



57. ročník #coronaedition

2020/2021

ŠKOLNÍ KOLO

Kategorie A/E

Teoretická část – Zadání

A 60 bodů / E 40 bodů

**ANORGANICKÁ CHEMIE****A 16 / E 12 BODŮ****Úloha 1 Síra ve vesmíru****24 bodů**

Planeta, kterou letí zkoumat posádka hvězdoletu Vážka, má ve své stelární soustavě sestru. Jde také o planetu zemského typu, podmínky, které na ní panují, jsou však drasticky odlišné. Vysoká teplota a zvýšená vulkanická aktivita způsobují, že atmosféra tohoto nehostinného tělesa je nasycena sirnými a nitrosnými plyny, a z oblak dokonce prší kyselina sírová. O místo příznivé pro organický život tedy zdaleka nejde, zato má bohatou chemii. Naše kosmické průzkumníky fascinovala podobnost této dvojice planet s jistými částmi naší sluneční soustavy, a protože je horká sirná planeta blíže svému slunci, rozhodli se nejprve provést její průzkum.

1) Jaká planeta sluneční soustavy je svým prostředím a dalšími vlastnostmi analogická k horké planetě popsané v úvodním odstavci?

Výzkumný modul detekující plynné látky odhalil ve svrchních vrstvách planetární atmosféry značné koncentrace oxidu siřičitého a nitrosních sloučenin, zejména oxidu dusičitého a dusnatého. Spodní vrstvy atmosféry jsou pak prosyceny vodní parou. Jak je ale možné, že modul se na loď vrátil silně poškozen po průchodu aerosoly kyseliny sírové?

Vznik H_2SO_4 na zkoumané planetě (i na té, kterou jste označili v otázce **1**)), probíhá pravděpodobně sledem reakcí, kterými se inspirovala historická výroba kyseliny sírové známá jako komorový proces. Jeho podstatou byla oxidace SO_2 na oxid sírový v prostředí kyslíku, nitrosních plynů a vodní páry. V prostředí planetární atmosféry probíhá v několika krocích:

reakce 1: oxid siřičitý reaguje s oxidem dusičitým a vodní parou. Vzniká při tom oxid dusnatý a kyselina nitrosylsírová, která má strukturu smíšeného anhydridu HNO_2 a H_2SO_4 .

reakce 2: kyselina nitrosylsírová kondenzuje s vodním aerosolem, vzniká mlha obsahující dvě kyseliny (reakce není redoxní)

reakce 3: vzniklá dusíkatá kyselina se za vysoké teploty rychle rozkládá na vodu a dva oxidy dusíku

reakce 4: oxid dusnatý vzniklý popsaným sledem procesů se oxiduje atmosférickým kyslíkem

2) Zapište vyčíslenými chemickými rovnicemi reakce 1 - 4. Nitrosyl je jednovazná funkční skupina se sumárním vzorcem NO.

Kyselina sírová vzniklá tímto sledem reakcí dopadá v kyselých deštích na povrch planety, na nichž vytváří laguny. Postupem času a působením vysokých teplot v nich dochází k odpařování vody a zahušťování kapalné fáze bohaté na kyselinu sírovou. V ní dochází k bohatým fázovým přeměnám, produktem některých z nichž je oxid sírový.

3) Molekuly oxidu sírového mohou teoreticky vznikat například autoprotolýzou kyseliny sírové v kapalné fázi a následným rozpadem vzniklé solvokyseliny. Zapište rovnici autoprotolýzy H_2SO_4 , označte solvokyselinu a solvozásadu.**4) Navrhněte chemickou rovnici unimolekulární reakce, jakou se solvokyselina může dále přeměňovat na SO_3 .**

Samotný oxid sírový je velmi zajímavé médium pro řadu chemických reakcí. Vyskytuje-li se v kapalné fázi, jde totiž také o polární rozpouštědlo, svým charakterem velmi lewisovsky kyselé. I on tak podléhá autoionizaci, reakci do jisté míry zobecňující autoprotolýzu. Protože však nemá vázané molekuly vodíku, které by mohl



vyměňovat, dochází mezi molekulami SO_3 do jisté míry k výměně atomů kyslíku. Solvozásadou, která tímto procesem vzniká, je síranový ion.

5) Navrhněte sumární vzorec solvokyseliny (včetně náboje) a určete oxidační čísla všech prvků v této sloučenině. Autoionizační reakce je redoxní (pravda/nepravda).

Očekávané chování zmíněných částic lze dokázat myšleným či skutečným provedením relativně jednoduché chemické reakce. Z vodného prostředí jsme zvyklí na reakci, kdy kyselina a zásada reagují za vzniku soli a vody. Toto pozorování lze zobecnit a říci, že solvokyselina a solvozásada reagují - rekombinují - za vzniku solvosoli a rozpouštědla (solventu).

6) Napište rovnici reakce, při níž spolu v prostředí kapalného SO_3 reagují chlorid jeho solvokyseliny (určené v otázce 5) a disodná sůl solvozásady. Pojmenujte vzniklou solvosůl podle pravidel běžného názvosloví.

„Člověk se od přírody neustále učí,“ uzavřel výsledky krátkého průzkumu sesterské planety velitel výpravy poručík Petr. „Představme si, k jak zajímavým chemickým reakcím může v podobných exotických prostředích docházet! Nyní se ale už vydejme na sousední modrou planetu, zde jsme se už dozvěděli mnoho. Lidé v 21. století by se ale o chemii síry měli ještě hodně co učit! I když už v jejich době byla výroba kyseliny sírové nahrazena účinnějším postupem, než jaký jsme pozorovali v atmosféře...“

7) Doplňte poručíkovu úvahu jednoslovným názvem procesu (přídavné jméno), který se v současné době využívá k výrobě kyseliny sírové (respektive k oxidaci SO_2 na SO_3). Napovíme, že jde opět o oxidaci kyslíkem, tentokrát však heterogenně katalyzovanou oxidy vanadu.

Na zajímavější reakce v nevodném prostředí, o nichž velitel průzkumného letu mluví, se můžete těšit v navazujících kolech soutěže, kde se vrátíme na planetu, která byla našim původním cílem. Už nyní dávají indikační výzkumy tušit, že se na ní skutečně nachází oceán amoniaku.



