



58. ročník

2021/2022

KRAJSKÉ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

60 bodů, 180 minut



ANORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

Úloha 1 Diagramy predominantních stavů

6 bodů

Ionty kovů ve vodných roztocích vyskytují v různých stavech v závislosti na pH prostředí. Tuto skutečnost lze demonstrovat pomocí tzv. diagramů predominantních stavů.

- 1) Každému řádku přiřadte příslušný ion a určete částice, které se při daném pH vyskytují. Částice nepište s aqua ligandy (např. $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$), ale jako volné kationty (Na^+).

(Poznámka: Odpovědi vpisujte přímo do tabulky. Pokud se vám do patřičného rámečku odpověď již nevejde, uveďte ji vedle tabulky a označte šipkou, do kterého rámečku odpověď patří.)

Hodnoty pK_a jednotlivých iontů:

K^+ .. 14,5 | Mg^{2+} .. 11,4 | Cr^{3+} .. 4,0 | Ti^{4+} .. < -2,0

A	kation (aq)										hydroxid (s)								
B	kation (aq)																		
C	oxokation (aq)	oxidhydroxid (s)																	
D	kation (aq)			hydratovaný oxid (s)										hydroxo anion (aq)					
	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	pH																		

body:

- 2) Oxid chromitý vykazuje amfoterní vlastnosti. Demonstrujte toto chování v reakci s obecnou kyselinou a hydroxidem.

Cr_2O_3 jako kyselina:

Cr_2O_3 jako báze:

body:

**Úloha 2****5 bodů**

Halogeny v komplexech mohou být vázány různým způsobem – buď jsou vázány přímo na kov (centrální atom) jako ligandy, nebo figurují jako anionty vůči kladně nabitému centru. Jedním z jednoduchých testů, jak určit, jestli je halogen vázán jako ligand, nebo tvoří pouze anion, je reakce příslušného komplexu s nadbytkem roztoku dusičnanu stříbrného, kdy se podle umístění halogenu v komplexu může vysrážet nerozpustný halogenid stříbrný.

Na základě znalosti počtu vysrážených ekvivalentů AgCl u jednotlivých látek určete vzorec příslušného komplexu. Komplexy pojmenujte.

Obecný vzorec	Počet vysrážených ekvivalentů AgCl	Vzorec komplexu a název
$\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	2	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2	
$\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$	0	
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	2	
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	1	

body:

**Úloha 3 Rozpustnost solí****5 bodů**

Chlorid barnatý se používá jako indikátor přítomnosti síranových iontů, protože síran barnatý má rovnovážnou konstantu $K_{sp} = 1,08 \times 10^{-10}$ při 25 °C. Jaká je nejmenší koncentrace síranových iontů (v mol dm⁻³), které jste schopni touto metodou detekovat (uvažujte, že případný zákal je vždy vidět).

Jaká bude koncentrace síranu barnatého v roztoku síranu sodného o koncentraci 0,05 mol dm⁻³? O kolik se rozpustnost sníží oproti čisté vodě?

Výpočet:

body:

