

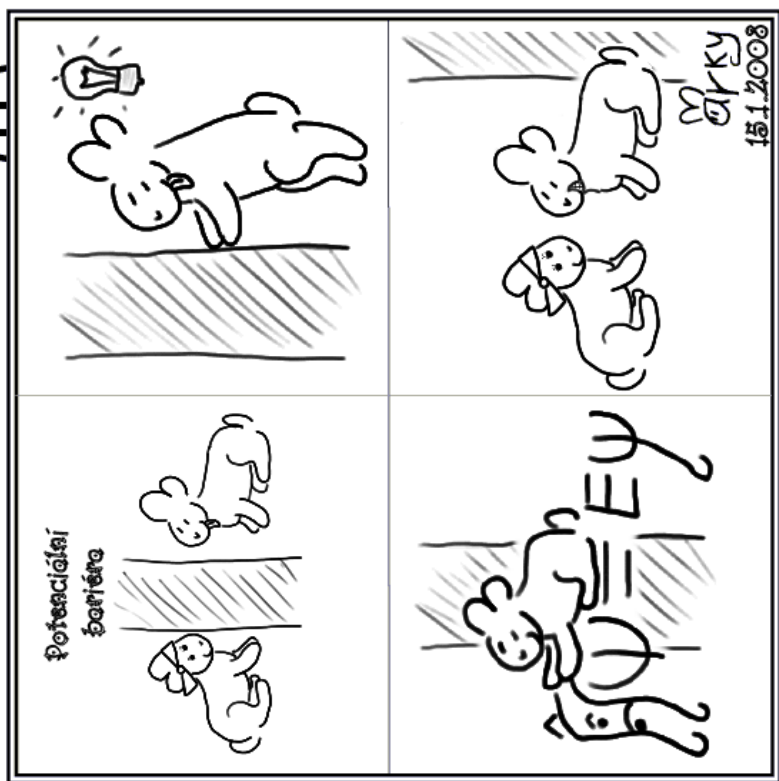


Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 6, série 3

2007/2008

Zajíček chemeš



pána z vraždy jeho bývalé ženy. Na místě činu se totiž našly její chlupy, i když se spolu bývalí manželé nevidali.

Slovo závěrem

Jak je vidět, ať mlčíme, či ne, krev a DNA o nás mnohé prozradí. Třeba Vám prozradí i řešení úložky o genetické daktyloskopii. V příštím a ne nutně posledním díle se budeme věnovat exotermickým oxidacím. Že je to dost nudné téma? Naopak, je to téma mnohdy explozivní, a nebo alespoň působí požáry. A tak samozřejmě zajímavá i detektivy. Nashledanou v dalším díle.

Literatura

1. Bell, Suzanne. *Forensic Chemistry*. 1st edition.: Pearson Education, 2006. 614 s. ISBN 0-13-147835-4.
2. LYLE, Douglas. *Forensics for Dummies*. 1st edition.: Wiley Publishing, 2004. 356 s. ISBN 0-7645-5580-4.
3. <http://en.wikipedia.org>

Krevní skupiny

4. Nobelova cena za fyziologii a medicínu roku 1930¹² pro Karla Landsteina za jeho objev lidských krevních skupin.
5. J.F. Crow, Felix Bernstein and the First Human Marker Locus. *Genetics* **133** (1993): 4–7. – Genetika krevních skupin (a taky noticka o zmatku v dřívějším značení krevních skupin).

Genetická daktyloskopie

6. Případ lízátk¹³, pro mladé detektivy.
7. Marilyn A. Menotti-Raymond, Victor A. David & Stephen J. O'Brien, Pet cat hair implicates murder suspect.¹⁴ *Nature* **386** (1997) 774.
8. Písmička o použití metody PCR.¹⁵

Řešení kvízu u obrázku 4: Krev byla krví podezřelého 3. Ale o tom, jestli je vrah, rozhodne až soud na základě dalších důkazů. Je možné, že krev na místě mohli zanechat i nevinné.

¹²http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1930/index.html

¹³<http://www.pbs.org/igbh/nova/sheppard/labwave.html>

¹⁴<http://www.nature.com/nature/journal/v386/n6627/pdf/386774a0.pdf>

¹⁵<http://bio-rad.cnpg.com/1sca/videos/ScientistsForBetterPCR/>



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

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už šestým rokem pro vás, středškolačky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

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, třdit je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozně, 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 vysokého školského 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 úložky hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už

dá práci. Nechceme jen suše prověřovat vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku. Pokud nevládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevadí, 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 detektivní chemii. 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 se jen *zaregistrovat*¹ na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** nebo elektronicky přes *webový formulář*² jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem ksicht@natur.cuni.cz.

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

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samosvatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést svoje jméno, název a číslo úlohy! Více informací o elektronickém odeslání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovanou řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači. Řešení by nemělo ztratit smysl ani po výtiskání na černo-bílé tiskárně.

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.

Tipy, triky

Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw 2.5 (freeware s povinnou registrací; Windows, Mac OS), ChemSketch 10.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows) a Chemtool (GPL; Linux).

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

²<http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni>

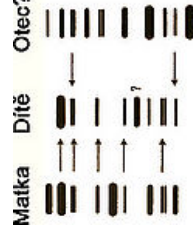
(obr. 4) a už tu máme tip na vraha. Krev je jeho. Schwálně, jestli ho určíte. Řešení prozradím na konci tohoto dílu seriálu.



Obrázek 4: Příklad identifikace zločinu genetikou daktyloskopií

A znovu rodičovství...

DNA zdědíme po svých rodičích, ale jen polovinu od každého, takže nemáme absolutně stejný DNA profil jako maminka, ale zhruba polovina našeho profilu by měla být stejná. Nicméně dítě nemůže mít v DNA úseky, které nemá ani otec, ani matka (obr. 5).



Obrázek 5: Úsek označený otazníkem v DNA dítěte se nenachází ani v DNA matky, ani v DNA předpokládaného otce, což znamená, že dítě není jeho

Tím bychom mohli povídat o DNA skončit, ale věřím, že vám stejně jako mně vrtá hlavou, jak je možné získávat DNA z vlasů, když hlasy tvoří jen mrtvý molekulární odpad?

Jedinou živou částí vlasu je jeho kořínek. Proto můžeme z vlasů získat jadernou DNA jen tehdy, když odebereme vlas i s kořínekem. Ale co dělat, pokud jsou vlasy například ustrlíhnuté a kořínek zůstal na hlavě? Co pak?

Jak vlasy rostou, buňky v kořítku se dělí a procházejí změnou na vlas. Součástí této změny je i ztráta buněčného jádra. Nicméně DNA se neukrývá jenom v jádře, ale také v mitochondriích. A právě mitochondriální DNA se u vlasů testuje.

Zrovna tak se nemusí testovat jen DNA lidí. Prvním zvířetem, jehož DNA se testovala, byla roku 1994 kočka Sněhová koule (Snowball). Usvědčila svého

PCR (Polymerase Chain Reaction) – Pokud DNA nemáme dost, můžeme si ji namnožit metodou PCR. Tato metoda umí zmnožit vybrané známé úseky DNA exponenciální řadou.

3. Elektroforetická separace fragmentů

Ve chvíli, kdy máme DNA řádně rozštěpanou a v dostatečném množství, musíme jednotlivé úseky DNA od sebe oddělit. K tomuto účelu se nejčastěji používá gelová elektroforéza na agarose. Protože DNA má záporný náboj, postupuje v gelu k anodě (+). Ale protože různé velké kusy DNA postupují gelem různou rychlostí, dojde k rozdělení jednotlivých fragmentů DNA do tzv. DNA profilu.

4. Přesun fragmentů na nylonovou membránu

Protože se s agarosovým gelem špatně pracuje, přenáší se DNA na nylonovou membránu. Tomuto procesu se říká Southern blot¹¹. Předtím ale musíme DNA oddělit na jednotlivá vlákna, což učiníme pomocí hydroxidu sodného. Poté přiložíme na gel nylonovou membránu a jako by membrána byla utěrka vysajeme z gelu rozpouštědlo. S rozpouštědlem se pohybují i fragmenty DNA, které se uchytí na membráně. Membrána se pak umístí pod UV světlo, aby se DNA kovalentně přivázala k nylonu. Získáme otisk agarosového gelu.

5. Přidání hybridizačních sond

Na membránu poté nalijeme roztok s hybridizačními sondami – buď radioaktivně nebo fluorescenčně značených křátkových kousků jednovláknové DNA, které se spojí s DNA na membráně. Pomocí detergentů, případně neinizovaného formamidu, se zabrání nespecifické vazbě sondy na nylon.

6. Vizualizace a identifikace

Když máme radioaktivní sondy, položíme na nylon film schopný zachytit záření, které vydává radioaktivně značená sonda. Získaný autoradiograf po vyvolání vypadá tak trochu jako čárový kód.

V případě fluorescenčních sond vložíme membránu pod UV zdroj a vyfotíme.

Jak se „čárový kód“ použije? Vezměme si například zločin, z kterého jsou podezřelí čtyři osoby. Všichni zapírají, ale policie našla na místě kapku krve, která patřila ještě někomu jinému než oběti. Otestuje se DNA podezřelých

¹¹Kromě Southern blotu (detekce DNA) existuje i Northern blot (detekce RNA) a Western blot (imunologická detekce proteinů). Central a Eastern bloty ještě čekají na vymyšlení...

