MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ, MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Ústřední komise
Chemické olympiády

VŠCHT PRAHA

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

58. ročník

2021/2022

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Teoretická část – Zadání

60 bodů, 210 minut

ANORGANICKÁ CHEMIE 16 BODŮ

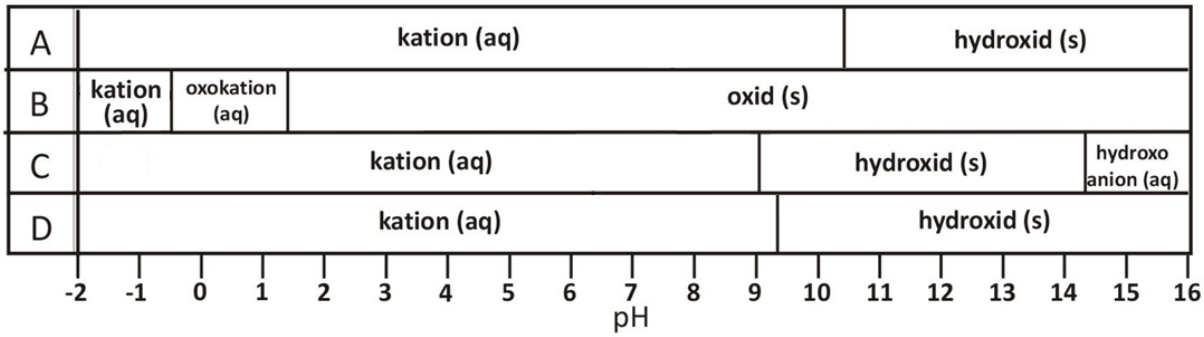
Úloha 1 Diagramy predominantních stavů 6 bodů

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

1) Každému řádku přiřaďte příslušný ion a určete částice, které se při daném pH vyskytují. Částice nepište s aqua ligandy (např. $[Na(H_2O)_6]^+$), ale jako volné kationty (Na^+).

Hodnoty pK_a jednotlivých iontů:

Fe^{+II}...9,5 | Mn^{+II}...10,6 | Zn^{+II}...9,0 | Zr^{+IV}...–0,3



V laboratoři byl v kádince připraven zředěný roztok jednoho z výše uvedených kationtů v oxidačním stavu +II (Fe, Mn nebo Zn), který měl mírně nazelenalou barvu. Po cca 4 h byla v roztoku pozorována jemná hnědá sraženina příslušného hydroxidu.

2) Vyjádřete tuto reakci vyčíslenou iontovou rovnicí.

Iontová rovnice:	
	body:

Úloha 2 **4 body**

Bezvodé halogenidy kovů se často používají jako prekurzory pro syntézu dalších derivátů. Jedním z příkladů je např. ferrocen, který byl mimo jiné náhodou připraven reakcí bezvodého chloridu železitého s Grignardovým činidlem.

Ferrocen a jeho deriváty se v poslední době mimo jiné používají k přípravě nanostruktur oxidů železa. Přímá oxidace ferrocenu kyslíkem není příliš praktická, protože díky jeho vysoké stabilitě probíhá až za relativně vysokých teplot, kdy už je ferrocen v plynném stavu. Tento problém lze překonat použitím jeho oxidované formy, např. síranu ferrocenia.

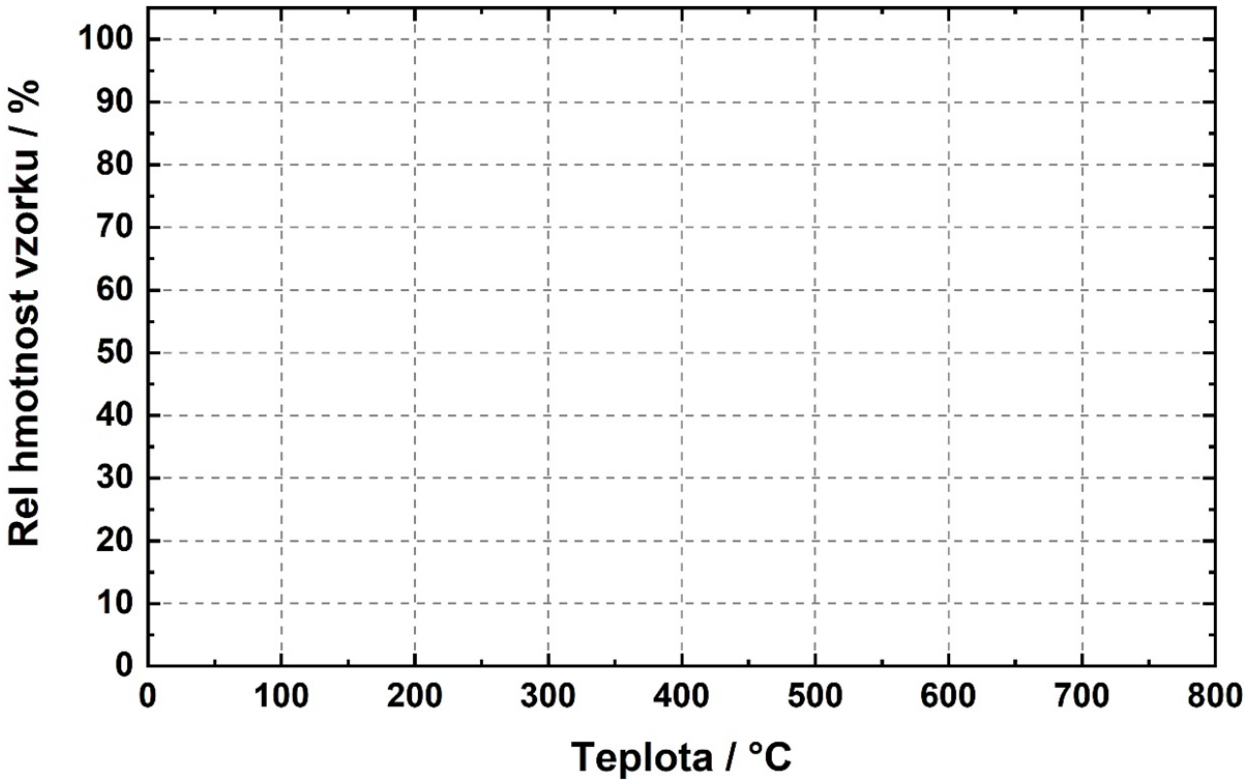
1) Navrhněte přípravu bezvodého chloridu železitého z jeho hydrátu ($FeCl_3$ $n H_2O$) – zapište rovnicí bez vyčíslení.

Příprava:	
	body:

Termogravimetrická analýza vzorku síranu ferrocenia v atmosféře obsahující 20 % kyslíku ukázala, že k rozkladu začíná docházet při teplotě cca 250 °C a rozklad je dokončen při teplotě cca 600 °C za vzniku oxidu železitého jako jediné pevné látky. Další zahřívání (do 750 °C) již nevedlo k dalšímu poklesu hmotnosti.

2) Nakreslete graf závislosti relativní hmotnosti vzorku (v procentech původní hmotnosti) na teplotě.

M_{Fe} = 55,85 g mol^{-1}, M_S = 32,06 g mol^{-1}, M_O = 16,00 g mol^{-1}, M_C =12,01 g mol^{-1}, M_H = 1,01 g mol^{-1}.



3) Po zahřívání bylo získáno 0,36 g oxidu. Jaká byla navážka síranu ferrocenia?

body:

Úloha 3 Rozpustnost solí **6 bodů**

V předchozích kolech olympiády jste se setkali s chováním stříbrného kationtu. Podle diagramu predominantních stavů stříbrný kation už ve slabě bazickém prostředí přechází na nerozpustný oxid stříbrný. I přesto se však oxid stříbrný používá jako zdroj malé koncentrace hydroxidových iontů právě díky své nízké rozpustnosti.

1) Spočítejte rozpustnost oxidu stříbrného v miligramech Ag_2O na 100 g vody.