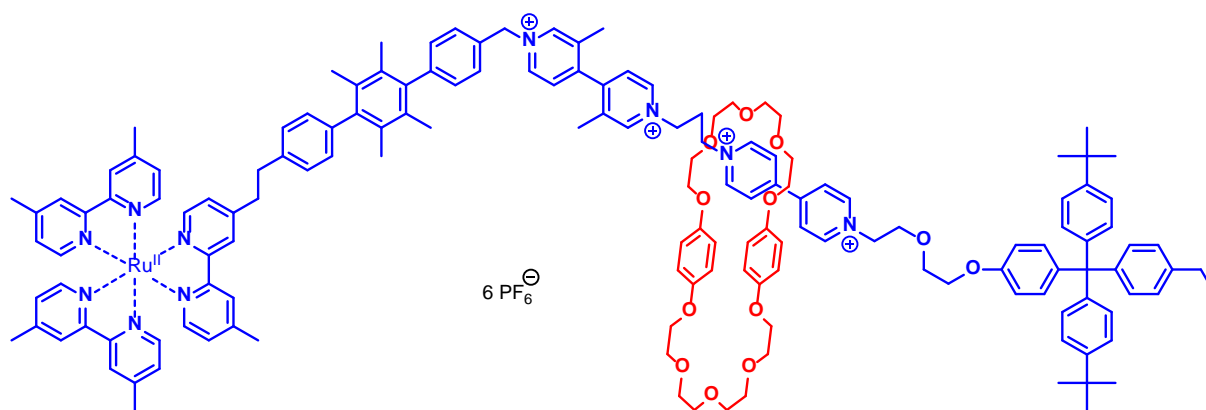


ORGANICKÁ CHEMIE

16 BODŮ

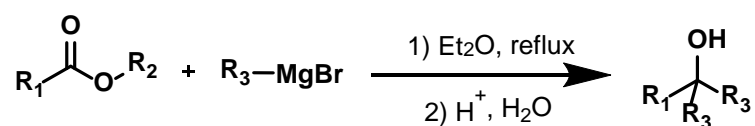
Úloha 1 Molekulární abakus

6 bodů



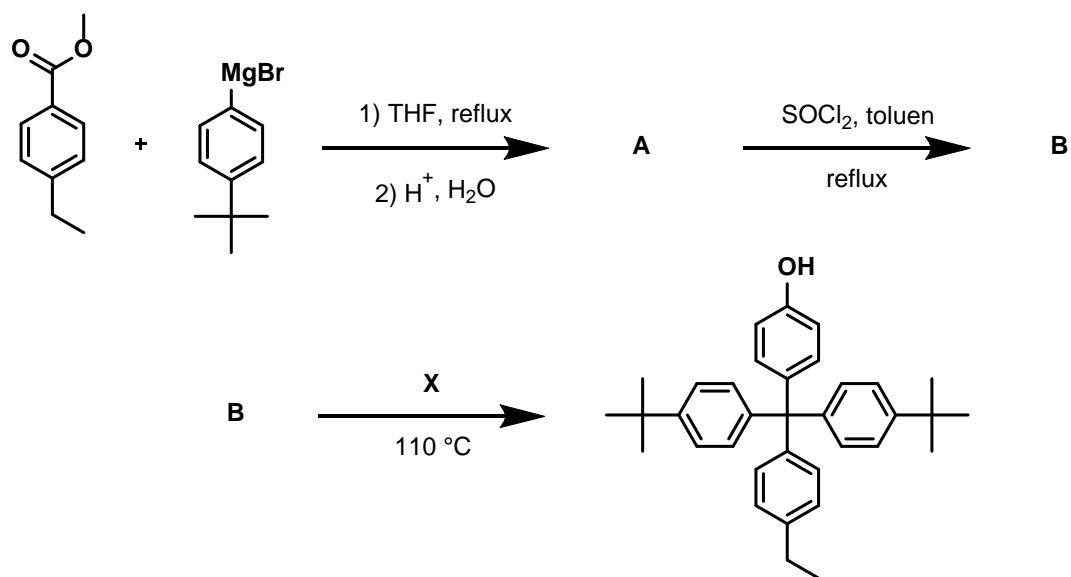
Molekulární stroj, navržený jako počítadlo řízené světelnými impulzy, je koncipován jako [2]rotaxan. Ten se skládá z π -donujícího makrocyclického etheru (červeně) a molekuly osy (modře) obsahující (zleva) bipyridinový komplex ruthenia jako jednu zarážku, *p*-terfenylovou část jako pevný spacer, dvě bipyridiniové jednotky jako π -přijímající stanice a tetraarylmethanovou jednotku jako druhou zarážku.

Při syntéze zarážky lze využít reakci Grignardova činidla s esterem. Ta probíhá podle následujícího reakčního schématu. Ester reaguje se dvěma ekvivalenty činidla v etherickém rozpouštědle a po vodném zpracování vzniká terciární alkohol. Tato reakce toleruje širokou škálu alifatických nasycených a nenasycených i aromatických substituentů na místě R_1 , R_2 a R_3 .





Tetraarylmethanovou jednotku lze připravit například následující sekvencí:



THF = tetrahydrofuran (rozpuštědlo)

1) Doplňte struktury látek **A**, **B** a **X**.

Struktura **A**:

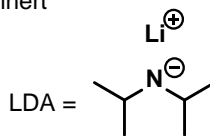
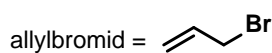
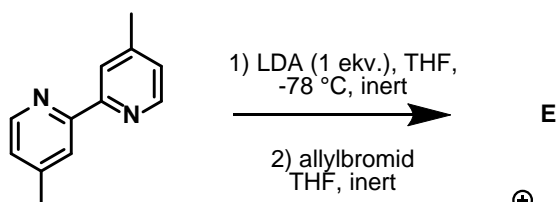
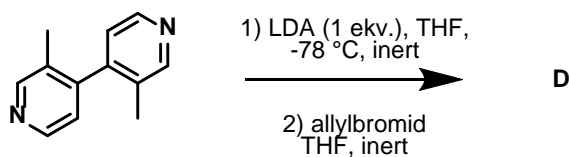
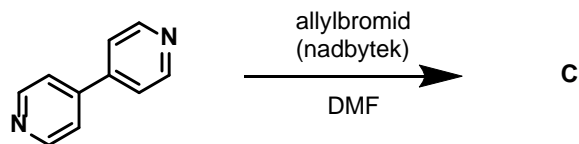
Struktura **B**:

Struktura **X**:

body:



Další zajímavou částí stroje jsou jednotky obsahující bipyridinové deriváty. Molekulární počítač obsahuje hned tři různé bipyridinové systémy mající odlišné redoxní vlastnosti a lišící se svou reaktivitou.



DMF = *N,N*-dimethylformamid (rozpuštidlo)

THF = tetrahydrofuran (rozpuštidlo)

inert = inertní atmosféra

2) Nakreslete produkty C, D a E.

Struktura C:

Struktura D:

Struktura E:

body:



- 3) Nakreslete rezonanční struktury intermediátů vzniklých v prvních krocích syntézy látek D a E, které zdůvodňují jejich stabilitu.

Rezonanční struktura intermediátu při syntéze **D**:

Rezonanční struktura intermediátu při syntéze **E**:

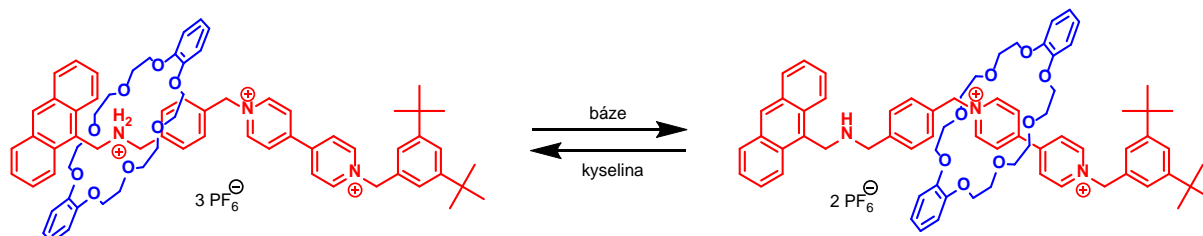
body:



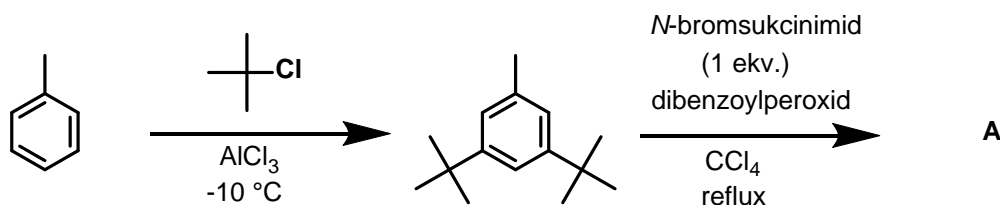
Úloha 2 Molekulární výtah

10 bodů

Tým J. Fraser Stoddarta navrhl molekulární stroj připomínající výtah, schopný vyvinout sílu až 200 pikonewtonů. Pro vzájemný pohyb částí tohoto stroje použili poznatky získané na [2]rotaxanu zobrazeném níže.



