



**Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou**

**Ročník 15 (2016/2017)**

**Řešení série 4**

(b)  $V_2/V_1 = (p_1 T_2)/(p_2 T_1)$  přejde za podmínky  $p_1 = p_2$  na poměr  $T_2/T_1$ , tj. po dosazení  $(273,15/298,15 \cdot 100 = 91,6 \%$ .

(c)  $K_k' = RT^{*2}/\Delta H_i$ , po vyčíslení  $(8,314 \cdot 273,152/6008) = 103,3 \text{ K}$

$\Delta T = K_k' \cdot x_i$  a zároveň  $\Delta T = K_{k,c_{m,i}}$ , tedy  $K_k = K_k' \cdot x_i/c_{m,i}$

Pro malé  $x_i$  platí zhruba  $x_i = n_i/(n_i+n_{\text{solv}}) \approx n_i/n_{\text{solv}}$ ,  $c_{m,i} = n_i/m_{\text{solv}}$ .

$n_i/n_{\text{solv}} \cdot M_{\text{solv}} \approx x_i \cdot M_{\text{solv}}$ , a tedy  $K_k = K_k' \cdot M_{\text{solv}}$ , po dosazení  $(103,3 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3}) = 1,861 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$

Snížení bodu tuhnutí o 1,00 K nastává pro  $c_{m,i} = 1,00/1,861 \text{ mol/kg} = 0,537 \text{ mol/kg}$ .

močovina:  $M = 60,04 \text{ g/mol}$ ,  $m = 60,04 \cdot 0,537 \text{ g/kg vody} = 32,3 \text{ g/kg vody}$

NaCl:  $M = 58,44 \text{ g/mol}$ ,  $m = 58,44/2 \cdot 0,537 \text{ g/kg vody} = 15,7 \text{ g/kg vody}$   
(2 částice)

CaCl<sub>2</sub>:  $M = 110,98 \text{ g/mol}$ ,  $m = 110,98/3 \cdot 0,537 \text{ g/kg vody} = 19,8 \text{ g/kg vody}$   
(3 částice)

Nejvýhodnější je tedy NaCl.

(d) AlF<sub>3</sub>:  $c = (K_s/3^3)^{1/4}$ , tedy  $6,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

Cu(OH)<sub>2</sub>:  $c = (K_s/2^2)^{1/3}$ , tedy  $2,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

(Hg<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>:  $c = (3^3 K_s/2^2)^{1/5}/3$ , tedy  $3,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

Nejvíce rozpustná sloučenina je (Hg<sub>2</sub>)<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

(e) V případě Cr<sup>2+</sup> a Fe<sup>2+</sup> se jedná o konfigurace d<sup>4</sup> a d<sup>6</sup>, jimž přísluší stejný term <sup>5</sup>D.

d<sup>4</sup>:  $L = 2, S = 2, J = 0$  až 4

d<sup>6</sup>:  $L = 2, S = 2, J = 0$  až 4

Mikrostav popisující základní stav Cr<sup>2+</sup> je s nejnižším  $J$  (méně než zpola zaplněná konfigurace), tedy <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, zatímco u Fe<sup>2+</sup> je tomu naopak, tedy <sup>5</sup>D<sub>4</sub>.

(f) AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: T<sub>d</sub>, AsO<sub>3</sub>S<sup>3-</sup>: C<sub>3v</sub>, AsO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>3-</sup>: C<sub>2v</sub>, AsOS<sub>2</sub><sup>3-</sup>: C<sub>s</sub> (řád  $g = 2$ ).

5. (1) c, (2) d, (3) a, (4) b, (5) a, (6) a, (7) b, (8) d, (9) d, (10) a, (11) b, (12) c.

Otázka 1 – 2,7 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 1,2 bodu, 4 – 5,9 bodu, 5 – 1,2 bodu.  
Celkem 12 bodů.



*Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem sebe a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečnostvům s chemií spojeným jsme jí vydáni napospas, proto stojí za to ji poznat blíže a hlouběji, aby se stala naším dobrým sluhou a ne obávaným pánem.*

**Anketa**

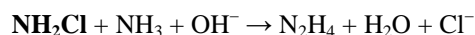
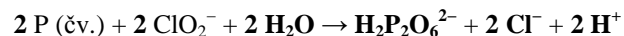
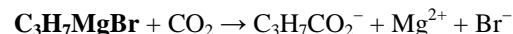
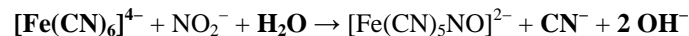
Nejprve bychom vám všem chtěli poděkovat za vyplnění ankety. Sešlo se nám jich 28. Na základě vašeho hlasování byl na příští ročník vybrán seriál s názvem *Nanomateriály*, který pro vás bude psát Michal Řezanka. V letošním ročníku vás nejvíce zaujala úloha *Bez nápadu* s pěti hlasy, na druhém a třetím místě skončily shodně úlohy *Orbitalová* a *Zelená* se čtyřmi hlasy. Z loňských úloh vám v paměti nejvíce zůstala úloha *Kubická osmisměrka*, která od vás získala šest hlasů, a úlohy *Dáma* a *Pečivoprášková* shodně s pěti hlasy. Nejvíce byste chtěli úlohy, které souvisí s každodenním životem (17 hlasů) a s novinkami ve výzkumu a v laboratoři (15 hlasů). Budeme to mít při tvorbě úloh v příštím ročníku na zřeteli. Přibližně polovina (15) z vás řešila ročník již loni a většina z vás (27) se účastní Chemické olympiády. Na výletech preferujete (24 hlasů) odbornou exkurzi v chemickém průmyslu.

Závěrem mnohokrát děkujeme za vaše názory, připomínky i děkované dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k vaší spokojenosti.