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu³ naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz. Jestliže má úloha více autorů, pište prvnímu uvedenému.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! Konec března, nebo začátkem dubna se uskuteční další výlet s KSICHTem. Přibližně v polovině února se na našich webových stránkách objeví další podrobnosti.

Errata

V páté úloze minulé série se vyskytla chybná jednotka u spalného tepla acetylenu: místo kJ mol^{-1} má být MJ mol^{-1} .

Do brožurky se rovněž nepromítlo snížení bodového ohodnocení páté úlohy na 13 bodů.

Opravené podoby brožurek naleznete vždy na webu KSICHTu jako PDF.

Termín odeslání 3. série

Série bude ukončena **3. března 2008**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

³<http://ksicht.natur.cuni.cz>

Úvodníček

Drahé kšichtáčky, drazí kšichtááci!

Vánoce již zmizely v nenávratnu a do letních prázdnin daleko. Co tedy dělat v tomto mezidobí? Řešit KSICHT přeci! Abyste to měli s řešením lehčí, rozhodli jsme se vám poslat zadání. Věřme, že s pomocí vašich vědomostí a bystré mysli nebudete mít s odpověďmi nejmenší problém. V této sérii vás čeká pět úloh z pěti různých konců chemie. Hned v první úloze jde o velké peníze. Budete muset rozhodnout, který tatínek bude muset platit výživné za děti. Nebo když dítě nebude jeho, je aspoň mamincino? Nebudou je pak muset vyměnit? A co na to Jan Tleskač? Čert aby se v tom pak vyznal. Ještě že lidstvo zná ty bezvadné halucinogeny. Člověk pak aspoň ví jistě, z čeho to má. Otázka je, jak jen se k nim vlastně dostat. Postupujíc podle druhé úlohy stačí přivázat psa ke správné rostlině, ucpat si uši voskem, troubiti na roh a udeřiti psa sekerou, aby ve smrtelné křeči vytrhl rostlinu ven. Dál už se při přípravě postupuje stejně, jak je uvedeno v návodu na výrobu dušené kapusty pro školní jídelny a menzy. (Nepřidával bych tam ale ty piliny. Kazí to chuť.)

Pokud ani po této úloze nebudete mít pocit, že můžete létat, pak jsem si jist, že po řízeném spálení směsi 2000 tun kapalného kyslíku a vodíku během 8 minut se vám to v úloze číslo 3 zaručeně podaří. (Kdo chce být trendy a vyhnout se produkci skleníkového plynu DHMO, může si zkusit ekologičtější pálení hydrazinu.) Pokud jste po třetí úloze již patřičně na výši, nezbyvá než se vrhnout do něčeho těžšího. Otevřeme Akta X a vytáhneme z nich jednu látku, jejíž název je překvapivě shodný. Víc vám říct bohužel nesmím. CIA i Zbyněk Rohlík totiž vědí, kde bydlím. Poslední úloha je pak jakési pokračování úlohy o kapalných plynech. Tentokráté však budete mít za úkol použít jako raketové palivo tekutý dusík. Kому se podaří ho zapálit a zašle nám následně k řešení příložený videozáznam plamene, dostane bonusové body. Ostatní nezapomínejte. Úloha obsahuje spoustu dalších, mnohem lehčích úkolů.

Co závěrem? Snad jen tradiční výhrůžka, že kdo nevyplní anketu, tomu Mikuláš přinese jen brambory a uhlí. Na ostatní nezapomeňte! Ježíšek má svoje „lidi“ úplně všude a ti všechno vidí a pečlivě zaznamenávají. Takže anketu vyplnit pěkně celou a ještě třeba přimalovat nějaký pěkný obrázek. Aktivita se cení. Také jsem byl upozorněn, že vás mám upozornit, abyste se navzájem upozornili, že se bude konat jamní výlet s KSICHTem. Proto pozor na termín přihlašování!

Mějte se hezky, úspěšně to všechno vyřešte a ahoj na výletě!

Honza Havlík

Polymorfismus důležitý pro genetickou daktyloskopii se nachází v junk-DNA⁸. Tyto části se liší svou délkou a sekvencí. Některé sekvence se dokonce několikrát opakují. A právě po opakujících sekvencích forenzní analýza pátrá. Rozlišují se dva základní druhy:

- **VNTR** (Variable Number Tandem Repeats) – Stejná sekvence („slovo“) se opakuje mnohokrát po celém locusu. „Slovo“ pak může mít stovky párů bazí a může se opakovat podél DNA mnohokrát.
- **STR** (Short Tandem Repeats) – „Slova“ jsou podstatně kratší než v případě VNTR. Nejčastěji mají něco mezi 3–7 bp. „Slova“ se opakují v úsecích kolem 400 bp, což v porovnání s 3 biliony bp v celé DNA znamená, že se dá použít DNA již poměrně hodně degradovaná, třeba z kosterních pozůstatků. Známe více STR oblastí, takže můžeme otestovat vzorek na více místech, a tím zvýšit přesnost metody.

Genetická daktyloskopie – jak to funguje

Příprava vzorku DNA pro analýzu není zdaleka tak jednoduchá jako typická daktyloskopie, nestačí ji jen tak vyzvednout na místě činu, ale musí se nejprve upravit do formy, kdy ukáže svá svědectví. Využívá se především elektroforézy, ať už gelové nebo kapilární.

1. Extrakce DNA

Vezmeme-li buňku, tak v ní je kromě DNA i spousta balastu typu membrán, cukrů, bílkovin, apod. Proto se nejprve musí buňky centrifugovat, abychom získali buněčná jádra. Pak přidáme guanidimhydrochlorid, abychom vyčistili a získali čistou DNA. K určení její koncentrace můžeme použít ethidiumbromid.

2. Porcování a amplifikace DNA

Většinu DNA k analýze ani nepotřebujeme. Proto si ji nejprve naporcujeme. Používají se dvě metody:

RFLP (Restriction Fragment Length Polymorphism) – Pokud máme DNA dost, můžeme ji našťápat na kousky pomocí restrikčních endonukleáz. Ty hledají specifické místo, které pak rozštěpí. Je jich spousta, ale pro účely standardizace se v USA a Kanadě⁹ používá endonukleáza *HaeIII*, která štěpí DNA uprostřed sekvence GG|CC¹⁰. Výsledkem je směs různých velikých úseků DNA.

⁸ Junk-DNA – DNA, která nekóduje žádný gen

⁹ Co se používá u nás, se mi nepodařilo zjistit.

¹⁰ Povšimněte si, že komplementární vláknko bude vypadat taky GGCC – opakování motivu na obou vláčknech je pro restrikční endonukleázy typické.

	O	O		O	O
A	AO	AO	A	AO	AO
A	AO	AO	O	OO	OO

Obrázek 2: Krevní skupiny dětí rodičů se skupinami A a O

DNA

DNA je komplexní polymer tvaru dvoušroubovice, který vytváří dlouhé řetězce známé jako chromozomy. Lidé mají celkem 46 chromosomů, které jsou uspořádány v 23 párech v každém buněčném jádře. Tedy s dvěma výjimkami – lidské červené krvinky nemají jádro vůbec (až na některé případy z Blízkého východu) a na sexuální buňky – jak spermie tak vajíčko, které mají jen polovinu chromosomů. Každý z nás má v DNA zhruba 3 biliony párů bazí (zkratka je bp) uspořádaných v lineární sekvenci na chromozomech. Každý chromozom (s výjimkou pohlavních) je přítomen v páru. Jeden z chromozomů pochází od matky a druhý od otce. Počet možných sekvencí kombinací je astronomický. Na chromozomech se nacházejí tzv. loci (jednotné číslo locus), což je fixní pozice genu, případně jiné genetické značky. Variantě DNA pro daný locus se říká alela.

Nicméně velké množství našeho genomu sdílíme nejen se všemi ostatními lidmi, ale do značné míry třeba i se šimpanzi. Jak jde unikátnost dohromady se sdílením stejného? V roce 1985 potvrdil unikátnost každého z nás tím kolem Aleca Jeffreys (obr. 3) na Leicesterské universitě. Objevil, že určitá místa na DNA podléhají polymorfismu, tj. liší se u každého z nás. Na základě tohoto zjištění Jeffreys vymyslel metody na izolaci a analýzu těchto částí lidské DNA – genetickou daktyloskopii (DNA fingerprinting).



Obrázek 3: Sir Alec John Jeffreys, FRS (9. 1. 1950 –)

Zadání úloh 3. série 6. ročníku KSICHTTu

Úloha č. 1: Kdopak je tatínek?

Autori: Karel Berka a Pavla Spáčilová

8 bodů

Loni se objevil silně medializovaný případ, kdy v jisté nemocnici zaměnili rodičům děti. První náznak nesohody se objevil při porovnání krevních skupin dítěte a předpokládaných rodičů. Identitu dětí vysvětlilo až porovnání DNA dětí a všech rodičů.



V této úloze si zahrajete na určování identity dětí.

Představte si skupinu 4 dospělých a 4 dětí. Označme si je pomocí písmen abecedy – **ABCD** budou rodiče a **PRST** budou děti. Analýzou stejného úseku jejich DNA jsme získali radiogram⁴ ne nepodobný čárovému kódu (viz Obrázek 1). Každý dílek odpovídá jedné repetitivní sekvenci DNA. Děti ho mohou zdědit od svých rodičů. Navíc se v jejich DNA nemůže vyskytnout úsek DNA, který se nevyskytuje u jejich rodičů.