Jednu zarážku osy tohoto rotaxanu tvoří di-*tert*-butylbenzen. Při syntéze stroje můžeme tuto zarážku připojit například reakcí s látkou **A**, kterou je možné připravit z toluenu.



1) Co je neobvyklého na prvním kroku?

Odpověď:

body:

2) Proč při prvním kroku nehrozí, že bude vznikat převážně produkt monosubstituce?

Zdůvodnění:

body:

3) Nakreslete produkt A.

Struktura A:

body:



4) Vyberte, přibližně kolik ekvivalentů dibenzoylperoxidu je vhodné do reakce přidat.

- 0,01 ekvivalentu
- 1 ekvivalent
- 10 ekvivalentů
- 100 ekvivalentů

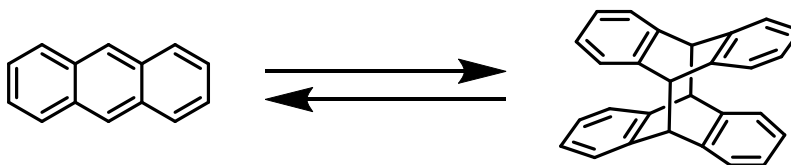
body:

5) Tetrachlormethan získal nevalnou pověst kvůli své zdravotní závadnosti. Co by hrozilo, pokud bychom pro reakci použili namísto tetrachlormethanu o něco bezpečnější dichlormethan?

Odpověď:

body:

Druhou zarážku tvoří anthracenová jednotka. Anthracen je typickým zástupcem polyaromatických uhlovodíků vyskytujících se v ropě. Působením UV záření anthracen reverzibilně dimerizuje.



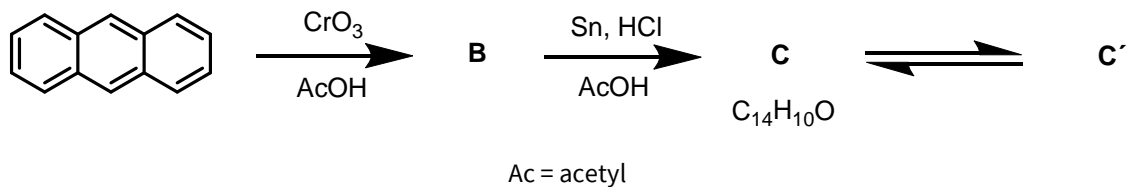
6) Uveďte dva důvody, proč tato reakce probíhá zdvojením na prostředním jádře.

Dvě zdůvodnění:

body:



Na rozdíl od naftalenu se anthracen snadno oxiduje na chinon. I ten se chová odlišně oproti analogu naftalenu. Jeho redukcí kovovým cínem v kyselině dochází k úplné redukci jedné karbonylové skupiny, zatímco druhá zůstává nedotčena. Produkt redukce **C** se vyskytuje v rovnováze se svým tautomerem **C'**.



7) Nakreslete produkt **B** a oba tautomery látky **C** (**C** a **C'**).

Struktura **B**:

Struktura **C**:

Struktura **C'**:

body:



- 8) Nakreslete mechanismy vzájemné přeměny tautomerů C a C' v bazickém a v kyselém prostředí. Bázi značte jako B:⁻ a kyselinu jako H⁺. Poznámka: Dvojtečka (:) zde značí volný elektronový pár. V literatuře se často setkáváte i s označením pomocí svislé čáry (|).

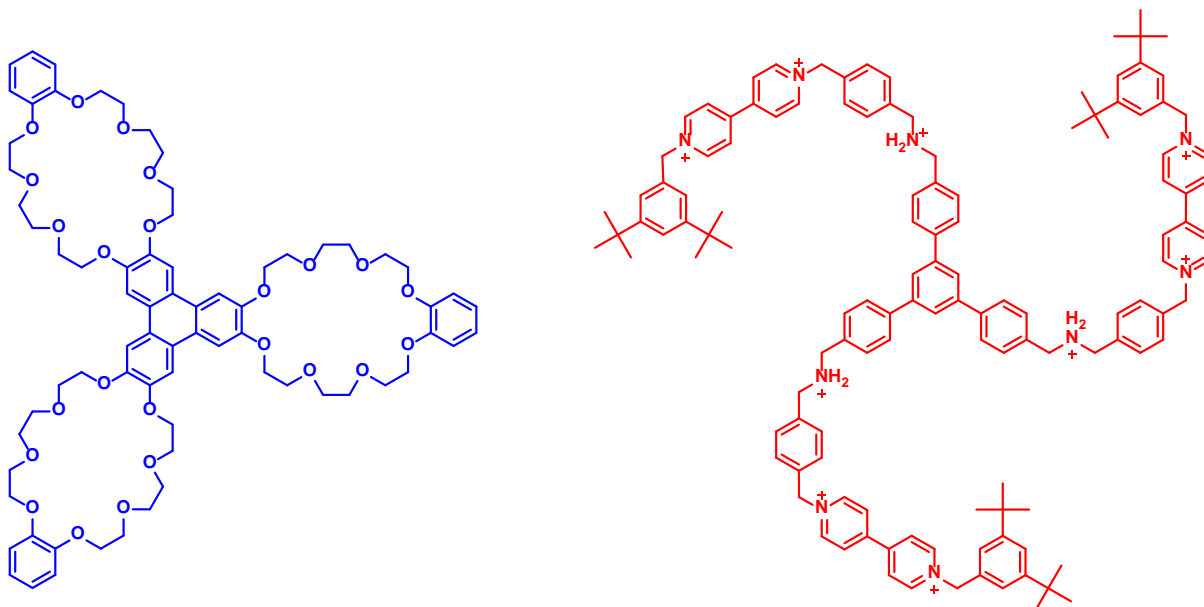
Mechanismus v bazickém prostředí (báze B:⁻):

Mechanismus v kyselém prostředí (kyselina HA):