Úloha 2 Budoucnost patří aluminu

33 bodů

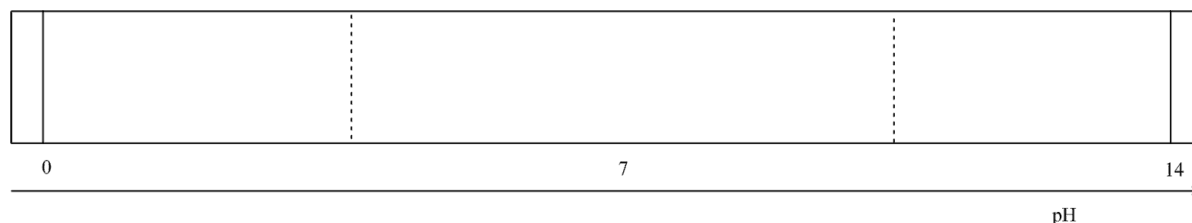
V této a navazujících úlohách se podíváme na některé trendy v chemii prvků 13. skupiny, které na závěr využijeme k diskusi jednoho z příkladů diagonální podobnosti v periodické tabulce. Pojdme se nejprve podívat na typického zástupce této skupiny p-prvků, hliník.

Přestože s hliníkem se běžně setkáváme i v kovovém stavu a existují typové sloučeniny v různých jeho mocnostech, nejběžnějším oxidačním stupněm hliníku je +III. Stabilizace této konfigurace umožňuje snadnou oxidaci kovového hliníku na Al(III) ve vodném roztoku, a to v kyselém i zásaditém prostředí.

- 1) **Zapište chemickými rovnicemi v iontovém tvaru oxidaci hliníku vodným roztokem po řadě kyseliny a alkalického hydroxidu. Při obou reakcích dochází k vývoji silně redukujícího plynu, v zásaditém prostředí vzniká jako hlavní produkt tetraedrický komplex hlinitého iontu.**

Hlavní produkty uvedených rovnic postihují obě formy hlinitého iontu stabilní ve vodném prostředí za silně kyselého, respektive silně zásaditého pH. Mimo ně dochází v určitém intervalu pH ke kondenzaci pevného hydroxidu hlinitého.

- 2) **Doplňte do diagramu níže vzorce různých forem Al(III) z předchozí otázky, které jsou stabilní za daných hodnot pH ve vodném prostředí. Tečkované linie označují přibližnou polohu zdánlivých disociačních konstant předmětných forem hlinitého iontu.**



Hydroxid hlinitý vypadává z vodného roztoku jako průhledná pevná fáze gelovité konzistence. Přestože žádná iontová látka není nerozpustná zcela, v případě $\text{Al}(\text{OH})_3$ je v pH jeho stability koncentrace hlinitých iontů ve vodném roztoku skutečně zanedbatelná.

- 3) **Jaká je koncentrace hlinitých iontů v sytém roztoku hydroxidu hlinitého za pH neutrální vody a teploty 298 K, je-li součin rozpustnosti za těchto podmínek roven $K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 3,4 \times 10^{-34}$?**

Hydroxid hlinitý není zdaleka jedinou pevnolátkovou oxosloučeninou hliníku, za určitých podmínek je možné pouze úpravou pH vodných roztoků vysrážet také oxid hlinitý, Al_2O_3 . Z výše popsaného chování je zřejmé, že jeho charakter je výrazně amfoterní.

- 4) **Napište v iontovém tvaru dvě chemické rovnice dokazující amfoterní chování oxidu hlinitého.**

Zápis Al^{3+} , s nímž jsme se několikrát setkali, je neúplnou formou sumárního vzorce, který se používá pro zjednodušení. Ve skutečnosti tvoří hlinitý ion ve vodě za příslušných pH komplexní ion, kde voda vystupuje jako ligand a centrální atom má koordinační číslo 6.

- 5) **Dokreslete strukturu tohoto komplexu a také komplexního aniontu, jenž je dominující formou Al(III) v zásaditém pH. Uveďte formální hybridizace centrálního atomu v obou sloučeninách.**

Druhá ze zakreslených struktur je v chemii hliníku častým zajímavým motivem. Tetraedrickou strukturu má i jistý komplex X hlinitého iontu, který vykazuje silné redukční účinky a s oblibou se používá například v organické syntéze.

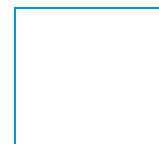
- 6) **Příslušné syntetické postupy musejí v takovýchto případech probíhat v přísně bezvodém prostředí, protože ion X reaguje prudce s vodou za vývoje plynného vodíku. Zapište sumární vzorec iontu X i rovnicí popsané chemické reakce.**



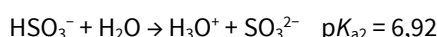
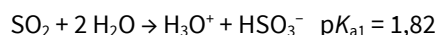
Řada z vlastností, jejichž popisu jsme se věnovali, se přenáší i na ostatní prvky 13. skupiny, z nichž pro nás bude dále zajímavý bor. Protože však jde na rozdíl od hliníku o nekov, který se navíc liší některými vlastnostmi elektronové konfigurace, budou v jeho chemii patrné některé typové rozdíly.

7) Označte všechna správná tvrzení, jimiž diskutujeme odlišnosti chování boru od popisované chemie hliníku.

- a) ve vodném prostředí nelze udržet žádnou formu volného B^{3+} -iontu, v kyselém prostředí se tento vyskytuje vázán v kyselině borité,
- b) oxid boritý má na rozdíl od oxidu hlinitého distinktní kyselý charakter,
- c) oxid boritý má na rozdíl od oxidu hlinitého distinktní bazický charakter,
- d) redukční účinky komplexu boru analogického struktury řešené v otázce 6 jsou znatelně slabší,
- e) boritý ion nemůže tvořit komplexy s koordinačním číslem 6, protože nemůže aktivovat d-orbitaly potřebné k dosažení nutné formální hybridizace,
- f) redoxní chemie boru je bohatší, protože lze snadno stabilizovat i oxidační stavy B(I) a B(II).

**Úloha 3 In vino veritas (když nezapomeneme sířit)****21 bodů**

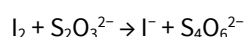
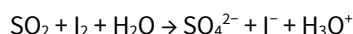
Je známo, že kyselina siřičitá jako *species* vlastně neexistuje. Rovnovážný systém pro rozpouštění oxidu siřičitého ve vodě vypadá následovně:



Pro síření vína se používá disiřičitan draselný, který ve vodném roztoku disociuje na disiřičitanový anion, který dále hydrolyzuje na hydrogensiřičitan, jež se zapojuje do dvou předchozích rovnovážných reakcí.

