



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



**ViBuCh**

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

# Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 4. série

6. ročník (2015/2016)

## B3 – Alkoholdehydrogenasa

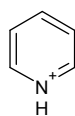
Autoři: Petr Louša (e-mail: 393339@mail.muni.cz)

14 bodů

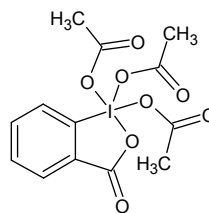
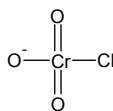
Kamil Maršálek (e-mail: marsalek.kamil@gmail.com)

1. Jako hlavní příčina kocoviny bývá většinou uváděn acetaldehyd, vznikající při metabolismu ethanolu. Přesný mechanismus působení však není znám. Acetaldehyd se dále oxiduje na kyselinu octovou, která po aktivaci jako acetylkoenzym A vstupuje do Krebsova cyklu. **(1,0 b.)**
2. Při Swernově oxidaci se jako oxidační činidlo používá dimethylsulfoxid (DMSO), který je redukován na dimethylsulfid. Pro aktivaci dimethylsulfoxidu se používá oxalylchlorid. Další vedlejší produkty reakce jsou oxid uhelnatý a uhlíčitý. Hlavní nepříjemností je velmi silný zápach vznikajícího dimethylsulfidu, jisté riziko se také pojí s jedovatým oxidem uhelnatým.

Příjemnější alternativy provedení oxidace primárního alkoholu na aldehyd je např. použití pyridinium chlorchromátu (PCC) nebo Dess-Martinova činidla. **(2,5 b.)**



