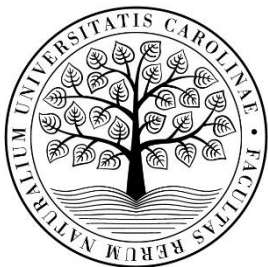




Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 23 (2024/2025)

Série 1



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

Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 23. rokem proto, aby Vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl Vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k Vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopy srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se Vám pokusíme předestřít stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Alotropické modifikace uhlíku*, který pro Vás bude psát Zdeněk Moravec. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

KSICHT pořádá v průběhu ročníku dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců. Kapacitu tohoto soustředění máme pro 30 řešitelů, rozhodovat bude celkové umístění po 4. sérii.

Mimo to úspěšní řešitelé mohou mít na vybraných vysokých školách odpuštěné přijímací zkoušky a získat motivační stipendium¹.

¹ Více informací najdete na webových stránkách KSICHTu.

**Termín pro odeslání řešení 1. série:
28. 10. 2024**

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 PDF². 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.

Podzimní víkend s KSICHTem

Podzimní víkend s KSICHTem se uskuteční 1. až 3. listopadu v Českých Budějovicích. Více informací naleznete na KSICHTích stránkách.³

² Neposílejte naskenovaná řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný.

³ <https://ksicht.natur.cuni.cz/akce/>

Pomozte šetřit české lesy a KSICHTí peníze!

Jelikož od založení KSICHTu doba pokročila, mnozí z Vás nyní čtete tento text v elektronické podobě. Má to jistě své mouchy, ale přesto se domníváme, že část z Vás pro zjevné výhody digitálního formátu PDF papírovou brožurku už vůbec nevyužívá. Pokud se bez papírové brožurky objednete, zvolte prosím ve svém profilu na KSICHTím webu možnost „Nechci dostávat papírové brožurky poštou“. Pomůžete tím šetřit české lesy a KSICHTí peníze. Řešení, nálepky a ostatní náležitosti Vám budou chodit poštou i nadále. Děkujeme!

KSICHTí desatero řešení úloh

Vzhledem k tomu, že se opakovaně někteří řešitelé dopouští neodpustitelných či méně závažných prohřešků, kvůli kterým zbytečně přicházejí o body, vytvořili jsme pro Vás seznam zásad, kterých je dobré se držet.

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět **Güghlu** ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš⁴.
4. Nezkopíruješ **Wikipedii** českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou⁵.
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno míti budeš.
6. Rukopis vlastnoruční nenaskenuješ, ale do obálky vložíš a poštou odešleš.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslic z kalkulátoru svého⁶.
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

⁴ Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídít a kriticky vyhodnocovat dostupné informace. Proto můžete k řešení používat jakékoli tištěné i elektronické zdroje, se kterými je ale třeba správně zacházet – více v další poznámce.

⁵ Odevzdání textu získaného pomocí Ctrl+C, Ctrl+V není řešením úlohy. Tím má být vaše vlastní formulace odpovědi na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace. Více viz další strana brožurky o využívání AI.

⁶ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,9999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Využívání nástrojů umělé inteligence při řešení úloh

Umělá inteligence se stala standardním pracovním nástrojem. Chceme, aby byla přínosem i pro KSICHT. **Domluvme se na následující trojici pravidel**, která nám pomůže udržet KSICHT smysluplný.

1. Uveďte model AI

Zodpovědné použití AI je povolené. Pokud ji použijete, **napište, jaký model a verzi jste využili** (např. GPT-4o...).

2. Uveďte prompt

Uveďte, **jak jste se chatu zeptali**. Autorovi úlohy to umožní zjistit, jak přemýšlíte, a poskytnout Vám zpětnou vazbu. Neodevzdávejte jako odpověď AI generovaný text vzniklý zkopírováním zadání přímo z KSICHTí brožurky, ale cíleně **vyhledávejte konkrétní informace**, se kterými si nevíte rady.

AI Vám může pomoci i jinak: může Vám pomoci s rešerší, pomoci pochopit obtížný článek, zkonzultovat formulaci Vaší odpovědi nebo Vám pomoci dostat se z uzavřeného kruhu myšlenek. Do řešení **neuvádějte nadbytečné informace** a svou odpověď na základě AI výstupu vždy **formulujte vlastními slovy**.

Smyslem formulace řešení vlastními slovy je i to, abyste ze správného AI výstupu (logu) nadbytečné informace vypustili. V tomto ohledu s AI pracujeme jako s libovolnými jinými internetovými nebo knižními zdroji. Nevypisujte nám tedy odstavce, ať už vaše vlastní, nebo generované, doufajíc, že si v tom najdeme správnou odpověď. **Předmětem hodnocení bude i sdělnost Vašich řešení**. Autor KSICHTí úlohy není detektiv.