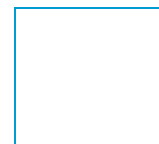
- 1) Vypočítejte, jaká je hmotnostní koncentrace volného SO_2 ve vínu, které bylo ošetřeno 6000 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ na 100 l vína. Hodnota pH vína je 3,40. (Nápověda: Rozmyslete si, zda je třeba využít obě uvedené disociační rovnováhy).**
- 2) Navrhněte strukturu $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$.**
- 3) Napište chemickou rovnici přípravy disiřičitanu draselného z hydrogensiřičitanu draselného jako jediného reaktantu.**

Celková koncentrace SO_2 (tj. všech jeho forem) ve vínu by ale neměla překročit hodnotu 200 mg dm^{-3} přepočteno na SO_2 . Proto se celkový obsah SO_2 ve vínu kontroluje. Nejjednodušším postupem je jodometrická titrace, během které dochází k následujícím reakcím (pozor, reakce nejsou vyčísleny):



Pro kontrolu celkového obsahu SO_2 ve víně bylo do titrační baňky odpipetováno 50,00 ml odměrného roztoku jodu o koncentraci 0,00458 mol dm^{-3} . K roztoku jodu bylo napipetováno dále 25,00 ml vzorku bílého vína a roztok byl titrován odměrným roztokem thiosíranu sodného o koncentraci 0,0101 mol dm^{-3} na škrobový maz do odbarvení. Spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného činila 10,13 ml.

- 4) Vyčíslete chemické rovnice reakcí, které probíhají při stanovení.**
- 5) Vypočítejte celkový obsah SO_2 ve vínu v jednotkách mg SO_2 na 1 litr vína.**

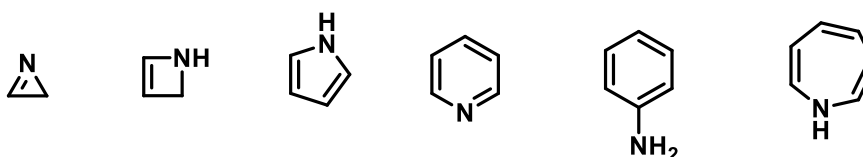
**ORGANICKÁ CHEMIE****A 16 / E 12 BODŮ****Úloha 1 Aromáty podruhé****16 bodů**

V minulém kole jste se seznámili s tím, jak takový aromát vypadá a za co všechno jeho aromaticita může. V tomto kole se nejprve podíváme na několik pětičlenných cyklů:

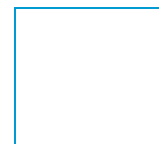


- 1) Z výše uvedených sloučenin vyberte ty, které jsou aromatické.
- 2) Které z výše uvedených sloučenin lze zaromatizovat (tj. převést na aromatické deriváty) reakcí s kovovým draslíkem v tetrahydrofuranu jako rozpouštědla?

Jak jste viděli v minulém kole, aromatický charakter značně ovlivňuje chování dané látky. My se teď podíváme, jak ovlivňuje bazický charakter následujících aminů. Připomeňme, že čím ochotněji dusík svým volným elektronovým párem váže proton (H^+) za vzniku amonné soli, tím je bazičtější. U některých aromátů zase dusík svůj volný elektronový pár poskytuje do konjugace s aromatickým systémem.



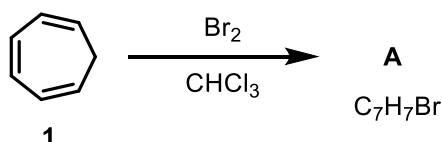
- 3) Z uvedených aminů vyberte ty, které jsou aromatické.
- 4) Které z těchto aminů (viz předchozí otázka) jsou v důsledku své aromaticity méně bazické než jejich nasycené analogy?



Úloha 2 Větší než benzen, menší než naftalen

44 bodů

Pokud necháme reagovat cykloheptatrien (**1**) s bromem v chloroformu, možná by nás na první pohled mohlo zaskočit, že nedochází k adici na dvojnou vazbu. Namísto toho vzniká produkt **A**, který obsahuje pouze jeden atom bromu a má iontový charakter (tj. obsahuje kation a anion).



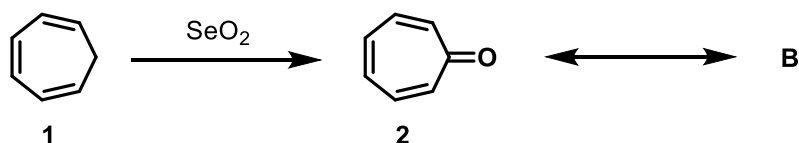
1) Nakreslete strukturu produktu A.

Abychom byli exaktní, je potřeba říct, že v první kroku reakce nejprve pravděpodobně vznikne bromoniový kation. V dalším kroku ale namísto vzniku dibromderivátu dojde ke vzniku látky **A**.

2) Proč dochází ke vzniku produktu A namísto adice bromu na dvojnou vazbu?

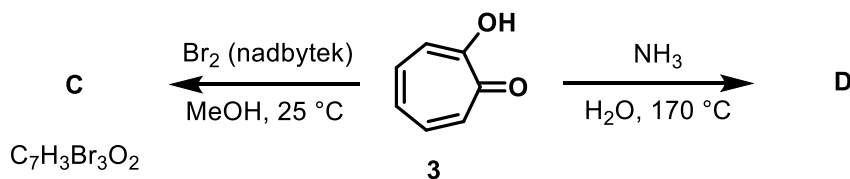
- Bromoniový kation a bromidový anion se elektrostaticky odpuzují.
- Dva atomy bromu nemůžou být na sousedních uhlících na takto velkém cyklu (sterická zábrana).
- Produkt **A** je termodynamicky stabilnější.
- Produkt **A** je aromatický.

Elektrolytickou nebo chemickou oxidací cykloheptatrienu (**1**) lze získat tropon (**2**).



3) Nakreslete energeticky nejvýhodnější rezonanční strukturu troponu B.

Mnohem zajímavější z pohledu reaktivity je 2-hydroxytropon (**3**). Ten s bromem poskytuje produkt odpovídající klasické elektrofilní aromatické bromaci elektronově bohatého aromátu, zatímco s amoniakem reaguje látka **3** adičně eliminačním mechanismem (tj. nukleofilní aromatickou substitucí):



4) Nakreslete produkt C.

