštědla prakticky stejná, kvantový výtěžek (Φ) fluorescence a doba života excitovaného stavu se mění (τ).

4) Srovnáním možnosti interakce excitovaného stavu s (ne)polárními molekulami rozpouštědla rozhodněte, zda při přechodu z nepolárního cyklohexanu do polárního methanolu se:

- kvantový výtěžek fluorescence rubrenu zvětší a doba života jeho excitovaného stavu klesne
- kvantový výtěžek fluorescence rubrenu sníží a doba života jeho excitovaného stavu klesne
- kvantový výtěžek fluorescence rubrenu zvětší a doba života jeho excitovaného stavu vzroste
- kvantový výtěžek fluorescence rubrenu sníží a doba života excitovaného stavu vzroste

Kromě absorpce fotonu lze excitovaný stav a emisi rubrenu vyvolat i interakcí s elektronově bohatou molekulou. Jedná se o tzv. chemiluminiscenci, kterou známe např. ze svítících tyčinek. Jejich zlomením dojde ke světelné emisi, kdy barvu emitovaného světla lze řídit použitým organickým polovodičem. Rubren poskytuje oranžovou emisi. Ve vnitřní kapsli svítící tyčinky je obsažen peroxid vodíku, který po uvolnění reaguje s trichlorsalicylesterem kyseliny šťavelové (**N**) za vzniku trichlorsalicylesteru a cyklické a energeticky bohaté (peroxo)sloučeniny **O** o sumárním vzorci C_2O_4 . Tato sloučenina v následném kroku excituje rubren za současného rozpadu na CO_2 .



5) Napište strukturu látky **O**.

Struktura **O**:

body:

FYZIKÁLNÍ CHEMIE**60 bodů****Úloha 1 Zpátky k základům****20 bodů**

Vraťme se k tématu jedné z prvních úloh fyzikálně-chemické části – **srážkové teorii**. Jedná se o způsob výpočtu rychlostní konstanty reakcí v plynné fázi a je založená na třech předpokladech.

- 1) **Vyjmenujte tři předpoklady pro srážkovou teorii a uveďte, jakým výrazem ve vzorci pro rychlostní konstantu je uplatňujeme.**

Podmínka 1:

Podmínka 2:

Podmínka 3:

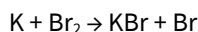
body:

- 2) **Jakých hodnot nabývá veličina P_S (vizte Vzorečkovník) pro většinu reakcí?**

Odpověď:

body:

3) Reakce níže probíhá pomocí harpunového mechanismu.



- a) Bude se hodnota veličiny P_S v tomto případě pohybovat ve stejném rozmezí jako v případě otázky 2)? Vysvětlete.
- b) Kdo navrhnul harpunový mechanismus?

Odpověď a):

Odpověď b):

- i) Herman Melville
- ii) Michael Polanyi

body:

Jedním z důležitých procesů v atmosféře je tvorba aerosolu, který má vliv jak na tvorbu mraků, tak i na obecnou viditelnost a lidské zdraví. K charakterizaci tohoto děje se využívá účinný průřez σ , o kterém jsme se dříve také zmínili.

Na tvorbě aerosolů se často podílejí tzv. VOCs (*volatile organic compounds*) a O-VOCs (*oxidized VOCs*). Příkladem těchto sloučenin je izopren a jeho dva oxidované deriváty 2-methylbut-3-en-2-ol a 3-methylbut-3-en-1-ol. Srážkou s vodným klastrem kyseliny dusičné může dojít k záchytu a tím i zvětšení částice.

V tabulce níže je uvedena pravděpodobnost záchytu jednotlivých molekul na hydratovaný klastr kyseliny dusičné $\text{HNO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.

látká	izopren	2-methylbut-3-en-2-ol	3-methylbut-3-en-1-ol
pravděpodobnost záchytu	0,007	0,172	0,170

4) Na základě dat z tabulky seřadte molekuly podle velikosti účinného průřezu σ .

Odpověď:

body:

5) Na základě dat z tabulky určete, jak se mění veličina P_S v závislosti na oxidačním stavu molekuly. Předpokládejte, že velikost všech tří molekul je stejná.

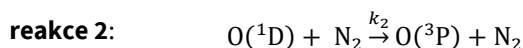
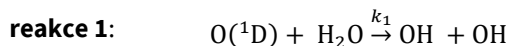
Odpověď:

body:

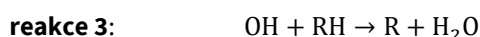
Úloha 2 Ozon a VOCs**20 bodů**

Zůstaňme ještě chvíli u VOCs. Mohou být produkovány z biogenních zdrojů (např. izopren je produktem fotosyntézy), ale v městských oblastech bývají produkovány převážně z antropogenních zdrojů a přispívají ke vzniku fotochemického smogu.

Součástí fotochemického smogu je i troposférický ozon. Ten se působením záření může rozkládat na molekulární kyslík a atomární kyslík $O(^1D)$. Atomy $O(^1D)$ jsou odstraňovány z troposféry primárně pomocí následujících procesů (**reakce 1 a 2**).



Hydroxylové radikály se dále uplatňují ve velké řadě procesů. Jedním z nich je reakce s VOCs, která produkuje organické radikály (**reakce 3**). Ty následně podléhají dalším přeměnám, kterým se v rámci této úlohy již nebudeme věnovat.

**1) Spočítejte koncentraci OH radikálů v troposféře.**

Atomy kyslíku $O(^1D)$ vznikají rozkladem ozonu rychlostí $v_{\text{produkce}} = 1,89 \cdot 10^8 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Velikost rychlostních konstant: $k_1 = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Molární zlomek H_2O je 0,02 a N_2 je 0,78.

Rychlost odbourávání OH radikálu **reakcí 3** je: $60 \cdot [OH] \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Předpokládejte platnost aproximace stacionárního stavu pro atomy $O(^1D)$ a radikály OH.

Částicová hustota troposféry je $2,5 \cdot 10^{19} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Výpočet:

(pokračuje na další straně)

[OH] = _____ molekula · cm⁻³

body:

2) Vezmeme-li izopren jako konkrétní látku, označenou v reakci 3 symbolem RH, rychlostní konstanta pro reakci 3 je rovna $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) Jaký je celkový řád reakce 3?

b) Kolik procent izoprenu se rozpadne po jednom dni, kdy je 12 hodin světlo? Reakce je 1. řádu vůči OH radikálům, předpokládejte platnost aproximace stacionárního stavu jako v otázce 1).