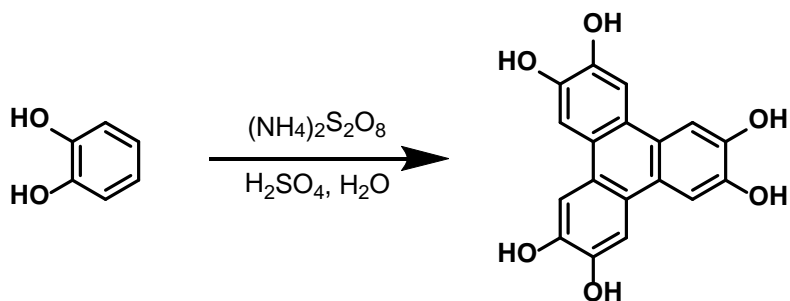
body:



Samotný molekulární výtah se skládá z následujících dvou dílů:



Základem levého dílu je trifenylenové centrum. Při syntéze tohoto dílu vyšli autoři z 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytrifenylenů. Ten je možné získat například oxidací katecholu (1,2-dihydroxybenzenu) peroxodisíranem amonným v prostředí kyseliny sírové.



9) Kolik molů katecholu (1,2-dihydroxybenzenu) a kolik molů peroxodisíranu amonného teoreticky potřebujeme na získání jednoho molu produktu?

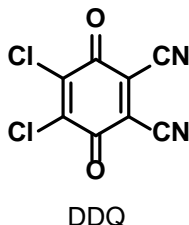
Počet molů katecholu:

Počet molů peroxodisíranu amonného:

body:



Použití správného množství oxidačního činidla je v tomto případě stěžejní, protože produkt může podléhat další oxidaci. Pokud bychom chtěli získat produkt následné oxidace, můžeme k tomu využít oxidačních účinků 5,6-dichlor-2,3-dikyan-*p*-benzochinonu (DDQ).



10) Nakreslete produkt následné oxidace při použití tří ekvivalentů DDQ a vedlejší produkt vzniklý z DDQ.

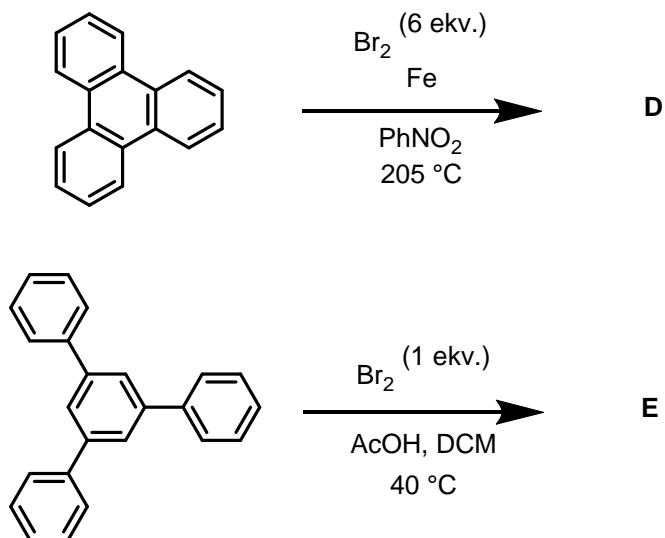
Struktura produktu oxidace:	Struktura látky vzniklé z DDQ:
body:	

11) Následná oxidace s DDQ je rovnovážnou reakcí. Zdůvodněte, proč je rovnováha posunuta ve prospěch produktů.

Zdůvodnění:	
body:	



Druhý díl molekulárního výtahu je postaven na 1,3,5-trifenylobenzenu. Ten má stejnou symetrii jako trifenylen. Porovnejme jejich reaktivitu na reakci s bromem.



Ph = fenyl, Ac = acetyl, DCM = dichlormethan (rozpuštědlo), PhNO₂ = nitrobenzen (rozpuštědlo)

12) Nakreslete struktury látek D a E.

Struktura D :	Struktura E :
body:	

13) Proč železo nepoužijeme i při druhé reakci?

Zdůvodnění:
body:

**FYZIKÁLNÍ CHEMIE****16 BODŮ****Vzorečkovník:****Stavová rovnice ideálního plynu**

$$pV = nRT = Nk_B T$$

Raoultův zákon

$$py_i = p_i^0 x_i$$

Antoineova rovnice

$$\ln(p_i^0) = A + \frac{B}{C + t}$$

Henryho zákon

$$p_i = H_i x_i$$

Pákové pravidlo

$$(z_i - y_i)n^{(g)} = (x_i - z_i)n^{(l)}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Průměrná rychlost

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Střední kvadratická „rychlost“

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

Plocha lichoběžníku

$$S = \frac{(a + c)v}{2}$$

Mezerovitost vrstvy

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{void}}}{V} = 1 - \frac{V_p}{V}$$

**Konstanty a převody jednotek:****Termodynamická teplota**

$$T [\text{K}] = T [^{\circ}\text{C}] + 273,15$$

Molární plynová konstanta

$$R = 8,31 \text{ J (K}\cdot\text{mol)}^{-1}$$

Boltzmannova konstanta

$$k_{\text{B}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Atomová hmotnostní konstanta

$$u = 1 \text{ a. m. u.} \cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Avogadrova konstanta

$$N_{\text{A}} \cong 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Atmosferický tlak

$$p = 101325 \text{ Pa}$$

Rychlost světla ve vakuu

$$c \cong 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Hustota vody

$$\rho_{\text{voda}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$$

Hustota ethanolu

$$\rho_{\text{EtOH}} = 789 \text{ kg m}^{-3}$$

Přepočet elektronvltu na joul

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

**Úloha 1 Plynový dotazník vol.2****6 bodů**

V domácí části jsme vám představili výpočty a zákony týkající se plynů i to, jak souvisí veličiny, jimiž je popisujeme, s pohybem částic. Ve školním kole jsme vás vyzkoušeli a trochu jste si započítali. Nyní nastal čas otestovat vaše znalosti trochu podrobněji. V následujícím krátkém testu vyberte právě jednu správnou odpověď. Zakroužkujte ji.

1) Jak se změní tlak par nad roztokem vody, pokud ji osolíte?

- a) Zvýší se
- b) Sníží se
- c) Nezmění se

2) Tlak plynu je...