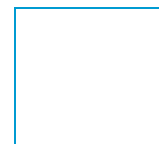
Regioselektivitu vzniku produktu **C** lze zdůvodnit třemi rezonančními strukturami látky **3**.

5) Nakreslete jednu z těchto rezonančních struktur látky 3.

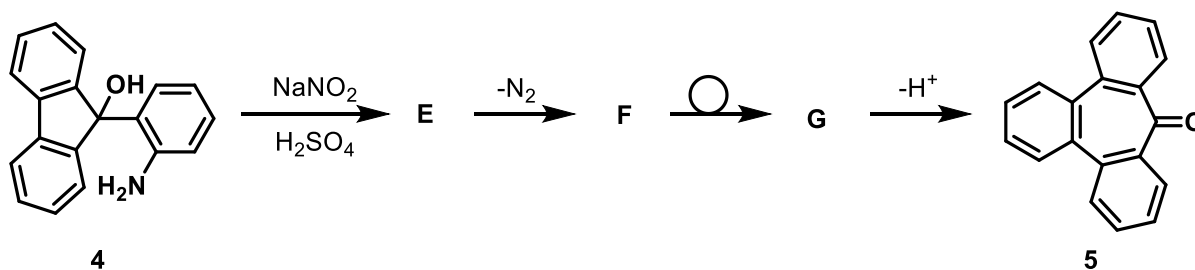
6) Nakreslete produkt D.

7) Nakreslete intermediát při vzniku látky D adičně eliminačním mechanismem.

8) Kolik isomerů vznikne bromací látky 3 do druhého stupně (tj. kolik vznikne různých dibromderivátů)? (uvažujte regioselektivitu bromace)



Jak se dá připravit tropon jsme si už ukázali. Teď se podíváme jak připravit tribenzotropon **5**.

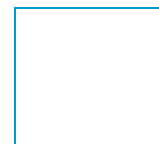


Látka **4** reaguje s dusitanem sodným v kyselém prostředí za vzniku intermediátu **E**, který ochotně odštěpí dusík za vzniku ještě reaktivějšího intermediátu **F**. Vznik intermediátu **F** iniciuje přesmyk na intermediát **G**. Intermediát **G** už se poté ochotně přemění na produkt **5** za uvolnění protonu. Všechny tři intermediáty jsou kationty.

9) Nakreslete intermediát E. Protiion neuvádějte.

10) Nakreslete intermediát F. Protiion neuvádějte.

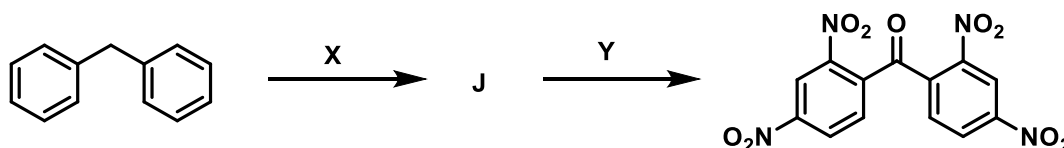
11) Nakreslete intermediát G. Protiion neuvádějte.



Úloha 3 Nukleofilní aromatická substituce

40 bodů

Jako odstupující skupinu při nukleofilní aromatické substituci si asi obvykle představíte fluor nebo chlor, ale může se tak chovat i řada jiných substituentů na aromatickém jádru. V této úloze se podíváme na jednu z nich. Jako výchozí látku pro další reakce nejprve potřebujeme připravit 2,2',4,4'-tetranitrobenzofenon, jehož syntéza z difenylmethanu je zakreslena ve schématu níže.



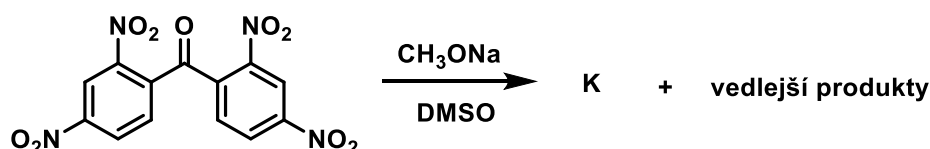
1) Ze seznamu reakčních činidel vyberte činidla použitelná jako reakční podmínky X a Y.

(AcOH = kyselina octová)

- NaNO_2/HCl
- $\text{HNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
- NaBH_4
- $\text{H}_2/\text{Pd-C}$
- CrO_3/AcOH
- H_2O_2

2) Nakreslete vzorec meziproduktu J.

Nyní už můžeme začít s nukleofilními substitucemi.



DMSO = dimethylsulfoxid (rozpuštědlo)

3) Nakreslete majoritní produkt K substituce 2,2',4,4'-tetranitrobenzofenonu methoxidem (methanolátem) sodným do druhého stupně (tj. dojde k dvojnásobné substituci). Na tomto substrátu probíhá nukleofilní aromatická substituce přednostně v poloze *para* vůči acylovému zbytku.

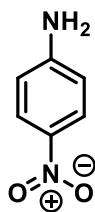
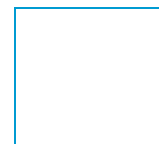
4) Nyní uvažujte substituci jen do prvního stupně. Nakreslete strukturu intermediátu této substituce.

5) Nakreslete vzorec molekuly/iontu odstupující(ho) při této nukleofilní aromatické substituci.

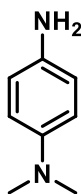
Necháme-li produkt K zahřívat s deriváty anilinu v molárním poměru 1:1, vznikají dvojnásobnou nukleofilní aromatickou substitucí produkty se třemi kondenzovanými cykly.

6) Nakreslete strukturu produktu reakce látky K s *p*-toluidinem (4-methylanilinem).

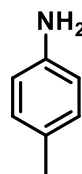
7) Seřadte následující deriváty anilinu sestupně podle očekávané rychlosti reakce s látkou K. Tedy od derivátu, který bude s látkou K reagovat nejrychleji, k derivátu, který bude reagovat nejpomaleji.