Pokud jste nevyřešili otázku 1), počítejte s koncentrací OH radikálů $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^6 \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$.

a):

Celkový řád reakce:

b):

Výpočet:

$$\frac{\Delta[\text{izopren}]}{[\text{izopren}]^0} = \text{_____} \%$$

body:

3) V noci dochází k rozpadu izoprenu převážně reakcemi s NO_3 a O_3 . Spočítejte dobu života izoprenu v noci.

Molární zlomek NO_3 je $6 \cdot 10^{-11}$ a O_3 je $8 \cdot 10^{-8}$.

Rychlostní konstanta pro reakci s NO_3 je $6,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a pro reakci O_3 je $1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molekula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Částicová hustota troposféry je $2,5 \cdot 10^{19} \text{ molekula} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Výpočet:

$\tau_{\text{Izopren}} =$

body:

Úloha 3 Třetí radikálová: PA**20 bodů**

Kromě tvorby aerosolů mohou organické látky v atmosféře sloužit jako zásobník NO_x . Jednou takovou molekulou je peroxyacetylový radikál (**PA**), který se vratnou reakcí s NO_2 mění na peroxyacetylnitrát (**PAN**). **PAN** je poměrně stabilní nosič NO_x na delší vzdálenosti. Kromě toho ale může docházet i k nevratné kompetitivní reakci **PA** s NO za vzniku methylového radikálu, oxidu uhličitého a NO_2 .

1) Zapište reakční schéma přeměny PA.

Reakční schéma:

body:

2) Zapište vztah pro koncentraci PA za předpokladu aproximace stacionárního stavu.

Odvození:

[PA] =

body:

- 3) Určete rychlost odbourávání PAN. Vyděte z reakčního schématu v otázce 1) a dále využijte výsledku z otázky 2). Na základě vyjádřené rychlosti určete, jakého řádu vůči PAN reakce je.

Odvození:

$$-\frac{d[\text{PAN}]}{dt} =$$

Řád reakce vůči PAN:

body:

- 4) Určete dobu života PAN pokud $[\text{NO}] \gg [\text{NO}_2]$.

Odvození:

$$\tau_{\text{PAN}} =$$

body:

BIOCHEMIE

60 bodů

Úloha 1 Glykolýza IV

15 bodů

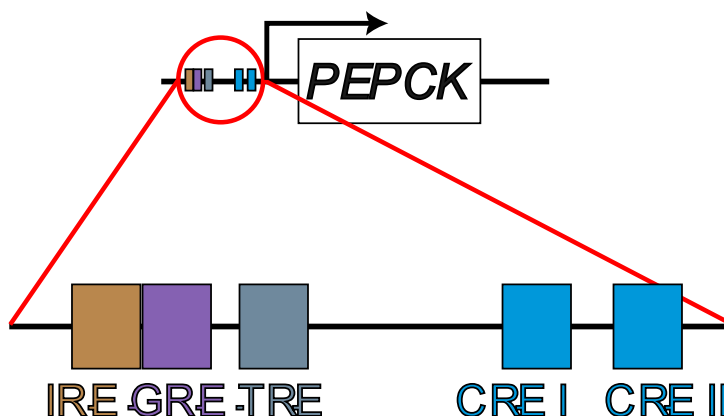
V minulých kolech jsme se seznámili s alosterickou regulací a s fosforylací enzymů; přirozeně nám tedy ze základních regulačních mechanismů zbývá regulace transkripce.

1) Jaký parametr v MM kinetice se mění pomocí regulace transkripce?

Mění se parametr: v_{\max} / K_M

body:

Jedním z nejlépe popsaných příkladů regulace transkripce je enzym, se kterým jsme se zatím neměli šanci pořádně seznámit – fosfoenolpyruvát karboxykináza (PEPCK). Jeho regulace je klíčová pro udržování stabilní hladiny glukózy v krvi. Promotor pro gen *PEPCK* je ukázán níže.



Každá část ukazuje interakci krátké sekvence DNA s určitým transkripčním faktorem. „RE“ je obecně zkratka pro angl. *response element* (česky „odezvoový prvek“). IRE odpovídá na inzulin, GRE na glukokortikoidy, TRE na hormony štítné žlázy a CRE na cAMP.

Podíváme se hlavně poslední z nich, CRE, který je aktivován zvýšenou koncentrací cAMP. Z minulého kola víme, že zvýšení [cAMP] v buňce aktivuje enzym X.

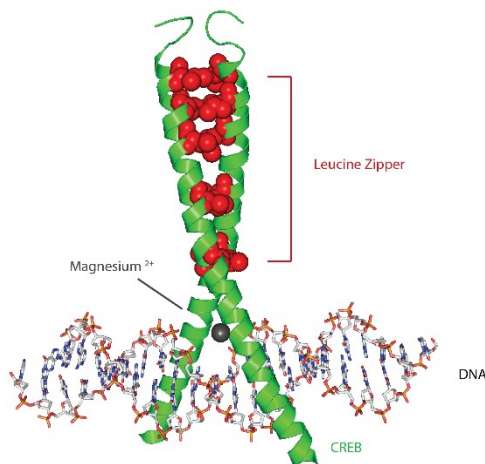
2) Jaký hormon způsobuje zvýšení [cAMP] v buňce? Jak se jmenuje enzym X (stačí zkratka)?

Hormon:

Enzym:

body:

Enzym X obvykle plave v cytoplasmě v neaktivní formě. Zvýšená koncentrace cAMP ho ale převede do aktivní formy a ta má dvě možnosti – buď zůstane v cytoplasmě, kde může aktivovat další enzymy, nebo se může přesunout do jádra, kde může regulovat transkripci. Samotný protein X není transkripční faktor, ale aktivuje transkripční faktor CREB. Ten se dále váže na DNA způsobem ukázaným na Obrázku 1.



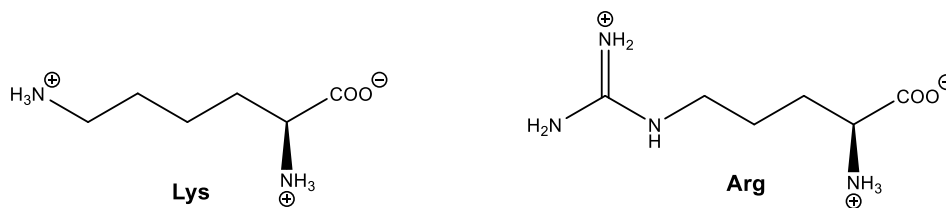
Obrázek 1: Vazba CREB na DNA [zdroj: [Wikimedia Commons](#)]

3) CREB se váže na DNA sekvenci 5'-TGACGTCA-3'. Vysvětlete, jak s tím souvisí, že se na DNA váže jako dimer.