3. Respektujte autory

Autor KSICHTí úlohy není trenér jazykových modelů. Autor je zvědavý na Vaše úvahy, mnohdy jsou pro něj zdrojem inspirace. Přípravám úlohy kromě autora věnuje čas i tým recenzentů, korektorů a dalších editorů. Trefnou autentickou odpovědí **dejte najevo, že si jejich práce vážíte**.

Autor může specifikovat další konkrétní požadavky, jak si při řešení počínat s AI. Respektujte je.

Je-li požadován odkaz na citování zdroje informace, nelze AI použít, protože požadovaný **(primární) zdroj není s pomocí chatu dohledatelný**.

Odhalit, zda byla AI užita, není v současnosti (srpen 2024) možné s jistotou. Trojice pravidel se opírá o důvěru ve Vás. Prosíme, dodržujte je.

- *Desloratadin je aktivní metabolit loratadinu, což znamená, že působí přímo a rychleji než loratadin, protože není nutné, aby se metabolizoval. Desloratadin má tedy přímý antihistaminový účinek.*
2. Dávkování:
- *Loratadin se obvykle podává v dávce 10 mg, protože tato dávka zajišťuje dostatečnou koncentraci účinného metabolitu (desloratadinu) v těle po metabolizaci.*
 - *Desloratadin se podává v dávce 5 mg, protože je účinnější v nižší dávce. Jelikož je již aktivní formou léčiva, není potřeba tak vysoké dávky, jakou by bylo potřeba u loratadinu.*

Tato odpověď obsahuje správné informace. Uznána ale být nemusí. Vzhledem ke stylu psaní v kombinaci se specifickou syntaxí a chybám v gramatice může autor usoudit, že jste formulovaná pravidla porušili, a strhnout body.

V dřívějších letech se bohužel stalo, že autor některé formulace řešení zamítl z důvodu podezření na opisování AI chatu, i když ve skutečnosti byla vlastní prací řešitele. Nekažte proto prosím KSICHT sobě ani ostatním, a při použití AI důsledně dodržujte trojici pravidel.

...já už nevím!

Chcete přemýšlet a učit se? Hledáte lidi, mezi které tím zapadnete? Potom je tu KSICHT pro Vás. Proč? Zkrátka, KSICHT má právě takovou kulturu. Kulturu, ke které patří společná radost z učení se; kulturu, kde jsou upřímnost, pravdivost stejně jako vlastní tvůrčí zápal na vrcholu žebříčku hodnot. Vznikl z ní v podobě, v jaké jsme jej poznali jako řešitelé, dnes už organizátoři. Kulturu nemůžeme vymáhat: chceme ji zachovat, předat dál. Pomozte nám!

- Pište odpovědi, které jsou opravdu Vaše.
- Pište odpovědi, které umíte obhájit.
- Dejte najevo zvědavost.
- Když už náhodou opravdu nevíte, nezachraňujte to bezhlavým generováním textu.

Jako autoři tuto kulturu implicitně vkládáme do KSICHTých brožurek. Přejeme si dostávat to samé od vás, řešitelů. Ve většině případů se tak děje. Neudělejme z KSICHTu soutěž v psaní promptů. Díky!

Úvodníček

Milí řešitelé,

je to už nějaká chvíle, co skončily prázdniny, a veškeré vzpomínky na letní výlety se pomalu, ale jistě stávají minulostí. Aby se vám po nich tolik nestýskalo, turistická sekce vedení KSICHTu se rozhodla, že vám dá ještě jednu příležitost si zavzpomínat na podniknuté túry a výlety, a podívat se, kam se v létě vydali autoři, aby nabrali inspiraci a energii.

Hned první trasa, na kterou zamířila naše zvědavá výprava chemiků, byla značená spoustou turistických značek různých barev. Po nějaké chvíli naši cestovatelé narazili na magický portál složený z duhového víru všemožných látek. Za ním našli naši KSICHTí průzkumníci vzkaz od záhadného sira Baltazara Elixirise, který všem svým následovníkům odkázal úkol s tajemnou *Alchymistickou výzvou*. Jako správní chemici naši cestovatelé nemohli odolat a pustili se do řešení.

Po návratu se turistická sekce rozhodla pro mnohem konvenčnější a odpočinkovější cíl příští trasy. Jako svou destinaci si turisté zvolili východní pobřeží Spojených států amerických. Tamní výpravy po pobřeží Atlantiku a bohaté zásoby mořských plodů, tradičních potravin a podezřelých léčiv jim poskytly mnoho zdrojů inspirace k sepsání *Americké* úlohy.

Ve třetí instanci KSICHTích výletů se naši turisté ocitli na exkurzi v historické lékárně, třeba takové, jakou můžeme najít v hospitálu Kuks. Omamná vůně levandulí a vína, která prostupovala vzduch v lékárně, jim poskytla bohatý zdroj nápadů, který se ani nevešel do jedné úlohy. První díl, *Léčiva v průběhu věků I*, vám nyní tedy představujeme se slibnou vyhlídkou na jeho pokračování.

Zatímco tito cestovatelé z KSICHTího turistického oddílu se honili po různých krajích, dvojice chytrých mladíků se rozhodla řídit heslem 'work smarter, not harder'. Využili svůj zmenšovací paprsek a namísto do okolní krajiny se vydali na výlet do krajiny DNA a enzymů. Jejich *Toulky po genech* překvapivě odhalily, že i v takto malém měřítku se můžete potkat třeba s pilnými obchodními cestujícími, putujícími od báze k bázi.

A zatímco se dělo tohle všechno, poslední člen turistické sekce se do své cílové destinace vydal letadlem. Při pohledu na oblaka, vznášející se kolem palubních okýnek, ho napadla úloha inspirovaná naší zemskou atmosférou. A jakmile zazněl z palubního reproduktoru anglický hlas mluvící o uhlíkové stopě, úloha *Geoengineering* už byla na cestě, obrazně i doslova.

Doufáme, že tato chemicko-turistická exkurze vás bude bavit tak, jako bavila nás. A jelikož turistická sekce nikdy nespí, už v listopadu se rozhodla vás pozvat na víkend s KSICHTem do Českých Budějovic! Těšíme se na setkání ve městě, kde by chtěl žít každý, a přejeme hodně zábavy při řešení úloh!

Za turistickou sekci KSICHTu, Tom Heger

Seriál: Alotropické modifikace uhlíku

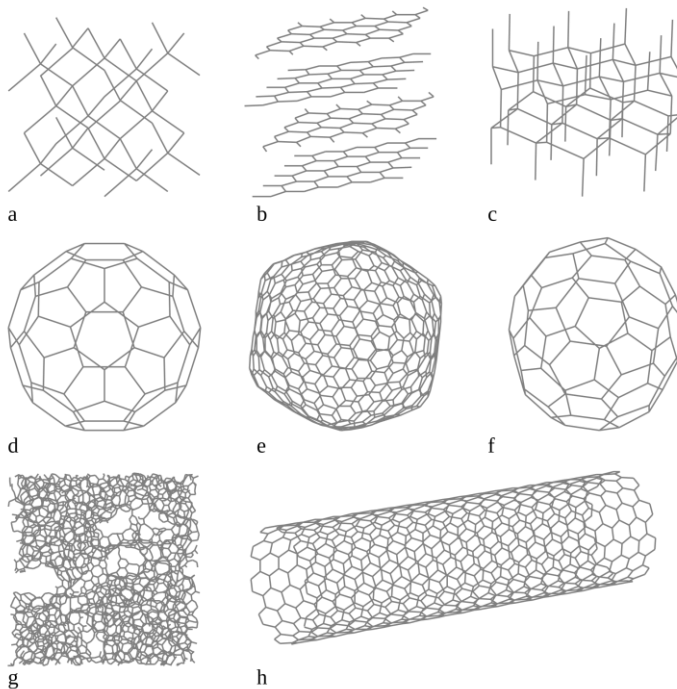
Autor: Zdeněk Moravec

1. díl

V letošním seriálu se podíváme na malý kousek z chemie uhlíku, konkrétně na jeho alotropické modifikace. Seriál bude mít celkem čtyři díly. V prvním dílu se zaměříme na běžné modifikace uhlíku, grafit a diamant. Další tři díly pak budou věnovány exotičtějším modifikacím, například nanotrubicím, fullerenům a samozřejmě také grafenu a jeho derivátům.

Co jsou to alotropické modifikace?

Jako *alotropické modifikace* se označují jednotlivé strukturální formy, ve kterých může daný prvek existovat. *Polymorfie* je pak stejný jev, jen se týká molekul. Kromě uhlíku se s alotropy setkáváme u velkého počtu prvků, například u fosforu nebo síry.

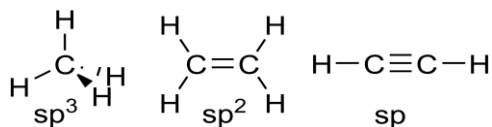


Některé alotropické modifikace uhlíku: a) diamant, b) grafit, c) lonsdaleit, d-f) fullereny, g) amorfni uhlík, h) nanotrubičky. Zdroj: Andel/Commons

Uhlík

Uhlík je velice zajímavý prvek, zasahuje jak do organické, tak i do anorganické chemie. Je šestým prvkem periodického systému (má protonové číslo 6), ve vesmíru je čtvrtý nejrozšířenější (po vodíku, heliu a kyslíku). Pro existenci života na Zemi je naprosto nezbytný; veškerá organická hmota obsahuje uhlík, což je dáno jeho schopností vytvářet velmi dlouhé řetězce vazeb C–C.

Ve sloučeninách je zpravidla čtyřvazný, mezi atomy uhlíku mohou být jak jednoduché, tak i dvojně a trojně vazby. Pokud uhlík vytváří čtyři jednoduché vazby, využívá k tomu čtveřici hybridních sp^3 orbitalů, vazby jsou pak rozmístěny do vrcholů tetraedru. Příkladem může být methan, CH_4 . Pokud je jedna vazba dvojná, využívají se pro tvorbu σ vazeb tři hybridní sp^2 orbitály a pro vazbu π zbylý p-orbital, vazby pak směřují do vrcholů rovnostranného trojúhelníku. V případě trojně vazby jsou pro tvorbu σ vazeb využity dva hybridní orbitály sp a π vazby vznikají překryvem dvou zbylých nehybridizovaných p orbitalů, vazby svírají úhel 180° , příkladem může být acetylen (lineární molekula $H-C\equiv C-H$).



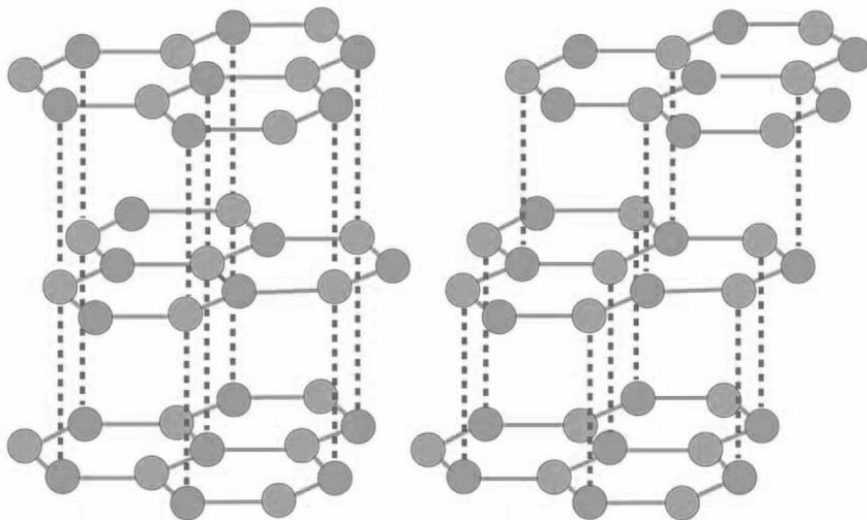
Geometrie uhlíku v hybridizaci sp^3 , sp^2 a sp

Grafit

Grafit je velmi dobře známou a dostupnou alotropickou modifikací uhlíku. Asi nejčastěji se s ním setkáváme ve formě tuhy v obyčejných tužkách (ta ale kromě grafitu obsahuje i jíl). V přírodě se vyskytuje ve formě měkkého minerálu, grafitu, jeho tvrdost podle Mohsovy stupnice tvrdosti minerálů je 1, tedy nejměkčí.[1]

Struktura grafitu je vrstevnatá. Atomy uhlíku mají hybridizaci sp^2 , což znamená, že jeden p elektron zůstává dostupný pro tvorbu delokalizovaného systému π elektronů. Díky přítomnosti těchto elektronů jsou vrstvy grafitu velmi dobře elektricky i tepelně vodivé, naproti tomu měrný elektrický odpor grafitu ve směru kolmém k vrstvám je o pět řádů vyšší ($1,3 \cdot 10^{-5} \Omega m$ ve srovnání s cca $1 \Omega m$). Tento jev, kdy hodnota veličiny závisí na směru, označujeme jako *anizotropie*.