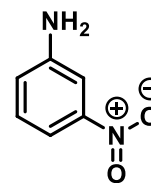
p-nitroanilin
(4-nitroanilin)



N,N-dimethylfenylendiamin
(4-dimethylaminoanilin)

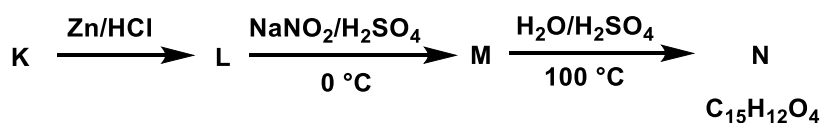


p-toluidin
(4-methylanilin)



m-nitroanilin
(3-nitroanilin)

Necháme-li nejprve látku **K** reagovat se zinkem v kyselině chlorovodíkové, vzniká látka **L** která reakcí s dusitanem sodným v přítomnosti zředěné kyseliny sírové při 0 °C poskytuje látku **M**. Necháme-li následně reakční směs vařit, získáme tricyklický produkt **N** se sumárním vzorcem $C_{15}H_{12}O_4$.

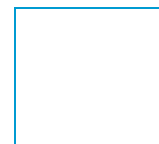


8) Nakreslete strukturu látek **L**, **M** (nakreslete pouze organický kation) a **N**.

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****A 16 / E 16 BODŮ****Úloha 1 Jednoduchý model metabolismu toxinů****17 bodů**

Předpokládejme toxin **T**, který se do těla dostává konstantní rychlostí 10 pmol d^{-1} . Ten se v těle velmi rychle transformuje na ještě toxičtější toxin **TT**, který se následně z těla odbourává konstantní rychlostí 4 pmol d^{-1} . Uvažujte, že toxická koncentrace toxinu **TT** je pro člověka 150 pmol na kilogram tělesné hmotnosti.

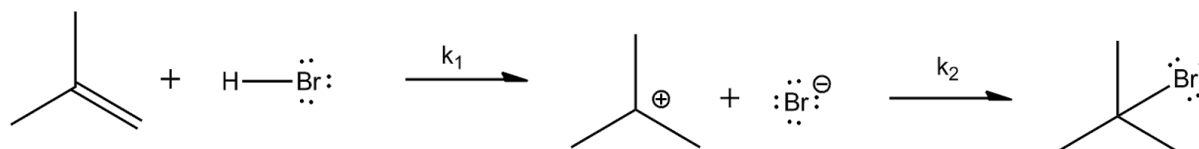
- 1) **Za jak dlouho (jednotky dny) dosáhne člověk v prostředí s toxinem T toxické koncentrace jeho metabolitu TT? Uvažujte průměrného člověka s hmotností 85 kg.**
- 2) **Za předpokladu, že se daný intoxikovaný člověk s právě toxickou koncentrací toxinu TT dostane z tohoto prostředí pryč (tj. zamezí se jakémukoliv přísunu T), za jak dlouho nebude mít v těle žádný toxin TT (jednotky dny)?**
- 3) **Uvažujme nyní, že se člověk pohybuje v toxickém prostředí s toxinem T po dobu 14 dní a po dobu dalších 14 dní toxin T nepřijímá. Kolik celých let člověk může v takovém prostředí pracovat, aniž by překročil toxickou hranici metabolitu TT?**



Úloha 2 A zase ten Markovnikov

20 bodů

Uvažujme mechanismus elektrofilní adice shodně s domácím kolem, který si zde o něco zjednodušíme, jak ukáže obrázek níže:



Nyní využijeme aproximaci ustáleného stavu, abychom popsali její mechanismus a srovnali své výsledky s experimentálními pozorováními. S chutí do toho!

1) Mechanismus předpokládá, že konečný produkt v kyselém prostředí nedisociuje. Vyberte všechny možné alternativní podmínky, za nichž by byl syntetizovaný bromalkan nestabilní, a produkt/produkty jeho přeměny, k níž by došlo:

- extrémně kyselé prostředí, eliminací HBr vzniká alken
- přítomnost neušlechtilého kovu, typicky, dehalogenací vzniká alken
- přítomnost konkurenčního nukleofilu se silnější vazbou na alkylový zbytek (například CN⁻), bromidový atom je jím substituován (například za vzniku kyanoderivátu)
- vysoká teplota, produkt se samovolně rozkládá na HBr a alken
- silně zásadité prostředí, dehydrohalogenací vzniká alken a bromidový ion
- ani jedna z možností není správná

2) Nalezněte v mechanismu reaktivní intermediát uvažované přeměny:

- 2-methylpropen
- bromovodík
- terc*-butylový kation
- bromidový anion
- 2-brom-2-methylpropan

Analýzou uvedeného mechanismus je možné získat následující kinetické rovnice popisující časovou změnu koncentrace každé z látek vystupující v reakci:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]$$

$$\frac{d[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]$$

$$\frac{d[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{Br}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

$$\frac{d[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] - k_2 \cdot [\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] - k_2 \cdot [\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] \cdot [\text{Br}^-]$$



3) S využitím vhodné z uvedených rovnic formulujte podmínku ustáleného stavu a vyjádřete z ní koncentraci reaktivního intermediátu. Vyberte, která z nabízených rovnic popisuje ustálenou koncentraci reaktivního intermediátu:

a)

$$[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]}{k_2 \cdot [\text{Br}^-]}$$

b)

$$[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] = k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2] - k_2 \cdot [\text{Br}^-]$$

c)

$$[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] = \frac{k_1}{k_2} \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]$$

d)

$$[\text{C}(\text{CH}_3)_3^+] = \frac{k_1 \cdot [\text{Br}^-] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]}{k_2 \cdot [\text{HBr}]}$$

e)

$$[\text{Br}^-] = \frac{k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]}{k_2 \cdot [\text{Br}^-]}$$

Výsledná rychlostní rovnice pro uvedenou reakci má tvar:

$$v = k_1 \cdot [\text{HBr}] \cdot [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]$$

Na první pohled je zřejmé, že takto odvozený tvar vypovídá o chování celé chemické reakce daleko přímočařejším způsobem. Můžeme například ihned rozlišit řád reakce, v tomto případě dokonce pro dvě možné situace.

