

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 4. série

11. ročník (2020/2021)

Korespondenční seminář ViBuCh probíhá pod záštitou [Ústavu chemie](#) a [Centra RECETOX](#) Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

Recenze úloh:

Lenka Karpíšková (S7), Jiří Krivohlávek (S8), Hugo Semrád (A4), Lenka Suchánková (C4) a Lukáš Žídek (B4)

© 2021 Jiří Doležel, Tomáš Fiala, Marie Grunová, Simona Rozárka Jílková, Lenka Karpíšková, Petra Pikulová, Aneta Rafajová a Petra Stuchlík Fišerová.

© 2021 Masarykova univerzita

Úvodník

Nejdražší ViBuŠníci a ViBuŠnice, milí poslední Mohykáni,

jako by to bylo včera, kdy jsme Vás vítali u první letošní série. Rok ale uplynul jako voda neandrtálce Adama, a tak Vám nyní přinášíme už poslední, finální, konečnou, čtvrtou sérii.

Ze všeho nejdříve se se Sovičkou ViBuŠnicí zabavíte netradiční křížovkou. Pak se společně s Rukolou a Polníčkem podíváte na zoubek uranu. V poslední fyzikálněchemické úloze tohoto ročníku se budete s neandrtálcem Adamem opět zamýšlet nad vodou, ale z úplně nového úhlu pohledu. Pokud máte rádi gumové medvídky, bude se Vám líbit i pokračování příběhu o kolagenu. A na závěr tohoto ročníku s paní Svobodovou prozkoumáte záhadnou látku kouřík.

Na Vaše řešení se těšíme nejpozději do 2. 5. 2021. I přes současnou situaci doufáme, že ty nejúspěšnější z Vás v létě potkáme na soustředění v Brně. Pro aktuální informace prosím sledujte Facebook, Instagram a webové stránky ViBuChu, určitě tam na Vás bude čekat nějaký pěkný meme.

Maturantům držíme palce, ať už bude maturita letos probíhat jakkoliv. Všem z Vás přejeme mnoho sil do konce školního roku a jako obvykle radost z řešení zapeklitých chemických úloh ☺.

Za orgtým ViBuChu

Peťa a Maru.

S7 – Trochu jiná křížovka (sedmá úvodní úloha)

Autoři: Marie Grunová (e-mail: 500075@mail.muni.cz)

5 bodů

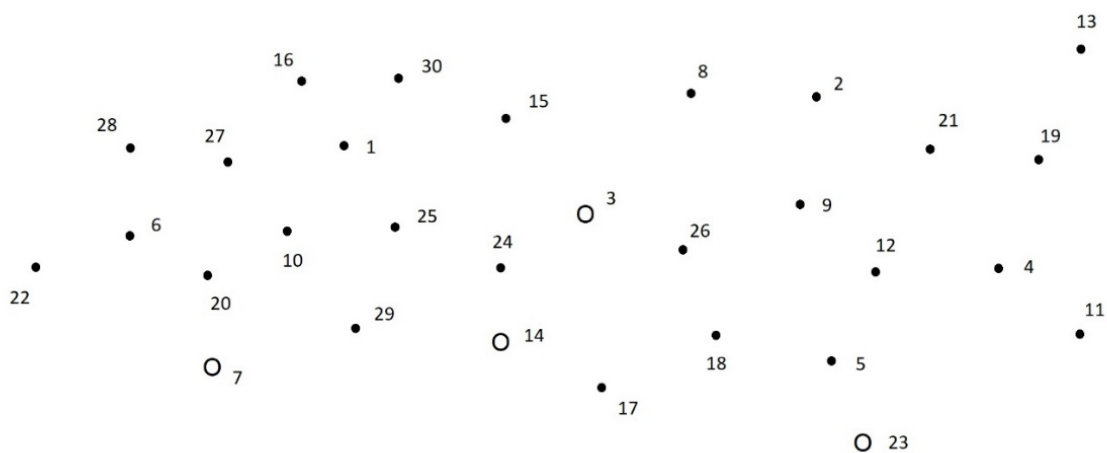
Byl to klidný zimní večer. Venku bylo poněkud chladno, ale to Sovičce vůbec nevadilo. Seděla totiž u radiátoru zabalená do hřejivé deky. Učucávala sladký šípkový čaj a příjemně se nudila. . .

V tom ale Soviččin zrak padl na zvláštní knihu na samém rohu jejího stolu. Nepoznávala ji. Mohl ji tam snad nechat Žeryk? Mohla ji dostat od pandy Fandy? Nebo to mohl být dárek od Sováka?

Sovička se vymotala z deky a začala knihu zvědavě zkoumat. Na obalu stálo „Chemikolam: hádanky, křížovky a zábavné úkoly pro zvědavé chemiky“. Sovička se rozhodně cítila být zvědavou stejně jako chemikem, a tak otevřela knihu a začetla se do zadání prvního úkolu.

Trochu jiná křížovka

Úkol 1: Před vámi leží opravdu nevšední křížovka. Ve změti čísel se ukrývá molekula a vaším úkolem je ji odhalit. V textu jsou zašifrovaná čísla, která spojením dají dohromady vazbu. Většinou se jedná o vazby jednoduché, ale některé jsou **dvojně** nebo dokonce **trojně** (poznáte je právě tak, že jsou vyznačené tučně, resp. tučně a podtržením). V křížovce jsou pouze vazby mezi uhlíky a kyslíky, vodíky si musíte doplnit. Konstanty a molekulové hmotnosti (M) zaokrouhluje na celá čísla.



Ti \rightarrow počet π -elektronů v benzenu

počet π -elektronů v benzenu $\rightarrow M(\text{Si})$

počet π -elektronů v benzenu \rightarrow počet C v kyselině arachidové

počet C v kyselině arachidové \rightarrow počet elektronů Ne

počet elektronů Ne \rightarrow Mn

počet elektronů Ne \rightarrow počet protonů v ^1H

počet protonů v ^1H \rightarrow nejběžnější izotop kyslíku

počet protonů v ^1H $\rightarrow M(\text{NO})$

počet protonů v ^1H \rightarrow Mn

Mn \rightarrow anion heptamolybdenanový, Mo_7O_6^-

anion heptamolybdenanový, $\text{Mo}_7\text{O}_6^- \rightarrow 1$ Rydberg v eV

anion heptamolybdenanový, $\text{Mo}_7\text{O}_6^- \rightarrow$ nejnižší možné hlavní kvantové číslo $l = 2$
a $m = -2$

nejnižší možné hlavní kvantové číslo $l = 2$ a $m = -2 \rightarrow$ počet protonů nejstabilnějšího prvku ve vesmíru

počet protonů nejstabilnějšího prvku ve vesmíru $\rightarrow M$ (dihydrogen monoxid)

M (dihydrogen monoxid) \rightarrow počet atomů v molekule aqua fortis

počet atomů v molekule aqua fortis $\rightarrow V$

počet atomů v molekule aqua fortis \rightarrow počet H v glukose

počet H v glukose \rightarrow počet O v tetrosách

počet O v tetrosách \rightarrow počet protonů radioaktivního draslíku

počet protonů radioaktivního draslíku \rightarrow méně rozšířený stabilní izotop uhlíku

počet H v glukose \rightarrow oxidační stav Ir v $[\text{IrO}_4]^+$

oxidační stav Ir v $[\text{IrO}_4]^+ \rightarrow$ řád vazby v O_2

oxidační stav Ir v $[\text{IrO}_4]^+ \rightarrow$ počet protonů nejstabilnějšího prvku ve vesmíru

Úkol 2: Vyluštěte křížovku společně se Sovičkou. Nemusíte do řešení uvádět jednotlivá čísla, stačí struktura schované molekuly.