$\rho_{H_2O} = 1,0\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$, $M_{Ag_2O} = 231,74\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, $\mathrm{p}K_{s\,Ag_2O} = 15,6$

Výpočet:

body:

V chemické syntéze se nejlepších výsledků dosahuje s čerstvě připraveným oxidem stříbrným, např. reakcí dusičnanu stříbrného s hydroxidem sodným.

2) Jaká bude rozpustnost oxidu stříbrného (v miligramech Ag_2O na 100 g roztoku) ve směsi vzniklé smícháním roztoku hydroxidu sodného a dusičnanu stříbrného, kde je hydroxid sodný v přebytku a jeho koncentrace ve vzniklé suspenzi je 0,01 mol dm^{-3}.

Předpokládejte, že se vytvoří sraženina oxidu stříbrného. Vliv sodných a dusičnanových iontů na rozpustnost oxidu stříbrného zanedbejte, hustota vzniklé suspenze je stejná jako hustota vody.

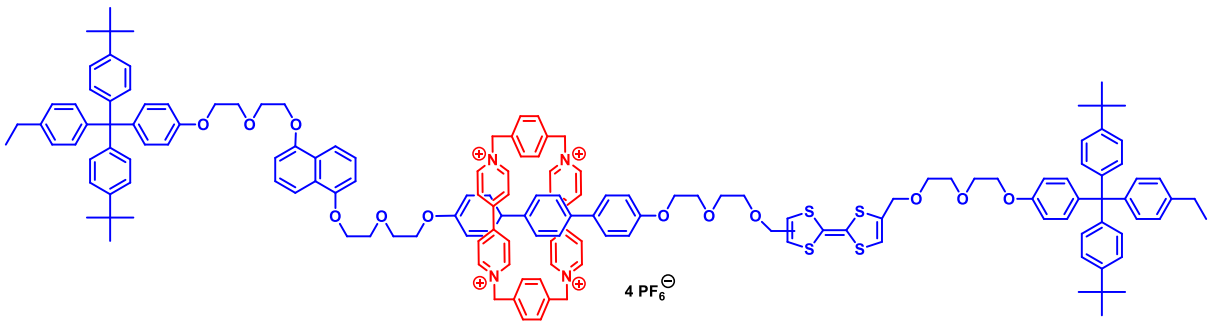
Výpočet:

body:

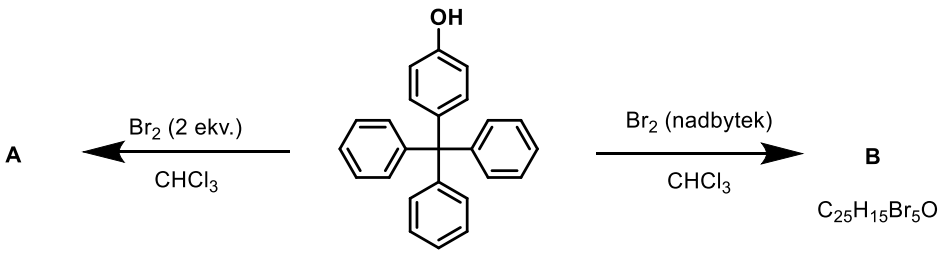
ORGANICKÁ CHEMIE 16 BODŮ

Úloha 1 Molekulární přepínač 7 bodů

Molekulární stroj zobrazený níže je redoxně řízeným molekulárním přepínačem. Přiložením vhodného napětí lze přepínat mezi jednotlivými chemomechanickými stavy, v nichž je cyklofan (červeně) vázán buď k dioxynaftalenové, nebo k tetrathiofulvalenové podjednotce. Vazbu mezi cyklofanem a osou zprostředkovávají interakce mezi π-elektronově bohatými podjednotkami a π-elektronově chudým tetrakationickým cyklofanem.



Osa stroje je na obou koncích zakončena tetraarylmethanovými skupinami. Podívejme se na reaktivitu jednoho takového derivátu.



1) Nakreslete struktury produktů A a B.

Struktura **A**: Struktura **B**:

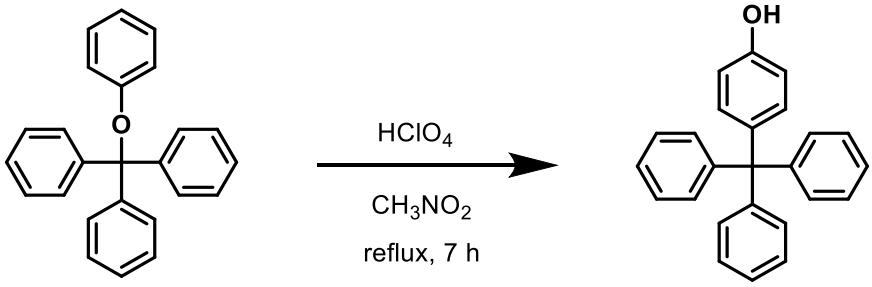
body:

2) Zdůvodněte polohy substituce při vzniku produktu B.

Zdůvodnění:

body:

Tetrafenylmethanový skelet je poměrně stálý, což potvrzuje i následující přesmyk.

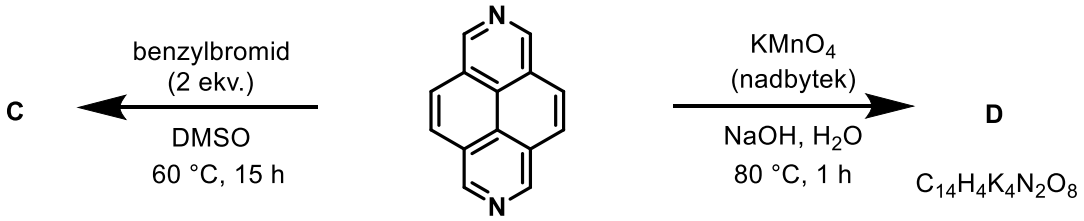


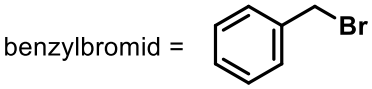
3) Navrhněte mechanismus výše uvedeného přesmyku, který probíhá přes značně stálý trifenylmethylový (tritylový) kation. (Pro zjednodušení zápisu struktur můžete využít zkratky, např. Ph = phenyl/fenyl. Dejte ale pozor, aby se zkracovaná část molekuly přímo neúčastnila reakce.)

Mechanismus:

body:

Cyklofany u podobných strojů obsahují někdy namísto bipyridinu strukturně podobný 2,7-diazapyren. Ten má ve srovnání s bipyridinem mírně odlišné redoxní vlastnosti.





DMSO = dimethylsulfoxid (rozpouštědlo)

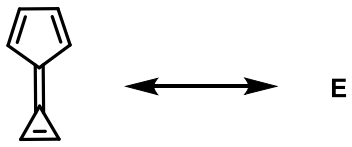
4) Jaké produkty C a D vznikají při výše uvedených reakcích?

Struktura **C**:

Struktura **D**:

body:

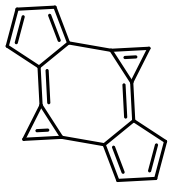
Přepínání stroje zajišťuje strukturní motiv tetrathiafulvalenu. Fulvaleny jsou třída konjugovaných bicyklických uhlovodíků, u kterých jsou jejich dva cykly spojené exocyklickou dvojnou vazbou. Jedním zástupcem této třídy je kalicen (*calicene*) zobrazený níže.



5) Nakreslete rezonanční strukturu E, která přispívá ke stabilitě kalicenu, a zdůvodněte, proč tomu tak je.