4) Určete celkový řád reakce v případě, že

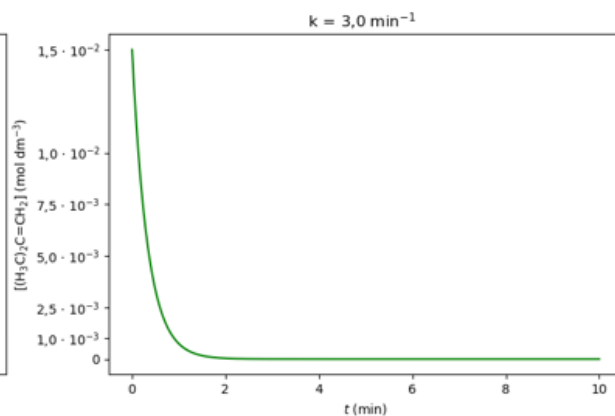
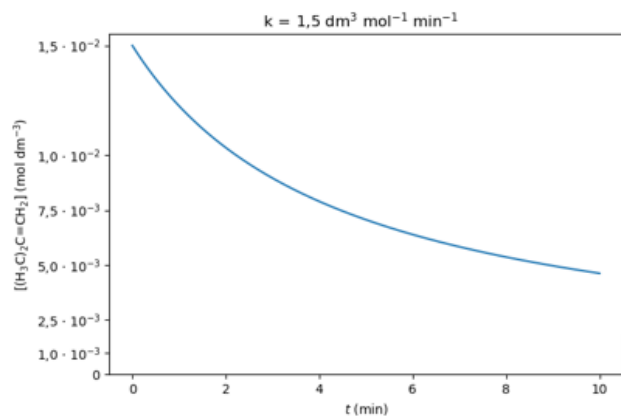
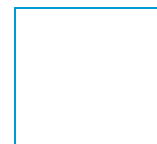
- počáteční koncentrace alkenu a HBr jsou shodné
- reakce probíhá v silně kyselém prostředí, tedy za podmínky $[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]_0$. Koncentrace HBr v reakční směsi se za těchto podmínek během reakce prakticky nemění.
- Dále uvažujte, že všechny ostatní podmínky (koncentrace alkenu, reakční teplota, rozpouštědlo...) jsou v obou případech stejné. Jaký z poměrů koncentrací *a)* nebo *b)* byste v praxi volili spíše? Zamyslet se můžete nejen nad kinetickým chováním reakce, ale i nad rovnovážnými vlastnostmi, které jste rozebrali v domácím kole.

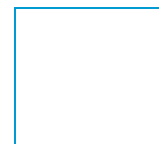
Na závěr předpokládejme, že za podmínek popsanych v předchozí otázce byla v průběhu reakce měřena koncentrace $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2$. Byly tak získány grafy, které máte k dispozici dále.

5) Grafy na obrázcích ukazují závislosti koncentrace $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2$ na čase měřené při uvažované reakci sledované za dvou různými podmínkami. Pro každý experiment byla získána i rychlostní konstanta k_1 . Přiřadte každé grafické závislosti příslušnou (ne)rovnost počátečních koncentrací alkenu a HBr.

$$[\text{HBr}]_0 \gg [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]_0$$

$$[\text{HBr}]_0 = [(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2]_0$$





Úloha 3 Model SIR a reprodukční číslo

12 bodů

Zopakujme si, že model SIR vychází z rozdělení populace o velikosti N na tři disjunktní podmnožiny jedinců infikovaných (počet I), náchylných (počet S) a zotavených (počet R) (značení odpovídá anglické terminologii – susceptible (S), infectious (I) a recovered (R)).

Označíme-li podíly jednotlivých segmentů populace $i = I/N$, $s = S/N$, $r = R/N$ a zavedeme-li (zatím bližší neurčené) parametry $a, b > 0$, lze časové závislosti veličin i, s a r v rámci modelu SIR popsat následující soustavou rovnic.

$$\begin{aligned}\frac{ds}{dt} &= -a \cdot i(t) \cdot s(t) \\ \frac{di}{dt} &= a \cdot i(t) \cdot s(t) - b \cdot i(t) \\ \frac{dr}{dt} &= b \cdot i(t)\end{aligned}$$

Pro malé časy t (tedy na počátku epidemie) je $s(t)$ přibližně konstantní a rovna počáteční hodnotě $s = s_0$. Za použití tohoto předpokladu lze vyjádřit časovou změnu podílu infikovaných jedinců i jako funkci $i(t)$:

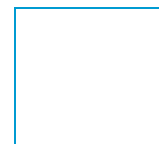
$$\frac{di}{dt} = (a \cdot s_0 - b) \cdot i(t)$$

1) Jaký tvar má obecně křivka, která popisuje závislosti $i=f(t)$?

- a) logaritmickou za předpokladu, že $(as_0 - b) \neq 0$
- b) lineární, pokud je $a = 0$ a $b > 0$
- c) konstantní za předpokladu, že $(as_0 - b) = 0$
- d) lineární za předpokladu, že $(as_0 - b) = 0$
- e) exponenciální za předpokladu, že $(as_0 - b) \neq 0$
- f) hyperbolickou za předpokladu, že $(as_0 - b) \neq 0$

Podmínkou rozvinutí epidemie je zřejmě $di(t)/dt > 0$. Tuto podmínku je možné reformulovat zavedením tzv. R_0 , kdy epidemie nastává při $R_0 > 1$.

2) Pomocí parametrů a, b a s_0 definujte reprodukční číslo R_0 tak, aby vyhovovalo požadavku $R_0 > 1$ pro rostoucí epidemii. Na základě záznamů o počtech jedinců infikovaných virem SARS-CoV-2 v České republice v období 10.–23. 3. 2020 byly odhadnuty parametry $a = 0,5830 \text{ den}^{-1}$, $b = 0,2172 \text{ den}^{-1}$. Vypočítejte hodnotu reprodukčního čísla v tomto období.



BIOCHEMIE

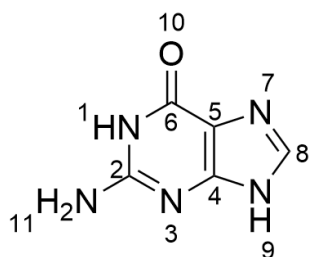
A 12 BODŮ

Úloha 1 Párovací

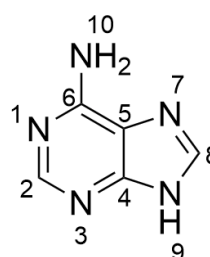
5 bodů

V této úloze se zblízka podíváme na partnerství i nevěry dusíkatých bází, důležité součásti nukleových kyselin.

