



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 8, série 4 – řešení

2009/2010



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 řešení úloh poslední série osmého ročníku **K**orespondenčního **S**emináře **I**nspirovaného **C**hemickou **T**ematikou, **KSICHTu**. Seminář pro vás, středoškoláky, připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, Vysoké školy chemicko-technologické a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

Závěrečné soustředění KSICHTu

Potvrzení vaší účasti vám bude zasláno e-mailem. Veškeré informace se dozvíte na našich [webových stránkách](#)¹.

Přihláška do devátého ročníku KSICHTu

Do dalšího ročníku KSICHTu se můžete přihlásit počínaje 1. červnem 2010 [registrací](#)² na našich webových stránkách. První sérii 9. ročníku očekávejte ve svých schránkách začátkem října.

Errata

Následujícím řešitelům byly nedopatřením chybně sečteny body u některých úloh třetí série: Jakub Kocák. Velice se omlouváme. Výsledková listina na webových stránkách je již opravena.

Přejeme vám zdárné zakončení školního roku, příjemné prožití letních prázdnin a s mladšími řešiteli se těšíme na shledanou v příštím ročníku KSICHTu. Vám, odrostlejšími řešiteli, přejeme hodně úspěchů a doufáme, že řešení našeho semináře vám pomůže při dalším studiu a práci.

Vaši organizátoři

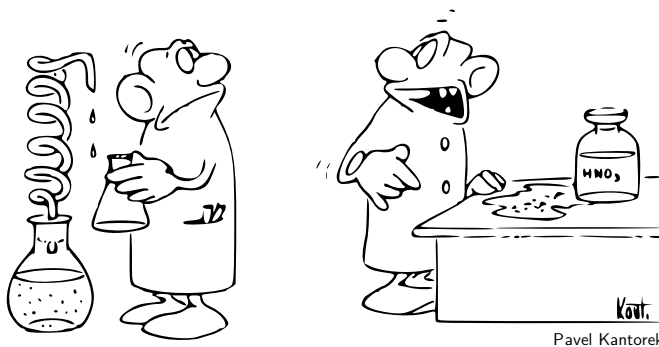
¹<http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu/12>

²<http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

Řešení úloh 4. série 8. ročníku KSICHTu**Úloha č. 1: Šestisměrka****5 bodů**

Autor: Luděk Míka

1. Jména chemiků jsou přiřazena k jejich objevům v tabulce 1.
2. Objevitelé jsou seřazeni podle dožitého věku, v případě žijících chemiků podle aktuálního věku.
3. Se jménem bratří Řezankových jste se určitě museli setkat při řešení našeho semináře, vzhledem k tomu, že v tabulce jsou na jejím úplném začátku, dají se od nich velké objevy ještě očekávat. Zajímavé ale je, že daleko známější je Pavel než Michal.
4. Celé znění kresleného vtipu pana Kantorka je uvedeno pod obrázkem.



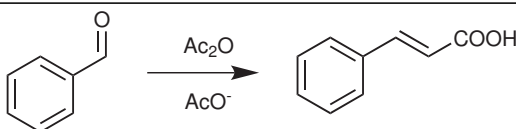
Pavel Kantorek

Obrázek 1: „Pane kolego, utírejte laskavě stůl! Ta vaše zatracená kyselina dusičná mi sežrala svačinu!“

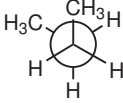
5. Kyselina dusičná působí hlavně nitračně, úplné rozpuštění svačiny se tedy očekávat nedá. Daleko lepšího výsledku by se dalo očekávat od kyseliny sírové, která má velké dehydratační účinky. Úplně nejlepší by ale bylo použít kyselinu peroxosírovou (H_2SO_5), to by ze svačiny opravdu zbyl jen obláček bílé páry.

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

Tabulka 1: Objevy chemiků

Pierre	Curie	ztráta ferromagnetických vlastností látek při určité teplotě
Antoine	Lavoisier	vyvrátil flogistonovou teorii
Humphry	Davy	elektrolytická příprava Na, K, Cl
Alfred	Werner	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
Henri	Becquerel	objevitel radioaktivity
Zdenko Hans	Skraup	syntéza chinolinu
Pehr Victor	Edman	použití fenyliisothiokyanátu na sekvenování bílkovin
Alfred	Nobel	úprava glyceroltrinitrátu pro průmyslové použití
Victor	Grignard	syntéza pomocí organohorečnatých sloučenin
Ernest	Rutherford	objevitel atomového jádra
Svante	Arrhenius	teorie kyselosti na základě reakce protonu s hydroxylem
Alexander Michajlovič	Zajcev	preferenze vzniku jednoho alkenu při eliminaci
William Henry	Perkin	
Gilbert	Lewis	teorie kyselosti na základě sdílení elektronových párů
Jean-Marie	Lehn	supramolekulární chemie
Dmitri	Mendělejev	periodicita vlastností chemických prvků
Erwin	Schrödinger	polomrtvá kočka v krabici
Antonín	Holý	antivirotika na bázi derivátů bazí nukleových kyselin
Karl	Ziegler	katalyzátory na bázi derivátů TiCl_4
Michael	Faraday	izolace benzenu
Bernhard	Tollens	struktura cukrů, reagentie na důkaz redukčních vlastností chemikálií
Niels	Bohr	struktura atomu

pokračování...

John	Dalton	atomová teorie
James	Crafts	elektrofilní aromatická substituce
Murray	Raney	slitina Ni a Al 1:1
Roger	Adams	PtO ₂
Stanislao	Cannizzaro	disproporcionace aldehydů bez α -vodíku v bazickém prostředí
Melvin Spencer	Newman	 <p>The diagram shows a Newman projection of ethane. The front carbon is a circle with three bonds: one pointing up to a methyl group (CH₃), one pointing down to a hydrogen atom (H), and one pointing left to a hydrogen atom (H). The back carbon is represented by a larger circle with three bonds: one pointing up to a methyl group (CH₃), one pointing down to a hydrogen atom (H), and one pointing left to a hydrogen atom (H). The two methyl groups are in a staggered conformation.</p>
Georg	Wittig	použití fosfoniumylidů

Úloha č. 2: Apatit a biomateriály**10 bodů**

Autor: Zdeněk Moravec

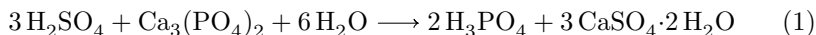
1. Zástupci apatitů jsou:

- fluoroapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- chloroapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- karbonátohydroxyapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
- karbonátfluoroapatit – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
- stronciumapatit – $(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$

Apatit je minerál, který vzniká krystalizací z magmatu či z nahromaděných zbytků organických látek tzv. fosforitů. Jedná se o velmi hojný akcesorický minerál, který je jednou ze základních složek hornin. Je to nejrozšířenější fosfát v zemské kůře. Vzniká za nejrůznějších podmínek od magmatické činnosti až po sedimentaci. V magmatických horninách se setkáváme s jeho výskytem v žulách a v gabru.

V Česku můžeme apatit nalézt na Písecku, zahraniční naleziště jsou v Rusku, Maroku, USA a na Ukrajině.

2. Kyselina fosforečná se vyrábí rozkladem přírodního apatitu kyselinou sírovou (příp. i jinou kyselinou) – mokrý nebo sádrový proces.



Vzniklá nerozpustná sádra je ze směsi odstraněna filtrací. Tímto způsobem lze získat kyselinu o koncentraci 35 až 70 %, která se dále používá na výrobu hnojiv nebo v metalurgii. V potravinářství ji nelze použít, protože obsahuje příměsi pocházející z apatitu.

3. Sol-gel metody jsou založeny na přípravě koloidní suspenze (solu), který je převeden na viskózní gel a následně na pevný materiál.

Prvním krokem syntézy je srážení velmi malých částic pevné látky ve formě koloidního roztoku (solu) z vodného nebo nevodného roztoku prekurzoru. Sol je dále transformován na gel (často s využitím kondenzačních reakcí), což je porézní třírozměrná pevná struktura v kapalném prostředí. Gel může být v dalším kroku vysušen konvenční cestou, čímž získáme tzv. xerogel, druhou možností je superkritické sušení, které poskytuje aerogel.

4. Základem hydrotermálních procesů je voda a teplota. Teplo je hnací silou procesu, zatímco voda zde má dvě různé funkce – slouží jako rozpouštědlo a jako transportní médium, přenášející energii a rozpouštěné látky. Voda je

díky své vysoké permitivitě jedním z nejpolarnějších rozpouštědel. A právě díky velmi dobrým rozpouštěcím vlastnostem, obzvláště za horka, se zde používá jako rozpouštědlo. Při hydrotermálních syntézách dochází ke krystalizaci látek z horkých vodných roztoků při vysokém tlaku par.

Hydrotermální syntézy se provádějí ve speciální nádobě, která musí odolat vysokým teplotám a tlakům a zároveň musí být i dostatečně odolná vůči působení korozivních látek – autoklávu.

5. Hydrotermální (nebo obecněji solvotermální) syntézy jsou obtížně využitelné např. při přípravě směsných oxidických materiálů, protože rychlostní konstanta hydrolyzy jednotlivých výchozích látek je velmi často rozdílná. Hydrotermální syntézy jsou také silně závislé na hodnotě pH, která se během procesu mění, protože pracujeme za vysoké teploty. Vzhledem k omezenému spektru použitelných rozpouštědel je omezena i množina výchozích látek. Naproti tomu u sol-gel syntéz pracujeme při mírných podmínkách, často i v organických rozpouštědlech, takže je možné si připravit prekurzory s požadovanými vlastnostmi, nezanedbatelnou výhodou je i nižší energetická náročnost procesů. Solvotermální syntézy jsou ale na rozdíl od sol-gel procesů využívány v průmyslu velmi dlouhou dobu, díky tomu jsou poměrně dobře prozkoumány a průmyslové procesy jsou optimalizovány.
 6. (a) Xerogely mají vysokou porozitu způsobenou malými póry (1–10 nm). Vznikají sušením gelu, během sušení se původní struktura gelu zhroutí. Mají vyšší hustotu než aerogely.
Aerogely vznikají sušením gelů za superkritických podmínek, struktura původního gelu je zachována. Jejich hustota je menší než hustota xerogelů (mohou obsahovat až 95 % vzduchu – proto aerogely).
 - (b) Superkritické sušení umožňuje zachovat strukturu pórů gelu i po vysušení, protože během něj neexistuje povrchové napětí kapaliny. Provádí se za teplot a tlaků nad kritickým bodem použitého rozpouštědla.
 - (c) Aerogel, díky vysokému obsahu plynu (vzduchu) ve struktuře.
 - (d) Slovo aerogel je složeno ze slov aero – vzduch – a gel, spojení naznačuje, že se jedná o gel, který má velmi nízkou hustotu díky velkému množství plynu, který je uzavřen v jeho struktuře.
7. Schopnost materiálu vystupovat jako látka organismu vlastní. Čím je biokompatibilita vyšší, tím je menší odezva organismu na implantát. Proto se kovové kostní náhrady potahují vrstvou materiálu, který je podobný materiálu kosti, např. hydroxylapatitem.

8. Imunitní reakce organismu na cizí předmět, která může vést až k odmítnutí implantátu organismem. Může se projevit i několik měsíců po implantaci, pacient zpravidla pocítuje bolest. Implantát je nutné vyjmout a nahradit jiným. Další možnou negativní reakcí organismu na cizí implantát je vznik zánětlivých ložisek způsobený přítomností mikroskopických částic na povrchu předmětu.
9. Nejčastěji se využívají metody depozice filmů z plynné fáze – CVD (Chemical Vapor Deposition – chemická depozice z plynné fáze) a PVD (Physical Vapor Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze). Jde o procesy, kdy převedeme výchozí látku nebo látky do plynné fáze a následně je převádíme přes substrát (materiál, na který chceme nanést film), obvykle zahřátý na vysokou teplotu. Na substrátu dojde k depozici (vytvoření) tenké vrstvy požadovaného materiálu. Rozdíl mezi CVD a PVD je v chování prekurzoru na povrchu nebo v blízkosti povrchu substrátu. U PVD dochází k prostému usazování částic reaktantu, u CVD probíhá před vlastní depozicí chemická reakce, nejčastěji termický rozklad prekurzoru.

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

Úloha č. 3: Buňka v buňce**11 bodů**

Autoři: Pavla Spáčilová a Jana Spáčilová

1. Jedná se o endosymbiotickou teorii, kterou formuloval Konstantin Merežkovský a zpopularizovala ji Lynn Margulisová.
2. Mitochondrie nejsou v červených krvinkách.
3. Kyslík volně difunduje membránou.
4. Rotenon je inhibitor komplexu I. Po přidání rotenonu se zastaví transport elektronů z komplexu I na komplex III, a tím se zastaví celý dýchací řetězec. Kyslík se tak přestane spotřebovávat. Sukcinát je zdroj elektronů pro komplex II, po jeho přidání začnou elektrony opět procházet dýchacím řetězcem (z komplexu II na komplex III, následně na komplex IV a na kyslík) a koncentrace kyslíku začne klesat.
5. Kyanid draselný je inhibitor komplexu IV, zabraňuje přenosu elektronů na kyslík. Proto se po jeho přidání koncentrace kyslíku přestane měnit. Ani přidání sukcinátu tentokrát funkci dýchacího řetězce neobnoví, protože když je komplex IV inhibován, ani elektrony ze sukcinátu nemohou být přeneseny na kyslík.
6. Objem mitochondrie je $5 \cdot 10^{-7} \times 5 \cdot 10^{-7} \times 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, tj. $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 = 2,5 \cdot 10^{-16} \text{ dm}^3$. Koncentraci $c(\text{H}^+)$ vyjádříme ze vzorce $\text{pH} = -\log c(\text{H}^+)$, tj. $c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Pak už stačí jen dosadit do vzorce $N = cV N_A$, kde N_A je Avogadrova konstanta. Vyjde $1 \cdot 10^{-8} \cdot 2,5 \cdot 10^{-16} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,5$. V jedné mitochondrii se průměrně vyskytuje 1 až 2 vodíkové protony.
7. Kvasinky získávají za anaerobních podmínek energii z glykolýzy. Energie se z redukčních ekvivalentů nezískává, pouze se recyklují ve fermentačních reakcích (např. alkoholovém kvašení).
8. Katalytická část ATPázy je složena z tří podjednotek α a tří podjednotek β a obsahuje tři vazebná místa k tvorbě ATP. Na jedno otočení rotoru se tedy vytvoří 3 ATP. Z toho vyplývá, že za sekundu se vytvoří $100 \times 3 = 300$ molekul ATP. Každá podjednotka c z „c-ringů“ přenáší do matrix jeden H^+ ion. C-ring tvořený jedenácti podjednotkami tedy na jedno otočení přeneše 11 protonů. To dělá $> 100 \times 11 = 1100$ protonů za sekundu. Z toho je taky hezky vidět, jak rychle musí komplexy I–IV pumpovat protony z matrix ven, když víme, že v mitochondrii se průměrně nachází 1,5 protonu.

9. V adipocytech v hnědé tukové tkáni je mnoho mitochondrií. Ty mají hodně cytochromů. Cytochromy jsou barevné proteiny, protože obsahují železo vázané v hemu.
10. Hnědý tuk slouží k produkci tepla, tzv. netřesové termogenezi. Systém pomáhá hnědý tuk nezmrznout během zimního spánku, novorozeňatům hnědý tuk prohřívá záda a přední stranu těla hřeje maminčina náruč.
11. Jedná se o protein UCP1 neboli termogenin.
12. Cytochrom c slouží jako signální molekula pro spuštění apoptózy. Pokud je uvolněn z mitochondrie, spáchá buňka sebevraždu.

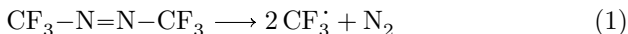
Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 1,5 bodu, otázka 5 – 1,5 bodu, otázka 6 – 1,5 bodu, otázka 7 – 1 bod, otázka 8 – 1,5 bodu, otázka 9 – 0,5 bodu, otázka 10 – 0,5 bodu, otázka 11 – 0,5 bodu a otázka 12 – 0,5 bodu. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 4: Nezadaní

11 bodů

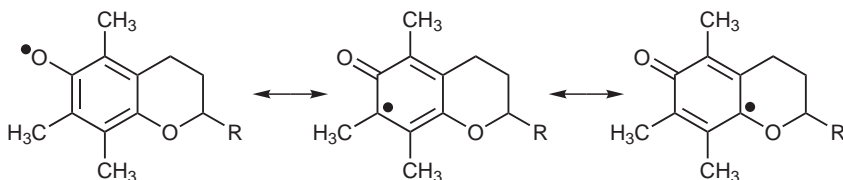
Autoři: Alexei Chevko a Viliam Kolivoška

1. Volný radikál je částice s nespárovaným elektronem. Radikál může mít více nespárovaných elektronů. Kladně nabitý radikál se nazývá radikálkation.
2. Peroxidy jsou nestabilní, protože sousední ne vazebné elektronové páry na kyslících se odpuzují. Nejsilněji se odpuzují ne vazebné páry u $F_2 - 3 \times 3$, hydrazin a diazokupina jsou nejstabilnější $- 1 \times 1$ pár. Molekula generující CF_3 : $CF_3N=NCF_3$ (analogická molekula $CF_3-O-O-CF_3$ nebude dost stabilní nebo se bude rozkládat na $2 CF_3-O$).

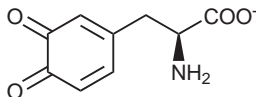


3. S růstem atomového poloměru se snižuje průměrná hustota náboje a molekula I_2 je nejstabilnější. To také snižuje stabilitu vazby H_3C-I a jeho vznik je proto dobře vratnou reakcí.
4. Jedná se o NO a NO₂. Tyto plyny jsou nebezpečné pro životní prostředí, protože se podílejí mimo jiné na vzniku kyselých dešťů. NO₂ je radikál a jeho hnědočervené zabarvení je způsobeno elektronovými přechody jeho nespárovaného elektronu. Naopak v N₂O₄ byly dva nespárované elektrony využity pro tvorbu jednoduché vazby mezi dusíky, a dimer je proto bezbarvý.

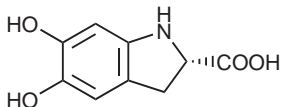
5. NO, oxid dusnatý. Syntetizuje jej enzym NO-synthasa, která existuje ve třech formách. Jsou to neuronální, endoteliální a indukovatelná. Každou využívají jiné buňky: endoteliální formu buňky cévního endotelu, tento NO se podílí např. na vazokonstrikci a mechanismu erekce; neuronální formu využívají neurony a vytvářejí NO, který funguje jako neurotransmitter; indukovatelný enzym využívá imunitní systém jednak jako signální molekulu a jeho toxické účinky se využívají k zabíjení patogenů. Enzymy se liší svou rychlostí: neuronální a endoteliální forma jsou relativně velmi pomalé oproti indukovatelné formě.
6. Jedná se o superoxid O_2^- . Jeho toxický účinek je omezený, protože téměř všechny organismy dokážou v důsledku evoluce (případně dle některých světových názorů – z Boží vůle) produkovat superoxid dismutasu, která jej redukuje na peroxid vodíku.
7. Kyslíkové radikály vznikají v mitochondriích jako jeden z meziproduktů dýchacího řetězce. Mitochondrie jsou vybaveny superoxid dismutasou, která kyslíkové radikály mění na peroxid vodíku. Část superoxidů ale vždy unikne. Působí jako silná oxidační činidla – oxidují báze DNA, dvojně vazby v molekulách lipidů atd.
8. Posun nespárovaného elektronu pokaždé o 1 dvojnou vazbu, existuje šest možných rezonančních struktur. Důležitý je přeskok radikálu z kyslíku na uhlík.



9. Tokoferolům se souhrnně říká vitamín E. V organismu plní funkci anti-oxidantu. Ve střevech chrání vitamín A před jinými volnými radikály – vitamín A má napadnutelný π -systém s labilní vazbou.
10. Jedná se o kyselinu askorbovou – vitamín C.
11. Člověk je chráněn kůží, ta obsahuje melanin, pigment, který existuje jako stabilní radikál téměř neomezeně dlouho. Mechanismus účinku spočívá v oxidaci $-CHOH$ skupin za vzniku radikálu, který se pak mění na $-CH=O$ skupinu. Melanin je tvořen např. z aminokyselin L-dopachinon nebo L-leukodopachrom.



L-dopachinon



L-leukodopachrom

12. Bohrův magneton má velikost $9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$. Stačí dosadit za elementární náboj, Planckovu konstantu a hmotnost elektronu. Jednotka této konstanty plyne z (1) po vydělení obou stran magnetickou indukcí (g_e je bezrozměrné číslo).
13. Energie fotonu je $E = h\nu = hc/\lambda = 6,22 \cdot 10^{-24} \text{ J}$. Tuto energii má k dispozici alfa elektron, aby skočil na hladinu beta. Příslušná magnetická indukce použitého magnetu je $B = \frac{E}{g_e \mu_B} = 0,335 \text{ T} = 3350 \text{ gaussů}$. Příslušné záření je mikrovlnné.
14. Víc obsazená je hladina alfa, protože je energeticky výhodnější, což je vidět i z rovnice (1). Kdyby byly obě hladiny obsazeny stejně, sice by docházelo k absorpci záření, vzorek by však se stejnou intenzitou vyzařoval. Proto bychom čistou absorpci nepozorovali.
15. Při snížení teploty dochází ke snížení populace elektronů ve vyšším energetickém stavu, a tedy k vyšší absorpci záření. Vychází to ze vzorce pro Boltzmannovo rozdělení:

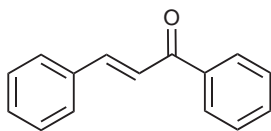
$$\frac{n_{\text{vyšší}}}{n_{\text{nižší}}} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (2)$$

Otázka 1 – 0,3 bodu, otázka 2 – 1,2 bodu, otázka 3 – 0,5 bodu, otázka 4 – 1,2 bodu, otázka 5 – 0,75 bodu, otázka 6 – 0,6 bodu, otázka 7 – 0,25 bodu, otázka 8 – 0,9 bodu, otázka 9 – 0,5 bodu, otázka 10 – 0,3 bodu, otázka 11 – 0,5 bodu, otázka 12 – 0,75 bodu, otázka 13 – 1,25 bodu, otázka 14 – 1 bod a otázka 15 – 1 bod. Celkem 11 bodů.

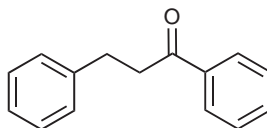
Úloha č. 5: Hořkosladká reakce**8 bodů**

Autor: Jana Zikmundová

1. Naringin se vyskytuje v grepech. Dokonce se používá jako marker grepového džusu. Neohesperidin se vyskytuje v pomerančích i grepech. Obě látky jsou nejvíce obsažené v kůře citrusů, konkrétně v albedu (bílá část kůry).
2. Naringenin je flavanon a naringin je jeho glykosid.
- 3.



chalkon



dihydrochalkon

4. Je to dihydrochalkon neohesperidinu (E 959).
5. Číslo hořkosti udává, kolikrát můžeme roztok zředit, aby byl ještě hořký. Nejprve je třeba přepočítat koncentrace roztoků do jednotek, ve kterých jsou uvedeny prahy rozpoznání:

$$c_w = cM \quad (1)$$

Pro naringin nám vyjde koncentrace 11,6 mg/ml a pro neohesperidin koncentrace 0,6 mg/ml. Porovnáním s prahy rozpoznání těchto látek zjistíme, že roztok naringinu není hořký, jeho číslo hořkosti je tedy 0. Roztok neohesperidinu hořký je. Aby měl koncentraci 0,5 mg/ml je potřeba přidat 0,2 ml vody, tj. číslo hořkosti je 0,2.

6. Z předchozí odpovědi už víme, že roztok naringinu je bez chuti a roztok neohesperidinu je hořký. Zbývá tedy porovnat prahy a koncentrace roztoků po reakci. Ta není kvantitativní, takže molární koncentraci naringinu a neohesperidinu vynásobíme 0,85 a získáme molární koncentrace produktů. Obdobně jako v odpovědi 5 zjistíme koncentrace v mg/ml. Pro dihydrochalkon naringinu získáme 9,9 mg/ml, což je více než práh 4,5 mg/ml a roztok je sladký. Koncentrace dihydrochalkonu neohesperidinu 0,5 mg/ml je pod prahem rozpoznání a roztok je tedy bez chuti.

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