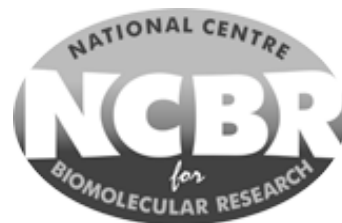




**Masarykova univerzita**  
Přírodovědecká fakulta  
Ústav chemie a NCBR



**1. ročník, 3. série**

2010 / 2011

2. vydání

## Milí Víbušníci!

Chybějící úloha je v tomto 2. vydání doplněna.

Za členy týmu

Stanislav Geidl

## Úvodník k 1. vydání:

### Milí Víbušníci!

Čas se pohnul zase kousek dopředu a přinesl vám další sérii **Vzdělávacího ikurzu pro budoucí chemiky!** Skoro vše důležité pro řešení této série je připravené v této brožurce. Jak je zvykem, najdete tu úlohy, které navazují na úkoly z minulých sérií, a jako doplňkovou úlohu jsme si pro vás nachystali fázové diagramy.

Vše není ideální, protože žijeme v reálném světě. Vibuch má momentálně dvě mouchy – máme menší zpoždění, které se budeme snažit dohnat zkrácením termínů pro řešení ☺. Druhým problémem je, že zatím nemáme jednu hlavní úlohu do série. Budeme se snažit ji co nejdříve doplnit nebo vyměnit s úlohou z poslední série.

Začaly se objevovat dotazy na závěrečné soustředění. Mělo by proběhnout během prázdnin a nemělo by se krýt s žádným jiným soustředěním s chemickou tematikou. S přihlédnutím k letošnímu termínu Běstvin (25. 6. – 9. 7. 2011) jsme se rozhodli stanovit předběžný termín našeho soustředění od 11. 7. do 17. 7. 2011. Zkuste se podívat, jestli se vám tento termín s něčím nekryje a o případném problému nás kontaktujte, abychom mohli v příští brožurce uveřejnit konečný termín.

Řešení této série budeme sbírat od 25. 3. jako vždy do odevzdávací skříně nebo klasicky poštou na následující adresu: Stanislav Geidl, NCBR – budova A4, Kamenice 5, 625 00 Brno. Nejzazší termín pro odevzdání je stanoven na neděli 3. 4. včetně, tedy do půlnoci.

Jako vždy připomeneme několik rad – snažte se udělat co nejvíc. Nemusíte vždy odevzdat kompletní úlohu, získáte alespoň nějaké ty bodíky za každý vyřešený úkol. V případě jakéhokoliv problému nás neváhejte kontaktovat.

Přejeme hodně úspěchů nejenom ve Vibuchu a těšíme se na vaše řešení.

Za členy týmu

Stanislav Geidl

## Zadání 3. série ViBuChu

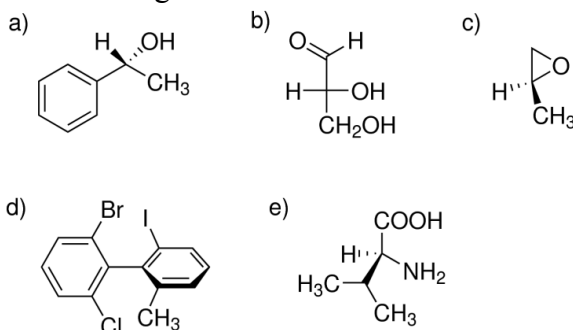
### Úloha A2: Prostorové uspořádání molekul organických sloučenin

**14 bodů**

Autor: Jaromír Literák

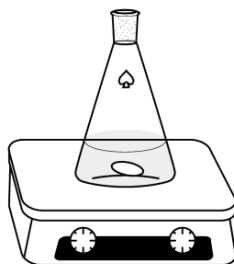
*Velice vhodnou pomůckou pro řešení následujících příkladů mohou být stavebnice modelů molekul, které vám určitě vaše střední škola zapůjčí.*

1. U následujících molekul identifikujte prvek chiralidy a pomocí deskriptorů *R* a *S* popište jejich absolutní konfigurace:

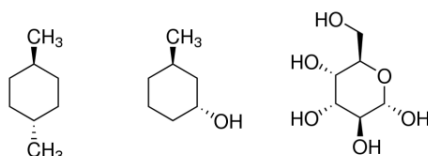


2. V podvědomí všech chemiků existuje spojení mezi konfiguračními isomery na dvojně vazbě a diastereomery. U naprosté většiny nenasyčených sloučenin, které jsou známy, toto platí. Přesto můžeme nalézt sloučeniny, u kterých jsou konfigurační isomery (isomery odvozené vzájemnou výměnou dvou substituentů jednoho atomu uhlíku dvojně vazby) ve vztahu enantiomerů. Uvedte příklad takové sloučeniny. Pokuste se také pojmenovat symetrickou vlastnost, kterou se musí tato látka odlišovat od alkenů, u kterých jsou konfigurační isomery ve vztahu diastereomerů.
3. Příklady absolutní asymetrické syntézy s využitím jiných fyzikálních polí než je fotochemie s cirkulárně polarizovaným světlem jsou nepočtené a zprávy o úspěšných experimentech v této oblasti se obvykle objevují v nejprestižnějších přírodovědných časopisech typu *Nature* nebo *Science*.