Struktura **E**:	Zdůvodnění:
	body:

Samotný nesubstituovaný kalicen ještě nikdo nebyl schopen připravit. Naproti tomu syntéza *trans*-bikalicenu (*bicalicene*) byla publikována již v roce 1984.



trans-bikalicen

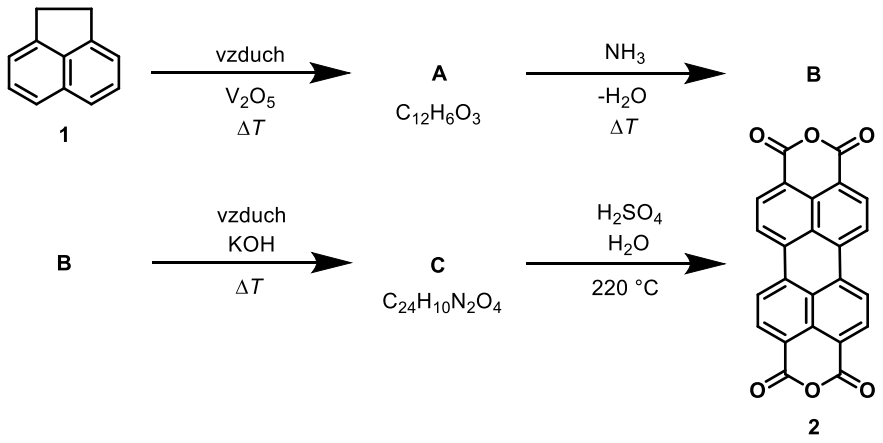
6) *trans*-Bikalicen je aromatický a reaguje s *N*-bromsukcinimidem v dichlormethanu za vzniku hexabromderivátu. Nakreslete jeho strukturu a zdůvodněte regioselektivitu reakce.

Struktura hexabromderivátu:	Zdůvodnění regioselektivity:
	body:

Úloha 2 Fluorescenční rotaxany **9 bodů**

U molekulárních strojů na bázi rotaxanů se pro identifikaci polohy kola na ose často využívá techniky NMR. Jacob Baggerman a kolektiv se rozhodli pro zjištění polohy kola použít jinou techniku, a to měření fluorescence. Pro ověření principu navrhli molekulární stroj obsahující perylenový chromofor. Fluorescenční spektra tohoto stroje se liší podle toho, zda je kolo poblíž perylenového chromoforu či nikoliv.

Při průmyslové syntéze prekurzoru pro výrobu barviv na bázi perylenu, dianhydridu kyseliny perylentetrakarboxylové (**2**), se vychází z acenaftenu (**1**). Ten je nejprve oxidován na katalyzátoru za vzniku látky **A**, která v dalším kroku reaguje s plynným amoniakem za současného uvolnění jedné molekuly vody. Při přeměně látky **B** na **C** dochází ke zdvojení naftalenové jednotky. Schéma výroby je zobrazeno níže:



1) Doplňte vzorce látek A, B a C.

Struktura **A**:

Struktura **C**:

Struktura **B**:

body:

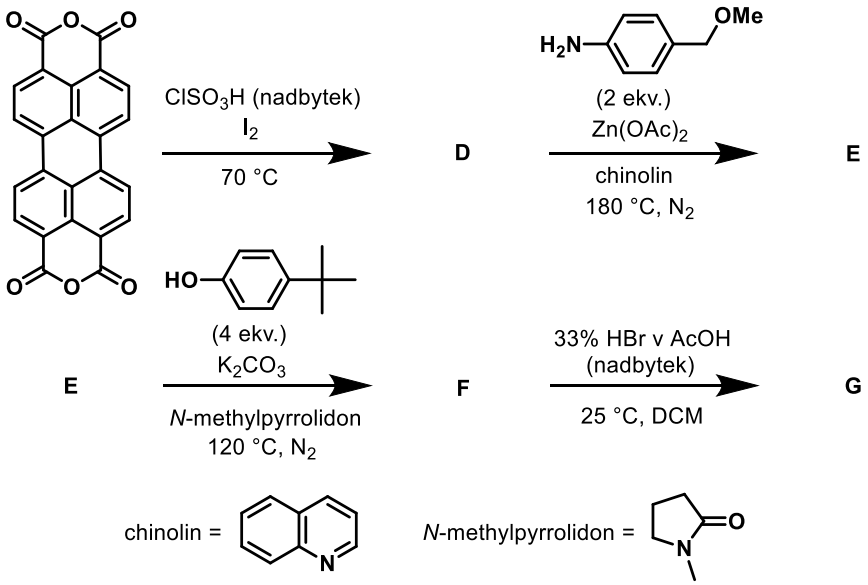
2) Jakou roli hraje při přeměně látky B na C vzduch?

Role vzduchu:

body:

Dále autoři pokračovali v syntéze z dianhydridu kyseliny perylentetrakarboxylové tak, jak je naznačeno na schématu níže.

V prvním kroku provedli elektrofilní aromatickou chloraci pomocí kyseliny chlorsulfonové použité v dostatečném nadbytku. Látku **D** poté nechali reagovat se dvěma ekvivalenty 4-(methoxymethyl)anilinu, přičemž se uvolnily dva ekvivalenty vody. Následně surový produkt **E** nechali reagovat s 4-*terc*-butylfenolem. V posledním kroku látku **F** rozpustili v dichloromethanu a přidali roztok bromovodíku v kyselině octové, který štěpí alifatické ethery za vzniku příslušných bromidů.



(rozpouštědla)

3) Nakreslete struktury produktů D–G. (Pro zjednodušení zápisu struktur můžete použít zkratky, např. vámi definované Ar^1, Ar^2. Pro zjednodušení zápisu struktur lze využít také symetrie molekul.)

Struktura **D**:

Struktura **E**:

Struktura **F**:

Struktura **G**:

body:

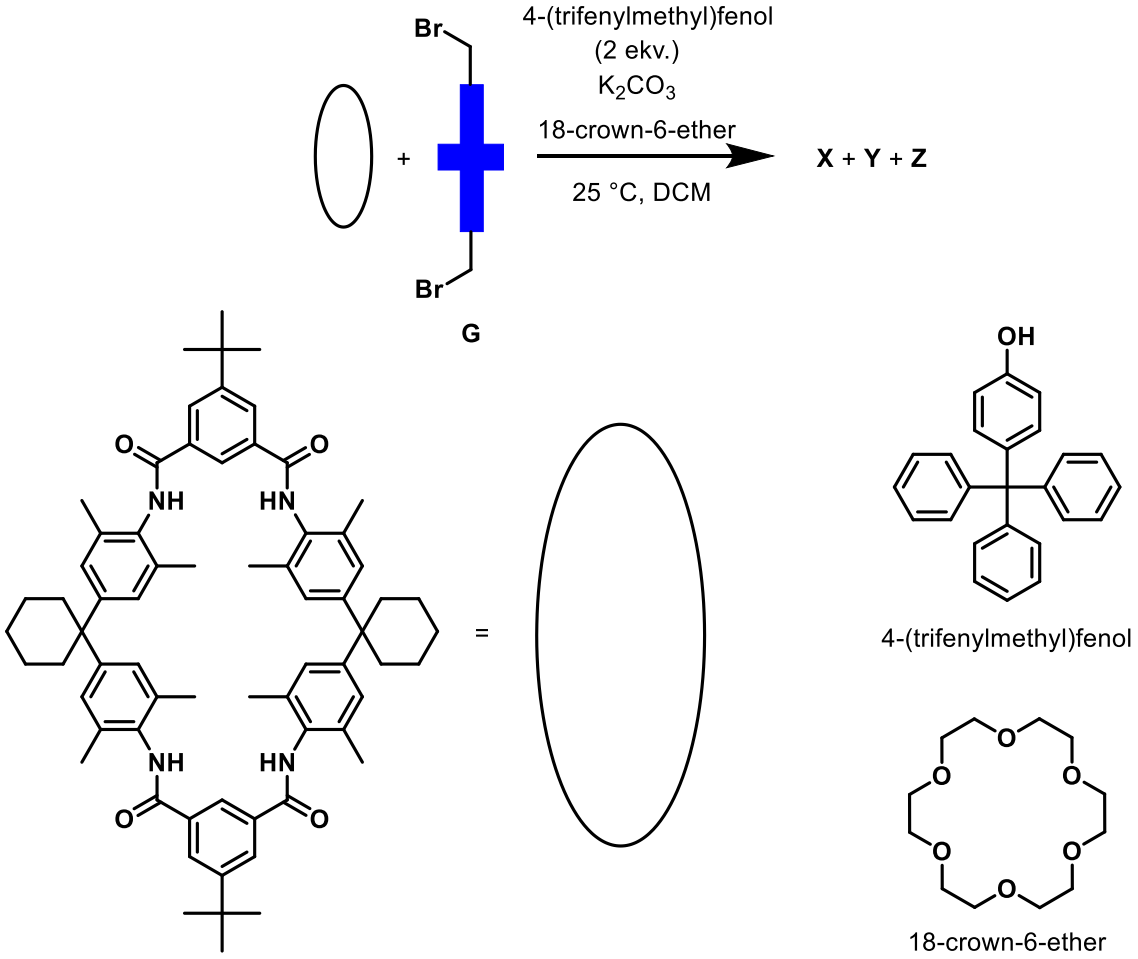
4) Nakreslete mechanismus přeměny E na F za předpokladu, že reakce probíhá adičně-eliminačním mechanismem. Stačí nakreslit mechanismus reakce probíhající do prvního stupně.

