

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 3. série

11. ročník (2020/2021)

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

Recenze úloh:

Lenka Karpíšková (S6), Jana Lapešová (S5), Petra Pikulová (S6), Hugo Semrád (A3) a Filip Vrtiak (C3) a Lukáš Žídek (B3)

© 2021 Jiří Doseděl, Tomáš Fiala, Marie Grunová, Simona Rozárka Jílková, Lenka Karpíšková, Petra Pikulová, Lenka Suchánková a Tomáš Štefanov.

© 2021 Masarykova univerzita

Úvodník

Milé ViBuŠnice, milí ViBuŠníci,

pod stromečkem jste sice novou brožurku nenašli, ale dostat všechny dárky najednou? Moc mainstream... Ale nebojte, nenecháme Vás čekat příliš dlouho ☺. A cože jsme si to pro Vás připravili tentokrát?

V první úvodní úloze si zahrajete na amorky a pomůžete Sovákovi vyznat Sovičce lásku. Další úloha Vás vezme do světa, v němž žijí molekuly – do světa malých rozměrů, kde klasická mechanika selhává a musí být nahrazena mechanikou kvantovou. Neandrtálec Adam vám představí pojmy entalpie nebo entropie a zamyslíte se nad jejich aplikací pro stádo mamutů. Potom se dozvíte, že kolagen může tát (pssst, spoiler) a co všechno tento jev ovlivňuje. A na závěr se spolu s paní Svobodovou zděsíte, co na Vás číhá v kosmetice, kterou jste dostali od Ježíška.

Na řešení máte čas do 14. 2. 2021. A za orgtým ViBuChu vám proto navrhuje, abyste své řešení první úvodní úlohy hned vyzkoušeli v praxi. Jistě tím uděláte radost své drahé polovičce. Pokud žádnou nemáte, nepochybujeme, že se Vám ji Vaší chemickou valentýnkou podaří získat.

Přejeme vám mnoho štěstí do roku 2021, a spoustu zábavy při řešení zapeklitých chemických úloh ☺.

Za orgtým ViBuChu

Peťa a Maru.

S5 – Valentýnská úloha (pátá úvodní úloha)

Autoři: Jiří Doseděl (e-mail: jirka.dosedel@email.cz)
Lenka Karpíšková (e-mail: lenula.kar@gmail.com)

4 body

*Byl pozdní večer – štrnáctý február –
štrnáctý február – byl chemie čas.
Soviččin zval ku lásce hlas,
kde laboratorní hadry zaváněl cár.
O lásce šeptal tichý únik plynu z děličky;
Soxhletův extraktor lhal lásky žel,
svou lásku sodík chloru pěl,
však sodík neolizuj ze lžičky.*

Pořád na ni myslí, jak je úžasná, jak má krásný zobáček... A tak se konečně Sovák rozhodl Sovičce ViBuŠnici vyznat svou lásku, rovnou na Valentýna. Šel do supermarketu, aby jí koupil tu nejkrásnější valentýnku. „Šťastného valentýna.“ „Máš fakt pěkný oči.“ „Nejvíc tě miluju, když mi uvaříš a doneseš pivo.“ Sovák naznal, že tady valentýnku nevybere. Tak se rozhodl, že si doma vyrobí vlastní – papír vlastnoručně nabarví a vymyslí nějaký text, kterým Sovičku okouzlí. A protože je Sovička takový zapálený chemik, určitě ji uchvátí, když jí nedá jen tak ledajakou, ale chemickou valentýnku.

Úkol 1: Napište chemický název barviva, které by mohl Sovák použít pro obarvení valentýnky. Jakou barvu má toto barvivo?

Úkol 2: Vymyslete text na Sovákově chemické valentýnce (příklad: Jsi sladká jako sacharosa.). Budeme hodnotit originalitu, je třeba vymyslet vlastní originální valentýnku.

Úkol 3: Napište, jak byste vysvětlili laikovi, co textem na vaší valentýnce říkáte (příklad: Sacharosa je chemický název běžného cukru, Sovička je tedy podle Sováka hodně sladká.).

Text vaší valentýnky (resp. řešení vaší úlohy) může být napsán v jazycích, které ovládají autoři úlohy, tedy v češtině, slovenštině, angličtině, němčině nebo norštině.

S6 – Cogitat, ergo quantifies ... Myslí, tedy kvantuje... (šestá úvodní úloha)

Autor: Tomáš Štefanov (e-mail: stefanot@vscht.cz)

12 bodů

Světlem dnes otřásá pandemie. V souvislosti s ní se hodně mluví o pandemii španělské chřipky, která se odehrála v minulém století. I naše sovička ViBuŠnice při dlouhé chvílce strávené za počítačem narazila na tuto událost a čistě ze zvědavosti se rozhodla zjistit, jaké jiné věci v té době rezonovaly světem. Před 100 lety se neodehrála jen pandemie, ale i jiná významná událost. Poprvé byl zmíněn termín „kvantová mechanika“, která je dneska nedílnou součástí chemie.

Základními principy této nové mechaniky se staly kvantování energie a vlnově-částicový dualismus. Při mnoha pokusech se totiž zjistilo, že částice se někdy chovají jako hmotné objekty a jindy jako vlnění. Také energie nemohla nabývat libovolné hodnoty. Kvantová mechanika poskytla chemii velmi důležitou věc. Dovolila jí dívat se na světlo jako na látku, která může vstupovat do chemických reakcí jako kterákoliv jiná. Důležitý je vztah mezi energií světla a jeho vlnovou délkou. Uvažujme zdroj monochromatického záření o vlnové délce $\lambda = 120$ nm.

Úkol 1:

- Jak se jmenuje částice světla a kdo vymyslel toto pojmenování?
- Napište vztah mezi energií záření a jeho vlnovou délkou.
- Jakou energii má námi uvažované záření v joulech a v elektronvoltech (eV)?