1. Přiraďte dětem (**PRST**) rodiče (**ABCD**).

2. Pokud jste vyřešili první otázku, nebudte pro vás problém určit dětem i krevní skupiny. Jestliže tedy mají rodiče následující krevní skupiny, jaké krevní skupiny se dají očekávat u dětí? A s jakou pravděpodobností? **A** má **A**; **B** má **B**; **C** má Landsteinerovu skupinu **C**, totiž **0** a **D** má Jamského skupinu **IV**, tedy **AB**.

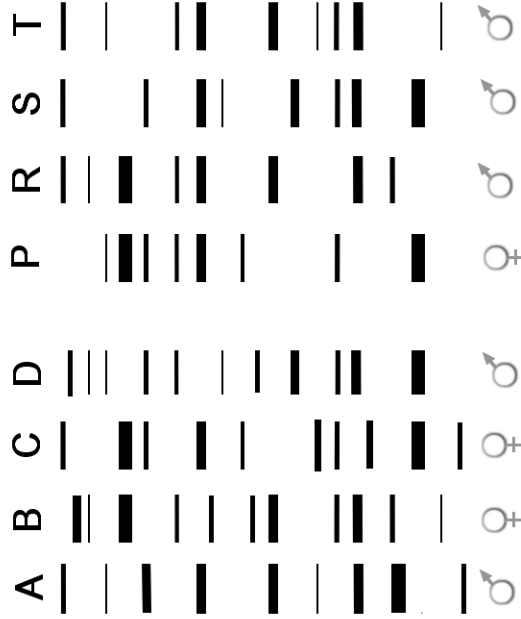
Poslední věta úvodu se nezdá být správná. Vždyť přece dochází k mutacím! Důvod, proč je předpoklad neměnnosti úseku vesměs správný, si zkusíme vypočítat v následující otázce:

3. Chybovost DNA replikace u člověka je 1 mutace na $8,3 \cdot 10^5$ párů bazí (bp) a DNA člověka má celkem $3 \cdot 10^9$ bp. Kolik mutací na genom lze očekávat a jaká je pravděpodobnost, že se mutace vyskytne ve sledovaném úseku DNA? Pro identifikaci se sleduje celkem 10 kousků DNA, každý je cca 50 bp dlouhý.

4. Jaké z následujících proteinů se účastní rekombinace DNA: DNA polymeráza, elastáza, fosfatáza, jaderný importin, ligáza, rekombináza, RNA polymeráza, telomeráza, topoisoméráza?

5. Kdo je autorem prvního modelu modelu fungování genové rekombinace? (Nápověda: model vznikl v 60. letech a jeho autor miluje Beethovena a sochaři.)

⁴ Jak se získá DNA radiogram si můžete přečíst v seriálu o detektivní chemii v tomto čísle KSICHTTu.



Obrázek 1: DNA radiogram stejného locusu pro všechny osoby. **ABCD** jsou rodiče, **PRST** jsou jejich děti. Určitou nápovědu vám může poskytnout pohled. ♂ jsou muži, ♀ jsou ženy.

Protože toto číslo KSICHTu je plné anket, rozhodli jsme se, že taky přidáme jednu anketní nebudovanou otázku:

6. Jaká je vaše krevní skupina?

Jsme zvědaví, zda se některé krevní skupiny vyskytují mezi řešiteli KSICHTu s větší, nebo menší pravděpodobností, než je obecně platné (viz tabulka 1 v seriálu). Naše krevní skupina je 0+.

Krevní skupina (procentní výskyt)	Antigen (červené krvinky)	Protilátka (sérum)	Genotyp
A (A+ 35 %, A- 5 %)	A	anti-B	AA, A0
B (B+ 8 %, B- 2 %)	B	anti-A	BB, B0
AB (AB+ 4 %, AB- 1 %)	A, B	ani anti-A, ani anti-B	AB
0 (0+ 39 %, 0- 6 %)	ani A, ani B	anti-A, anti-B	00

Tabulka 1: Krevní skupiny

0). Zde do příběhu vstupuje Jan Janský (obr. 1), který objevil i čtvrtou krevní skupinu AB, ale své čtyři skupiny značil římskými číslicemi I–IV.

V roce 1940 pak našel Landsteiner⁶ ještě antigen Rh, takže krev, která jej má, se značí jako Rh+ (případně jen +) a krev, která jej nemá, jako Rh- (viz tabulka 1).

Krev samozřejmě obsahuje antigenů a protilátek víc (zatím bylo objeveno několik stovek oběho), ale to už je jiná pohádka.

Malá odbočka k rodičovství

Krevní skupinu zdědíme po svých rodičích. Tento prostý fakt sérologům⁷ umožňuje rozhodovat o otcovství, případně o dědictví.

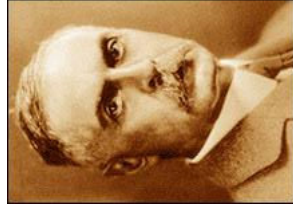
Tu samou krevní skupinu může určovat vícero genotypů (viz tabulka 1), přičemž geny pro A a B jsou dominantní, ale gen pro 0 je recesivní. A vzhledem k tomu, že jsme každý kombinací genů našich rodičů, tak je náš genotyp kombinací genotypů našich rodičů. Ukažme si to na příkladu:

Rodič s genotypem AA bude předávat svým potomkům pouze alelu A, zatímco rodič s genotypem A0 bude předávat polovinu svých potomků alelu A a druhou polovinu alelu 0. Pokud budeme předpokládat, že druhý rodič má krevní skupinu 0, pak jsou možnosti krevních skupin vidět v obrázku 2.

Přesnost určení rodičovství nicméně není příliš vysoká, protože stejnou krevní skupinu může mít poměrně mnoho lidí. Pro zvýšení přesnosti se dá testovat lidský leukocytový antigen (HLA). Pokud má dítě i otec stejný HLA profil, je přesnost určení otce již 90%. Nicméně takřka jistotou je porovnávání DNA rodiče a dítěte, které má přesnost určení již 99%.

⁶Landsteiner zemřel v roce 1943 s pipetou v ruce, když ho v laboratoři skolil infarkt.

⁷Sérolog – pracovník zabývající se krví.



Karl Landsteiner
(14. 6. 1868–26. 6. 1943)



Jan Janský
(3. 4. 1873–8. 9. 1921)

Obrázek 1: Karl Landsteiner & Jan Janský

do antiséra. Antisérum v dotyku s lidskou krví vytvoří precipitát, v dotyku s jinou krví se nevytvoří nic.

Víme, že máme před sebou lidskou krev, ale zbývá nám zodpovědět ještě jednu otázku:

Čí je to krev?

Aby mohli zodpovědět tuto otázku, zajímají se detektivové především o červené krvinky a sérum.

Červené krvinky mají na povrchu glykoproteiny (antigeny), na které se váží protilátky z cizí krve, případně na virus chřipky.

V séru se nacházejí protilátky. Reakce protilátek a antigenů je základem určování krevních skupin.

Poslední dobou se ovšem zkoumá i DNA, především takzvaná genetická daktyloskopie (DNA fingerprinting).

Krevní skupiny – ABO

Existence různých krevních skupin byla známa již od roku 1875, ale až Karl Landsteiner (obr. 1) roku 1901 pojmenoval a standardizoval krevní skupiny ABO⁵.

Centrifugací oddělil červené krevní buňky od plazmy. Tu nechal na vzduchu srazit a centrifugací pak oddělil trombus (sraženinu) od séra. Do séra pak zkoušel přidávat krvinky z jiného zdroje a směs se mu občas srazila a občas ne. Postupně tak odhalil tři typy krve – A, B a C (později označovaný jako

⁵Za což později dostal Nobelovu cenu za fyziologii a medicínu v roce 1930.

Úloha č. 2: Kořenový mužík

Autor: Helena Handrková

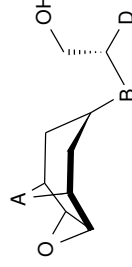
5 bodů

Tato rostlina vyroste prýj tam, kam skane semě oběsence. Kdo ji chce vykopat, musí tak učinit o půlnoci, přivázat psa k rostlině, ucpat si uši voskem, troubiti na roh a udeřiti psa sekerou, aby ve smrtelné křeči vytrhl řvoucího kořenového mužíka ze země. Někteří přidávají, že tento pes musí být krve anglické a navíc devátý z vrhu. Z kořene lze údajně namíchat lektvary čarovních mocí nebo nápoje lásky.



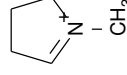
Čas alchymistů už pomimul a na čarodějné lektvary věří málokdo, pojdme se však podívat na tajemství kořene této rostliny. Za jeho omamně účinky je zodpovědná pestrá směs biologicky aktivních látek, alkaloidů. Podle příbuzné rostliny z téže čeledi se alkaloidy v nich obsažené označují jako *tropanové*.

Neúplný vzorec jednoho z těchto alkaloidů ψ je vyobrazen níže (obr.1). Vaším úkolem bude pomocí správných odpovědí na následující otázky určit skupiny A, B, D a pojmenovat tento konkrétní alkaloid.