- a) ...přímo úměrný rychlosti jeho částic
- b) ...nepřímo úměrný rychlosti jeho částic
- c) ...přímo úměrný kvadrátu rychlosti jeho částic

3) Průměrná rychlost částic plynu je...

- a) ...rovná nejpravděpodobnější rychlosti částic plynu
- b) ...vyšší než nejpravděpodobnější rychlost částic plynu
- c) ...nižší než nejpravděpodobnější rychlost částic plynu

4) Jak se bude lišit nejpravděpodobnější rychlost částic ve dvou nádobách za stejných podmínek, pokud je v jedné izotop ^{35}Cl a v druhé izotop ^{37}Cl ?

- a) Vyšší v_p v nádobě s izotopem ^{35}Cl
- b) Vyšší v_p v nádobě s izotopem ^{37}Cl
- c) v_p částic v obou nádobách se rovnají

5) Jak se změní Henryho rozpouštěcí konstanta, a tedy rozpustnost plynu v kapalině, pokud kapalinu zahřejeme?

- a) Zvýší se
- b) Sníží se
- c) Nezmění se

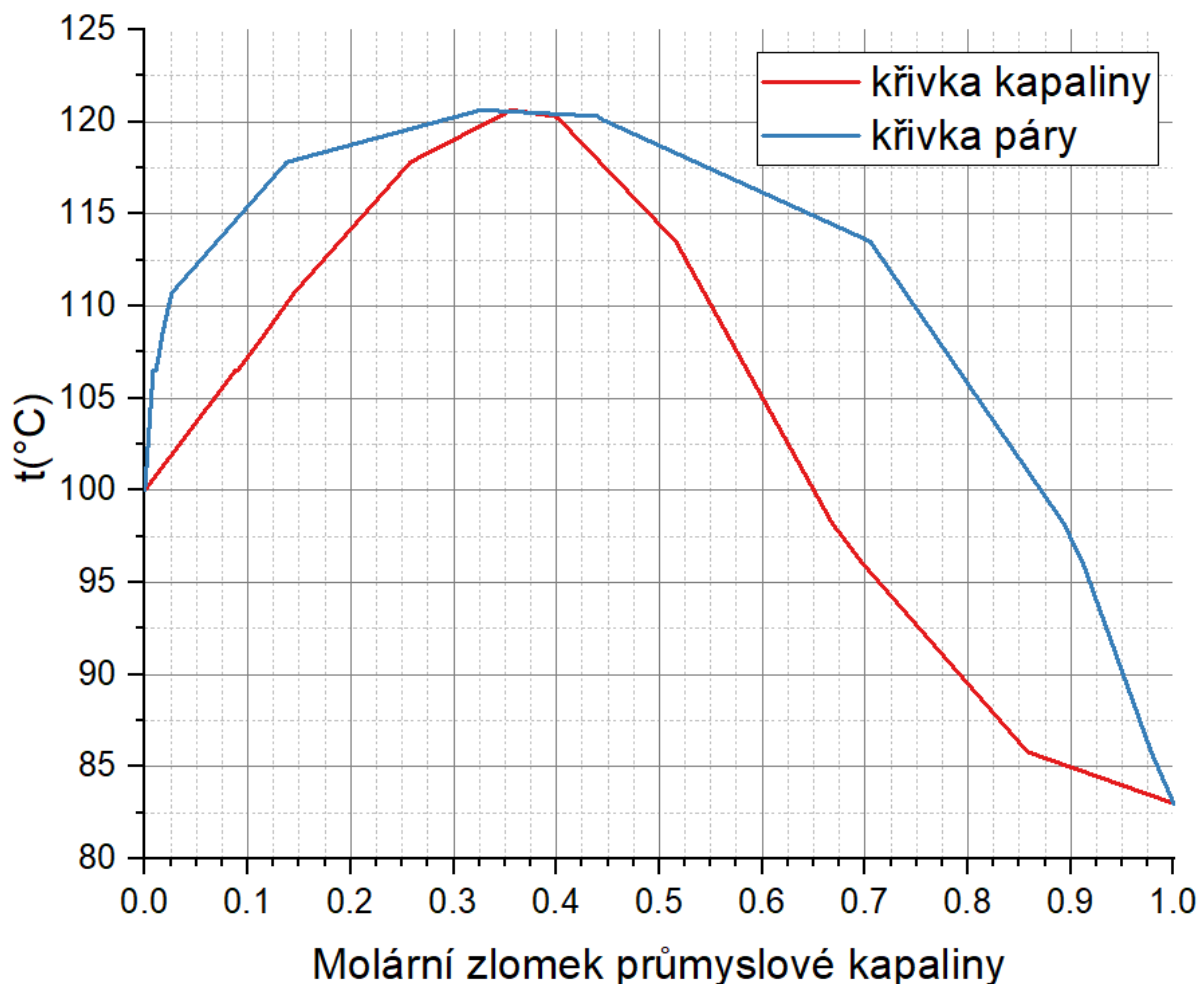
6) Jak se oproti teplotám varu čistých složek změní teplota varu jejich směsi?

- a) Nezmění se
- b) Sníží se
- c) Nelze určit

body:

**Úloha 2 Předposlední azeotrop****10 bodů**

Průmyslově významná kapalina s molární hmotností 63 g/mol tvoří s vodou azeotrop (Obr. 1). Využít ji lze při přípravě hnojiv i výbušnin.



Obrázek 1: Graf rovnováhy kapalina-pára pro směs benzen-ethanol za konstantního tlaku

1) Jaká je teplota varu naší průmyslové kapaliny?

	body:
--	--------------



Opakovaná destilace se často používá pro zvýšení podílu jedné složky ve směsi. Představte si, že byste vzali neomezeně mnoho 15% roztoku naší kapaliny (molárně), přivedli ho k varu, páry zkondenzovali, tento kondenzát znovu přivedli k varu a tak pořád dokola, dokud by se složení kondenzátu neměnilo.

2) Jaké molární složení bude mít tento „nekonečněkrát“ vydestilovaný produkt?

body:

Jak jste si možná již všimli, fázový diagram na obr. 1 je uveden v molárních procentech, což však není praktické, neboť jen málokdy se v průmyslové praxi používají.