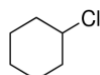
Naprosto běžnou laboratorní operací je míchání reakční směsi, například s využitím elektromagnetické míchačky, která otáčí poteflonovaným magnetickým míchadlem, které leží na dně reakční nádoby. Otáčení se může dít ve směru pohybu hodinových ručiček nebo proti němu. Současně celá aparatura stojí na vodorovné podložce v gravitačním poli Země. Je kombinace krouživého pohybu při míchání a pohyb částic míchané směsi v gravitačním poli pravý chirální systém a můžeme za těchto podmínek teoreticky očekávat absolutní asymetrickou syntézu? Svou odpověď zdůvodněte!



4. Překreslete do židličkové konformace následující molekuly. V tomto úkolu jde o správné doplnění substituentů do axiálních a ekvatoriálních pozic židličkové konformace, nehledáme nejstabilnější konformery látek.



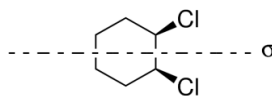
5. Vzorce jsou jen modely, kterými se snažíme přiblížit si skutečné molekuly. Například cyklohexan a jeho deriváty jsou často reprezentovány v učebnicích pravidelným šestiúhelníkem. Pro chlorcyklohexan existuje v učebnicích jen jeden vzorec:



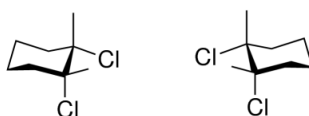
Cyklohexan však ve skutečnosti existuje převážně v židličkové konformaci, ve které může být chlor v axiální nebo ekvatoriální pozici:



Podobně *cis*-1,2-dichlorcyklohexan je reprezentován následujícím vzorcem, navíc je tato sloučenina prezentována jako achirální, mající rovinu symetrie kolmou na rovinu cyklu, která půlí molekulu na dvě stejné části.



Skutečný *cis*-1,2-dichlorcyklohexan obsahuje tyto dvě židličkové formy:



- Uvedené dvojice židličkových konformerů chlorcyklohexanu a *cis*-1,2-dichlorcyklohexanu jsou ve vzájemném vztahu isomerů. O jaký druh isomerů se jedná?
- Za jakých podmínek byste byli schopni oddělit uvedené konformery jako samostatné sloučeniny? Za jakých podmínek je možno molekulu reálného cyklohexanu reprezentovat planárním šestiúhelníkem?

- c. Identifikujte v jedné nebo druhé židličkové formě *cis*-1,2-dichlorcyklohexanu rovinu symetrie  $\sigma$ , která je zachycena na předchozím obrázku.
6. Všechny asymetrické molekuly jsou chirální, opačné tvrzení však neplatí, proto chiralita a asymetrie nejsou synonyma. Pokuste se najít molekulu, která je chirální, ale není asymetrická, to znamená, že má více prvků symetrie než jen identitu. Zkuste také najít makroskopický objekt, který tento požadavek také splňuje (možná bude jednodušší začít s makroskopickým objektem a poté na základě jeho symetrie hledat molekulu o stejné symetrii).

## Úloha B3: Fotosyntéza na vzdálených planetách aneb spektrální hrátky

**14 bodů**

Autoři: Tomáš Šolomek, Tomáš Slanina

*Představa, že život, jak jej známe, v podobě, jaká se vyvinula na Zemi, existuje i na jiných planetách v blízkém, či vzdáleném vesmíru, je v různých sci-fi filmech a seriálech poněkud naivní. Ku příkladu v počátcích vývoje Země nebyl v atmosféře přítomen téměř žádný kyslík a přesto se na ní vyvinuly rostliny, které byly schopny fotosyntézy navzdory tvrdému UV záření dopadajícímu na povrch planety. Ozónová vrstva se vytvořila až v dobách, kdy se na naší planetě nacházel kyslík, produkt rostlinné fotosyntézy. Nedávno se objevily úvahy o možnostech života na Saturnově měsíci, Titanu, jehož atmosféra se té naší vůbec nepodobá. Obsahuje vodík místo kyslíku a je tudíž redukční. Na Titanu jsou také přítomny jednoduché organické molekuly, které jsou pro život, jak jej známe, naprosto nepostradatelné. Podle výsledku sondy Cassini bylo zjištěno, že mezi jednoduchými organickými molekulami jedna, acetylén, zcela chybí. Jedna z interpretací může být, že acetylén byl zkonsumován bakteriemi, které žijí hluboko pod povrchem v oceánech Titanu, kde by mělo být poněkud tepleji než na povrchu tohoto měsíce.*

*V aktuální sérii ViBuChu se pokusíme zapojit fantazii a vytvoříme si jakousi umělou fotosyntézu na neznámé planetě poblíž neznámé hvězdy. Autoři by rádi podotkli, že při sestavování úloh také nadměru zapojili svou fantazii, a tudíž úlohy, ke kterým se za chvíli dostanete, jsou čistým sci-fi výmyslem. Skutečnost je mnohem složitější. Nicméně doufáme, že vás úlohy pobaví a něco málo se i přiučíte. K řešení budete potřebovat dostatek kyslíku, který byl na naší planetě již vytvořen rostlinami<sup>1</sup>, abyste mohli přemýšlet, papír, tužku, kalkulačku i počítač.<sup>2</sup> Ale na to byste již měli být po minulých kolech semináře zvyklí. Tudíž, ať se vám daří a Vulkáncům zdar!*

### Termochemie

Necháme se inspirovat událostmi na Titanu nebo naší Zemi v jejích raných stádiích. Obrátíme „klasické“ fotosyntetické děje, kde se  $\text{CO}_2$  redukuje na vyšší cukry a z vody se oxiduje kyslík na jeho molekulární formu. Budeme předpokládat, že děje na umělé planetě budou oxidovat methan na acetylen a tvořit molekulární vodík. V atmosféře bude tedy přítomen vodík a jednoduché organické látky, které se budou této fotosyntézy účastnit (methan, ethan, ethen, acetylen). Základní látkou potravinového řetězce bude acetylen, jehož redukcí organizmy mohou získávat energii pro život. Vaším prvním úkolem bude jednoduchá termochemie, kde si poskládáme jednotlivé chemické děje, které by mohli probíhat ve fotosyntetických rostlinách.

