



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 19 (2020/2021)

Série 4

Anketa

Milé řešitelky, milí řešitelé, jsme rádi, že se účastníte KSICHTu. Snažíme se, aby vám řešení úloh nepřineslo jen pochvalu vyučujícího chemie, protože jste řešili úlohy zrovna z jeho předmětu, ale aby vám seminář přinášel co nejvíce znalostí, možností k zamyšlení a snad i trochu zábavy. Potřebujeme proto znát váš názor. Byli bychom velmi rádi, kdybyste si našli chvíli na zodpovězení několika otázek¹. Předem vám děkujeme za pomoc a přejeme vám hodně úspěchů nejen při řešení úloh KSICHTu.

Závěrečné soustředění KSICHTu

Závěrečné KSICHTí soustředění bohužel kvůli epidemické situaci v červnu neproběhne. Doufáme, že se nám podaří soustředění uskutečnit na přelomu srpna a září. Až budeme vědět víc, informace vám pošleme.

Prominutí přijímací zkoušky na PřF UK

Milé maturantky, milí maturanti, pokud chcete mít prominutou přijímací zkoušku na PřF UK, do 10. května podejte žádost o upuštění od přijímací zkoušky. Pokud jste byli úspěšnými řešiteli v loňském roce, k žádosti přiložte kopii diplomu. Pokud máte z prvních tří sérií letošního ročníku KSICHTu víc než 50 % bodů, žádost podejte stejným způsobem, jako důvod uveďte úspěšné absolvování Korespondenčního semináře inspirovaného chemickou tematikou (KSICHT). Se studijním oddělením máme domluveno, že jim dodáme seznam letošních úspěšných řešitelů – maturantů (tj. řešitelů majících po třetí sérii alespoň 50 % bodů). Podrobnosti najdete na stránkách PřF UK².

¹ <https://forms.gle/dAX5ATrv8KTADoH8A>

² <https://www.natur.cuni.cz/fakulta/uchazeci/podminky-prijimaciho-rizeni-k-bakalarskemu-studiu-na-prirodovedecke-fakulte-pro-akademicky-rok-2021-2022>

Termín pro odeslání řešení 4. série:

10. 5. 2021

Elektronicky (PDF)	Papírově
http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

Jak řešit KSICHT?

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

V každé brožurce je pro Vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby Vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **Vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.³ Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté Vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou Vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

³ Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

Úvodníček

Chrabří rekové,

ještě jednou vám jménem vládce našeho periodického království děkuji, že jste se dobrovolně přihlásili na tuto nebezpečnou výpravu za svatým grálem chemického poznání. Stojí před vámi dlouhá cesta plná nástrah, útrap a beznaděje. Málokdo z vás bude stoprocentně úspěšný. Je naopak skoro jisté, že někteří z vás se vůbec nevrátí. Jsme však ochotni toto riziko podstoupit a nikdy na vás nezapomeneme. Budete v našich srdcích a výsledkových listinách vepsáni nesmazatelným tonerovým písmem.

Dost však planých řečí, neboť čas pádí jak splašený oř a vaši protivníci jsou den ode dne silnější. Během následující anabáze na vás čeká pět velkých úkolů, které musíte dle svých nejlepších schopností splnit. Vítězem se stane ten, který v nich uspěje nejlépe. První protivník, se kterým se budete muset utkat, je sama nicota. Budete se do ní muset ponořit a plnými doušky polykat její černou, horoucí duši, která však postrádá jakékoliv povzbuzení. Odhalíte tajemství, které se skrývá pod její neprůhlednou hladinou? Níže po jejím proudu na vás již čeká tajemný vynálezce, který každému položí několik záludných technických hádanek, které prověří každý mozkový závit. To pravé maso na vás však teprve čeká. Výsledkem práce šíleného řezníka se totiž budete muset doslova probrodit v úkolu třetím. Čtvrtý úkol za poznáním vás pak zavede do dalekých krajín vonících po hořkých mandlích, kde se potkává mikrokosmos s makrokosmem. Proslýchá se, že právě zde se kdysi dávno zrodil život. V závěrečném úkolu vás pak čeká nerovný souboj s obávanou sedmimocnou saní a jejími prudce jedovatými bratry. Samotný pohled na ně prý dokáže vzít dech.

Výzvy, které před vámi stojí, jsou nelehké a čas, během kterého je musíte i s návratem splnit, je velmi krátký. Proto vzhůru do boje! Sláva vítězům, čest poraženým!

Váš

Honza Havlík

Zadání úloh 4. série 19. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Bezkofeinová

Autorka: Tatiana Nemirovich

(9 bodů)

Speciální agent Dale Cooper: „You know, this is – excuse me – a damn fine cup of coffee.“

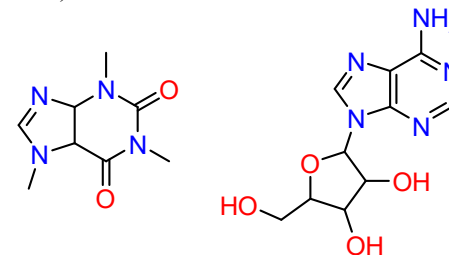
seriál Twin Peaks (1990)



Co mají společného energetický nápoj, čokoláda, kola, káva a čaj? Všechny obsahují kofein – nejrozšířenější psychoaktivní látku na celém světě. Molekula kofeinu patří do skupiny tzv. xanthinových alkaloidů, stejně jako další dvě molekuly. Jedna z nich je obsažená v nejrozšířenější sladkosti na světě a druhá se dříve používala při léčení respiračních onemocnění.

1. Napište, o jaké molekuly jde, a nakreslete jejich strukturní vzorce.

Jelikož jsme chemici, zajímalo by nás, co přesně se děje v našem mozku vlivem kofeinu, a jak se vůbec může stát, že nás káva dokáže udržet vzhůru a tlumit únavu. K pochopení toho se musíme nejdříve podívat na funkce neurotransmiteru, který se nazývá adenosin (Obr. 1).



Kofein

Adenosin

Obrázek 1. Strukturní vzorce kofeinu (vlevo) a adenosinu (vpravo)

2. Adenosin je v těle velmi běžný, a v bdělém stavu je navíc neustále produkován mozkovými buňkami. Napište 5 běžně se v těle vyskytujících molekul obsahujících adenosin.

Během bdění se v mozku hromadí vznikající adenosin, který se váže na adenosinové receptory. Tato vazba vyvolá kaskádu biochemických reakcí, a čím více adenosinu v mozku je, tím se cítíme ospalejší. Během spánku převládá metabolizace adenosinu a adenosinové receptory jsou „osvobozeny“. Proto se po probuzení cítíme opět svěží.

Co se však stane, když vypijeme šálek kávy? Kofein má velmi podobnou strukturu jako adeninová část molekuly adenosinu (Obr. 1), a proto se váže na stejné receptory, které však neaktivuje, a brání tak vazbě adenosinu – nenastává tedy pocit únavy.

Účinky kofeinu samozřejmě nemohou trvat nekonečně dlouho. Bylo zjištěno, že polčas vyloučení kofeinu z organismu v průměru dosahuje 6 hodin (konkrétní hodnoty se liší dle věku a zdravotního stavu jedince). Jde o dobu, za kterou se podle kinetiky 1. řádu vyloučí nebo přemění právě polovina původního množství.

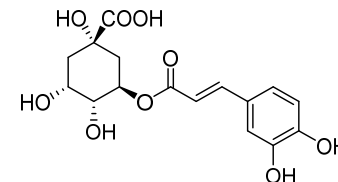
3. Zoufalý student chtěl během zkouškového období zvýšit svou produktivitu a dal si tři komerčně dostupné kofeinové tablety. Jedna tableta obsahuje 200 mg kofeinu. Jak dlouho bude muset vyčkat, než bude moci jít spát? Uvažujte, že není zvyklý pravidelně pít kávu a množství kofeinu v jeho těle musí klesnout alespoň na 50 mg.

Jak jsme si všimli v předchozím příkladu, kofein občas může mít poměrně nežádoucí účinky. Přesně z tohoto důvodu lidstvo vynalezlo několik technologických postupů, jak se dá kofein z kávových nápojů odstranit. Jednu z moderních a často využívaných metod představuje použití superkritického oxidu uhličitého. Superkritické tekutiny jsou látky, které mají zároveň vlastnosti plynů a kapalin. Mezi něž patří například schopnost difundovat skrz pevné látky jako plyny nebo schopnost rozpouštět látky jako kapalina.

Pokud je superkritický oxid uhličitý smíchan s vodou, dokáže velmi účinně rozpustit kofein. Velkou výhodou použití oxidu uhličitého pro odstranění kofeinu je skutečnost, že kofein rozpouští mnohem selektivněji než jiné sloučeniny obsažené v kávových zrnech, a nemění tak výrazně chuť kávy. Rozpustnost kofeinu v superkritickém oxidu uhličitém vykazuje značnou závislost na teplotě a tlaku a dosahuje maximálního molárního zlomku $149,55 \cdot 10^{-6}$ při 25 MPa a 323 K.

4. Spočítejte, jakou hmotnost suchého ledu musíte použít, abyste připravili tři porce dekofeinizované kávy. Běžné množství kofeinu v jedné porci je 150 mg.
5. Jaký objem by musel mít extraktor pro pojmutí daného množství CO_2 ve stavu ideálního plynu? Uvažujte, že superkritická extrakce probíhá za teploty a tlaku uvedených v předchozím odstavci.

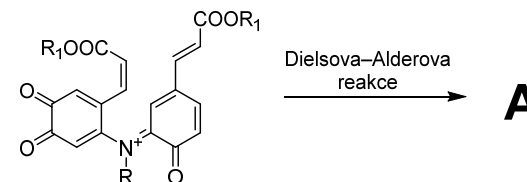
Přestože účinky kofeinu na lidský mozek jsou dobře známé, jeho vliv na chuť kávových nápojů je velmi malý. Výzkumy ukázaly, že káva obsahuje kolem tisíce chemických sloučenin, které mohou být zodpovědné za její chuť a vůni. Nejprozkoumanější skupinou těchto látek jsou chlorogenové kyseliny, do které spadá několik izomerů, lišících se polohou vazby esterové funkční skupiny na cyklohexanovém kruhu. Nejzastoupenější je kyselina 3-chlorogenová, jejíž strukturní vzorec je uveden na obrázku 2.



Obrázek 2. Struktura 3-chlorogenové kyseliny

Chlorogenové kyseliny představují až 8 hmotnostních procent nepražených kávových zrn. Navzdory svému názvu chlorogenové kyseliny neobsahují žádné atomy chloru. Jejich název odkazuje na produkty zelené barvy vznikající některými chemickými reakcemi chlorogenových kyselin.

Například reakcí dvou molekul chlorogenové kyseliny s primárním aminem obecné struktury R-NH_2 vznikne postupně sloučenina uvedená na obrázku 3 níže. Daná látka následně podléhá tzv. Dielsově–Alderově reakci za vzniku produktu **A** (Obrázek 3), který po následné kaskádě několika redoxních reakcí vede ke vzniku zeleného pigmentu.



Obrázek 3. Dielsova-Alderova reakce

6. Nakreslete strukturu produktu **A**.

Během pražení surových kávových zrn dochází k mnoha chemickým reakcím mezi látkami obsaženými v těchto zrnech. Zejména produkty vznikající takto z chlorogenové kyseliny se významně podílí na výsledné chuti a vůni kávy. Mezi takové důležité reakce patří i částečná hydrolyza chlorogenové kyseliny za vzniku dvou sloučenin, způsobená přítomností vody v nepražených kávových zrnech.

7. Uveďte strukturu produktů hydrolyzy a jejich triviální názvy.

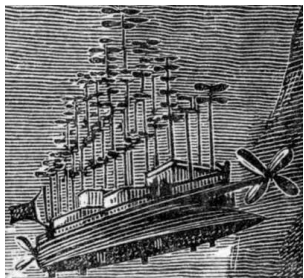
Nápověda: zamyslete se, která část molekuly chlorogenové kyseliny může být náchylná k hydrolyze.

Další důležitý derivát chlorogenové kyseliny, u kterého se předpokládá, že má značný vliv na chuť nápoje, vzniká během pražení intramolekulární esterifikací chlorogenové kyseliny za vzniku pětičlenného laktonu (cyklického esteru).

8. a) Označte, které části molekuly mohou podléhat esterifikační reakci.
b) Nakreslete strukturu produktu popsané reakce, během které vzniká pětičlenný kruh.

Úloha č. 2: Verneovská**(10 bodů)**

Autorka: Lucie Kubíčková



Bez tápání a pokusů svých předchůdců nebyl by mohl inženýr Robur sestavit stroj tak dokonalý. A jestliže hluboce pohrdal těmi, kteří si umínili jít dál směrem balónů, nesmírně si vážil všech přívrženců letounů těžších než vzduch, ať to byli Angličané, Italové, Američané, Rakušané nebo Francouzi — a především Francouzi, jejichž myšlenky zdokonalil a uskutečnil zkonstruováním Albatrosu, letounu, který se teď řítí vzdušným prostorem.

(Robur dobyvatel, Jules Verne 1886)

Jules Verne je považován za jednoho ze zakladatelů sci-fi literatury. Ve svých příbězích popsal a předpověděl řadu objevů a vynálezů, jako jsou například balóny, ponorka, skafandr, elektromotor a mnohé další.

1. Znáte nějaké dílo Julese Verna? Četli jste knihu, viděli zfilmovanou verzi, nebo nějaký příběh prostě znáte? Jaký na něj máte názor, líbil se vám?

Dvacet tisíc mil pod mořem (1869) je pravděpodobně jedna z nejznámějších Vernových knih. Popisuje putování posádky zničené lodi na palubě Nautilu, ponorky kapitána Nema. Ponorka to byla výjimečná a byla například vybavena i zařízením na výrobu kyslíku elektrolýzou vody.

2. S jakým problémem se musí potýkat zařízení, které kontinuálně elektrolyzuje mořskou vodu za účelem výroby kyslíku, když mořská voda obsahuje rozpuštěné soli a převážně NaCl? Jak by se tento problém dal řešit?

Hvězda jihu (1884) je na druhou stranu jedním z méně známých autorových děl a vypráví o osudu jednoho z největších diamantů, Hvězdy jihu. Takový diamant samozřejmě chtěli vlastnit všichni, ale nakonec ho nedostal nikdo. Diamant se totiž na konci změnil v hromádku prachu.

3. Co si myslíte, že se hypoteticky mohlo s diamantem po chemické stránce stát, když se celý proměnil v prach? V reálném světě je tento jev extrémně nepravděpodobný, proč?

V románu Ze Země na Měsíc (1865) autor popisuje přípravy a start prvního kosmického letu. Jedním z řešených problémů je otázka udržení dýchatelné atmosféry.

4. V knize výše zmíněný problém vyřešili pomocí dvou sloučenin, které obsahují kyslík, draslík a chlor. Pomocí obou se dá generovat kyslík a jedna dokáže zachytávat oxid uhličitý. Které sloučeniny to byly? Uveďte rovnice příslušných reakcí.

V Honbě za meteor (1908) lidé dychtí získat asteroid, který má dopadnout na Zem. Jejich chťeí pramení z toho, že asteroid je celý ze zlata a váží 867 tisíc tun.

5. Kolik kyanidu (přepočteno na hmotnost KCN) by bylo potřeba, aby se takové množství zlata získalo ze zlatonosné horniny kyanidovým loužením a následnou cementací? Uveďte rovnice příslušných reakcí.

V knize Na kometě (1877) do Země narazí kometa a odletí pryč s kouskem zemského povrchu, na kterém se shodou okolností nachází město. Obyvatelé města pomocí různých pokusů zjišťují, co se vlastně děje. Například změří, že obvod komety je 2 320 kilometrů, hmotnost je 209 246 tun a že voda vře už při 66 °C.

6. Jaký atmosférický tlak na kometě mají? K výpočtu můžete použít Clausiova-Clapeyronovu rovnici, kde molární výparná entalpie pro vodu je rovna 43 995,2 J mol⁻¹. Jaké problémy by obyvatelé mohli s nízkým atmosférickým tlakem mít? Uvažujte, že teplota je 25 °C, obyvatelé města změnu teploty nezaznamenali. Uvažujte ideální chování plynů.

Clausiova-Clapeyronova rovnice v integrálním tvaru je:

$$\ln \frac{p_2^o}{p_1^o} = \frac{(T_2 - T_1)\Delta H_m}{RT_1 T_2}$$

kde p_1^o je tlak nasycených par kapaliny za teploty T_1 , p_2^o je tlak nasycených par za teploty T_2 , ΔH_m je molární výparná entalpie a R je univerzální plynová konstanta.

Román Ocelové město (1879) vypráví o nepřátelském městě, které vyvinulo tajnou zbraň na zničení sousedního města. Touto zbraní je dělo, které střílí náboje plné kapalného CO₂. Po dopadu se náboj roztrhne, uvolní CO₂ a zmrazí své okolí.

7. Uvažujte, že nejdříve dojde k vypaření CO₂ a zvýšení tlaku uvnitř náboje až na 20 MPa. Náboj se pod tlakem roztrhne a uvolněný plyn pak hrozně rychle expanduje proti atmosférickému tlaku. Plyny obecně můžou expandovat izobaricky, izochoricky, izotermicky nebo adiabaticky. Zároveň může být každý z těchto dějů vratný nebo nevratný. Jak bude plyn expandovat v tomto případě a proč? V náboji je 5 tun CO₂, který má po uvolnění z náboje teplotu 298,15 K. Na jakou teplotu se plyn expanzí ochladí? Uvažujte ideální chování plynu. Tento předpoklad však není úplně vhodný, proč?

Nápověda: Podobné termodynamické úlohy se řešily už ve druhé sérii v úloze Termodynamická I.

Vynález zkázy (1896) vypráví příběh profesora, který vyrobí ničivou výbušninu. Profesora unesou piráti na opuštěný ostrov a chtějí jeho vynález zneužít. Nakonec se ale profesor vzepře a celý ostrov vyhodí do povětří.

8. Chemická podstata vynálezu, ani to jak funguje, se v knize nediskutuje. Jaký existující vynález byste vy označili jako „Vynález zkázy“ a proč?

Úloha č. 3: Řeznická**(10 bodů)**

Autorka: Lada Švecová



Řeznictví je velmi staré a důležité řemeslo. Cech řezníků byl dokonce první, který byl ve středověké Praze založen, bylo to již v roce 1312. Ve své době byli řezníci považováni za „nejvznešenější“ řemeslníky. V této úloze se podíváme na některá úskalí jejich náročné práce.

Maso je kosterní svalovina zvířat. Za života zvířete tedy slouží k jeho pohybu. Ten se děje hlavně pomocí bílkovin aktinu a myosinu.

1. Nakreslete, v jaké vzájemné poloze jsou aktin a myosin ve stahu a v jaké v klidu. Jak nazýváme „útvár“, který vzniká při stahu svalu?

Maso je podstatnou součástí lidské stravy jako významný zdroj bílkovin – mimo zmíněný aktin a myosin i dalších. Bílkoviny v mase rozlišujeme na stromatické, sarkoplasmatické a myofibrilární.

2. Rozdělte následující bílkoviny na stromatické, sarkoplasmatické a myofibrilární: aktin, myoglobin, myosin, kolagen.
3. Jakou speciální roli (kromě toho, že jako protein je zdrojem aminokyselin) hraje myoglobin ve výživě – na rozdíl například od kolagenu?

Další základní živinou jsou lipidy. Za tzv. mramorování masa je zodpovědný intramuskulární tuk, díky němuž je maso „křehké“. Dále maso obsahuje tuk depotní – ten dělíme dle druhu zvířete: u polygastrických živočichů mluvíme o lojích, u monogastrických o sádle.

Tuky se skládají z glycerolu a vyšších mastných kyselin. Na jednu molekulu glycerolu jsou esterovou vazbou navázané většinou tři molekuly mastných kyselin.

4. Nakreslete molekulu tuku tvořenou glycerolem, kyselinou palmitovou, kyselinou α -linolenovou a kyselinou olejovou. Vyznačte esterové vazby.

Po porážce v mase nastávají posmrtné změny, kterým je třeba přizpůsobit podmínky, aby maso nebylo znehodnoceno. Celkem rozlišujeme čtyři stádia – *prae rigor*, *rigor mortis*, zrání masa a hluboká autolýza. Jedním z parametrů dělení je forma, ve které se nachází přítomné bílkoviny – aktin a myosin – podílející se na stahování svalů za života zvířete.

5. Popište, v jaké formě se v mase nachází aktin a myosin v jednotlivých posmrtných stádiích.

Nápověda: Vliv má množství přítomného ATP a příslušné proteasy.

V různých fázích se podstatně mění i další vlastnosti masa, ať už jde o vaznost vody, přítomnost kyslíku nebo třeba pH.

6. a) Porovnejte, jak se během prvních tří fází mění pH masa. Která látka tyto změny způsobuje?
b) Spočítejte pH masa, pokud obsah příslušné kyseliny aproximujeme koncentrací $2,853 \cdot 10^{-7}$ mol/l. pK_A kyseliny je 3,86. Uvažujte, že jiné látky se na aktivní kyselosti nepodílí. Pro výpočet pH použijte běžný lineární vztah.
c) Pokud bychom ale chtěli získat správnou hodnotu pH, museli bychom počítat počtověji a vyřešit kubickou rovnici. Proč? Co je nutné ještě do výpočtu zahrnout?

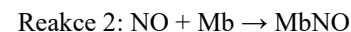
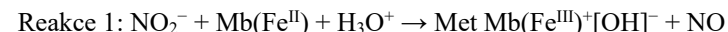
Pokud vezmeme v úvahu všechny procesy, které v mase probíhají, můžeme odvodit, ve kterých fázích má maso nejlepší vlastnosti pro využití v kuchyni či masném průmyslu.

7. Které stádium je vhodné, a které naopak naprosto nevhodné pro kulinářské zpracování a proč?

První vlastností masa a masných výrobků, která nás často v obchodě navnadí či odradí od jeho koupě, jeho barva. Za tu je odpovědný již zmíněný myoglobin.

Do masných výrobků se často přidává nechvalně známý dusitan sodný. Jeho primární funkcí je ochrana před patogeny (jako jeden z mála účinně chrání před bakterií *Clostridium botulinum*), ale vedlejším účinkem je právě vliv na barvu.

Po přidání dusitanu probíhají následující reakce:



Vysvětlivka: Mb... myoglobin, Met Mb... metmyoglobin

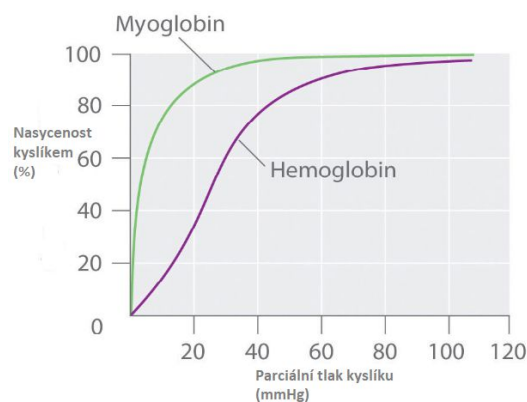
8. a) Pojmenujte konečný produkt (Mb(NO)_2) – stabilní růžové barvivo.
b) Oko chemika zapláče nad zápisem poslední reakce. Co skutečně reprezentuje „Mb“ v Mb(NO)_2 ? Co se stalo s myoglobinem v poslední reakci?

- c) Proč jsou dusitany tak „nepopulárním“ aditivem? Na co se v těle mohou přeměňovat a co vzniklé látky způsobují? Najděte podobnost s působením na myoglobin.

Myoglobin přenáší kyslík, stejně jako jeho známější příbuzný hemoglobin, liší se však afinitou ke kyslíku.

9. a) Vysvětlete, co způsobuje odlišnost tvaru saturačních křivek myoglobinu a hemoglobinu na obrázku 1 (vycházejte z jejich struktury).
b) Který z nich má vyšší afinitu ke kyslíku?
c) Proč je pro organismus důležité, aby to bylo právě takto, a ne obráceně?

Poznámka: Afinita ke kyslíku udává, jak ochotně se látka ke kyslíku váže.



Obrázek 1. Saturační křivky myoglobinu a hemoglobinu

Úloha č. 4: Mikrokosmická

(13 bodů)

Autoři: Vojtěch Laitl a Alan Liška

Nikdy nemáme definitivní pravdu. Můžeme si být jisti jedině v tom, že se mýlíme.

Jiří Grygar: Příběh vesmíru

Letošní seriál se věnoval nástrojům, jakými chemici popisují mikrosvět. Při jejich použití je však třeba mít na paměti, že až na výjimky nikdy nejsou zcela přesné a je třeba je doplňovat a interpretovat pomocí chemické intuice. To na Vás bude čekat i v této úloze.



Kvantová mechanika je revoluční teorií, která zásadně změnila moderní vědu. V době jejího vzniku vědci samozřejmě s přesností jejího použití v chemii nepolemizovali, ani začátky kvantové mechaniky se však neobešly bez paradoxů.

1. Popište myšlenkový experiment naznačený na úvodním obrázku. Na jaký paradox kvantové mechaniky poukazuje?

O něco modernější odvětví chemie, kde je třeba k teoretickým modelům přistupovat obezřetně, je studium vzniku života ve vesmíru, tedy prebiotická chemie. Jedním ze stěžejních úkolů této disciplíny je popis chemie malých molekul, z nichž mohly ve vesmíru vznikat nukleové báze nebo proteiny. Nedávný výzkum ukazuje, že žhavým kandidátem na takovýto prekursor je jistá molekula **A**, amid nejmenší organické kyseliny.

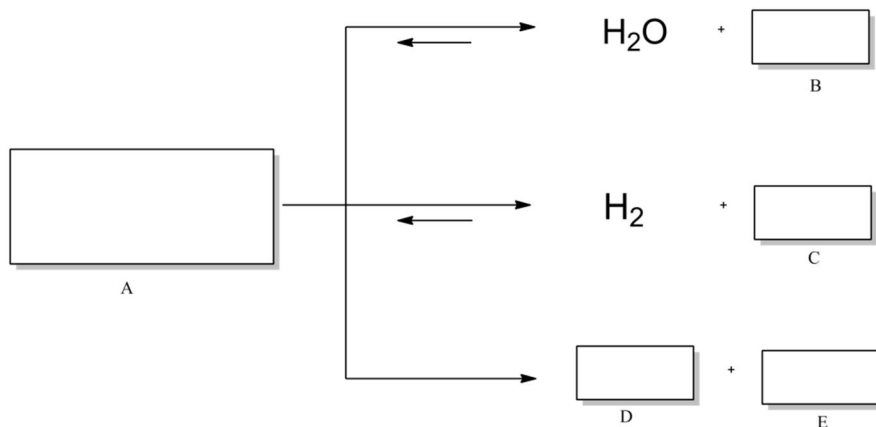
2. O jakou molekulu jde? Napište její název a nakreslete dvě její rezonanční struktury.

Pokud tuto látku **A** necháme reagovat s kyanovodíkem v prostředí elektrického výboje nebo pod UV zářením, můžeme odstartovat řetězec reakcí vedoucí na všechny základní báze nukleových kyselin. Pro řadu z nich je klíčové, že molekula **A** obsahuje peptidovou vazbu a je planární. Druhá z těchto vlastností ale nemusí být zřejmá na první pohled, protože vazebné okolí atomu dusíku v molekule **A** je odvozeno od trojrozměrného uspořádání.

3. Pokuste se, například s využitím odpovědi na otázku 2, zdůvodnit, proč je molekula **A** planární.

Látka **A** se ve vesmíru naneštěstí velmi ochotně rozkládá, popsány byly dokonce tři možné mechanismy, které ukazuje obrázek 1.

Látka **B** je velmi toxická a těkavá kapalina o charakteristickém hořkomandlovém zápachu, molekula **C** je nejstabilnější známá kyanatokselyna (pK_a 3,7) objevená v roce 1830 Liebigem a Wöhlerem. Látka **D** je plynný dvouatomový oxid ($M = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$) a látka **E** je sloučenina vodíku a p-prvku typická svým štiplavým zápachem.



Obrázek 1. Schéma rozkladu látky A

4. Doplňte do schématu na obrázku 2 správné reaktanty a produkty.

My bychom náš malý amid raději v kosmickém prostředí naopak připravili z jednodušších látek. Všimneme si proto, že dvě rozkladné cesty jsou označeny jako vratné. Syntéza našeho prebiotického prekursoru **A** z látky **B** a vody adičním mechanismem však probíhá za velmi specifických podmínek, které bychom například ve vodném roztoku neočekávali.

5. Popište, jak látka **B** reaguje s vodou za běžných podmínek (pokojové teploty a atmosférického tlaku). Doložte svou odpověď chemickou rovnicí.

Spíše nás tedy bude zajímat nově popsaná syntetická dráha vycházející z molekuly vodíku a látky **C**. Ta může vznikat radikálovými reakcemi na prachových částicích nebo reakcí kyanosloučenin s excitovanými atomy kyslíku v planetárních atmosférách. Tamtéž se pak účastní dalších reakcí, například právě s vodíkem.

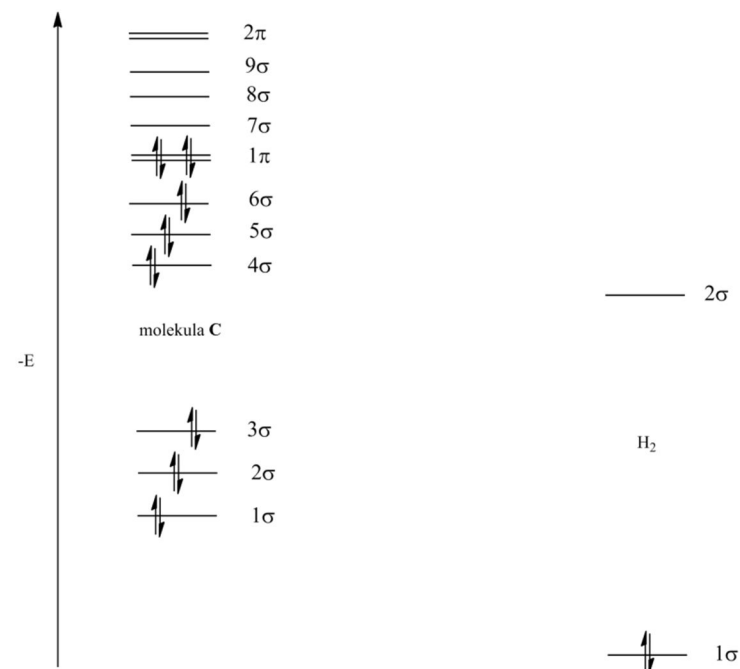
Mechanismus reakce látky **C** s vodíkem je relativně složitý, protože obě molekuly nereagují přímo. A zde by nás právě kvantová chemie mohla zradit. Teoretické modely totiž předpovídají, že jednokroková reakce $C + H_2 \rightarrow A$ by při svém průběhu uvolnila do okolí velké množství energie. Její uskutečnění by tedy mělo být velmi výhodné, a přesto k ní nedochází. Jak je to možné?

Odpověď může přinést teorie molekulových orbitalů, kterou lze využít nejen pro studium reaktivity látky **C**, ale i jejího vzniku. Bylo totiž zjištěno, že při formování látky **C** v planetárních atmosférách hrají klíčovou roli mimo jiné elektronově excitované stavy molekuly **D**. Abychom popsali, proč a jak vznikají, je třeba se podívat na její elektronovou strukturu.

6. Zakreslete diagram molekulových orbitalů molekuly **D**.

7. Přijetím energie dochází v tomto případě spíše k excitaci elektronů než vazebných pohybů; vazba v molekule **D** je totiž velmi pevná. Jaký je její řád?

Při reakci $C + H_2 \rightarrow A$ by pak spolu musely interagovat buď orbitály HOMO H_2 o energii $-25,54 \text{ eV}$ a LUMO **C** ($-0,69 \text{ eV}$), nebo HOMO **C** ($-0,70 \text{ eV}$) a LUMO H_2 ($-1,66 \text{ eV}$) naznačené na schématu níže. Orbitály σ jsou symetrické proti zrcadlení rovinou molekuly, orbitály π naopak antisymetrické.

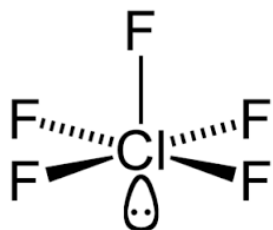


Obrázek 2. Diagram molekulových orbitalů látky C a molekulového vodíku

8. U každé molekuly správně vyberte a označte orbitály HOMO a LUMO. Proč s přihlédnutím k jejich energii a symetrii nebude k naznačeným interakcím docházet, i když je vznik navrženého produktu **A** energeticky výhodný?

Úloha č. 5: Sedmimocná**(16 bodů)**

Autoři: Michal Straka a Vojtěch Laitl



„A věnovat chemickou vazbu může prvek jen jednou? Není snad sedmička...?“

„Sedmička? U oktetových struktur, Tome! Je dost hrozné uvažovat o obdarování jednoho partnera, ale hned sedmi? Rozervat koordinační sféru na sedm kusů? To je jen hypotetické, Tome, že? Akademické?“

„Samozřejmě. Je to naše tajemství.“

Harry Potter a Princ dvojí krve, upraveno

Rozhovor, který inspiroval náš úvodní text, jste jistě poznali. Správně Vám napověděl, že předmětem naší úlohy bude magické číslo 7. Bude nás provázet společně s prvky, které jsou zajímavé právě díky svým sedmi valenčním elektronům, tedy s halogeny. Třeba budeme mít štěstí a podaří se nám odhalit některé oblasti jejich chemie, které pro Vás byly zatím tajemstvími.

Halogeny mají, jak si ukážeme, v mnoha ohledech pozoruhodnou až exotickou chemii. Zajímavý je ale i jejich výskyt v přírodě, na který se podíváme úvodem.

1. Uveďte na příkladech, kde v živé nebo neživé přírodě nalezneme jednotlivé halogeny.
2. Jaká jsou nejčastější oxidační čísla halogenů ve sloučeninách, které jste našli? Je možné v přírodě narazit na jiné oxidační stavy prvků 17. skupiny?

Chemie halogenů je zajímavá zejména díky rozmanitosti jejich oxidačních čísel. Z důvodů podobných tomu, na jaký narážíme v otázce 2, jsou z nich obvykle stabilní liché oxidační stavy. Některé typické sloučeniny tak lze z elementárních halogenů jednoduše připravit ve vodném prostředí.

Brom a jod reagují s roztoky alkalického hydroxidu za vzniku směsi látek, kde jsou jejich oxidační čísla rovna $-I$ a $+V$ (reakce 1). Podobně může reagovat i chlor, za pokojové teploty však pozorujeme především reakci do oxidačních stavů $-I$ a $+I$ (reakce 2). Fluor reaguje atypicky – v silně zásaditém prostředí vzniká jeho dvouprvková sloučenina s kyslíkem, velmi silně toxický žlutý plyn (reakce 3).

3. Napište vyčíslené chemické rovnice reakcí 1 – 3. Kde se běžně využívá směs produktů reakce 2?

Produkt poslední uvedené reakce je planární molekula, tvarem analogická molekule vody. Kyslík v ní však má netypicky vysoké oxidační číslo, díky čemuž je tento plyn vysoce reaktivní a rozkládá se i působením vody nebo vodní páry.

4. Určete oxidační číslo kyslíku v popisované molekule a pojmenujte ji. Jaké produkty očekáváte při její hydrolyze?

Produkty reakcí 1 a 2 jsou směsí solí. Pokud bychom tyto soli chtěli připravit čisté, můžeme využít oxidy halogenů, které mají obvykle vlastnosti anhydridů kyslíkatých kyselin.

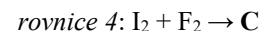
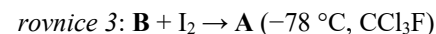
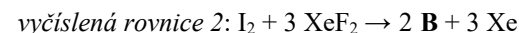
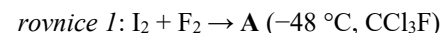
Výjimkou z tohoto pravidla je oxid vznikající spolu s Cl_2 reakcí chlorečnanů s kyselinou chlorovodíkovou. Jednou ze zvláštností tohoto banánově žlutého plynu je, že ve vyšší koncentraci se může explozivně rozkládat na prvky. Aby toho nebylo málo, v pseudomedicínských kruzích se roztoky tohoto oxidu také používají k léčbě autismu, AIDS nebo COVID-19. Za zmínku stojí i skutečnost, že jde o významné průmyslové bělidlo.

5. Napište název tohoto oxidu chloru a vyčíslenou rovnici reakce jeho vzniku.
6. Popište chemickou rovnici jeho explozivní rozklad a porovnejte ji s rovnicemi reakcí probíhajícími při explozi vodíku a acetylenu. Napadá Vás, proč může být výbuch tohoto oxidu chloru nebezpečnější než u zbylých dvou plynů?

Nápověda: Zvažte na základě rovnic explozivních reakcí, co v případech vodíku a acetylenu limituje riziko a závažnost výbuchu.

7. Jaké účinky očekáváte po požití „léčebného“ roztoku tohoto oxidu? Uvažujte chemicky běžně používané – tedy nikoliv „homeopatické“ – koncentrace.

Chemie halogenů však vodným prostředím zdaleka nekončí! Celou řadu využití v základním výzkumu, ale i pokročilejších syntézách mají i různé sloučeniny těchto prvků, které jsou typické pro prostředí nevodné. Zajímavé z pohledu anorganického chemika jsou pak takzvané interhalové sloučeniny, na které se zaměříme ve zbytku úlohy. Začneme tradičně, a to pár vyčíslenými i nevyčíslenými rovnicemi jejich přípravy:



Lineární molekuly látky **A** vznikají slučováním obou halogenů v $CClF_3$ za nízké teploty (rovnice 1). Lze ji také připravit synproporcionací elementárního jodu a látky **B** (rovnice 3), produktu reakce jodu s XeF_2 (vyčíslená rovnice 2). Prvkové slučování I_2 a F_2 za vyšších teplot (rovnice 4) vede k látce **C**, kde má jod poměrně

stabilní oxidační číslo (stejně, do jakého elementární jod oxiduje HNO_3). Další oxidace látky **C** (rovnice 5) poskytuje sloučeninu sedmivazného jodu **D**.

8. Identifikujte látky **A–D**, doplňte a vyčíslete rovnice jejich přípravy. Jaké podmínky očekáváte při provedení paté uvedené přípravy?

Tyto sloučeniny jsou zajímavé mimo jiné tím, že jde o přímo modelové příklady, u nichž lze odvodit tvar molekul na základě elektronové konfigurace středového atomu. Vhodným modelem je pro tyto účely teorie VSEPR.

9. Nakreslete elektronové vzorce látek **B–D** a zakreslete nebo vhodně popište prostorový tvar molekuly. Stručný návod k teorii VSEPR naleznete v příloze⁴.

Interhalové sloučeniny se mohou jevit jako exotické látky, na které narazíte jen v oblasti teoretického bádání – opak je ale pravdou. Podívejme se praktická využití některých z nich:

10. Látka **A** se v tavenině používá jako elektricky vodivé medium. Příčinou elektrické vodivosti je autoionizace dané látky, která probíhá analogicky s autoprotolýzou bezvodého fluorovodíku. Zapište obě tyto reakce rovnicemi.
11. Fluorid chloritý se používá k separaci zbylého uranu z použitého jaderného paliva. Napište jeho reakci s kovovým uranem a vysvětlete, proč je vznikající látku snadné oddělit od ostatních složek vyhořelého paliva.

Práce s interhalovými ionty však není výsadou exotických prostředí. Některé z nich lze připravit i v přátelských vodných podmínkách!

Reakcí elementárního jodu a jodidových iontů (*reakce 1*) například vzniká anion známý z analytické chemie, který se skládá z atomů jodu v různých oxidačních stavech. Právě on je zodpovědný za tvorbu tmavě modrého komplexu se škrobem. Mnohem zajímavější sloučeninu ale získáme reakcí jodičnanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou produkující draselnou sůl komplexního aniontu, vodu a plynný chlor (*reakce 2*). Vzniklou citronově žlutou krystalickou sůl lze izolovat a vysušit, ale už po krátké době na vzduchu ztrácí barvu a po jejích krystalech zbude pouze bílý prášek (*reakce 3*).

12. Nakreslete strukturní vzorec soli vznikající v reakci 2 a pojmenujte ji. Napište rovnice reakcí 1 – 3. Při reakci 2 vzniká z 1 molu jodičnanu 1 mol Cl_2 .

Řešení úloh 3. série 19. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Dietní

(7 bodů)

Autorka: Aneta Pospíšilová

1. Časy naměřené jednotlivými řešiteli se výrazně lišily. V tabulce 1 jsou uvedeny mediány. Většina řešitelů (77 %) pozorovala stejný trend – rychlost vaření se zvyšuje s rostoucím pH u všech druhů zeleniny. Další 13 % toto pozorovalo u dvou druhů zeleniny (výjimkou byla typicky brambora). Co se týče barvy, shoda panuje jen na tom, že fazolky a růžičková kapusta v kyselém prostředí přestávají být zelené. V chuťovém hodnocení nebyla shoda vůbec na ničem. Jelikož šlo o senzorická hodnocení, byl přiznán plný počet bodů za jakékoliv dobře zdokumentované pozorování.

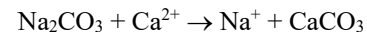
Tabulka 1. Výsledky pokusu

Podmínky	pH	Fazolky	Mrkev	Brambora
Alkalické	9	8 min	16 min	15 min
Neutrální	7	11 min	20 min	18 min
Kyselé	5	18 min	28 min	25 min

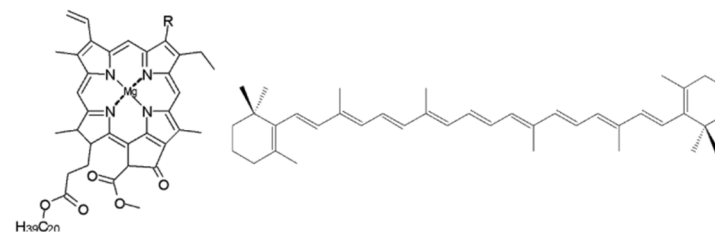
2. Jedlá soda (hydrogenuhličitan sodný) se zahřátím mění na uhličitán sodný, vodu a oxid uhličitý zodpovědný za šumění.



Sraženina je uhličitán vápenatý a hořečnatý. Ty vznikají tepelným rozkladem hydrogenuhličitanu vápenatého a hořečnatého ve vodě, a v případě hrnce s alkalickou vodou také reakcí vápenatých a hořečnatých solí (včetně např. chloridů a síranů) s uhličitánem sodným.



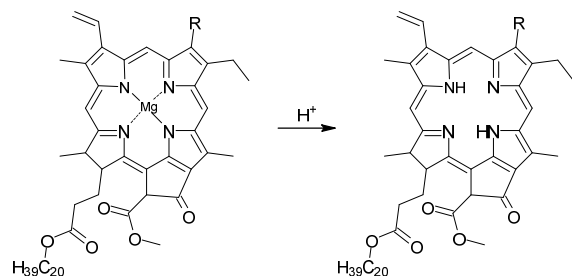
3. Fazolky: bílkoviny 2 %, sacharidy 6 %, tuky 0,2 %, vláknina 3 %
 Mrkev: bílkoviny 1 %, sacharidy 7 %, tuky 0,22 %, vláknina 4 %
 Brambory: bílkoviny 2 %, sacharidy 19 %, tuky 0,2 %, vláknina 2 %
 Zdroj: kaloricketabulky.cz
4. U fazolek především chlorofyly, u mrkve β -karoten (obrázek 1).



Obrázek 1. Struktura chlorofylu a β -karotenu

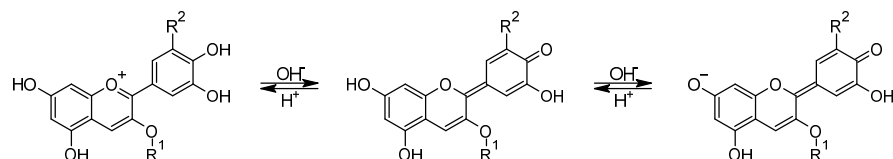
⁴ <https://ksicht.natur.cuni.cz/media/rocniky/prilohy/sedmimocna.pdf>

5. Při vaření zeleniny je měknutí dané narušením buněčných stěn, které jsou tvořeny převážně vlákninou. Určité složky vlákniny (pektin, některé hemicelulózy) jsou na pH citlivé, protože obsahují volné karboxylové skupiny. Ty v kyselém prostředí zůstávají převážně ve formě karboxylových kyselin (relativně hydrofobních), ale s vyšším pH se rovnováha posouvá směrem k hydrofilním karboxylátům, což zvyšuje propustnost stěn a narušuje strukturu. Proto se rychlost měknutí znatelně zvyšuje s rostoucím pH. V případě škrobovité zeleniny, jako je brambora, má vliv na senzorické hodnocení (uvařená/neuvařená) i gelovatění škrobu. To je na pH nezávislé, a tak řada řešitelů pozorovala podobné časy vaření brambor ve všech hrncích. Jiné reakce polysacharidů (Maillardova reakce, karamelizace, hydrolyza) jsou za podmínek pokusu velmi pomalé a nemají zásadní vliv na konzistenci. Ani změny jiných živin (bílkovin, tuků, vitamínů...) nemají v případě zeleniny výrazný vliv.
6. Fazolky (nebo růžičková kapusta) při vaření v kyselém prostředí výrazně zbledly. Působením kyseliny je z chlorofylu vytěsněn hořčík a je nahrazen dvěma vodíkovými kationty (Obrázek 2).



Obrázek 2. Odbarvování chlorofylu v kyselém prostředí

7. Antokyany, acidobazicky reagují podle rovnice:



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

Úloha č. 2: Nekonečná prázdnota

(9 bodů)

Autoři: Tatiana Nemirovich a Adam Jaroš

1. Izotop vodíku ^1H , protože se skládá pouze z jednoho protonu a jednoho elektronu, a je tak nejjednodušším atomem ve vesmíru.
2. Ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \cdot 1}{8,314 \cdot 273} = 44,079 \text{ mol}$$

$$N = n \cdot N_A = 44,079 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 2,65 \cdot 10^{25} \text{ molekul v } 1 \text{ m}^3.$$

V mlhovinách je 1000 částic na cm^3 , takže 10^9 částic v 1 m^3 (rozdíl 16 řádů oproti počtu částic na Zemi). V prázdných místech vesmíru je 10 částic v 1 m^3 (rozdíl 24 řádů oproti počtu částic na Zemi).

3. Tautomerie je formou strukturní izomerie organických sloučenin, ve které se izomery od sebe liší druhem a polohou dvojně vazby a umístěním vodíkového kationtu. Většinou jednotlivé izomery (nazývané zde tautomery) snadno přechází v jiné reakcí zvanou tautomerizace. Nejběžnějším příkladem tautomerie jsou enolformy a ketoformy. Dalšími příklady tautomerie jsou enamín-imín, amid-imidová kyselina, nitrososloučeniny-oximy, keteny-ynoly a anomery redukujících cukrů.

Zwitterion (také „vnitřní sůl“, amfoterní ion nebo amfion) je ion, který ve své molekule obsahuje kladný i záporný náboj (stav úplné vnitřní ionizace) v různé části molekuly, jeho celkový náboj je ale neutrální. Zwitterionty vznikají z amfolytů, molekul, které ve své struktuře obsahují kyselé a zásadité funkční skupiny, v prostředí s pH blízkým jejich izoelektrického bodu. Typickým příkladem zwitteriontů jsou aminokyseliny a peptidy, nesoucí kyselé (karboxylové skupiny) a bazické funkční skupiny (aminová skupina).

4. Biogeneze:

- Jednou z prvních teorií byla teorie **abiogeneze**, neboli samoplození, která předpokládala, že může dojít ke vzniku biologických molekul nebo živých organismů z látek anorganických. Tato teorie byla zformulována již ve 4. století před Kr. řeckým filozofem Aristotelem, ale vyvrácena až o 2300 let později na začátku 19. století francouzským chemikem a mikrobiologem Louisem Pasteurem.
- Po celou dobu 19. a 20. století existovala teorie, že mikroskopický život mohl na Zemi doputovat vesmírem – tzv. teorie **panspermie**. V současnosti se předpokládá, že při nárazu vesmírných těles na zemský povrch by byly složitější organismy zničeny.

- Teorie **prebiotické polévky** předpokládá postupný vznik organických molekul z jednoduchých anorganických látek přítomných na mladé Zemi. Později byla tato teorie podpořena experimenty, které ukázaly, že aminokyseliny mohou vznikat v poměrně jednoduchých fyzikálních podmínkách z anorganických látek pod vlivem tepla, ultrafialového záření a elektrických výbojů (modelování podmínek archaické Země včetně silně redukční atmosféry). Nedávné experimenty pak ukázaly, že za daných podmínek vznikají *in vitro* i nukleobáze (<https://www.pnas.org/content/114/17/4306.short>). V současnosti však již takto život vznikat nemůže, protože se citelně změnily podmínky.
 - Teorie **hydrotermálních průduchů** říká, že mohlo docházet k chemickým reakcím v hydrotermálních průduších, které se nacházejí na mořském dně ve velkých hloubkách (kolem 2000 metrů) v blízkosti středoocéánských hřbetů. Tato místa hluboko na mořském dně byla na rozdíl od zemského povrchu velmi klidná a stabilní a nedocházelo zde k extrémním výkyvům podmínek. Prostředí hydrotermálních systémů bylo také bohaté na minerály a kovy, které mohly fungovat jako katalyzátory mnoha reakcí. V současnosti je tento názor spíše opuštěn, protože experimenty dosud neprokázaly funkčnost teorie.
 - **Teorie RNA světa** předpokládá, že přenosu genetické informace pomocí DNA předcházelo období, kdy zachování informace zajišťovala RNA. Podle této teorie tvořily první živé systémy na Zemi „nahé“ samoreplikující se molekuly RNA bez membrány. V současném světě tato teorie nachází více a více potvrzení.
 - Existují i mnohé další, více exotické a méně známé teorie vzniku života: **svět lipidů, svět zinku, vznik života pod ledem, vznik života pod povrchem Země.**
5. Z rychlosti vzniku vody ($v = 6 \cdot 10^{29}$ molekul s^{-1}) lze získat rychlost vzniku ethanolu přepočtením pomocí poměru z tabulky

$$v = v_{vody} \cdot 0,0012 = 7,2 \cdot 10^{26} \text{ molekul } s^{-1}.$$

Se započtením doby vznikání (900 s) docházíme k počtu vzniklých molekul ethanolu a následně k látkovému množství

$$n = \frac{v \cdot T}{N_A} = \frac{6,48 \cdot 10^{29}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,07 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

Hmotnost čistého ethanolu v láhvi vína získáme s použitím hustoty (my uvažovali hustotu při 25 °C, ale uznány byly i jiné přepočty) a objemového zlomku

$$m = \rho \cdot V \cdot \varphi = 0,7849 \cdot 0,7 \cdot 0,15 = 0,0824 \text{ kg}.$$

Látkové množství ethanolu v lahvi vína lze pak získat s využitím molární hmotnosti

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,0824}{46,07 \cdot 10^{-3}} = 1,7886 \text{ mol}$$

a celkový počet lahví vína podělením látkových množství vzniklého ethanolu a obsahu jedné lahve

$$N = \frac{n(\text{kometa})}{n(\text{lahve})} = \frac{1,07 \cdot 10^6}{1,7886} = 6 \cdot 10^5.$$

A to je opravdu hodně vína (což pravděpodobně vyplývá i z toho, že kometa je široká několik kilometrů, takže není žádný drobeček)!

6. V tabulce jsou uvedeny čtyři aldehydy a dva alkoholy, se kterými lze provést následující reakce:
- nukleofilní adice alkoholu na karbonylovou skupinu aldehydu – vznik hemiacetalu nebo acetalu
 - nukleofilní adice vody na karbonylovou skupinu aldehydu
 - nukleofilní adice HCN na karbonylovou skupinu aldehydu – vznik hydroxynitrilu
- dále jsou v tabulce dva deriváty karboxylových kyselin, které mohou podléhat hydrolyze:
- hydrolyza acetonitrilu za vzniku amoniaku nebo amonného iontu a karboxylové kyseliny
 - hydrolyza methylformiátu za vzniku alkoholu a karboxylové kyseliny
- další možné reakce:
- dimerizace glykolaldehydu
 - aldolizace nebo aldolová kondenzace acetaldehydu / glykolaldehydu
 - rozklad formamidu na CO a NH₃ při 180 °C; dále lze vzniklý NH₃ použít na nukleofilní acylovou substituci esterů za vzniku amidů

Byla uznána i jiná smysluplná řešení.

7. V perihéliu a aféliu může být průběh chemických reakcí různý. Teplota významně ovlivňuje rychlostní konstantu libovolné chemické reakce – Arrheniův vztah $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$. V aféliu při teplotě 73 K pravděpodobně nedojde

k žádné chemické reakci navržené v předchozí otázce. Při tak nízké teplotě může dojít téměř výhradně jen k elementární chemické reakci, která představuje srážku dvou částic. Žádná z navržených reakcí ale není elementární, každá má komplikovanější mechanismus, který se skládá z několika kroků, a proto bude mít každá z nich extrémně nízkou hodnotu rychlostní konstanty. Téměř jedinou možností průběhu chemických reakcí za nízkých teplot (v aféliu komety) je průběh tzv. „studených“ fotochemických reakcí iniciovaných UV a jiným zářením. Naopak za vyšší teploty (v perihéliu komety) jsou hodnoty rychlostních konstant vyšší, a může proto teoreticky dojít ke vzniku produktů reakcí popsaných v předchozí otázce.

8. Fullereny se uměle připravují nejčastěji v elektrickém oblouku s uhlíkovými elektrodami nebo pyrolýzou organických sloučenin v kontrolovaném plameni. V roce 2002 byla popsána třetí, tentokrát organická, metoda přípravy fullerenu vedoucí ke vzniku fullerenu C₆₀. Tato syntéza vychází z jednoduchých organických molekul a vede ke vzniku velkého makrocyclu, který následně podléhá vakuové pyrolýze a finální tvar míče vzniká sérií komplexních radikálových reakcí. Vzhledem k nízkému výtěžku neposkytuje tato syntéza žádnou výhodu ve srovnání s obvyklou metodou přípravy, a proto zůstává organická syntéza fullerenu pro syntetickou chemii výzvou. Další možností je tzv. CVD technika (Chemical Vapor Deposition – chemická depozice z plynné fáze), která umožňuje přípravu dopovaných fullerenu (fullerenu obsahujících ve své vnitřní struktuře atom, ion nebo klastr). Příprava fullerenu metodou CVD spočívá v pyrolýze plynných uhlovodíků nebo směsi uhlovodíku s vodíkem na povrchu žhaveného substrátu za nízkého tlaku.

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

Task No. 3: The First Molecular Shape of You**(12 points)**

Authors: Štefan Malatinec and Ladislav Hovan

- The electrons belong to the **lepton** family group. The electrons undergo the Pauli exclusion principle because their **spin is ½**.
- In **mass spectrometry**.

The mass-to-charge ratio of an electron: $\frac{m}{e} = 5.6 \times 10^{-9} \text{ g C}^{-1}$

Multiply each side of the equal sign by e : $\frac{m}{e} \times e = 5.6 \times 10^{-9} \text{ g C}^{-1} \times e$
 $m = 5.6 \times 10^{-9} \text{ g C}^{-1} \times e$

Since $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, substituting value for e gives

$$m = 5.6 \times 10^{-9} \text{ g C}^{-1} \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ C} = 8.96 \times 10^{-28} \text{ g}$$

- It's the **wave function**.

Bonus 1: On spherical coordinates r , θ , and ϕ . The wavefunction is a function of these three coordinates: $\psi(r, \theta, \phi)$.

- The **electric charge Q** is a scalar physical quantity that characterizes the property of bodies (particles) to enter an electromagnetic interaction. The elementary electric charge is the smallest, further indivisible quantum of the electric charge. The electric charge can be positive or negative.

$$l = \frac{Q}{t} \rightarrow Q = l \times t$$

If the environment between the two bodies is non-conductive, the force between the charged bodies obeys **Coulomb law**.

$$F_e = k \times \frac{|Q_1| \times |Q_2|}{r^2}, \text{ where } k = \frac{1}{4 \times \pi \times \epsilon_0 \times \epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_r} \times 9 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$$

The electric field is one of the forms of matter. It is the space around an electrically charged body in which its electrical forces are manifested.

The intensity of the electric field:

$$E = \frac{F_e}{Q_0} = k \times \frac{Q}{r^2} \text{ V m}^{-1}$$

- a) in the air

$$F_{e1} = k \times \frac{|Q_1| \times |Q_2|}{r^2}$$

$$F_{e1} = 9 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2} \times \frac{40 \times 10^{-9} \text{ C} \times 80 \times 10^{-9} \text{ C}}{(10^{-2} \text{ m})^2} = 0.288 \text{ N}$$

b) in water

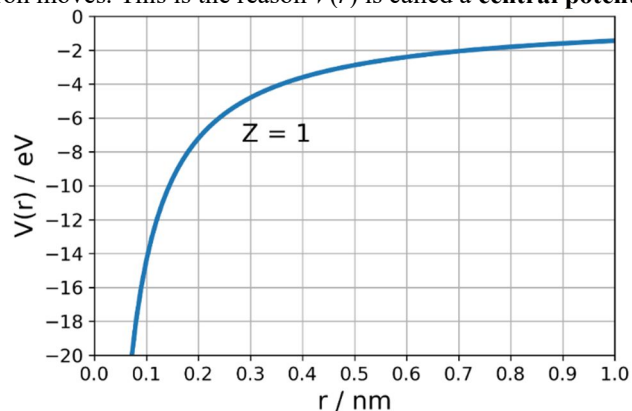
$$F_{e2} = \frac{F_{e1}}{\epsilon_r}$$

$$F_{e2} = \frac{0.288 \text{ N}}{81} = 3.56 \times 10^{-3} \text{ N}$$

6. The negatively charged electron and the positively charged nucleus attract each other electrostatically. This attractive Coulomb force is a result of the electrostatic **potential energy** $V(r)$ or **potential** for short,

$$V(r) = -\frac{1}{4 \times \pi \times \epsilon_r} \times \frac{Z \times e^2}{r}$$

where Z is proton number and r is the distance between the atom nucleus and electron. It is reasonable to consider the proton fixed and the electron moving (just like we consider the Sun fixed and the Earth moving). This way, the proton constitutes a centre that generates a spherical electrostatic potential in which the electron moves. This is the reason $V(r)$ is called a **central potential**.



Bonus 2: Heisenberg's uncertainty principle.

7. It's a **photon**. The law of conservation of the energy states that an isolated system's energy remains constant - conserved.
8. The wavelength of the photon would be 31.7 nm.

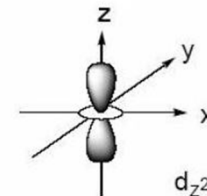
$$E_1 - E_2 = \frac{h \times c}{\lambda} = 0.5 \times m_e \times (0.01 \times c)^2 + 0.5 \text{ hartree}$$

$$\lambda = \frac{h \times c}{0.5 \times m_e \times (0.01 \times c)^2 + 0.5 \times 4.36 \times 10^{-18} \text{ J}} = 3.17 \times 10^{-8} \text{ m} = 31.7 \text{ nm}$$

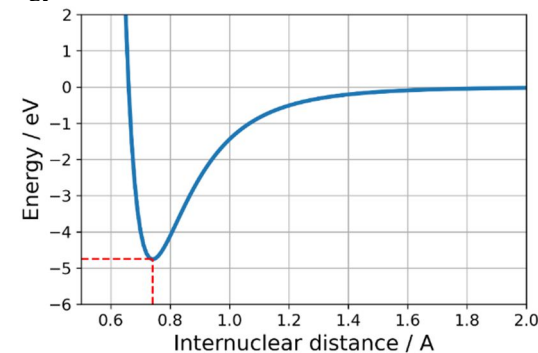
9. In chemistry, **one-electron wave functions** are generally referred to as orbitals. It's the spatial distribution of the wave function. An orbital in an atom (like hydrogen) is called an atomic orbital, and an orbital in a molecule is called a molecular orbital.

We recognize 16 atomic orbitals for l values up to 3, *i. e.* one s orbital, three p orbitals, five d orbitals and seven f orbitals.

Image of the d orbital for $l = 2$ and $m_l = 0$.



10. The arrows represent the spin, which is given by the fourth quantum number m_s . The most probable is that the system would fall apart because energetically it would not make any sense. According to the Pauli exclusion principle, two particles in one system with the equal values of quantum numbers cannot exist.
11. A **chemical bond** is a reasonably stable connection between atoms (this definition is by Roald Hoffmann, chemistry Nobel laureate 1981). Any other reasonable answer was marked as correct. **Molecules** exist because their energy is lower compared to the separated constituent atoms.
12. In the graph shown below, the two physical quantities (internuclear distance and energy) corresponding to the minimum energy represent the bond length and binding energy.



Question 1 – 0.5 pts, 2 – 1 pt, 3 – 0.6 pts, 4 – 1 pt, 5 – 1.6 pts, 6 – 1 pt, 7 – 0.8 pts, 8 – 2 pts, 9 – 1.5 pts, 10 – 0.5 pts, 11 – 0.6 pts, 12 – 1 pt. 12 points in total.

Úloha č. 4: Spektrální**(10 bodů)**

Autor: Vojtěch Laitl

1. Viditelné světlo je jen velmi úzká část elektromagnetického záření, jemuž odpovídají vlnové délky v intervalu přibližně 360 ~ 720 nm. V tomto intervalu a o něco kratkovlnnějším UV záření lze sledovat elektronové přechody atomů a molekul. Pro spektroskopii má ale význam i γ , RTG, infračervené, mikrovlnné a případně i radiové záření.

Na obrázku je znázorněn rozklad bílého světla lomem na optickém hranolu. Díky mírně odlišným indexům lomu záření o různých vlnových délkách se původně bílé světlo rozdělí na několik „proudů“ blízkých vlnových délek, které vnímáme jako jednotlivé oblasti jedné barvy. Podobných efektů se využívá v takzvaných disperzních prvcích spektroskopických detektorů.

2. Obrázek 1A je záznamem molekulového spektra, jak určíme díky přítomnosti charakteristických pásů. Konkrétně jde o absorpční infračervené spektrum pořízené v plynné fázi. Jednotkou osy energie je vlnčet $\tilde{\nu}$, který je energií transformován vztahem

$$E = hc\tilde{\nu},$$

kde h je Planckova konstanta a c rychlost světla ve vakuu. Odvozená jednotka cm^{-1} se využívá pro přehlednost a snazší interpretaci.

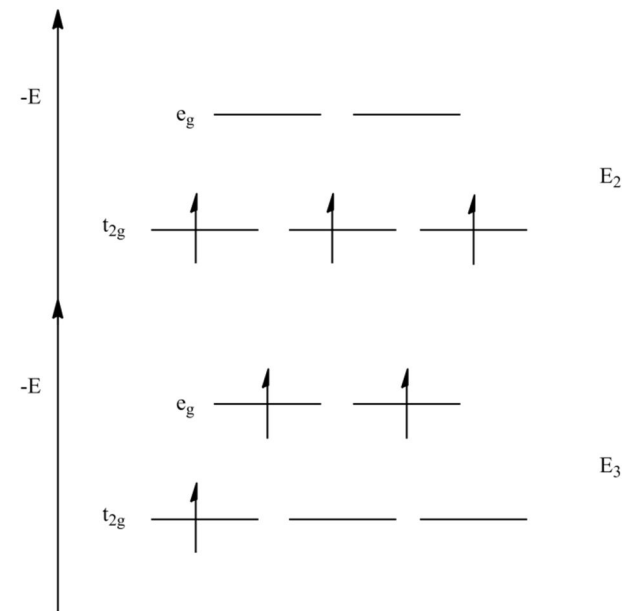
Obrázek 1B má sice čárovou strukturu, o spektrum však formálně nejde, protože jednotka vodorovné osy $\frac{m}{z}$ nemá jednoznačný převod na energii. Pojmu hmotnostní spektrogram se pro výsledky podobných experimentů používá zejména historických důvodů.

Obrázek 1C je záznamem atomového emisního spektra pořízeného v prohrátém atomizovaném plynu (laserové jiskře ve směsi H_2 a Xe). Rozdíl mezi čárovým atomovým a pásovým molekulovým spektrem je zřejmý. Energií reprezentujeme jako vlnovou délku λ ; platí převodní vztah

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

3. Vnitřní energii lze chápat jako celkovou energii obsaženou v daném systému. Jako taková je dána potenciální a kinetickou energií jednotlivých částic (molekul nebo volných atomů), které jej tvoří.

4. Rotace i vibrace jsou typické vazebné pohyby, vyžadují tedy součinnost více atomů spojených chemickou vazbou. Volné atomy takového pohyby (až na výjimečné případy velmi těžkých prvků) nekonají, a jejich energie je tak dána pouze posuvným pohybem a rozložením elektronů v atomových orbitalech.
5. Částice se systematicky nazývá hexaamminchromitý kation. Klíčovou příčinou štěpení d-orbitalů jeho centrální částice je elektrostatické odpuzování jejich elektronů s volnými elektronovými páry ligandů. Tento efekt se jinak projevuje u axiálních (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) a neaxiálních ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) orbitalů, které v oktaedrickém poli tvoří skupiny orbitalů označované (podle odvozenějších symetrických vlastností) t_{2g} a e_g .
6. Obsazení diagramů elektrony ukazují obrázky níže. Z důvodů, kterým se detailně nevěnujeme, mají oba nové stavy stejný součet elektronových spinů (spinovou multiplicitu) jako stav základní – přechody mezi nimi jsou pak takzvané spinově povolené. Tato skutečnost nebyla při bodování hodnocena.



- a) Vyzáření fotonu musí provázet deexcitace, tedy přechod na nižší energetickou hladinu.
- b) Absorpce dalšího fotonu by v našem jednoduchém modelu měla za následek přechod dalšího elektronu na hladinu o vyšší energii.

- c) Energii daného stavu lze vzít jako součet energií všech fotonů. S uvažováním tohoto nebo procesů, které uvažované hladiny spojují, zapíšeme nerovnost jako $E_3 > E_1 > E_2$.

Je-li komplex fialový, měl by absorbovat světlo o vlnové délce, jaké vnímáme jako komplementární oranžovou barvu, tedy o vlnové délce kolem 575 nm. Jak jsme ale ukázali, reálné spektrum částice je složitější.

7. Narážíme na Heisenbergovu relaci neurčitosti mezi polohou a hybností. Obecně je vyslovena jako

$$\Delta_x \Delta_p \geq \frac{\hbar}{2},$$

kde Δ_x je neurčitost polohy, Δ_p neurčitost hybnosti částice a $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ takzvaná redukovaná Planckova konstanta. Důsledkem této relace je skutečnost, že polohu a hybnost (a tedy rychlost) mikroskopické částice nejsme schopni stanovit libovolně přesně. Pokud bychom znali přesně polohu, nevěděli bychom nic o rychlosti, s jakou se částice pohybuje. Proto není mimo jiné možné, aby se zhroutil do atomového jádra (v jádře bychom přesně znali jeho polohu). Tento paradox je jednou ze slabin Bohrova modelu atomu, kterou překonala až kvantová mechanika.

8. Jevů přispívajících k rozšiřování spektrálních čar je celá řada. Jejich dva základní typy si můžeme ukázat diskusí atomových emisních spekter měřených v plynné fázi.

V bezkolizním prostředí, tedy v systému, kde mají zanedbatelný vliv srážky mezi částicemi, má největší vliv Dopplerův efekt. Částice se v závislosti na teplotě mohou pohybovat různými (v principu náhodnými) rychlostmi. Pokud atom emituje záření o frekvenci ν_0 a pohybuje se přitom k pozorovateli (detektoru), vnímáme pozorované záření na o něco vyšší frekvenci ($\nu > \nu_0$) a naopak. Toto takzvané termální rozšiřování můžeme dobře pozorovat ve velmi zředěných prohrátých plynech.

Pokud se s pozorovaným excitovaným atomem srážejí jiné částice, odnášejí jeho energii jinými než zářivými přechody, a zkracují tak jeho dobu života. V plynné fázi k tomu díky Starkovu efektu nejvíce přispívají nabitě částice (volné elektrony a ionty), v tom případě hovoříme o takzvaném tlakovém rozšiřování.

Jeho efekt lze myšleně rozšířit i na atomy v kapalně nebo plynné fázi, kdy bychom uvažovali vliv srážek s molekulami rozpouštědla nebo matrice. Při interpretaci jejich absorpčních, případně i emisních spekter je ale na místě obezřetnost. Pozorované chování atomů se od plynné fáze typicky zásadně liší

díky solvataci, v řadě případů i vzniku pevných komplexů s rozpouštědlem (aqua, případně amminkomplexů, viz dále).

9. Oba příklady jsou ukázkou aplikace Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona a souvisejících definic.

- a) Pokud vzorek pohltí 96,8 % procházejícího záření, pozorujeme v detektoru záření o intenzitě

$$I = (100 \% - 96,8 \%)I_0 = 0,032I_0.$$

Transmitanci, respektive absorbanci pak lze dopočítat jako

$$\tau = \frac{0,032I_0}{I_0} = 0,032,$$

$$A = -\log(0,032).$$

Pro známou koncentraci $c = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ je molární absorpční koeficient jedinou neznámou ve vyjádření Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona, pro nějž je možné sestavenou rovnicí vyřešit

$$-\log(0,032) = \epsilon_{475} \cdot 0,2 \cdot 1 \Rightarrow \epsilon_{475} = -\frac{\log(0,032)}{0,2 \cdot 1} \doteq 7,5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^2.$$

- b) Bouguerův-Lambertův-Beerův zákon popisuje lineární závislost absorbance na koncentraci (molární absorpční koeficient je konstanta dané sloučeniny). Pro měření ve stejné kyvetě stačí použít přímou úměrnost s výše vypočtenou absorbancí $A_0 = -\log(0,032)$ pro koncentraci $c_0 = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ a zjistit, že

$$A = c \cdot \frac{A_0}{c_0} = 0,05 \cdot \frac{-\log(0,032)}{0,2} \doteq 0,37$$

Ke stejnému výsledku dospěje, pokud využijeme Bouguerův-Lambertův-Beerův zákon explicitně s hodnotou $\epsilon_{475} = 7,5 \text{ mol dm}^{-3}$ vypočtenou výše. Použití alternativní hodnoty $\epsilon'_{475} = 10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-2}$ vede k výsledku

$$A' = \epsilon'_{475} c \ell = 10 \cdot 0,05 \cdot 1 = 0,5.$$

10. Zbarvení oktaedrických komplexů kovových iontů výrazné nebývá, ion $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. V prvním přiblížení můžeme toto pozorování zdůvodnit relativně nízkou hodnotou molárního absorpčního koeficientu. Jako protipříklad uveďme ionty MnO_4^- nebo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, známé svými nápadnými barvami. Hodnoty jejich absorpčních koeficientů pro příslušné vlnové délky se pohybují v řádech $10^3 \sim 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-2}$.

Důvodem takového rozdílu je kvantový zákaz přechodů, které lze v oktaedrických komplexech očekávat. Jak jsme diskutovali výše, jsou podstatné přechody elektronů v orbitalech iontu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ sice povolené spinově, jsou ale zakázané symetrií vlnové funkce jeho orbitalů. Jde o takzvaný laportovský zákaz, který v objektech se středem symetrie (tedy i oktaedru) přisuzuje malou pravděpodobnost přechodů mezi orbitály, které mají proti tomuto středu inverze shodnou symetrii. Přechod $t_{2g} \rightarrow e_g$ vychází a končí na orbitalu symetrickém proti středu inverze (z německého *g*, tedy gerade – „přímý“, v tomto smyslu „sudý“).

Barevnost manganistanového nebo například (di)chromanového iontu je způsobena absorpcí záření, jehož energie umožňuje realizovat přenos náboje (elektronu) ze záporně nabitého atomu kyslíku na vysoce kladně nabitý centrální atom kovu. Takovýto přechod je kvantově zcela povolený. Opačným extrémem jsou téměř bezbarvé koordinační sloučeniny manganatého iontu. Kvůli konfiguraci valenční sféry Mn^{2+} jsou totiž případné elektronové přechody typicky zakázány i spinově.

Otázka 1 – 0,25 bodu, 2 – 0,75 bodů, 3 – 0,5 bodu, 4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 2 body, 7 – 0,5 bodu, 8 – 1 bod, 9 – 2,75 bodu, 10 – 1,25 bodu. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 5: Vakcíny proti Covidu

(15 bodů)

Autoři: Karel Berka a Lenka Šimonová Bartoň

1.

Pfizer-BioNTech Comirnaty		Moderna COVID-19 Vaccine	
mRNA	aktivní látka	mRNA	aktivní látka
ALC-0315	lipidový obal	Lipid SM-102	lipidový obal
ALC-0159	lipidový obal	PEG2000 DMG	lipidový obal
kolfosceryl-stearát	lipidový obal	kolfosceryl-stearát	lipidový obal
cholesterol	lipidový obal	cholesterol	lipidový obal
chlorid draselný	iontová síla	Tris-HCl	pufr, (ion. síla)
KH_2PO_4	pufr	Tris	pufr
chlorid sodný	iontová síla	kyselina octová	pufr
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	pufr	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	pufr, (ion. síla)
sacharosa	kryoprotektant	sacharosa	kryoprotektant
voda pro injekci		voda pro injekci	

2. Pufrы udržují pH vzorku na stanovené hodnotě (zhruba ± 1 log jednotku kolem pK_A použité kyseliny).

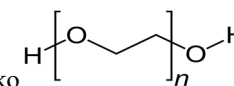
Týkají se veličiny pH.

U Pfizeru jde o fosfátový pufr, který má rozmezí pH 5,8–8,0 (pro úplnost dodejme, že fosfát má tři pK_A a tudíž je fosfátový pufr schopen udržovat ještě i rozmezí 1,7–2,9 a 11,5–12).

U Moderny jde o kombinaci Tris-acetátový pufr s rozmezím pH 7,0–9,0.

3. Lipidový obal chrání mRNA před RNAázami.

4. PEG napomáhá stabilizaci liposomů a je znám jako biokompatibilní polymer.



Struktura PEG se dá nakreslit jako

5. Číslovka 2000 značí průměrnou molekulovou hmotnost v g/mol. Opakující se jednotka PEG obsahující $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ má tedy cca $\text{MW} = 44$ g/mol a tudíž PEG 2000 obsahuje zhruba

$$n = \frac{2000}{44} \approx 45,5 \text{ podjednotek}$$

6. Spike protein je protein vystavený na povrchu koronavirů a váže se na receptor ACE2 na lidských buňkách – je tedy vhodným antigenem – tj. látkou vzbuzující imunitní reakci produkcí protilátek.

7. Uracil – písmeno U (pseudouridyl je schopen obcházet náš imunitní systém a ten nezaútočí na cizí mRNA, v které se vyskytuje⁵ – vakcíně to dá čas připravit reakci až proti vystavenému S proteinu)

8. Signální sekvence nasměruje lokalizaci tvorby proteinů do endoplasmatického retikula.

S protein se vyskytuje ve dvou strukturních stavech – uzavřeném, kdy se S protein neváže ani na protilátky, ani na lidský ACE2 receptor, a otevřeném prefuzním, kdy se může navázat na interakčního partnera (mimochem, nová britská mutace B.1.1.7 preferuje právě více prefuzní konformaci⁶). mRNA ve vakcíně pak využívá mutace za prolíny, která stabilizuje prefuzní otevřenou konformaci, protože prolíny jsou nejrigidnější aminokyseliny.

Polyadenylace (tj. vložení polyA řetězce na 3'konec) zpomaluje odbourávání mRNA v buňce pomocí RNáz.

9. RNázy

10. a) Vakcína Pfizer obsahuje genetický kód.

- PRAVDA (mRNA je genetický kód)

b) Vakcína Moderna neobsahuje genetický kód.

- NEPRAVDA (také obsahuje mRNA)

c) Vakcína Pfizer je schopna změnit náš genetický kód.

- NEPRAVDA (mRNA neinteraguje s jádrem, ani s genomem v něm uloženém)

d) Po aplikaci vakcíny Pfizer již nemůžeme nakazit COVID-19 své okolí

- NEVÍ SE (ale data z Izraele ukazují, že dochází ke snižování infekčnosti)

e) Vakcína Moderna nás ochrání na doživotí.

- NEVÍ SE (ale spíše se předpokládá, že ne)

f) Vakcína Moderna je dnes (tj. 6. 2. 2021) povolena k běžnému použití v rámci EU.

- NEPRAVDA (je povoleno pouze podmíněčné použití)

g) Vakcína Pfizer se nesmí podle očkovacího plánu (k 6. 2. 2021) aplikovat mladším 16 let.

- PRAVDA (Vakcína byla schválena pro 18 let a výše)

h) Prodělání nemoci COVID-19 je kontraindikací podání vakcíny Pfizer

- NEPRAVDA (protilátky se po prodělání nemoci COVID-19 občas neobjeví, nebo nevydrží moc dlouho, a tedy je vakcína může dodat, kontraindikací je pouze aktuální prodělávání infekční choroby)

11. Většina z Vás rotovala klasické dezinformace kolem 5G sítí, čipech, či neplodnosti. Ale „odhalili“ jste také doposud neuváděné a nepravděpodobné

ingredience – například vajíčka naměkko, latex, rotaxany a katenany, nebo lipidy způsobující aterosklerózu, případně že kyselina octová koronavir rozleptá. Zaujal nás také příběh brazilské modelky, které po očkování nejmenovanou vakcínou mizely znaménka, naproti tomu Lenin po očkování vakcínou Sputnik V nezmizí, ale již zítra uspořádá tiskovou konferenci. Nejsmutnějším zdrojem vakcín jste označili slzy mořských koníků trápených elektrickými šoky. Jak nelidské, ale koníci nám to vracejí ve vedlejších příznacích očkování. Zajímavým vedlejším účinkem je „známa“ vakcína Moderna, která při aplikaci do jazyka prý umožňuje okamžité plynulé rozprávky anglickým jazykem s americkým přízvukem. Analogicky můžeme předpokládat, že vakcína Pfizer by snad mohla pomoci s němčinou. Ale ve finále si nás zcela získala následující dezinformace: Vakcína Moderna⁷ obsahuje Gandalfa (viz KSICHT 2020/2021, série 2, úloha 1), který je schopen změnit se na nano velikost a chrání svými čarodějnickými schopnostmi mRNA (S-proteinu). Virus pak nemůže projít!



Obrázek 1. nanoGandalf brání mRNA S-proteinu

Další zajímavé zdroje o vakcínách:

- [Reverse Engineering the source code of the BioNTech/Pfizer SARS-CoV-2 Vaccine](https://berthub.eu/articles/posts/reverse-engineering-source-code-of-the-biontech-pfizer-vaccine/)⁸
- a český překlad [Reverse Engineering zdrojového kódu vakcíny proti SARS-CoV-2 od BioNTech/Pfizer](https://berthub.eu/articles/posts/reverse-engineering-source-code-of-the-biontech-pfizer-vaccine/)⁹
- Fungování T lymfocytů v případě SARS-CoV-2 [T Cells: Warriors of SARS-CoV-2 Infection: Trends in Immunology](https://www.cell.com/trends/immunology/fulltext/S1471-4906(20)30260-X)¹⁰

Otázka 1 – 4 body, 2 – 2 body, 3 – 0,5 bodu, 4 – 1 bod, 5 – 1,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 1 bod, 8 – 1,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 2 body, 11 – 1 bod. Celkem 15 bodů.

⁷ člověk by ho čekal spíš ve vakcíně AstraZeneca pocházející z Tolkienova Oxfordu

⁸ <https://berthub.eu/articles/posts/reverse-engineering-source-code-of-the-biontech-pfizer-vaccine/>

⁹ <https://benedikz.space/articles/reverse-engineering-zdrojoveho-kodu-vakciny-biontech-pfizer.html>

¹⁰ [https://www.cell.com/trends/immunology/fulltext/S1471-4906\(20\)30260-X](https://www.cell.com/trends/immunology/fulltext/S1471-4906(20)30260-X)

⁵ <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16111635/>

⁶ <https://www.biorxiv.org/content/10.1101/2020.12.16.423118v3>

Seriál: Krátký výlet do mikrosvěta

4. díl: Čtvrté zastavení

Autoři: Vojtěch Látl, Alan Liška

5 Struktura a symetrie molekul

5.2 Teorie molekulových orbitalů

V této podkapitole obecně shrneme teorii molekulových orbitalů, abychom ji následně mohli uvést jako aplikační metodu pro studium reálných chemických systémů. Není se však třeba ničeho obávat, protože jsme na tuto teorii několikrát narazili, a dokonce jsme si s využitím struktury molekul a jejich symetrie některé molekulové orbitály vyzkoušeli sestavit; princip teorie tedy už známe! Uvedeme však její koncepty v podobě několika obecných tvrzení.

Teorie molekulových orbitalů popisuje molekulové orbitály jako *lineární kombinaci orbitalů atomových*. O atomových orbitalech už víme, že jde o vlnové funkce elektronu v prostoru atomu, které popisují pravděpodobnost, s jakou bychom elektron o daných vlastnostech našli v daném prostoru. Molekulové orbitály jsou tedy pouhým rozšířením této teorie na prostory molekul. Princip lineární kombinace jsme si už také vyzkoušeli.

V kapitole výše jsme diskutovali, že orbitály kombinujeme, respektive že orbitály o vhodné symetrii spolu interagují. Pokud si připomeneme, že orbitály můžeme chápat jako matematické funkce, neznamená pak lineární kombinace nic složitějšího než *vážený součet* těchto funkcí. Pro potřeby kombinování pak orbital jako funkci formálně navíc můžeme vynásobit libovolnou (vhodně nenulovou) číselnou konstantou, jak ukážeme na příkladu níže.

Lineárně kombinovat bychom tak v principu mohli všechny možné atomové orbitály, jaké máme k dispozici. V chemických modelech však vzhledem ke dříve uvedeným důvodům tento matematický přístup omezujeme určitými pravidly.

S prvním pravidlem jsme se už seznámili, hovoří o *vhodné symetrii* orbitalů. Pokud bychom kombinovali orbitály, které *netvoří* stejnou symetrickou skupinu, jejíž příklad jsme uvedli v tabulce 1, byla by interakce v principu *neučinná* a žádný nový orbital by nevznikal. Toto pravidlo je užitečné proto, že našemu kvantově-mechanickému modelu umožňuje popsat vazbu jednoznačně a v souladu s jejím chováním v přírodě; navíc má řadu využití při řešení rozsáhlejších problémů.

Druhé pravidlo bere v potaz energie původních atomových orbitalů (takzvané báze) a říká, že *pro účinnou kombinaci musejí mít příslušné báze orbitály blízké energie*. Toto pravidlo jsme v řešeném příkladu výše neuvažovali explicitně, protože pro naši volbu báze je splněno. V případě těžších atomů nebo například

systémů s násobnými vazbami však může mít velký význam. Zároveň si můžeme uvést jeden z důvodů, proč do atomových orbitalů kyslíku, které jsme použili výše, není nutné uvádět jeho orbital 1s. Jeho energie je totiž jako orbitalu vnitřní (nikoliv valenční) slupky tak nízká, že jakákoliv symetricky dovolená interakce by byla velmi slabá. Pro potřeby názorného řešení tedy není chybou jej vypustit.

Třetí pravidlo se týká velikosti a struktury atomových orbitalů a lze jej shrnout tak, že *pro potřeby účinné interakce musejí předmětné orbitály vykazovat dostatečný prostorový překryv*. Význam prostorového překryvu opět vysvětlíme na příkladu orbitalu 1s atomu kyslíku vzhledem k řešení molekulového iontu H_2O^+ . Orbital 1s je tak malý a tak stíněn orbitály valenční slupky, že i kdyby měla některá z jeho symetrických interakcí vhodnou energii, orbitály by na sebe přes stíněný prostor jednoduše „nedosáhly“.

Speciálním případem lineární kombinace atomových orbitalů je takzvaná *fragmentová metoda*. I její princip už známe. Namísto toho, abychom obecná pravidla pro lineární kombinaci ověřovali a odvozovali pro každou z možných interakcí, je někdy výhodné rozdělit zkoumanou částici (například H_2O^+) na menší fragmenty, které umíme vyřešit snadněji (v našem případě výhodně H_2^+ a O).

Pro dnešního chemika samozřejmě není nutné řešit složité molekulové orbitály ručně; existuje celá řada (i volně šiřitelných) kvantově-chemických programů, které tyto kombinace umějí provádět na počítači, a dokonce bez nutnosti fragmentace molekulových struktur. Velmi užitečné však je obecné principy chápat, abychom mohli těmto výsledkům správně porozumět a použít je v chemické praxi. Typickým příkladem, který je možný takto řešit zcela od počátku a úplně, jsou *dvouatomové molekuly*.

V případě dvouatomových molekul není nutné zkoumat všechny prvky symetrie, jak jsme ukázali výše. Teorie grup a symetrie totiž předpovídá, že některé operace symetrie jsou v obecných případech dostačující pro naše využití. V případě dvouatomových molekul je touto operací *zrcadlení rovinou molekuly*. Jeho použití ukážeme na molekule kyslíku.

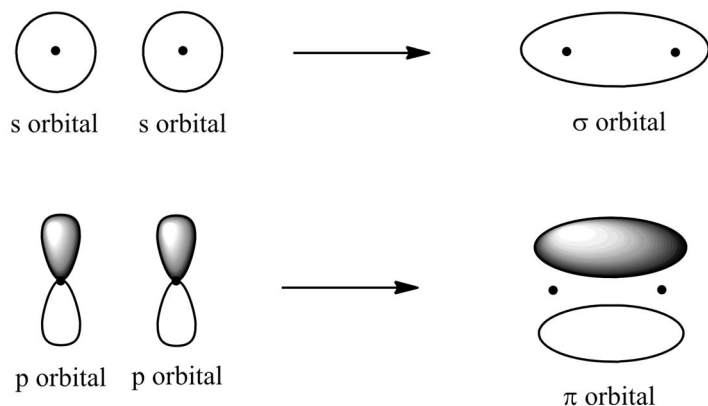
Dvouatomové molekuly mohou mít obecně více os symetrie, hlavní je však ta, která splývá s jejich vlastní osou a má četnost C_∞ . Pro vyšetření symetrie si tedy nakreslíme naši molekulu tak, aby její osa byla orientována souhlasně s osou z. Ověřte, že takto orientovanou molekulu kyslíku lze otočit kolem této osy o libovolný úhel, aniž by se navenek změnila. Můžeme pak nakreslit atomové orbitály obou atomů molekuly O_2 a stanovit jejich symetrii proti zrcadlení rovinou molekuly.

Orbitály, které jsou proti této operaci symetrické, označujeme symetrií Σ . V našem případě jde, podobně jako u ostatních lehkých molekul, o orbitály 2s

a $2p_z$, které v rovině molekuly dokonce leží – ověřte si *tuto skutečnost pomocí vlastního obrázku*.

Orbitaly antisymetrické proti zrcadlení rovinou molekuly se označují symetrií Π . V případě molekuly kyslíku mají tuto symetrii orbitaly $2p_x$ a $2p_y$ ležící v rovinách kolmých na rovinu molekuly (*využijte obrázek*).

Opět pak platí, že účinně interagovat mohou pouze orbitaly s vhodnou symetrií, tedy orbitaly symetrie Σ spolu navzájem a orbitaly symetrie Π spolu navzájem. Případná interakce Σ - Π by naopak nebyla účinná nikdy. Vznikají tak opět orbitaly buď symetrické, nebo antisymetrické proti rovině výsledné molekuly; typicky se značí podle symetrie malými písmeny, jak ukazuje obrázek níže. Známořňuje vazebné orbitaly získané *součtem* výchozích orbitalů atomových. *Vyzkoušejte si odečtením původních orbitalů obdobně zkonstruovat jejich antivazebnou kombinaci*.

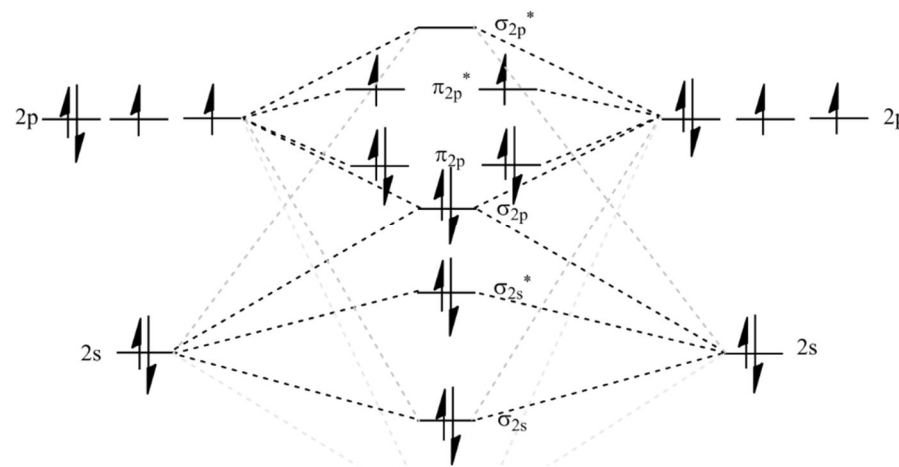


Obrázek 17. Vazebná kombinace s-orbitalů (symetrie Σ) a p-orbitalů (symetrie Π)

Zajímavé je, že v našem případě jsou orbitaly $2p_x$ a $2p_y$ obou atomů kyslíku tvořících molekulu O_2 volně zaměnitelné. Pevně dána je pouze poloha osy $z \equiv C_\infty$; osy x a y můžeme zakreslit dvěma způsoby, aniž by se změnilo cokoliv kromě domluveného značení orbitalů p . Výsledkem kombinace těchto orbitalů tak budou v případě vazebné i antivazebné kombinace dvojice hladin totožných energií i symetrií. Takovéto hladiny označujeme jako *degenerované* a jejich vlastnost je ozřejměná diagramem molekulových orbitalů kyslíku na obrázku níže. Řešení degenerovaných systémů může být obecně složitější, vždy však platí, že z daného počtu atomových orbitalů vzniká stejný počet orbitalů molekulových.

Pro sestavení řešeného diagramu jsme použili toto pravidlo a pravidla, která už známe, abstrahovaná na symetrie Σ a Π . Vzniklé orbitaly se pak podle dohody označí podle své symetrie a nakonec zaplní elektrony.

Z řešeného diagramu můžeme pozorovat některé zajímavé vlastnosti této molekuly. Molekulový kyslík má ve struktuře svých orbitalů dva nepárové elektrony, jde tedy o *biradikál*. Tato vlastnost mu podobně jako iontu H_2O^+ ukázanému výše předpovídá vysokou reaktivitu, již můžeme snadno ověřit se znalostí celé řady běžných oxidačních reakcí. Tento základní stav, takzvaný *tripletový kyslík* (triplet je označení spinového stavu odpovídajícímu dvěma nepárovým elektronům), však s řadou organických sloučenin reaguje až za zvýšené teploty.



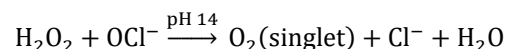
Obrázek 18. Diagram molekulových orbitalů O_2

Toto pozorování se může jevit jako v rozporu s předpovězenou reaktivitou, pro nás je však velmi výhodné. Kdyby neplatilo, musely by všechny živé organismy složené z organické hmoty, tedy i my, okamžitě v kyslíkové atmosféře shořet za vzniku termodynamicky stálých produktů – dusíku nebo jeho oxidů, oxidů uhlíku a vody, případně solí minerálních kyselin fosforu nebo síry a dalších biogenních prvků. Důvodem, proč se tak neděje, je právě spinové uspořádání.

Naprostá většina organických sloučenin tvořících i naše těla je z hlediska spinu v takzvaném *singletovém stavu*, kdy má všechny elektrony spárované. Totéž se dá říci o konečných produktech jejich oxidace, zejména tedy CO_2 a H_2O (*ověřte pomocí strukturních elektronových vzorců*). Stejně jako chemické reakce musejí zachovávat hmotnost a energii, však zároveň preferenčně zachovávají i spin.

V případě singletového stavu je spin nulový, protože příspěvky jednotlivých elektronů se kompenzují, v případě tripletového stavu (například kyslíku) zjevně nenulový. Aby tedy oxidace organických sloučenin proběhla, musí být spin z reakce odnášen buď nějakou částicí, typicky radikálovou, nebo ve formě energie. Oba tyto procesy jsou charakteristické pro *hoření*, které probíhá za vysokých teplot.

Jedním z excitovaných stavů kyslíku je takzvaný *singletový kyslík*, který má oba elektrony v antivazebném orbitalu π spárované. Tuto částici lze připravit specifickými chemickými reakcemi, například zaváděním peroxidu vodíku do chladných zásaditých roztoků chlornanu



nebo ozařováním některých kyslíkatých derivátů organických látek. Tato příprava je dnes hojně diskutována v medicíně, protože singletový kyslík má vzhledem ke kompatibilitě spinu daleko menší takzvanou energetickou aktivační bariéru pro reakci s organickými systémy, a mohl by tedy při vhodné přípravě aktivací přímo v organismu ničit („spalovat“) například nádorové buňky.

Pouze na základě molekulového diagramu molekuly kyslíku jsme tedy ukázali poměrně odvozené pozorování o termodynamických i kinetických vlastnostech jeho důležitých reakcí. K podobné diskusi pak přispívají také poznatky o síle a energii jeho vazeb.

Síla vazby, již jsme zatím zkoumali pomocí modelu harmonického oscilátoru, souvisí s takzvaným *řádem vazby*, což je číslo zobecňující její násobnost. Odečteme-li od celkového počtu elektronů ve vazebných orbitalech celkový počet elektronů v orbitalech nevazebných, dostaneme nějaký počet elektronů N , které energeticky stabilizují vazby. Protože na běžnou chemickou vazbu je potřeba sdílení právě dvou elektronů, je řád vazby dvouatomové molekuly roven $\frac{N}{2}$. *Ověřte, si že pro molekulu O_2 je řád vazby roven dvěma.*

Energii vazby můžeme chápat jako energii předmětných molekulových orbitalů, kdy zvlášť významné jsou takzvané hraniční orbitály, HOMO (*nejvyšší orbital obsazený elektrony*, z angl. highest occupied molecular orbital) a LUMO (*nejnižší neobsazený orbital*, z angl. lowest unoccupied molecular orbital). Pokud předmětná částice, jako například diskutovaný ion H_2O^+ , obsahuje nespárované elektrony, můžeme v jeho elektronové struktuře nelézt hraniční orbitály obsazené jediným elektronem, takzvané SOMO (single-occupied molecular orbitals).

Sdílení elektronů při reakcích mezi molekulami často probíhá právě mezi hraničními orbitály. Protože však z principu teorie molekulových orbitalů vykazují elektrony i jejich orbitály *delokalizaci přes celý prostor molekuly*, není toto pravidlo univerzální. Interagovat za vzniku nové vazby mohou i jiné orbitály, pokud je k tomu vhodná symetrie a energie.

V tomto kontextu se hodí zmínit jednu výjimku uplatněnou při sestavování molekulových orbitalů diatomik. Z diagramu sestaveného na obrázku pro molekulu O_2 je zřejmé, že vazebné π orbitály mají obecně vyšší energie než orbitály σ . Není tomu tak ale vždycky. Například lehká diatomika prvků 2. periody, od Li_2 po N_2 , vykazují takzvanou s-p interakci. Ta má mimo jiné za následek, že energie vazebného orbitalu σ vzniklého překryvem orbitalů p_z vzroste na úkor vazebného orbitalu π , a ten se tak bude nacházet energeticky níže. Formálně tak dojde k výměně těchto hladin. *Zkuste si na základě tohoto popisu sestavit molekulové orbitály N_2 a stanovit řád vazby.*

S obsazením elektrony, konkrétně počtem elektronů nepárových, souvisejí i *magnetické vlastnosti* látek. Obecně platí, že obsahuje-li molekula, případně i atom, nepárové elektrony, chová se jako *paramagnetikum*. Paramagnetika jsou přitahována magnetickými poli, a dokonce je zesilují. Známým pokusem, který potvrzuje naše tvrzení v případě molekuly kyslíku, je pozorování, že namodralý zkapalněný kyslík je výrazně magnetický, což nemusí být pro kapaliny obecně typické. Tohoto faktu se s výhodou využívá v senzorické technice, například v detektorech kyslíku. Pevné fáze paramagnetických látek mohou za určitých podmínek vykazovat silné magnetické vlastnosti, případně až permanentní magnetizaci, jaké známe u typických *feromagnetik* – některých kovů a jejich slitin či oxidů (směsný oxid železnato-železitý těmito vlastnostem například vděčí za mineralogický název magnetit).

Na závěr poznamenejme, že dosud jsme se v případě modelových diatomických systémů, H_2^+ a O_2 , věnovali takzvaným homonukleárním diatomikům, která jsou tvořena atomy stejných prvků. Postup řešení heteronukleárních diatomik, jako je například oxid uhelnatý, je zcela stejný, musíme však zohlednit různé energie původních atomových orbitalů. Obecně platí, že *energie atomových orbitalů elektronegativnějších atomů jsou nižší*. Orbitalové energie se totiž uvádějí rozdílem od energie ionizační, tedy energie, kterou potřebujeme, abychom z daného atomu vytrhli elektron za vzniku kladného iontu. Elektronegativní atomy mají vyšší chemickou afinitu k elektronům a méně ochotně se jich zbavují, jejich orbitály tak obecně, a po zaplnění elektrony ještě o něco výrazněji, budou energeticky stálejší.

Ionizační energie je kvantověchemickou vlastností jednoznačně určenou pro atomy každého prvku, souvisí totiž se štěpením energetických hladin, které jsme diskutovali v obecném popisu víceelektronových systémů. Můžeme tak odpovědět na otázku, která trápila objevitele fotoelektrického jevu, tedy proč je potřeba elektrony z různých materiálů ionizovat různými energiemi. Je zřejmé, že v myšlené či skutečné velké molekule Si_∞ mají molekulové orbitály (pásky) jinou energii než v jiném polovodičovém materiálu Ge_∞ . Podle trendu elektronegativity v periodickém systému bychom tento rozdíl dokonce mohli kvalitativně předpovědět, a odhadnout tak odlišné ionizační energie molekuly.

Informací, jaké kvantová mechanika moderní chemii poskytuje, je tedy celá řada a mohou být velmi užitečné pro popis, předpovídání nebo doplnění či potvrzení našich předpokladů o chování chemických systémů, které nás zajímají. Konkrétní postup, jak kvantovou mechaniku uplatnit, se samozřejmě pro různé případy odlišuje, obecné principy jsou však stejné. V následující kapitole tedy některé z nich shrneme, abychom je na úplný závěr seriálu mohli dát do souvislosti s ostatními metodami moderní chemie.

Zajíček chemik