(Pro zjednodušení zápisu struktur můžete použít zkratky, např. vámi definované Ar^1, Ar^2. Dejte ale pozor, aby se zkracovaná část molekuly přímo neúčastnila reakce.)

Mechanismus:

body:

Finálním krokem syntézy je sestavení rotaxanu. 4-(Trifenylmethyl)fenol nejprve reaguje s uhličitanem draselným. K takto vzniklé látce se amidickými vodíky koordinuje molekula kola. Následně tento komplex reaguje s látkou **G**. Jelikož ale nejde stoprocentně zaručit popsaný ideální sled kroků, vznikají za podmínek reakce tři produkty, které již neobsahují atomy bromu.



DCM = dichlormethan (rozpouštědlo)

5) Nakreslete struktury produktů X, Y a Z. Můžete použít naznačeného zjednodušeného zápisu kola a látky G bez jakékoliv bodové penalizace.

Struktura **X**:

Struktura **Y**:

Struktura **Z**:

body:

6) Jaká je role 18-crown-6-etheru?

Role:	
	body:

FYZIKÁLNÍ CHEMIE 16 BODŮ

Vzorečkovník:

Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT = Nk_BT$$

Raoultův zákon

$$py_\mathrm{i} = p_\mathrm{i}^0 x_\mathrm{i}$$

Antoineova rovnice

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

Henryho zákon

$$p_\mathrm{i} = H_\mathrm{i} x_\mathrm{i}$$

Pákové pravidlo

$$(z_\mathrm{i} - y_{\mathrm{i},})n^{(g)} = (x_\mathrm{i} - z_\mathrm{i})n^{(l)}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

$$v_\mathrm{P} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

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

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

Konstanty a převody jednotek:

Termodynamická teplota

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

Molární plynová konstanta

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

Boltzmannova konstanta

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

Atomová hmotnostní konstanta

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

Avogadrova konstanta

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

Atmosferický tlak

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

Rychlost světla ve vakuu

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

Hustota vody

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

Hustota ethanolu

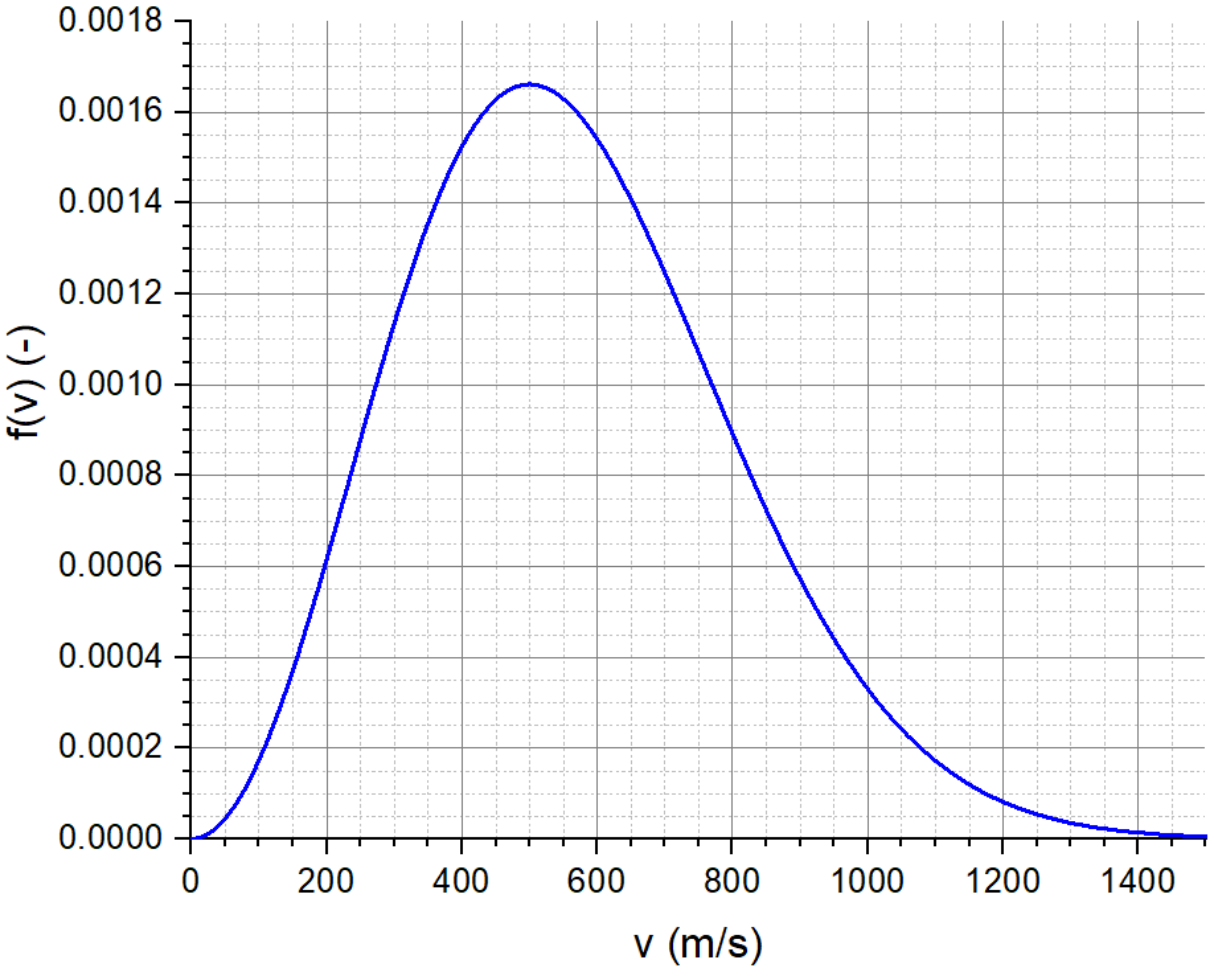
$$\rho_{\mathrm{EtOH}} = 789\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$$

Přepočet elektronvoltu na joul

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

Úloha 1 Argonová rozcvička **3 body**

Argon je důležitým a hojně využívaným inertním plynem, který nachází uplatnění v syntetické chemii, metalurgii i potravinářství. Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí částic argonu můžete vidět na *Obrázku 1*.



Obrázek 1: *Maxwellovo-Boltzmanovo rozdělení rychlostí při neznámé teplotě pro argon*

1) Při jaké teplotě platí rozdělení na *Obrázku 1*?

body:

2) Jaká je pravděpodobnost, že atom argonu při dané teplotě bude mít rychlost mezi 400 m/s a 700 m/s?