Úkol 3: Zjistěte, jak se molekula nazývá triviálně a k čemu se používá. Pro vyhledání struktury je vhodné použít hledání podle struktury na <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.

Úkol 4: V PubChem (odkaz v úkolu 2) po vyhledání struktury z křížovky najdete jednu molekulu se stejnou strukturou, a také 184 molekul s podobnou strukturou. Jak se triviálně jmenuje molekula s podobnou strukturou, kterou takto získáte jako první?

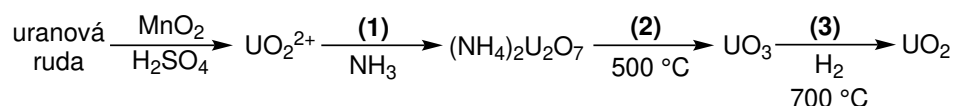
S8 – Na tajňačku za uranem (osmá úvodní úloha)

Autor: Jiří Doležel (e-mail: dolezelj99@gmail.com)

10 bodů

Za temné noci, kdy člověk slyšel jen, jak vlci vyjí na měsíc a listí šustí v jarním vánku, obdržela profesorka Rukola naprosto otřesnou zprávu: „S lítostí Vám oznamujeme, že z grantu č. CZ958_2a není možné pořídit deset kilo uranové rudy.“ Jelikož její výzkum spektroskopických vlastností organokovových sloučenin f-prvků stál už 3 týdny, plná vzteku se rozhodla vzít vše do vlastních rukou. V momentě zavolala svému pomocníkovi Polníčkovi a společně se vydali do starého uranového dolu, nedaleko za městem. Po několika hodinách uvnitř dolu uspěli a s sebou si odvezli přes 1,5 kilogramu rudy, u které hádali, že obsah uranu bude přes 10 %.

Další ráno si vyhrnuli rukávy a dali se do práce. Aby však mohli začít svůj výzkum, museli nejdříve všechen uran z rudy vyextrahovat ve formě oxidu uraničitého UO_2 . Pro extrakci použili průmyslově používanou metodu, která se provádí podle schématu na obrázku číslo 1:



Obr. 1: Extrakce oxidu uraničitého z rudy.

Úkol 1: Napište vyčíslené rovnice pro reakce označené nad šípkami čísly (1)–(3).

Každý z meziproduktů lze využít i k něčemu jinému než jen k získávání čistého oxidu uraničitého. Například kation UO_2^{2+} lze najít ve sloučenině $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, která se hojně využívá pro barvení biologických materiálů v elektronové mikroskopii.

Úkol 2: Uveďte název kationtu UO_2^{2+} a název sloučeniny $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Úkol 3: U sloučeniny $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uveďte i strukturu, jestliže víte, že ion UO_2^{2+} je lineární, což znamená, že úhel mezi vazbami O-U-O je 180° . Poznámka: pro jednoduchost ignorujte vázané molekuly vody.

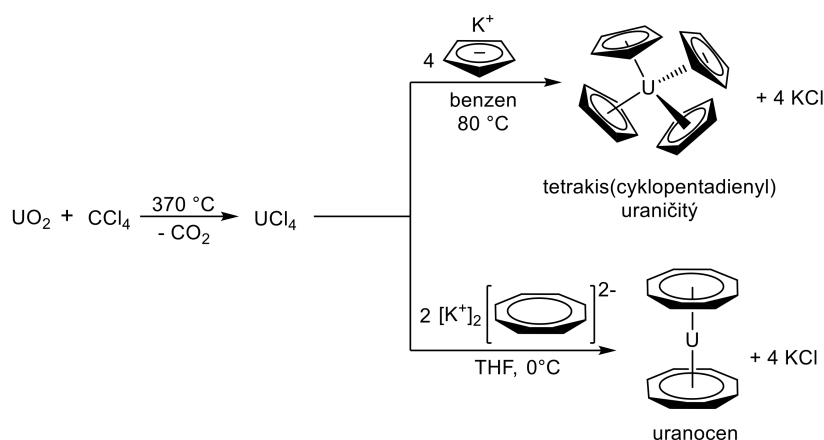
Ale zpět k výzkumnému projektu profesorky Rukoly. Po zdlouhavém procesu se jí a jejímu asistentu Polníčkovi podařilo vyextrahovat 183,8 gramu čistého oxidu uraničitého UO_2 z 1,5 kilogramu rudy.

Úkol 4: Uveďte alespoň dvě instrumentální metody, kterými lze ověřit, zda byl oxid uraničitý obdržen v podobě čisté látky.

Avšak pro přípravu organokovových sloučenin uranu není oxid uraničitý UO_2 vhodnou výchozí látkou. Vhodnějším je například chlorid uraničitý UCl_4 , který se dá jednoduše připravit zahříváním oxidu uraničitého UO_2 s chloridem uhličitým CCl_4 (viz obrázek níže). Společně z poloviny extraktu připravili zelený chlorid uraničitý, který přímo využili k syntéze finálních produktů, jako je například tetrakis(cyklopentadienyl) uraničitý $[\text{U}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4]$ a uranocen $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ (viz obrázek 2).

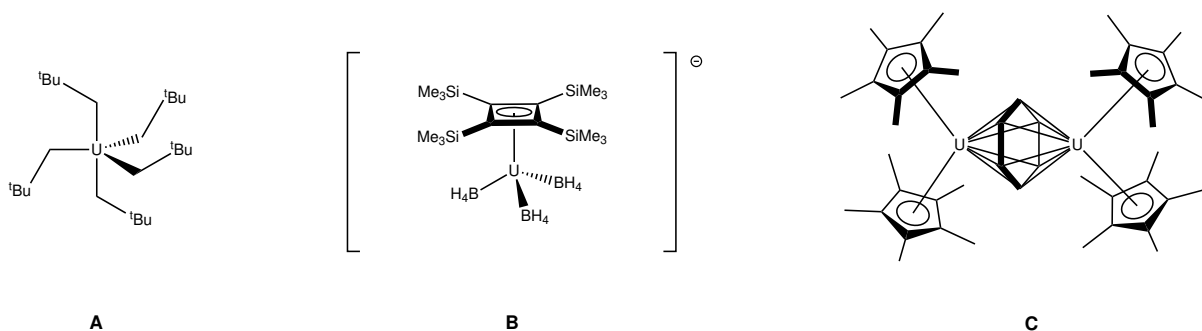
Úkol 5: Uranocen a tetrakis(cyklopentadienyl) uraničitý lze zařadit do jedné skupiny organokovových sloučenin. Jak se tato skupina nazývá?

Úkol 6: Řecké písmeno éta η v sumárním vzorci značí vlastnost ligandů zvanou hapticita. Vysvětlete, co hapticita vyjadřuje.



Obr. 2: Příprava vybraných organokovových sloučenin uranu z oxidu uraničitého.