pyridinium  
chlorchromát

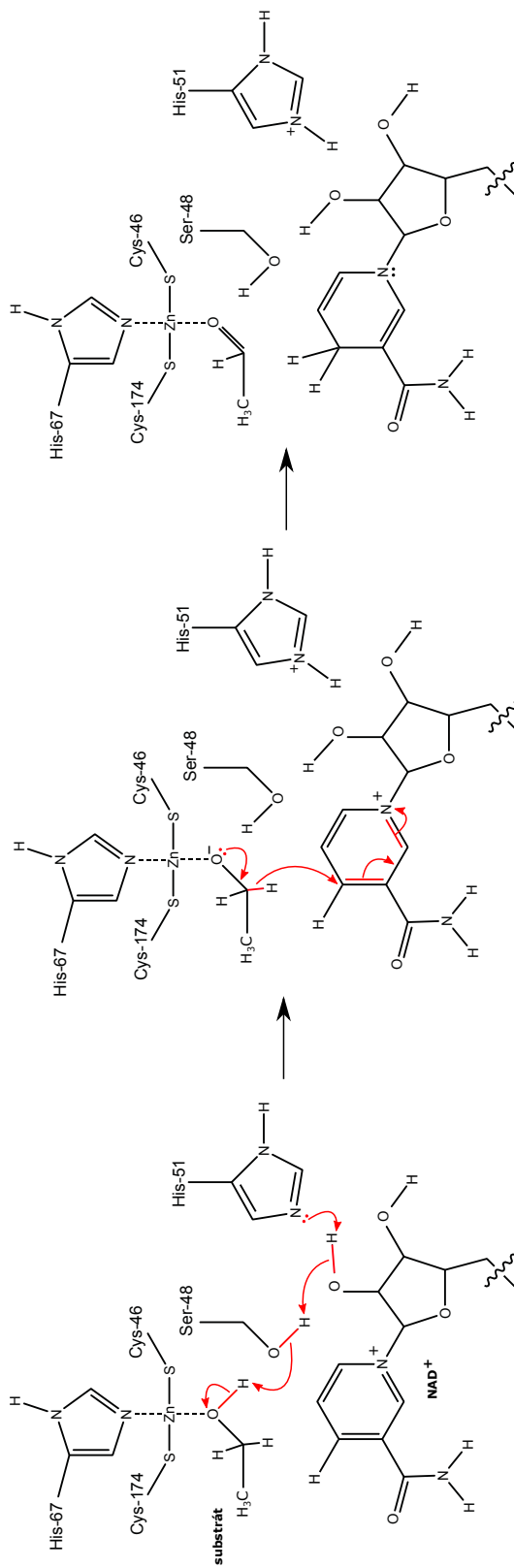


Dess-Martinovo  
činidlo

3. Velmi silné oxidační činidlo (manganistan draselný, oxid chromový) by způsobilo oxidaci substrátu až na karboxylovou kyselinu bez možnosti izolovat aldehyd. **(1,0 b.)**
4. Jedna z možných příčin vzniku tolerance alkoholu u lidí byla možnost konzumace potravin s obsahem alkoholu (zkvašené spadané ovoce). Z došlých řešení nás zaujal názor, že „dnes má většina lidí chuť na alkohol, lebo sa s tým môže spojovať aj genetická informácia, že alkohol znamená nehladovať“. **(1,0 b.)**
5. Systém EC zahrnuje šest hlavních skupin enzymů – oxidoreduktasy, transferasy, hydrolasy, lyasy, izomerasy a ligasy. ADH patří mezi oxidoreduktasy a má prominentní číslo 1.1.1.1. **(1,0 b.)**
6. Koenzymy jsou kofaktory, které nejsou na bílkovinnou část enzymu (apoenzym) vázány pevně, ale mohou od ní disociovat a podléhat přeměnám v jiné části buňky. Oproti tomu prostetická skupina je pevně vázaná na apoenzym a disociovat nemůže.  
Příkladem koenzymu jsou např. NAD<sup>+</sup>/NADH nebo koenzym Q10 (ubichinon). Příkladem prostetické skupiny může být biotin nebo hem. **(2,0 b.)**



8. Řešení: (3,5 b.)



**C3 – Charakterizace proteinů**Autor: Daniel Pokorný (e-mail: [pokec@mail.muni.cz](mailto:pokec@mail.muni.cz))

11 bodů

1. Řešení (1,0 b.):

$$T = 0,500$$

$$A = -\log A = 0,301$$

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,301}{12041 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c = 25 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$$

2. Řešení (1,0 b.):

$$c = 2 \text{ mmol dm}^{-3}$$

$$A = 0,450$$

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0,450}{2 \text{ mmol dm}^{-3} \cdot 1 \text{ cm}} = 225 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

3. Řešení (2,0 b.):

$$y = 0,2429 x$$

$$0,250 = 0,2429 x$$

$$x = 1,03 \text{ mg cm}^{-3} \text{ (} 10 \times \text{ zředěno)}$$

$$c = 10,3 \text{ mg cm}^{-3}$$

4. Řešení (2,0 b.):

$$A = 0,412$$

$$\varepsilon = 12490 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$MW = 8049 \text{ Da}$$

$$c = 10,3 \text{ mg cm}^{-3}$$

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,412}{12490 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_m = c \cdot MW = 0,27 \text{ mg cm}^{-3}$$

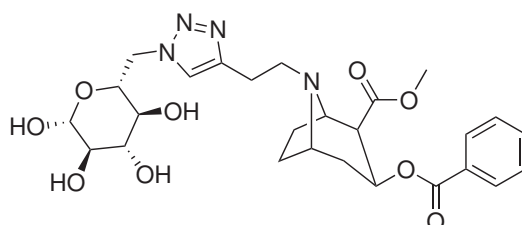
5. Peptidy bez mutací spolu tvoří komplex o velikosti cca 10 kDa, můžeme tedy říci, že dochází k tvorbě disulfidických můstků. Při mutaci cysteinu 16 v peptidu A dochází stále k tvorbě komplexu, tento cystein se tedy na tvorbě můstku nepodílí. Pokud ale dojde k mutaci cysteinu 25 peptidu A, jsou už na gelu vidět 2 proužky odpovídající jednotlivým neinteragujícím peptidům; to samé při mutaci cysteinu 34 peptidu B. K tvorbě disulfidického můstku tedy dochází mezi cysteinem 25 peptidu A a cysteinem 34 peptidu B. (3,0 b.)
6. Jedná se o enzym fosforibosyl isomerasa A z *Mycobacterium tuberculosis*. Zajímavostí je, že katalyzuje hned dvě různé reakce a účastní se biosyntetických drah histidinu a tryptofanu. Jako templát pro nejlepší model byla využita struktura s PDB ID 4X2R. (2,0 b.)