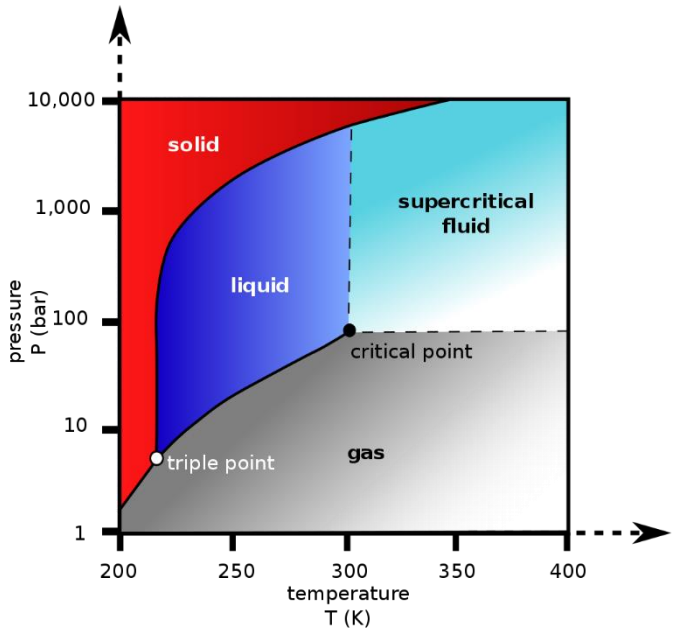
body:

3) Víte-li, že celková kinetická energie všech atomů argonu v souboru je 58 eV, vypočítejte počet atomů argonu.

body:

Úloha 2 Sodovka **6 bodů**

Litrová tlaková lahvička s CO_2 na výrobu sycených nápojů váží 660 g, pokud je prázdná. Zcela naplněná oxidem uhličitým váží 1070 g. Pokud není uvedeno jinak, níže položené otázky se vztahují k systémům při 25 °C a atmosférickém tlaku.



Obrázek 2: *Fázový diagram oxidu uhličitého (solid = pevná láka, liquid = kapalina, gas = plyn, supercritical fluid = superkritická tekutina, triple point = trojný bod, critical point = kritický bod)*

1) **S použitím výše zobrazeného fázového diagramu určete skupenství oxidu uhličitého v láhvi. Tlak oxidu uhličitého odhadněte s použitím stavové rovnice ideálního plynu.** Fázový diagram pro oxid uhličitý je naznačen na obrázku 2.

body:

2) Jaký bude objem bublinek, které lze získat úplným vypuštěním láhve do vody? Neuvažujte rozpouštění oxidu uhličitého do vody.

body:

Jistě vám neuniklo, že pokud otevřete novou lahev či plechovku se syceným nápojem, zasyčí i přesto, že byla vychlazená a stála delší dobu v klidu.

3) Jaký bude tlak oxidu uhličitého ve 2l lahvi sycené vody za předpokladu, že je v ní rozpuštěno 6 g/l CO_2 a Henryho rozpouštěcí konstanta oxidu uhličitého ve vodě při 25°C je 1655,1 atm.

body:

Určitě jste si všimli, že v minulé otázce nebyl brán v úvahu tlak vodní páry v láhvi.

4) Vysvětlete, proč jsme vodní páru zanedbali.

body:

Jak již víte, rozpustnost plynu v kapalině je se vzrůstající teplotou nižší. Když už známe důvod syčení klidné sodovky, co teprve, kdybychom ji zahřáli.

5) Vypočítejte tlak oxidu uhličitého v láhvi při teplotě 50 °C. Předpokládejte, že Henryho konstanta se oproti výše zadané změní přibližně o 240 atm s každými 5 °C teploty navíc.

body:

Trhu se sycenými nápoji nedominuje voda, nýbrž sladké limonády. Nejkoncentrovanější ingrediencí v Coca-Cole je cukr.

6) Jak se změní tlak oxidu uhličitého v 2l láhvi, zahrneme-li molární koncentraci cukru 0,65 mol/dm^3?

body:

Na internetu lze najít mnoho DIY (do it yourself) videí o “raketách” poháněných syceným nápojem. Ačkoliv nejde o jediný parametr, tlak bude hrát ve vzletu svou roli.

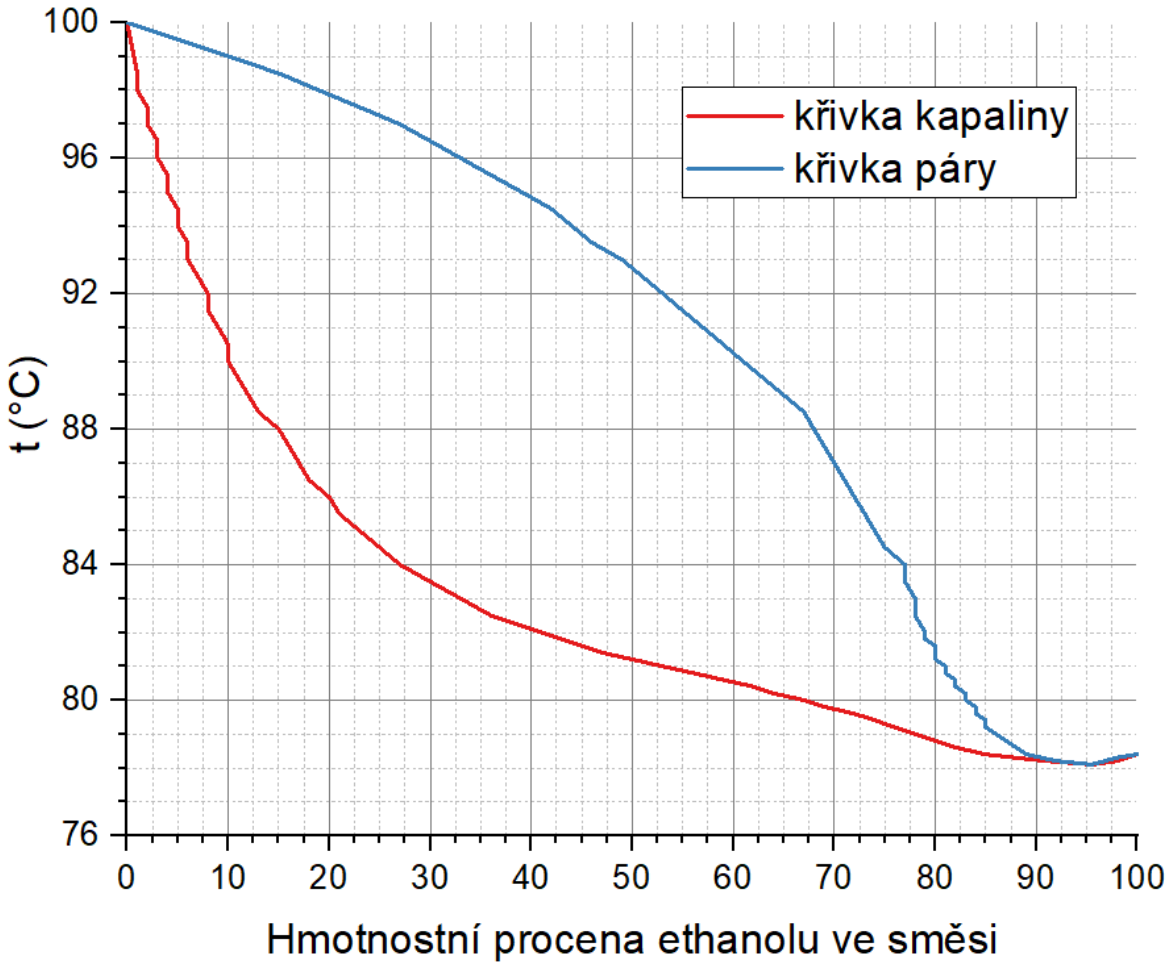
7) Jaký by byl tlak oxidu uhličitého v lahvi za předpokladu, že bychom uvolnili veškerý rozpuštěný oxid do zbývajících 165 ml, kde není nápoj?