Vysvětlení:

body:

Aby se CREB vázal na DNA lépe, obsahuje Mg^{2+} kation a aminokyseliny lysin a arginin (viz Obrázek 2).



Obrázek 2: Struktura lysinu a argininu

4) Jak mu tyto prvky pomáhají? Umožňují specifickou, nebo nespecifickou vazbu na DNA?

Mg^{2+} :

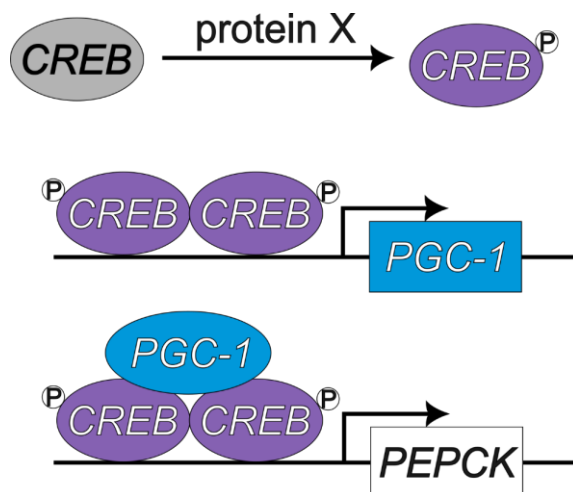
Leu/Arg:

Vazba na DNA: **specifická** / **nespecifická**

body:

Samotný CREB ale pořád nestačí k aktivaci transkripce – musí se na něj ještě navázat nějaký ko-aktivátor, který funguje jako acetyltransferáza a aktivuje transkripci pomocí acetylace histonů.

Jedním z takových ko-aktivátorů může být protein PGC-1, který je sám aktivován zvýšenou koncentrací cAMP. Schéma regulace PEPCK pomocí cAMP pak vypadá nějak takto:



5) Jaký model vám tato „dvoustupňová aktivace“ připomíná? V čem je výhodná?

Odpověď:

body:

6) PGC-1 aktivuje transkripci dvou dalších genů kódujících proteiny metabolismu glukózy. Geny pro které proteiny to jsou?

Nápověda: Využijte schéma ve vzorečkovníku.

Odpověď:

body:

Nakonec se můžeme ještě zamyslet nad regulací glukokortikoidy (konkrétně kortizolem).

7) Receptor pro glukokortikoidy se nachází v cytosolu, nikoli na membráně. Jaká vlastnost glukokortikoidů umožňuje, že se ke svým receptorům mohou z vnějšku buňky dostat?

Odpověď:

body:

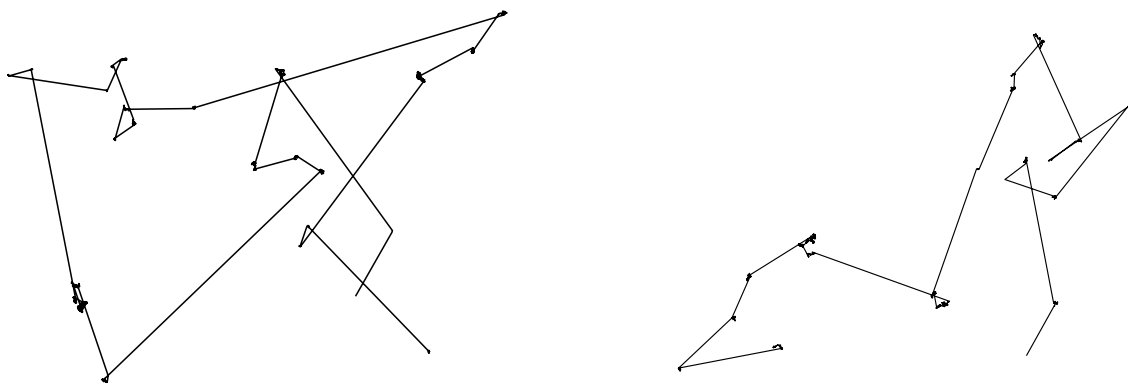
Kortizol je produkován v nadledvinách, ale jeho úroveň je regulována hypothalamem a hypofýzou. Výrobu kortizolu reguluje hypofyzární hormon adrenokortikotropin (ACTH). ACTH zároveň (na delší časové škále) stimuluje i proliferaci buněk nadledvin. Výroba ACTH je pak inhibována zvýšeným množstvím kortizolu. Tento mechanismus vede k udržování konstantní hladiny kortizolu na kratších časových škálách a *dynamické kompenzaci* na škálách delších.

Úloha 2 Chemotaktická**23 bodů**

V této úloze se budeme věnovat jednomu z nejlépe pochopených regulačních systémů vůbec – bakteriální chemotaxi. To je proces, díky kterému bakterie plavou na místa s co nejvyšší koncentrací potravy (*atraktantů*) a pryč z míst se škodlivými látkami (*repelenty*).

Chemotaxe využívá dvousložkový regulační systém, s jakým se potkáte v úloze 3, ale nemá žádný „paradoxní receptor“. Vykazuje však jinou zajímavou vlastnost – *adaptaci*.

Bakterie (alespoň *E. coli*) se pohybují velmi jednoduše – buď plavou rovně dopředu, nebo se náhodně točí na místě. Typické dráhy pak vypadají nějak takto:



Bakterie jsou hladové a rády by se dostaly tam, kde mají co nejvíce jídla (*atraktantu*). Chtěly by se tedy pohybovat nahoru po koncentračním gradientu. Jedna možnost, jak ho zjistit, by byla porovnat koncentrace na obou stranách buňky a plavat směrem, kde je vyšší koncentrace. S délkou kolem 1 μm jsou na to ale bakterie moc malé. Lepší strategie je odplavat kousek dál a porovnat koncentrace na dvou vzdálenějších místech. Jak toho ale dosáhneme biochemicky?