1. Napište rovnice tvorby methanu, ethanu, ethenu a acetyleny z jejich prvků v jejich čisté formě a vyhledejte k jednotlivým rovnicím příslušné hodnoty Gibbsovy energie (k tomu vám pomůže známá kniha Atkinsova<sup>3</sup> a její tabulková část nebo internet). Nezapomeňte také uvést příslušná skupenství látek.

<sup>1</sup> Kdo nemá dost, ať si pořídí kyslíkový přístroj, ale pozor na euforii ;-)

<sup>2</sup> Your resistance is futile :-P

<sup>3</sup> P.W. Atkins, Physical Chemistry, libovolná edice.

Naše fotosyntetická cesta započne proměnou methanu z atmosféry na molekulu ethenu.

2. Napište příslušnou rovnici proměny methanu na ethen a vyjádřete změnu Gibbsovy energie, která tento děj provází.
3. Na základě energie nutné k této reakci vypočítejte, jakou energii (v eV) a vlnovou délku (v nm) by musel mít foton, aby se tento děj mohl uskutečnit (aby vznikla jedna molekula ethenu).

Dalším krokem v naší fotosyntetické dráze je jednoduchá redukce ethenu na ethan, ke které není zapotřebí žádného světla.

4. Napište příslušnou rovnici i Gibbsovu energii. Proč není pro tenhle děj nutná absorpce fotonu?

Tak jako na Zemi i na naší extrasolární planetě máme dva fotosystémy. Druhý je potřebný k proměně molekuly ethanu na acetylen.

5. Napište příslušnou rovnici a její Gibbsovu energii.
6. Na základě energie nutné k této reakci vypočítejte jakou energii (v eV) a vlnovou délku (v nm) by musel mít foton, aby se tento děj mohl uskutečnit.
7. Jakou barvu byste přiřadili oběma fotonům?

### Fotosyntetické barvičky

Již víte, že k absorpci fotonu je nutné, aby molekula v dané oblasti měla dostatečně velkou pravděpodobnost absorpce, což poznáte z jejího absorpčního spektra. Opět využijeme dříve nabytých znalostí a pokusíme se odhadnout, kolik dvojných vazeb by měly mít chromofory odpovědné za absorpci fotonů potřebných k naší fotosyntéze.

8. Využijte vašich znalostí modelu nekonečně hluboké potenciálové jámy pro polyeny a na základě údajů o geometrii alternujících dvojných vazeb, které lehce spolu s potřebnými vzorci dohledáte v prvním kole semináře, vypočítejte, kolik dvojných vazeb by měly mít chromofory barviv potřebných pro oba kroky ve fotosyntéze, které jsme popsali výše.
9. Souhlasí některý z vypočtených chromoforů s molekulou retinalu, který se nachází v lidském oku?

Fotosyntetická barviva jsou základem jakékoliv fotosyntézy. Slouží jako antény rádia, které zachytávají elektromagnetické záření. Toto záření se ovšem oproti tomu, kterými lidstvo díky anténám komunikuje, zásadně liší svou vlnovou délkou. Je důležité, aby excitovaný stav barviva měl dostatečnou energii k následnému provedení chemických změn. V doprovodném textu jsme blíže diskutovali pojem fluorescence a jak ze spekter odhadnout energii 0-0 přechodu, tedy energii excitovaného stavu. Teď si to vyzkoušíte sami.

10. Vyneste<sup>4</sup> absorpční a fluorescenční spektra organických barviv v příloze Barvicky3.xls, které jsme normalizovali tak, aby maxima absorpce i emise byly rovné jedné, a vyberte dvě nejvhodnější, které by mohly fungovat ve dvou našich fotosystémech popsaných chemickými reakcemi v části termochemie. Energie jejich excitovaného singletového stavu by tedy měla být lehce vyšší nebo nanejvýš rovna (ale ani o chlup menší) energiím nutným pro jednotlivé fotosyntetické kroky.

## Hvězda

Až doposud jsme se bavili o charakteristice extraterestriálního fotosystému. Neméně důležitým parametrem pro život je ovšem i energetický zdroj na libovolné „žijící“ planetě. Hvězda vyzařující spektrum elektromagnetického záření určuje, jak bude celý živý systém vypadat. Budeme uvažovat, že veškerý život na naší extrasolární planetě bude ideálně naladěný na spektrum její nejbližší hvězdy. V případě Země tomu tak je<sup>5</sup>. Například lidské oko je nejcitlivější pro záření o vlnové délce kolem 500 nm, kam spadá emisní maximum Slunce. Pro modelování spektra naší hvězdy využijeme znalosti Planckova a Wienova zákona. Nejdříve se však podívejme jak tomuto modelu vyhovuje naše krásné Slunce.