3) Kolikaprocentní roztok naší kapaliny je azeotropický (hmotnostně)?

body:

Většina naší kapaliny se průmyslově používá ve formě azeotropického roztoku s vodou. Pro některé aplikace je však potřeba roztok koncentrovanější. Takové koncentrace se dají připravit například chemickým vyvázáním vody z azeotropické směsi a následnou destilací.

Dehydratací pomocí koncentrované kyseliny sírové a následným přečištěním byl získán roztok obsahující pouze 20 molárních procent vody. Následnou destilací bylo potřeba snížit obsah vody ve směsi na 10 procent.

4) Na jakou nejvyšší teplotu je třeba zahřát směs?

body:

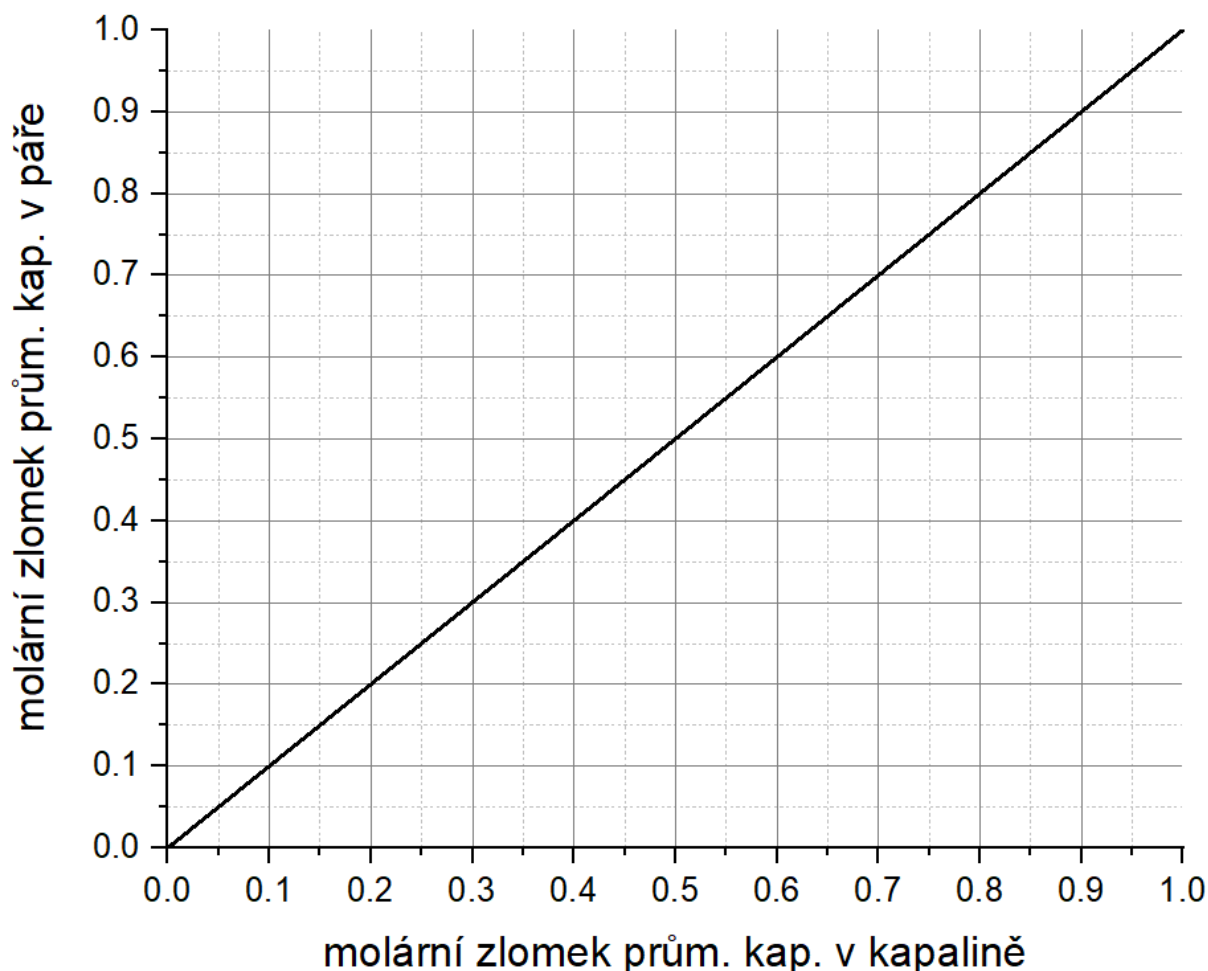


- 5) Jakou část roztoku průmyslové kapaliny obsahujícího 20 molárních procent vody můžeme maximálně převést na koncentrovanější produkt při jednostupňovém vsádkovém procesu při teplotě 95 °C?

	body:
--	--------------

Dosud jste se setkali v úlohách pouze s fázovými diagramy závislosti složení kapalné a plynné fáze na teplotě za konstantního tlaku (takzvané x-y-t diagramy). Existují ale i jiné způsoby, jak tuto rovnováhu vyjádřit. Pokud nás zajímá vztah mezi rovnovážným složením kapalné a plynné fáze a nezáleží nám tolik na teplotě, vyplatí se používat tzv. x-y diagram. Tento diagram má na ose x složení kapalné fáze a na ose y složení parní fáze v rovnováze s kapalnou fází.

- 6) Načrtněte (co nejpřesněji) takovýto diagram do prázdného grafu obsahující pomocnou přímku $x = y$



Obrázek 2: x-y diagram rovnováhy kapalina-pára za konstantního tlaku

body:

--

7) O jakou průmyslově významnou kapalinu se v úloze jednalo?

body:

**BIOCHEMIE****12 BODŮ****Úloha 1 Transferová RNA****5 bodů**

Transferové RNA se uplatňují při syntéze bílkovin tak, že přináší acyly aminokyselin do ribosomu a podle principu komplementarity mezi kodonem na mRNA a antikodonem na tRNA je vpuštěna správná tRNA a tím i určená aminokyselina. Acyl aminokyseliny je připojen na 3' konec tRNA pomocí enzymů zvaných aminoacyl-tRNA syntetázy. Ty rovněž zabezpečují, že na tRNA s daným antikodonem je připojena správná aminokyselina.