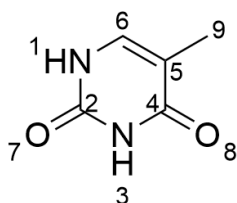
A



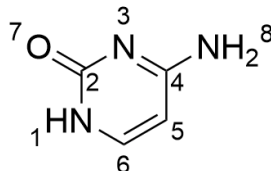
B



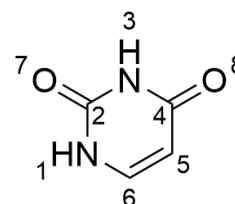
C



D



E



1) Přiřaďte názvy dusíkatých bází k příslušným strukturám.

adenin:

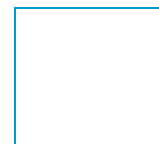
guanin:

cytosin:

uracil:

thymin:

Nejprve se podívejme na to, jak mají vypadat řádná partnerství tradičních dusíkatých bází.



2) Jaké dva páry bazí se obvykle vyskytují v DNA?

Pár 1:

Vyberte správnou odpověď: **A** páruje s A/B/C/D/E a tvoří 1/2/3/4 vodíkové vazby.

Z obrázku vypište čísla atomů/skupin, které se podílejí na tvorbě vodíkových vazeb:

A: _____

partner: _____

Pár 2:

Vyberte správnou odpověď: **B** páruje s A/B/C/D/E a tvoří 1/2/3/4 vodíkové vazby.

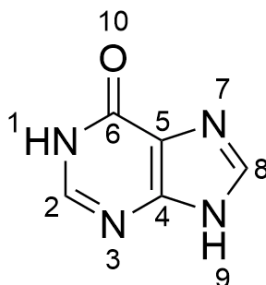
Z obrázku vypište čísla atomů/skupin, které se podílejí na tvorbě vodíkových vazeb:

B: _____

partner: _____

Vyberte správnou odpověď: Tento typ párování se označuje jako Watsonovo-Crickovo/Hoogsteenovo.

Stejně jako lidé, i dusíkaté báze jsou svým partnerům občas nevěrné a zahrnou s některou z jiných bazí. Mezi takovéto promiskuitní báze patří například hypoxanthin, vyskytující se v nukleosidu inosinu, který se může párovat s cytosinem, uracilem i adeninem.



3) Vyberte, mezi kterými skupinami/atomy (použijte čísla z obrázku) bude docházet k tvorbě vodíkových vazeb při párování hypoxanthinu s adeninem, respektive cytosinem. K očíslovaným atomům/skupinám na hypoxanthinu přiřaďte čísla párujících atomů/skupin u adeninu/cytosinu. Pokud se dané atomy/skupiny do párování nezapojí, napište '-'.

Pár hypoxanthin-adenin:

hypoxanthin 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

adenin - - - - - - - - - -

Pár hypoxanthin-cytosin:

hypoxanthin 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

cytosin - - - - - - - - - -



Organismy ovšem i této promiskuity dokáží využít. Velice důležité je to například při ději, který se nazývá wobbling.

- 4) Během kterého procesu hraje wobbling významnou roli? Ve které RNA se při tomto procesu tyto promiskuitní netradiční báze, jako je například hypoxanthin, vyskytují? Uveďte zkrácenou verzi názvu (např. snoRNA, nikoli malá jadéřková RNA), nezapomeňte na správné použití velkých a malých písmen. Jak se nazývá ona klíčová oblast, ve které je výskyt této netradiční báze důležitý?**

Název procesu, během kterého hraje významnou roli wobbling (vyberte z nabídky):

replikace/transkripce/translace/reverzní transkripce/RNA replikace

RNA, ve které se vyskytují netradiční báze:

Název klíčové oblasti s výskytem hypoxanthinu:

Aby se báze v buňce nenudily, občas se pustí i do polyamorických vztahů a přiberou k sobě další báze. Využijí při tom alternativního párování, čímž je možné k sobě spojit více než obvyklá dvě vlákna.

Tímto způsobem může vzniknout např. tzv. G-kvartet, který se vyskytuje např. v telomerických oblastech. Jedná se o spojení 4 guaninů vytvářejících čtvercovitou strukturu, kde každý guanin páruje s dvěma sousedními guaniny, přičemž u každého z nich jsou do spojení zapojeny stejné atomy.

- 5) Napište čísla všech atomů/skupin, které jsou v G-kvartetu u guaninu zapojeny do vodíkových vazeb.**

Čísla atomů/skupin:

Alternativní párování se označuje jako (vyber správnou odpověď):

Watsonovo-Crickovo/Hoogsteenovo

**Úloha 2 Ribonukleová kyselina****5 bodů**

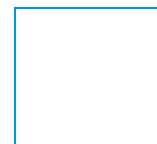
Ribonukleová kyselina (RNA) je stejně jako širší veřejnosti pravděpodobně známější deoxyribonukleová kyselina (DNA) tvořena řetězcem ribonukleotidů.

1) Vyberte správné odpovědi (v každé otázce je vždy jedna správná odpověď):

- I) Narozdíl od DNA však nukleotidy RNA obsahují jiný sacharid, a to:
- deoxyribózu
 - allózu
 - ribózu
 - glukózu
- II) Navíc pouze v RNA (a nikoli v DNA) najdeme nukleovou bázi:
- uracil
 - thymin
 - cytosin
 - adenin
- III) Kterou nukleovou bázi naopak v RNA nenajdeme, protože se vyskytuje pouze v DNA?
- uracil
 - thymin
 - cytosin
 - adenin
- IV) Oproti DNA je také RNA v naprosté většině případů:
- jednovláknová
 - dvouvláknová
 - cirkulární
 - denaturovaná
- V) Tato vlastnost (viz předchozí otázka) dává RNA mnohem větší flexibilitu a schopnost tvořit různorodé ...
- histony
 - organely
 - primární struktury
 - sekundární/terciární struktury

RNA sice není prvořadým nositelem genetické informace (nepočítáme-li RNA viry), ale v živém organismu vykonává celou řadu funkcí.

Právě na základě funkce v živém organismu rozeznáváme různé typy RNA.

**2) Přiřaďte typ RNA, specifikovaný malými písmeny před samotnou zkratkou, k jeho popisu.**

1. rRNA
 2. snRNA
 3. miRNA
 4. siRNA
 5. tRNA
- a) Tato RNA se uplatňuje při syntéze bílkovin (proteinů), kdy přenáší aktivované aminokyseliny do správného místa ribozomu, kde dochází ke spojování těchto aminokyselin do řetězců bílkovin. Tato RNA má také charakteristickou sekundární strukturu.
- b) Tato RNA napomáhá tzv. splicingu (= "vystřihávání") exonů z jiného řetězce RNA.
- c) Jedná se o malý řetězec RNA (přibližně 21 nukleotidů), který se na základě komplementarity bází váže k určitému úseku mRNA, a inhibuje (zastavuje) tak proces translace.
- d) Z této RNA se skládají ribozomy.
- e) Jedná se o krátký řetězec RNA, který se komplementárně váže k řetězci mRNA, a tím napomáhá ke štěpení (degradaci) tohoto vlákna mRNA. Tato RNA se v organismu často vyrábí z dvouvláknové RNA (dsRNA).

Řešení: 1. __, 2. __, 3. __, 4. __, 5. __

V předchozí otázce jsme na jeden velmi důležitý typ RNA zapomněli; messenger RNA nebo také mediátorová RNA (zkráceně mRNA) slouží v organismu jako jakási šablona (template), podle které jsou syntetizovány bílkoviny v procesu zvaném translace. Tato šablona pro syntézu bílkovin vznikne transkripcí ("přepisem") z úseku DNA, který nese genetickou informaci pro požadovanou bílkovinu.

3) Napište sekvenci hypotetické mRNA, která by byla u transkripci syntetizována z následujícího DNA vlákna 5'-ATTGCCTATATC-3'. Sekvenci této mRNA запиšte ve směru od 5' konce k 3' konci ve formě písmenného označení nukleotidů (např. CCACG).

Jaký peptid by tato mRNA kódovala? Pro zapsání sekvence peptidu použijte třípísmenné zkratky aminokyselin, jednotlivé aminokyseliny v sekvenci oddělte spojovníkem (např. Gly-His-Ala pro tripeptid skládající se z glycinu, histidinu a alaninu).

Sekvence mRNA: 5'-_____ -3'

Sekvence peptidu:



druhá pozice

	U	C	A	G	
první pozice (5'-konec)	UUU } Phe	UCU } Ser	UAU } Tyr	UGU } Cys	U
	UUC } Phe	UCC } Ser	UAC } Tyr	UGC } Cys	C
	UUA } Leu	UCA } Ser	UAA Stop	UGA Stop	A
	UUG } Leu	UCG } Ser	UAG Stop	UGG Trp	G
první pozice (5'-konec)	CUU } Leu	CCU } Pro	CAU } His	CGU } Arg	U
	CUC } Leu	CCC } Pro	CAC } His	CGC } Arg	C
	CUA } Leu	CCA } Pro	CAA } Gln	CGA } Arg	A
	CUG } Leu	CCG } Pro	CAG } Gln	CGG } Arg	G
první pozice (5'-konec)	AUU } Ile	ACU } Thr	AAU } Asn	AGU } Ser	U
	AUC } Ile	ACC } Thr	AAC } Asn	AGC } Ser	C
	AUA } Ile	ACA } Thr	AAA } Lys	AGA } Arg	A
	AUG Met	ACG } Thr	AAG } Lys	AGG } Arg	G
první pozice (5'-konec)	GUU } Val	GCU } Ala	GAU } Asp	GGU } Gly	U
	GUC } Val	GCC } Ala	GAC } Asp	GGC } Gly	C
	GUA } Val	GCA } Ala	GAA } Glu	GGA } Gly	A
	GUG } Val	GCG } Ala	GAG } Glu	GGG } Gly	G

třetí pozice (3'-konec)

Toto dílo podléhá licenci Creative Commons Uveďte autora-Neužívejte dílo komerčně-Nezasahujte do díla 3.0 Česká republika.
Citace díla: Kostíček, M.; Valentová, O.; Hyněk, R. *Biochemie: chemický pohled na biologický svět*, 1^a ed.; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 2015.

V eukaryotických buňkách by ovšem naše hypotetická mRNA, kterou jsme získali v předchozí otázce, byla dále “vylepšena” před tím, než by se podle ní syntetizoval odpovídající peptid (nebo bílkovina v případě, že bychom měli delší kódující vlákno mRNA). Na 5' konec mRNA vlákna by byla enzymaticky přidána tzv. “čepička” (5' cap) a na 3' konec by byl připojen polyadeninový ocásek (poly(A)tail).

4) Jak souhrnně můžeme tyto modifikace označit? (na základě toho, v jaké časové fázi je mRNA vlákno modifikováno)

Vyberte správnou odpověď:

- posttranslační modifikace
- posttranskripční modifikace
- postreplikační modifikace
- pretranskripční modifikace
- prereplikační modifikace



mRNA je posledních měsících také hodně zmiňována v souvislosti s vakcínou proti COVID-19. Tvoří totiž aktivní látku vakcín od společností Pfizer-BioNTech a Moderna. Velmi zjednodušeně řečeno, mRNA v této vakcíně obsahuje “předpis” pro určitý protein (bílkovinu), pomocí kterého se virus dostává do hostitelské buňky. Když se mRNA z aplikované vakcíny dostane do našich buněk, začnou naše buňky tento protein vyrábět, ten je “vystaven” na povrchu buňky a náš imunitní systém se “naučí” na tento protein reagovat. Toto nás poté chrání při infekci skutečným virem. mRNA z vakcíny je po určitém čase v buňkách sama degradována.

5) Jak se jmenuje protein, který kóduje mRNA ve vakcíně (v dosud schválených vakcínách of firem Pfizer-BioNTech a Moderna) proti COVID-19?

Doplňte: _____ protein

6) mRNA je ve finální vakcíně formulována společně s lipidovými nanočásticemi (liposomy). Proč? Vyberte všechny správné možnosti.

- A. Liposomy zajišťují lepší rozpustnost mRNA. mRNA se tak nemůže v roztoku “vysrážet” a zůstane ve své aktivní podobě.
- B. Díky liposomům se mRNA po aplikaci dostane do hostitelských (našich) buněk.
- C. Liposomy brání předčasné degradaci mRNA po aplikaci vakcíny (před vstupem mRNA do hostitelské buňky).
- D. Liposomy zabraňují agregaci řetězců mRNA, při agregaci by došlo ke shlukování jednotlivých řetězců mRNA, které by pak ztratily svou původní konformaci a tím i svou funkci.
- E. Liposomy zabraňují mutacím v mRNA.
- F. Lipidy v liposomech fungují jako antioxidanty a zabraňují oxidaci nukleových bází v mRNA.