**Z6 – Klik! (šestá doplňková úloha)**

Autor: Tomáš Fiala (e-mail: tom.fiala90@gmail.com)

11 bodů

1. Řešení (1,00 b.):



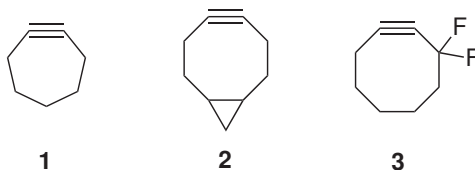
2. Sodná sůl vitamínu C = askorbát sodný má v této reakci dvojí funkci.

- Redukční činidlo. Redukuje ionty  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^+$ , díky tomu lze použít modrou skalici jako katalyzátor. Zároveň je schopný odstranit z reakční směsi stopy všudypřítomného kyslíku, který by jinak zoxidoval  $\text{Cu}^+$  zpět na  $\text{Cu}^{2+}$  a tím zabil náš katalyzátor.
- Báze. Je schopný za daných podmínek odštěpit proton z terminálního alkyngu a umožnit vznik měďného acetylidu, který přímo reaguje s azidem (1,00 b.).

3. Možné odpovědi jsou minimálně dvě:

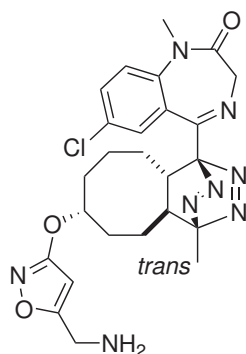
- Peptid i organický azid jsou kyseliny. Naše báze (askorbát sodný) se spotřebuje na odštěpení protonů z fosfátových a karboxylových skupin výchozích látek a nezbude nám tak žádná báze pro převedení terminálního alkyngu na měďný acetylid.
- Peptid obsahuje dva cysteinové zbytky (SH skupiny). Měď je velmi chalkofilní kov, může tak dojít k jeho navázání na tyto siřné ligandy a deaktivaci (otravu) katalyzátoru. Vazba S-Cu je natolik silná, že je obtížné měď odstranit ze vzorku nezreagovaného peptidu (1,00 b.).

 4. Cyklooktyn je velmi pnutý. Hybridizace uhlíků trojně vazby je  $sp$ . Optimální vazebný úhel  $sp$ -hybridů je  $180^\circ$ , avšak v cyklooktynu je tento úhel výrazně menší kvůli cyklické struktuře. Cykloadiční reakcí s azidem dojde k uvolnění tohoto pnutí díky změně hybridizace uvedených uhlíků na  $sp^2$  (1,00 b.).

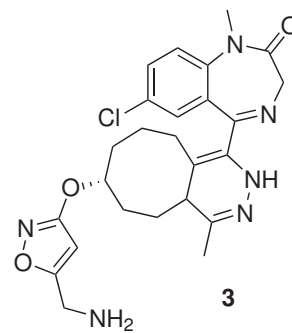
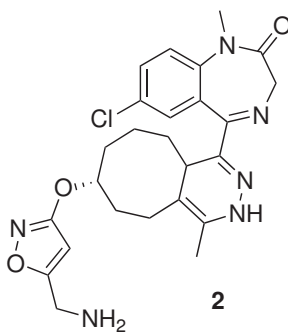
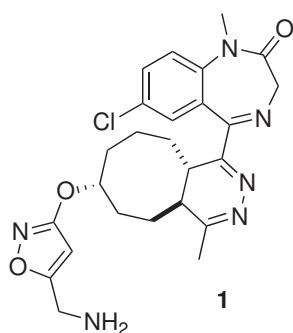
 5. Opět několik možností. Můžeme zvolit takovou strukturu, která je ještě pnutější než cyklooktyn samotný, např. zmenšit počet uhlíků v kruhu na 7 – cykloheptyn **1**. Ten je však příliš nestabilní, a tak se v praxi nepoužívá. Jinak lze zvýšit pnutí propojením osmičlenného kruhu s jiným pnutým kruhem, např. cyklopropanem, jako ve struktuře **2**. Druhý možný přístup je polarizovat trojnou vazbu tak, aby 1,3-dipolární cykloadice s azidem probíhala snadněji. Příkladem takového derivátu je 3,3-difluorcyklooktyn (**3**) (1,00 b.).


6. Ano. Za velmi vysoké teploty. Reakce není z principu nemožná, jen má velmi vysokou aktivační bariéru a probíhá tedy za laboratorní teploty velmi pomalu (**1,00 b.**).

7. Řešení (**1,00 b.**):

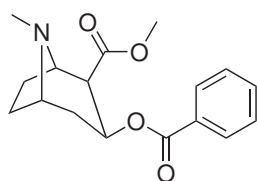


8. Uvolněný plyn je dusík ( $N_2$ ). Produktem bude směs *trans*-diastereomerů látky **1**. Ta může následně podléhat izomeraci na směs látek **2** a **3**, proto byla uznávána kterákoliv z uvedených struktur (**1,50 b.**).

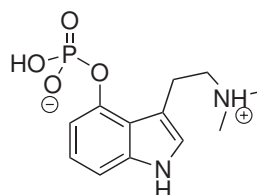


9. Otto Paul Hermann Diels a Kurt Alder (**0,50 b.**).

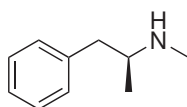
10. Řešení (**2,00 b.**):



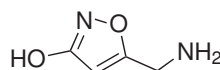
**Kokain**  
- psychostimulant  
- z rostliny koky pravé



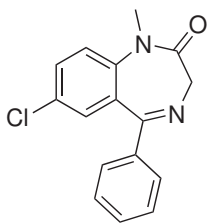
**Psilocybin**  
- halucinogen  
- z hub rodu lysohlávka (*Psilocybe*)



**Metamfetamin**  
- stimulant  
- syntetická droga



**Muscimol**  
- sedativum a hypnotikum  
- z houby muchomurky červené



**Diazepam (Valium)**  
- sedativum a hypnotikum  
- syntetická droga



## Z7 – Termodynamika od trávení po vylučování (sedmá doplňková úloha)

Autor: Radek Matuška (e-mail: radek.matuska@gmail.com)

11 bodů

1. Poměr koncentrací protonů v žaludeční šťávě a krevní plazmě je (**0,5 b.**):

$$\frac{[\text{H}^+]_{\text{sj}}}{[\text{H}^+]_{\text{bp}}} = \frac{10^{-\text{pH}_{\text{sj}}}}{10^{-\text{pH}_{\text{bp}}}} = \frac{10^{-1,5}}{10^{-7,4}} \approx \underline{800000}$$

2. Platí poměrně známá formulka, která říká, že:

$$\text{p}(\text{čehokoliv}) = -\log(\text{čehokoliv})$$

Pro chloridové ionty v krevní plazmě je tedy (**0,5 b.**):

$$\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-]_{\text{bp}} = -\log 0,10 = \underline{1}$$

3. Pro volnou energii při specifických vnějších a koncentračních podmínkách platí následující vztah ( $Q_i$  je kvocient popisující stav systému po a před proběhnutím změny):

$$\Delta G'_i = \Delta G_i^{\bullet'} + RT \ln Q_i$$

Pro přenos chloridových iontů, které mají koncentraci v krevní plazmě  $[\text{Cl}^-]_{\text{bp}} = 0,10$  a v žaludeční šťávě  $[\text{Cl}^-]_{\text{sj}} = [\text{H}^+]_{\text{sj}} = 10^{-\text{pH}_{\text{sj}}} = 3,16 \cdot 10^{-2}$  platí tedy:

$$\Delta G'_{\text{Cl}^-} = \Delta G_{\text{Cl}^-}^{\bullet'} + RT \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{sj}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{bp}}}$$

Vzhledem k tomu, že se jedná pouze o přenos iontu, je  $\Delta G_{\text{Cl}^-}^{\bullet'} = 0$ . Numericky pak tedy vychází:

$$\Delta G'_{\text{Cl}^-} = RT \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{sj}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{bp}}} = RT \ln \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{sj}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{bp}}} = 8,314 \cdot 310 \cdot \ln \frac{3,16 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-2}} = \underline{2,97 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Podobně pro přenos protonů platí:

$$\Delta G'_{\text{H}^+} = \underbrace{\Delta G_{\text{H}^+}^{\bullet'}}_0 + RT \ln \frac{[\text{H}^+]_{\text{sj}}}{[\text{H}^+]_{\text{bp}}}$$

Numericky pak (při využití výsledku z úkolu č. 1):

$$\Delta G'_{\text{H}^+} = RT \ln \frac{[\text{H}^+]_{\text{sj}}}{[\text{H}^+]_{\text{bp}}} = 8,314 \cdot 310 \cdot \ln \frac{10^{-1,5}}{10^{-7,4}} = \underline{35,01 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Pro tvorbu HCl tedy potom logicky platí, že:

$$\Delta G'_{\text{HCl}} = \Delta G'_{\text{H}^+} + \Delta G'_{\text{Cl}^-} = 2,97 + 35,01 = \underline{37,98 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

Ve zvrácené tekutině je dle zadání čtvrtina denní produkce HCl, tedy  $V = 0,75 \text{ dm}^3$ , což představuje

$$n_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}} \cdot V = 3,16 \cdot 10^{-2} \cdot 0,75 = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Nutná energie pro její produkci je tedy (**2,0 b.**):

$$(\Delta G'_{\text{HCl}})_e = \Delta G'_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} = 37,98 \cdot 2,37 \cdot 10^{-2} = \underline{900 \text{ J}}$$

To je zhruba stejné množství energie, které získáme z jedné čokoládové tyčinky Mars (ta má deklarovanou energetickou hodnotu  $910 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

4. Výkon získáme ze známého vztahu jako podíl nutné energie pro tvorbu žaludeční šťávy a času, za který byla vytvořena (**0,5 b.**):

$$P = \frac{(\Delta G'_{\text{HCl}})_e}{\Delta t} = \frac{900}{6 \cdot 3600} = \underline{42 \text{ mW}}$$

5. Nejprve si jemně analyzujeme vztah pro energii (tedy enthalpii) proudící kapaliny. Ten zní:

$$H_{\text{flow}} = \frac{1}{2} \rho v^2 + p + \rho gh$$

Je evidentní, že tento vztah vychází v tlakových jednotkách, nicméně, na tlak je možné rovněž pohlížet následovně:

$$\text{Pa} = \text{N m}^{-2} = \text{N m} \cdot \text{m}^{-3} = \text{J m}^{-3}$$

Zřejmě je tedy uvedená enthalpie v intenzivních jednotkách vzhledem k množství (objemu) kapaliny. Změna energie, kterou mechanický pohyb srdce přenese na kapalinu je:

$$\Delta H = H_{\text{flow/out}} - H_{\text{flow/in}} = \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + p + \rho gh \right)_{\text{out}} - \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + p + \rho gh \right)_{\text{in}}$$

Za předpokladu, že celkový rozdíl výšek předpokládáme nulový a krev nemění svou hustotu ani rychlost proudění, je možné prohlásit, že

$$\left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho gh \right)_{\text{out}} - \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho gh \right)_{\text{in}} = 0$$

Vzhledem k jednotkové analýze je pak celková energie předaná krvi za jednotku času (tedy výkon) dána jako součin  $\Delta H$ , komorového objemu  $V$  a frekvence tepu  $f = 75/60 = 1,25 \text{ s}^{-1}$  (**1,5 b.**):

$$P = \underline{(p_{\text{out}} - p_{\text{in}}) \cdot V \cdot f}$$

6. Příkon ( $P_{\text{in}}$ ) určíme jako podíl výkonu a účinnosti  $\eta^i$  (**1,0 b.**):

$$P_{\text{in}} = \frac{P}{\eta} = \frac{(p_{\text{out}} - p_{\text{in}}) \cdot V \cdot f}{\eta} = \frac{(120 - 60) \cdot 133,32 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot 1,25}{0,20} = \underline{5,0 \text{ W}}$$

7. Pro přenos látek ledvinami proti koncentračnímu gradientu platí analogické vztahy jako pro přenos z krevní plazmy do žaludeční šťávy. Tedy, pro odpadní látky je

$$\Delta G' = \Delta G^{\bullet'} + RT \ln Q = \underbrace{\Delta G^{\bullet'}}_0 + RT \ln \frac{c_{\text{out}}}{c_{\text{blood}}} = 8,314 \cdot 310 \cdot \ln 3 = \underline{2,83 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

To je energie potřebná k přenosu jednoho molu odpadních látek oproti uvedenému koncentračnímu gradientu (**1,5 b.**).

8. Předpoklad je nutný, jinak by nebylo možné v předchozím výpočtu položit  $\Delta G^{\bullet'} = 0$ . Tento předpoklad znamená, že látky se při filtraci fyzikálně ani chemicky nijak nemění, resp. standardní energetická bilance přenosu odpadních látek je nulová a celková energetická bilance je tak dána pouze koncentračním gradientem (**0,5 b.**).
9. Výkon ledvin při čerpání se dá jednoduše vypočítat jako součin energie nutné k přečerpání jednoho molu odpadních látek a celkového látkového množství přečerpávaných látek za jednu vteřinu. To lze upravit na vztah, kde vystupuje tok krve ledvinami  $Q_{\text{blood} \rightarrow \text{out}}$

$$P = \frac{\Delta G' \cdot n}{\Delta t} = \frac{\Delta G' \cdot c_{\text{blood}} \cdot \Delta V}{\Delta t} = \Delta G' \cdot c_{\text{blood}} \cdot Q_{\text{blood} \rightarrow \text{out}}$$

Numericky tedy (**1,5 b.**):

$$P = \Delta G' \cdot c_{\text{blood}} \cdot Q_{\text{blood} \rightarrow \text{out}} = 2,83 \cdot 0,10 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = \underline{5,7 \text{ W}}$$

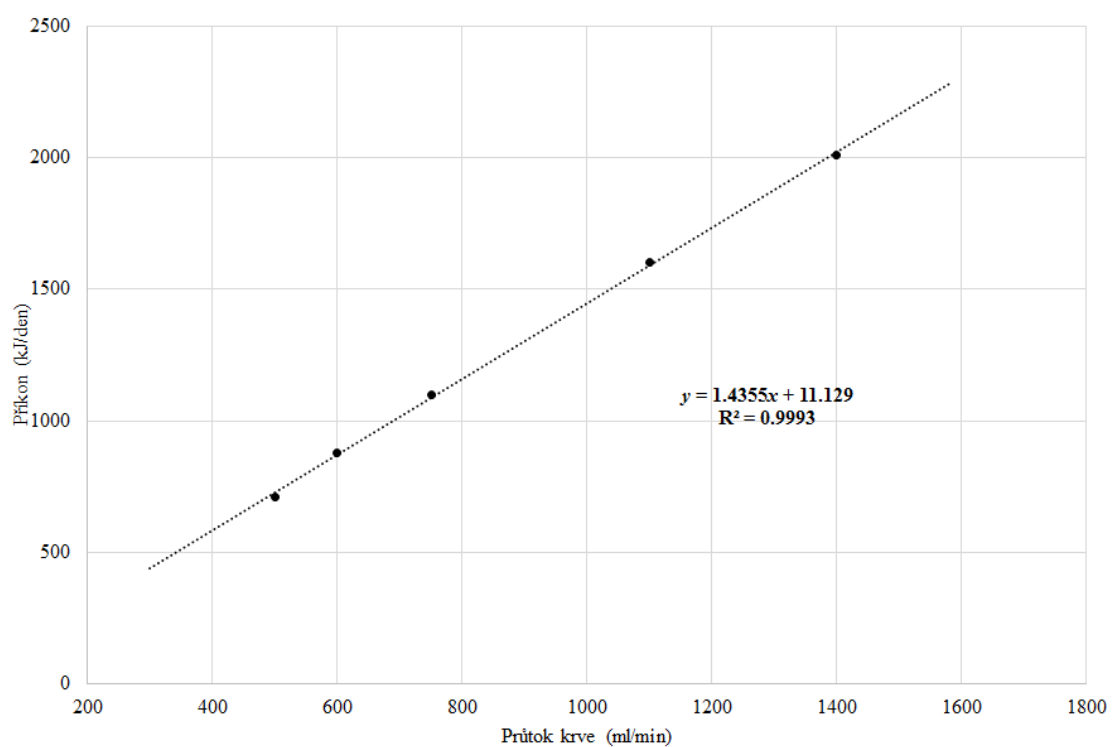
10. Lze očekávat, že příkon jednotlivých orgánů či orgánových soustav bude závislý na krevním průtoku, který zásobuje tento orgán. Proto si data vyneseme do grafu.

Z dané regresní rovnice pak můžeme snadno odhadnout průtok krve v kosterních svalech a příkon srdce (**1,5 b.**):

$$(Q_V)_{\text{kosterní svaly}} = \frac{1720 - 11,129}{1,4355} \approx 1190 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$(P_{\text{in}})_{\text{srdce}} = 1,4355 \cdot 250 + 11,129 \approx 370 \text{ kJ den}^{-1}$$

<sup>i</sup>Pro převod tlaku z mmHg na Pa platí, že 1 mmHg = 133,32 Pa.



Obrázek 1: Vztah mezi krevním průtokem a příkonem jednotlivých orgánů či orgánových soustav.