- 1) Jak se obecně nazývá soubor pravidel, podle kterého se sekvence nukleotidů v mRNA převádí na sekvenci aminokyselin v bílkovině.**

Odpověď:	body:
----------	--------------

Molekuly tRNA jsou typické tím, že kromě klasických bází G, A, U a C mají poměrně velké zastoupení takzvaných minoritních bází. Tyto pomáhají zlepšovat specifitu vazby různých tRNA na další molekuly. Jako typický příklad se často uvádí nukleosid pseudouridin, který se označuje písmenem ψ nebo Q a nachází se v rameni T (či též T ψ C). Pseudouridin ale vlastně neobsahuje žádnou minoritní bázi jménem pseudouracil, nýbrž obyčejný uracil, který je na ribosu navázán uhlíkem C5 namísto dusíkem N1.

- 2) Nakreslete strukturní vzorec pseudouridinu.**

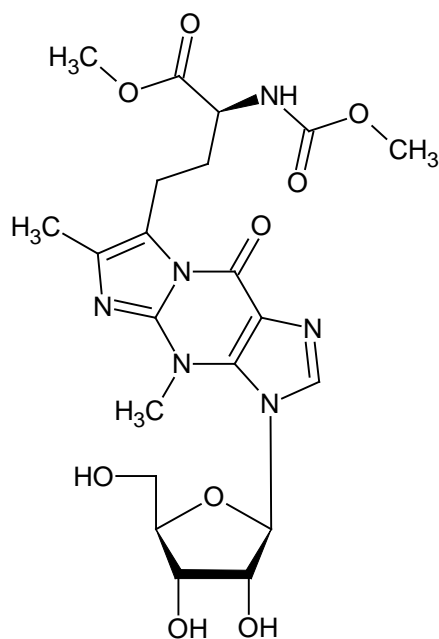
Vzorec:	body:
---------	--------------



Jedním z „divočejších“ nukleosidů s netradiční bází je wybutosin. Báze wybutosinu se může jevit komplikovaná, ale ve skutečnosti je syntetizovaná z jedné standardní báze, která se objevuje v nukleových kyselinách.

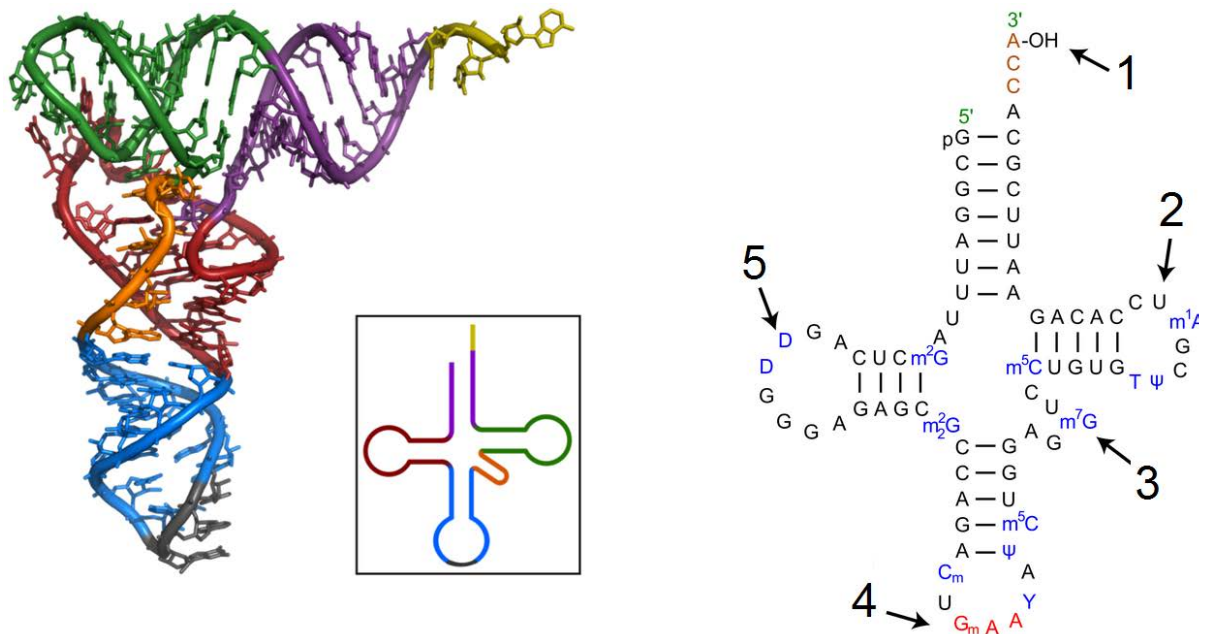
3) O kterou bázi jde? Vyznačte její atomy ve struktuře wybutosinu.

Vyznačte standardní bázi ve wybutosinu:



Standardní báze:

body:



Obrázek 3. Terciární struktura tRNA (vlevo) a sekundární struktura tRNA uprostřed a vpravo. Ve struktuře uprostřed jsou odpovídající segmenty řetězce označeny stejnou barvou jako v terciární struktuře.

Na obrázku 3 je zobrazena terciární i sekundární struktura tRNA.

4) K číslům ve struktuře na tomto obrázku vpravo přiřadte následující pojmy: rameno T, rameno D, variabilní raménko, místo pro navázání acylu aminokyseliny, antikodon.