11. Poměrně zajímavé je podívat se, jak závisí emisní maximum na teplotě hvězdy<sup>6</sup>. V souboru Foto3.xls na listu Wien dopočítejte<sup>7</sup> druhý sloupec dle Wienova zákona a vyneste graf závislosti vlnové délky emisního maxima na teplotě hvězdy v daném rozmezí teplot. Z grafu odečtete teplotu, kterou má Slunce. Tento excelovský sešit budete pak pod svým jménem odevzdávat v rámci řešení!
12. V souboru Foto3.xls na listu Planck1 naleznete sloupec s hodnotami vlnových délek. Do vedlejšího sloupce vypočítejte intenzitu záření absolutně černého tělesa pro jednotlivé vlnové délky. Pro výpočet použijte teplotu Slunce, kterou jste určili v předešlém bodě. Vyneste spektrum v závislosti na vlnové délce a odečtete, při jaké vlnové délce se nachází maximum.
13. Tento proces proces teď zopakujte i na listu Planck2 pro umělou hvězdu, teplota povrchu které je 6035 K.

## Atmosféra

Světlo vyzářené hvězdou musí ještě proniknout atmosférou planety, která je jakýmsi ochranným pláštěm pro život na planetě, protože brání pronikání škodlivého UV záření k povrchu. Například tolika diskutované téma ozónové díry, která, jak se zdá, je dnes již vyřešena.<sup>8</sup>

14. V souboru Foto3 jsou na listu Atmosféra uvedeny data pro absorpční spektra čtyř různých planetárních atmosfér. Přepočítejte hodnoty absorbance na transmitanci a vynesete jejich transmitanční spektra do jednoho grafu. Která atmosféra se jeví jako nejvhodnější pro planetu s fotosyntézou založenou na oxidaci methanu?

<sup>4</sup> Rozsah na ose X si upravte tak, abyste mohli lehce odčítat energii 0–0 přechodu.

<sup>5</sup> I když se to z absorpčního spektra chlorofylu nemusí zdát. Chlorofyl „požírá“ dva druhy fotonů, modré, které mají velkou energii a červené, protože jejich mnoho. Proto dosahuje tak vysoké účinnosti.

<sup>6</sup> Pro zjednodušení uvažujeme model černého tělesa a zanedbáme absorpci atmosféry hvězdy.

<sup>7</sup> Těm, kteří nevědí, jak se zadávají vzorce v Excelu, určitě pomůžou starší kolegové nebo vyučující. V neposlední řadě je tady diskusní forum, kde vám autoři rádi tuto operaci vysvětlí.

<sup>8</sup> V médiích se teď mnohem větší pozornosti těší téma globálního oteplování a oxidu uhličitého.



15. Vypočtete a na listu Spektrální profil graficky vyneste spektrální profil záření dopadajícího na povrch planety, v jejíž blízkosti se nachází naše hvězda dle bodu 13.<sup>9</sup> Uvědomte si, že transmitance vyjadřuje pravděpodobnost, s jakou atmosféra propustí foton s danou vlnovou délkou, který byl vyzářen hvězdou.
16. Na základě takto získaného spektra na povrch dopadajícího záření znovu vyberte dvě fotosyntetická barviva (soubor Barvicky3.xls) jenom na základě jejich absorpčních spekter, přičemž uvažujte, aby fotosyntéza byla co nejúčinnější.

Ve vzdálené budoucnosti lidé navštívili tuto planetu na kosmické lodi.<sup>10</sup> Na planetě pozorovali dva druhy rostlin. Jeden, podobný kapradině, má tělo tvořené sporofytem (obsahuje barvivo absorbující výše energetické fotony a je pravděpodobně vývojově starší) a gametofytem (vývojově mladší nádstavba provozující druhý fotosystém). Druhý, vyšší rostlina se zubatými plochými listy, obsahuje obě barviva.

17. Jakou barvu mají jednotlivé rostliny, resp. jejich části na naší planetě za předpokladu, že obsahují jenom barviva dle bodu 16? Jakou barvu mají exempláře přivezené zpátky na Zem pod bílým světlem?

---

<sup>9</sup> Pro astronomické nadšence: uvažujeme planetu obíhající hvězdu na kruhové dráze, Dopplerovský posun frekvencí v průběhu oběhu proto můžeme zanedbat.

<sup>10</sup> A opět jsme při Star Treku.

**Úloha D2: Protein X****13 bodů**

Autoři: Jan Komárek, Gabriel Demo

*Proteiny jsou v živých organismech syntetizovány na základě genetické informace uložené v sekvenci nukleotidů molekuly DNA. Během procesu transkripce dochází k přepisu genetické informace z jednoho řetězce DNA (tzv. 3'5' vlákna) do sekvence nukleotidů molekuly mRNA (mediátorové), podle které je následně v průběhu translace syntetizován polypeptidový řetězec. Translace probíhá na ribozomech, a to tak, že vždy trojice (triplet) nukleotidů kóduje jednu aminokyselinu (proto také označení kodon). Genetická informace obsažená v DNA (respektive RNA) je převáděna do pořadí aminokyselin v polypeptidovém řetězci na základě genetického kódu (souboru pravidel, který říká, jaký kodon určuje jakou aminokyselinu).*

*Teoreticky může být nukleotidová sekvence čtena šesti různými způsoby (tzv. čtecími rámci). Tři čtecí rámce jsou dány polohou nukleotidu, od kterého začínáme triplety číst (sekvenci můžeme po trojicích číst od prvního, druhého nebo třetího nukleotidu). Protože je molekula DNA tvořena dvěma řetězci, z nichž oba mohou být čteny, dostáváme celkový počet šesti čtecích rámců. Jako otevřený čtecí rámec (ORF, open reading frame) se označuje dostatečně dlouhý úsek DNA vymezený iniciačním kodonem a stop kodonem, který kóduje polypeptidový řetězec, uzavřené čtecí rámce obsahují terminační kodon v těsné blízkosti za iniciačním.*