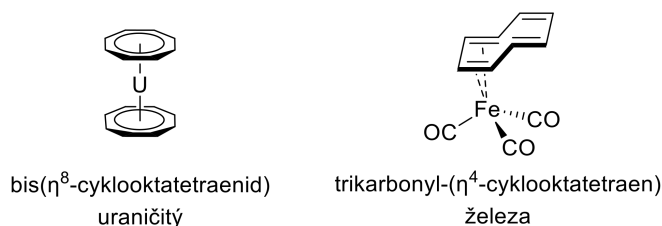
Aby ale mohla profesorka potvrdit své hypotézy, bylo nutné připravit několik dalších organokovových sloučenin uranu. Po týdnu stráveném syntézami v laboratoři tak kromě uranocenu a tetrakis(cyklopentadienyl) uraničitého měla k dispozici komplexy **A–C** (viz obrázek 1).



Obr. 3: Další příklady organokovových sloučenin uranu.

Úkol 7: Uveďte názvy organických ligandů a jejich hapticity ve sloučeninách **A–C**. Poznámka: u komplexu **C** uveďte názvy a hapticity obou organických ligandů.

Po pečlivé charakterizaci připravených sloučenin se profesorka Rukola konečně dostala k samotným měřením spektroskopických vlastností organokovových sloučenin uranu. Při každém měření použila pro porovnání spektroskopicky dobře popsanou organokovovou sloučeninu. Mezi těmito látkami byl i komplex $[\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{CO})_3]$, který obsahuje stejný organický ligand jako uranocen – cyklooktatetraen (viz struktury na obrázku 4). Jak už ale sumární vzorec komplexu ukazuje, ligand má nižší hapticitu v komplexu se železem, než má v komplexu s uranem (uranocen).



Obr. 4: Struktury komplexů uranu a železa obsahující cyklooktatetraenový ligand.

Úkol 8: Vysvětlete, proč má cyklooktatetraen v komplexech na obrázku 4 odlišnou hapticitu.

Naštěstí pro naše hrdiny, všechna měření odpovídala počátečním hypotézám, a tak mohli vesele publikovat své výsledky v Chemických listech a žít šťastně a vesele, než jim zase odmítnou zaplatit chemikálii z grantu.

A4 – Od ledu k ledu

Autorka: Lenka Karpíšková (e-mail: lenula.kar@gmail.com)

11 bodů

Znáte moji ženu? Vychytralá co? Jasně, že se kyj sám od sebe nezvedl ze země a nepraštil mě po hlavě! Že jsem o tom byl jen na vteřinu pochyboval. . .

Naposledy jsme řešili, že entropie S představuje míru neuspořádanosti systému a samovolně se pouze zvyšuje. Dále už víme, že děje, při nichž se teplo uvolňuje, mají zápornou hodnotu změny entalpie ΔH . Jak entropie, tak entalpie rozhodují o tom, jestli daná reakce proběhne samovolně. Dohromady je spojuje následující vztah:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

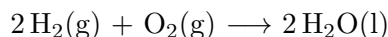
kde ΔG představuje změnu Gibbsovy energie, ΔH změnu entalpie, T je termodynamická teplota a ΔS změna entropie. Gibbsova energie je velmi užitečná, protože její změna je záporná pro samovolné děje a kladná pro děje, které samovolně neprobíhají. No a teď se konečně můžete pobavit nad mým vtipem z minulé úlohy – když jsem snědl celý kotlík mamutího guláše, řekl jsem ženě, že „ono samo“. A když se zeptala „Jak ono samo?“, tak jsem jí odpověděl: „Změna Gibbsovy energie tohoto děje byla evidentně záporná.“ Víte, že se jí vůbec nedivím, že mě tím kyjem přetáhla po hlavě?

Přesuňme se teď k prvnímu úkolu jako takové termodynamické rozcvičce na zahřátí.

Úkol 1: Uveďte znaménko následujících veličin při rozpouštění hydroxidu sodného ve vodě, při kterém se směs zahřívá.

- a) ΔG
- b) ΔH
- c) T
- d) ΔS

Minule jsem se svěřil s tím, že si vybírám nové auto a s potěšením mohu oznámit, že už ho parkuji ve své garážojeskyni. Vyhrál u mě vodíkový pohon, i když má své nedostatky, líbí se mi, že využívá chemickou reakci, při které jako odpadní produkt vzniká voda:



Chtěl bych se více zamyslet nad tím, co se stane, když se vodík potká s kyslíkem. Vodík mám natankovaný v autě a kyslík je ve vzduchu všude kolem nás. Může při jejich styku docházet ke ztrátám paliva vznikem vody?

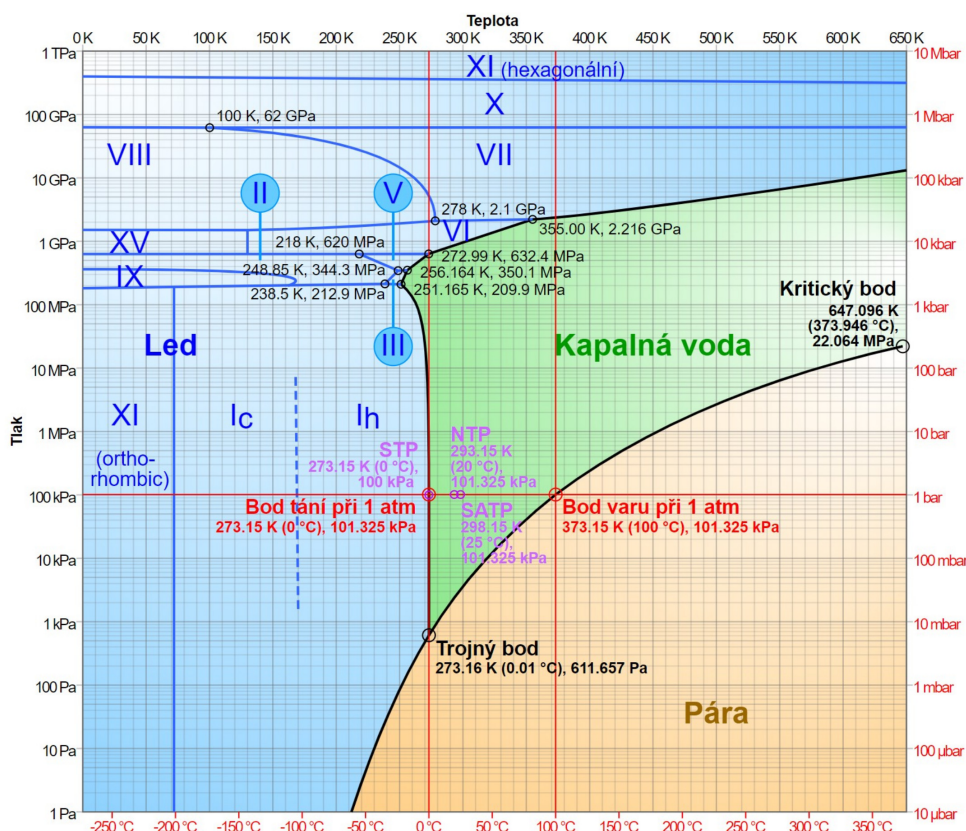
Úkol 2: Vypočítejte změnu molární Gibbsovy energie vzniku vody z vodíku a kyslíku při teplotě 25 °C. Změna molární entropie vzniku vody je rovna $-163 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, změna molární entalpie je rovna $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Úkol 3: Přestože je změna Gibbsovy energie vzniku vody záporná, tak pokud smícháte vodík s kyslíkem ve správném poměru v uzavřené láhvi, nezačne na jejích stěnách kondenzovat voda. Stručně vysvětlete tento zdánlivý rozpor. Rada: Uvažujte, jakým způsobem se běžně tato reakce provádí, aby proběhla.

Samozřejmě kdybyste si chtěli připravit vodu, jde to i jinými způsoby než jen reakcí vodíku s kyslíkem.

Úkol 4: Napište vyčíslenou chemickou rovnici reakce, která by mohla sloužit k přípravě vody.

Já bych se tedy do přípravy vody nepouštěl, když chce neandrtálec vodu, zajde si radši do jezera, do moře, odkopat kus ledovce, pustit vodu z kohoutku nebo do mrazáku pro kus ledu. Což mě přivádí k dalšímu skupenství vody, které bychom mohli více prozkoumat. Led je neskutečně zajímavý v tom, že není jen jeden. Ano, přiznávám se, sprostě jsem vám zatajil, že fázový diagram vody je mnohem složitější.



Obr. 1: Fázový diagram vody.¹

Fázový diagram na obrázku 1 obsahuje větší rozmezí tlaku a jsou v něm znázorněny modifikace ledu (mimo amorfního). Všechny se značí římskými číslicemi, jen „běžné ledy“ mají navíc označení indexem, které rozlišuje hexagonální (I_h) a kubický (I_c) led. Kubický led je metastabilní a bývá zastoupen v menším množství.

¹Zdroj: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/08/Phase_diagram_of_water.svg (najdete zde tento diagram, ale větší, pokud byste jej potřebovali)

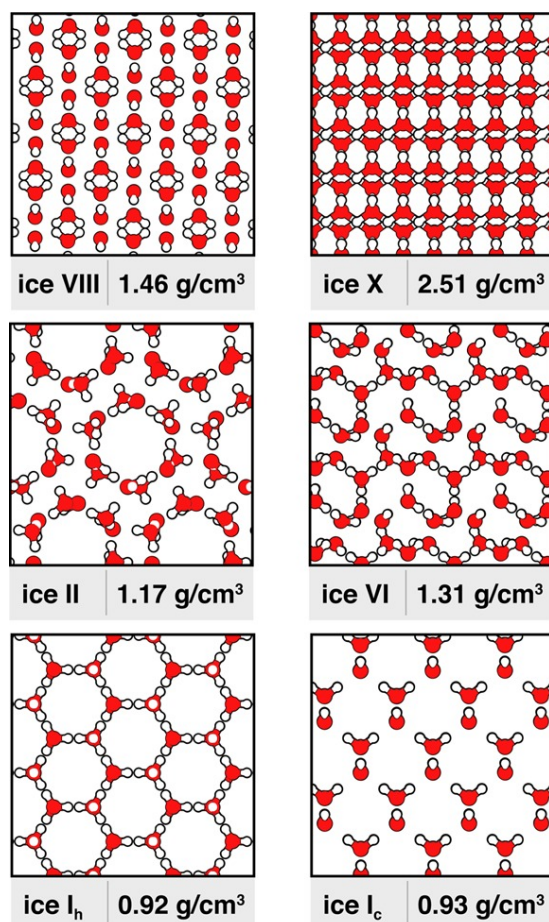
Úkol 5: Stručně vysvětlete, co znamená, že je modifikace metastabilní.

Většinu modifikací ledu můžeme najít jen za extrémních podmínek. Jsou vyžadovány velmi vysoké tlaky a někdy nízké teploty. Na Zemi se můžete za běžných podmínek setkat pouze s ledy I_h a I_c . Jsou totiž nejstabilnější modifikací při tlaku 1 atm a v rozsahu teplot naměřitelných na Zemi (nejnižší naměřená teplota byla $-89\text{ }^\circ\text{C}$). „Exotičtější“ ledy se ale přece jen mohou také vyskytovat v přírodě, např. led na spodu ledovce je vystaven vysokým tlakům a může tedy obsahovat jiné modifikace.

Úkol 6: Představte si, že máte led při teplotě $-89\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 1 atm. Tlak budete za konstantní teploty postupně zvyšovat tak, aby se vždy stihla ustanovit rovnováha a vznikla nejstabilnější modifikace při dané teplotě a tlaku. Uveďte všechny modifikace, které postupně vzniknou, když budete tlak zvyšovat na 1 Mbar.

Úkol 7: Jupiterův měsíc Europa je známý tím, že se na něm nachází voda. Vyjmenujte fáze vody včetně modifikací ledu, které byste mohli najít na jeho povrchu, je-li na Europě atmosférický tlak roven $1\text{ }\mu\text{Pa}$ a teplota se pohybuje mezi 50 a 125 K. Uvažujte, že fázový diagram na obrázku 1 mezi 0 a 1 Pa přímo navazuje a neobjevuje se tu žádná nová fáze.

Každá modifikace ledu má jiné vlastnosti a jinou strukturu. Na obrázku 2 jsou zobrazené struktury vybraných modifikací ledu společně s jejich hustotou.



Obr. 2: Struktury vybraných modifikací ledu s jejich hustotami.²

²Zdroj: Brini, E.; Fennell, C. How Water's Properties Are Encoded in Its Molecular Structure and Energies. *Chem. Rev.* **2017**, 117(19), 12385–12414.

Úkol 8: Jaká veličina z fázového diagramu koreluje s hustotami modifikací ledu?

V přírodě sice nenajdete led ve všech modifikacích, zato jej najdete ve spoustě formách. Může to být zamrzlá kaluž nebo rybník, kroupy, sníh, ledové květy, zamrzlé větve stromů nebo tzv. diamantový prášek. I sněhové vločky mají různé podoby, někdy vypadají jako sloupečky, jindy jako destičky nebo třeba hvězdice (dendrity). Některé si můžete prohlédnout na obrázku 3. Většina sněhových vloček jsou krystaly s hexagonální symetrií.



Obr. 3: Sněhové vločky pod elektronovým mikroskopem, kolorováno.

Úkol 9: Vysvětlete, jak je možné, že má většina sněhových vloček hexagonální symetrii. Rada: Uvažujte, jaká modifikace ledu jsou sněhové vločky.

Úkol 10: Vypočítejte, z kolika procent objemu je sníh tvořený vzduchem, je-li hustota čerstvě napadeného sněhu 70 kg m^{-3} . Hustotu pevné části sněhových vloček určete z hodnot v obrázku 2, hmotnost vzduchu zanedbejte.

Voda je neskutečně zajímavá svojí pestrostí a odlišností. Žádnou jinou látku si neprohlédnete v přírodě v tolika jejích formách a snad i skupenstvích, proto mě voda tolik fascinuje. Navíc byly popsány desítky anomálií vody. Většinou se jako anomálie vody nazývá menší hustota ledu než vody (samozřejmě teď už víte, že je řeč o ledu I_h nebo I_c), ale ve skutečnosti je jich mnohem více. Anomálií je třeba neobvykle vysoká teplota varu nebo tzv. Mpembův jev, kdy můžeme pozorovat, že teplá voda zamrzá rychleji než studená. No, kdybych je měl všechny vyjmenovat, budeme tu pěkně dlouho, tak mi s tím můžete pomoci.

Úkol 11: Vyjmenujte dvě další anomálie vody (mimo tří již zmíněných).

Já doufám, že jste teď ještě větší nadšenci do vody, než jste byli předtím, a že vás uchvátily krásy fyzikální chemie alespoň z jedné desetiny jako mě. Prošli jsme společně od páry, přes kondenzaci, kapalnou vodu, tuhnutí až po ledy a mně nezbyvá nic jiného, než se s vámi prozatím rozloučit. . . Potřebuji jít schovat kyj a dát si na svačinku jeden kotlík hrochmutí svíčkové.

Lovu mamutů zdar!

B4 – Hrátky s kolagenem – Kolagenoví medvídci

Autor: Tomáš Fiala (e-mail: tfiala@ethz.ch)

12 bodů

Milí přátelé,

v minulých dvou dílech jsme se věnovali syntetickému kolagenu a zanedbali jsme tak trošku kolagen skutečný, tedy ten, který vzniká v našich vlastních tělech. Pojďme v poslední úloze toto opomenutí napravit. Projdeme si celý proces vzniku kolagenu od genu až po finální kolagenové vlákno a na závěr se zamyslíme i nad zcela praktickými využitími tohoto fascinujícího proteinu.

Doporučená studijní literatura: jak už se stalo zvykem, úloha je sama o sobě zároveň studijním materiálem. Základy rozebíraných konceptů jsou v textu vysvětleny a jednotlivé úkoly se ptají na jejich porozumění, příp. rozvinutí. Potřebné základy najdete v každé středoškolské učebnici chemie. Pro doplňující informace opět doporučuji využít Google a Wikipedii. Pro připomenutí, docela dost toho o kolagenu najdete na Wikipedii v češtině i angličtině:

Kolagen (česky): <https://cs.wikipedia.org/wiki/Kolagen>

Kolagen (anglicky): <https://en.wikipedia.org/wiki/Collagen>

Pojďme si tedy krok po kroku povědět, jak se kolagen v našich tělech syntetizuje. Vše začíná v jádru buňky procesem transkripce, kdy se „recept“ na výrobu kolagenu přepíše z „velké knihy“ DNA do „putovního návodu na výrobu“ zvaného mRNA. Ten posléze opouští buněčné jádro a míří do ribozomu, „továrny“, která podle tohoto návodu vyrobí příslušný protein. Nebo spíš mRNA jej „přeloží“ z jazyka nukleových kyselin do jazyka proteinů, protože proces se nazývá „translace“ (česky „překlad“). Tak, a hotovo, máme kolagen. ☺ Tím tato úloha končí a všichni máte plný počet bodů!

... Cože? Že by to byla takhle nuda? Tak jo, máte pravdu, všechno je to o trochu složitější. Z ribozomální továrny nám totiž nevyleze krásný nablýskaný kolagen stočený do úhledných trojšroubovic, které jsou naskládány do pevných vláken. V této fázi jsme vyrobili zatím pouze jakýsi „polotovár“, který musí do finálního produktu ujít ještě dalekou cestu. Tomuto přímému produktu translace, který nese název **pre-pro-peptid**, totiž ještě něco chybí, a něco jiného mu naopak přebývá.

Jedna ze součástí pre-pro-peptidu, která je oproti finálnímu kolagenu navíc, je několik aminokyselin tzv. signální sekvence na *N*-konci. Ty slouží jakožto „vstupenka“ do „obráběcí dílny“ buňky – endoplazmatického retikula (ER). Po ukázání svého *N*-konce příslušnému receptoru je pre-pro-peptid vpuštěn do ER a vstupenka je „skartována“ (odštěpena od zbytku pre-pro-peptidu) enzymem zvaným signální peptidasa. Pre-pro-peptid chudší o svou *N*-koncovou vstupenku se nazývá **pro-peptid**.

Úkol 1: Která/é z následujících možností charakterizuje/í signální peptidasu? Více možností než jedna mohou být správné.

- a) jedná se o enzym z kategorie hydrolas
- b) tento enzym štěpí amidickou vazbu
- c) enzym přímo spotřebovává pro danou reakci molekulu O₂
- d) v aktivním místě enzymu je klíčová nukleofilní aminokyselina (např. serin)

Následně v ER-dílně probíhá řada dalších klíčových úprav pro-peptidu. První z nich je oxidace části prolinových zbytků enzymem prolyl-hydroxylasou na (4*R*)-hydroxyprolin, a také lysinových zbytků lysyl-hydroxylasou na (5*R*)-hydroxylysin. Oba tyto enzymy potřebují pro své fungování kyselinu L-askorbovou jako kofaktor.

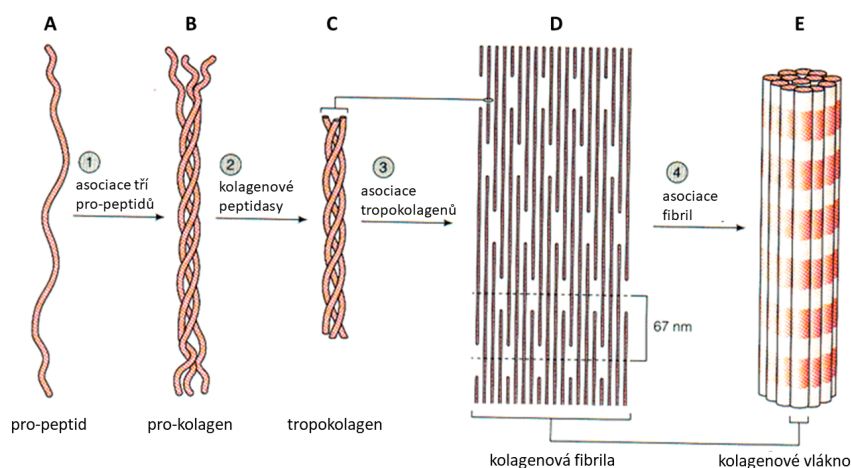
Úkol 2: Kyselina L-askorbová je jednou z klíčových součástí naší stravy a její nedostatek vede k velmi známé nemoci, kterou se především v minulosti potýkali námořníci na dlouhých plavbách. Pod jakým jiným názvem známe tuto esenciální kyselinu? Jak se nazývá zmíněná nemoc?

Úkol 3: Nedostatečná aktivita prolyl-hydroxylasy během výše zmíněné nemoci povede ke změně stability syntetizovaného kolagenu. Bude mít kolagen vyrobený při nedostatku kyseliny L-askorbové vyšší nebo nižší teplotu tání než za normálních podmínek? Svou odpověď zdůvodněte na základě znalostí nabytých v minulé úloze.

Druhým obráběcím krokem je glykosylace OH skupiny (5*R*)-hydroxylysinů monosacharidy a disacharidy. Nejčastěji náš pro-peptid „pocukrujeme“ D-galaktosou připojenou přes tzv. β -glykosidickou vazbu.

Úkol 4: Nakreslete strukturu vznikuvšího β -D-galaktosyl-(5*R*)-hydroxylysinu. Nezapomeňte naznačit správnou stereochemii všech stereogenních center.

Jako poslední, klíčová úprava v ER dojde ke vzájemnému ovinutí tří pro-peptidových vláken (A v obr. 1) za vzniku trojšroubovice, které říkáme **pro-kolagen** (struktura B a proces 1 v obr. 1). Nyní už se mnohem více podobáme finálnímu strukturnímu proteinu, ale pořád nám něco chybí a něco přebývá. To už ale neobstará ER. Na další zpracování je pro-kolagen předán Golgiho aparátu (GA).



Obr. 1: Schéma skládání kolagenového peptidu do vyšších supramolekulárních struktur.³

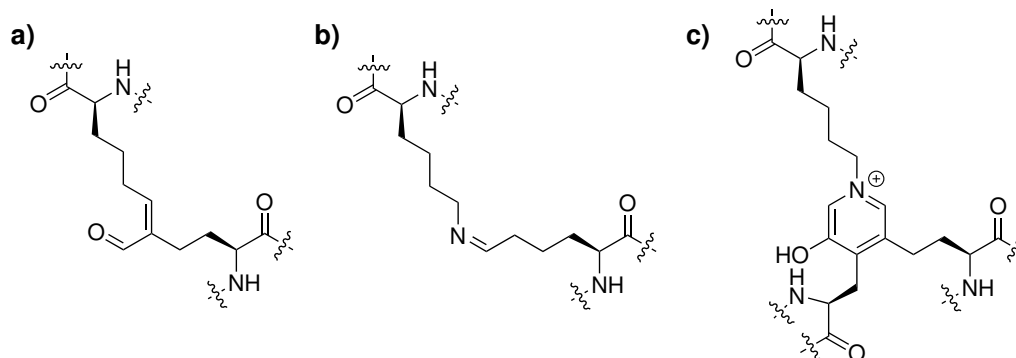
GA funguje především jako „zásilková služba“ odesílající balíčky proteinů a dalších látek kam je potřeba. Není to ale jeho jediná funkce. I některé chemické úpravy peptidů z kategorie posttranslačních modifikací umí GA obstarat. V případě pro-kolagenu se jedná především o další kolo glykosylací, přičemž tentokrát se připojují oligosacharidy, tedy cukry s delšími řetězci, než

³Zdroj: <https://www.orthobullets.com/basic-science/9013/collagen>.

jsou jednotlivé galaktosy nebo glukosy zařazované v ER. Vraťme se ale k hlavní funkci GA – buněčné poště. Kolagen, jakožto strukturní protein, patří mimo buňku. Proto je v GA zabalen do balíčku tvořeného fosfolipidovou dvojvrstvou – tzv. sekrečního vesiklu, který je odeslán směrem k vnější membráně na vyhoštění. Vzhledem k tomu, že svrchní materiál tohoto balíku je stejný jako materiál buněčné membrány, mohou tyto spolu splynout, a tím dojde k vyvržení obsahu ven z buňky. Takto je naloženo i s našim pro-kolagenem, který se poté ocitá na vnější straně buněčné membrány. Tam se ho ujmou membránové enzymy zvané kolagenové peptidasy, takové „molekulární nůžky“, které zbaví pro-kolagen dlouhých nespletených konců, aby nám zůstal už jen **tropokolagen** (struktura **C** a proces **2** v obr. 1) – útvar s úhlednou trojšroubovicovou strukturou a krátkými koncovými sekvencemi, tzv. telopeptidy.

Takto oholený tropokolagen je nyní připraven na uspořádání do vyšších supramolekulárních útvarů. Z několika (typicky pěti) tropokolagenových vláken vzniká **kolagenová fibrila** (struktura **D** a proces **3** v obr. 1). Jelikož jsou tyto fibrily velmi tenké (průměr pouhých 5 nm), musí se ještě dále navzájem proplétat za vzniku tlustších kolagenových vláken (struktura **E** a proces **4** v obr. 1), které v posledním stádiu dosahují tloušťky až 500 nm. Tato kolagenová vlákna jsou pak základem většiny strukturních tkání, včetně kostí, kůže, vlasů, chrupavek, šlach a dalších.

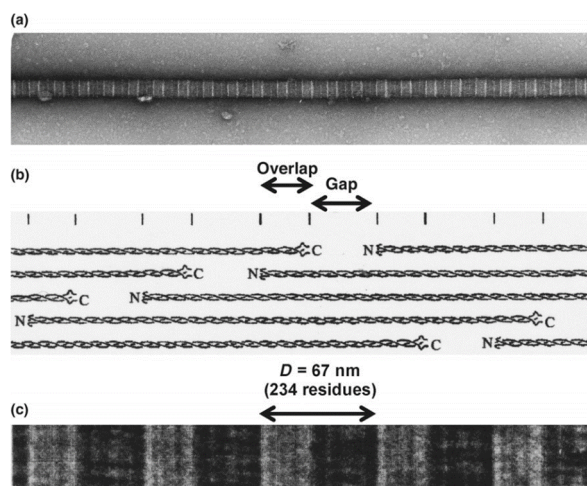
Aby se jednotlivé tropokolagenové molekuly udržely v těchto hierarchicky vyšších útvarech, musí si trochu pomoci silnějšími úchopy než jsou pouhé van der Waalsovy síly. Těmito silnými úchopy jsou zde kovalentní vazby, které vznikají další sérií posttranslačních modifikací tropokolagenových molekul, hlavně v oblasti koncových telopeptidů. Na obr. 2 jsou znázorněny tři příklady kovalentních vazeb stabilizujících vyšší kolagenové struktury.



Obr. 2: Příklady kovalentních vazeb stabilizujících vyšší kolagenové struktury.

Úkol 5: Pro všechny struktury z obrázku 2 identifikujte původní (kódované) aminokyseliny, jejichž posttranslačními modifikacemi vznikly. Pozor, jedna vyšší struktura může být tvořena více než jednou aminokyselinou.

Kolagenové fibrily mají jednu zvláštní vlastnost. Při pohledu na ně pod elektronovým mikroskopem si nemůžeme nevšimnout, že jsou „páskované“. To je způsobeno pravidelnými „hustšími“ a „řidšími“ segmenty fibrily s periodicitou 67 nm. Díky vzájemnému posunu tropokolagenových trojšroubovic ve fibrile a zároveň jinak dlouhé vzdálenosti mezi navazujícími trojšroubovicemi pozorujeme na fibrile „hustší“ místa, kde se překrývají všechny tropokolagenové šroubovice a „řidší“ místa, kde jedno z vláken chybí. Vzhledem k tomu, že se kolagenové fibrily do vláken skládají paralelně bez vzájemného posunu, je toto páskování jasně viditelné i ve vyšších strukturách kolagenových vláken (obr. 3).



Obr. 3: Páskování v kolagenových fibrilách a vláknech. a) Elektronový mikrograf kolagenového vlákna s páskováním. b) Schéma znázorňující uspořádání tropokolagenových vláken v kolagenové fibrile. Zvýrazněna jsou místa úplného překryvu („overlap“) a mezery („gap“). c) Přiblížený elektronový mikrograf kolagenového vlákna s páskováním o periodicitě 67 nm.⁴

Úkol 6: Typická tropokolagenová trojšroubovice v tzv. Kolagenu I má délku 300 nm. Periodicita páskování v tomto typu kolagenu je 67 nm (obr. 3). Vypočítejte nejmenší možnou délku překryvové oblasti („overlap“ v obr. 3) a délku mezery („gap“ v obr. 3). Předpokládejte, že je po celé délce fibrily páskování neměnné se stejnou periodou.

Kolagen, kromě toho, že je to nejhojnější protein v lidském těle, má pro nás i mnohá další využití, které matička příroda nezamýšlela. Hojně se využívá v medicíně, většinou jako pomocné pojivo, které napomáhá hojení po operacích. To ale zdaleka není první praktické využití kolagenu lidstvem. Už název „kolagen“ pochází z řečtiny a znamená „lepidlo dávající“ – už ve starověku se totiž vařením koňských kůží a šlach získávala kolagen-obsahující hmota, která sloužila jako lepidlo. Nemalé využití našel kolagen i v kulinářství. A k tomuto tématu budou směřovat poslední dvě otázky série úloh o kolagenu:

Úkol 7: Velmi populární pochutina, obzvláště u dětí, jsou gumoví medvídci. Co mají tyto barevné sladké postavičky společného s kolagenem?

Úkol 8: Konzumujete rádi potraviny na bázi kolagenu? Vyjmenujte 3 další jídla s vysokým obsahem kolagenu nebo jinak přímo související s tímto proteinem. Stručně vysvětlete, jaká tato spojitost je a proč toto jídlo máte/nemáte v lásce.

Touto kulinářskou tečkou vám děkuji za řešení úloh o kolagenu. Pokud jste dostali hlad, tak přeji dobrou chuť! Každopádně vám ale přeji úspěšnou vědeckou kariéru, ať už se bude či nebude točit kolem peptidů a proteinů. Vědě zdar!

Tato úloha je financována z výzkumného a inovačního programu Evropské Unie Horizon 2020, Marie Skłodowska-Curie grantu pod číslem 891009.



⁴Zdroj: <https://tcapp.org/wp-content/uploads/2017/09/Collagen-%EF%AC%81bril-formationin-vitroandin-vivo.pdf>

C4 – Chemické látky a člověk – inhalační expozice a metabolismy

Autorky: Aneta Rafajová, Petra Stuchlík Fišerová a Simona Rozárka Jílková 12 bodů
(e-mail: rozarka.jilkova@recetox.muni.cz)

„Proto jsme si naši Zeměkouli vymysleli radši bez komínů. Jen okytkovanou a ostromovanou a ozvířátkovanou a očlověkovanou.“

Milena Lukešová

Paní Svobodová se zhluboka nadechla. Už je tu jaro! Čas na výlety do přírody, na čerstvý vzduch. Paní Svobodová si užívá malebnou krajinu mimo velkoměsto a odpoledne dochází do cílové vesničky. Ale co to? Co je to za smrad? Aha, to se ochladilo a támhle v tom domě někdo pálí, co kde našel. Paní Svobodová, však už ji dobře znáte, vytáhla blok a tužku a začala kreslit domeček a velký černý kouř. . .

Úkol 1: Představte si polutant „kouřík“, který vzniká při jakémkoliv nedokonalém spalování. Nakreslete možnou expozici člověka z ovzduší tímto polutantem. Začněte zdrojem a únikem polutantu (zdrojů bude mnohem víc než jen domeček s komínem), zahrňte příjmová a transportní média (např. šíření vzduchem), místo kontaktu s člověkem (např. vzduch ve vesnici) a způsob průniku do organismu (např. inhalace).

Paní Svobodová dál přemýšlela. Co ale v tom „kouříkovi“ všechno může být? Hlavními znečišťujícími látkami uvolňovanými do ovzduší jsou např. suspendované (prachové) částice (PM), NO_x, SO₂, CO, O₃, těžké kovy, nebo polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs).

Úkol 2: Všechny tyto látky (a obecně další polutanty) lze v ovzduší měřit jako emise a imise. Jaký je mezi těmito dvěma termíny rozdíl?

Začalo se ale už smrákat, a tak paní Svobodová nasedla do auta a vyrazila směr domov. No jasně, většina aut má spalovací motory! Vždyť přeci ví, že značným zdrojem několika výše zmíněných látek je i doprava. Kvůli svým vysokým emisím CO₂, nákladům na výrobu [1] a produkci dalších polutantů (CO, PM, NO_x) [2] pokleslo v Evropě využívání diesellových motorů a čím dál více se začíná využívat alternativních pohonných hmot. Příkladem mohou být elektrická auta, která už z principu neprodukují emise spalovacími procesy jako právě auta s benzínovými nebo diesellovými motory. Přesto se však ukazuje, že zdaleka nejsou alternativou s nulovými emisemi, jak se může na první pohled zdát [3].

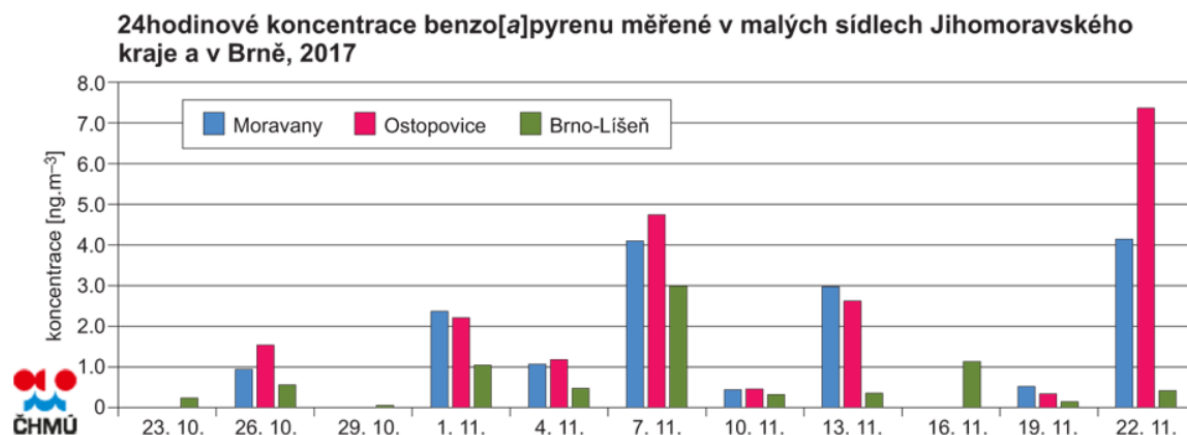
Úkol 3:

- Jakým způsobem mohou tato auta přispívat ke znečištění ovzduší?
- Na čem bude záviset ekologičnost elektromobilů?

Paní Svobodová přijela a rychle běžela domů, aby se mohla připojit na internet a zjistit si další informace! Kde je vzduch čistší – na vesnici, nebo ve městě?

Úkol 4: Na následujícím grafu jsou zobrazeny koncentrace benzo[a]pyrenu v různých lokalitách Jihomoravského kraje (Moravany a Ostopovice se nacházejí v okrese Brno-venkov a Líšeň v okrese Brno-město) [4]. Benzo[a]pyren je jedním z předních zástupců skupiny PAHs, které

vznikají především spalovacími procesy. Jak byste vysvětlili naměřené rozdíly v koncentracích této látky na vesnicích a ve městě?



Obr. 1: Průměrné 24hodinové koncentrace benzo[a]pyrenu měřené v Moravanech, Ostopovicích a Brno-Lišni.

Zajímavé, to mě nikdy nenapadlo, že čistý vzduch je vlastně ten...

Úkol 5: Doplníte „venkovský“, nebo „městský“?

No ale na znečištění vzduchu musí být v dnešní době jistě nějaké limity!

Úkol 6: Podle Zákona o ochraně ovzduší 201/2012 Sb. je imisní limit pro PM₁₀ (suspendované částice o velikosti < 10 μm) v zájmu ochrany lidského zdraví nastaven jako průměr za jeden kalendářní rok na 40 μg/m³. Vypočítejte inhalační příjem při této limitní koncentraci pro PM₁₀ ze vzduchu při každodenní (celodenní) expozici za jeden rok. Informace k výpočtu jsou ve studijním materiálu CS1.

A to už má paní Svobodová zmačknuté, tenhle vzoreček ji pronásledoval v různých obměnách celý rok!

Paní Svobodová při hledání různých informací narazila i na spojovačku. A protože si chtěla zavzpomínat na svá studijní léta, hned se do ní pustila.

Úkol 7: Co vše může být „kouřik“? Přiřaďte správně polutant s jeho zdrojem uvolňování do prostředí (a) a s jeho dopady na lidské zdraví (b).

a) Hlavní zdroje znečištění

SO ₂	doprava, spalovací procesy
NO _x	doprava, lokální topeniště
Benzo[a]pyren	reakce s volatilními organickými látkami (VOCs) a NO _x
PM	energetika, výroba tepla
O ₃	špatné spalování

b) Zdravotní dopady

SO ₂	dráždí spojivky a dýchací cesty, poškození vegetace
NO _x	hemato-/geno-/imunotoxicita, karcinogenita
O ₃	dráždivý plyn, kyselý déšť
CO	závratě, dráždí oči a dýchací soustavu, jedna z příčin „syndromu nemocných budov“
VOCs (těkavé organické látky)	dýchací potíže, bolesti hlavy, iritace očí, po reakci s VOCs tvoří O ₃
benzen	karcinogeny
PAHs	vazba na hemoglobin – narušení přenosu kyslíku v krvi

Paní Svobodová se nadechla a . . . Jak už to tak bývá, zase se zamyslela: „Jak by bylo možné zjistit, kolik všech těchto látek (pesticidů, ftalátů, parabenů i „kouříků“) mají lidé v sobě? Lze je prostě jenom tak změřit? A v čem je najdu, v krvi? V moči? Ještě někde jinde?“

Trochu zapátrala, a zjistila, že možností a přístupů je mnoho. Například, že záleží na tom, jaká látka v lidském těle nás zajímá. A naše cílené látky můžeme dělit na lipofilní a hydrofilní.

Úkol 8: Co byste vzorkovali v lidském těle, abyste detekovali lipofilní látky? A jakou matici byste zvolili pro detekci hydrofilních látek?

Těch možností je spousta. Na co se zaměřit? Paní Svobodová si vybrala moč, je to totiž matrice s jednou velikou výhodou, že její vzorkování je neinvazivní.

Úkol 9: Jaké skupiny látek byste očekávali v moči? Proč? Stačí i obecný popis fyzikálně-chemických vlastností látek, které jsme schopni v moči detekovat.

Ale moč jako matrice bude mít jistě i nějaká omezení. . .

Úkol 10: Napadají vás nějaké nežádoucí látky, které by se mohly vyskytovat v moči a komplikovat svou přítomností analýzu? Uvažujte jak o přirozeně, tak nepřirozeně se vyskytujících látkách.

Důležitá je taky informace, že mnoho látek se neměří v takové formě, v jaké jsme ji dostali do těla. Protože mnoho látek je spíše ochotných zůstat v tucích, ale tělo si je ne vždy chce příliš nechávat, muselo si k tomu vymyslet způsob, jak se látek zbavit. Prostě je přemění, v tom je lidské tělo poměrně zkušené! Látky, které by se s ním chtěly družít a zůstat v něm dlouhá léta, přemění pomocí různých reakcí (jako je hydrolýza, oxidace, nebo vytvoření glukuronidů či sulfátů) na tzv. metabolity, látky více polární a hydrofilní a tím se jich dokáže jednoduše zbavit spolu s močí či exkrementy.

Úkol 11: Jak se liší metabolity „kouříků“ od nativních, původních „kouříků“? Uvažujte chemické nebo fyzikální vlastnosti a strukturu.

„V tom případě je přece všechno v pořádku, naše těla jsou schopna eliminovat všechny chemikálie, které se do nich dostanou, takže tady asi nebude nic, co by bylo potřeba podrobit dalšímu zkoumání. . . “ zaradovala se paní Svobodová, a už jen tak zběžně koukala do nalezeného textu. V tom narazila na slovíčko „pseudopersistentní“. „Pseudopersistentní? O persistentních látkách už jsem leccos četla, ale pseudo. . . “ zamumlala si paní Svobodová a pokračovala ve čtení.

Problém tedy není v tom, že by se lidské tělo nedokázalo těchto chemických látek zbavit, ale v tom, že jejich koncentrace v našem životním prostředí je příliš vysoká. S těmito látkami se setkáváme na denní bázi a stále do sebe vstřebáváme nové. Pojem „pseudopersistentní“ nám zde vlastně nedefinuje vlastnost látky jako takové, ale spíše její výskyt v našem těle, které, ačkoliv se snaží, se jí nedokáže zbavit, protože mu ji pořád přidáváme.

Úkol 12: Zamyslete se, o jaké látky by mohlo jít. Stačí napsat použití dané chemikálie, není nutné znát její přesný název. (Nápověda: Půjde o látky, které se používají ve velkém množství nebo o produkty, se kterými člověk přichází velmi často do styku.)

Paní Svobodová zaklapla svůj deník. Tolik látek všude kolem nás. Dalo by se to množství, které se do našeho těla dostane, nějak zmenšit?

Úkol 13: Zkuste vymyslet pár tipů, jak snížit expozici různým látkám. Vzpomeňte si jak na pesticidy, tak ftaláty a parabeny. Nezapomeňte na „kouřika“ a i Vámi vymyšlené kategorie pseudopersistentních látek z úkolu 12.

Detektivka na závěr inspirovaná skutečným případem (průběžný úkol, část 4):

Drahá přítelkyně,

Moc Ti děkuji za pomoc s objasněním této záhady. Jsem velmi rád, že mé meruňky jsou v pořádku. A představ si! Balírna mi dala odškodnění, takže mám finance jak na rozjetí našeho podniku na kosmetické ubrousky, tak na vystavění vlastní balírny! A zařizuji si ji se všemi vychytávkami, které jsme spolu vymysleli.

Ještě jednou veliké díky a těším se v létě na viděnou!

Alfonso

PS: Biologické vzorky skladuji ve speciálním mrazáku tak, jak jsi mě žádala. Jsem zvědav, co se z nich dozvíme!

Pokud i Vy jste zvědaví, co to je za vzorky a co se z nich dá zjistit, přijďte se setkat s Alfonsem a paní Svobodovou na letní ViBuChové soustředění. A aby se Vám lépe zpracovávala data, doporučujeme si vzít vlastní notebook. Těšíme se na Vás!

Reference

- [1] Robert Edwards et al. Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context. Joint Research Centre of the European Commission (2014).
- [2] Reşitoğlu, İ.A., Altinişik, K. & Keskin, A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Techn. Environ. Policy*, 17, 15–27 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9>
- [3] Victor R.J.H. Timmers, Peter A.J. Achten. Non-exhaust PM emissions from electric vehicles. *Atmospheric Environment*, 134, 10–17 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.017>
- [4] Český hydrometeorologický ústav [online]. ČHMÚ: ©2017 [cit. 24. 01. 2021]. Dostupné na: https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/17groc/gr17cz/IV2_BaP_CZ.html

Sovička po Valentýnu...

CO SE STALO PO TOM, CO DAL SOVÁK SOVIČCE VALENTÝN



SOVIČKO! VYŠLA NOVÁ BROŽURKA!
PODÍVAME SE NA TO?

PROMIŇ ŽERYKU, ALE DNES NE.
JDEME S PANEM SOVÁKEM
DO KINA.

SOVIČKO! DNES JE SKVĚLÉ POČASÍ!
PŮJDEŠ SE MNOU NA PROCHÁZKU?
A VE ČTYŘI JE WEBINÁŘ O SYNTÉZE
NOVÝCH BAMBUSORILŮ! NA TO SE
MUSÍME SPOLU PODÍVAT!



PROMIŇ FANDO, ALE JÁ UŽ JSEM
DOMLOVENÁ S PANEM SOVÁKEM,
ŽE JDEME DO MUzea...

NO... NIC ŽERYKU... TAK SI SPOLU
ZAHRAJEME VIDEOHRY!