1) Budou atraktanty zvyšovat, nebo snižovat dobu rovného plavání? Vysvětlete.Odpověď: **zvyšovat / snižovat**

Vysvětlení:

body:

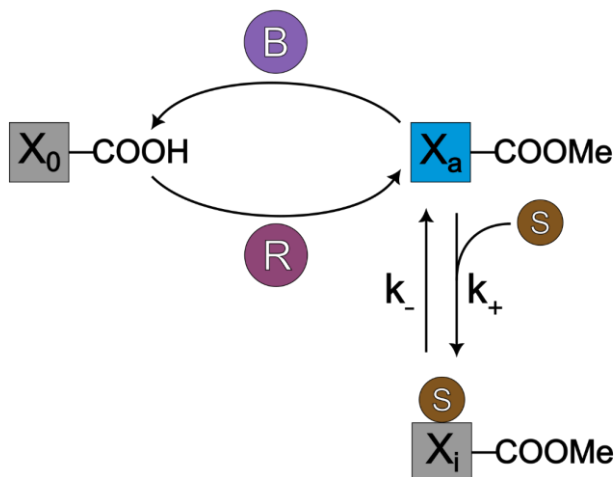
Pro adaptaci v chemotaxi je klíčová methylace příslušného receptoru na COOH skupině glutamátu.

2) Uveďte jiný biochemický proces (ne nutně u bakterií), který je regulován methylací.

Odpověď:

body:

Methylaci a demethylaci receptoru (ve schématu je označen X-COOH) katalyzují proteiny CheR (ve schématu jen R) a CheB (ve schématu B). Jednoduchý model zahrnující methylaci vypadá takto:



Můžete si všimnout, že v tomto případě vazba substrátu *deaktivuje* X. Máme tedy tři formy receptoru X, které budeme značit X_0 , X_a a X_i . X_0 je nemethylovaný (a tedy neaktivní) receptor. X_a je (aktivní) methylovaný receptor bez navázaného substrátu a X_i je (neaktivní) methylovaný receptor s navázaným substrátem. Uvidíme, že i takto zjednodušený¹ model dokáže zachytit hlavní principy regulace chemotaxe.

Nezapomeňte, že tento model popisuje pouze adaptaci; neříká nám nic o tom, jak se signál z receptoru přemění na pohyb bakterie.

Pro koncentrace tří forem X můžeme psát

$$\begin{aligned}\frac{dX_0}{dt} &= \frac{v_B X_a}{K_B + X_a} - v_R \\ \frac{dX_a}{dt} &= v_R - \frac{v_B X_a}{K_B + X_a} - k_+ [S] X_a + k_- X_i \\ \frac{dX_i}{dt} &= k_+ [S] X_a - k_- X_i\end{aligned}$$

kde v_B a K_B jsou MM parametry proteinu CheB (a podobně pro CheR).

3) Jaký předpoklad jsme udělali pro rychlost methylace (katalyzovanou CheR)?

Nápověda: Zamyslete se, jak vypadá MM kinetika v závislosti na koncentraci substrátu.

Odpověď:

body:

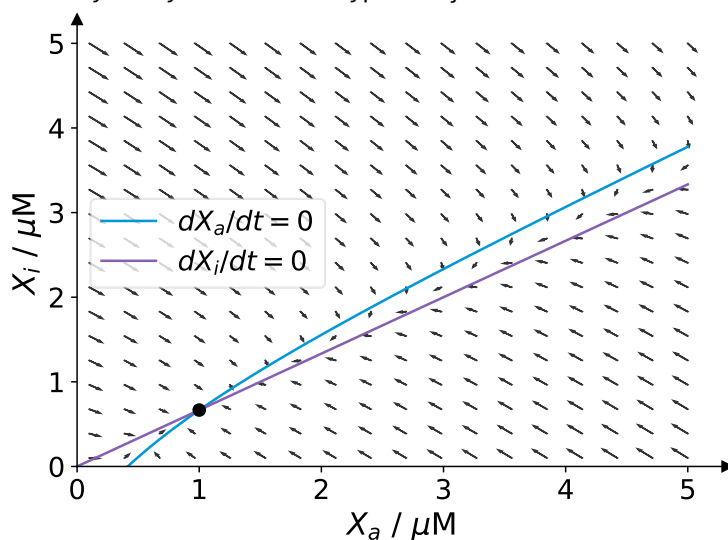
¹ Tento model např. zanedbává, že substrát se může vázat i na nemethylovaný receptor, a předpokládá, že methylace může probíhat jen na jednom místě.

4) Co můžeme říct o velikosti rychlostních konstant k_+ a k_- oproti v_B a v_R ? (Využijte svoji chemickou intuici.)

Odpověď:

body:

Můžete si všimnout, že rovnice pro X_a a X_i nezávisí na X_0 – můžeme tedy ignorovat X_0 a uvažovat dvourozměrný fázový portrét jen s koncentracemi methylovaných forem. Ten vypadá nějak takto:

5) Vyjádřete stacionární koncentrace X_a a X_i pomocí parametrů modelu.

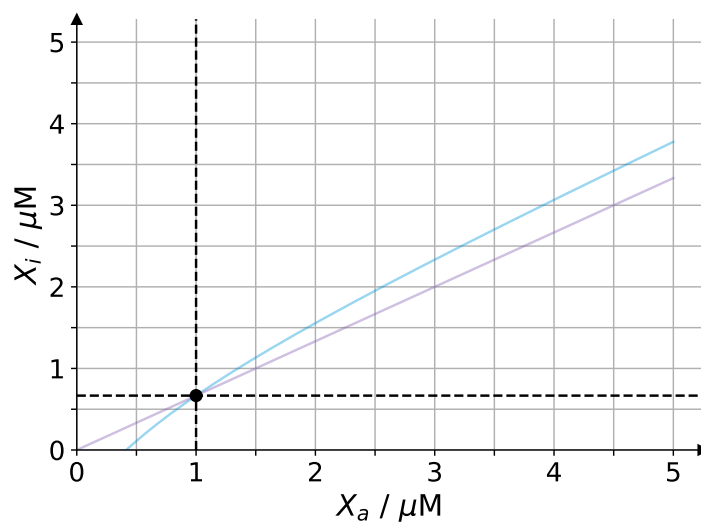
Výpočty:

 $X_a =$ $X_i =$

body:

- 6) Předpokládejte, že se koncentrace substrátu, $[S]$, dvakrát zvětší. Zakreslete schematicky nové nulkliny a napište, jak se změní stacionární koncentrace.

Pro lepší orientaci jsou na grafu vyznačeny nulkliny a stacionární bod pro původní koncentraci.



Jak se změní X_a ?

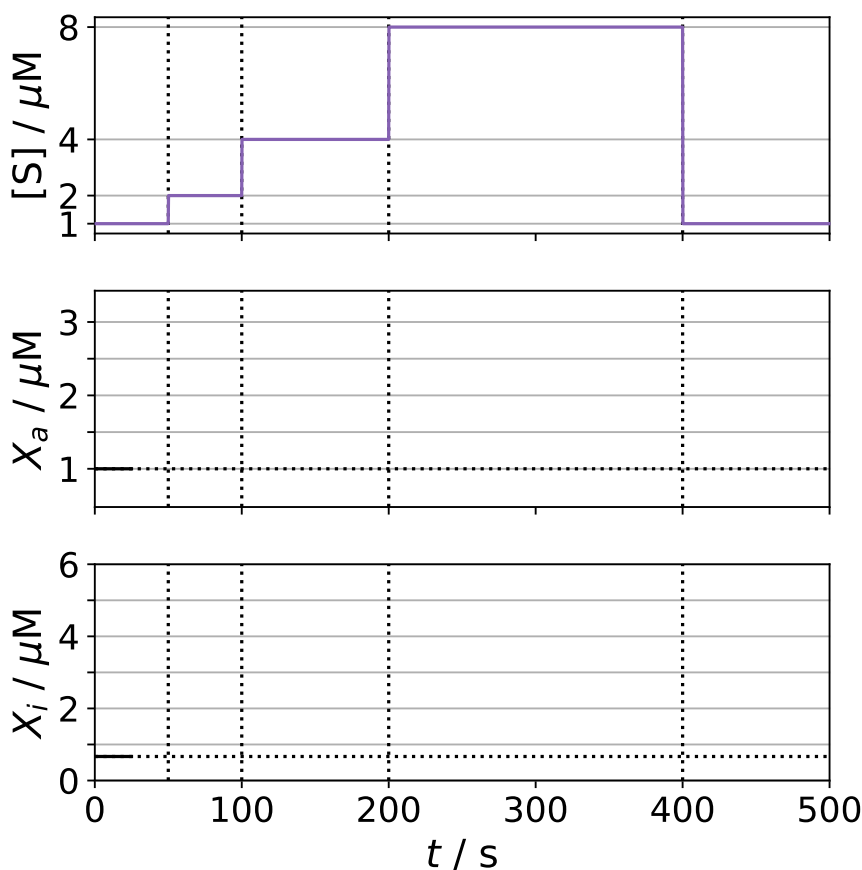
Jak se změní X_i ?

body:

Chemotaxi můžeme sledovat jednoduchým experimentem, kdy bakterii vezmeme z jednoho roztoku a přesuneme ji do média o odlišné koncentraci substrátu. To způsobí skokovou změnu $[S]$; současně se také budou měnit koncentrace forem X_a a X_i . Na tyto změny koncentrací v čase se podíváme v otázce níže.

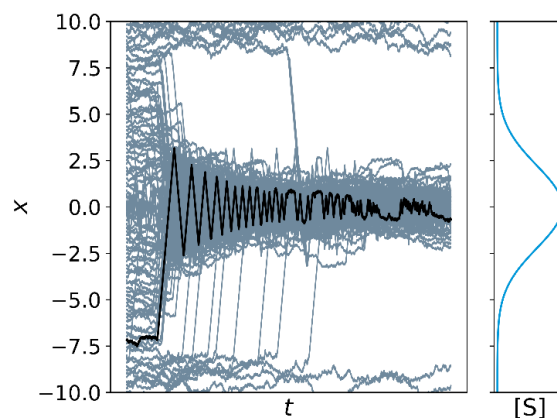
7) Nakreslete grafy popisující změny koncentrací X_a a X_i v čase. Uvažujte, že počáteční koncentrace X_a a X_i jsou stacionární koncentrace pro počáteční hodnotu $[S]$.

Stacionární hodnoty $X_a = 1 \mu\text{M}$ a $X_i = 0,67 \mu\text{M}$ jsou vyznačeny tečkovaně, abyste měli kreslení jednodušší. První část vývoje koncentrací je na obrázku také naznačena.



body:

Tento model můžeme (s dalšími zjednodušujícími předpoklady) použít na celkovou simulaci pohybu bakterie. Výsledky pro sto různých počátečních bodů jsou ukázány na obrázku. Koncentrační profil atraktantu je vpravo – můžete si všimnout, že většina drah se nakonec dostane do oblasti s nejvyšší koncentrací. Jedna dráha je vyznačena černě pro přehlednost – je hezky vidět, že bakterie plave rovně po směru koncentračního gradientu, dokud se koncentrace atraktantu nezačne opět snižovat. Bakterie, které jsou moc daleko, nevidí dostatečně strmý gradient – musí se tedy nejprve náhodou dostat blíže k centrální oblasti.

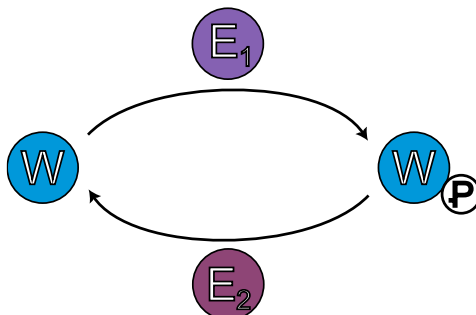


Úloha 3 Fosforylace pod lupou**22 bodů**

V minulém kole jsme viděli příklady regulace enzymů pomocí fosforylace – tento mechanismus není limitovaný jen na glykolýzu; většina buněčných procesů je regulována právě fosforylací (dalším důležitým příkladem je buněčný cyklus). Pak se ale nabízí otázka – proč je zrovna fosforylace tak dobrá? Proč nám nestačí alosterická regulace? Nebo regulace genové exprese? Na to se pokusíme přijít v první části úlohy.

V druhé části úlohy se podíváme na to, jak fosforylaci využívají bakterie – vykazují totiž zajímavé odlišnosti oproti eukaryotním organismům. Hlavní je, že kinázy a fosfatázy jsou organizovány do tzv. dvousložkových systémů.

Regulace fosforylací zahrnuje dva enzymy, kinázu (E_1) a fosfatázu (E_2). Kináza katalyzuje fosforylaci proteinu W na W-P, fosfatáza pak opačnou reakci. MM parametry² kinázy a fosfatázy budeme značit v_1 a K_{M1} , resp. v_2 a K_{M2} .



- 1) Zapište rychlosti fosforylace a defosforylace proteinu W. Předpokládejte, že kináza i fosfatáza se chovají podle MM kinetiky.

Koncentrace proteinů W a W-P můžete značit jako $[W]$ a $[W-P]$.

Rychlost fosforylace: $r_1 =$

Rychlost defosforylace: $r_2 =$

body:

- 2) Předpokladem MM kinetiky je zanedbatelná koncentrace produktu. To ale v tomto případě určitě neplatí; v buňce máme směs W a W-P. Proč i tak můžeme zanedbat zpětné reakce kinázy i fosfatázy?

Odpověď:

body:

Reakce nakonec dosáhne stacionárního stavu, kdy $r_1 = r_2$. Z této podmínky a z rovnic v otázce 1 lze odvodit, že

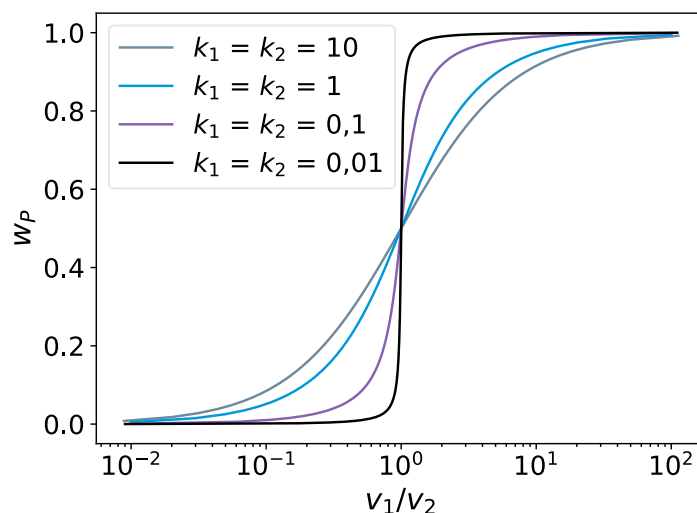
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{w_p(1 - w_p + k_1)}{(1 - w_p)(w_p + k_2)},$$

kde $w_p = [W-P]/[W]_{\text{tot}}$ je podíl fosforylovaného proteinu a $k_1 = K_{M1}/[W]_{\text{tot}}$ (a podobně pro k_2) je „normalizovaná“ Michaelisova konstanta.

² Koncentrace ATP je v buňce v podstatě konstantní a můžete předpokládat, že už je součástí v_{max} pro kinázu.

Tato rovnice nám toho sama o sobě asi moc neřekne – zkusme si ale nakreslit graf závislosti w_P na poměru v_1/v_2 pro různé hodnoty Michaelisových konstant. Pozor – aby byly poměry lépe vidět, bude osa x logaritmická.

Poměr v_1/v_2 v buňce můžeme měnit pomocí dalších regulačních mechanismů – nám známý je např. ten, když cAMP aktivuje protein kinázu A, čímž tento poměr zvýší.



3) Proč je fosforylace výhodná pro regulaci aktivity proteinů? Jaké předpoklady musí splňovat K_M kinázy a fosfatázy, aby se tato výhoda projevila?

Odpověď:

body:

Nevýhodou je ale samozřejmě zvýšená spotřeba ATP – pojďme odhadnout, kolik ATP takovýto regulační systém spotřebuje, aby udržoval W v nefosforylované formě. Můžeme předpokládat, že pro neaktivní kinázu je v_{\max} řádově $10 \mu\text{M min}^{-1}$, K_M asi $10 \mu\text{M}$ a celková koncentrace proteinu W se pohybuje okolo $0,1 \text{ mM}$. Oproti tomu fosfatáza má podobnou K_M , ale v_{\max} asi $50\times$ vyšší.

4) Spočítejte rychlost spotřeby ATP (v jednotkách $\mu\text{M min}^{-1}$).

Nápověda: Koncentrace $[W-P]$ je za těchto podmínek zanedbatelná (proč?).

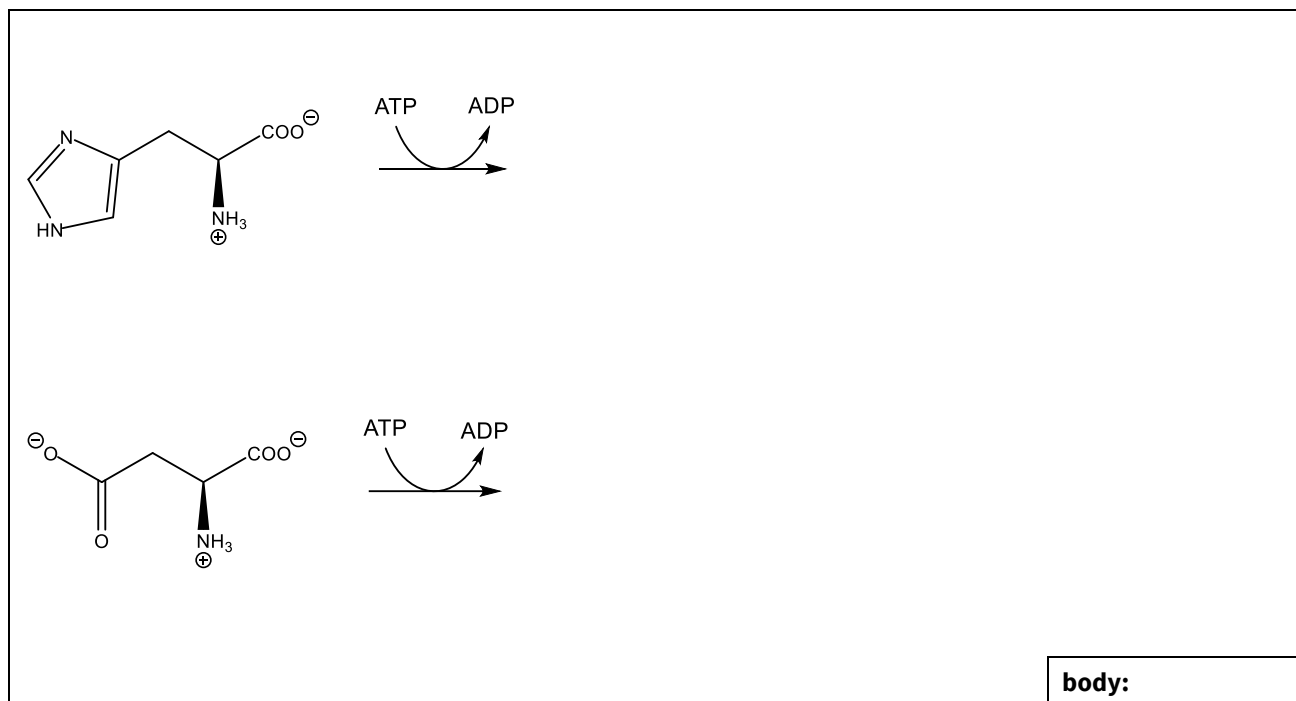
Odpověď:

body:

Výhodu tohoto mechanismu – který se nazývá *ultrasenzitivita nultého řádu* – můžeme ještě znásobit kaskádou dvou fosforylačních reakcí. To znamená, že enzym W je sám o sobě ultrasenzitivní kinázou pro další enzym.