*Nalezení správného čtecího rámce je důležité u nově sekvenovaných genomů. Nejdelší otevřený čtecí rámec obvykle odpovídá prokaryotickému genu (u eukaryot je situace odlišná z důvodu existence kódujících oblastí - exonů a oblastí nekódujících - intronů). Spolehlivým ukazatelem, že ORF skutečně kóduje protein, je sekvenční podobnost jeho translačního produktu s dříve popsaným proteinem. A s tím nám dokáže pomoci bioinformatika...*

1. Pomocí programu **Translate** (<http://expasy.org/tools/dna.html>) přeložte následující nukleotidovou sekvenci (sekvence A) do sekvence aminokyselin a identifikujte otevřený čtecí rámec (ORF). Určete, o který čtecí rámec se jedná (+1/+2/+3, nezapomeňte také uvést, který řetězec DNA je čten - 5'3' nebo 3'5') a uveďte délku předpokládaného proteinu. Předpokládejte, že vzniká nejdelší možný translační produkt (bude ho označovat jako „protein X“). Sekvenci tohoto produktu si nezapomeňte uložit, ještě ji budete potřebovat...

SEKVENCE A

```
gatgaaaaggttttgcaatggttggtattaataaagttggatggattgaaaaggaaaggcc
agcggcaggtccatgatgatgccattgtacgtccattagctgtgtcaccatgtacatcaga
tattcactactgtttttgaaggtgcacttggaatagacataaatatgatttttaggtcatga
agctgtgggagaaatcggtgaaatcggaatgaagttaaggaattcaaagttggagatag
ggttatagtacctgtacaactcctgattggagatctttagaagttcaggctgggttttca
acaacattcaaagtgtatgcttgctggatggaaattttcaaactttaagatggagtttt
tgcagaatattttcatgtaaattgatgcagatatgaatctagcacttttaccatcagaaat
atctttagaaagtgtgttatgataacagatatgatgactactggttttcatgggtgcaga
attagctgatatatacaaatgggatctagtgtttagttataggaattggagcagtgggatt
aatgggtatagcaggtgctaaattacgtggagctggtaggattattgggttaggaagtag
accaatttgcgttgaaactgctaaattttatggagcaacagatatgtgaaattcaaaaa
cggtgatagttaaacaatcatgaatttaaccaatggaaaagggtgtcagatcgtgtcat
tatggcggcggtggacctgaaacattaggacaagcgatatctatgcttaaacctgggtg
agtagtttcaaagttaattatcatggaagtggagatactttaccagtaccacgtgttga
ttggggatgtggaatggctcataagactataagaggaggtctttgccagggtggacgtct
tagagcagaaatgttaagagatttagtaataataatcgtgtttagtttaagtaaatagtt
tacacatgtataaatggttttgaacatataagaagatgctcttttatttaaggaagcaaa
gccaaaagactttattaaagcagtagttatattataa
```

2. Jak se projeví mutace v sekvenci A, při které došlo k **inserci** jednoho páru bazí (sekvence B) na otevřeném čtecím rámci identifikovaném v předchozí úloze a na délce předpokládaného produktu translace? Použijte opět program **Translate**.

## SEKVENCE B

```
gatgaaaaggttttgc aatggttgggtattaataaagttggatggattgaaaaggaaaggcc
agcggcaggtccat atgatgccatttgtacgtccattagctgtgtcaccatgtacatcag
atattcactactgtttt gaaggtgcacttggaaatagacataatagatttttaggtcatg
aagctgtgggagaaatc gttgaaatcggaatgaagtttaaggaattcaaagttggagata
gggttatagtacctgtg tacaactcctgattggagatctttagaagttcaggctggtttc
aacaacattcaaatgg t atgcttgctggatggaattttcaaacctttaaagatggagttt
ttgcagaatattttc atgtaaatgatgcagatatgaatctagcacttttaccatcagaaa
tatcttttagaaagtgc tttatgataacagatatgatgactactggtttcatggtgag
aattagctgatatacaa atgggatctagtgtttagttataggaattggagcagtgggat
taatgggtatagcaggt gctaaattacgtggagctggtaggattattgggttaggaagta
gaccaatttgcgttga aactgctaaattttatggagcaacagatatgttaaaattcaaaa
acggtgatatagttaa caaatcatgaatttaaccaatggaaaagggtgcgatcgtgtca
ttatggccggcggtgg acctgaaacattaggacaagcgatatctatgcttaaacctgggtg
gagtagtttcaaatgt taattatcatggaagtgagatactttaccagtagcagctgttg
attggggatgtggaat ggctcataagactataagaggaggtctttgcccagggtggacgtc
ttagagcagaaatgtt aaagagatttagtaataataaatcgtgttgatttaagtaattag
ttacacatgtatataat ggttttgaacatatagaagatgctcttttattaatgaaggaca
agccaaaagactttat taagcagtagttatattataa
```

3. Pokuste se o identifikaci „proteinu X“, jehož sekvenci jste získali v příkladu 1. Použijte aplikaci **BLAST** (<http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>), která je umístěna na webových stránkách Národního centra pro biotechnologické informace (NCBI). BLAST se používá pro vyhledávání proteinů (nebo DNA sekvencí) v proteinové (nebo nukleotidové) databázi na základě sekvenční podobnosti s námi zadanou sekvencí. Dá se tak například použít pro hledání sekvenčních homologů nebo také pro identifikaci proteinu (to je ostatně cílem této úlohy). Použijte „protein blast“ ve výchozím nastavení (jako databázi, ve které se má vyhledávat, ponechejte „non-redundant protein sequences“).