	body:

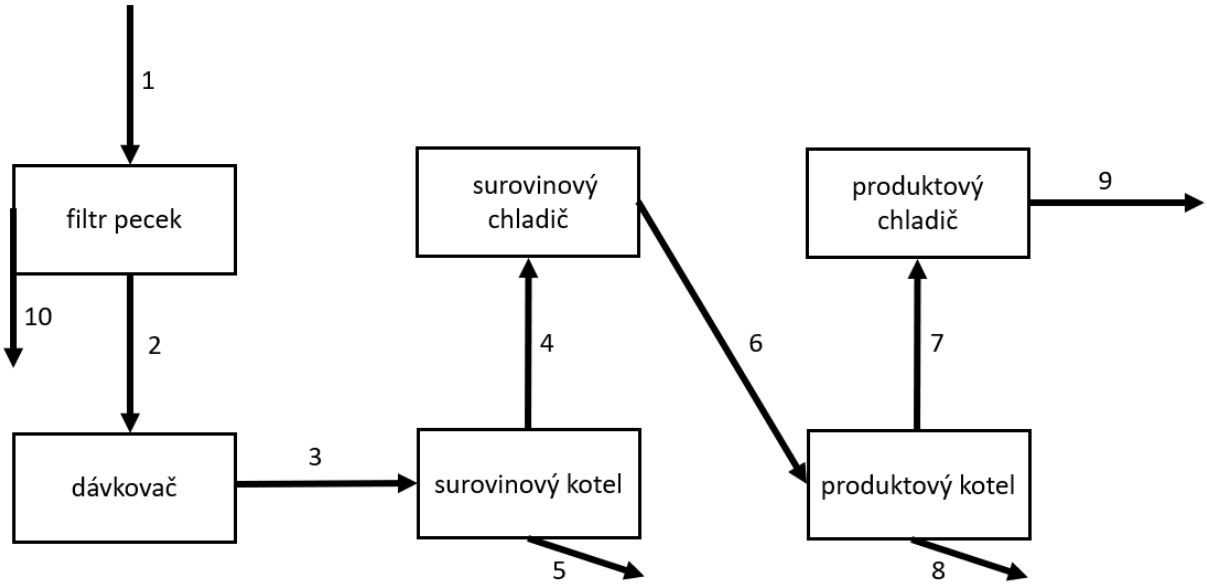
Úloha 3 Kontinuální linka na přípravu slivovice **7 bodů**

My vám lhali!

Ve školním kole, kde jsme vás nechali počítat destilaci směsi voda – ethanol, jsme vám zatajili důležitou informaci a to, že destilace kvasu se provádí dvakrát až třikrát. Proto bychom vám chtěli představit zefektivnění tohoto procesu: průtočné zařízení (*Obrázek 4*), které místo dvou vsádkových procesů pracuje v kontinuálním režimu, tj. nepřetržitě. Pro řešení úlohy využijte fázový diagram v hmotnostních procentech pro binární směs voda – ethanol (*Obrázek 3*).



Obrázek 3: *Graf rovnováhy kapalina-pára pro směs voda-ethanol za konstantního tlaku*



Obrázek 4: *Schéma kontinuálního výrobního procesu*

Celý (smyšlený) proces začíná tím, že kvas (pro nás směs ethanolu, vody a pecek v hmotnostním poměru 9 : 81 : 10) z bečky se rovnoměrně nalije na filtr pecek, kde se oddělí pecky a binární směs ethanolu a vody plní dávkovač. Filtr pecek se jednou za čas musí vyčistit a pecky se odstraní. Dávkovač funguje tak, že neustále pouští 100 g/s směsi do surovinového kotle o objemu kapaliny kontinuálně udržované na 100 l. V surovinovém kotli je taková teplota, aby v každý okamžik odcházela stejná hmotnost proudy 4 a 5. Část produktu, která odchází komínem surovinového kotle do chladiče, je zcela zkondenzována a pokračuje do produktového kotle o objemu kapalné fáze 50 l, který je udržován na takové teplotě, aby 3/4 odcházející hmotnosti byly vyhozeny proudem 8. Po další úplné kondenzaci můžeme odebírat produkt (9). Předpokládejte, že v oba kotle pracují v rovnováze.

1) Určete u procesních proudů 1–10, jaké fáze (pevná, kapalná, plynná) se v nich vyskytují.

Proud	Fáze
1	
2	
3	
4	
5	

Proud	Fáze
6	
7	
8	
9	
10	

body:

2) Určete teplotu kapaliny v surovinovém a produktovém kotli.

Pozn. Pokud jste nespočítali hmotnostní procento ethanolu ve výsledném produktu, použijte hodnotu 50 %.

body:

3) Vypočtěte, kolik stokilových beček můžete maximálně nalít do procesu bez výměny filtru pecek. Předpokládejte, že filtr pecek je kruhový rošt o průměru 2 metry a měl by se používat tak, že vrstva pecek na filtru nesmí nikdy překročit 40 cm, pak se musí pecky odstranit. Uvažujte hustotu pecek stejnou jako je hustota vody a dále předpokládejte, že pecky nasypané na rošt zabírají 55 % objemu (zbytek tvoří mezery mezi nimi), tzn. mezerovitost vrstvy pecek 0,45.

body:

4) Vypočítejte účinnost celého procesu jako procento ethanolu z kvasu, které se dostane do výsledného produktu.

body:

Vypadá to, že už jste zjistili vše o naší kontinuální lince na slivovici. Zbývá už jen poslední maličkost a to, jaký obsah ethanolu máme nalepit na etiketu, protože obsah ethanolu se u alkoholických nápojů udává v objemových procentech. Přepočet hmotnostních procent na objemové je samozřejmě snadný, pokud známe hustotu výsledného roztoku. Představte si nyní ale, že hustotu neznáte a hustoměr nemáte. Musíte tedy použít jiného přístupu k výpočtu. První varianta, která většinu lidí při odhadu hustoty napadne, je zanedbání objemové kontrakce vody a ethanolu.

5) Vypočtěte objemový zlomek ethanolu v produktu za předpokladu platnosti aditivity objemů vody a ethanolu.

body:

Bohužel ale předpoklad aditivity objemů u vody a ethanolu hrubě neplatí. Zuřivým hledáním v tabulkách jste nalezli zvláštní veličinu: dodatkový molární objem vaší směsi ethanolu a vody: $V^{\mathrm{E}} = -1{,}1\ \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$. Dodatkový molární objem se dá chápat jako objem vztažený na objem směsi, o který bude molární objem směsi vetší než součet molárních objemů jeho nesmíchaných komponent násobených jejich molárními zlomky ve směsi. Matematicky se toto dá vyjádřit jako:

$$V_{\mathrm{m}} = x_{\mathrm{EtOH}} V_{\mathrm{m,EtOH}} + x_{\mathrm{voda}} V_{\mathrm{m,voda}} + V^{E}$$

6) Vypočtěte objemový zlomek ethanolu v produktu bez zanedbání dodatkového objemu při mísení vody a ethanolu.

body:

Pokud jste dočetli až sem a máte chviličku na zamyšlení se nad celou úlohou, asi vás muselo napadnout, že výroba pálenky takovýmto způsobem je hrozná pitomost už jenom kvůli obrovským ztrátám, které by při výrobě vznikaly. Je zjevné, že na výrobě pálenky touto cestou nevyděláte. Co by se ale mohlo vydařit, je úspěšný podnikatelský záměr na prodej takovýchto aparátů.

