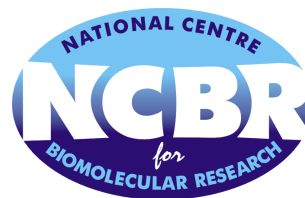




**Masarykova univerzita**  
Přírodovědecká fakulta  
Ústav chemie a NCBR



**Řešení úkolů 1. série**

**3. ročník (2012/2013)**

## A1 – Supramolekulární skopičiny

Autoři: Tomáš Fiala (e-mail: tom.fiala90@gmail.com)  
Lukáš Mikulů (e-mail: lukas.mikulu@seznam.cz)

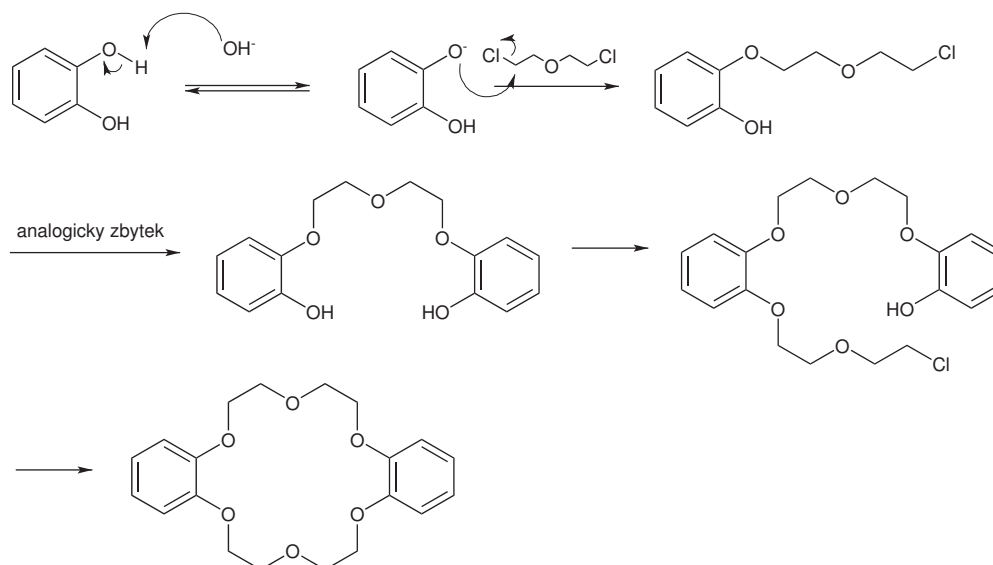
12 bodů

1. Vyplněná tabulka vypadá následovně:

Sloučenina	Teplota tání / °C	Interakce
benzen	6	$\pi$ - $\pi$ stacking
diethylether	-116	dipól-dipól
ethylenglykol	-13	vodíkový můstek
mravenčan sodný	253	ion-ion
pentan	-130	Londonova disperzní

S tímto úkolem většinou problémy nebyly, jen několik z vás přiřadilo vodíkový můstek diethyletheru. Tady je nutné si uvědomit, že na rozdíl od ethylenglykolu, který má OH skupiny, diethylether postrádá vodíky vázané na elektronegativní heteroatom a nemůže tedy vodíkové můstky tvořit.

2. Mechanismem je míněn soubor dílčích reakcí vedoucích k produktu, nejlépe s naznačeným pohybem elektronů:



3. Koncentrace komplexu  $[\text{Na}(\text{crown})^+]$  musí být shodná s koncentrací uvolněných draselných kationtů. Zároveň je koncentrace uvolněných draselných iontů v poměru 99:1 vzhledem ke zbylému komplexu  $[\text{K}(\text{crown})^+]$ . Pokud si tedy označíme analytickou koncentraci komplexu  $[\text{K}(\text{crown})]\text{Cl}$  jako  $c$ , platí následující vztahy:

$$[\text{Na}(\text{crown})^+] = [\text{K}^+] = 0,99 \times c$$

$$[\text{K}(\text{crown})^+] = 0,01 \times c$$

$$K_{\text{K,Na}} = \frac{[\text{Na}(\text{crown})^+] \times [\text{K}^+]}{[\text{K}(\text{crown})^+] \times [\text{Na}^+]} = \frac{(0,99 \times c)^2}{0,01 \times c \times [\text{Na}^+]} = \frac{98,1 \times c}{[\text{Na}^+]} = \frac{98,1 \times n_{[\text{K}(\text{crown})]\text{Cl}}}{n_{\text{Na}^+}}$$

$$n_{\text{Na}^+} = \frac{98,1 \times n_{[\text{K}(\text{crown})]\text{Cl}}}{K_{\text{K,Na}}} = \frac{98,1 \times \frac{1,0 \text{ g}}{447,05 \text{ g mol}^{-1}}}{0,16} = 1,37 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \left( n_{\text{Na}^+} + n_{[\text{Na}(\text{crown})^+]} \right) \times M_{\text{NaCl}} = \left( 1,37 \text{ mol} \times \frac{0,99 \times 1,0 \text{ g}}{447,05 \text{ g mol}^{-1}} \right) \times 58,443 \text{ g mol}^{-1}$$

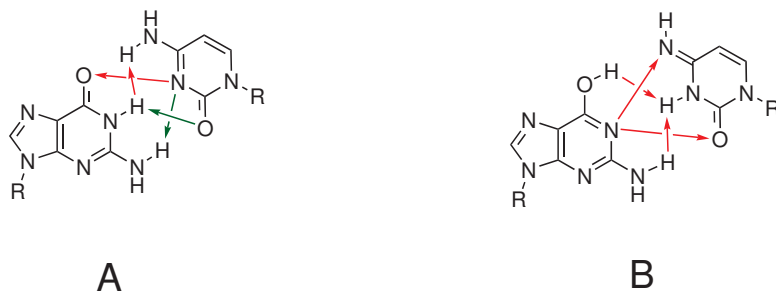
$$m_{\text{NaCl}} = 80,18 \text{ g} \doteq \mathbf{80 \text{ g}}$$

Při výpočtu hmotnosti NaCl bylo pochopitelně možné zanedbat látkové množství  $\text{Na}^+$  vázané v crown etheru, neboť volné sodné ionty jsou ve značném přebytku a výsledek by měl být dle zadání uveden pouze na 2 platné číslice. Spočítáno tak nebo onak, potřebná hmotnost chloridu sodného je 80 g.

#### 4. Tautomerie.

5. Toto byla nejproblematičtější otázka celé první série Supramolekulárních skopičin. Mnoho z vás hledalo důvody stability formy A v síle vodíkových můstků a stabilitách tautomerních forem. Nicméně to jsou všechno důvody, které se týkají izolovaných částí dané struktury. Je nutné vzít v potaz, že přestože například za běžných podmínek je laktamová forma ve vodném prostředí stabilnější, než laktimová, přítomné supramolekulární interakce mohou laktim zvýhodnit. Obzvláště když čistě podle tabelovaných energií pro přítomné typy vodíkových můstků by byla stabilnější forma B.

Skutečný důvod toho, že je forma A stabilnější, jsou dodatečné přitažlivé dipól-dipólové interakce na místě, kde jsou ve formě B odpudivé. Nejlépe je to patrné na následujícím obrázku:



Zelené interakce jsou přitažlivé, červené odpudivé.

6. Tento příklad bylo možné vyřešit poměrně jednoduše s použitím stavové rovnice ideálního plynu:

$$n_{\text{AcOH}} = \frac{\rho \times V_{(l)}}{M_{\text{AcOH}}} = \frac{1,05 \text{ g ml}^{-1} \times 666 \text{ ml}}{60,05 \text{ g mol}^{-1}} = 11,645 \text{ mol}$$

$$V_{(g)} = \frac{n_{\text{AcOH}} \times R \times T}{p} = \frac{11,645 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 393,15 \text{ K}}{100\,000 \text{ Pa}} = 0,381 \text{ m}^3 = \mathbf{381 \text{ l}}$$

7. Vzhledem k tomu, že oproti příkladu 6 zde dojde pouze ke snížení látkového množství na polovinu, bude i výsledný objem poloviční, tedy **190 l**.
8. Zadaný skutečný objem uvolněného plynu můžeme přepočítat na látkové množství částic, které v plynné fázi jsou:

$$n = \frac{p \times V}{R \times T} = \frac{100\,000 \text{ Pa} \times 0,3474 \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 393,15 \text{ K}} = 10,628 \text{ mol}$$

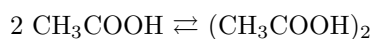
V tuto chvíli je dobré si uvědomit, že rozdíl mezi látkovým množstvím kyseliny octové z příkladu 6 a výše vypočítaným látkovým množstvím částic v plynu nám dá látkové množství dimeru:

$$n_{\text{dimer}} = n_{\text{AcOH}} - n = 11,645 \text{ mol} - 10,628 \text{ mol} = 1,017 \text{ mol}$$

Tímpádem látkové množství monomeru lze vypočítat jako rozdíl počtu částic v plynu a množství dimeru:

$$n_{\text{monomer}} = n - n_{\text{dimer}} = 10,628 \text{ mol} - 1,017 \text{ mol} = 9,611 \text{ mol}$$

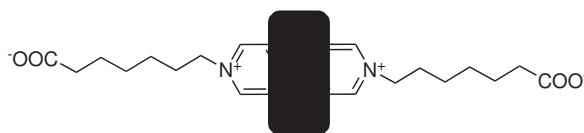
Nyní již stačí dosadit do vztahu pro rovnovážnou konstantu dimerizace:



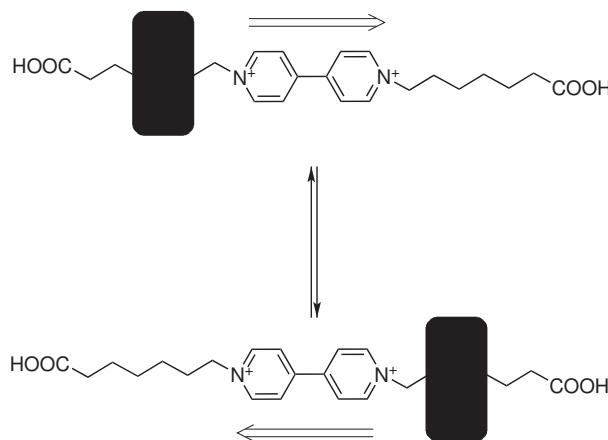
$$K = \frac{c_{\text{dimer}}}{(c_{\text{monomer}})^2} = \frac{\frac{n_{\text{dimer}}}{V}}{\left(\frac{n_{\text{monomer}}}{V}\right)^2} = \frac{n_{\text{dimer}} \times V}{(n_{\text{monomer}})^2} = \frac{1,017 \text{ mol} \times 347,41 \text{ l}}{(9,611 \text{ mol})^2} = \mathbf{3,82 \text{ l mol}^{-1}}$$

Ještě malá poznámka k jednotkám. Rovnovážné konstanty jsou bezrozměrné, když se do nich dosadí aktivita, resp. fugacita daných složek. Počítáme-li koncentrační rovnovážnou konstantu (tedy s dosazením koncentrací), jednotky nám nemůžou jen tak zmizet. Správný je tedy výsledek  $3,82 \text{ l mol}^{-1}$ . Vzhledem k tomu, že otázka jednotek u rovnovážných konstant, součinnů rozpustnosti, atp. je velice komplikovaná a chybují v ní často i učitelé, uznávali jsme i výsledky postrádající jednotky.

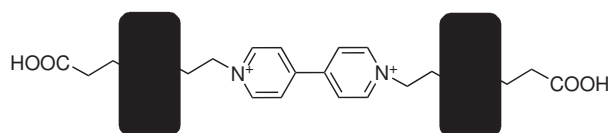
9. Schopnost komplexů tyčinek s CB7 absorbovat UV záření roste v následujícím pořadí:



Zde CB7 blokuje bipyridiniový střed tyčinky, a proto tento komplex absorbuje UV záření nejhůře.



V tomto komplexu CB7 pravidelně cestuje přes střed tyčinky a částečně ji stíní, nikoliv však celou dobu, proto je absorpční schopnost větší.



Zde není střed tyčinky stíněný vůbec, proto je absorpční schopnost komplexu nejvyšší.

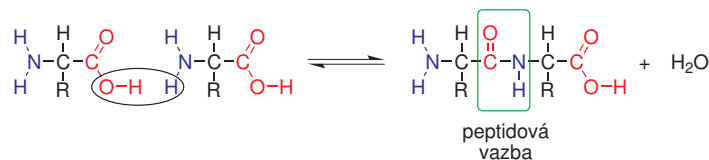
## B1 – Predikce struktury a vlastností proteinů za pomoci bioinformatických nástrojů

Autor: Jan Oppelt (e-mail: jan.oppelt@gmail.com)

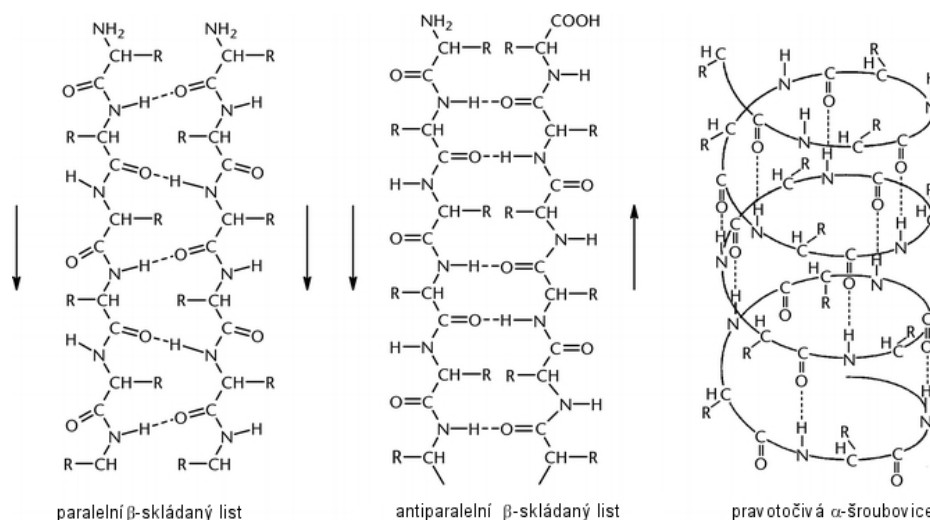
13 bodů

1. Řešení úkolu (5 b.):

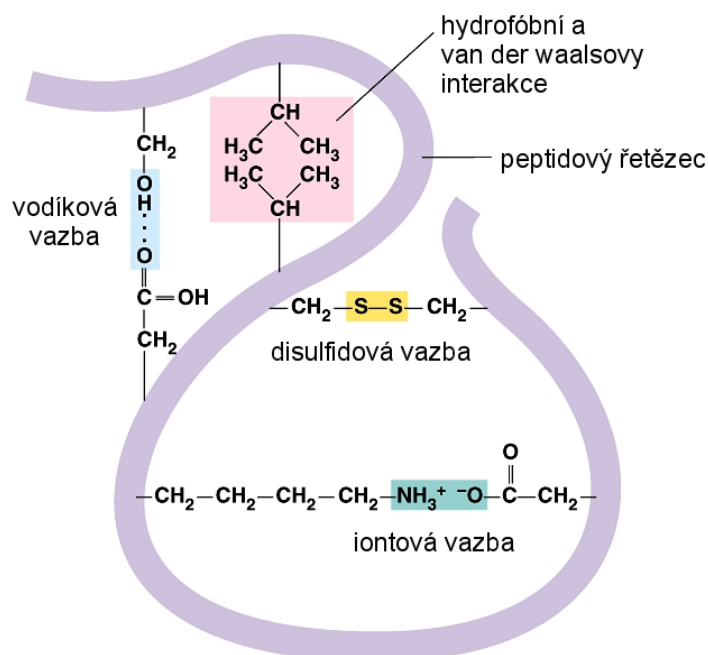
(a) Peptidové vazby (~kovalentní). Reakce – kondenzace (případně zpětná reakce – hydrolýza).



(b) Hlavně vodíkové vazby (lze uznat slabé interakce – van der Waalsovy, iontové).



(c) Disulfidové vazby, hydrofóbní interakce, vodíkové vazby, iontové vazby, van der Waalsovy interakce.

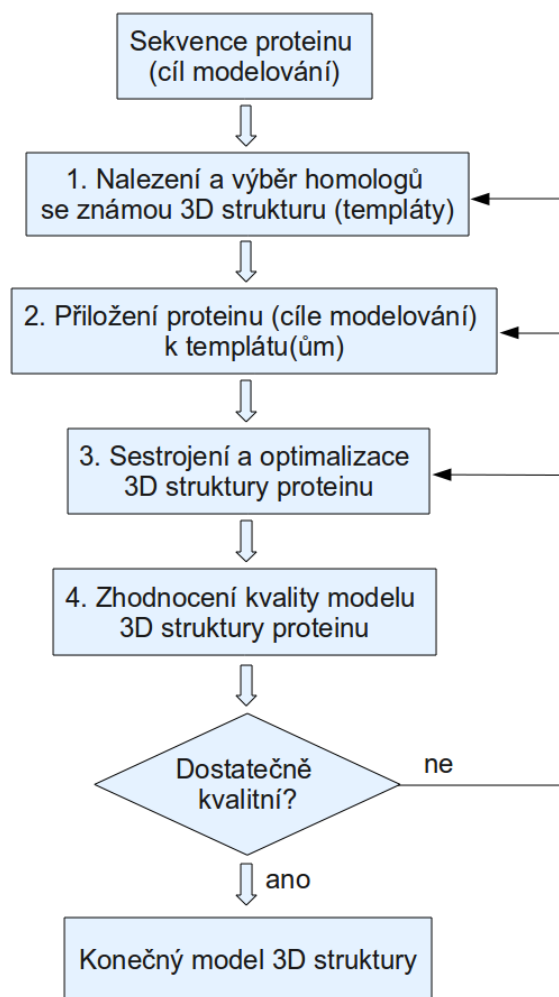


(d) Stejně jako u terciární struktury.

## 2. Řešení úkolu (5 b.):

- (a) UniProtKB/TrEMBL obsahuje 26079526 sekvencí (8448404066 aminokyselin). Zdrojem těchto údajů je [www.ebi.ac.uk/uniprot/TrEMBLstats/](http://www.ebi.ac.uk/uniprot/TrEMBLstats/). Vydání 2012.09 z 03. října 2012. Údaj získán 28.10.2012.
- (b) PDB obsahuje 79264 struktur proteinů (pak 2439 struktur nukleových kyselin, 3855 protein/NA komplexů a 24 „zbytku“). Zdroj – [www.rcsb.org/pdb/statistics/holdings.do](http://www.rcsb.org/pdb/statistics/holdings.do). Údaj získán 28.10.2012.
- (c) Z toho 70308 bylo získání rentgenovou krystalografií, 8448 NMR, 320 elektronovým mikroskopem, 45 hybridními technologiemi a 143 něčím jiným. V procentech – 88,7 % pro rentgenovou krystalografii, 10,7 % pro NMR, 0,4 % pro elektronovou mikroskopii, 0,1 % pro hybridní metody a 0,2 % zbytek.

## 3. Řešení úkolu (4 b.):

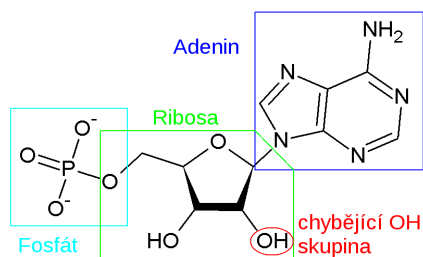


## C1 – Struktura nukleových kyselin

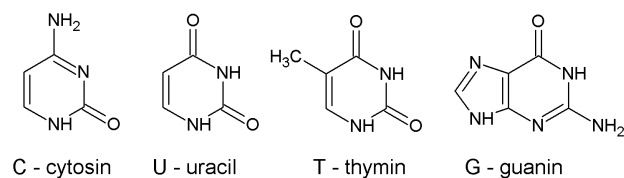
Autor: Petr Stadlbauer (e-mail: silchemix@centrum.cz)

9 bodů

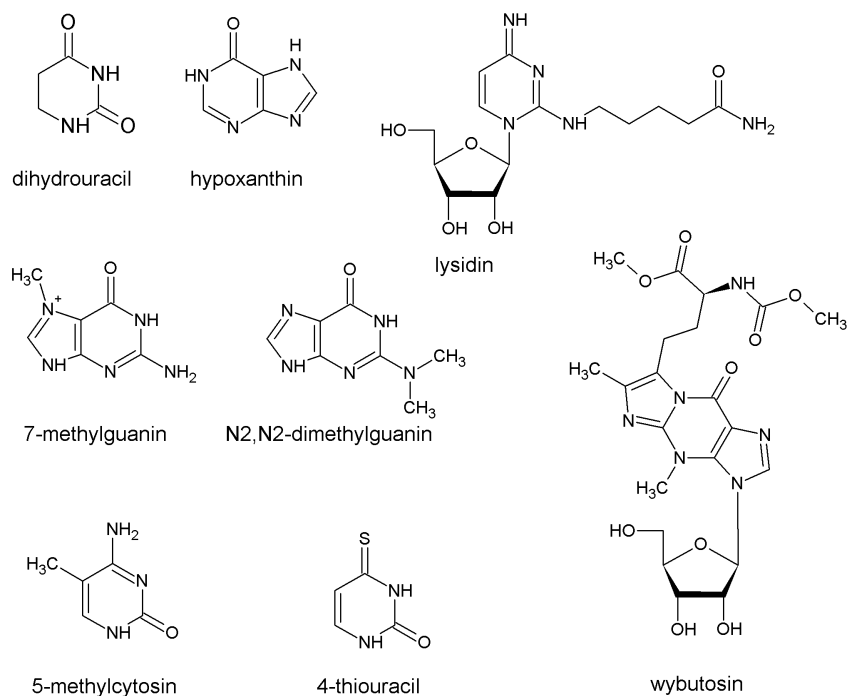
1. Řešení (1 b.):



2. Řešení (1 b.):

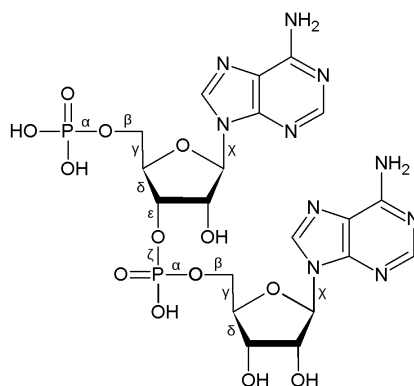


3. Řešení (1 b.):

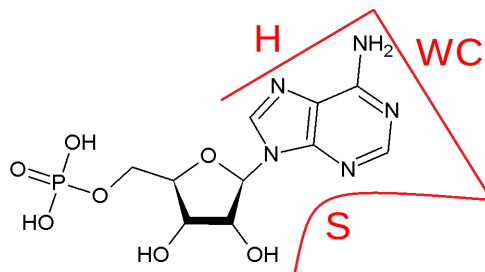


Minorotních bází je spousta, na obrázku jsou uvedeny jen některé. To, že jste tam svoji nenašli, ještě neznamená, že je špatně. Častá chyba bylo uvedení pseudouridinu. Ačkoli se jedná o minoritní nukleosid, jeho báze minoritní není, jedná se o uracil, pouze jinak navázaný. Stejně tak jste často uváděli inosin současně s hypoxanthinem, což jsem ale uznával pouze jako jednu bázi, protože hypoxanthin je právě bázi v inosinu.

4. Řešení (1,85 b.):



5. Řešení (1,5 b.):

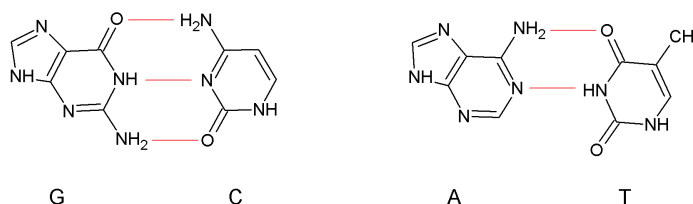


WC – Watson-Crickova hrana, H – Hoogsteenova hrana, S – sacharidová hrana

6. Řešení (2,65 b.):

	A-DNA	B-DNA	Z-DNA
<b>Smysl otáčení</b>	pravotočivá	pravotočivá	levotočivá
<b>Průměr dvoušroubovice</b>	2,3 nm	2,0 nm	1,8 nm
<b>Inklinace páru bází vůči ose</b>	19°	-1,2°	-9°
<b>Počet páru bází na otočku</b>	11	10,5	12
<b>Stoupání na jednu otočku</b>	2,82 nm	33,2 nm	45,6 nm
$\chi$	<i>anti</i>	<i>anti</i>	<i>syn, anti</i>

Tyto parametry se objevovaly nejčastěji, samozřejmě ohodnoceny byly i jiné parametry. Hodnoty v tabulce jsou orientační, uznávány byly i podobné.



Ve všech třech typech dvoušroubovice se báze párují přes Watson-Crickovu hranu.

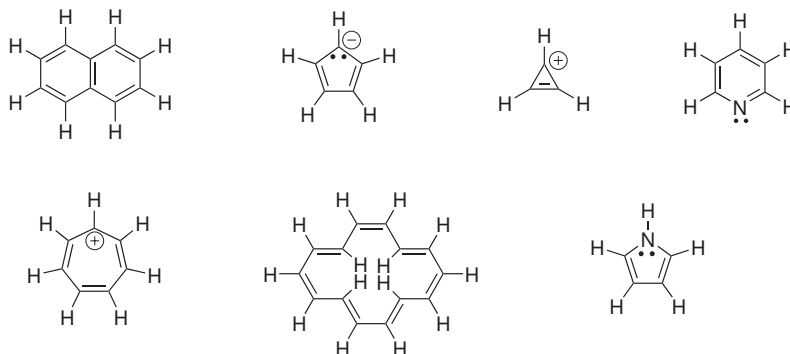


## W – Aromatické sloučeniny (první doplňková úloha)

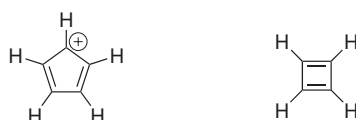
Autor: Jaromír Literák (e-mail: literak@chemi.muni.cz)

10 bodů

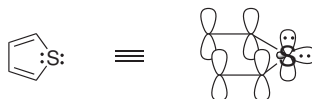
- Samotný benzen jakožto těkavá lipofilní látka má narkotické účinky, mnohem závažnější však je, že dlouhodobější expozice benzenem vede u člověka k poruchám krvetvorby až ke vzniku leukemie. Podobně další polycyklické aromatické uhlovodíky jsou často rakovinotvorné nebo alespoň vznik rakoviny urychlují. Aromatické uhlovodíky vykazují často také mutagenní a teratogenní vlastnosti. Příčinou těchto nepříjemných vlastností nejsou samotné aromatické uhlovodíky, ale jejich metabolity, které v těle sekundárně vznikají (**0,5 b.**).
- Karel Čapek: Povětroň (**0,5 b.**).
- Pokud cyklický konjugovaný  $\pi$ -systém s Möbiovou topologií obsahuje  $4n$  elektronů ( $n$  je celé kladné číslo), je aromatický. Naopak stejný konjugovaný  $\pi$ -systém s  $4n + 2$  elektrony je antiaromatický (**1 b.**).
- Následující částice jsou aromatické (**3,5 b.**):



Následující částice jsou antiaromatické (**1 b.**):



- Thiofen je aromatickou sloučeninou. Atom síry nese dva volné elektronové páry, jeden se zapojuje do aromatického konjugovaného  $\pi$ -systému, druhý elektronový pár leží v orbitalu ležícím v rovině cyklu a nezapojuje se do konjugace (**0,5 b.**).



- Při redukci cyklooktatetraenu jsou přicházející elektrony zachyceny v molekulovém orbitalu, který odpovídá  $\pi$ -vazbám. Pokud dojde ke dvouelektronové redukci, cyklický  $\pi$ -systém může být aromatickým a bude mít tendenci planarizovat molekulu (**1 b.**).
- Delokalizační energie vztahovaná na jeden cyklus je u polycyklických aromatických uhlovodíků nižší než v případě benzenu, proto tyto sloučeniny vykazují větší ochotu k adičním reakcím a eliminační reakce vedoucí k obnovení plného aromatického stavu celé molekuly je méně snadná. Všimněte si také, že již v samotném vzorci naftalenu „nevidíme“ dvě plnohodnotná aromatická jádra a posléze v aduktu  $\text{Br}_2$  a naftalenu zůstává jedno aromatické jádro zachováno (**1 b.**).

8. 1-Naftol obsahuje dva aromatické cykly. Hydroxylová skupina zvyšuje elektronovou hustotu aromatického systému a zvyšuje tak jeho reaktivitu s elektrofilu. Větší vliv bude mít hydroxylová skupina na elektronovou hustotu jádra, ke kterému je poutána, proto nitrační reakce proběhne na tomto jádře. Pokud zvážíme efekt donorní -OH skupiny na jednotlivé  $\sigma$ -komplexy, které mohou být meziprodukty, zjistíme, že elektrofil bude přednostně vstupovat do pozic 2 a 4. V  $\sigma$ -komplexu vzniklém příchodem elektrofilu do pozice 3 nedojde nikdy k přímé konjugaci kladného náboje a volného elektronového páru -OH skupiny (**1 b.**).