Uveďte, o jaký protein se jedná a z kterého organismu pochází. Pokud se jedná o enzym, uveďte také, jakou reakci katalyzuje.

4. Program **ProtParam** (<http://www.expasy.org/tools/protparam.html>) slouží pro výpočet základních fyzikálně-chemických parametrů proteinu a pro predikci (předpovězení) některých dalších parametrů na základě aminokyselinové sekvence. S použitím tohoto programu určete molekulovou hmotnost „proteinu X“ v jednotkách kDa (kilodalton), procentuální zastoupení aminokyseliny tyrosinu a predikované hodnoty pI (isoelektrický bod, odpovídá pH, při kterém má bílkovina celkový nulový náboj) a extinkčního koeficientu pro vlnovou délku 280 nm (souvisí s tím, jak silně daná látka absorbuje světelné záření) za předpokladu, že žádné cysteinové zbytky netvoří mezi sebou navzájem disulfidické vazby.
5. Provedte predikci sekundární struktury „proteinu X“ na základě aminokyselinové sekvence. Použijte program **PSIPRED** (<http://bioinf.cs.ucl.ac.uk/psipred>), opět použijte výchozí nastavení. Určete počet  $\alpha$ -helixů a  $\beta$ -řetězců, které byly programem předpovězeny. Predikce může trvat několik minut. Doba závisí na vytíženosti serveru a složitosti testovaného proteinu.
6. Vytvořte graf záznamu z CD spektroskopie (závislost elipticity na vlnové délce), který bude obsahovat křivky charakteristické pro jednotlivé typy sekundární struktury ( $\alpha$ -helix,  $\beta$ -řetězce, neuspořádaná struktura). Experimentální hodnoty pro tvorbu grafu (použijte např. MS Excel) najdete v níže uvedené tabulce. Do grafu nezapomeňte uvést jednotky!

7. V programu **K2D2** (<http://www.ogic.ca/projects/k2d2/>) proveďte stanovení procentuálního zastoupení jednotlivých sekundárních struktur „proteinu X“ na základě získaných experimentálních hodnot. Data získaná metodou CD spektroskopie jsou uvedena v tabulce. Použijte rozsah vlnových délek 200-240 nm. V řešení uveďte předpovězené procentuální zastoupení  $\alpha$ -helixu a  $\beta$ -řetězce ve struktuře „proteinu X“ a graf srovnání vámi zadaného CD spektra s CD spektrem predikovaným programem (výstup programu). Jsou výsledky bioinformatické predikce (příklad 5) v souladu se stanovením zastoupení sekundárních struktur pomocí CD spektroskopie, nebo se kvantitativně výrazně liší?

**Tabulka: Experimentální data z CD spektroskopie získaná pro jednotlivé typy sekundární struktury a data naměřená pro protein X.**

$\lambda$ (nm)	neuspořádaná struktura	$\beta$ -list	$\alpha$ -helix	protein X
	$\theta$ (deg.cm <sup>2</sup> .dmol <sup>-1</sup> )	$\theta$ (deg.cm <sup>2</sup> .dmol <sup>-1</sup> )	$\theta$ (deg.cm <sup>2</sup> .dmol <sup>-1</sup> )	$\theta$ (deg.cm <sup>2</sup> .dmol <sup>-1</sup> )
240	-1,0299	-1,03944	-7,24266	-0,62
239	-0,96133	-1,87656	-9,67571	-0,72
238	-0,99952	-2,96084	-12,4247	-0,83
237	-0,937	-4,09214	-15,8368	-0,98
236	-1,03083	-5,78124	-20,134	-1,12
235	-0,68699	-7,32182	-25,0342	-1,25
234	-0,37893	-9,07206	-30,7082	-1,41
233	-0,27393	-11,432	-36,9687	-1,56
232	0,282971	-13,8774	-43,6898	-1,71
231	0,880703	-16,4623	-50,8787	-1,83
230	1,5353	-19,1473	-58,2336	-1,92
229	2,33892	-22,2115	-65,2977	-2,05
228	3,28349	-25,1654	-71,9465	-2,13
227	4,19728	-28,3632	-77,8215	-2,18
226	5,23233	-31,7626	-82,9246	-2,29
225	6,51361	-34,8346	-86,5076	-2,32
224	7,53171	-37,8641	-89,6694	-2,35
223	8,58762	-40,7565	-91,2193	-2,35
222	9,53568	-43,4361	-92,0257	-2,36
221	10,2664	-46,175	-92,3138	-2,35
220	10,9493	-48,2721	-91,6046	-2,34
219	11,4816	-50,1123	-90,3903	-2,33
218	11,5945	-51,2234	-88,9984	-2,29
217	10,9382	-51,9866	-87,6479	-2,22
216	10,315	-51,8342	-86,0981	-2,2
215	9,07736	-50,2431	-85,0647	-2,17
214	7,28026	-48,6479	-84,5516	-2,2
213	4,72527	-45,7589	-84,8879	-2,15
212	1,4855	-41,6787	-85,7685	-2,08
211	-2,98659	-37,2831	-87,9844	-1,98
210	-8,02379	-32,1329	-91,1575	-1,76
209	-14,6983	-26,465	-94,1018	-1,42
208	-22,0636	-20,2628	-96,6216	-0,95
207	-31,1543	-13,392	-94,9819	-0,38
206	-41,0986	-6,00795	-89,5571	0,33
205	-51,8045	1,38385	-80,5183	0,96
204	-63,977	9,37182	-68,6685	1,7
203	-75,8842	16,6479	-55,0229	2,5
202	-87,4648	23,9999	-38,7883	3,33
201	-99,7279	31,217	-20,2811	4,03
200	-110,554	35,669	2,98386	4,49

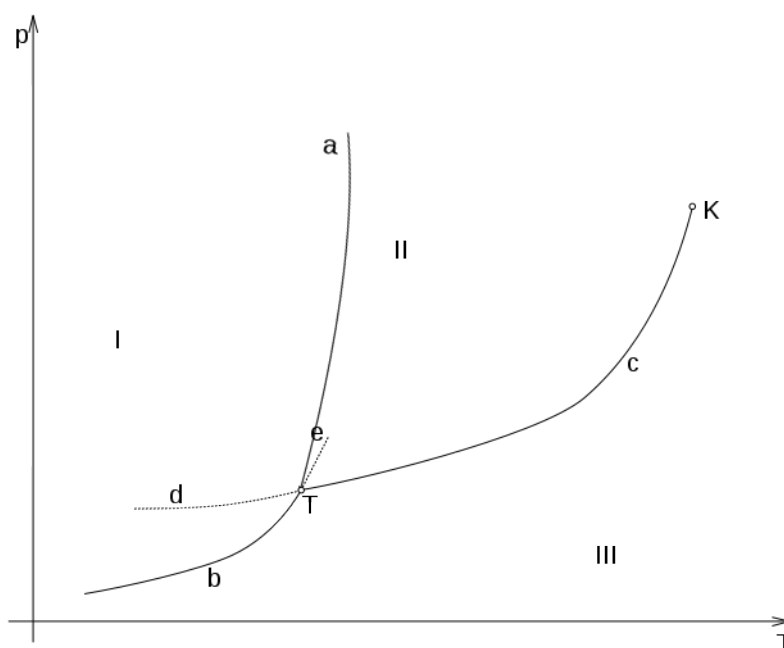
**Úloha Y: Fázové diagramy****10 bodů**

Autoři: Petr Stadlbauer, Miroslav Brumovský

*V této úloze se podíváme na zoubek fázím, jejich přechodům, fázovým diagramům a praktickým důsledkům vlastností některých látek.*

Než přistoupíme k vysvětlení toho, co je to fázový diagram a k čemu nám může být užitečný, tak si nejdříve povíme, co je to fáze a fázový přechod. Fáze (v pohledu termodynamiky) je forma látky, která má uniformní vlastnosti. Nejběžnějším příkladem fáze jsou skupenství, tedy např. pevné, kapalné a plynné, a různé alotropické modifikace pevných látek (např. grafit a diamant u uhlíku). Fázový přechod je potom spontánní přeměna jedné fáze v druhou, která se odehrává za charakteristických vnějších podmínek (teploty a tlaku) a je provázena snížením Gibbsovy volné energie. Jako příklad můžeme uvést notoricky známý var vody při 100 °C (za normálního tlaku).

A nyní už k fázovému diagramu! Fázový diagram můžeme chápat jako jakousi mapu, která uvádí rozmezí stavových veličin soustavy (nejčastěji tlaků a teplot), při kterých jsou dané fáze látky nejstabilnější, tedy kdy mají nejnižší Gibbsovu energii. Takový fázový diagram může vypadat třeba jako na obrázku 1.

**Obr. 1** Fázový diagram  $p - T$ 

Fázový diagram na obr. 1 zachycuje závislost tlaku ( $p$ ) na teplotě ( $T$ ) pro nějakou obecnou látku  $x$ .

Křivka  $a$  představuje rozhraní mezi pevnou látkou (fáze I) a kapalinou (fáze II), a proto se nazývá křivka tání. Pokud vnější podmínky odpovídají bodu na křivce, pevná fáze látky

bude v rovnováze s kapalnou. Pokud se podmínky z křivky vychýlí, dojde buď k tání pevné fáze, nebo k tuhnutí kapalné.

Křivka b je rozhraním mezi pevnou (fáze I) a plynnou fází (fáze III), a proto se nazývá sublimační křivka. Tato křivka, analogicky ke křivce tání, zobrazuje podmínky, při kterých je pevná fáze v rovnováze s nasycenou párou. Při vychýlení podmínek dojde buď k sublimaci pevné fáze, nebo k desublimaci plynné.

Křivka c je rozhraním mezi kapalinou (fáze II) a plynnou fází (fáze III) a nazývá se křivka vypařování (křivka syté páry). Body na křivce uvádí podmínky, při kterých jsou obě fáze v rovnováze, jedná se opět o analogii k ostatním křivkám. Při vychýlení podmínek může docházet buď k vypařování kapaliny nebo ke kondenzaci par. Tato křivka je zakončena tzv. kritickým bodem (K, někdy  $T_c$ ). V kritickém bodě dojde ke ztrátě rozdílu mezi plynnou a kapalnou fází a vzniká tzv. superkritická (nadkritická) kapalina, která má hustotu blízkou kapalinám a viskozitu podobnou plynům, což ji činí zajímavou z hlediska využití v různých chemických technologiích.

Křivky a, b a c se protínají ve společném, tzv. trojném bodě (T), označovaném také jako  $T_3$ . Trojný bod určuje stav, kdy spolu koexistují v rovnováze tři různé fáze. Trojný bod je pro čistou látku typický a nemůžeme jej nijak ovlivnit. Díky této vlastnosti byl trojný bod vody použit k definici termodynamické teploty.