Obrázek 1: Základní skelet alkaloidu ψ

Biosyntéza tropanových alkaloidů je velmi komplexní, pojdme si ji proto rozebrat v oddělených krocích. Charakteristický tropinový bicyklus vzniká překvapivě samovolnou kondenzací dvou pětičlenných 1-methyl- Δ^1 -pyrroliniových kruhů na tropinon (8-methyl-8-azabicyklo[3.2.1]oktan-3-on).



Obrázek 2: 1-methyl- Δ^1 -pyrrolinium

Pyrrolidinový kruh zmiňovaný v předchozím odstavci může být odvozen od dvou různých aminokyselin postupnou oxidací a deaminací, z meziproductů

této několikastupňové syntézy uved' me například putrescin . Z pyrrolidinia jsou



Obrázek 3: Putrescin

dále odvozeny mnohé další alkaloidy, např. nikotin nebo kokain.

Prozkoumali jsme, jak vzniká tropinový skelet. Dodejme ještě, že ketospína je následně redukována na hydroxyskupinu, čímž vzniká tropin. Tento alkohol je poté esterifikován kyselinou tropovou (3-hydroxy-2-fenylpropionovou). Po kondenzaci tropinu a tropinové kyseliny zbývá k dokončení biosyntézy alkaloidu ψ jen zavedení hydroxyskupiny a její oxidace ve dvou následných krocích za katalýzy hyoscyamin-6 β -hydroxylasou.

- Víte, o jaké rostlině je řeč?
 - Do stejné čeledi rostlin patří také:
 - brambor
 - žen-šen
 - závaz
- Nakreslete strukturální vzorec tropinonu.
 - Skupina **A** je:
 - $\text{---N}(\text{CH}_3)\text{---}$
 - $\text{---CH}_2\text{---NH---}$
 - $\text{---CH}(\text{NH}_2)\text{---}$
- Prekurzorem pyrroliniového kruhu může být bazická kódovaná aminokyselina:
 - arginin
 - lysin
 - histidin
 - Dalším možným prekurzorem pyrrolinia je nekódovaná aminokyselina figurující např. v močovinovém cyklu. Oproti putrescinu má navíc jen karboxylovou skupinu. Jaký je triviální a systematický název této aminokyseliny?
- Kyselina tropová je odvozena od nepolární aromatické aminokyseliny. Určením správné aminokyseliny získáte skupinu **D**:

Je to krev?

Těžká otázka. Krev je lehce alkalická kapalná směs složená z vody, buněk, proteinů a anorganických látek, která krouží cévním systémem, přičemž přináší zásobní látky a kyslík a odnáší buněčný odpad. Krev má větší viskozitu než voda a navíc se na vzduchu sráží. Při srážení se vytvoří temně červená sraženina a nažloutlá kapalina – sérum. Krev zůstává tekutá, dokud se pohybuje. Po smrti se krev sráží. Dárci krve mohou občas darovat i plasmu, což je taky nažloutlá kapalina. Od séra se liší tím, že ještě obsahuje proteiny, které mohou za srážlivost krve (např. protrombin a fibrinogen).

K odlišení krve od barvy se používají nejprve předběžné testy, které závisí buď na změně barevnosti, nebo na fluorescenci. Projed' me si pár barevných testů:

- Kastle-Meyerův barevný test** používá směs fenolftaleinu a peroxidu vodíku s hemoglobinem. Směs pak zfaloví. Hlavní výhodou tohoto testu je jeho rychlost. Nevýhodou je, že některé kusy zeleniny obsahující peroxidázy taky způsobí zfalování směsi. Nicméně není dvakrát obvyklé, aby byly na místě vraždy brambory nebo křen.
- Tetramethylbenzidin** se aplikuje většinou na papírku. Ve styku s krví papírek získá modrozelenou barvu.

Fluorescenční metody jsou většinou podstatně citlivější než metody změny barvy:

- Luminol** se rozpráší nad místem, kde se předpokládá, že byla krev, kterou se snažil vrah umýt, dokonce i na stěnách, které byly přemalovány. Luminol je extrémně citlivý (detekční limit je 0,1 ppb) a ve tmě pod ultrafialovým světlem všechny krvavé skvrny svítí. Problém je jeho citlivost na chlornany, takže v místech čistěných například savem je luminol nepoužitelný.
- Fluorescein** se aplikuje stejným způsobem jako luminol. Má sice nižší citlivost, ale na druhou stranu nemá problém s chlornany. Jeho další výhodou je, že je viskóznější než luminol, a tak lépe drží na zdech, dveřích a jiných svislých plochách.

Je to krev lidská?

Zda je krev lidská, rozhodnou lidské profilátky v takzvaném antiséru. To se připraví vstříknutím lidského antigenu (prostě lidské krve) do králíka nebo jiného zvířete, který si proti antigenu vytvoří časem profilátky. Následně se králíkovi odebere jeho krev a profilátky proti lidským antigenům se vyzolují

Seriál o detektivní chemii – Krvavé příběhy (ale bez střelného prachu)

Autor: Karel Berka

Detektiv Chemie se smutkem vstal od mrtvé ženy. Zhruba 20 let, bývala hezká. Za její současný stav nejspíš mohla krvavá rána na čele. „Zvláštní, že kolem nejsou stopy krve,“ pomyslel si detektiv, „taková rána by měla hodně krváčet, a tady je jen troška krve.“ Stále v zamýšlené zabloudil pohledem ke kuchyni, kde ještě doutnaly zbytky požáru kuchyňské linky. „A jak do toho padá ten požár?“ Detektiv se zachmuřil a vytáhl sprej s luminolem. Postříkal několik míst na dveřích, a cestu do kuchyně. Pak vytáhl UV lampičku a začal ta místa kontrolovat. Množství krvavých skvrn směřem ke kuchyni rostlo, ale krev byla i na klíče od dveří. Bez otázky. Znovu se podíval na mrtvou, tentokrát na ruce. Krev na nich neměla. „Zajímavé, asi tady máme vraždu...“, promešl polohlasem a šel se podívat do kuchyně.

Jak už napovídá nadpis dnešního dílu a dohasínající ukázka, dnes se budeme zabývat substancí, která jítří chrípí – krví. Ale co to vlastně krev je?

Krev, my chceme krev

Krev je nejčastější, nejznámější a pravděpodobně i nejdůležitější důkazní materiál dnešních dní:

- Obsahuje DNA, kterou máme každý odlišnou (kromě jednovaječných dvojčat), což umožňuje použití genetických otisků (genetic fingerprinting);
- Lze určit krevní skupinu, která může zúžit seznam podezřelých;
- Rozklad krve může napomoci k určení času zločinu;
- Tvar a rozmístění kapek lze použít k rekonstrukci rozmístění zdrojů krve (zraněných osob). Zanechává stopy, které se dají do určité vzdálenosti sledovat.

No dobře, ale je to krev?

Ne všechno zlato, co se třpytí, ehm, ne všechno je krev, co je tmavočervená skvrna... Prostě než začne detektiv plynout profilátkami, potřebuje vědět, jestli to, co má před sebou, je opravdu krev. Otázky nad skvrnou jdou zhruba v tomto pořadí:

- Fenylalanin \rightarrow fenyl
- Tyrosin \rightarrow 3-hydroxyfenyl
- Tryptofan \rightarrow benzylyl

(b) Skupinou **B** je:

- —O—C(=O)—
- —O—
- —C(=O)—

- Nyní byste měli mít kompletní vzorec alkaloidu ψ , jaký je jeho triviální název?

Úloha č. 3: Dobývání vesmíru

Autor: Václav Kubát



„That's one small step for a man, one giant leap for mankind.“

Neil Armstrong

Už odpradáma vzhlíží lidé ke hvězdám, pororují Měsíc a sní o cestách do prázdnoty nekonečného vesmíru. Neví tomu zase tak dávno, co si lidstvo tento svůj sen splnilo a vyslalo své zástupce do neznáma. Národ chemiků na tom má, jak jinak, také svůj podíl. Pojďme se nyní podívat na malý zlomek z toho, čím chemie přispěla ke splnění dávného lidského snu.

1. Neil Armstrong pronesl svůj známý citát o malém krůčku a velkém skoku po té, co jako první člověk vstoupil na povrch Měsíce. Kdy to bylo?

Ale to jsem trochu předběhl, nejprve se přece musel odpoutat od povrchu Země. Jak víte, v raketách opouštějících zemskou atmosféru se jako palivo používá vodík a kyslík. Ovšem není vodík jako vodík: molekula H_2 může být buď ve stavu *ortho*-, nebo *para*-. Těmto dvěma možným stavům se říká jaderné spinové izomery.

2. Vysvětlíte pojem jaderné spinové izomery vodíku. Co je *ortho*- a co je *para*-vodík? Který z nich je energeticky bohatší? Jaké je složení vodíku z jeho izomerů za normálních podmínek? A jak se mění s teplotou?

3. Při uchování kapalného vodíku, který jsme získali kondenzaací plynného H_2 , se setkáváme s praktickým problémem, který má přímou souvislost s existencí jaderných izomerů vodíku. Zásobníky je totiž nutné chladiť. Kvůli jedné vlastnosti vodíku není tak úplně jedno, který izomer se použije pro plnění palivových nádrží raket. Zkuste vymyslet, jakou potíží to působí, a uveďte, který izomer se tedy pro plnění palivových nádrží vyplatí používat. Náповедou vám může být třeba uvedena tabulka fyzikálních vlastností H_2 .