7) Vymyslete chytlavý obchodní název a určete cenu za jeden aparát tak, abyste na jejich výrobě neprodělávali.

	body:

BIOCHEMIE 12 BODŮ

Úloha 1 Translace 7 bodů

Proč se při povídání o nukleových kyselinách bavíme o syntéze bílkovin? Odpověď je samozřejmě nasnadě, při syntéze bílkovin hrají nukleové kyseliny klíčové role. V tomto na první pohled jednoduchém procesu se ribozom napojí na mRNA, pojíždí na ní jako na koleji, cestou se připojují tRNA podle komplementarity kodon-antikodon s mRNA a syntetizuje se bílkovina. V této úloze se podíváme na některé aspekty tohoto procesu trochu více do detailu. Nejprve se podíváme na ribozom samotný. Jedná se o ribonukleoproteinovou částici složenou z velké a malé podjednotky.

1) Obě podjednotky se skládají z molekul rRNA a ribozomálních bílkovin.

- Bílkoviny tvořící velkou ribozomální podjednotku často vypadají jako malá klubíčka, z nichž trčí dlouhé šlahouny zapuštěné do nitra největší rRNA. Tyto šlahouny obsahují zvýšené množství …… (doplňte: kyselých/neutrálních/bazických) aminokyselin.
- Struktura rRNA, potažmo celého ribozomu, je výrazně stabilizována i mnohem menšími částicemi než proteiny, a to …… (doplňte: draselnými a hořečnatými kationty/hlinitými a olovnatými kationty/chloridovými anionty/síranovými a chromanovými anionty)? Při řešení si uvědomte, z čeho se RNA skládá.

Aminokyseliny: Částice:	
	body:

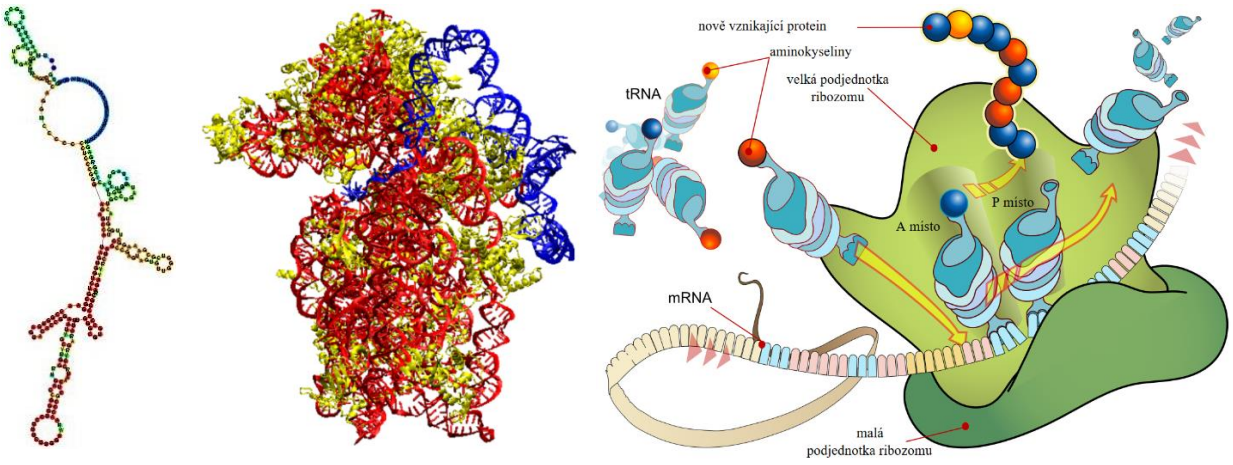
Během iniciace proteosyntézy se ribozom na mRNA nenapojuje, kde se mu zlíbí. V případě eukaryotických organismů se musí vytvořit komplex malé ribozomální podjednotky se speciální tRNA nesoucí aminokyselinu methionin a s několika bílkovinnými iniciačními faktory (nepleťte si je s bílkovinami, které jsou integrální součástí ribozomálních podjednotek). Tento komplex se váže na mRNA na takzvanou 5′ čepičku.

5′ čepička je u eukaryot tvořena 7-methylguanosinem navázaným na 5′ koncový nukleosid mRNA přes trifosfátovou skupinu spojující 5′-hydroxylové skupiny těchto nukleosidů. Navíc první nukleotid mRNA má methylovanou 2′-hydroxylovou skupinu. Pokud je prvním nukleotidem v mRNA adenosin, je N6-methylovaný.

2) Nakreslete strukturní vzorec této čepičky, přičemž jako první nukleotid mRNA uvažujte právě N^6-methyladenosin. Druhý nukleotid v řetězci mRNA ve vzorci označte jednoduše jako „R“. Pro zjednodušení neuvažujte stereochemii.

Vzorec:

body:



Obrázek 5: *Vlevo predikce sekundární struktury IRES elementu viru hepatitidy C (zdroj: Rfam). Uprostřed skutečná struktura téhož IRES elementu (modře) navázaného na králičí malou ribozomální podjednotku (červeně rRNA, žlutě proteiny) vyřešená pomocí elektronové mikroskopie. Vpravo schéma průběhu translace na ribozomu.*

Po vytvoření komplexu na 5′ čepičce se tento komplex pohybuje po mRNA tak dlouho, dokud nenarazí na specifickou sekvenci obsahující i iniciační kodon AUG, kam díky komplementaritě „zapadne“ antikodon tRNA nesoucí methionin. Za určitých okolností není 5′ čepička potřeba. Například některé viry využívají toho, že v mRNA je jistá sekvence, která vytváří strukturní element zvaný Internal Ribosomal Entry Site (IRES). Mechanismus působení IRES motivu se u různých virů liší. Například IRES v mRNA viru hepatitidy C má takový tvar, že naváže přímo malou ribozomální podjednotku a startovní kodon je umístěn rovnou tak, že není potřeba projíždět sekvenci mRNA.

Na *Obrázku 5* je počítačem predikovaná sekundární struktura IRES elementu viru HCV a skutečná struktura komplexu HCV IRES elementu s malou ribozomální podjednotkou objasněná elektronovou mikroskopií. Počítačové algoritmy často fungují tak, že se snaží maximalizovat množství G:C, A:U a G:U párů v dané sekvenci. V dané sekundární struktuře je vidět, že většina RNA je sbalená sama na sebe a tvoří dvoušroubovici. Počítač ale též ukazuje množství úseků jako nespárované, takzvané smyčky a vnitřní smyčky.

3) Vysvětlete, proč je taková predikce nepřesná a zavádějící.

Vysvětlení:

body:

Poté, co komplex s malou ribozomální podjednotkou nalezne místo iniciace transkripce na mRNA, připojí se velká ribozomální podjednotka a odpojí se bílkovinné iniciační faktory. Transkripce se může rozjet naplno (*Obrázek 5*). Malá ribozomální podjednotka slouží ke kontrole párování mezi kodonem na mRNA a antikodonem na příchozí tRNA a velká ribozomální podjednotka zajišťuje hladký průběh růstu bílkovinného řetězce. Přestože ribozom je ribonukleoproteinová částice, není nezajímavé, že reakční centrum ribozomu obklopuje pouze RNA, tudíž ribozom je ribozymem.

Kontrolu párování kodonu s antikodonem má v prokaryotickém ribozomu na svědomí mimo jiné adenosin s pořadovým číslem 1492 (v eukaryotických ribosomech je to též adenosin, ale nese jiné číslo).

4) Jaká historická událost světového významu se udála v roce nesoucím stejné číslo?

Odpověď:

body:

5) S interakcí sacharidové hrany adenosinu s kanonickým G:C párem přes mělký žlábek jsme se již setkali, jak se tato interakce označuje?

Označení:

body:

6) Uvažujte průměrnou rychlost eukaryotické proteosyntézy 8 aminokyselinových zbytků za sekundu a uvažujte délku jednoho nukleotidu 0,35 nm. Vypočítejte průměrnou rychlost pohybu ribozomu po mRNA v nm/s.

Výpočet:

Odpověď:

body:

7) Odhadněte, jestli během translace za stejný časový úsek má větší délku úsek, který urazí ribozom po mRNA, nebo nově nasyntetizovaný úsek proteinu.