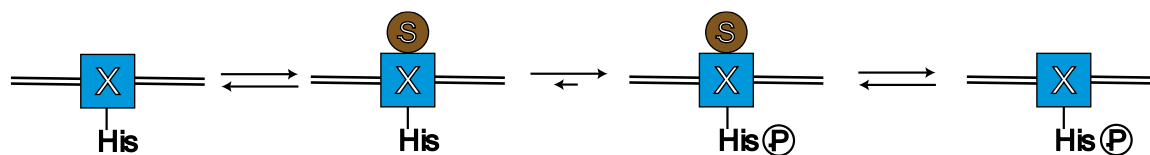
Bakterie také využívají fosforylaci proteinů jako regulační mechanismus. Na rozdíl od eukaryot ale rády fosforylují jiné aminokyseliny, a to histidin a aspartát.

5) Nakreslete vzorce fosforylovaného histidinu a aspartátu. Histidin lze fosforylovat na dvou místech – nakreslete obě možnosti.



body:

Bakterie své biochemické procesy regulují pomocí tzv. dvousložkových systémů. Ty zahrnují dva proteiny, receptor (X) a „posla“³ (Y). Receptor se aktivuje vazbou na substrát (S). Aktivovaný receptor pak podléhá *autofosforylaci* na histidinu (viz Obrázek 3) a nově nabytý fosfát předá aspartátu na proteinu Y (viz Obrázek 4). Fosforylovaný protein Y pak aktivuje další procesy v buňce.



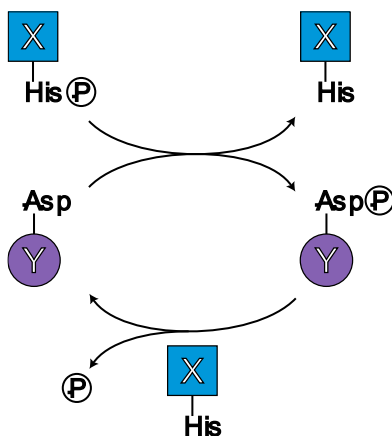
Obrázek 3: Autofosforylace receptoru X po navázání substrátu. Když se naváže substrát (S), receptor se sám fosforyluje na histidinovém zbytku – na to je samozřejmě potřeba ATP.

Příkladem může být mechanismus, jakým bakterie přepínají mezi aerobním a anaerobním metabolismem. Receptor ArcB (X) se při nízké koncentraci kyslíku autofosforyluje, přenesení fosfát na protein ArcA (Y) a fosforylovaný ArcA pak aktivuje anaerobní procesy jako fermentaci (a zároveň deaktivuje dýchací řetězec).

Zajímavé ale je, že bakteriální dvousložkové systémy jsou *robustní* – jejich aktivita nezávisí na přesné koncentraci proteinů X a Y.⁴ Způsob, jakým toho dosáhnou, je extrémně zajímavý – protein X má dvě opačné funkce, fosforylované X funguje jako kináza pro Y, ale nefosforylované X funguje jako jeho fosfatáza (viz Obrázek 4).

³ Vědecký název je *regulátor odezvy* (angl. *response regulator*).

⁴ Alespoň pokud je jejich koncentrace dostatečně velká.



Obrázek 4: Receptor X funguje zároveň jako kináza a fosfatáza proteinu Y.

6) Podobně „paradoxní“ enzym máme i v regulaci glykolýzy. Jak se jmenuje a jaké dvě reakce katalyzuje?

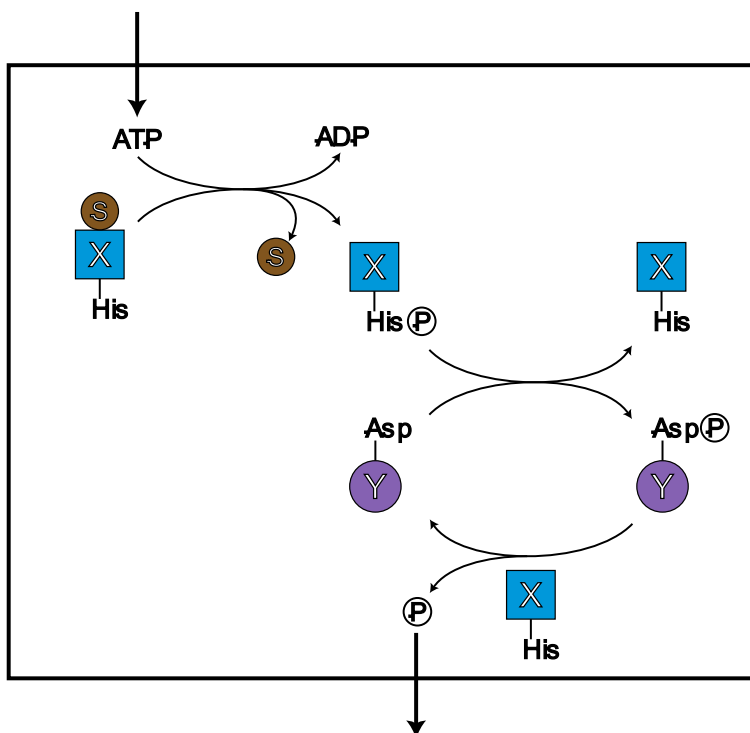
Název/zkratka:

Reakce 1:

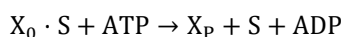
Reakce 2:

body:

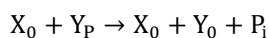
Robustnost tohoto systému se dá ukázat jednoduchou metodou. Představíme si, že náš systém dvou proteinů je uzavřená „krabice“. Tato krabice spotřebovává ATP z vnějšku a odevzdává zpět fosfát (a ADP).



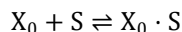
Autofosforylaci receptoru (X) můžeme zapsat jako



a defosforylaci jako



kde jsme fosforylované enzymy označili indexem P a nefosforylované indexem 0. Všimněte si, že autofosforylaci podléhá komplex substrát–receptor, zatímco defosforylaci katalyzuje volný receptor X. Rovnovážnou konstantu asociační reakce



označíme K .

Zavedeme si celkovou koncentraci X_0 jako $[X_0]_{\text{tot}} = [X_0] + [X_0 \cdot S]$ a koncentraci substrátu budeme pro zjednodušení značit S bez hranatých závorek.

7) Zapište koncentrace volného receptoru X_0 a komplexu $X_0 \cdot S$ pomocí rovnovážné konstanty K a koncentrací $[X_0]_{\text{tot}}$ a S .

$[X_0] =$

$[X_0 \cdot S] =$

body:

Rychlost fosforylace pak je $v_a(S)[X_0]_{\text{tot}}$ a rychlost defosforylace $v_p(S)[X_0]_{\text{tot}}[Y_p]$. Funkce $v_a(S)$ a $v_p(S)$ závisí jen na koncentraci substrátu a rychlostních konstantách enzymů – našli jste je v předchozí otázce⁵. Klíčové je, že ve stacionárním stavu musí být obě rychlosti stejné – tok ATP dovnitř „krabice“ musí být vyrovnaný tokem fosfátu (a ADP) ven.

8) Vyjádřete stacionární koncentraci Y_p pomocí $v_a(S)$ a $v_p(S)$.

Odpověď:

body:

Výstup systému, koncentrace fosforylovaného proteinu Y_p , tedy nezávisí na koncentraci proteinů X a Y, ale jen na koncentraci substrátu! To je přesně znak robustního systému – i když buňka bude mít o trochu méně nebo více X a Y, pořád bude mít *stejnou* odpověď na *stejnou* koncentraci substrátu. To je samozřejmě klíčové pro regulaci aerobního metabolismu, osmotického tlaku a podobných životně důležitých funkcí.

S odpovědí na otázku 7 bychom dokonce mohli ukázat, že v případě jednoduché vazby S na receptor je

$$[Y_p] \propto KS,$$

tedy výstup závisí lineárně na vstupu.

⁵ Výsledky z otázky budou navíc vynásobené rychlostními konstantami a $v_o(S)$ ještě navíc koncentrací ATP – ta je ale v buňce prakticky konstantní.



PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

18
VIII. A

1 I. A	2 II. A	3 III. B	4 IV. B	5 V. B	6 VI. B	7 VII. B	8 VIII. B	9 VIII. B	10 VIII. B	11 I. B	12 II. B	13 III. A	14 IV. A	15 V. A	16 VI. A	17 VII. A	18 VIII. A	
1,00794 1 H Vodík	9,0122 4 Be Beryllium	24,305 12 Mg Hořčík	40,078 20 Ca Vápník	50,942 23 V Vanad	51,996 24 Cr Chrom	54,938 25 Mn Mangan	55,845 26 Fe Železo	58,933 27 Co Kobalt	58,693 28 Ni Nikl	63,546 29 Cu Měď	65,38 30 Zn Zinek	10,811 5 B Bor	12,011 6 C Uhlík	14,007 7 N Dusík	15,999 8 O Kyslík	18,998 9 F Fluor	4,0026 2 He Helium	
39,098 19 K Draslík	6,941 3 Li Lithium	22,990 11 Na Sodík	39,098 19 K Draslík	50,942 23 V Vanad	51,996 24 Cr Chrom	54,938 25 Mn Mangan	55,845 26 Fe Železo	58,933 27 Co Kobalt	58,693 28 Ni Nikl	63,546 29 Cu Měď	65,38 30 Zn Zinek	26,982 13 Al Hliník	28,085 14 Si Křemík	30,974 15 P Fosfor	32,06 16 S Síra	35,453 17 Cl Chlor	39,948 18 Ar Argon	
85,468 37 Rb Rubidium	87,62 38 Sr Stroncium	88,906 39 Y Yttrium	91,224 40 Zr Zirkonium	92,906 41 Nb Niob	95,95 42 Mo Molybden	102,91 45 Rh Rhodium	106,42 46 Pd Palladium	107,87 47 Ag Stříbro	112,41 48 Cd Kadmium	114,82 49 In Indium	118,71 50 Sn Cín	69,723 31 Ga Gallium	72,61 32 Ge Germanium	74,922 33 As Arzen	78,971 34 Se Selen	79,904 35 Br Brom	83,798 36 Kr Krypton	
132,91 55 Cs Cesium	137,33 56 Ba Baryum	178,49 72 Hf Hafnium	178,49 72 Hf Hafnium	180,95 73 Ta Tantal	183,84 74 W Wolfram	192,22 77 Ir Iridium	195,08 78 Pt Platina	196,97 79 Au Zlato	200,59 80 Hg Rtuť	204,38 81 Tl Thallium	207,20 82 Pb Olovo	208,98 83 Bi Bismut	208,98 83 Bi Bismut	208,98 83 Bi Bismut	209 84 Po Polonium	210 85 At Astat	222 86 Rn Radon	
-223 87 Fr Francium	226,03 88 Ra Radium	261,11 104 Rf Rutherfordium	261,11 104 Rf Rutherfordium	262,11 105 Db Dubnium	263,12 106 Sg Seaborgium	262,12 107 Bh Bohrium	270 108 Hs Hassium	280 111 Rg Roentgenium	277 112 Cn Kopernicium	204,38 81 Tl Thallium	207,20 82 Pb Olovo	208,98 83 Bi Bismut	208,98 83 Bi Bismut	208,98 83 Bi Bismut	209 84 Po Polonium	210 85 At Astat	222 86 Rn Radon	293 118 Og Ognesson

Relativní atomová hmotnost

Značka

Elektronegativita
(Allred-Rochowova)

Název

Protonové číslo

50,942	V	23	Vanad
--------	----------	----	-------

6 LANTHANOIDS

138,91 57 La Lanthan	140,12 58 Ce Cer	140,91 59 Pr Praseodym	144,24 60 Nd Neodym	151,96 63 Eu Europium	157,25 64 Gd Gadolium	158,93 65 Tb Terbium	162,50 66 Dy Dysprosium	164,93 67 Ho Holmium	167,26 68 Er Erbium	168,93 69 Tm Thulium	173,04 70 Yb Ytterbium	174,97 71 Lu Lutecium	227,03 89 Ac Aktinium	231,04 91 Pa Protoaktinium	232,04 90 Th Thorium	237,05 93 Np Neptunium	244 94 Pu Plutonium	243 95 Am Americium	247 96 Cm Curium	247 97 Bk Berkelium	251 98 Cf Kalifornium	252 99 Es Einsteinium	257 100 Fm Fermium	258 101 Md Mendelevium	259 102 No Nobelium	260 103 Lr Lawrencium
--------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------------	---	--------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---------------------------------------	--	--------------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--	-------------------------------------	---------------------------------------

7 AKTINOIDS