**Úloha č. 5: FCC (First Certificate in Chemistry) (12 bodů)**

Autor: Alan Liška

## 1. Doplněné reakce:



## 2. Barvy sloučenin:

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	<b>oranžová</b>	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	<b>růžová</b>
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	<b>modrá</b>	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	<b>zelená</b>
$[\text{AuCl}_4]^-$	<b>žlutá</b>	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	<b>fialová</b>
$\text{I}_3^-$	<b>hnědá</b>	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	<b>světle fialová</b>
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	<b>oranžověhnědá</b>	$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	<b>bezbarvá</b>

## 3. Do řady nepatří vždy tučně vyznačena sloučenina:

TlBr, <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> , BaCO <sub>3</sub> , AgSCN	nerozpustné soli
H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , <b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	karcinogeny, mutageny (chronické toxiny)
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , <b>Sml<sub>2</sub></b> , O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	silná oxidovadla
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg, NaN <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> CN	výrazná akutní toxicita
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, ClO <sub>2</sub> , <b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> , NO <sub>2</sub>	paramagnetika s 1 nepárovým elektronem
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> , HCN, <b>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O</b>	látky s výrazným mandlovým pachem

## 4. Výpočty:

$$(a) V_m = RT/p, \text{ po dosazení } (8,314 \cdot 773,15/101325) = 6,344 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

### Přihláška do šestnáctého ročníku KSICHTu

Do dalšího ročníku KSICHTu se můžete přihlásit registrací<sup>1</sup> na našich webových stránkách. První sérii 16. ročníku očekávejte ve svých schránkách začátkem října.

### Staňte se KSICHTím organizátorem

Pro ty z vás, kteří již teď litují, že se s KSICHTem již víckrát nesetkají, neboť již opouštějí řady středoškoláků, máme dobrou zprávu. Stačí se stát KSICHTím organizátorem a KSICHT z vašeho života nezmizí. Co pro to stačí udělat? Kontaktujte nás<sup>2</sup>, a nebo ještě lépe: zkuste rozpracovat krátkou úlohu o něčem, co vás poslední dobou zaujalo, a pošlete nám ji. Nebojte se, pomůžeme vám s ní a ještě se přitom naučíte, jak funguje vědecké recenzní řízení (peer-review), což se vám do života bude hodit. Už teď se na vaše úlohy těšíme.

*Přejeme vám příjemné prožití letních prázdnin a s mladšími řešiteli se těšíme na shledanou v příštích ročnících KSICHTu. Vám, odrostlejšímu řešiteli, pak přejeme hodně úspěchů a doufáme, že zkušenosti nasbírané při řešení našeho semináře vám budou užitečné v dalším studiu a práci.*

*Vaši KSICHTí organizátoři*

9. Na povrchu Měsíce není žádná atmosféra, tedy ani kyslík, který by podporoval hoření.

**Petarda**, která si veškerý potřebný kyslík nese v oksylichodadlech, fungovat bude. Tedy do té míry, že uvidíme oslnivý záblesk. Vzhledem k tomu, že ve vakuu se zvuk šířit nemůže, nemůžeme očekávat intenzivní ránu.

**Stříbrná fontánka** na tom se svou funkčností také nebude úplně dobře. Po jejím zapálení uvidíme intenzivní světlo vycházející zevnitř válce, ze kterého budou odlétávat kousíčky kovů. Žádnou fontánu stříbrných jisker ale neočekávejme.

**Kulová puma Red chrysanthemum** na tom bude podobně. Bez větších problémů se jí podaří vystřelit poměrně vysoko do vzduchu (tedy spíš do prázdna). Tam puma vybuchne a do okolí rozmetá červené světličky. Za světličkami ale nebude očekávaná svítící stopa tvořená kousky materiálu, který by na vzduchu hořel. (Výsledkem tedy vlastně bude Red peony.)

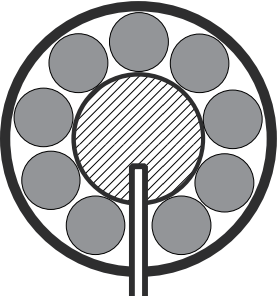
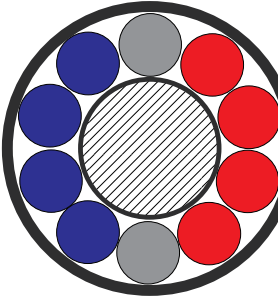
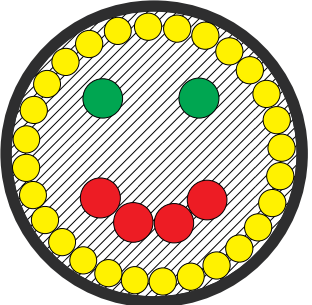
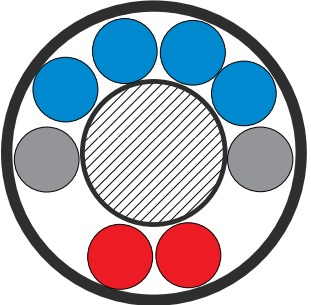
10. Jedná se o označení pomocí H-vět, které jsou součástí Globálně harmonizovaného systému klasifikace a označování chemikálií a jejich směsí. Konkrétně věta H205 označuje směsi, které „při požáru mohou způsobit masivní výbuch“. Toto je společné pro veškerou pyrotechniku a toto označení byste (mimo jiné) měli najít na každé krabici s pyrotechnikou.

*Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 1,5 bodu, 4 – 1,5 bodu, 5 – 1 bod, 6 – 1 bod, 7 – 2 body, 8 – 2 body, 9 – 1,5 bodu, 10 – 0,5 bodu. Celkem 12 bodů.*

<sup>1</sup> <http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

<sup>2</sup> [ksicht@natur.cuni.cz](mailto:ksicht@natur.cuni.cz)

8. Řešení je uvedeno níže.<sup>7</sup>

	
<p><b>Red peony</b></p> <p>Červené světlice jsou poskládány po obvodu kulové pumy.</p>	<p><b>Half red half blue with nishiki ring</b></p> <p>Jednotlivé světlice jsou poskládány po obvodu kulové pumy. V jedné polovině jsou červené, v druhé polovině modré světlice. Mezi těmito polokoulemi jsou umístěny bílé světlice s chvostem.</p>
	
<p><b>Smiley</b></p> <p>Po obvodu kulové pumy jsou v jednom kruhu naskládány žluté světličky, uvnitř pak dvě zelené a 11 červených do tvaru úsměvu. Vše je zasypáno rýžovými plevami se střelným prachem.</p>	<p><b>Jellyfish</b></p> <p>Uvnitř kulové pumy je šest menších kulových pum s různě dlouhými zpořďovači. Kulové pumy jsou obsypané střelným prachem a rýžovými otrubami.</p> <p>Menší kulové pumy mají uvnitř polokouli barevných světliček, po obvodu pak bílé světličky s chvostem. Ve spodní části jsou pak tři červené světličky. Uprostřed je střelný prach.</p>

<sup>7</sup> Další pěkné obrázky jsou na adrese <http://www.ohnostroje-zvonek.cz/index.php/pyrotechnicke-vyroby-v-rezu>.

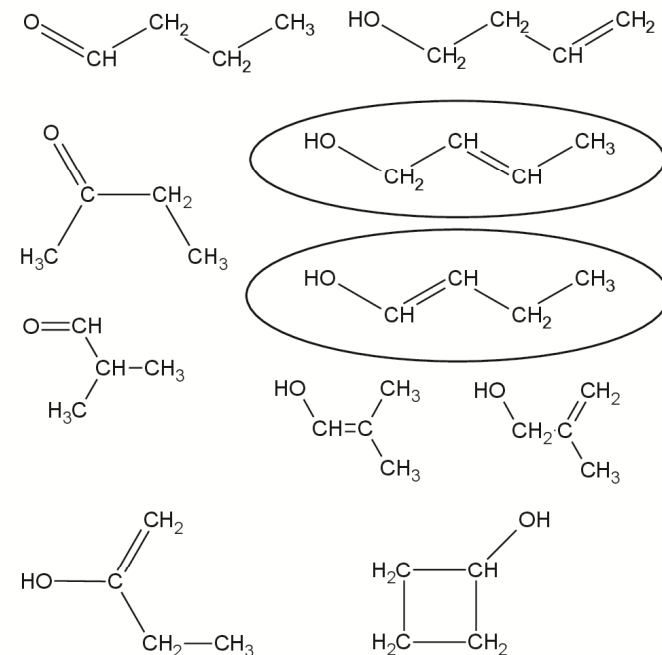
## Řešení úloh 4. série 15. ročníku KSICHTU

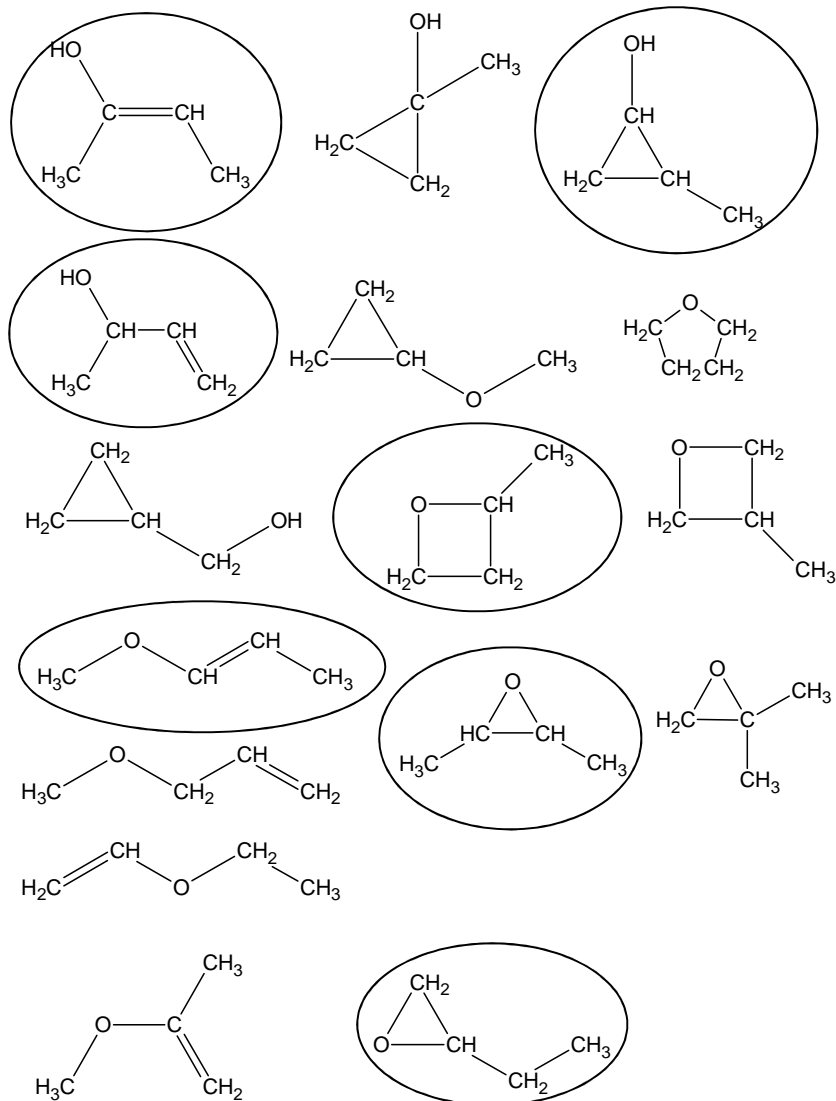
## Úloha č. 1: Izomerická

(9 bodů)

Autorka: Soňa Ondrušová

- Cukry jsou v těle zpracovávány enzymy, které jsou zpravidla vysoce substrátově selektivní. Pro úspěšné navázání příslušného cukru do aktivního místa enzymu tedy musí být jejich prostorové uspořádání vzájemně kompatibilní. Po zrcadlovém převrácení Nelsona jsou převráceny i enzymy v jeho těle, do jejichž aktivních míst nyní zapadnou jediné zrcadlové obrazy původních sacharidů.
- Konstituční izomery se liší propojením atomů vazbami, stereoizomery se liší prostorovým uspořádáním.
- $C_4H_8O$  má tyto izomery:





Při spálení 520,5 g střelného prachu tedy vznikne 8 mol plynu. Jeden mol ideálního plynu při teplotě 25 °C má objem 24,4 dm<sup>3</sup>, celkem tedy

$$V = (8 \times 24,4) \text{ dm}^3 = 195,2 \text{ dm}^3$$

Z jednoho gramu střelného prachu tedy vznikne

$$V_1 = (195,2 / 520,5) \text{ dm}^3 = 0,375 \text{ dm}^3 \text{ plynů.}$$

6. Z 520,1 g střelného prachu vznikne celkem 8 mol plynu. Z 1 g střelného prachu pak vznikne 15,4 mmol plynů. Po dosažení do stavové rovnice ideálního plynu vyjde tlak

$$p = (0,0154 \times 8,314 \times 2500 / 2 \times 10^{-6}) \text{ Pa} = 160 \text{ MPa} = 1578 \text{ atm}$$

Je zřejmé, že takovýto tlak nemůže žádná papírová trubička vydržet.

7. **Titan salute:** Intenzivní stříbrný záblesk doprovázený dunivou ránou.

**Half green half red chrysanthemum:** Dvě polokoule tvořené letícími světličkami, za kterými je světelná stopa. Jedna polokoule je červená, druhá zelená.

**Blue shell with yellow pistil:** Kulová plocha tvořená modrými světličkami, uprostřed žlutá koule.

**Green willow:** Ze středu vybíhající zelené světličky s dlouhým chvostem. Světličky nedoletí daleko, po chvíli začnou padat k zemi. Efekt jako svítící smuteční vrba.<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Pěkná galerie různých efektů je zde: <http://www.ohnostroje-zvonek.cz/index.php/foto/foto-efektu/foto-efektu-kulove-pumy>

**Úloha č. 4: H205****(12 bodů)**

Autor: Luděk Míka

- Jednotlivé složky, ze kterých se pyrotechnické směsi skládají, jsou samy o sobě neškodné. Jakmile jsou smíchány, stanou se citlivými na zahřátí a na statickou elektřinu. Pokud byste směs začali třít (nebo dokonce roztloukat v moždíři), mohlo by dojít k přeskoku jiskry nebo lokálnímu přehřátí směsi v důsledku tření a mohla by vzplanout či vybuchnout. Na tření jsou citlivé hlavně směsi obsahující síru, která elektrizuje i při běžném přesypávání.
- Jakmile pyrotechnickou směs namočíte, začnou se rozpouštět rozpustné součásti směsi – těmi jsou dusičnany, částečně také chlorečnany a chloristany. Po vyplavení oxidovadel zůstanou ve výrobku jen hořlavé látky, které jsou samy o sobě neškodné. Navíc přítomná voda nedovolí, aby teplota vzrostla nad zápalnou mez.
- První směs je žlutá dýmovnice: očekávejte hustý žlutý dým, který by se dal krájet. Auramin je sublimující barvivo.

Druhá směs je flash prach: intenzivní bílý záblesk, může ho doprovázet dunivá rána.

Třetí směs je žlutý bengálský oheň, vhodný také jako světlice do kulových pum. Projevovat se bude intenzivním žlutým plamenem, ze kterého mohou vyletovat zářivé bílé jiskry.

- Směs v prvním případě pouze zableskne za tvorby oblaku bílého dýmu. Zvukový projev bude jen nevýrazný. Rychlost hoření velká, nepřechází ale v detonaci.

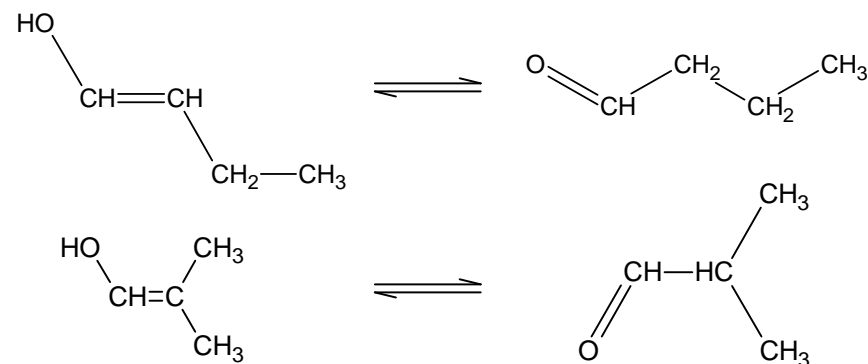
V druhém případě se ozve mohutná rána a papírová trubička se rozletí po okolí za intenzivního záblesku. Rychlost reakce (detonace) je neměřitelně vysoká.

V posledním případě bude hoření postupné – rychlost reakce je řízena tím, jak se obnovuje povrch na hořící světlici, ta může v závislosti na velikosti hořet i několik desítek vteřin. Světlice bude vydávat intenzivní bílé světlo, žádný zvukový efekt nezaznamenáme.

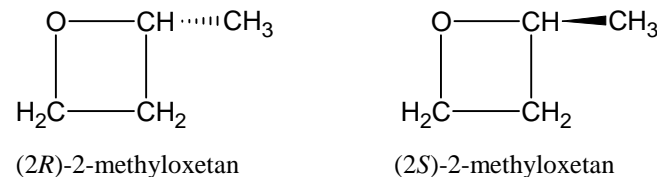
- Při výpočtu objemu produktů při hoření střelného prachu nemá smysl počítat pevné látky, které k celkovému objemu prakticky nepřispívají. Pro výpočet bude nejprve třeba zjistit, kolik plynu se uvolní při průběhu jednoho molu reakcí. Na to jsou potřeba 4 mol  $\text{KNO}_3$ , 7 mol C a jeden mol S. Směs bude mít celkovou hmotnost:

$$m = (4 \times 101,1 + 7 \times 12,0 + 1 \times 32,1) \text{ g} = 520,5 \text{ g}$$

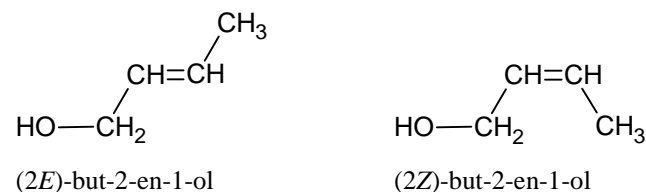
- V roztoku mezi sebou vzájemně mohou přecházet například tyto izomery:



- Jedná se o tautomery.
- Konstituční izomery tvořící stereoizomery jsou zakroužkovány. Celkový počet izomerů je 38 (konstituční izomery s větším počtem chirálních center mohou tvořit více než dva stereoizomery).
- Jako příklad dvojice optických izomerů slouží:

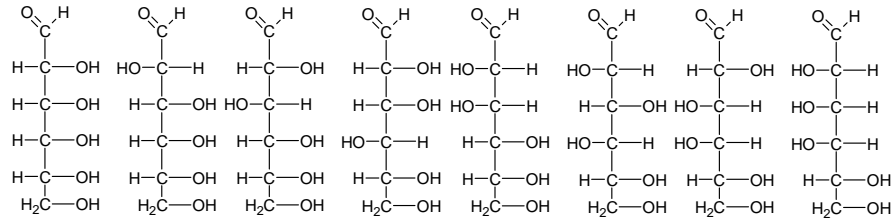


Příkladem geometrických izomerů jsou pak:



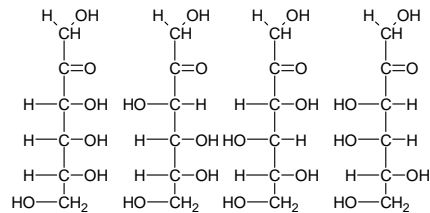
## 8. Aldohexosy:

Po řadě: D-alloza, D-altrosa, D-glukosa, D-gulosa, D-mannosa, D-idosa, D-galaktosa a D-talosa.



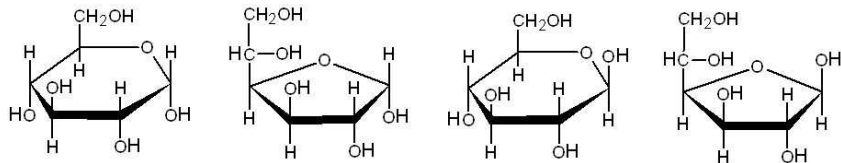
## Ketohehexosy:

Po řadě: D-psikosa, D-fruktosa, D-sorbosa, D-tagatosa.



V přírodě se nevyskytují všechny D-formy sacharidů: některé jsou zastoupeny místo toho v L-formě, některé v žádné. Důležité zde bylo hlavně nezapomenout na ketohehexosy.

## 9. Přechodu těchto stereoizomerů přes lineární formu se nazývá mutarotace.



$\alpha$ -D-glukopyranosa,  $\alpha$ -D-glukofuranosa,  $\beta$ -D-glukopyranosa,  $\beta$ -D-glukofuranosa

10. Glukopyranosa se může například vyskytovat v židličkové nebo vaničkové konformaci. Židličková je podstatně více zastoupená, protože u ní nedochází ke sférické repulzi substituentů. Obě tyto konformace se mohou u monosacharidů vyskytovat ve více formách.

Tricin/KOH		pufr pro udržení pH
------------	--	---------------------

11. Dodecylsírán sodný je surfaktant, který rozruší případné nekovalentní vazby mezi proteiny a překryje jejich původní náboj. Výsledné záporně nabitě agregáty pak putují při elektroforéze k anodě a vzdálenost, kterou urazí, je úměrná jejich hmotnosti.

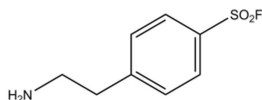
2-merkptoethanol je příkladem redukčního činidla, které se používá k odstranění disulfidových vazeb (můstků) uvnitř řetězců proteinů i mezi nimi. Při vložení střídavého napětí by proteiny v gelu nemigrovaly k žádné z elektrod. Po delší době by bylo možné pozorovat zahřátí celý procházejícím proudem a částečnou elektrolyzu vody z pufru.

12. Vhodným řešením může být afinitní kolona obsahující nosič (agarosu nebo jiný inertní polysacharid) s imobilizovaným glykoproteinem. Příkladem je konkanavalin A, metaloprotein rostlinného původu, schopný selektivně vázat glykoproteiny a glykolipidy obsahující zbytek  $\alpha$ -D-mannosy,  $\alpha$ -D-glukosy nebo strukturně podobných sacharidů. Směs proteinů se nalije na kolonu, promyje a po navázání se uvolní přelitím roztokem eluentu, ke kterému má sorbent v koloně vyšší afinitu.

Otázka 1 – 1,6 bodu, 2 – 1,2 bodu, 3 – 1,5 bodu, 4 – 1,5 bodu, 5 – 0,9 bodu, 6 – 0,4 bodu, 7 – 0,4 bodu, 8 – 0,3 bodu, 9 – 0,4 bodu, 10 – 1,5 bodu, 11 – 0,55 bodu, 12 – 0,75 bodu. Celkem 11 bodů.



jako kovalentní (nevratné) inhibitory serinových proteas, tj. enzymů štěpících proteiny, které mají v aktivním místě zbytek aminokyseliny serinu s –OH skupinou. Proteiny v preparátu získaném mechanickým rozrušením buněk je třeba chránit před působením proteas, které mohou být jeho součástí, nebo pocházet z vnějšího prostředí.

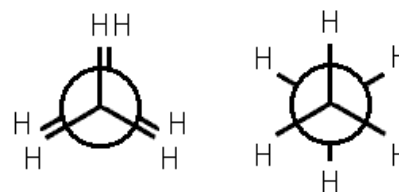


Azid sodný ( $\text{NaN}_3$ ) je inhibitor cytochrom c oxidasy a používá se pro zamezení růstu bakterií a hub, kterými by lyzát mohl být znečištěn. Obě činidla jsou značně toxická i pro člověka a je třeba s nimi zacházet se zvláštní obezřetností.

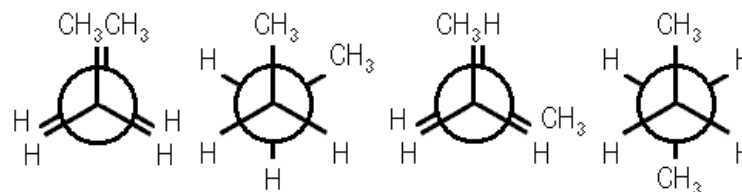
8. Záření o vlnové délce 280 nm je absorbováno aromatickými jádry aminokyselin (zejména tyrosinu a tryptofanu), jejichž obsah v různých proteinech se liší.
9. Vyhledáme-li sekvenci (pořadí aminokyselin) alliinasy, zjistíme, že obsahuje celkem 427 aminokyselinových zbytků, z toho 24 od tyrosinu, 9 od tryptofanu a 20 od fenylalaninu. Přítomnost alliinasy v roztoku se tedy absorpcí záření o vlnové délce 280 nm skutečně projeví, ovšem bez možnosti odlišení od absorpce způsobené dalšími proteiny nebo organickými látkami přítomnými ve směsi.
10. Vzorce a funkce látek jsou shrnuty v tabulce:

akrylamid		monomer pro stavbu gelu
<i>N,N'</i> -metylenbis(akrylamid)		síťovací činidlo pro propojení řetězců
tetramethylethylendiamin (TEMED)		stabilizátor volných radikálů (viz níže)
peroxodisíran amonný	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	zdroj radikálů pro polymeraci akrylamidu
glycerol		úprava viskozity gelu

11. Příkladem konformačních izomerů jsou zákrytová a nezákrytová konformace ethanu. Nezákrytová je energeticky výhodnější a podstatně více zastoupena.



Dalším příkladem konformačních izomerů jsou synperiplanární, synklinální, antiklinální a antiperiplanární konformace, které lze najít např. u butanu.

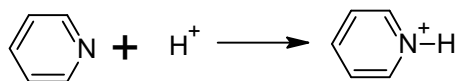
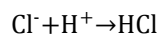
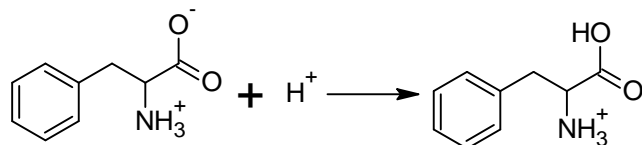
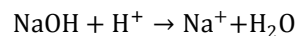


12. Každý 24 monosacharidů (12 L a 12 D) poskytuje v cyklické formě 4 izomery. Pod vzorcem  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  se tedy skrývá celkem 96 izomerů.
13. D-glukosu lze nahradit jejím zrcadlovým odrazem, kterým je L-glukosa.
- Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5, 3 – 2 body, 4 – 0,5, 5 – 0,25 bodu, 6 – 2 body, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 0,25 bodu, 12 – 0,5 bodu, otázka 13 – 0,5. Celkem 9 bodů.*

**Úloha č. 2: Kyselá****(11 bodů)**

Autor: Jan Hruběš

- Jedná se o knihu *Čaroprávnost* ze série *Úžasná zeměplocha*. Napsal ji Terry Pratchett, do češtiny přeložil Jan Kantůrek.
- $\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$   
pH je definováno jako záporný dekadický logaritmus aktivity hydroxoniových iontů v roztoku. Uznáváme, pokud ztotožníte aktivitu s koncentrací.
- Brønstedova teorie definuje zásadu jako látku, která je schopná přijmout  $\text{H}^+$  kation. Toho jsou schopné všechny zde uvedené látky.



- Pro sůl slabé kyseliny a silné zásady platí vztah

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \log c_{\text{zásady}})$$

Po vyjádření  $\text{p}K_A$  dostaneme  $2 \cdot \text{pH} - 14 - \log c_{\text{zásady}} = \text{p}K_A$ .

Vyjde  $\text{p}K_A = 6,4$ , což odpovídá například trisodné soli kyseliny citronové.

- Jedna ze správných odpovědí:

Octanový pufr: směs kyseliny octové a octanu sodného, rozmezí pH 3,5 až 5,6.

Amonný pufr: směs roztoku chloridu amonného (salmiaku) a amoniaku, rozmezí pH 8,3-10,2.

Poznámka: Byly tolerovány mírné odchylky u rozmezí pH (tolerance 0,3 jednotky pH).

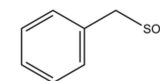
Allicin obsahuje stereogenní centrum na atomu síry (čtvrtým substituentem je elektronový pár) a existuje tedy ve dvou enantiomerech. Produktem reakce bude ale racemická směs, jelikož allicin vzniká z achirální výchozí látky.

- HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinethansulfonová kyselina) patří mezi pufrы, které pro použití v biochemii a molekulární biologii poprvé navrhl Norman Good v roce 1966. Pomohl tak vyřešit nedostatek vhodných pufracích činidel pro oblast pH mezi 6 a 8 ( $\text{p}K_A$  běžných anorganických kyselin zpravidla leží v kyselejší oblasti nebo nejsou kompatibilní s biologickými systémy). Vhodná pufracní činidla musí splňovat tyto požadavky:

- chemická a biologická stabilita, činidlo se nesmí rozkládat působením enzymů ani generovat volné radikály,
- dobrá rozpustnost ve vodě a zároveň nízká v nepolárních rozpouštědlech (aby nepronikalo do buněčných membrán a organel),
- nízká vlastní absorbance pufracního činidla v ultrafialové oblasti (aby nerušila spektrofotometrická stanovení),
- co nejnižší toxicita,
- snadná dostupnost a příprava,
- co nejmenší posun  $\text{p}K_A$  s teplotou a koncentrací.

- Pyridoxal-5'-fosfát (PLP) se účastní enzymatické reakce jako prostetická skupina (kofaktor) alliinasy, která se v tomto ohledu podobá enzymům ze skupiny aminotransferas. Detailní mechanismus je popsán mj. ve volně přístupném článku v *Plant Physiology*.<sup>4,5</sup> PLP jako vitamin B<sub>6</sub> je významným kofaktorem mnoha enzymů i u člověka, nejčastěji se dodává ve formě pyridoxinu, který je jeho prekurzorem.

- Pod označením Pefabloc se skrývají sulfonační činidla, nejčastěji fenylmethansulfonylfluorid (PMSF) nebo 4-(2-aminoethyl)-benzensulfonyl-fluorid (AEBSF). Tato působí



<sup>4</sup> Discovery and Characterization of a Novel Lachrymatory Factor Synthase in *Petiveria alliacea* and Its Influence on Alliinase-Mediated Formation of Biologically Active Organosulfur Compounds. *Plant Physiol.*, 2009. 151: 1294-1303. <http://dx.doi.org/10.1104/pp.109.142430>

<sup>5</sup> Kuettner, E.B., Hilgenfeld R., Weiss M.S., The Active Principle of Garlic at Atomic Resolution. *The Journal of Biological Chemistry*, 2002. 277(48): p. 46402-46407. <http://www.jbc.org/content/277/48/46402>

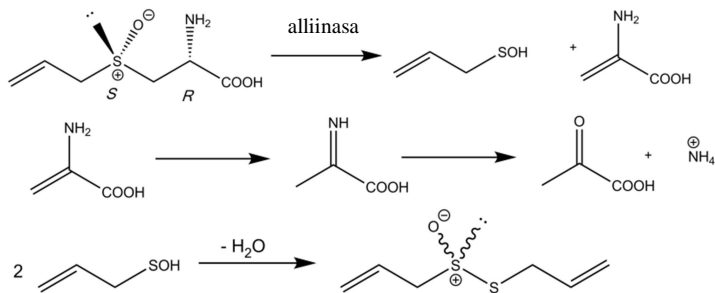
1964 oceněn přínos Dorothy Crowfoot Hodgkin k objasnění struktury penicilinu. Nobelova cena za chemii z roku 1965 byla udělena Robertu B. Woodwardovi za jeho vynikající úspěchy v umění organické syntézy. Woodward připravil řadu přírodních látek, včetně cholesterolu, chlorofylu a několika antibiotik (oxytetracyklin, cefalosporin, erythromycin).

K těmto osobnostem můžeme přiřadit i držitele Nobelovy ceny za chemii z roku 2009, kterou získali Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz a Ada E. Yonath za výzkum struktury a funkce ribozomu. Ve zdůvodnění výběru se totiž mimo jiné píše: "*As ribosomes are crucial to life, they are also a major target for new antibiotics.*"

3. Rezistence proti antibiotikům beta-laktamového typu vzniká dvěma hlavními mechanismy: některé bakterie produkují enzym  $\beta$ -laktamasu, který způsobuje hydrolyzu  $\beta$ -laktamového cyklu a antibiotikum tak inaktivuje dřív, než se může navázat na cílové proteiny v bakteriální buňce. Dalším možným způsobem vzniku rezistence je změna struktury těchto proteinů, k nimž se pak antibiotika nemohou účinně navázat.

U allicinu se ani jeden z těchto mechanismů nemůže uplatnit, protože jde o jednoduchou reaktivní molekulu, která neselektivně napadá volné thiolové (-SH) skupiny. Spíše než enzym by bakterie pro účinnou obranu potřebovaly vhodné redukční činidlo, přednostně reagující s allicinem.

4. Allicin je produktem přeměny alliinu, systematicky (+)-*S*-allyl-L-cystein sulfoxidu, působením enzymu alliinasy (alliin lyasy). Enzymatická reakce poskytuje dva produkty: 2-propensulfenovou kyselinu a aminoakrylovou kyselinu, která hydrolyzuje na kyselinu pyrohroznovou (2-oxopropanovou) a amoniak. Allicin (diallyl thiosulfínát, *S*-2-propenyl ester kyseliny 2-propen-1-sulfinothiové) vzniká následnou kondenzací dvou molekul 2-propensulfenové kyseliny, která je achirální.



6. Protože pH 7,2 je nejbližší hodnotě disociační konstanty<sup>3</sup> do druhého stupně, připravíme směs hydrogenfosforečnanu s dihydrogenfosforečnanem.

$$pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,21$$

Po dosažení do Hendersonovy-Hasselbachovy rovnice:

$$7,2 = 7,21 - \log\left(\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}\right)$$

$$-0,01 = -\log\left(\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}\right)$$

$$0,977 = \left(\frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}\right)$$

Po zaokrouhlení lze říci, že

$$c_{\text{HA}} : c_{\text{A}^-} = 1 : 1$$

7. Kyselější látka je vždy zvýrazněná tučně.

- a) **Kyselina benzoová** – kyselina hexadekanová  
Přítomnost benzenového jádra rezonancí stabilizuje záporný náboj na kyslíku.
- b) Kyselina ethanová – **kyselina trifluoroctová**  
Tři atomy fluoru na  $\alpha$ -uhlíku kyseliny octové svým indukčním efektem pomáhají stabilizovat záporný náboj aniontu.
- c) Kyselina 3,5-dinitrobenzoová – **kyselina 2,4,6-trinitrobenzoová**  
Nitroskupina jako silná elektronakceptorní skupina pomáhá rezonančně stabilizovat záporný náboj aniontu. Tři nitroskupiny zde zmůžou více než dvě, proto je trinitrokyselina silněji než dinitro-. Navíc nitroskupiny ve 3,5-dinitrobenzoové kyselině mají vůči karboxylové skupině nevhodnou polohu na jádře a nemohou se rezonancí podílet na stabilizaci záporného náboje.
- d) **Kyselina methanová** – kyselina propanová  
Alkyl má obecně kladný indukční efekt, čímž vlastně posílá elektrony na karboxylový uhlík (zvýšuje elektronovou hustotu). To znesnadňuje tvorbu a stabilizaci aniontu.

<sup>3</sup> Mnozí z vás našli i jiné hodnoty disociačních konstant, například 6,86. Poměr pak vycházel cca 1:2,5 (tj. 2:5). Tyto hodnoty byly také uznávány.

8. Látky, které s allylmagnesiumbromidem reagují, jsou zvýrazněny tučně.

- *tert*-butanol
- amoniak
- isobutan
- piperidin
- propyn
- benzen
- diethyl-malonát
- cyklopentadien
- diethylamin
- tetrahydrofuran
- methan
- **SbF<sub>5</sub> rozpuštěný v bezvodém fluorovodíku**

Veškeré primární a sekundární aminy i amoniak mohou odštěpit vodík na dusíku. Kyselost tohoto vodíku se pohybuje kolem  $pK_a = 36-40$ . Terminární alkyny, mezi které patří i propyn, jsou o něco kyselejší, jejich  $pK_a$  je asi 25. *tert*-butanol je podobně jako jiné alkoholy slabě kyselý, jeho  $pK_a$  je 18. Cyklopentadienylový anion je stabilizovaný vznikem aromatického systému, proto je  $pK_a$  cyklopentadienu cca 15. Diethyl-malonát, diester kyseliny propandiové, má kyselé vodíky na prostředním uhlíku hlavního řetězce. Jejich  $pK_a$  je zhruba 13. SbF<sub>5</sub> v bezvodém fluorovodíku, jinými slovy hexafluoroantimoničná kyselina, je jednou z nejkyslejších substancí vůbec. Dokáže dokonce protonovat metan za vzniku poněkud obskurního CH<sub>5</sub><sup>+</sup> kationtu.

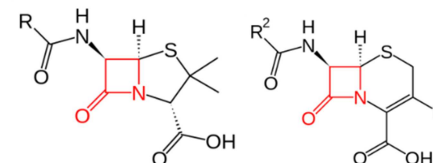
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 1 bod, 4- 1,5 bodu, 5 – 0,6 bodu, 6 – 2,5 bodu, 7 – 2 body, 8 – 2,4 bodu. Celkem 11 bodů.

### Úloha č. 3: Allium

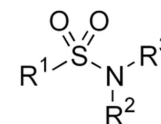
(11 bodů)

Autor: Adam Tywoniak

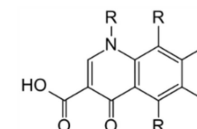
- Amoxicilin patří mezi beta-laktamová antibiotika, kterým je společný čtyřčlenný cyklus s atomem dusíku a karbonylovou skupinou. Významnými podskupinami jsou (zleva) peniciliny a cefalosporiny.



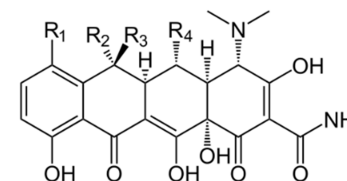
Sulfamethoxazol je příkladem sulfonamidu, tj. amidu sulfonové kyseliny.



Ciprofloxacin je syntetické antibiotikum ze skupiny chinolonů, přesněji fluorochinolonů.



Doxycyklin patří mezi tetracyklinová antibiotika, odvozená od oktahydrotetracen-2-karboxamidu.



- Nobelova cena za fyziologii a medicínu byla roku 1939 udělena Gerhardu Domagkovi za objev antibiotického účinku sulfonamidů. V roce 1945 získali Nobelovu cenu za fyziologii a medicínu Sir Alexander Fleming, Ernst Boris Chain a Sir Howard Walter Florey za objev penicilinu a jeho léčebných účinků u různých infekčních onemocnění. O sedm let později obdržel Nobelovu cenu v téže oblasti Selman A. Waksman za svůj objev streptomycinu, prvního antibiotika účinného proti tuberkulóze. Nobelovou cenou za chemii byl v roce