To, že světlo vykazuje hybnost, typickou vlastnost pro částice, můžeme vyjádřit vztahem $p = h/\lambda$. Na tomto principu je založeno laserové chlazení atomů. Světlo si spíše spojujeme s ohříváním, ale jak jsme si řekli, je to částice s hybností! Při srážce s atomem mu může svou hybnost předat a zpomalit ho! Uvažujme situaci: máme píčku, ze které se vypařuje sodík při teplotě 900 °C. Kinetickou energii atomu vypočítáme tak, že budeme vypařený sodík považovat za ideální plyn, kinetická energie se tedy vypočítá jako:

$$E_k = \frac{3}{2}k_B T$$

Hybnost sodíku se vypočítá jako:

$$p_{\text{Na}} = \sqrt{2mE_k}$$

Úkol 2:

- Jaká je kinetická energie jednoho atomu sodíku při teplotě 900 °C?
- Kolik fotonů o vlnové délce $\lambda = 120$ nm zastaví atom sodíku v námi uvažované situaci? Uvažujte, že při srážce se atomu odevzdá celá hybnost fotonu.

Kvantová mechanika dokázala objasnit ještě jeden důležitý fenomén, a to čárová spektra atomů. Určitě jste slyšeli o Bohrově modelu atomu. Ačkoliv byl velmi jednoduchý, dokázal přesně předpovědět experimentální pozorování jednoduchých atomů. Základem bylo tvrzení, že elektrony se pohybují po kruhových orbitách kolem jádra a mohou při tom nabývat pouze

určitých energií. Dovolené energetické hladiny jsou charakterizovány hlavním kvantovým číslem n , kde $n = 1, 2, 3, \dots$. Když elektron pohltí foton, dochází k přeskokům elektronu mezi energetickými hladinami. Energie, kterou je třeba k tomuto přeskoku dodat a kterou by měl mít foton, je rovna právě energetickému rozdílu mezi těmito hladinami. Elektron se také může dostat na nižší energetickou hladinu za současného vyzáření fotonu o energii, která odpovídá rozdílu mezi energetickými hladinami. Pro jednoelektronové částice má rovnice pro energii n -té hladiny tvar:

$$E_n = Z^2 \frac{-13,59 \text{ eV}}{n^2}$$

kde Z je náboj jádra a n je číslo hladiny. Spektrum atomu vodíku má ve viditelné červené oblasti jasnou čáru odpovídající vlnové délce $\lambda = 656 \text{ nm}$.

Úkol 3: Vypočítejte hlavní kvantová čísla hladin atomu vodíku, mezi kterými dochází k emisi fotonu o zmíněné vlnové délce.

Fotoelektrický jev je jev, při kterém fotony vyřazují z povrchů kovů elektrony, avšak pouze v případě, že mají energii větší než je tzv. výstupní práce, která je pro různé kovy určena experimentálně. Pomocí tohoto jevu se dá velmi přesně měřit vlnová délka dopadajícího záření. Mějme vodíkovou výbojku, která emituje světlo. Pomocí optického hranolu jsme izolovali jednu spektrální čáru, která odpovídá energetickému přechodu mezi hladinami $E_6 \rightarrow E_2$. K dispozici máme 2 elektrody: jednu z čistého draslíku a druhou z hořčíku.

Úkol 4:

- Napište rovnici fotoelektrického jevu a ke značkám veličin a konstant použitých v rovnici napište jejich název.
- Vypočítejte, která elektroda bude schopná emitovat elektrony ze svého povrchu, pokud víte, že výstupní práce draslíku je $2,29 \text{ eV}$ a výstupní práce hořčíku je $3,66 \text{ eV}$. Jakou rychlost budou mít vyražené elektrony?

V kvantové chemii se na světlo často díváme jako na iniciátor mnoha chemických reakcí. Mějme reakci plynného vodíku a chloru. Do zkumavky uzavřeme zátkou plynný vodík a chlor ve stechiometrickém poměru. Energie vazby Cl–Cl je 242 kJ mol^{-1} .

Úkol 5:

- Světlem jaké vlnové délky musíme posvítit na směs, aby došlo k reakci?
- Jaký by byl rozdíl, kdybychom tuto reakci prováděli v noci místo ve dne (za denního světla)?

Podívejme se ještě na jeden příklad, a to na jednorozměrnou nekonečně hlubokou potenciálovou jámu. To je situace, v níž se elektron (nebo obecně nějaká částice) může pohybovat jen v jednom rozměru. Navíc mu dovolíme pohybovat se pouze uvnitř jámy o délce L , za hranicemi jámy se nikdy nebude vyskytovat. Zajímá nás, jakých energií může elektron v jámě nabývat. Tento příklad lze v kvantové mechanice analyticky vyřešit, výsledkem je vztah pro dovolené energie:

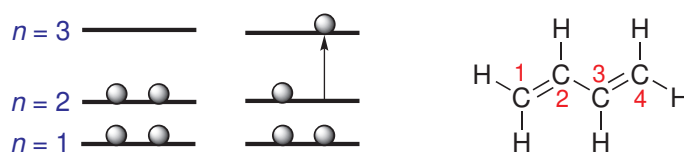
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

kde h je Planckova konstanta a n je hlavní kvantové číslo, m je hmotnost elektronu a L je délka jámy.

π -Elektrony v konjugovaných systémech se mohou pohybovat po celé délce konjugovaného systému a můžeme tedy uvážit aproximaci, že jde o jakousi potenciálovou jámu, jejíž délka je určena délkou konjugovaného řetězce. Pro délku řetězce, resp. naší potenciálové jámy, použijeme empirický vzorec:

$$L = Nd\mu; \quad \mu = 1,75N^{-0,37}; \quad N = \text{počet uhlíků v konjugovaném řetězci}; \quad d = 1,4 \text{ \AA}$$

Elektron zde může nabývat pouze diskrétní hodnoty energie a absorbovat záření odpovídající přechodu mezi HOMO a LUMO orbitaly. Každý orbital je charakterizován hlavním kvantovým číslem n . V jednom orbitalu se mohou nacházet nejvýše 2 elektrony. Když známe počet π elektronů konjugovaného řetězce, jednoduše jimi budeme zaplňovat orbitály, dokud nám elektrony nedojdou. Nejvyšší orbital, který je obsazen elektrony, se označuje HOMO (*Highest occupied molecular orbital*). Naopak nejnižší prázdný orbital označujeme LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*). Jako příklad si uvedeme buta-1,3-dien, který obsahuje 4 uhlíky a 4 π elektrony v konjugovaném systému. Tato molekula absorbuje záření při $\lambda = 220 \text{ nm}$ odpovídající přechodu mezi E_2 (HOMO) a E_3 (LUMO), jak vidno z diagramu energetických hladin:



Úkol 6:

- vypočítejte, při jakých vlnových délkách absorbují záření molekuly ethylenu, hexa-1,3,5-trienu a okta-1,3,5,7-tetraenu, nakreslete energetický diagram a vyznačte přechod mezi HOMO a LUMO. Vyjádřete energii absorbovaných fotonů v kJ mol^{-1} a v eV.
- vypočítejte, při jaké vlnové délce absorbuje záření molekula β -karotenu. Jakou barvu by měla tato látka podle naší jednoduché aproximace? Jak se shoduje výpočet s realitou?

A3 – Termodynamický guláš

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

11 bodů

Tak vám musím říct, že ten papíňák byl úžasný dárek, i když mám pocit, že to byl dárek víc pro mě než pro mou ženu. Vždycky, když se vracím do jeskyně z lovu mamutů, line se ven krásná vůně mamutího guláše. Jen jsme měli se ženou menší roztržku. Když jsem došel z lovu, snědl jsem všechnen ten výborný guláš sám a ani trochu jsem jí nenechal. Ptala se mě, jak jsem jí to mohl udělat. Tak jsem jí řekl: „Ono samo.“ A ona na mě vyjela: „Jak ono samo?“ „Změna Gibbsovy energie tohoto děje byla evidentně záporná,¹“ odpověděl jsem a v tu chvíli jsem dostal kyjem po hlavě. Pamatuji si jen slova své ženy: „Ono samo.“ Ale mám pocit, že mi trochu kecá, mohl by mě snad kyj jen tak sám od sebe praštit po hlavě?

Naštěstí má na tuhle otázku odpověď moje milovaná fyzikální chemie! Konkrétně termodynamika, která se zabývá přeměnami energie. Energie může mít různé formy, proto se v termodynamice bavíme o teple, entalpii, Gibbsově volné energii, práci, vnitřní energii, Helmholtzově energii... Všechny tyto veličiny představují energii, takže je jednotkou vždy joule. Může se ale jednat také o molární veličiny, kdy jsou tyto veličiny vztaženy na 1 mol látky, v tom případě je jednotkou J mol^{-1} .

Pojďme se nejdříve podívat na teplo, to bylo mohlo být teď v zimě docela příjemné. Teplo (Q) je forma energie, která souvisí se změnou teploty. Když se uvolňuje teplo ze systému do okolí, bavíme se o exotermickém ději, když se teplo z okolí přijímá, jedná se o endotermický děj.

Úkol 1: V jeskyni se nad ohněm ohřívá mamutí guláš. Pro následující děje urči, jestli se jedná o exotermický, nebo endotermický děj a jestli je změna tepla kladná, nebo záporná, pokud jako systém uvažujeme:

- dřevo hořící v ohništi,
- mamutí guláš ohříváný nad ohněm.

Když se dodá stejné teplo různým látkám, nemusí se jejich teplota nutně zvýšit stejně. Jsou látky, které potřebují dodat více či méně tepla na to, aby se jejich teplota zvýšila o $1\text{ }^\circ\text{C}$. Míra ochoty látek měnit svou teplotu s dodaným teplem je vyjádřena tepelnou kapacitou (C), popřípadě měrnou tepelnou kapacitou (c) vztaženou na jeden kilogram látky:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$$

Úkol 2: Rychlovarná konvice má výkon $1\,000\text{ W}$ (nezapomeňte, že $1\text{ W} = 1\text{ J s}^{-1}$). Teplota vody z kohoutku je $10\text{ }^\circ\text{C}$. Za kolik minut se ohřeje $0,25\text{ l}$ vody na teplotu $90\text{ }^\circ\text{C}$, což je doporučená teplota pro přípravu kávy? Měrná tepelná kapacita vody je $4,2\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

Úkol 3: Vaše rychlovarná konvice je spíše pomalovarná. Než se voda ohřála, musíte už běžet a nemáte čas si nechat kávu vychladnout. Uděláte to ale chytře, nalejete si do $0,25\text{ l}$ hrníčku jen část horké vody (o teplotě $90\text{ }^\circ\text{C}$) a doležete ji studenou vodou z kohoutku, která má teplotu $10\text{ }^\circ\text{C}$. Kolik ml vody z rychlovarné konvice si nalijete do hrníčku, aby byla výsledná teplota

¹Pokud vám není tento výrok jasný, pochopíte jej po vyřešení úlohy ve 4. sérii.

50 °C? Teplo předané teplou vodou je rovno teplu přijatému studenou vodou, neuvažujte ztráty tepla do okolí.

Při změně skupenství se dodává, nebo uvolňuje teplo. Aby se voda začala vařit, tak je třeba ji nejen zahřát na příslušnou teplotu, ale také dodat teplo, díky kterému proběhne příslušná fázová přeměna.

Úkol 4: Nakreslete graf závislosti teploty vody na čase, jestliže je konstantně dodáváno teplo. Uvažujte průběh od kapalné vody po vodní páru. Neuvádějte přesné hodnoty, uveďte průběh kvalitativně. Uvažujte, že měrná tepelná kapacita vody je asi $2 \times$ větší než měrná tepelná kapacita vodní páry.

S teplem je to ale trochu složitější. Pokud máme děj, při kterém je tlak konstantní, nemluvíme o teple, ale entalpii (H). Změna standardní entalpie se značí ΔH° , jedná se o standardní veličinu, protože platí za standardních podmínek (tj. tlaku 1 bar a zadané teploty). Vzhledem k tomu, že entalpie je vlastně teplo, tak také platí, že při exotermickém ději je změna entalpie systému záporná a při endotermickém ději kladná.

Vzpomínám si na jednu příhodu související s entalpií, co se mi stala v létě. V jeskyni bylo hrozné vedro, tak jsem si chtěl pořídit ochlazovač vzduchu. Ochlazovače vzduchu fungují na principu odpařování vody, která je ze zásobníku nasávána do filtru, přes který je větrákem foukán vzduch, aby se odpařování urychlilo. Kamarád Kámen mi nabídl takovou malou potvůrku, která měla nádržku na 250 ml vody. Představte si, že by se měl odpařováním vody ochladit vzduch v mojí části jeskyně o objemu 20 m³. Pro zjednodušení uvažujme, že je v jeskyni 25 °C. Měrná tepelná kapacita vzduchu za konstantního tlaku je 1,006 kJ kg⁻¹ K⁻¹ a hustota vzduchu je za standardních podmínek 1,18 kg m⁻³. Standardní výparná entalpie vody je 40,656 kJ mol⁻¹.

Úkol 5: Vypočítejte látkové množství vody v nádržce v mol.

Úkol 6: Vypočítejte změnu entalpie vypařené vody v kJ.

Úkol 7: Vypočítejte hmotnost vzduchu v jeskyni v kg.

Úkol 8: Vypočítejte, o kolik °C se sníží teplota v jeskyni po odpaření veškeré vody.

Říkáte si, jak je to skvělé? Realita je taková, že odpařit 250 ml vody trvá tomuto přístroji asi 4 hodiny. A moje jeskyně není řádně izolovaná, stejně tak by nebyl ani váš pokojíček, kdybyste si tento ochlazovač pořídili vy.

Úkol 9: Je podle vás rozumné přijmout Kamenovu nabídku a pořídit si tento ochlazovač vzduchu pro chlazení jeskyně? Diskutujte.

Nejen změny skupenství, ale i chemické reakce jsou doprovázeny změnou entalpie. Změna standardní reakční entalpie je rovna rozdílu standardních slučovací entalpií jednotlivých látek. Tyto entalpie jsou vynásobeny stechiometrickými koeficienty ν .

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu \cdot \Delta_{\text{sluč}} H^\circ - \sum_{\text{výchozí látky}} \nu \cdot \Delta_{\text{sluč}} H^\circ$$

Entalpie reakce probíhající zleva doprava je tedy stejná, ale s opačným znaménkem než ta samá reakce probíhající zprava doleva. Tohle platí pro reakce a pro další přeměny jako je změna skupenství, např. výparná entalpie vody = –entalpie kondenzace vody.

Nedávno jsem se rozhodl, že si začnu šetřit na automobil. Přemýšlel jsem nad automobilem na pohon nohama cestujících jako mají třeba moji sousedé Pazourkovi, ale nepřipadá mi to moc pohodlné. Spíš jsem uvažoval nad vodíkovým automobilem, který funguje na principu spalování vodíku, nebo automobilem na benzín, který spaluje uhlovodíky reprezentované isooktanem.

Úkol 10: Napište vyčíslené chemické rovnice:

- spalování vodíku na vodu,
- dokonalého spalování isooktanu.

Tabulka 1: Standardní slučovací entalpie.

Látka	Standardní slučovací entalpie (kJ mol^{-1})
Voda	-285,8
Oxid uhličitý	-393,5
Isooktan	-255,1
Chemický prvek v referenčním stavu ²	0

Úkol 11: Vypočítejte změnu standardní reakční entalpie pro spalování vodíku v kJ mol^{-1} . Vypočítejte tuto entalpii vztaženou také na 1 kg spáleného vodíku.

Úkol 12: Vypočítejte změnu standardní reakční entalpie pro spalování isooktanu v kJ mol^{-1} . Vypočítejte tuto entalpii vztaženou také na 1 kg spáleného isooktanu.

Úkol 13: Jaké jsou výhody a nevýhody využití vodíku a benzínu jako paliva z pohledu chemika? Diskutujte následující body:

- Vámi vypočítanou entalpii vztaženou na kilogram paliva.
- Dopad na životní prostředí, zvažíte-li produkty chemických rovnic z úkolu 10.
- Možnost přepravy a tankování paliva z hlediska jeho skupenství nebo hustoty.

Tak si uvědomuji, že jsem se ponořil do termodynamiky natolik, že jsem si začal vybírat auto, místo zodpovězení zásadní otázky – mohl by se kyj sám od sebe zvednout a praštit mě po hlavě?

Pokud bychom se obecně chtěli podívat na to, jak ochotně (samovolně) reakce nebo děj probíhá, je entalpie důležitý faktor. Jestliže se při reakci uvolňuje teplo, určitě reakce proběhne ochotněji, než kdyby jí bylo třeba teplo dodávat. Přesto mohou probíhat samovolně i endotermické reakce. Mimo entalpie hraje totiž roli i další veličina – entropie (S). Entropie definuje míru neuspořádanosti systému a čím je systém neuspořádanější, tím je vyšší entropie a tím je systém spokojenější. Představte si stádo mamutů a jak moc by bylo náročné je uspořádat, aby všichni stáli v kroužku. Je jednodušší je nechat všechny běhat neuspořádaně okolo, tedy aby měli vyšší entropii. Samovolně se také mamuti do kroužku neuspořádají, entropie izolovaného systému samovolně může pouze růst.

²Referenční stav prvku je jeho nejstabilnější stav při dané teplotě a tlaku 1 bar.

Úkol 14: Se znalostmi entalpie a entropie vysvětlete, jestli je možné, aby se kyj sám od sebe zvednul ze země a praštil někoho po hlavě.

„RRRrrrr!“ ozval se můj žaludek a já si uvědomil, že mi z toho přemýšlení o teple, entropii, entalpii a kyji pěkně vyhládlo. Půjdu se teď podívat, jestli moje žena náhodou neudělala novou várku mamutího guláše a vy si taky dejte něco dobrého k snědku. Povídání dokončíme příště a vy se zatím pořádně posilněte, protože příště všechno poskládáme dohromady ☺.

B3 – Hrátky s kolagenem – Tajeme s CDčkem

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

12 bodů

Milí přátelé,

v minulé úloze jsme se dověděli, jak se kolagenové peptidy syntetizují v laboratoři. Z první úlohy již víme, jaké vyšší struktury lze z kolagenových peptidů složit. Dosud jsme si ale neřekli, jak se dá toto supramolekulární chování zkoumat. Dnes se proto pustíme do luštění tajů stability kolagenových trojšroubovic.

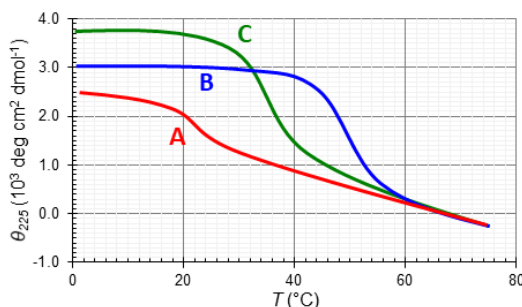
Doporučená studijní literatura: podobně jako v 2. sérii i dnešní úloha je sama o sobě zároveň studijním materiálem. Základy rozebíraných konceptů jsou v textu vysvětleny a jednotlivé úkoly se ptají na jejich porozumění, příp. rozvinutí. Potřebné základy najde v každé středoškolské učebnici chemie. Pro doplňující informace opět doporučuji využít Google a Wikipedii. O cirkulárním dichroismu a Newmanových projekcích si můžete více přečíst/poslechnout zde:

[Cirkulární dichroismus \(anglicky\)](#)

[Newmanovy projekce](#)

Skládání kolagenových peptidů do trojšroubovic můžeme nejjednodušší sledovat pomocí techniky, která se nazývá CD-spektroskopie, kde zkratka CD označuje „cirkulární dichroismus“. Tento na první pohled strašidelný výraz však v sobě neskrývá nic neúnosně záluďného. Již jste nejspíš slyšeli, že chirální molekuly (tj. ty, které nelze ztotožnit s jejich zrcadlovým obrazem, kam mj. patří všechny peptidy), stáčí rovinu lineárně polarizovaného světla. Tento jev má společné základy s cirkulárním dichroismem. V případě CD však mluvíme o rozdílné absorpci (tedy pohlcování) pravotočivého a levotočivého cirkulárně polarizovaného světla chirální molekulou.

Jak nám tento jev pomůže při studiu kolagenu? Můžeme využít faktu, že při vlnové délce světla 225 nm kolagenové trojšroubovice vykazují velký CD (tedy velký rozdíl v absorpci pravotočivého a levotočivého cirkulárně polarizovaného světla), zatímco tento efekt je prakticky nulový pro samotné (nevázané) kolagenové peptidy. Když tedy chceme zjistit, jak termálně stabilní trojšroubovici náš kolagenový peptid tvoří, provedeme následující experiment: Připravíme roztok daného peptidu a pomalu jej zahříváme. V průběhu zvyšování teploty měříme onen rozdíl v absorpci levo- a pravotočivého polarizovaného světla (Θ_{225}). Při jisté teplotě se nám tato hodnota začne rapidně snižovat až dosáhne hodnoty blízké nule. Vznikne tak tzv. sigmoidální (lidově „esovitá“) křivka, jaké můžeme vidět na obr. 1. Rapidní snížení hodnoty Θ_{225} naznačuje disociaci kolagenové trojšroubovice. Tomuto oddělení jednotlivých vláken se říká „tání“, jakožto připodobnění ke změně skupenství (přestože se nejedná o fyzikálně stejný proces). Teplotu, při které má sigmoidální křivka největší sklon (pro matematické fajnšmekry: jedná se o minimum první derivace křivky), označujeme jako „teplotu tání“ peptidu (T_m z anglického „melting temperature“).



Obr. 1: Křivky tání kolagenových peptidů získané měřením CD při 225 nm.

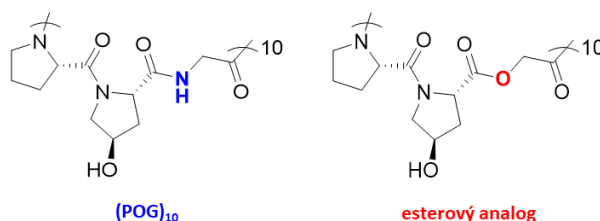
Úkol 1: Která křivka v grafu z obr. 1 reprezentuje nejstabilnější kolagenovou trojšroubovici a která nejméně stabilní? Seřad'te křivky A, B a C podle termální stability příslušné kolagenové trojšroubovice.

Úkol 2: Vyberte si jednu z křivek A, B nebo C z grafu v obr. 1. Odhadněte teplotu tání T_m příslušné kolagenové trojšroubovice (s přesností ± 2 °C). Zdůvodněte (načrtněte), jak jste svůj odhad provedli.

Úkol 3: Jak by vypadala „křivka tání“ (tj. teplotní závislost Θ_{225}) kolagenového peptidu, který trojšroubovici vůbec netvoří? Načrtněte příslušný graf.

Nyní se pojd'me podívat na to, jaké faktory ovlivňují teplotu tání kolagenových trojšroubovic. Jedním z hlavních faktorů jsou supramolekulární interakce mezi jednotlivými kolagenovými peptidy. O hlavní interakci, která je důležitá pro tvorbu trojšroubovice, jsme si řekli již v 1. sérii (konkrétně v úkolu 4).

Úkol 4: Na základě výše uvedené znalosti nabyté v 1. sérii posuďte, jestli bude mít vyšší T_m tradiční kolagenový peptid (POG)₁₀ nebo analogický polymer stejné délky s esterovou vazbou mezi hydroxyprolinem a kyselinou glykolovou místo amidické mezi hydroxyprolinem a glycinem (obr. 2). Svou odpověď zdůvodněte.



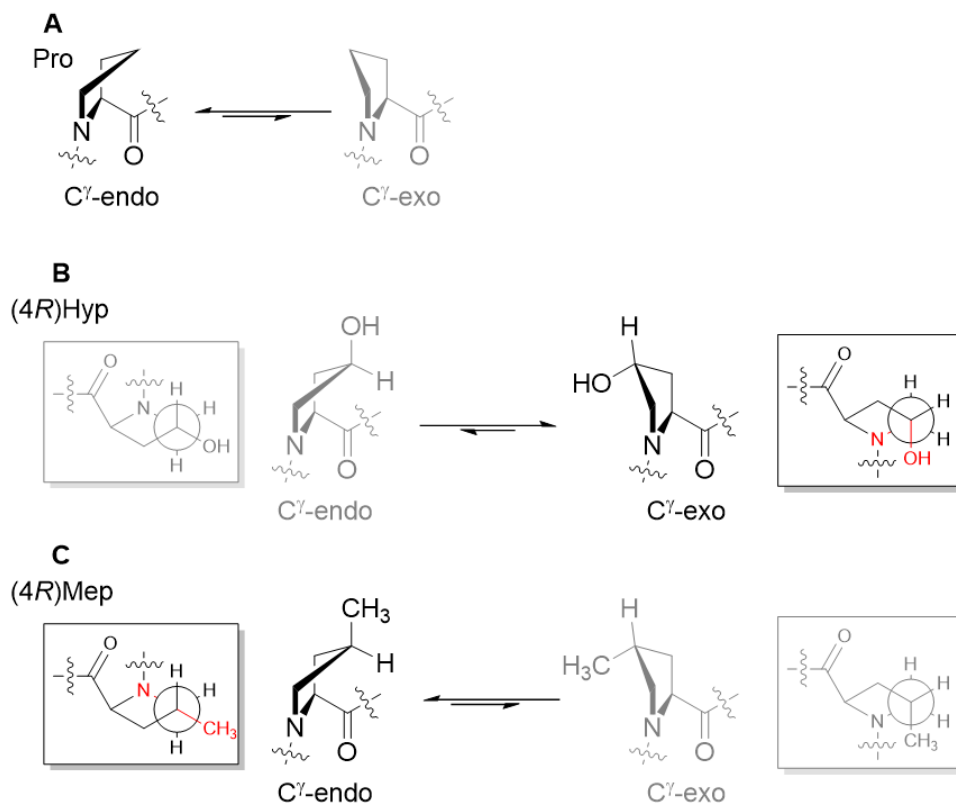
Obr. 2: Struktura kolagenového peptidu (POG)₁₀ a jeho esterového analogu.

Druhý velmi významný faktor ovlivňující stabilitu kolagenových trojšroubovic (Xaa–Yaa–Gly)_n je konformace aminokyselin v pozicích Xaa a Yaa. Pětičlenný cyklus prolinu a jeho derivátů může nabývat dvou hlavních konformací: C^γ-endo obálka a C^γ-exo obálka (obr. 3; *endo* znamená dovnitř, tj. zalomení obálky je směrem ke karbonylové skupině, zatímco *exo* znamená ven, tedy zalomení je směrem od karbonylové skupiny). Mezi těmito konformacemi vždy existuje rovnováha, která ovšem může být výrazně posunutá na jednu či druhou stranu v závislosti na substituci daného prolinového derivátu.

Pro vysokou stabilitu kolagenové trojšroubovice je výhodné, aby aminokyselina v pozici Xaa preferovala konformaci C^γ-endo, zatímco pozice Yaa vyžaduje prolinový derivát stabilnější v konformaci C^γ-exo. Samotný, nesubstituovaný prolin mírně preferuje konformaci C^γ-endo – proto se také často nachází v pozici Xaa (obr. 3A).

Oproti tomu, pokud aminokyselina obsahuje v pozici 4 elektronegativní substituent v konfiguraci R, změně se preference pro konformaci C^γ-exo. Důvodem je takzvaný *gauche-efekt*, který říká, že pro elektronegativní substituenty na dvou sousedních atomech uhlíku je elektronicky výhodnější svírat **dihedrál ní úhel** 60° (orientace *gauche*) místo úhlu 180° (orientace *anti*). Čím elektronegativnější substituenty jsou, tím silnější tento efekt je. Příkladem takové aminokyseliny je nám již známý hydroxyprolin, tedy konkrétně (2*S*,4*R*)-4-hydroxyprolin [(4*R*)Hyp] (obr. 3B), který se proto často nachází v pozici Yaa. Jistě vás nepřekvapí, že elektronegativní substituent ve stejné pozici, ale v opačné konfiguraci (tedy 4*S*) povede naopak k preferenci konformace pětičlenného cyklu C^γ-endo.

Konformaci prolinu můžeme ovlivnit nikoliv pouze elektronickými efekty, ale také sterickými. Pokud v pozici $4R$ máme nikoliv elektronegativní, ale jen prostorově náročný substituent, jako v případě $(2S,4R)$ -4-methylprolinu [$(4R)$ Mep], preferovaná je konformace C^γ -endo s dihedrálním úhlem 180° (orientací *anti*, obr. 3C), dokonce ještě více než pro nesubstituovaný prolin. Sterickými efekty však můžeme vynutit i konformaci C^γ -exo stericky náročným substituentem v pozici $4S$.



Obr. 3: Konformace prolinu a jeho derivátů. A) Nesubstituovaný prolin preferuje konformaci C^γ -endo. B) $(2S,4R)$ -4-hydroxyprolin [$(4R)$ Hyp] preferuje konformaci C^γ -exo. Struktury v rámečku: Newmanovy projekce ukazující vzájemnou polohu C–N a C–OH vazeb (gauche orientace je zvýrazněna červeně). C) $(2S,4R)$ -4-methylprolin [$(4R)$ Mep] preferuje konformaci C^γ -endo. Struktury v rámečku: Newmanovy projekce ukazující vzájemnou polohu C–N a C–CH₃ vazeb (*anti* orientace je zvýrazněna červeně).

Z výše uvedených souvislostí je nyní zřejmé, proč kolagenové peptidy obsahují opakující se motiv Pro– $(4R)$ Hyp–Gly. Teplota tání kolagenové trojšroubovice tvořené peptidy (Pro– $(4R)$ Hyp–Gly)₁₀ je 65°C . Oproti tomu, peptidy s prohozenými prvními dvěma aminokyselinami v každé trojici, tedy $((4R)$ Hyp–Pro–Gly)₁₀, nejsou schopny tvořit trojšroubovice vůbec. Takový je význam správné konformace prolinů pro strukturu kolagenu.

Úkol 5: Nakreslete strukturu dvou níže uvedených prolinových derivátů s pětičlenným cyklem v konformacích C^γ -endo i C^γ -exo. Uveďte, která z těchto konformací je v každém případě preferovaná a svou odpověď zdůvodněte.

- $(2S,4S)$ -4-sulfanylprolin
- $(2S,4R)$ -4-fluorprolin

Úkol 6: U níže uvedených dvojic rozhodněte, který z peptidů bude tvořit kolagenové trojšroubovice s vyšší T_m . Svoji odpověď stručně zdůvodněte (stačí slovně, struktury kreslit nemusíte).

- a) (Pro-(4*R*)Mop-Gly)₁₀ vs. (Pro-(4*S*)Mop-Gly)₁₀ Mop = methoxyprolin
- b) (Pro-Pro-Gly)₇ vs. ((4*R*)Mep-Pro-Gly)₇ Mep = methylprolin
- c) (Pro-(4*R*)Hyp-Gly)₁₀ vs. (Pro-(4*R*)Flp-Gly)₁₀ Flp = fluorprolin
- d) (Pro-Pro-Gly)₁₀ vs. ((4*R*)Clp-Pro-Gly)₁₀ Clp = chlorprolin

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



C3 – Chemické látky a člověk – dermální expozice II. část

*Autorky: Lenka Suchánková a Simona Rozárka Jílková
(e-mail: rozarka.jilkova@recetox.muni.cz)*

11 bodů

„Život je těžký, člověk potřebuje hroší kůži – a tu nemá.“

Virginia Woolf

Paní Svobodová si prohlížela dárky, které jí nadělil „Ježíšek“. Obal na knihu od neteře, ponožky od mamky a pak spousta krémů, sprchových gelů a voňavek. Hned je jde vyzkoušet. Ale ouha, ve sprše uvažuje, kam se všechny ty látky z kosmetiky podějí? A co ty, co na sebe natře? Vánoční nálada je pryč a paní Svobodová má v ruce svůj blok a kreslí si diagram expozice člověka chemickým látkám z kosmetiky.

Úkol 1: Nakreslete expoziční scénář člověka parabenům (více informací o parabenech bylo v minulé úloze). Vyznačte hlavní expoziční cestu, zároveň zahrňte i migraci látek v prostředí (např. po umytí rukou jsou parabeny obsažené v mýdle spláchnuty do odpadních vod).

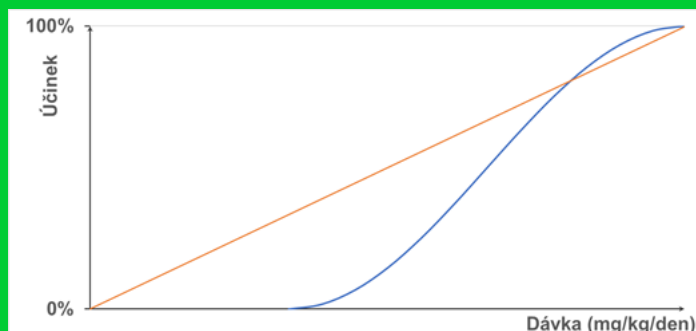
Těch možností, jak můžeme být exponováni, je strašně moc. Ale má nás to znepokojovat? Jak poznáme, že je to pro nás riziko?

Úkol 2: Vymyslete definici rizika a uveďte příklad rizikových aktivit. Jsou nějaké aktivity bezrizikové?

Poznámky paní Svobodové:

Chemické látky jsou rozděleny do dvou kategorií podle účinku:

- 1) bezprahové, kdy i jedna molekula látky může vyvolat negativní efekt v organismu*
- 2) látky s prahovým účinkem, u kterých existuje bezpečná dávka nevyvolávající negativní účinek*



Graf závislosti dávka-účinek pro látky s prahovým (a) a bezprahovým (b) účinkem.

Úkol 3: Určete, která křivka závislosti dávka-účinek na grafu ve výpiscích paní Svobodové odpovídá látkám s prahovým a bezprahovým účinkem. Vyznačte v grafu „práh“ pro látky s prahovým účinkem.

Paní Svobodová si připomněla znalosti získané při řešení problému ftalátů (zástupce látek

s bezprahovým účinkem). Nyní se ale zaměřuje na parabeny, zástupce látek s prahovým účinkem.

Abychom zjistili, zda expozice parabenům pro nás představuje riziko, je zapotřebí vypočítat index rizika ($HI = \text{hazard index}$). Jednoduchá představa výpočtu rizika je porovnání množství látky, která se do těla může dostat ($EDI = \text{estimated daily intake}$) s množstvím, které určíme jako bezpečné ($RfD = \text{referenční dávka}$).

$$HI = \frac{EDI}{RfD}$$

Úkol 4: Co znamená, když je výsledné $HI < 1$?

Referenční dávka (RfD) je stanovená bezpečná dávka, při které by nemělo dojít k negativním účinkům ani u citlivých jedinců. Pro výpočet RfD se používá stanovená hodnota $NOAEL$ (pokud není k dispozici, tak $LOAEL$) z toxikologických testů (např. na potkanech). $NOAEL$ je dávka, při které nebyl pozorován žádný negativní efekt, $LOAEL$ je nejnižší dávka, při které byl pozorován negativní efekt. Hodnota $NOAEL$ je pak dělena faktorem nejistoty (UF) a modifikačním faktorem (MF).

Faktor nejistoty (UF) je součinem dílčích nejistot:

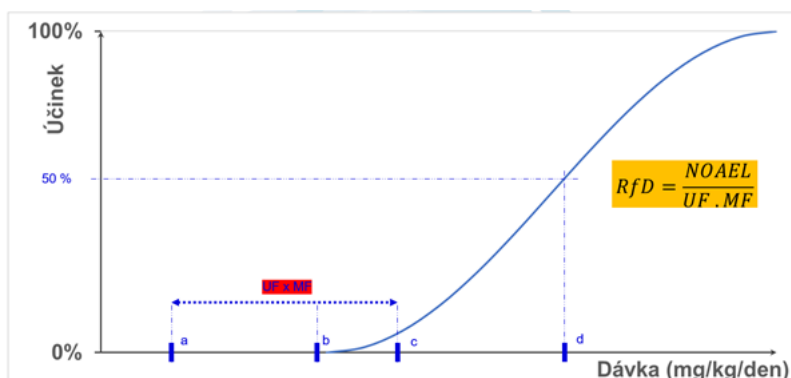
Citlivost jedinců v celé populaci 10

Mezidruhová extrapolace (z potkana na člověka) 10

Použití krátkodobých testů místo dlouhodobých 10

Modifikační faktor (MF) je pak subjektivním odborným odhadem nejistoty v rozmezí 1–10. MF je odhadováno na základě množství a důvěryhodnosti dat.

Úkol 5: V grafu 1 je uvedena závislost dávky a účinku. Na ose x reprezentující množství dávky ($\text{mg kg}^{-1} \text{ den}^{-1}$) jsou vyznačeny body a–d. Přiřaďte k jednotlivým dávkám a–c následující pojmy: $NOAEL$, $LOAEL$ a RfD . Vysvětlete, co se s populací děje při dávce d.



Graf 1: Závislost dávka-účinek pro látky s prahovým účinkem. Vyznačeny jsou dávky a, b, c, d, faktor nejistoty (UF) a modifikační faktor (MF).

Úkol 6: Vypočítejte RfD (a) methylparabenu a (b) butylparabenu. Porovnejte vypočtené hodnoty. Co z hodnot vyplývá? Který paraben může způsobit větší negativní účinky při stejné dávce? Potřebné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Hodnoty UF , MF , $NOAEL$ (a RfD) pro methylparaben a butylparaben.

Methylparaben		Butylparaben	
UF	1000	UF	1000
MF	4	MF	4
$NOAEL$ (g/(kg den))	1	$NOAEL$ (g/(kg den))	0,002
RfD (mg/(kg den))		RfD (mg/(kg den))	

Paní Svobodová k Vánocům také dostala svůj oblíbený šampon GreenHair, který je podle informací na stylovém obalu BIO. Když se ale začetla do složení, zjistila, že šampon obsahuje methylparaben. Z poklidu domova si paní Svobodová zjistila, že dle nařízení EU (Regulation (EC) No 1223/2009 on cosmetic products) je povolené množství parabenů s krátkým řetězcem v přípravcích osobní hygieny 4 g/kg pro jednotlivé parabeny a 8 g/kg pro směs parabenů.

Paní Svobodové ale deklarovaná čísla nestačí, ta si je chce ověřit! A tak jen co v lednu přišla do laboratoře, zanalyzovala daný šampon na množství parabenů. Analýzu prováděla na kapalinovém chromatografu spojeném s hmotnostní spektrometrií. Při takové analýze se používá vnitřní standard (více ve studijním materiálu CS1). Zrovna pro methyl, ethyl a butylparaben připravený standard paní Svobodové došel a musí si jej připravit znovu ze zásobního roztoku.

Úkol 7: Pomozte paní Svobodové s výpočty a přípravou jednoho vnitřního standardu pro methyl-, ethyl- a butylparaben (MeP, EtP a BuP). Koncentrace zásobních roztoků je uvedena v tabulce 2. Množství jednotlivých parabenů přidávané ke vzorkům má být 100 ng. Paní Svobodová si tedy připravila 1 ml roztoku A s koncentrací jednotlivých parabenů $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ a z něj si poté připravila 1,5 ml roztoku B s koncentrací $0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$. Oba roztoky standardů jsou v methanolu. Kolik μl každého parabenu musela paní Svobodová napipetovat a do jakého množství methanolu, aby vznikl roztok A? Kolik μl roztoku A a methanolu potřebovala na přípravu 1,5 ml roztoku B? A kolik nakonec napipetovala roztoku B ke vzorku, aby v něm bylo právě 100 ng každého parabenu? Zanedbejte objemovou kontrakci. (Dbejte na srozumitelný zápis výpočtu tak, abyste odpověděli na všechny otázky, sami se v tom neztratili, a hlavně abych já věděla, co opravuji ☺. Moc děkuji!)

Tabulka 2: Koncentrace zásobních roztoků MeP, EtP a BuP.

Methylparaben (MeP)	$50 \mu\text{g ml}^{-1}$
Ethylparaben (EtP)	100 g ml^{-1}
Butylparaben (BuP)	$50 \mu\text{g ml}^{-1}$

Úkol 8: Pomocí níže uvedeného vzorce vypočtete hmotnostní zlomek w (ng g^{-1}) methylparabenu v šamponu GreenHair. Převeďte hodnotu na g/kg. Překročila hodnota limity dané nařízením EU?

$$w_{\text{methylparaben}} = \frac{S_{\text{vzorek}}}{S_{\text{ISTD}}} \times \frac{m_{\text{ISTD}}}{m_{\text{vzorku}}}$$

$w_{\text{methylparaben}}$	Hmotnostní zlomek methylparabenu (ng g^{-1})	
S_{vzorek}	Plocha pod „detekčním píkem“ vzorku určeného hmotnostním spektrometrem	510910

S_{ISTD}	Plocha pod „detekčním píkem“ vnitřního standardu určeného hmotnostním spektrometrem	133
m_{ISTD}	Hmotnost přidaného vnitřního standardu (ng)	100
m_{vzorek}	Hmotnost vzorku šamponu (g)	0,089

Paní Svobodové ale nestačí zjištěnou hodnotu porovnat pouze s nějakým nařízením! Ona si to riziko vypočte sama! Nejdříve si tedy vypočítá denní příjem (více ve studijním materiálu CS2).

Úkol 9: Vypočítejte denní příjem (estimated daily intake, *EDI*) MeP dermální absorpcí z šamponu GreenHair, přičemž použijte hmotnostní zlomek vypočtený v úkolu 8. Příjem spočítejte pro celoživotní expozici (hodnoty jsou vysvětleny a uvedeny ve studijním materiálu CS2).

Uf, porovnání s číslem z nařízení bylo mnohem jednodušší. Ale paní Svobodová je spokojená, zná *RfD* i *EDI* pro methylparaben a tak vypočítat hazard index už není nic těžkého!

Úkol 10: Vypočítejte hazard-index pro dermální absorpci z šamponu GreenHair a určete, zda je expozice bezpečná, či nikoliv. Co myslíte, bude šampon stále oblíbenecm paní Svobodové?

Detektivka na závěr inspirovaná skutečným případem (průběžný úkol, část 3):

„Takže pásy! A na pásy se ten chlorpyrifos dostal z těchto pomerančů!“ Alfonso i paní Svobodová jsou šťastní, že rozlouskli záhadu. Alfonso je rád, že jeho meruňky v sadu jsou v pořádku a příště ví, že si musí dát pozor na výběr balírný. A paní Svobodová si jde konečně sníst Vánoční dárek od Alfonsa – domácí meruňkovou marmeládu.

Úkol 11: Jaká opatření byste v balírně zavedli, aby nedošlo k podobné kontaminaci v budoucnu?

Sovička a Valentýn...

SOVIČKA A VALENTÝN...

A UVARIŠ MI MAMUTI
GULAŠ?

A NEDARÍ SE MI
VYPOČÍTAT HAZARD-
-INDEX!

MÁM HLAD!

CO JE TO
FOTOELEKTRICKÝ
JEV?

POSLOUCHÁŠ
MĚ VŮBEC?

DOUFÁM, ŽE MŮJ PSÍ
ŠAMPON NEOBSAHUJE
PARABENY!

SOVIČKO, NENUT
TEN KYJ, ABY
TĚ PRAŠTIL
PO HLAVĚ!

A TAKY CÍRKULÁRNÍ
DICHROISMUS!

POTŘEBUJI VYSVĚTLIT
CO TO JE VLNOVĚ-
-ČÁSTICOVÝ DUALISMUS!

PROSÍM!

SOVIČKO! POTŘEBUJÍ
BYCH POMOCT
S VIBUCEM



TAKÉ BYS MI MOHLA
VYSVĚTLIT HIGHEST
OCCUPIED A LOWEST
UNOCCUPIED MOLECULAR
ORBITALS!

NO NIC, MUSÍM TU
TVOU RŮŽOVOU
BUBLINU ROZKOUSAT...

S
O
V
L
C
K
O
O
O