Spálením vodíku se kosmická loď dostane na oběžnou dráhu, kde k manévrování či brzdění před přistáním využívá jiných reakcí, kupříkladu reakce methylhydrizinu s oxidem dusičitým, jejichž směs je samozápalná a reakce tedy započne ihned po smíchání (tzv. hypergol, resp. hypergolicá směs).

4. Vyjádřete uvedenou reakci chemickou rovnicí. U všech atomů dusíku vyznačte i oxidační čísla.

11. Vliv aproximací na teoretickou teplotu byl následující:

- Zavedení ohřevu okolí – zvýší se tepelná kapacita systému, což vede ke snížení teoretické teploty. Pro použitelnost modelu vcelku stačí uvažovat, že do plamene nevstupuje pouze kyslík, ale i dusík.
- Zanedbání fázových přechodů – Ve skutečnosti jsme fázové přechody nezanedbávali (zanedbali jsme ho jen v případě výpočtu pomocí středních vazebných entalpií). Obecně pak lze říci, že každý fázový přechod znamená teplo uvolněné (např. $g \rightarrow l$), nebo spotřebované (např. $l \rightarrow g$) při přechodu.
- Zavedení teplotní závislosti tepelných kapacit – tady je situace složitější. Růst tepelných kapacit reálných plynů není lineární. Se zvyšující se teplotou se růst tepelných kapacit zpomaluje. Teoretická teplota se tedy může nacházet pod i nad skutečnou teplotou, ale neměla by být příliš daleko.

12. Dříve by se odpověď odvíjela od Le Chatelierova principu, tj. že systémem se brání změně úměrné velikosti změny. Ovšem od doby znalosti kvantové chemie se ví, že za zvyšování tepelné kapacity plynů může postupně přidávání dostupných vyšších kvantových vibračních stavů molekul plynu.

Otázka 1 – 2 body, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 0,5 bodu, otázka 5 – 1,5 bodu, otázka 6 – 1 bod, otázka 7 – 1,5 bodu, otázka 8 – 0,5 bodu, otázka 9 – 0,5 bodu, otázka 10 – 1,5 bodu, otázka 11 – 1,5 bodu a otázka 12 – 1 bodu. Celkem 13 bodů.

Literatura

1. Seton, Ernest Thompson: Rolf zálesák, Mladá Fronta 1969 Praha, 1. vydání, přeložil Křišťan Bén, strana 48
2. Gann, Richard G. et al, Reconstruction of the Fires in the World Trade Center Towers, NIST NCSTAR 1-5, 2005, USA

při vytvoření vazeb v produktech:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{spal}} H^\circ(\text{kerosen})_b &= \sum_{\text{reaktanty}} \Delta_{\text{A-B}} H^\circ - \sum_{\text{produkty}} \Delta_{\text{A-B}} H^\circ = \quad (3) \\ &= 28 \cdot \Delta_{\text{C-H}} H^\circ + 12 \cdot \Delta_{\text{C-C}} H^\circ + 1 \cdot \Delta_{\text{C=O}} H^\circ \\ &\quad + 21 \cdot \Delta_{\text{O-O}} H^\circ - 28 \cdot \Delta_{\text{C=O}} H^\circ - 28 \cdot \Delta_{\text{H-O}} H^\circ = \\ &= 28 \cdot 411 + 12 \cdot 346 + 1 \cdot 602 + 21 \cdot 494 - 28 \cdot 459 = \\ &= -8,5880 \text{ MJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

8. Náповѣda k této otázce se skrývala ve slovech „u plynnů“ v definici středních vazebných entalpií. Kerosen zde však vystupoval jako kapalina. Stabilita vazby je navíc značně ovlivněna i okolními atomy, případně skupinami atomů a střední vazebná entalpie je tedy pro individuální molekulu nepřesná. Takže přesnější byl výpočet s pomocí slučovacích entalpií.

9. Pro výpočet předpokládáme, že veškeré teplo, které reakce uvolní, se použije k ohřevu vzniklých složek.

$$\begin{aligned} Q &= -\Delta_{\text{spal}} H^\circ(\text{acetylen}) = \sum_i^{\text{produkty}} n_i C_{p,i}^{1000} (T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}) : \quad (4) \\ T_{\text{final}} &= T_{\text{initial}} + \frac{-\Delta_{\text{spal}} H^\circ(\text{acetylen})}{\sum_i^{\text{produkty}} n_i C_{p,i}^{1000}} = \\ &= 25 + \frac{-(-1,255 \cdot 10^6)}{2 \cdot 57,14 + 1 \cdot 44,94} = \\ &= 7907 \text{ }^\circ\text{C}, \end{aligned}$$

kde n_i je stechiometrický koeficient produktů reakce.

10. Na rozdíl od předchozí otázky zde ohříváme nejen produkty reakce, ale i nereagující částice vzduchu – dusík.

$$\begin{aligned} T_{\text{final}} &= T_{\text{initial}} + \frac{-\Delta_{\text{spal}} H^\circ(\text{kerosen})}{\sum_i^{\text{produkty}} n_i C_{p,i}^{1000}} = \quad (5) \\ &= 25 + \frac{-(-8,614 \cdot 10^6)}{14 \cdot 57,14 + 1 \cdot 44,94 + 84 \cdot 33,81} = \\ &= 2043 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Mimo chodem, tento výpočet vychází až překvapivě dobře. Reálná adiabatická teplota všech nasycených uhlovodíků je kolem 2000 °C a každá nenasyčená vazba tuto teplotu trošku zvedá. Při výpočtu ze středních vazebných entalpií $T_{\text{final}} = 2144 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Jak se nazývají reakce, kdy ze dvou různých oxidačních stavů téhož prvku vzniká stav jeden? Napište další příklad tohoto typu reakce.

6. Na základě porovnání reakcí vodíku s kyslíkem a $\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$ s N_2O_4 se pokuste přijít na to, proč se pro manévrování ve vesmíru používá druhé uvedené reakce a nikoliv spalování vodíku.

Přesunme se nyní z palivové nádrže přímo na palubu vesmírné lodi. Standardním vybavením lodí bývá náklad anorganického peroxidu.

7. Proč? K čemu je tam dobrý? Dokumentujte i příslušnou rovnici.

8. Který peroxid je k tomuto účelu nejvhodnější? A proč?

9. Navrhněte alternativu pro tyto peroxidy, jaký jiný postup (látka či látky) by se dal použít pro stejný účel? Navrhované chemické děje opět popište rovnicemi.

Závěrem mi dovoluete otázku anketního charakteru, bodově hodnocenou jen symbolicky:

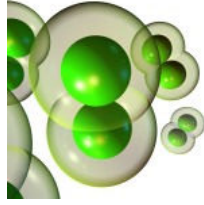
10. Jaký je Váš názor na mimozemské civilizace? Jsme ve vesmíru sami nebo ne? Díky za odpovědi.

	H ₂	N ₂	H ₂ O
Teplota tání [K]	14,0	63,3	273,2
Teplota varu [K]	20,39	77,4	373,2
Teplo tání [kJ mol ⁻¹]	0,117	0,719	6,008
Výparné teplo [kJ mol ⁻¹]	0,916	5,586	40,656
$C_{p,m}^\circ$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	28,824	29,215	75,291

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti H₂ (pro takovou směs jeho jaderných izomerů, jaká přirozeně existuje za normálních podmínek), pro srovnání uveden i N₂ a H₂O (l).

Úloha č. 4: Látka X

Autor: Zbyněk Rohlík



Předmětem našeho zájmu bude jedna relativně jednodušhá organická sloučenina, která má rozsáhlé použití v organické syntéze. Nazýváme ji třeba **X**.

První, co se ode mne o této sloučenině dozvíte, je její sumární vzorec: $C_7H_6N_4O$.

Příprava látky **X** se provádí reakcí jednoho známého dusíkatého heterocyklu **A** s jedním neméně známým bojovým plynem **B**, přičemž vedlejším produktem je látka iontové povahy **C** (o teplotě tání 158–161 °C, pokud vám to ovšem pomůže...). Rovnice procesu je následující:



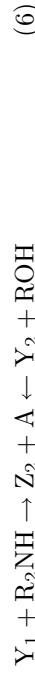
Látka **X** ve vodě snadno hydrolyzuje za vzniku našeho známého heterocyklu **A** a plynu **D**. Tento proces je kvantitativní a má proto využití při stanovení obsahu **X** ve vzorcích.



X reaguje snadno s alkoholy, primárními a sekundárními aminy (terciární aminy budeme ignorovat i nadále, takže pro jednoduchost použijeme označení „amin“ jen pro RNH_2 a R_2NH). Při reakci jednoho ekvivalentu alkoholu či aminu lze izolovat meziproducty **Y**₁ resp. **Y**₂ (a jako vedlejší produkt vzniká pouze náš dusíkatý heterocyklus **A**):



které můžeme pak s výhodou použít k dalším reakcím s tímtéž či jiným alkoholem či aminem. Vznikají přitom tři zajímavé a důležité třídy sloučenin **Z**₁–**Z**₃:



Úloha č. 5: WTC 09/11/01

Autor: Karel Berka

13 bodů

Nejdřív se musím omluvit za tiskovou chybu. Tiskářský šotek si totiž trochu zahrál se spalným teplem acetylenu a přidal do něj čárku. Vtipně pak vycházela teplota plamene acetylenu 28 °C, což, jak jste někteří správně napsali, je skutečně nesmysl. Děkuji těm řešitelům, kteří mě na tuto chybu upozornili.

1. Bezbarvý dým je povětšinou pozůstatkem dokonalého spalování uhlovodíků. Černý dým naopak indikuje nedostatek kyslíčovadla, přítomnost sazí a jiných nespálených uhlovodíků, a proto také má i plamen nižší teplotu. Benzen hoří černým dýmem plným sazí.

2. Výbuch je prudký nárůst objemu a uvolnění energie, nejčastěji i za rychlého růstu teploty a uvolňování plynů. Výbuch vytváří tlakové vlny, kterými se vyrovnávají tlaky v médiu, v němž k výbuchu došlo. Výbuchy se dělí na deflagrace, pokud rychlost šíření těchto vln nepřesáhne rychlost zvuku, a detonace, pokud rychlost zvuku přesáhne.

3. Přítomnost výbušnin nutná není, vybuchnout může například i kámen z řeky, kterým obložíte ohniště, jak o tom mluví Quanab a Rolfovi Zálesákoví, nebo v případě WTC póry v železobetonu vystavené dvěma hodinám zvyšování teploty okolí, případně vajíčko v mikrovlnné troubě.

4.



5. Reakční teplo ($\Delta_r H$) se dá vypočítat jako rozdíl slučovacích tepel mezi produkty a reaktanty.

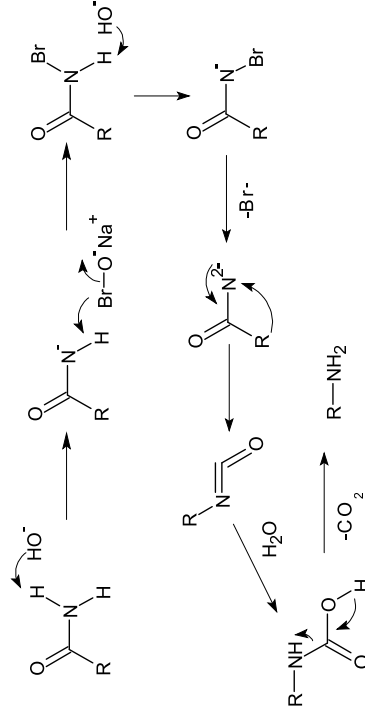
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_{\text{spal}} H^\circ(\text{kerosen})_s = & (2) \\ &= \sum_{\text{produkty}} \Delta_{\text{sluč}} H^\circ - \sum_{\text{reaktanty}} \Delta_{\text{sluč}} H^\circ = \\ &= 14 \cdot \Delta_{\text{sluč}} H^\circ(\text{CO}_2) + 14 \cdot \Delta_{\text{sluč}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - 21 \cdot \Delta_{\text{sluč}} H^\circ(\text{O}_2) - 1 \cdot \Delta_{\text{sluč}} H^\circ(\text{C}_{14}\text{H}_{28}) = \\ &= 14 \cdot (-393,51) + 14 \cdot (-241,83) - 21 \cdot 0 - 1 \cdot (-280,76) = \\ &= -8,6164 \text{ MJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. Spalné teplo tetradecenu – $\Delta_{\text{spal}} H$.

7. Podobně jako v otázce 5. Spalné teplo kerosenu vypočítáme jako rozdíl entalpie potřebné pro rozrušení vazeb v reaktantech a entalpie uvolněné

Dále se z látky **A** vyrábí dezinfekční prostředky (Halazon, chloramin T). Kyselina *p*-toluensulfonová se používá k vytvzrování dvousložkových fenolformaldehdydových lepidel.

4. Hofmannovu odbourávání podléhají pouze primární amidy, proto **D** reaguje až po částečné hydrolyze.

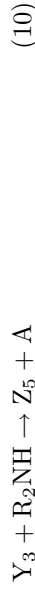
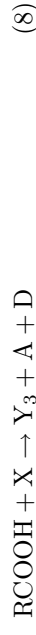


5. Diazotace.

6. Sacharin se používá ve formě sodné nebo vápenaté soli, protože je pak mnohem lépe rozpustný ve vodě.

Otázka 1 – 4 body, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 2 body, otázka 5 – 0,5 body, otázka 6 – 0,5 body. Celkem 9 bodů.

Další užitečná reakce látky **X** je shora uvedeným syntetickým postupům obdobná: nejprve reaguje **X** s jedním ekvivalentem karboxylové kyseliny (tak vzniká intermediát **Y**₃, plyn **D** a heterocyklus **A**). Tento intermediát potom ochotně reaguje s alkoholem či aminem za vzniku příslušníka jedné ze dvou tříd sloučenin **Z**₄ a **Z**₅:



Otázky a úkoly

1. Identifikujte a pojmenujte látky **A**, **B**, **C**, **D** a **X**.
2. Zapište rovnice (1) a (2).
3. Navrhněte aparaturu a postup gasometrického stanovení obsahu **X** ve vzorku na základě reakce (2) a připojte stručný nástin výpočtu.
4. Identifikujte meziproducty **Y**₁–**Y**₃ (rovnice (3–5) nepište).
5. Jak se nazývají třídy sloučenin **Z**₁–**Z**₅, k jejichž přípravě lze použít látku **X** (rovnice (6–10) nepište)?
6. Napište rovnici reakce amoniaku s **B**.
7. Napište produkty hydrolyzy intermediátu **Y**₃, který byl připraven z octové kyseliny a činidla **X**, při jehož přípravě byl použit ¹³C-značený bojový plyn **B**.

8. Jaký produkt (nízkomolekulární) by podle vás vznikl při reakci jednoho ekvivalentu **X** s a) 3-(2-aminofenyl)propionovou kyselinou, b) *cis*-*N*-hydroxybenzamidinem PhC(=NOH)NH₂.

Úloha č. 5: Legrácky s tekutým dusíkem (I)

Autor: Radek Matuška



Už jste někdy viděli, co všechno se dá dělat s takovým celkem obyčejným prvkem, kterého je kolem nás ve vzduchu tolik? Že ne? Nevadí, tato úloha vám sice nezprostředkuje přímý přenos této show, ale snad vás při řešení taky trochu „zamrazí“.

*Jen se podívejte, na stole leží jakási polystyrenová nádoba a v ní je něco, z čeho se dýmá. A za stolem stojí človíček, pojmenujme si ho třeba *Flagg*. Když si ho prohlédneme trochu blíž, zjistíme, že na tváři má nějakou tu popáleninu a o rukou ani nemluvě. Není divu, že od výbušnin přešel k něčemu, co ho trochu zchladí. „Ahoj všichni, vítám vás na dnešní mravivě show,“ říká, „nebudete věřit vlastním očím. A nejen těm!“ Sebejistý úšklebek dává znát, že asi opravdu ví, o čem mluví. . .*

1. Uděláme tady v show pauzu a podíváme se na dusík v nádobě a na to, jak se tam vzal (ano, napustili jsme si ho). Než se ale ocitl v polystyrenové nádobě, musel být vyroben. Vaším úkolem „na rozjezd“ tedy bude popsat, jak se takový tekutý dusík vyrábí. Jak se jmenuje vynálezce této metody?

2. Občas je třeba dusík v laboratoři i připravit. Druhým vaším úkolem tedy bude vyčíslenou rovnici popsat *přípravu* dusíku.

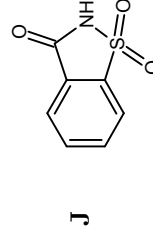
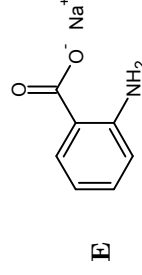
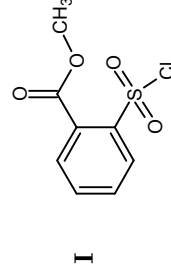
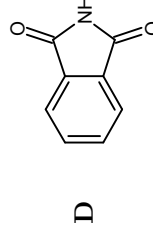
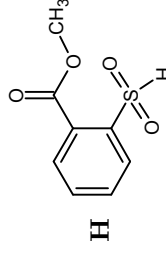
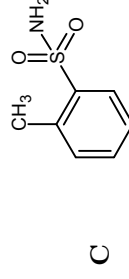
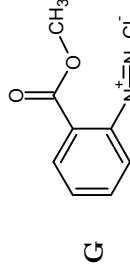
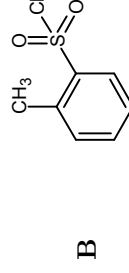
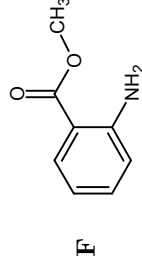
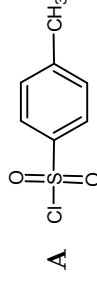
3. Je to možná překvapující, ale dusík vyrobený ze vzduchu odstraněním kyslíku a dalších plynů a připravený chemicky (pozor, ne ten vyrobený v bodu 1) se liší. A má se to tak: Pokud naplníme uzavřeně a předem zvažené trubice o objemu 2,000 dm³ dusíkem technickým a dusíkem připraveným, liší se svou hmotností. Plyn v trubici s připraveným dusíkem váží 2,1771 g a plyn v trubici s technickým dusíkem 2,1880 g, plnění a měření provádíme za tlaku 0,96 bar a teploty 24,0 °C. Malý rozdíl, ale je tam – dusík vyrobený je znečištěn jistým plynem. Na vás bude zjistit jakým, už vám jen povím, že je ho ve směsi s dusíkem 1,18 % objemových. Svou domněnku doložte výpočtem a určete, proč je tímto plynem technický dusík znečištěn. Předpokládejte ideální chování plynů. (Pro zájemce – zamyslete se nad problematikou vážení plynů.)

Ale to jsme se nechali unést, protože představení už začalo. „Takový tekutý dusík, vážení, ten má teplotu okolo –196 °C,“ hlásí nám artista, zálibně koukající na dýmající nádobu. „Ale stejně tam ponořím na chvíli ruku.“ A opravdu – Flagg si vyhrnuje rukáv a asi na 2 vteřiny se jeho ruka ztrácí v kapalném dusíku s teplotou jen 77 K vzdálenou od absolutní nuly. Následuje vítězný úšklebek: „Tak co, chcete si to někdo zkoušet?“

Úloha č. 4: No není chemie sladká?

Autor: Jana Zikmundová

1.



2. Látka **X** je sacharin nebo cukerin, první syntetické sladidlo objevené roku 1878 Constantinem Fahlbergem.

3. Látka **A**, *p*-toluensulfonyl chlorid (známý také jako tosylchlorid) se používá jako dobrá odstupující skupina při nukleofilní substituci nebo jako ochranní skupina alkoholů.

ku látkovému množství jednotlivých reaktantů je hledaná výtěžnost.

$$\eta(\text{MeOH}) = n(I_2)/n(\text{MeOH}),$$

$$\text{kde } n(\text{MeOH}) = V(\text{MeOH}) \cdot \rho(\text{MeOH})/M(\text{MeOH}) = 0,4939 \text{ mol,}$$

$$\text{tzn. } \eta(\text{MeOH}) = 0,6102 \text{ \%}.$$

Analogicky pro octovou kyselinu vychází $\eta(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,8624 \text{ \%}$.

- Výtěžek lze zvýšit například odnímáním vody (sušidla, destilace), zvýšením teploty a nebo použitím katalyzátoru, v tomto případě H^+ , například přídavkem kyseliny sírové.
- Při použití běžných látek by v nich musel napřed Honza stanovit obsah vody a ten odečíst od celkového výsledku.
- Methanol byl nahrazen ethanolem kvůli jedovatosti a pyridin byl nahrazen imidazolem kvůli zápachu.

Otázka 1 – 0,1 bodu, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 1 bod, otázka 4 – 1 bod, otázka 5 – 1 bodu, otázka 6 – 3 body, otázka 7 – 0,9 bodu, otázka 8 – 0,4 bodu a otázka 9 – 0,6 bodu. Celkem 9 bodů.

- Většina obecenstva určitě zírá s pusou otevřenou dokořán, ale my jsme chemici, a tak snadno se oblahnout nedáme, že ne? Jak je tedy možné, že Flaggová ruka při ponoření do kapalného dusíku o inzerované teplotě nezmrzla na kost?
- Jistě si chceme trik vyzkoušet na vlastní kůži. Ale než ponoříme ruku do dusíku, musíme si sundat veškeré prsteny, náramky a podobné proprietty, že ano? Uvažujeme takový obyčejný prstýnek ze stříbra, který dnes vlastní kdekdo. Jeho vnitřní průměr je 1,8 cm a koeficient teplotní délkové roztažnosti pro stříbro je $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Spočítejte, jak se změní průměr prstenu při ponoření do kapalného dusíku. Teplotu prstenu na ruce berete rovnu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a předpokládejte, že α se s teplotou nemění. Hrozí tedy nebezpečí „ucvaknutí“ prstu, nebo je problém někde jinde? Jestli ano, kde?
- Stalo by se něco, kdybychom ruku v dusíku nechali příliš dlouho? Když jsme si tedy dostatečně vymáchali ruce v tekutém dusíku a s radostí zjistili, že se nám nerozpadly, Flagg vytáhne kus gumové hadičky. Ponoří ji do tekutého dusíku a mile se na nás zakřehne. „Tak se na to podíváme,“ řká za chvíli a vytahuje hadičku z nádoby. Napřáhne se a prásčne s gumičkou o stůl. Ta se rozletí na spoustu malých kousků – jako kdybychom rozbili talíř.
- Co se s naší gumovou hadičkou v tekutém dusíku stalo, že je najednou tak tvrdá a třštívá?
- Hadičku už asi dohromady neposkládáme, ale to nevádí. Kousek jí zůstal a mě by zajímalo zda když se ohřeje na normální teplotu, získá opět své „gumové“ vlastnosti. „A podívejme se, co tu máme dále,“ vykřikuje radostně Flagg, drže olověný zvonec. Marně s ním ale máchá ve vzduchu, vydává jen mdlé ťukání. Ani se nesnaží hrát smutného, že mu to nejde a už je zvonec celý kromě rukojeti z plastu ponořený do dusíku. Zvedne se mrak odpařeného plynu a za pár vteřin už Flagg vyzvání na zvonec jako o Vánocích. A ještě se nám to sedé olovo obalilo takovým krásným bílým kožichem.
- Jak je možné, že při normální teplotě nebylo možné na olověný zvonek zvonit a po ochlazení ano?
- Jaké chemické složení má nejpravděpodobněji ten bílý kožíšek na zvonci?
- Proč byla na zvonci plastová rukojeť?

Flaggovo nadšení nebere konce. Do publika náhle prohodí: „Nemáte náhodou někdo vypitou PET láhev, kterou byste mi mohli věnovat?“ Někdo z publika podá Flaggovi prázdnou láhev o objemu 0,5 litru. Ten ji s radostí vezme a šoupane ji do polystyrenové nádoby s dusíkem. Z té se ozývají zvuky, jak se PET láhev ohýbá ...

12. My teď trochu předběhneme budoucnost a pokusíme se odhalit, co se stane. Každého z nás asi napadne, že v lahvi vznikne podtlak, že? A jak velký podtlak může tedy v půllitrové láhvi teoreticky vzniknout, pokud vzduch pokládáme za ideální plyn a jeho původní teplota byla stejná, jako teplota v místnosti, tedy 24,0 °C, a tlak činil 0,96 bar. Předpokládejte, že se láhev nezdeformuje.

13. Jenže k našemu úzasi vytáhl Flagg láhev pokroucenou, ale na dně byla bezbarvá kapalina a po stěnách těžko viditelné krystalky. Kde jsme udělali v předchozí úvaze nebo výpočtu chybu?

14. Co je nejpravděpodobněji onou bezbarvou kapalinou? Kolik ml této kapaliny můžeme takto získat? Hustota neznámé kapaliny je 1,14 g cm⁻³.

15. Co by se stalo, kdybychom gumovou trubičku ponořili do této kapaliny?

„A to je pro dnešek všechno, mé drahé obecnstvo. Doufám, že se vám show s tekutým dusíkem líbila. A jestli se spolu ještě někdy sejdem, ukážu vám, jak naučit magnety levitovat a další triky.“ Zvedá se vlna potlesku a obecnstvo začíná pomalu odcházet. Neochotně se zvedáme, protože bychom v koukání na takovou podívanou dokázali vydržet ještě dlouho. Ale konec je konec a končí i tato úloha. Venku se však najednou zarazíme, protože nám přecejen ještě něco nehraje...

16. Jak je možné, že si celou dobu Flagg vystačil asi s jedním litrem kapalného dusíku, když teplota v místnosti přesahovala bod varu dusíku o více než 200 °C?

Poznámka

Složení vzduchu (obj. %): 77,9 % dusíku, 21,0 % kyslíku a 1,1 % dalších plynů.

Úloha č. 3: Dihydrogenmonooxid

Autor: Pavel Řezanka

9 bodů

1. H–O–H, voda.

2. Nejjednodušší je použít látku, která je buď čerstvě vyžíhaná (CuSO₄) a nebo snadno tvoří hydráty (soli kobaltu). Lze použít i hygroskopické látky (NaOH, bezvodý Na₂SO₄). Příklad:



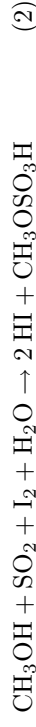
3. (a) Mezi nedestruktivní metody patří:

- Elektrometrické metody – měření elektrické vodivosti (konduktivity) nebo permitivity (kapacitance).
- Měření indexu lomu – index lomu závisí na koncentraci opticky aktivní látky, tzn. na množství vody, ve které je tato látka rozpuštěna.
- Měření ¹H NMR – absorpce energie v magnetizovaném vzorku, možnost rozlišení volné a vázané vody.
- Infračervená spektroskopie – měření absorpce energie v blízké infračervené oblasti spektra.

(b) Mezi destruktivní metody patří:

- Gravimetrie (sušení) – odstranění vody teplem a gravimetrické zjištění úbytku hmotnosti.
- Metoda plynové chromatografie – extrakce vzorku bezvodým rozpouštědlem → separace směsi pomocí kapalinové chromatografie → kvantifikace za použití tepelně vodivostního detektoru.
- Destilační metody – vydestilování samotné vody nebo azeotropní destilace s organickým nemísitelným rozpouštědlem.

4. Metoda Karl Fischera je založena na reakci vody s oxidem siřičitým a jodovodíkem za přítomnosti pyridinu, který váže SO₂.



5. Pyridin váže SO₂, vznikající meziproduct SO₃ a také vznikající HI.

6. Nejprve je potřeba si spočítat látkové množství zreagovaného jódu

$$n(\text{I}_2) = c \cdot V = 0,2775 \cdot 0,01086 = 3,014 \text{ mmol.}$$

Toto látkové množství je rovno látkovému množství vody vzniklé reakcí a taktéž látkovým množstvím reaktantů. Podíl tohoto látkového množství

6. Jako olej na svícení můžeme použít jakýkoliv tuk, třeba lůj z nějakého oplácaného zvířete.

7. Papír si jako chemici vyrobíme snadno. Budeme muset povařit v co nejjemněji nasekané nebo natrhané dřevě s nějakou kyselinou, která by aspoň trochu rozrušila strukturu dřeva. Mohou posloužit třeba nějaké kysele nezralé plody. Tuto hmotu stačí v dostatečné přiměřené vrstvě rozetřít na nějakou podložku a nechat vyschnout. Psát můžeme jakýmkoliv rostlinným barvivem, které vymačkáme či vyextrahujeme. Musíme vzít ale v úvahu to, že barviva blednou či nemají velkou trvanlivost. Docela dobrou trvanlivost by mohla mít zelená rostlinná barviva, která bychom vyextrahovali s pomačkaných zelených listů vyrobeným alkoholem – ale nic slavného to taky nebude.

Uznávány jsou samozřejmě jakékoliv smysluplné a chemicky správné postupy, které vedou k cíli.

Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 1,5 bodu, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 1,5 bodu, otázka 5 – 1 bod, otázka 6 – 0,5 bodu, otázka 7 – 1 bod. Celkem 7 bodů.

Řešení úloh 2. série 6. ročníku KSICHTU

Úloha č. 1: Úloha šifrovaná

7 bodů

Autor: Eva Šimková

1. ANTIGENY – stačí přepsat vzorec peptidu do jednopísmenných zkratek jednotlivých aminokyselin.
2. KULIČKA – ke vzorcům si najdeme název odpovídajícího minerálu a první písmena těchto názvů tvoří indicii. PbCrO_4 – krokoit, NiSbS – ullmanit, FeAs_2 – loellingit, FeTiO_3 – ilmenit, RhAs – čerepanovit, Hg_2Cl_2 – kalomel, Cu_6As – algodonit.
3. OČKOVÁNÍ – Morseova abeceda. Uhlík substituovaný fluorem je čárka, nesubstituovaný uhlík tečka a uhlík s chlorem odděluje jednotlivé znaky.
4. B-LYMFOCYTY – čísla jsou ve formátu perioda/skupina v periodické tabulce. Použijeme první písmena značek takto získaných prvků.
5. PROTILÁTEK – první protonové číslo udává umístění prvního prvku (${}_{59}\text{Pr}$) v periodické tabulce. Čísla u šipek určují, o kolik míst se máme v periodické tabulce posunout, značka X udává, že prvek, na jehož pozici se právě nacházíme, je součástí tajenky. Tajenka je tvořena celými značkami prvků.

Řešení: IMUNOGLOBULINY.

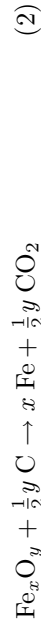
1 bod za každou indicii a 2 body za řešení. Celkem 7 bodů.

Úloha č. 2: Ideální ostrov

Autoři: Václav Kubát, Radek Matuska a Eva Jeníčková

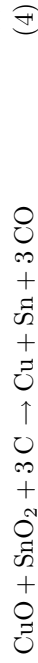
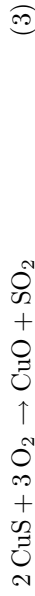
7 bodů

1. K roztavení ohně za slunečního počasí bohaté postací nějaké suché listí či cokoliv jiného, snadno hořlavého. Podpalovat bychom mohli Damnyho brýlovými čočkami nebo ještě lépe čočkami, jejichž výduť naplníme vodou.
2. S kovem je to poněkud složitější. Můžeme zkusit železo: K jeho výrobu budeme potřebovat uhlí, které na ostrově seženeme a železnou rudu, jinými slovy nějaký oxid železa. Budeme muset nejdříve vyrobit nějaké hliněné nádoby a trubice. Ty vyrobíme poměrně jednoduše z jílu, který smísený s vodou dá tvárnou hmotu, jež se vypálí v ohni. Tím vyrobíme i jakési „formy“ na železné nástroje. Ale teď už k samotnému železu. Železnou rudu uložíme spolu s uhlím do vyhloubené jámy (provizorní pece) a pomocí měchů (dejme tomu z nějakého uloveného nebo ulynulého zvířete) budeme do této „pece“ přes nějakou tu hliněnou trubku přivádět vzduch. Tím proběhne alespoň zčásti redukce některých oxidů železa na surové železo:



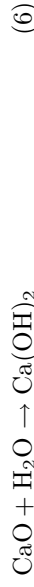
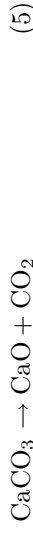
Surové železo je ale poměrně křehké, a proto si ho budeme muset ještě upravit. A to tak, že s ním budeme provádět prakticky to samé jako před chvílí, jen k tomu nebudeme potřebovat uhlík. Tím by se měl, alespoň částečně, uvolnit uhlík, který způsobuje křehkost našeho železa. Pokud bychom tuto operaci provedli v nějaké hliněné formě, mohli bychom získat nějaké primitivní nástroje, pomocí kterých už ty složitější snadno uděláme. To je však hodně optimistický odhad, jak by se to dalo udělat.

Mnohem lepší bude vybrat nějaký lehký vyrobiteľný barevný kov. Připadá v úvahu měď a cín a nejlépe jejich slitina v poměru 9:1 - bronz. Pokud na ostrově budou sulfidy neb oxidy cínu a mědi (asi tam bude něco jako SnO_2 a CuS), můžeme je nejdříve opražit (zahřívát na vzduchu), a bychom dostali opravdu jen jejich oxidy a pak tyto oxidy (v takovém poměru, aby vznikl bronz) redukovat uhlíkem v nějaké provizorní peci (jako v předchozím odstavci). Vzniklý bronz už pak můžeme formovat do tvarů, které potřebujeme. Rovnice, pro naše děje budou např.:

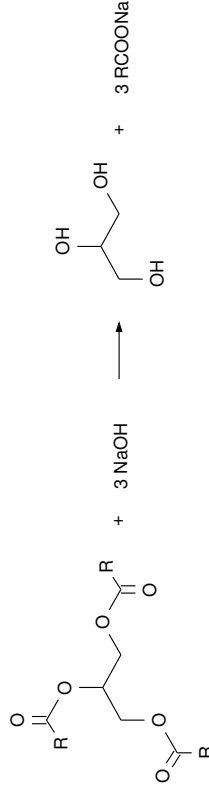


3. Sůl dostaneme snadno odpařením mořské vody. Navíc v ní jsou obsaženy i jiné látky, takže o minerály nebudeme mít nouzi.

4. Předpokládejme, že se na ostrově vyskytuje uhličitán sodný (soda). A když by ne, dá se získat spálením řas a vyluhováním. Rovněž budeme mít určitě na ostrově nějaké vápencové skály, kameny, jeskyně atd. Z jemně nadrceného uhličitánu vápennatého snadno vyžlhnáme oxid uhličitý (třeba v naší peci na kovy) a dostaneme tak oxid vápenatý. Ten smísíme s vodou a vznikne nám hydroxid vápenatý (hašený vápna). A pokud máme hydroxid vápenatý a uhličitán sodný, snadno vyloučíme jejich smísením uhličitán vápenatý a zůstane nám v roztoku hydroxid sodný. Popsáno rovnicemi:



Vyrobít mýdlo už je jen otázkou povareň jakéhokoliv živočišného tuku (sábla) s hydroxidem sodným, při kterém se uvolní glycerin a sodné soli vyšších mastných kyselin tj. mýdlo:



5. Víno vyrobíme z hroznů, které na našem ideálním ostrově jistě seženeme. Necháme je zkvasit (možná s použitím něčeho sladkého – viz níže) a vzniklé víno přefiltrujeme buď přes nějakou látku nebo přes cokoliv jiného (např. nějakou děrovanou keramiku, pokud se zadají).

Jiné alkoholické nápoje se dají vyrobit kvašením kdekjakých sladkých plodů nejlépe s cukrem. Pokud jsou na ostrově včely, máme o cukr vystaráno a nějaké to ovoce taky jistě najdeme. Pokud nenajdeme včely, najdeme určitě nějaký javor. Zkvašením nám ale vznikne dost nechutná hmota nevábné vůně. Tu budeme muset nějakým způsobem vyčistit. A protože jsme chemici, půjde to jistě destilací. Improvizovanou destilační aparaturu můžeme vyrobit z keramické nádoby ve které budeme vařit a nějaké trubice, kterou budeme chladit. Může být i hliněná ale vystavujeme se možné ztrátě lahodného moku. Destilovat budeme na vodní lázni aby nám alkohol ne-shořel, chladit budeme kropením vodou.