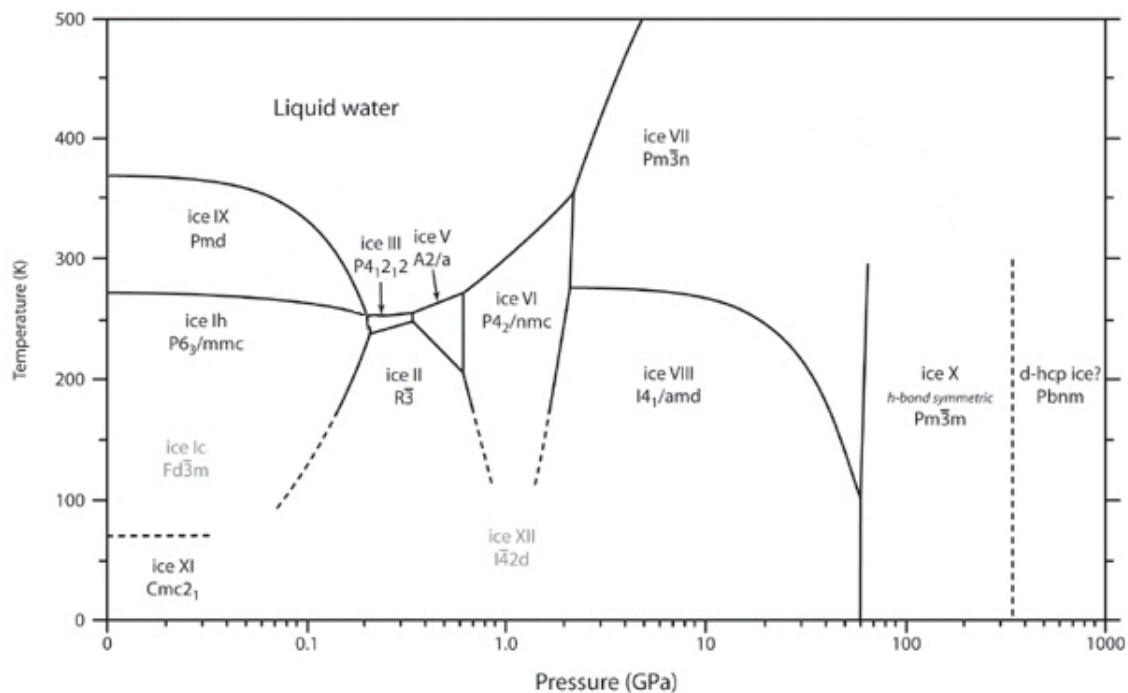
Při posuzování fázových diagramů si ještě musíme dát pozor na to, zda k fázovým přechodům při změně podmínek opravdu dochází. Fázový diagram nám totiž říká, jaké fáze systému jsou za daných podmínek nejstabilnější, ale neříká nám, jak rychle a zda vůbec k přechodu mezi fázemi dochází (nevypovídá nic o kinetice děje). O takových fázích látky, které nejsou termodynamicky nejvýhodnější, ale jejich přechodu brání kinetická bariéra mluvíme jako o metastabilních. Příkladem může být podchlazená kapalina, která po vhození malého krystalku pevné fáze začíná okamžitě tuhnout. Toto tuhnutí je provázáno vzrůstem teploty podchlazené kapaliny až na teplotu, která odpovídá bodu tání při okamžitých podmínkách (křivka d). Podobně existuje i přehřátá pevná fáze (křivka e).

Fázové diagramy skutečných látek jsou většinou složitější než diagram látky x, protože mají více fází v pevném stavu.

K řešení následujících úkolů budete někdy potřebovat fázový diagram nějaké látky. Pokud nebude uveden v zadání, vyhledejte jej prosím na internetu nebo v literatuře. Vybrané fázové diagramy jsou snadno dostupné.

1. Jaké skupenství mají metastabilní formy látek nejčastěji?
2. Z následujících látek (správněji fází) vyberte ty, které jsou za standardních podmínek v metastabilním stavu: grafit, voda, červený fosfor, bílý fosfor, diamant, plastická síra.
3. Jaký musí být tlak pro trojný bod, pokud chceme, aby daná látka sublimovala za atmosférického tlaku?
4. Proč se při průmyslové extrakci superkritickou kapalinou volí raději oxid uhličitý než voda?
5. Uveďte, jak musíme změnit podmínky, abychom z grafitu získali diamant. Využívá se tento děj v průmyslu? Pokud ano, tak k čemu?

Ve fázovém diagramu na obrázku 2 vidíme kapalnou vodu a několik modifikací ledu. V místě styku kapalné vody a tří modifikací ledu se nachází bod, který vypadá na první pohled jako čtverný.



**Obr. 2** Fázový diagram vody (bez plynné fáze)

6. Jaká je teplota a tlak čtverného bodu vody? Nenechte se zmást netradičními polohami os.
7. Co je to Gibbsův zákon fází? Pokuste se vysvětlit existenci výše uvedeného čtverného bodu. Je možná existence skutečného čtverného bodu (neomezujte se pouze na fázový diagram vody)? Pokud ano, vysvětlete a uveďte skutečný nebo hypotetický příklad a načrtněte do diagramu.
8. Který typ ledu se vyskytuje běžně v přírodě? Jak se mění jeho teplota tání s rostoucím tlakem? Uveďte alespoň jednu další látku mající toto neobvyklé chování.

A na závěr literární okénko. Jistě jste si všimli nesrovnalosti ve výše uvedeném diagramu, která se týká existence ledu za normálního tlaku při teplotách vyšších 0 °C.

9. Uveďte název díla a jeho autora, ve kterém se tento motiv objevuje.
10. Uveďte podmínky, za kterých modifikace ledu z výše zmiňovaného díla (tzn. modifikace ledu mající stejné označení) reálně existuje.