1:	2:	
3:	4:	
5:		body:

5) Z následujících tvrzení o tRNA vyberte podle obrázku 3 pravdivá (za špatné odpovědi se body odečítají):

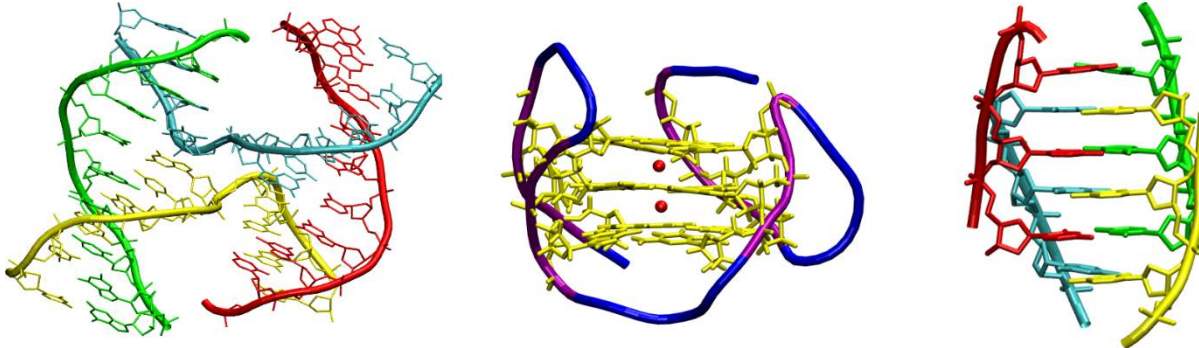
- Ramena obarvená fialově a zeleně jsou spojena koaxiálním stackingem.
- Pokud bychom tvar molekuly tRNA připodobnili k písmenu „L“, pak bychom mohli říci, že koncová CCA sekvence a antikodon se nacházejí na opačných koncích tohoto písmenka.
- Zastoupení minoritních a methylovaných bází v tRNA vyobrazené v sekundární struktuře na obrázku vpravo přesahuje 50%.
- V náčrtu sekundární struktury nejsou zobrazeny nekanonické páry bází vzniklé mezi oranžově, červeně a zeleně obarveným segmentem molekuly.
- Molekula tRNA je tvořena jedním RNA řetězcem.
- Druhů tRNA je více než proteinogenních aminokyselin.
- tRNA obsahuje více nukleotidů než miRNA.

Pravdivá tvrzení:	body:
-------------------	--------------



Úloha 2 Čtyři

7 bodů

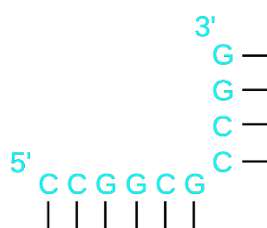


Obrázek 4: Hollidayův spoj se čtyřmi různě obarvenými řetězci (vlevo), guaninový kvadruplex tvořený lidskou telomerní sekvencí $(TTAGGG)_n$ s tetrádami obarvenými žlutě, cukrfofátovou páteří fialově a modře, přičemž nukleotidy patřící k modré části páteře nejsou pro přehlednost zobrazeny (uprostřed), i-motiv se čtyřmi různě obarvenými řetězci (vpravo).

I DNA toho umí mnohem více než jen známou nudnou dlouhou dvoušroubovici se dvěma antiparalelními řetězci. Jednou takovou strukturou je Hollidayův spoj (obrázek 4), v němž spolu interagují čtyři řetězce DNA. Tato struktura se objevuje v buňkách během meiózy při rekombinaci (crossing-overu) dvou dvoušroubovic DNA.

- 1) Spárujte čtyři vlákna DNA o sekvenci CCGGCGCCGG tak, abyste nakreslili sekundární strukturu Hollidayova spoje. Uvažujte, že všechny báze se účastní tvorby kanonických párů. U dvou řetězců nastává křížení mezi šestým a sedmým nukleotidem. Jedno vlákno máte již předkreslené i s naznačeným párováním.

Sekundární struktura:



body:



Guaninové kvadruplexy jsou nejčastější sekundární formou DNA po dvoušroubovici. Vyskytují se v regulačních oblastech genů i na koncích chromozomů v telomerách (obrázek 4). Guaninové kvadruplexy se mohou vytvořit i v RNA, v případě tvorby v mRNA mohou například zablokovat translaci. Jak již název napovídá, tvoří se v sekvencích bohatých na guanin, neboť základní stavební jednotou guaninového kvadruplexu je guaninový kvartet. Ten se sestává z cyklicky uspořádané čtveřice guaninů, kde každý guanin se váže přes svoji Watson-Crickovu hranu na Hoogsteenovu hranu sousedního guaninu pomocí dvou vodíkových vazeb.

2) Nakreslete strukturní vzorec guaninového kvartetu. Kreslete pouze báze, pro zbytek nukleotidu použijte označení „R“:

Vzorec:

body:

Takové kvartety se navzájem stackují na sebe, a vzniká tak samotný kvadruplex. Pro stabilitu guaninového kvadruplexu je ovšem esenciální ještě jedna věc. Tím, jak jsou guaninové báze v kvartetu cyklicky uspořádané a zároveň jich je několik nastackovaných na sobě, vzniká skrz kvadruplex kanál, jehož povrch je tvořen atomy O6 guaninů.

3) Vysvětlete, proč jsou ke stabilizaci guaninových kvadruplexů zapotřebí kationty uvnitř kanálu, například draselné či olovnaté:

Vysvětlení:

body:



Neméně zajímavou čtyřřetězcovou strukturou je i-motiv (obrázek 4). Na rozdíl od guaninových kvadruplexů je v něm základní jednotkou CC^+ pár, což je protonizovaný CC pár. Jednotlivé páry tvořené nukleotidy protilehlých řetězců jsou navzájem interkalované, odtud označení „i-motiv“.

- 4) **Nakreslete strukturní vzorec CC^+ páru. Pár obsahuje tři vodíkové vazby, dusík N3 jednoho cytosinu je protonizovaný. Kreslete pouze báze, pro zbytek nukleotidu použijte označení „R“:**

Vzorec:	
	body:

- 5) **Je i-motiv stabilnější spíše v kyselém, nebo alkalickém prostředí?**

Odpověď:	body:
----------	--------------

- 6) **V kterých částech genomu bychom mohli hledat sekvence bohaté na C, které by tento motiv mohly tvořit – srovnajte to s místy výskytu sekvencí bohatých na G, ve kterých se mohou tvořit guaninové kvadruplexy. Uveďte si, jaký je vztah mezi G a C v DNA.**

Odpověď:	
	body: