



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 1. série

4. ročník (2013/2014)

A1 – Motorové proteiny

Autoři: Eva Divišová (e-mail: 379463@mail.muni.cz)
 Tomáš Fiala (e-mail: tom.fiala90@gmail.com)

13 bodů

1. Řešení doplňovačky (3,5 b.):

					1	A	M	I	N	O	K	Y	S	E	L	I	N	A					
2	D	I	P	E	P	T	I	D															
3	I	Z	O	E	L	E	K	T	R	I	C	K	Ý	-	B	O	D						
					4		R																
		5	K	O	D		O	N															
			6	M	E		T	H	I	O	N	I	N										
			7	M	A	T	U	R	A	C	E												
8	H	Y	D	R	O	F	O	B	N	Í													
		9	D	E	N	A	T	U	R	A	C	E											
			10	F	I		L	A	M	E	N	T											
			11	G	L	O	B	U	L	Á	R	N	Í										
			12	D	I		S	U	L	F	I	D	I	C	K	Ý	-	M	Ů	S	T	E	K

2. Přiřazení vláken k dopravním značkám (1 b.):

provoz v obou
směrech



MIKROTUBULY

jednosměrný provoz



MIKROFILAMENTA

3. Polarizace mikrofilament a mikrotubulů (0,5 b.):

V mikrotubulech a mikrofilamentech je jasně daná orientace vláken. Např. mikrotubuly vznikají střídavým skládáním dvou podjednotek bílkoviny tubulinu (α a β). Ty jsou orientovány vrámci mikrotubulu vždy stejně, takže i výsledný mikrotubulus je orientovaný. Jeden jeho konec (tzv. – konec) má volné α -podjednotky, zatímco druhý (+) konec má volné β -podjednotky. Tato orientace je důležitá i při vzniku nových mikrotubulů, které obvykle rostou z tzv. „mikrotubule organizing centre“, které je – koncem mikrotubulární kostry. Z tohoto centra pak od + konce rostou mikrotubuly do všech směrů buňky.

Obdobně jsou orientovaná mikrofilamenta. Jsou tu však drobné odchylky od mikrotubulů – neskládají se z vícero podjednotek, ale ze stejných orientovaných molekul aktinu. Jejich konce se též označují znaménky + a –.

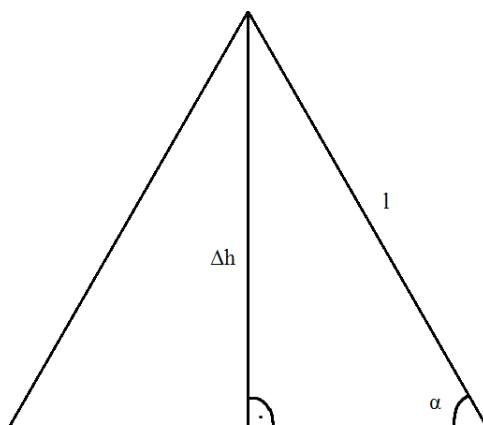
4. Přiřazení motorových proteinů k vláknům (1,5 b.):

- KINESIN – mikrotubuly: od – k +
- MYOSIN – mikrofilamenta: (od – k +)
- DYNEIN – mikrotubuly: od + k –

Již v zadání jsme upozornili, že zde existují výjimky. Příkladem budiž *myosin VI*, který se od ostatních myosinů liší tím, že pochoduje po mikrofilamentech „v protisměru“, tedy od + k – konci.

5. Řešení příkladu (4,5 b.):

Aproximujeme-li horu za ideální kužel, jejím průřezem je rovnoramenný trojúhelník, ze kterého můžeme v našem výpočtu vycházet. Výška tohoto trojúhelníku je rovna rozdílu nadmořských výšek vrcholu a základního tábora (označme ji Δh). Dále je pro nás zajímavý úhel sklonu (α) a vypočítat chceme délku naší cesty (l).



Ze zadání víme, že náš kinesin bude šlapat do kopce se stoupáním 85,4 %. Musíme si tedy uvědomit, jak je stoupání definováno. Jedná se o tangens úhlu, který svírá cesta s vodorovnou rovinou. Platí tedy:

$$\operatorname{tg} \alpha = 0,845$$

$$\alpha = \operatorname{arctg} 0,845 = 40,5^\circ$$

Nyní, s využitím goniometrické funkce sinus, si můžeme vyjádřit kýženou délku cesty l :

$$\sin \alpha = \frac{\Delta h}{l}$$

$$l = \frac{\Delta h}{\sin \alpha} = \frac{4478 \text{ m} - 1040 \text{ m}}{\sin 40,5^\circ} \doteq \mathbf{5294 \text{ m}}$$

Čas, po který náš kinesin bude šlapat nahoru pak vyjádříme jednoduše ze vztahu mezi rychlostí (v), dráhou (l) a časem (t):

$$t = \frac{l}{v} = \frac{5294 \text{ m}}{100 \text{ nm s}^{-1}} = \frac{5294 \text{ m}}{100 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}} = \mathbf{5,294 \times 10^{10} \text{ s}}$$

Převedeme-li tento čas v sekundách na roky, dny a hodiny (uvažujíc, že 1 rok = 365 dní), dostaneme:

$$t = 1678 \text{ let, } 263 \text{ dní a } 6 \text{ hodin}$$

Pozor však na přestupné roky! Za 1678 let zažijeme 419 přestupných let. Musíme tedy z vypočtené doby odečíst 419 dní. Správný časový údaj je tedy:

$$t = 1677 \text{ let, } 209 \text{ dní a } 9 \text{ hodin}$$

Pak už si jenom pohrajeme s kalendářem – s úspěchem lze použít některý z na webu přístupných kalkulátorů, např. <http://www.timeanddate.com/date/dateadd.html> – (taky si nezapomeneme uvědomit, že kinesin vyšel v období letního času a vrátil se v zimním čase, takže musíme hodinu odečíst) a přijdeme na to, že náš kinesin dorazí **19. března roku 3691 v 19 hodin SEČ**.

Hned úvodní výpočet úhlu sklonu ze stoupání byl pro mnohé z Vás problematický. Často jste si veličinu „stoupání“ vyložili jinak, než je definována a dospěli jste tak k nesprávnému úhlu sklonu. Nicméně jsme se snažili udělovat body i za řešení z větší části správná, přestože se v nich vyskytla nějaká ta chybička v postupu, bohužel vedoucí k chybnému výslednému datu.

Musíme veřejně pochválit Štefana Stanka, který nezapomněl uvažovat nejen přestupné roky, ale také přestupné sekundy, které se přidávají přibližně každých 18 měsíců.

6. Řešení příkladu (2 b.):

Docela důležitá informace, kterou musíme na úvod zjistit, je kolik kroků celkem náš kinesin udělal:

$$\text{počet kroků} = \frac{l}{\text{délka kroku}} = \frac{5294 \text{ m}}{10 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5,294 \times 10^{11} \text{ kroků}$$

Zadanou máme volnou energii hydrolyza ATP v kJ mol^{-1} . Potřebujeme však energii hydrolyzy jedné molekuly, ne jednoho molu:

$$\Delta G (1 \text{ molekula}) = \frac{\Delta G}{N_A} = \frac{30,5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5,06 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Celková spotřebovaná energie pak je:

$$E = \Delta G (1 \text{ molekula}) \times \text{počet kroků} = 5,294 \times 10^{11} \times 5,06 \times 10^{-20} \text{ J} = 2,7 \times 10^{-8} \text{ J} = \mathbf{27 \text{ nJ}}$$

C1 – Kofein a jemu podobní (chemoinformatika)

Autor: Stanislav Geidl (e-mail: standag@chemi.muni.cz)

16 bodů

1. Řešení (0,6 b.):

Rostlina	Část rostliny	Obsah kofeinu
Čajovník čínský (<i>Camellia sinensis</i>)	List (leaf)	93 000 ppm
Paulinie nápojná (<i>Paullinia cupana</i>)	Semínko (seed)	76 000 ppm
Čajovník čínský (<i>Camellia sinensis</i>)	Výhonek (shoot)	47 900 ppm
Kávovník arabský (<i>Coffea arabica</i>)	Semínko (seed)	32 000 ppm

Uznával jsem na třetím místě obě rostliny. Někteří neuváděli jednotky nebo špatně četli číslo (v anglosaském světě se jako oddělovač řádu používá čárka, viz wiki).

2. Řešení (1 b.):

Vlastnost	Hodnota pro kofein
Sumární vzorec	$C_8H_{10}N_4O_2$
Celkový počet atomů	24
Molekulová hmotnost	194,19 g mol ⁻¹
Teplota tání	227–238 °C
Teplota varu	178 °C (sublimuje)
log <i>P</i>	−0,1
p <i>K</i> _a ve vodě při (20±5) °C	14
Rozpustnost ve vodě	22 g dm ⁻³
Počet donoru vodíkové vazby	0
Počet akceptoru vodíkové vazby	3

Snažil jsem se uznávat, co šlo. Zde je vždy optimální si zkontrolovat hodnoty z několika zdrojů.

3. Řešení (0,4 b.):

Pravidlo (Vlastnost)	Povolená hodnota	Vyhovuje kofein?
Molekulová hmotnost	< 500	ano
log <i>P</i>	≤ 5	ano
Počet donorů vodíkové vazby	≤ 5	ano
Počet akceptorů vodíkové vazby	≤ 10 (2 × 5)	ano

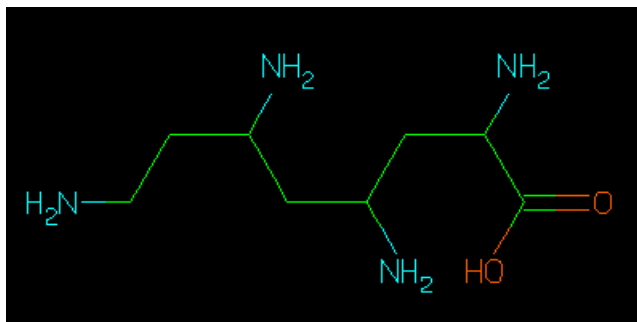
4. Ano, mohl by být podle Lipinského pravidla 5 (0,5 b.).

Zde je potřeba uvědomit, že ve světě chemoinformatiky (empirických rovnic) se snažíme predikovat, proto nemůžeme tvrdit žádné fakty o vlastnostech molekul. Hlavu jsem netrhal, jenom abyste si to uvědomili.

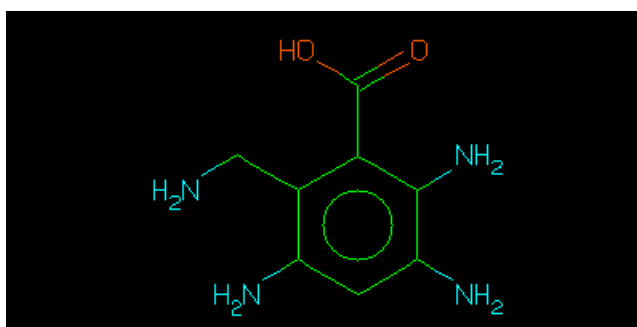
5. Řešení:

Můžete si ověřit a vyzkoušet tento online nástroj: <http://www.daylight.com/daycgi/depict>.

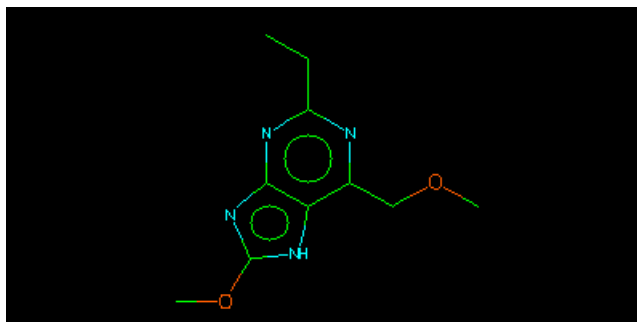
(a) NCCC(N)CC(N)CC(N)C(=O)O (0,5 b.)



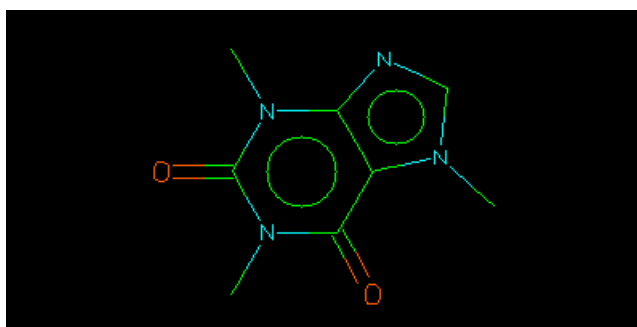
(b) NCc1c(N)cc(N)c(N)c1C(=O)O (0,5 b.)



(c) COCc1c2c(nc(OC)[nH]2)nc(CC)n1 (0,5 b.)



(d) Cn1cnc2c1c(=O)n(c(=O)n2C)C (0,5 b.)



6. Řešení:

(a) Pubchem **0,041152** – CID_2519.sdf (0,8 b.)

- (b) NCI **0,077405** – nsc5036.mol (**0,8 b.**)
 (c) Zinc **0,062790** – zinc_1084.sdf (**0,8 b.**)
 (d) Corina **0,062766** – corina.mol (**0,8 b.**)
 (e) OpenBabel **0,033771** – openbabel.mol (**0,8 b.**)

Přiložil jsem molekuly v archivu ZIP do studijních materiálů. Největší problém s OpenBabel, zkusím to ještě nechat prověřit.

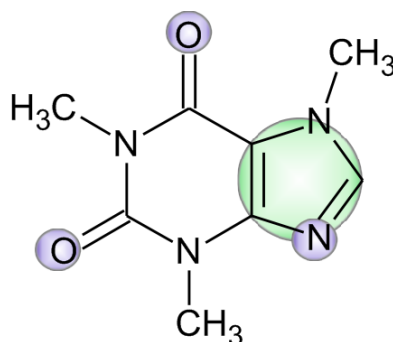
7. Openababel < PubChem < Corina < Zinc < NCI (**0,1 b.**)
 8. Správná odpověď je b. A2A (**0,2 b.**)
 9. Kofein v lidském těle inhibuje adenosinový receptor (chová se jako antagonist). Agonista neblokuje, ale naopak aktivuje funkci receptoru (**0,5 b.**)
 10. Souvislosti jsou s oběma nemocemi (**0,6 b.**)
Uznával jsem ještě odpovědi ano+ne, přesné souvislosti nejsou dosud úplně známy, uznával jsme jakoukoliv rozumnou teorii.
 11. Tanimotův koeficient může nabývat hodnot od 0 (žádné společné fingerprinty \implies nepodobné molekuly) do 1 (společné všechny fingerprinty \implies velice podobné molekuly nebo identické) (**0,5 b.**)
 12. Proměnné jsou značeny jako v zadání (**0,5 b.**)

$$D = \frac{2c}{a + b + 2c} = \frac{2c}{A + B}$$

13. Řešení (**3 b.**):

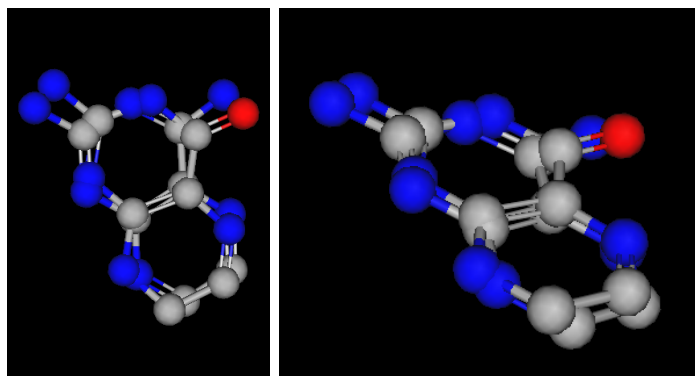
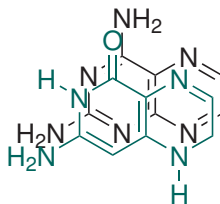
Látka	Hodnota Tanimotova podobnostní koeficientu ve srovnání s kofeinem
BAS 07401417	0,786517
adenin	0,4
nikotin	0,145161
theobromin	0,971429
vitamín A	0,038835

14. Libovolná dostatečně podobná molekula (**0,6 b.**)
 15. Modře jsou vyznačeny akceptory vodíkové vazby, zeleně stacking. Elektrostatické interakce jsou možné potenciálně s kyslíky (**0,5 b.**)

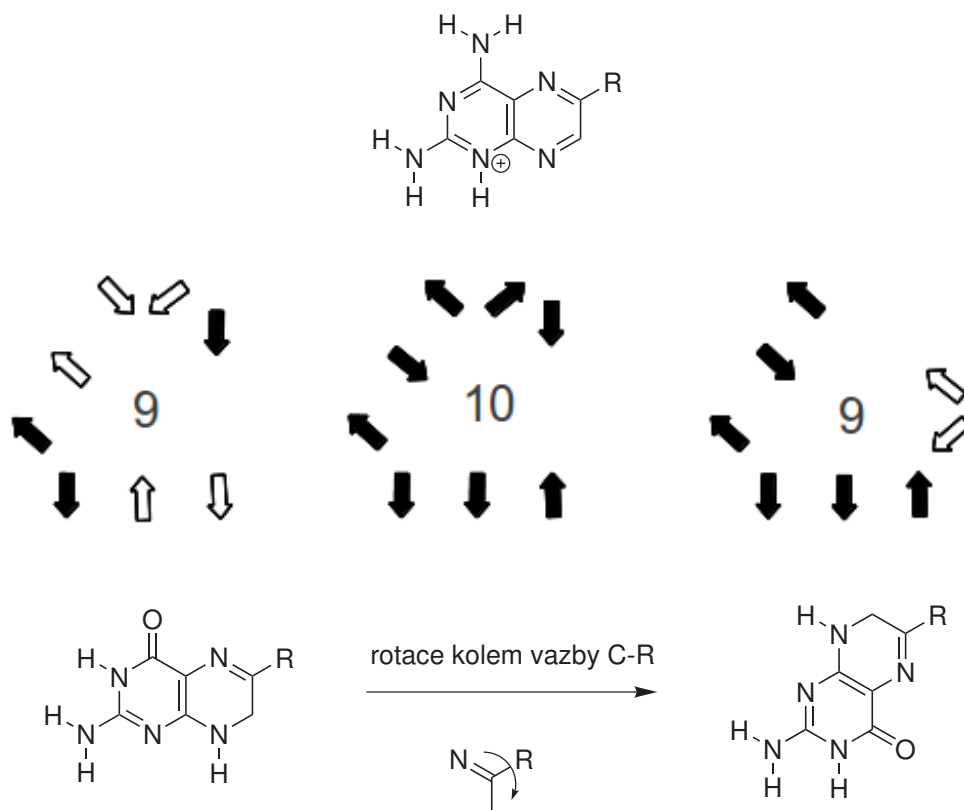


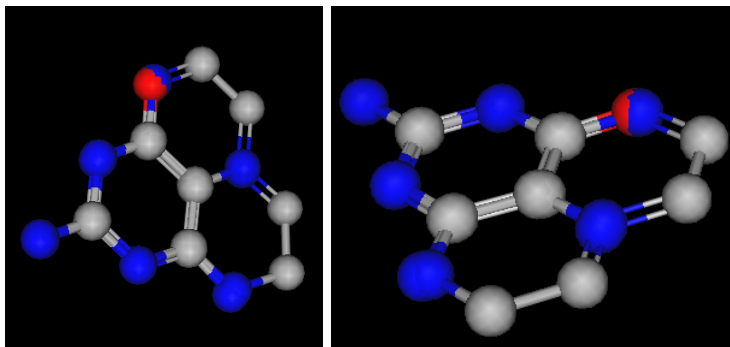
16. Řešení (1 b.):

(a) Na základě podobnosti:



(b) Na základě teorie farmakoforů. Šipky směrem z molekuly označují donory vodíkové vazby, šipky dovnitř označují akceptory. Vlevo můžete vidět, jak by to vypadalo, kdybychom molekuly přiložili podle podobnosti (plné šipky označují shodu, prázdné rozpor). Ale pokud provedeme rotaci kolem vazby C-R situace se zlepší (situace vpravo).





D1 – Ionizující záření

Autor: Jiří Křivohlávek (e-mail: latcarf@seznam.cz)

16 bodů

- Průměr hlavy je cca 15 cm, průměr „nového“ atomu musí být v poměru $10^{-10}/10^{-15}$, tedy $15 \times 100\,000 = 1\,500\,000$ cm t. j. 15 km, vzdálenost elektronového obalu od hlavy/jádra je poloměr tohoto „nového“ atomu, tedy cca **7,5 km (1 b.)**.
- Atom $^{12}_6\text{C}$ obsahuje 12 nukleonů (6 protonů a 6 neutronů) a 6 elektronů, hmotnost jádra tedy tvoří – za předpokladu, že nukleony jsou $2000\times$ těžší než elektrony – 99,975 % hmotnosti atomu:

$$\frac{12 \times 2000}{12 \times 2000 + 6} = 0,99975$$

Elektronový obal pak logicky tvoří $100 - 99,975 = 0,025$ % hmotnosti atomu (**1 b.**).

- Slovo kvark pochází z románu Jamese Joyce Plačky nad Finneganem (Finnegans Wake).
Three quarks for Muster Mark!
Sure he has not got much of a bark
And sure any he has it's all beside the mark.
Kvarky a leptony se patrně skládají z preonů (<http://en.wikipedia.org/wiki/Preon>) (**2 b.**).
- Neutron: **d d u** plus další barevné variace. Celkově musí být částice „bezbarvá“ (**2 b.**).
- Mezon: například **u \bar{u}** nebo **d \bar{d}** – π^0 nebo **u \bar{d}** nebo **d \bar{u}** – π^+ , π^- apod., kde černý kvark má antibarvu, př. v prvním případě antičervenou, ve druhém antimodrou apod. Plus další barevné variace (**3 b.**).
- Správně (**1 b.**):

$$[m] = \frac{\text{eV}}{c^2}$$

- Výpočet energie jednoho eV:

$$E = e \times U = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ J C}^{-1} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Kde U je velikost rozdílu potenciálu elektrického pole a e je elementární náboj (náboj elektronu). Platí, že 1 volt je 1 J C^{-1} (**1 b.**).

- Uhlík $^{12}_6\text{C}$ má v jádře po šesti neutronech a protonech, počet elektronů je stejný jako počet protonů. Hmotnosti jednotlivých částic:

$$m_p = 1,672622 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_n = 1,674927 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_e = 9,109382 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Atomová hmotnostní konstanta:

$$u = 1,660539 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Skutečná hmotnost $^{12}_6\text{C}$:

$$m(^{12}\text{C}) = 12 \times u = 12 \times 1,660539 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1,992647 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Teoretická hmotnost $^{12}_6\text{C}$:

$$m(^{12}\text{C}) = 6 \times m_p + 6 \times m_n + 6 \times m_e = 2,009076 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Rozdíl hmotností:

$$\Delta m = 1,992647 \times 10^{-26} \text{ kg} - 2,009076 \times 10^{-26} \text{ kg} = -1,642916 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

$$\frac{\Delta m}{m(^{12}\text{C})} = \frac{-1,642916 \times 10^{-28} \text{ kg}}{1,992647 \times 10^{-26} \text{ kg}} = 0,0082449$$

Ztratilo se tedy 0,82449 % hmoty (**2 b.**).

9. Při syntéze jednoho atomu se uvolní:

$$E = 1,642916 \times 10^{-28} \text{ kg} \times (2,997924 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = 1,476579 \times 10^{-11} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Záhadná jednotka $\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ se rovná 1 J. Energie je proto $1,476579 \times 10^{-11}$ J.

Při syntéze 12 g (1 molu) nuklidu $^{12}_6\text{C}$ se uvolní:

$$E = 1,476579 \times 10^{-11} \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 8,89 \times 10^{12} \text{ J mol}^{-1} = 8,9 \text{ TJ mol}^{-1}$$

Roční spotřeba na topení je 20 MWh = $20000000 \text{ J s}^{-1} \text{ h} \times 3600 \text{ s h}^{-1} = 7,2 \times 10^{10} \text{ J}$.

$$t = \frac{Q}{E} = \frac{8,89 \times 10^{12} \text{ J}}{7,2 \times 10^{10} \text{ J rok}^{-1}} = 123,5 \text{ let}$$

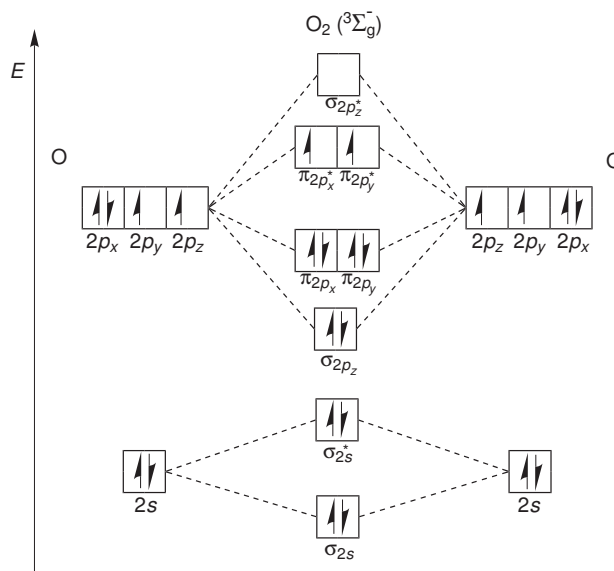
Dům bychom mohli vytápět 123,5 let (**3 b.**).

Z1 – Kyslík, jak jej neznáme (první doplňková úloha)

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

10 bodů

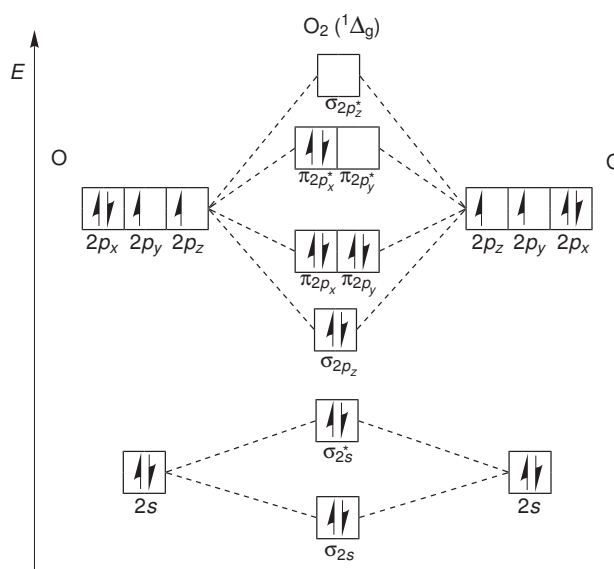
1. Elektronová konfigurace tripletového kyslíku v základním stavu (1 b.):

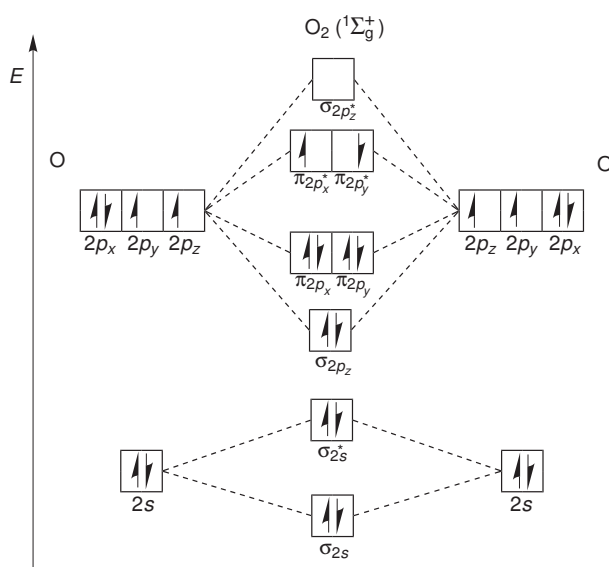


Existence tripletového kyslíku vyplývá z uplatnění výstavbového principu a Hundova pravidla. Tento tripletový kyslík bývá označován jako ${}^3\Sigma_g^-$. Z diagramu vidíme, že nespárované elektrony jsou lokalizovány v protivazebných orbitalech π vazeb. Adekvátním popisem vazby mezi dvěma kyslíky v molekule O_2 by tak spíše byla kombinace jednoduché vazby σ a dvou polovin π vazby.

Uvedený diagram molekulových orbitalů nelze univerzálně uplatnit pro dvouatomové molekuly prvků druhé periody, například pro dusík by uspořádání orbitalů vypadalo jinak.

2. Řešení (1 + 1 b.):





3. Očekávaný zářivý přechod by byl fosforescencí (**0,5 b.**).

Pro výpočet vlnové délky fotonu uvolněného při zářivém přechodu mezi stavy vzdálenými 95 kJ mol^{-1} můžeme využít notoricky známé vztahy:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence, c je rychlost světla a λ je hledaná vlnová délka. Pokud chceme ve výpočtu použít energii vztaženou na 1 mol částic, musíme do rovnice ještě doplnit Avogadrovu konstantu N_A :

$$\lambda = \frac{hcN_A}{\Delta E}$$

Dosazením vypočteme, že vlnová délka by měla být (**0,5 b.**):

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{95 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ m} = \mathbf{1260 \text{ nm}}$$

Výsledek však neodpovídá ani jedné z experimentálně pozorovaných vlnových délek maxim ($\lambda = 633$ a 703 nm), vypočtená vlnová délka již navíc leží v infračervené oblasti spektra, kterou okem nevnímáme. Úspěch nebudeme mít ani v případě, že bychom zkusili vypočítat vlnovou délku fotonů emitovaných singletovým kyslíkem $^1\Sigma_g^+$, který i tak vzniká v zanedbatelném množství. Stojí však za povšimnutí, že jedno z pozorovaných maxim téměř odpovídá polovině vypočtené vlnové délky emise kyslíku $^1\Delta_g$. Skutečně se nejedná o náhodu. Dvě molekuly singletového kyslíku jsou po vzájemné srážce schopny vyzářit jeden foton o poloviční vlnové délce (a dvojnásobné energii):

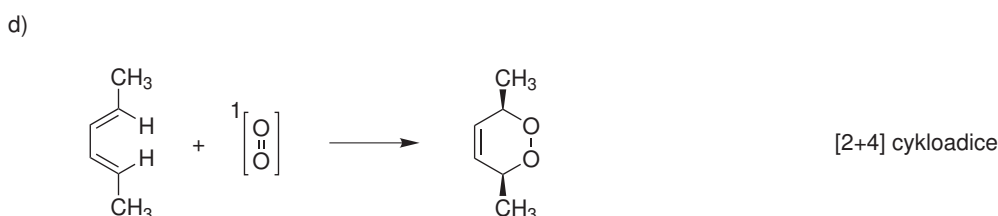
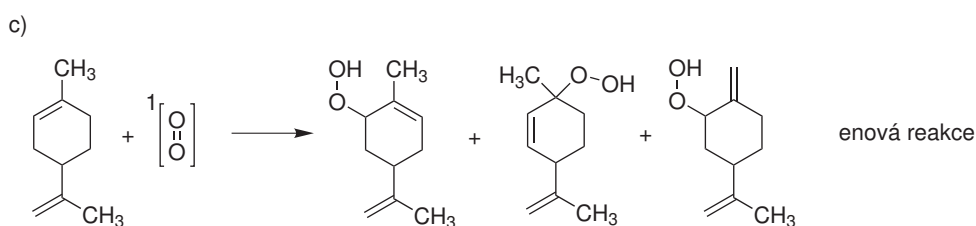
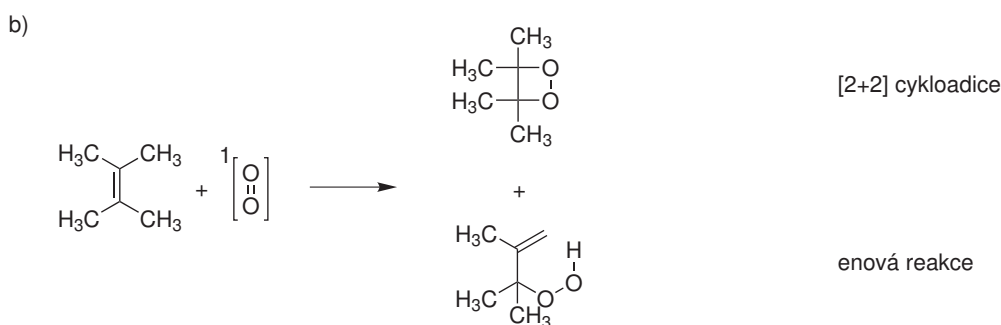
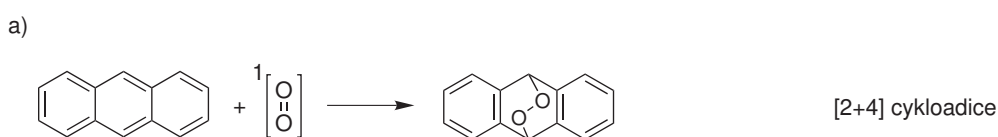


Proces probíhá snadno, protože zde dochází k současné změně orientace spinu dvou elektronů. Rychlost tohoto bimolekulárního procesu závisí na druhé mocnině koncentrace singletového kyslíku, proto nemůžeme chemiluminiscenci singletového kyslíku pozorovat při jeho nízké koncentraci.

Druhý významný pás v emisním spektru ($\lambda = 703 \text{ nm}$) a ostatní méně intenzivní pásy jsou dalšími vibračními složkami hlavního přechodu.

4. Světlem vyvolaná tvorba singletového kyslíku v kůži – nebo i jiných tkáních – může být využita k tzv. fotodynamické terapii. Můžeme se s ní setkat například při léčbě rakoviny kůže. Použití metody je bohužel limitováno koncentrací kyslíku v tkáních a malou propustností světla do hlubších vrstev biologických tkání (**1 b.**).

5. Řešení (**5 b.**):



V případě limonenu se singletovým kyslíkem reaguje dvojná vazba bohatší na elektronovou hustotu, tedy ta, která nese více elektrondonorních alkylových skupin.