Odpověď:

body:

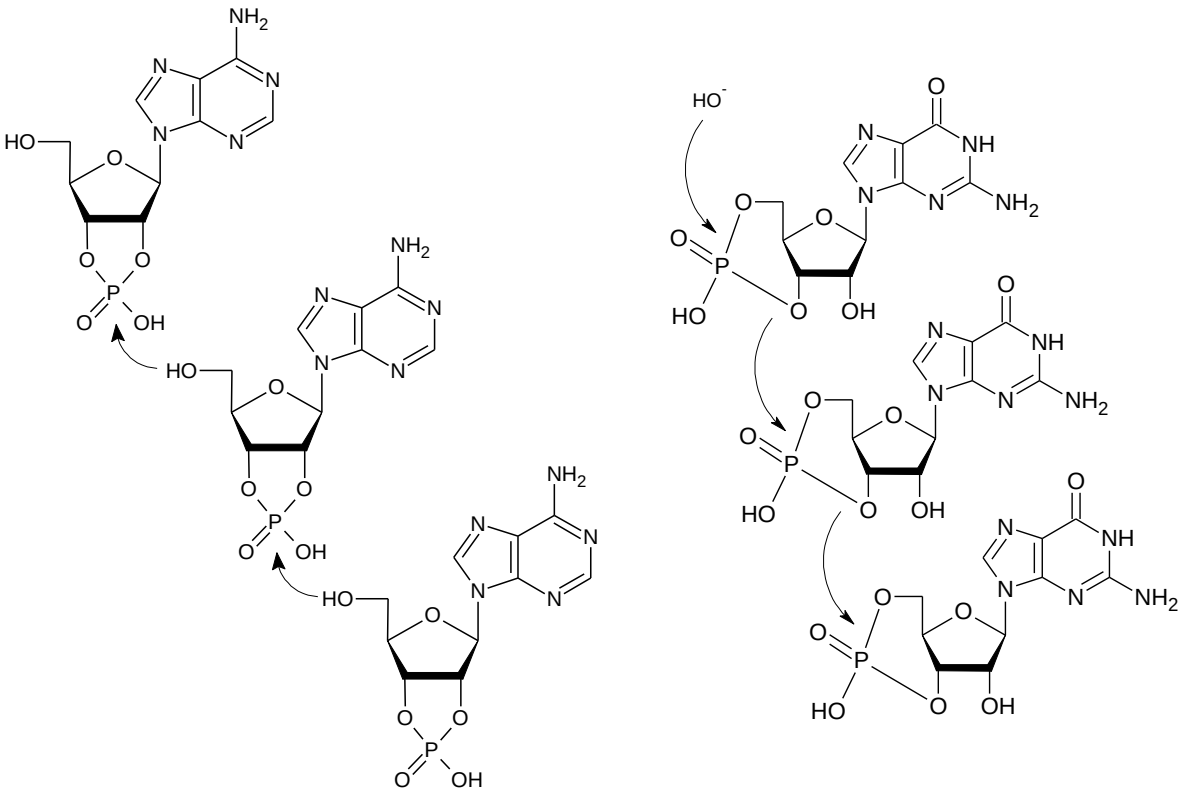
Jestliže ribozom narazí na stop kodon, do místa pro tRNA se naváže bílkovinný terminační faktor, ukončí proteosyntézu a rozvolní celý ribozom na podjednotky. V případě stop kodonu UGA se ale může objevit hráč zvaný SElenoCysteine Insertion Sequence (SECIS element). Jedná se o speciální sekvenci v některých mRNA dlouhou přibližně 60 nukleotidů, která vytváří strukturu, jež přeprogramuje ribozom tak, aby místo terminačního faktoru přijal speciální tRNA nesoucí aminokyselinu selenocystein. SECIS element se v eukaryotických mRNA nalézá až v regionu u 3′ konce, který se nepřekládá, přesto takto může ovlivnit proteosyntézu.

8) Co to vypovídá o tvaru mRNA, jak realistické jsou četné učebnicové náčrtky a animace, kde to vypadá, že ribozom ujíždí jak po dálnici?

Vysvětlení:

body:

Úloha 2 Raná Země a vznik života **5 bodů**



A **B**

***Obrázek 6**: Spojování 2',3'- cyklického adenosinmonofosfátu (A) a 3',5'-cyklického guanosinmonofosfátu (B).*

Živě diskutovaným tématem i v laickém prostředí je původ života na Zemi. Jedná se nepochybně o fascinující téma, o čemž svědčí to, že články na toto téma se s železnou pravidelností objevují na titulních stránkách prestižních časopisů. Jedním z ražených směrů je teorie RNA světa, která zjednodušeně řečeno tvrdí, že jako první biomolekula se na Zemi objevila RNA. Pravdou zůstává, že přesný scénář, co přesně se před nějakými čtyřmi miliardami let na Zemi dělo, těžko zjistíme s určitostí. Nicméně hledání způsobů, jak mohl život vzniknout, má smysl. Můžeme se totiž dívat po exoplanetách a hledat kandidáty, kde jsou podmínky takové, které se v pozemských laboratořích jeví jako vhodné pro vznik biomolekul.

1) Jednou z teorií původu života na Zemi je panspermická teorie, tedy že život přišel na Zemi z kosmu. Proč se ale nejedná o skutečnou teorii vzniku života?

Vysvětlení:	
	body:

Vzhledem k tomu, že nukleové kyseliny, bílkoviny i lipidy jsou součástí veškerého života na Zemi, lze se domnívat, že byly přítomny už i v naší prvotní pravěké buňce. Nukleové kyseliny v současnosti vznikají řetězením nukleosidtrifosfátů složitou enzymatickou mašinérií. Něco takového samozřejmě na rané Zemi nebylo, a tak je potřeba najít jiný způsob syntézy. Jednou z možností fungujících v laboratoři je spojování cyklických nukleosidmonofosfátů.

2) **Na *Obrázku 6* vidíte návrh dvou mechanismů vzniku oligonukleotidového řetězce, jeden jako prekurzor používá 2′,3′-cyklický adenosinmonofosfát a druhý z 3′,5′-cyklický guanosinmonofosfát.**

- **U jednoho z nich je ale problém, že vznikající oligonukleotid bude mírně odlišný od podoby současných nukleových kyselin. Který mechanismus je problematický a proč?**
- **U jednoho z těchto mechanismů lze hovořit o polymerizaci, který to je?**
- **Mechanismem, který poskytuje „správný“ typ oligonukleotidů, vznikají z jednotlivých cyklických nukleotidů delší fragmenty o délce přibližně až 20 nukleotidů. V reakční směsi byly ale objeveny i polynukleodity o délce až 120 nukleotidů, jak je to možné?**

Který mechanismus vede k mírně odlišné nukleové kyselině a proč:

Který je polymerizace a proč:

Zdůvodnění délky 120 nukleotidů:

body:

Na závěr se podíváme, jak mohly vzniknout oligonukleotidy obsahující různé báze. Homooligonukleotidy C_{24} a G_{24} se mohou kanonicky spárovat a vytvářet dvoušroubovice. Nicméně takto vytvořená šroubovice nemusí obsahovat maximální možný počet G:C párů, tedy dvacet, ale oba řetězce mohou být navzájem trochu posunuté a na koncích dvoušroubovice tak zbydou jednořetězcové přesahy o délce několika nukleotidů. Bylo zjištěno, že tyto přesahy se mohou sbalit samy na sebe a vytvořit smyčku (hairpin), která přiblíží 3′ konec jednoho řetězce k 5′ konci druhého řetězce, a za předpokladu, že na 5′ konci řetězců je fosfát, umožní vznik esterové vazby mezi 5′ koncovým fosfátem a 3′ koncovou hydroxylovou skupinou, a tedy spojení dvou řetězců do jednoho.

3) Vysvětlete, proč je v případě oligonukleotidů C_{24} a G_{24} taková reakce efektivní, ale v případě oligonukleotidů C_5 a G_5 nikoli (nebojte si udělat náčrtek).

Vysvětlení:	
	body: