



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 4 (2005/2006)

Série 1



Korespondenční seminář
probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Vážení vyučující chemie!

Předejte prosím zadání KSICHTu svým studentům, potenciálním řešitelům KSICHTu. Mnohokrát děkujeme.

Dále máme pro Vás, vyučující chemie, nabídku. Pokud máte zájem, můžeme Vám posílat jednotlivé série přímo do školy. Stačí, když nám pošlete adresu, na kterou máme KSICHT posílat. Zadání KSICHTu je i na Internetu, máte-li k němu přístup, můžete využít i tento způsob. Úlohy můžete použít například ke zpestření výuky nebo jako inspiraci.

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už čtvrtým rokem pro Vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty UK a VŠCHT.

Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si Vy (řešitelé KSICHTu) dopisujete s námi (autory) a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme Vám je zpátky s příloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Proč řešit KSICHT?

V rámci tohoto semináře se zdokonalíte nejen v chemii samotné, ale i v mnoha dalších užitečných schopnostech. Za všechny jmenujme zlepšení logického myšlení, schopnosti vyhledávat informace, třídít je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozivě, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

Na doprovodných akcích, které se konají během celého roku, se seznámíte s dalšími řešiteli KSICHTu a námi, studenty vysokých škol. Máte šanci rozšířit si své obzory, dozvědět se informace o vysokých školách a o průběhu vysokoškolského studia, ale taky možnost se bavit a užít si. Uvidíte, že chemici nejsou suchaři v bílých pláštích, jak si možná někteří myslí. Na konci školního roku pořádáme odborné soustředění, kde si vyzkoušíte práci v laboratoři, seznámíte se s moderními přístroji a poslechnete si zajímavé přednášky. A hlavně, pro úspěšné řešitele jsou připraveny hodnotné ceny!

Jaké úlohy na Vás čekají?

Úlohy se týkají různých odvětví chemie a snažíme se, aby si v nich každý z Vás přišel na své. Jsou tu úlohy hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už dá práci. Nechceme jen suše prověřovat Vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku. Pokud nezvládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevádí, byli bychom moc rádi, kdybyste si z řešení úloh odnesli nejen poučení, ale hlavně abyste se při řešení KSICHTu dobře bavili. Jak se nám naše snažení daří, to už musíte posoudit sami.

KSICHT Vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na Vaše přání seriál o **přírodních látkách s biologickou aktivitou**. Dozvíte se spoustu zajímavých a užitečných informací, které pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí jen na adresu

KSICHT

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

Hlavova 2030, 128 43 Praha 2

(nebo v elektronické podobě na ksicht@iglu.cz) zaslat řešení dále uvedených úloh.

Jako každým rokem sestavujeme databázi Vás, řešitelů. Prosíme Vás proto, abyste pokud je to jen trochu možné, provedli registraci po Internetu (<http://ksicht.iglu.cz/prihlaska.php>). Velmi nám tím usnadníte papírování.

Pokud nemáte přístup k Internetu, napište nám s řešením na zvláštní papír **jméno a příjmení, kontaktní adresu, e-mail, školu**, na niž studujete, **ročník a třídu** – studenti víceletých gymnázií, uveďte prosím ročník čtyřletého gymnázia, který je ekvivalentní tomu Vašemu.

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), **uveďte Vaše jméno, název a číslo úlohy!** Řešení pište čitelně, vězte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

Do řešení také pište všechny Vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty budujeme. Uveďte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná.

KSICHT na Internetu

Informace o semináři, zadání a řešení úloh všech sérií (samozřejmě ne řešení aktuální série), průběžné výsledky a nejnovější informace (např. i errata tištěné podoby série) můžete nalézt na Internetu na adrese <http://ksicht.iglu.cz>. Zde naleznete i kontakty na nás, autory úloh. Neváhejte se na nás kdykoli obrátit, jsme tu pro Vás. Úlohy na Internetu jsou obohaceny o barevné obrázky a o užitečné odkazy, které se Vám budou při řešení jistě hodit.

Na Internetu, přesněji na adrese <http://www.hofyland.cz>, sídlí také diskusní fórum **Nerozpuštěný křeček**. Tématem hovoru nebývá vždy jen chemie. Proto neváhejte a připojte se do diskuse.

KSICHT hledá

Už dlouho potřebují naše webové stránky péči šikovného grafika nebo grafičky. Nenašel by se někdo ochotný pomoci mezi Vámi? Ozvěte se! Adresa je dobře známá: ksicht@iglu.cz

Informace o došlém řešení

Máte starosti, zdali k nám Vaše řešení dorazilo? Potom je tady pro Vás služba KSICHTu! Napište nám, že máte zájem využívat tuto službu, a až nám dojde Vaše řešení, pošleme Vám e-mail.

Výlet s KSICHTem

POZOR, POZOR! Zakroužkujte si v kalendáři víkend od 11. do 13. listopadu!

Místo konání je prozatím tajné, ale určitě stojí za to. Veškerý Váš komfort bude zajištěn. Prosíme potenciální zájemce, aby dali vědět e-mailem, nebo písemně na adresu KSICHTu do 23. 10. Pište však co nejdříve, počet míst je omezen! Jakékoli zvědavé dotazy týkající se výletu pište Michalovi na mrezanka@seznam.cz. Aktuální informace se budou objevovat na internetové adrese <http://portal.orgchem.cz/Members/mrezanka/ksichtiakce.htm> (nutné zadat přesně v tomto tvaru – včetně velkého „M“).

Pokud se rozhodnete zúčastnit, máme pro Vás výhodu: v pátek (11. 11.) nám můžete předat i Vaše řešení, a tak ušetříte za poštovné.

Úvodníček

Vážené řešitelky, vážení řešitelé, drazí ksicht'áci!

Jak jste si nejspíše stihli povšimnout, léto již zcela a nenávratně opustilo naše zeměpisné šířky, aby volně přešlo do období vyznačujícího se padáním listí, podzimními mlhami a celkovým nevlídnem vůbec. No, a aby toho nebylo málo, bylo nutné zaměnit příjemné letní lenošení za brzké vstávání, povinnou účast ve vyučovacím procesu a psaní záluďných písemek. Rozhodli jsme se Vám tedy alespoň trochu pozvednout náladu a vypracovali jsme pro Vás zbrusu novou sérii půvabných úloh, schopných ukrátkit nejednu volnou chvíli podzimního nečasu.

Co všechno Vás tedy čeká a nemine?

Již v první úlozce si rozehrějete mozek nad šálkem teplé a voňavé kávy. Je totiž nezbytné načerpat dostatek energie k nelehkému zápasu s tajemnými chemickými symboly, které na Vás čekají pod číslem dva. Nic se ovšem nemá přehánět. Člověk z toho všeho vyhledávání a luštění má pak hlavu natlakovanou skoro jako sopku. A právě nad následky výbuchu sopky máte příležitost zauvažovat v třetí úloze. (Rozhodli jsme se totiž, že zavedeme něco doposud nezvyklého a že třetí úloha bude vždy zaměřena spíše než na vyhledávání informací v knihách, na trénink mozkových závitů a chemické logiky.)

A protože se s chemií setkáváme opravdu všude, postačí otočit stránku a nacházíme se najednou ve světě maličkých biologických membrán z úlohy čtvrté či mezi exponáty Technického muzea v Praze v páté úloze. Jednomu by se z toho zatočila hlava. Ještě že je na konci připojen seriál objasňující některé obtížnější části chemie. Letos bude jeho téma Přírodní látky s biologickou aktivitou a sepsal ho pro Vás velmi poutavým způsobem Martin Kuchař. Myslím, že se máte na co těšit.

Závěrem mi ještě dovoluťe Vás všechny pozvat na tradiční Výlet s KSICHTem. Skvělá atmosféra, báječní lidé a spousty podivných her a zábav zaručeny! Sledujte bližší informace na Internetu.

Mnoho úspěchů při řešení první série a stále optimistickou náladu

Vám za organizátorský tým přeje

Honza Havlík

1. série úloh 4. ročníku KSICHTu

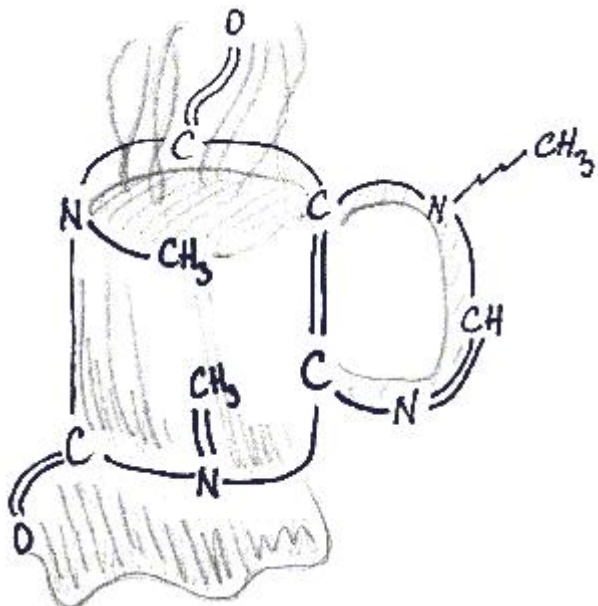
Série bude ukončena **11. 11. 2005**, úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka).

Úloha č. 1: Kávová inspirace**(6 bodů)**

autor: Pavla Spáčilová

Káva zelená vysype se na pánvičku nad uhlíčkem, pořád se ní míchá, až trochu žloutnout a vůni ze sebe vydávat počne; tu se kousek tlučeného cukru na ni nasype a hezky dohněda mezi ustavičným mícháním se upraží, pak se umele a do připravené vařící vody zavaří neb do zřízení k tomu mašiny dá. Vaří-li se však v hrnku, tak se pokličkou přikrejt musí, aby s párou chuť nevyšla. K čistění kávy jest nejpříhodnější tento prostředek: vezme se kouštinyk žloutku, rozkloktá ve studené vodě, a když káva v nejlepší varu, tak se to tam vleje, nechá se ještě jeden var přejít, zaleje se trochu studenou vodou, nechá se chvílenku ustát a jest jistě čistá jako křišťál. Na jeden koflíček kávy, když má býti beze vši přípravy, dává se nejméně 60 zrněk. Když se káva sleje, tak se na to zase naleje vody, nechá se to vyvařit a schová k příštímu vaření na místo vody.

1. Kdo je autorem těchto řádků?



Je obecně známo, že káva obsahuje kofein. Tohle je jeho vzorec. Hezký, že?

2. Nejdřív ve vzorci opravte závažnou chybu, pak v něm najdete všechny asymetrické uhlíky a označte je hvězdičkou. Stáčí kofein obsažený v kávě rovinu polarizovaného světla? Proč?

Určitě víte, že kofein patří mezi látky stimulující centrální nervovou soustavu (jen se přiznejte Vy, co díky kávě po nocích nespíte). Čaj má obdobné účinky, obsahuje ale thein.

3. Jaký je rozdíl mezi kofeinem a theinem?

Kofein se v rostlinné říši vyskytuje roztroušeně, pro žádnou čeleď není typický. Pro farmaceutické a potravinářské účely se kofein izoluje z 6 rodů rostlin.

4. Vyjmenujte rody a připište, odkud pocházejí.

Kofein řadíme do skupiny látek, která dostala název díky svým acidobazickým vlastnostem. Tyto látky můžeme prokázat například oranžově červenou sraženinou s Dragendorffovým činidlem.

5. O jaké látky se jedná? Jaký je anion Dragendorffova činidla, jenž tyto látky sráží?

Kofein je derivátem xanthinu, meziproductu katabolismu purinových sloučenin. A xanthin vzniká oxidací hypoxanthinu, který je mimo jiné minoritní bázi nukleových kyselin.

6. Jak se jmenuje nukleosid obsahující hypoxanthin? S jakou bází se hypoxanthin páruje? Která konkrétní nukleová kyselina je typická velkým obsahem minoritních bází? Která sloučenina je finálním produktem degradace kofeinu a hypoxanthinu? Nakreslete její vzorec.

Smrtná dávka LD_{50} per os je pro člověka asi 120 mg/kg. 1 g kofeinu se rozpustí v 46 ml vody za laboratorní teploty, v 1,5 ml vody za varu. Pražený kávovník arabský (*Coffea arabica*) obsahuje asi 0,9 % kofeinu v sušině, kávovník robusta 2,4 %. Pro přípravu jednoho hrnku nápoje je třeba 7 g kávy. Káva prodávaná v obchodech je většinou směs arabica-robusta 1:2. Standardní hrnek má objem 2 dcl.

7. Co znamená „ LD_{50} per os“? Vyjádřete LD_{50} (pro osobu vážící 60 kg) jako počet hrnků běžné kávy.

Tak poetickou inspirací jsem začala a tak nelibými věcmi skončila. Omlouvám se. Uvařte si před řešením radši kafe, ať si zlepšíte náladu!

Úloha č. 2: Zajímavý protokol**(9 bodů)**

autor: Michal Rezanka, Pavel Rezanka



V prvním ročníku vysoké školy čeká na studenty chemie praktikum z anorganické chemie. Po zápolení s přípravami všemožných látek a jejich odevzdání, musí student sepsat i podrobné protokoly k jednotlivým úlohám. Všichni jsou velmi nabádáni k tomu, aby neopisovali návody ze skript, ale užívali vlastní slova. A tak se stalo, že si to jeden student vzal velmi k srdci a odevzdal tento protokol. Pedagog žasnul a pustil se do čtení.

Látka 1

V promývačce jsem \approx \ominus v 10% \times . Za chlazení na MB jsem do roztoku přiváděl plynný produkt reakce Q a H . Promývačku jsem dal do lednice a příští den jsem G V .

Sloučenina O

Do V jsem dal látku 1 a zahříval tak dlouho, dokud unikal plyn. Výsledný produkt jsem překrystaloval z vody za vzniku G .

Látka 2

Do X jsem nalil Q , umístil ji do MB a přidával O , dokud pH nebylo neutrální. Roztok jsem poté V , zahustil a nechal krystalovat přes noc. Ráno jsem G V a vysušil.

Látka 3

X jsem postupně nasypal do Q . Reakční směs jsem zahříval na MB až se všechna V látka \approx . Potom jsem MB odstavil a krystalizaci dokončil v lednici. Vyloučené G jsem V a promyl vychlazeným V . G jsem usušil na A .

Schönit

Za horka jsem smísil nasycené roztoky látky 2 a látky 3. Krystalizaci jsem prováděl na odpařovací misce po dobu tří dnů. G jsem V , promyl studenou V a usušil.

Už je Vám jasné, co student v laboratoři připravoval? Výborně! S chutí se tedy pusťte do odpovídání na následující otázky.

1. Přiřaďte ke značkám odpovídající alchymistické a současné názvy.

Aer, Alembicum vitrum, Ammoniatum, Aqua, Balneum mariae, Cornua cervi, Crystalli, Crucibulus, Filtrare, Fixum, Nitrum, Sal, Solvere, Spiritus vini, Tutia, Vitriolum.

Amoniak, ethanol, chlorid sodný, kádinka, kelímek, krystaly, kyselina sírová, zfiltrovat, oxid zinečnatý, pevný, rozpustit, uhličitán amonný, uhličitán sodný, voda, vodní lázeň, vzduch.

2. Identifikujte látky 1 až 3, tj. napište jejich vzorce a názvy.

3. Napište vzorec produktu, tj. schönitu, a pojmenujte ho.

4. Napište všechny reakce uvedené v protokolu a vyčíslete je.

Úloha č. 3: Dantes Peak

autor: Pavel Řezanka

(7 bodů)

„Povídej, ty můj okřídlený příteli, co vidíš?“

„Vidím velkou sopku, ze které se valí dým a dokonce i láva. Na jejím úpatí je jezero a na něm je u břehu motorový člun.“

„A někoho živého vidíš?“

„Ne, nikde ani živáčka. Počkej, vidím nějaké lidi, běží ke člunu. Jsou tam dvě děti, muž a žena středního věku a starší žena. Nasedají do člunu a plují přes jezero. Na něco si ukazují ve vodě.“

„Leť blíž, ale dávej na sebe pozor.“

„V jezeře jsou mrtvé ryby. A ve člunu vypuká zmatek. Aha, začíná jim téct do člunu. Respektive se člun začíná rozpouštět.“

„Rozpouštět?“

„Ano, mluví něco o tom, že v jezeře je voda kyselá. A teď se jim rozpustil i lodní šroub. Muž si omotává oblečení kolem ruky a začíná pádlovat. K druhému břehu už jim moc nechybí. Ale zastavili se a muž vytahuje ruku z vody, oblečení na ní je už dost prožrané. O něčem se dohadují a vypadá to, že starší žena chce ven ze člunu. A skutečně vylézá a poslední metry tlačí lodku před sebou. Vodu má těsně pod pás. Vystupují na břeh a jdou po cestě lesem. Muž nese starší ženu na zádech.“

„Takže je všechno v pořádku? Všichni se zachránili?“

„Bohužel ne, vidím, jak muž pokládá starší ženu na zem a s hrůzou se na ni dívá. Místo nohou má totiž jen pahýly. Mluví spolu, ale za chvíli už starší žena neodpovídá.“

„To je hrozné, polet' raději pryč, mám neblahé tušení, že za chvíli nastane další výbuch a smete celé okolí včetně městečka Dantes Peak z povrchu.“

Výše uvedený rozhovor popisuje situaci z filmu Dantes Peak, který byl u nás vysílán pod jménem Rozpoutané peklo. Příběh je volně převyprávěný, ale pokud by v něm byly odchylky od filmu, považujte za směrodatný tento text.

1. Ke každé z níže uvedených událostí napište buď „I“, pokud si myslíte, že uvedená událost mohla nastat už při slabě kyselé vodě v jezeře, nebo „II“, pokud si myslíte, že událost mohla nastat až při velké koncentraci kyseliny v jezeře.

- mrtvé ryby plovoucí na hladině
- rozpuštění člunu
- rozpuštění lodního šroubu
- nerozpuštění ruky obalené oblečením
- rozpuštění nohou

V níže uvedených otázkách neodpovídejte jedním slovem. Vaši odpověď rozveďte do vět. Za pouhé „ano“ nebo „ne“ nebudou udělovány body.

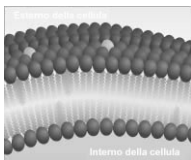
- Která z uvedených možností („I“ nebo „II“) je podle Vás pravděpodobnější?
- Předpokládejte, že pod dnem jezera byly dutiny s plynem, který se kvůli erupci uvolnil. Jaké látky mohly být v plynu obsaženy?
- Které majoritní kyseliny mohly způsobit kyselost vody v jezeře? Jakým způsobem mohly v jezeře vzniknout? Napište příslušné rovnice a vyčíslete je.
- Co myslíte, že mohlo způsobit úhyn ryb?

U dalších otázek napište dvě verze odpovědí, u první, označte ji „I“, předpokládejte, že voda z jezeře byla slabě kyselá. U druhé, označte ji „II“, předpokládejte, že koncentrace kyseliny v jezeře byla velká. Při Vašich odpovědích odhlédněte od ostatních popsanych událostí, předpokládejte pouze událost, která je uvedena v otázce.

- Myslíte si, že by byl vzduch nad hladinou dýchatelný? Odpovídejte na základě předpokladu z otázky 3.
- Diskutujte změnu teploty vody v jezeře za předpokladu, že kyselá voda vznikla rozpouštěním plynů ve vodě.
- Bylo by možné, aby byl člun ve vodě a rozpustil se až po pár minutách plavby?
- Jak byste odpověděli na předchozí otázku, pokud bychom se místo na člun ptali na ocelový lodní šroub?
- Bylo by možné, aby se nohy starší ženy rozpustily až několik minut po té, co vylezla z vody?

Úloha č. 4: Biologické membrány**(12 bodů)**

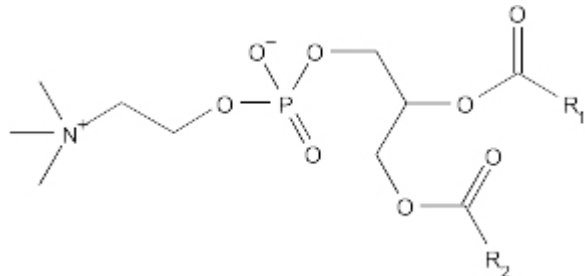
autor: Helena Handrková, Jiří Kysilka



I ty nejjednodušší živé organismy jsou od okolního prostředí odděleny biologickými membránami. U složitějších organismů se membrány nacházejí i uvnitř buňky. O jejich důležitosti se lze přesvědčit tehdy, když dojde k jejich porušení či poškození.

Biologické membrány mají poměrně komplexní uspořádání, které je nezbytné pro jejich správnou funkci. Jejich základní složkou jsou fosfolipidy, dále membránové bílkoviny a některé další složky, například cholesterol. Složení membrán se liší podle jejich funkce a umístění. Pojďme se zabývat nejprve membránovými fosfolipidy.

Nejjednodušší biomembránou by mohla být dvojvrstva tvořená pouze fosfolipidy. Fosfolipidy jsou látky odvozené od glycerolu (nebo od jiných vícesytných alkoholů). Glycerol je na dvou hydroxylových skupinách esterifikován mastnými kyselinami a na třetí hydroxylovou skupinu je přes fosfát navázán aminoalkohol. Pokud je tímto aminoalkoholem cholin, dostaneme hlavní složkou všech buněčných membrán – fosfatidylcholin, neboli lecitin (obrázek 1).

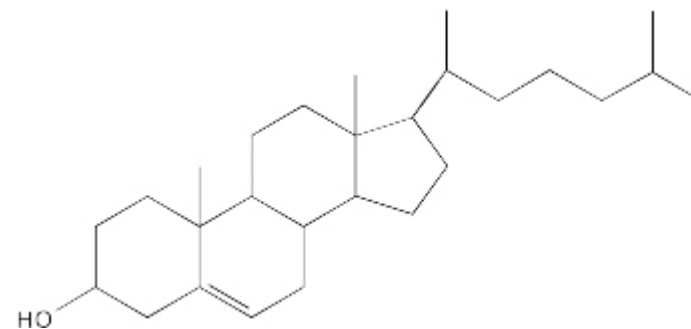


Obrázek 1. Lecitin

V dalším textu se diacylglycerolem rozumí glycerol dvojnásobně esterifikovaný mastnými kyselinami.

1. Mohly by samotné molekuly diacylglycerolu nebo samotné molekuly cholinu vytvořit ve vodě struktury podobné membránám?
2. Posuďte, jak se chová diacylglycerol a cholin ve vodě. Která z těchto látek je hydrofilní a která hydrofobní? Na základě molekulárních interakcí vysvětlíte podstatu těchto vlastností. Jak se mění uspořádanost vody v okolí hydrofobních a hydrofilních molekul?

3. Molekula lecitinu je lehce „schizofrenní“. Označte ve vzorci hydrofilní a hydrofobní část molekuly. Jak se takto „schizofrenní“ molekuly nazývají?
4. Ve vodném prostředí se „schizofrenní“ látky seskupují v nadmolekulární struktury. V jaké, to záleží na poměru vody a těchto obojakých molekul. Jednou z nich je právě dvojvrstva. Jaká jsou další možná uspořádání? (Autory potěší obrázek takovychto seskupení.) Mohla by vzniknout monovrstva?
5. Schematicky nakreslete dvojvrstvu z molekul lecitinu (hydrofilní hlavička a hydrofobní ocásky) a uveďte, která část (nebo části) jsou v kontaktu s vodou. Jaké síly (a mezi jakými částmi molekul) drží dvojvrstvu pohromadě? Jak byste vysvětlili spontánní zacelování biomembrán?
6. Fosfolipidová dvojvrstva se chová jako tzv. dvojrozměrná kapalina. Co to znamená?
7. Podívejme se nyní na zbytky mastných kyselin v molekule lecitinu. Často je jeden zbytek nasycený a druhý nenasyčený: přítomnost *cis*-dvojně vazby má vliv na trojrozměrnou strukturu a „ohébnost“ molekuly. Jak se mění tekutost (fluidita) membrány podle zastoupení zbytků nenasyčených mastných kyselin? Svou odpověď zvuďte.
8. Cholesterol je lékaři a odborníky na zdravou výživu skloňován snad ve všech pádech (kromě pátého). Vzorec je uveden na obrázku 2.



Obrázek 2. Cholesterol

Tato látka je nicméně nezbytnou součástí membrán živočišných buněk; zpevňuje je (snižuje jejich tekutost). Pokuste se nakreslit, jak bude cholesterol umístěn ve fosfolipidové dvojvrstvě – zamyslete se nad hydrofobicitou cholesterolu a vlastnostmi biomembrány. Co je příčinou snížení tekutosti, tedy zpevnění dvojvrstvy? Předpokládejte, že nejčastější typ lecitinu obsahuje jeden nenasyčený a jeden nasycený zbytek.

9. Významnou funkcí membrány je její selektivní propustnost. Některé látky mohou přes membránu prostupovat volnou difúzí, jiné jen pomocí určitých přenašečů nebo membránových kanálů. Transport přes membránu může být také různě energeticky zabarven. Co rozhoduje o tom, zda bude látka samovolně procházet membránou? Uveďte příklady takových látek.
10. Plasmatickou membránu tvoří pouze fosfolipidy, ale také proteiny, různým způsobem zanořené do membrány. Zkuste odhadnout funkce následujících proteinů podle jejich popisu.

a) První protein prochází celou plasmatickou membránou. Na mimobuněčné straně je místo, které je schopné selektivně rozpoznat a navázat acetylcholin. Po navázání acetylcholinu se změní konformace proteinu tak, že na druhé straně membrány je schopný asociace s jinými proteiny, a tak se mění jejich enzymatická aktivita.

b) Druhý protein taktéž prochází plasmatickou membránou. Jeho terciární struktura však připomíná jakousi rouru, do níž ční záporně nabitě a hydrofilní aminokyselinové zbytky a je zde také značné množství molekul vody a jistých iontů.

c) Třetí protein je tvořen dvěma podjednotkami, které obě procházejí plasmatickou membránou. Protein může existovat ve dvou základních stavech. V prvním z nich je prostor mezi oběma podjednotkami otevřen do extracelulárního prostoru, v druhém (vzniklém překlopením podjednotek) je prostor otevřen do intracelulárního prostoru. Protein mezi oběma těmito konformacemi neustále přechází. Ve vnitřním prostoru jsou vazebná místa pro glukosu.

d) Čtvrtý protein je taktéž tvořen dvěma podjednotkami. První z podjednotek obsahuje na intracelulární straně vazebné místo pro sodný kation. Po navázání sodného kationu je protein fosforylován molekulou ATP, což vede k jeho konformační změně – překlopení podjednotek a vypuzení sodného kationu do extracelulárního prostoru. Tím se ovšem vystaví do extracelulárního prostoru vazebné místo pro draselný kation. Navázání draslíku stimuluje defosforylaci proteinu, který se poté vrací do své původní konformace a uvolňuje draselný kation do intracelulárního prostoru.

Do dalších tajů s membránami spojených společně pronikneme zase někdy příště.

Úloha č. 5: Výlet do technického múzea

(12 bodov)

autor: Viliam Kolivoška

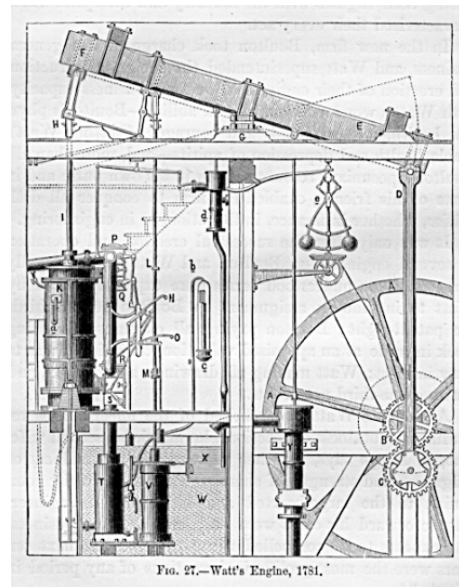


FIG. 27.—Watt's Engine, 1781.

Po dlhom a vyčerpávajúcom skúškovom období sme si s kamarátmi neupreli možnosť uniknúť z našej každodennej reality. Nie, že by sme nejako mohutne chlastali, práve naopak, vrátili sme všetky fľašky od piva a peniaze sme investovali do lístkov do technického múzea. A ako už iste všetci tušíte, aj tentokrát sme za všetkým videli len a len fyzikálnu chémiu...

Technické múzeum je veľmi komplikovaná budova rozdelená na niekoľko oddelení. Začali sme návštevu oddelenia parných strojov, turbín a motorov. Ako sme chodili okolo rozličných mašín a zariadení, uvideli sme nástennú

tabuľu, na ktorej boli vysvetlené pracovné cykly jednotlivých strojov. Dozvedeli sme sa, že medzi najstaršie cykly patrí tzv. Ottov cyklus, s ktorým súvisí aj naša prvá úloha.

1. Predpokladajme, že pracovnou látkou v Ottovom cykle (viď obrázok indikátorového diagramu Ottovho cyklu) je ideálny plyn a všetky čiastkové deje v ňom sú vratné. Ottov cyklus začína adiabatickou expanziou (1→2), pokračuje izochorickým odovzdaním tepla chladíču (2→3), adiabatickou kompresiou (3→4) a uzatvára sa izochorickým prijatím tepla od ohrievača (4→1).

a) Na základe vzťahov, ktoré platia pre vratný adiabatiký a izochorický dej s ideálnym plynom, odvodte tlakovú podmienku pre Ottov cyklus

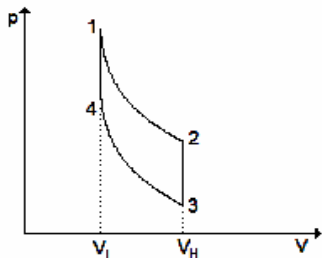
$$\frac{p_1}{p_4} = \frac{p_2}{p_3} \quad (1)$$

b) Pomocou tepelnej kapacity a rozdielov teplôt vyjadrite, čomu sa bude rovnáť práca a teplo pri jednotlivých dejoch (1→2, ..., 4→1). Aké teplo prijme

stroj od tepelného rezervoáru počas jedného cyklu? Aké teplo odovzdá chladiču? Aká je celková práca, ktorú vykoná počas jedného cyklu?

c) Napíšte, ako je obecné definovaná účinnosť tepelného stroja .

d) Pre Ottov cyklus sa dá účinnosť vyjadriť vzťahom (κ je Poissonova konštanta)



$$\eta = 1 - \left(\frac{V_L}{V_H} \right)^{\kappa-1} \quad (2)$$

(Kto by si vzťah (2) chcel odvodiť, tak nech do definície účinnosti dosadí výsledky získané v b) a pokračuje v duchu odvodu klasického Carnotovho cyklu s uvažovaním tlakovej podmienky a zákonov pre adiabatický a izochorický dej s ideálnym plynom.)

Ottov cyklus

Všetci ale vypočítajte účinnosť tepelného motora, ak $V_H = 2000 \text{ cm}^3$ a $V_L = 500 \text{ cm}^3$. Predpokladajte, že pracovnou látkou v Ottovom cykle je ideálny plyn s $c_{v,m} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Unesení impozantnými stroji sme sa presunuli do oddelenia elektriny a magnetizmu. Vedľa starých generátorov statickej elektriny sme uvideli zachovalý a funkčný prototyp galvanického článku, ktorý údajne pred asi 200 rokmi vyrobil fyzikálny chemik John Frederic Daniell. A Daniellovmu článku je venovaná aj naša ďalšia úloha.

2. Daniellov článok je realizovaný medenou a zinkovou elektródou. Kovová meď je ponorená do roztoku CuSO_4 a zinok do roztoku ZnSO_4 . Oba roztoky sú od seba oddelené polopriepustnou membránou.

a) Napíšte elektródové reakcie, ktoré prebiehajú na katóde a anóde.

b) Vypočítajte elektromotorické napätie Daniellovho článku pri 298 K, ak viete, že $a(\text{Cu}^{2+}) = 2a(\text{Zn}^{2+})$. Štandardné potenciály $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$. Potenciál kovovej elektródy sa dá vyjadriť vzťahom (3).

$$E(M^{z+} / M^\circ) = E^\circ(M^{z+} / M^\circ) + (RT / zF) \ln a_{M^{z+}} \quad (3)$$

V rovnici (3) je z počet vymenených elektrónov pri redoxnom deji a $a_{M^{z+}}$ je aktivita príslušného iónu v roztoku. F (Faradayova konštanta) = $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

c) Hodnota, ktorú ste práve vypočítali, nie je celkom presná. V článku sa vytvorí ešte kvapalinový potenciál. Kde sa vytvorí?

d) Pri presných meraniach v praxi možno kvapalinový potenciál eliminovať tak, že membránu nahradíme nepriepustnou prepážkou a článok zmodifikujeme ešte jedným komponentom. Napíšte, ako sa tento komponent nazýva a nakreslite ho.

Celí zelektrizovaní sme prešli do oddelenia lietajúcich strojov. Zaujal nás nádherný starodávny balón plnený vzduchom. Jeden člen našej posádky sa opýtal, aká bola v takom balóne teplota. A mňa vtedy napadlo, že túto otázku položí aj ja Vám.

3. Vypočítajte, na akú teplotu musíme zahriať balón guľového tvaru s polomerom 8,0 m, aby sa práve odlepil od zeme. Predpokladajte, že hmotnosť balónu spolu s posádkou je 500 kg a tlak v balóne je rovný atmosférickému tlaku (približne). Okolité teplota je $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a molárna hmotnosť vzduchu je $28,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Mysľou sme postupne zostúpili na zem a zistili, že sme už nejakí unavení. A tak sme sa rozhodli, že už toho máme dosť a chceli sme ísť domov. Pri výstupe z múzea sme ešte uvideli nádherný starý manometer naplnený ortuťou.

4. a) V literatúre skúste vyhľadať, kto ako prvý vynášiel manometer a zistil, že s rastúcou nadmorskou výškou klesá tlak. (Bol to jeden z Pascalových žiakov.)

b) Ktorá jednotka tlaku je po ňom pomenovaná?

c) Výpočtom vysvetlite, prečo je výhodnejšie pri meraní tlaku vzduchu používať v barometri ortuť než vodu ($\rho(\text{H}_2\text{O}) = 0,998 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho(\text{Hg}) = 13,595 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

d) Nakreslite uzavretý ortuťový manometer. Stručne popíšte, ako by ste pomocou neho zmerali atmosférický tlak.

Z múzea sme sa nakoniec predsa len nejako dostali. Pociťovali sme náhly nedostatok tekutín, ktorý sme okamžite vykompenzovali našim obľúbeným nápojom. A všetci sme sa zhodli na tom, že ešte aj technické múzeum je plné fyzikálnej chémie...

Seriál – Přírodní látky s biologickou aktivitou I

Autor: Martin Kuchař

Slovo úvodem

Milí přátelé, v minulém ročníku jsme si povídali o farmakochemii, syntézách účinných látek a o jejich modifikacích. Většina aktivních substancí se dnes připravuje kombinatoriální chemií nebo navrhuje výpočetním modelováním (např. modelování tranzitních stavů enzymatických reakcí). Přesto stále více lidí upírá svou pozornost k tzv. historickým nebo také tradičním léčebným postupům. Tento trend se začíná projevovat i v oblasti vědeckých prací (viz literatura). Je třeba si uvědomit, že dosud bylo zmapováno jen malé množství rostlinných a živočišných druhů, které mohou obsahovat unikátní biologicky aktivní látky, a jen malé procento ze známých druhů bylo podrobeněji zkoumáno.

V tomto ročníku se Vám budu snažit přiblížit svět přírodních látek z pohledu organického chemika. Předem se proto omlouvám všem biologům, kteří budou postrádat svou přesnou taxonomii a lokalizaci nalezišť, biochemikům, kteří budou možná naříkat nad mnohými zjednodušeními v oblasti mechanismu sekundárních metabolitů, a ani fyzikální chemik nenalezne oblíbenou farmakokinetiku a dynamiku. Přesto věřím, že každý zájemce o přírodní vědy zde najde nějaké nové obohacující informace. Dále musím poznamenat, že si tento seriál neklade za cíl být vědeckou rešerší, ale v rámci možností zůstat vědeckopopulární statí určenou řešitelům KSICHTu. Pokud se mi podaří vyprovokovat Váš zájem a hlad po dalších informacích, bude účel tohoto seriálu splněn.

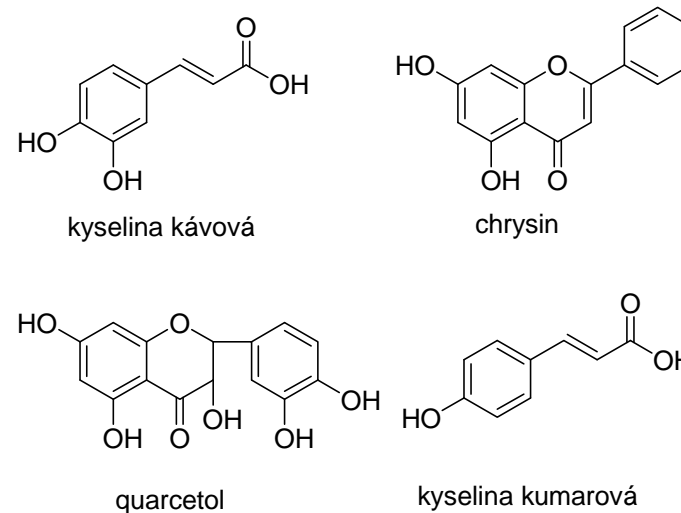
Začínáme...

Určitě už jste zvědaví, co jsem hned na začátek pro Vás připravil. Budeme si povídat o dvou přírodních materiálech, které se v současné době dostávají stále více do popředí zájmu jak vědecké, tak i laické obce a jsou po tisíciletí využívány v přírodní medicíně.



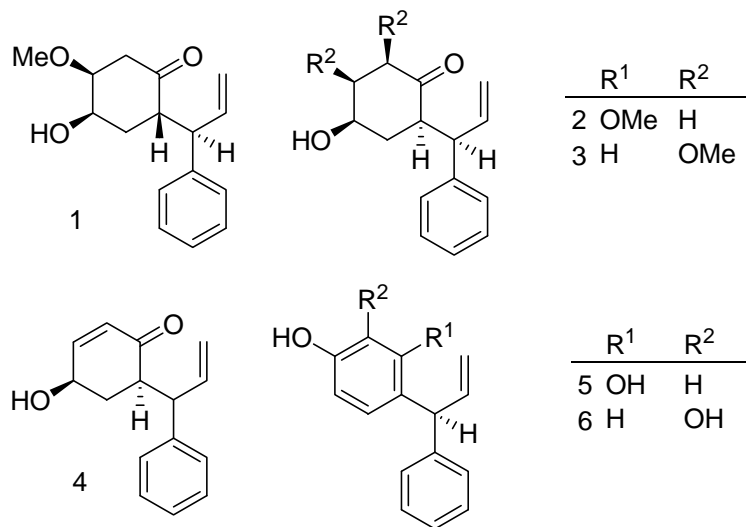
V našich zeměpisných šířkách je nejznámější látkou produkovanou včelami (*Apis mellifera*) *propolis*. Předpokládám, že jste již o něm slyšeli, mnozí možná znají nějakého včelaře, který ho má doma uchovaný v lihu. Co to ale vlastně je? Na první pohled je to lepkavá nahnědlá hmota, kterou jsou pokryty vnitřní stěny včelího úlu. Touto látkou se včely chrání před různými bakteriálními a plísnivými infekcemi. Pokrývají s ním různé nerovnosti a dokonce jsou zaznamenány případy, kdy jim pokryly tělo nešťastného hlodavce, který se dostal do úlu.

První zmínky o zvláštním vosku s hojivými a desinfekčními účinky jsou u starých Egyptanů, Římanů a Řeků. Jeho univerzálnost spočívala v dobré dostupnosti a snadné aplikaci. Římský historik Plinius se o něm zmiňuje ve svém díle *Historia naturalis*. Jméno *propolis* je odvozeno z řeckého *pro* (obrana) *polis* (město), neboli obrana města (úlu). Další písemné zmínky pochází od Aristotela, který zhotovil průsvitný úl, aby mohl studovat život včelstva. Včely však stěny pokryly lepkavou hnědou hmotou (*propolisem*). Středověké léčitelství jej také hojně využívalo, jak popisuje ve svých knihách arabský učenec a lékař Avicenna (980 – 1037 n. l.). První novověké odborné sdělení je z roku 1954, kde se popisují hojivé účinky na kůži.¹ Do této chvíle již bylo publikováno přes 2000 vědeckých prací, ve kterých se popisují metody separace a biologické účinky jednotlivých izolovaných složek. Je třeba poznamenat, že do dnešní doby stále ještě nebyly objeveny všechny jeho účinné látky, což je způsobeno velkou diverzitou složení *propolisu* v závislosti na jeho původu a stáří. Dá se říci, že složení se mění doslova od včelstva ke včelstvu. Předpokládá se, že hlavní význam účinku je v synergickém působení všech přítomných látek. Hlavní složkou jsou pryskyřice 50 %, dále vosk 30 %, aromatické oleje 10 %, pyl 5 % a ostatní organické látky 5 %.² Těchto 5 % je tvořeno látkami z hlediska účinků nejzajímavějšími. Jedná se o velice pestrou směs několika set látek, kde jsou nejvíce zastoupeny polyfenolické látky, terpenické látky, flavonoidy, karboxylové kyseliny (kávová, benzoová, skořicová, kumarová,...) a jejich estery, hydrochinon, chrysin, quarcetol a celá řada dalších látek (obr. 1).



Obrázek 1. Některé látky obsažené v *propolisu*

Nedávno byla izolována nová série flavonoidů³ s inhibiční aktivitou tvorby NO. Příklady struktur jsou na následujícím schématu (obr. 2).

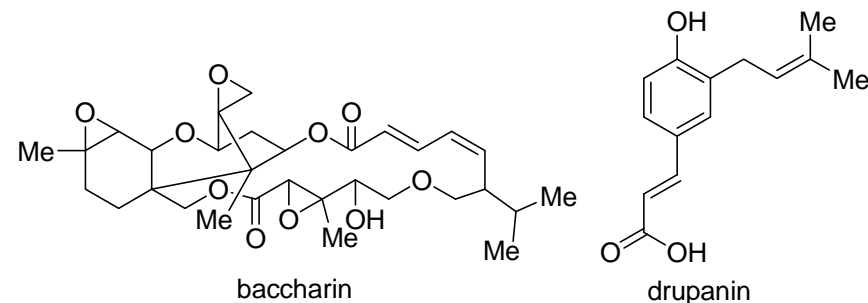


Obrázek 2. Příklady flavonoidů

Biologické účinky *propolisu* jsou velice různorodé: antibakteriální, antifungální, antivirotické, protizánětlivé, imunostimulující a dále mají výrazný inhibiční efekt vůči tzv. ROS (reactive oxygen species) látkám.⁴ Velice nadějná se zdá být léčba chronické gastritidy extraktem z *propolisu*. Jako hlavní příčina chronické gastritidy se udává infekce gramnegativní bakterií *Helicobacter pylori*.⁵ Tato bakterie rozrušuje ochrannou slizovou vrstvu vnitřní stěny žaludku, která se dostává do přímého kontaktu s trávicími enzymy a kyselinou chlorovodíkovou. Po určité době se vytvoří tzv. žaludeční vředy, které mohou přejít v rakovinu žaludku. Dnešní způsoby léčby jsou založeny na kombinaci dvou antibiotik a inhibitorů protonové pumpy (zamezení vzniku kyseliny chlorovodíkové). Bohužel se dnes objevuje celá řada kmenů s výraznou antibiotickou resistencí (včetně tinidazolu a clarithromycinu), a proto se domnívám, že by se mohl do klinické praxe dostat preparát využívající aktivních složek z *propolisu* popřípadě přímo nějaký standardizovaný extrakt.

Velice zajímavá je nedávno objevená protinádorová aktivita látek izolovaných z *propolisu*, konkrétně fenylesteru kyseliny kávové (CAPE),⁶ dále strukturně podobného drupaninu a poměrně složitého baccharinu. Tyto látky velice efektivně způsobují apoptózu myelitických leukemických buněk. A co je velice důležité, vysoká aktivita byla potvrzena i v prostředí *in vivo*.

Domnívám se, že v kombinaci s dosud běžně používanými preparáty se může *propolis* stát důstojnou alternativou v léčbě infekčních chorob. Hlavní význam bych ale viděl v tom, že *propolis* lze úspěšně a dlouhodobě aplikovat profylakticky (preventivně) bez vedlejších účinků. Nedovedu si představit, že by někdo užíval denně penicilin a to po několik let. A v tom tkví, vedle snadné dostupnosti, hlavní přednost *propolisu*.

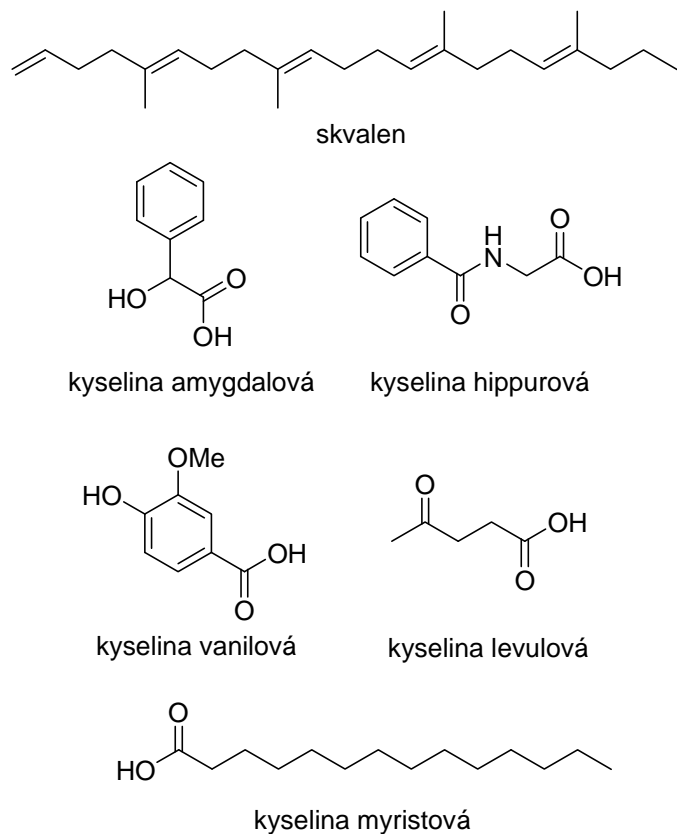


Obrázek 3. Některé z protinádorových látek obsažených v *propolisu*



Dalším zajímavým přírodním materiálem, který se dá k *propolisu* přirovnat, je *mumio*. Je to hnědošedá látka, která se vyskytuje na skalách ve vrstvách a shlucích tvarem připomínající krápníky. Objevuje se pouze ojediněle na několika místech na světě, kde vznikly specifické geologické, biologické a klimatické podmínky. *Mumio* lze nalézt na Altaji, Pamíru, Kavkaze, rovněž v jižních oblastech Sibiře. Kdysi se vyskytovalo i v Afghánistánu a Tibetu. Naleziště *mumia* se nacházejí především na jižních svazích hor ve výškách od 2000 až do 3500 metrů nad mořem. Vznikalo ve skalních výklencích, štěrbinách a jeskyních, suchých a chráněných před větrem a přímým sluncem, s přiměřeně teplým a suchým klimatem a velkými výkyvy teplot: v zimě od -30 do 0 °C, v létě od -2 do +40 °C.

Vznik *mumia* není dosud přesně známý, i když se na toto téma objevila řada hypotéz, žádná z nich nevyřešila tento problém do všech důsledků. Ve starověku se lidé domnívali, že *mumio* vyteklo ze skal, proto je také považovali za zkamenělé skalní slzy. Při analýze byly zjištěny látky přítomné ve včelím jedu, takže se předpokládá, že by se mohlo jednat o pozůstatky úlů divokých horských včel. Další teorie předpokládá, že jsou to organické pozůstatky fauny a flóry, které se vzájemně v průběhu přirozeného procesu trvajících tisíce let promísily a spojily s anorganickými skalními minerály.

Obrázek 4. Některé z látek obsažených v *mumiu*

Historie použití *mumia* sahá až do starověku. Zmínky o této látce lze najít ve starých rukopisech ze 3. století před naším letopočtem. Z těchto zápisů vyplývá, že *mumio* bylo všeobecně známé a používali ho starověcí Arabové, Peršané, Turci, Tataři, Azegové, Indové, Číňané, Egypťané a Řekové, kteří ho považovali za lék na celou řadu chorob. Známy filosof a farmakolog Aristoteles popsal již před dvěma a půl tisíci lety léčivé vlastnosti a uvedl metodu prokazující jeho unikátnosti. Doporučoval ho také svým pacientům, mimo jiné jako prostředek proti krvácení a na posílení srdce. Systematický výzkum prováděl také Avicenna, který doporučoval tento preparát používat na zlomeniny, vykloubeniny, pohmožděniny a otoky na těle, proti migréně a zánětům nervů. Zajímavé je, že dlouhá léta byl vývoz *mumia* z oblastí náležejících k bývalému Sovětskému svazu zakázán, protože tento produkt byl považován za národní poklad podléhající

zvláštní ochraně. Jeho směs ve formě krému byla patentována roku 2001.⁷ Je pravděpodobné, že vzhledem k omezeným zdrojům tohoto materiálu není příliš vědecky prozkoumán. Dostupné odborné publikace jsou pouze tři, z nichž jedna je již zmíněný patent. Za povšimnutí stojí také fakt, že všechny publikace byly napsány rusky. V roce 1994 se estonská skupina⁸ pokusila analyzovat ethanolický extrakt z *mumia* pomocí GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry). Podařilo se jí izolovat a charakterizovat 65 látek, z nichž 24 byly volné karboxylové kyseliny (např. kyselina amygdalová, benzoová, salicylová, cyklohexankarboxylová, vanilová, levulová, myristová, hippurová, kumarová) dále estery mastných kyselin, dimethylsulfon, vyšší uhlovodíky a vyšší alkoholy, z terpenických látek např. skvalen (obr. 4). Poslední práce⁹ z roku 1976 popisuje léčebné účinky na žaludeční vředy (test byl prováděn pouze na laboratorních kryších).

Přestože odborná literatura se této látce poměrně vyhýbá, v současné době je velice hojně využíván v podobě různých výživných krémů, pleťových masek a potravinových suplementů, za což vděčí zřejmě tomu, že jako přírodní produkt nepodléhá schvalovacím kritériím a koloběhu klinických zkoušek a také současnému zájmu o orientální a etnické léčebné produkty.

Literatura

1. Monfort J.: *Bulletin medical* **1954**, 68, 437.
2. Burdovo G. A.: *Food and Chemical Toxicology* **1998**, 36, 347.
3. Awale S., Shrestha S. P., Tezuka Y., Ueda J.-Y., Matsushige K., Kadota S.: *J. Nat. Prod.* **2005**, 68, 858.
4. Beyer G., Melzig M. F.: *Biol. Pharm. Bull.* **2005**, 28, 1183.
5. Nostro A., Cellini L., Di Bartolomeo S., Di Campli E., Grande R., Cannatelli M. A., Mario L., Alfonzo V.: *Phytother. Res.* **2005**, 19, 198.
6. Mishima S., Ono Y., Araki Y., Akao Y., Nozawa Y.: *Biol. Pharm. Bull.* **2005**, 28, 1025.
7. Zarubin A. A.: *PCT Int. Appl.* **2001**.
8. Liiv M. E., Muurisepp A.-M. A., Gruner E. G.: *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* **1994**, 49, 315.
9. Denisenko P. P., Nuraliev N.: *Izvestiya Akademii Nauk Tadzhikskoi SSR* **1976**, 103.