Vrstvy mohou být v grafitu uspořádány dvěma způsoby. Prvním z nich je takzvaný motiv ABA. Tato modifikace se označuje jako α a vytváří hexagonální krystaly. Modifikace β je romboedrická a její uspořádání vrstev je ABC. Vazebná délka C–C ve vrstvách je 142 pm, vzdálenost mezi vrstvami je 335 pm. Vrstvy mezi sebou interagují pouze slabými van der Waalsovými silami, takže jejich soudržnost je výrazně nižší než pevnost samotné vrstvy. Proto se grafit dobře štěpí.



Struktura α - (vlevo) a β -grafitu (vpravo)

Pokud izolujeme jedinou vrstvu grafitu, například mechanickým sloupnutím (exfoliací), získáme tzv. *grafen*. Na něj se ale podíváme až v některém z dalších dílů.

Grafit je velice důležitým průmyslovým materiálem. Jeho dobré elektrické vodivosti se využívá v bateriích, akumulátorech a elektrodách. Díky měkkosti a štěpnosti se využívá jako suché mazivo (lubrikant). Je užitečný v aplikacích, kde není možné použít klasická maziva, například pro práci za vyšších teplot (nad 350 °C). Je také nepostradatelný pro výrobu ocelí, využívá se pro zvyšování obsahu uhlíku v tavenině, a tím pro optimalizaci vlastností oceli.

Zajímavý je ale i z chemického hlediska – buď můžeme na atomy uhlíku ve vrstvách navázat jiné atomy nebo skupiny, nebo lze využít vrstevnaté struktury a mezi vrstvy vložit například ionty kovů. Tím získáme tzv. *interkaláty grafitu*.

Jednou ze základních reakcí grafitu je jeho oxidace, byla zdokumentována již v roce 1859 anglickým chemikem sirem Benjaminem C. Brodiem.[2] Ten studoval reakci grafitu s chlorečnanem draselným a dýmavou kyselinou dusičnou. Tato metoda se dnes příliš nevyužívá, protože je zdrojem toxických oxidů dusíku. V dnešní době je běžnější oxidace grafitu takzvanou *Hummerovou metodou*, vyvinutou v roce 1957. V nejjednodušším případě se jako oxidační činidlo využívá směs manganistanu draselného a koncentrované kyseliny sírové, původní metoda zahrnovala ještě dusičnan sodný. Během oxidace dochází k narušení rovinného

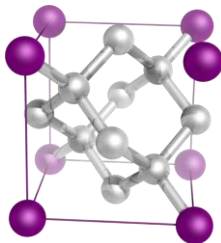
charakteru uhlíkových vrstev a změně hybridizace z sp^2 na sp^3 . Na uhlíky se pak navazují skupiny obsahující kyslík, nejčastěji $-OH$, $=O$, $-COOH$, ale můžeme se potkat i s epoxidovými můstky. Výsledný oxid grafitu je nestálá nažloutlá látka, jejíž chemická struktura je náhodná, proto ji nelze popsat klasickým chemickým vzorcem.

Interkaláty grafitu jsou velmi zajímavou skupinou sloučenin. Mezi vrstvy grafitu můžeme umístit kationty, ale i anionty. V anorganické syntéze se jako silné redukční činidlo využívá sloučenina KC_8 . Příprava tohoto interkalátu je poměrně snadná, stačí přidat grafit k tavenině draslíku ($T_f = 63,5\text{ °C}$), barva grafitu se postupně mění z černé až na bronzovou. Během této reakce dochází k redukci uhlíku a vzniku draselného kationtu. Zahříváním KC_8 dochází k uvolňování kovového draslíku a vzniku interkalátů s nižším obsahem draselných iontů, například KC_{24} , KC_{48} a KC_{60} . Zajímavostí je, že pokud interkalát KC_8 ochladíme pod teplotu $0,14\text{ K}$ ($-273,01\text{ °C}$) stane se supravodivým, tzn. přestane vykazovat elektrický odpor. Pokud místo draslíku použijeme lithium, získáme interkaláty o složení např. LiC_6 a LiC_{12} ; tyto a podobné látky nacházíme i v lithiových akumulátorech.[3]

Pokud grafit oxidujeme v přítomnosti silných kyselin, případně přímo silnými oxidujícími kyselinami, dochází zároveň k interkalaci aniontů kyselin. Například reakcí s kyselinou chloristou, $HClO_4$, dochází ke vzniku interkalátu, který má mezi vrstvami chloristanové anionty, ClO_4^- . Tento proces lze provést i elektrochemicky a dá se využít pro uvolňování vrstev grafitu. Interkalací chloristanového aniontu dochází k jejich vzájemnému oddálení a tím i zeslabení sil, které vrstvy drží pohromadě.[4]

Diamant

Diamant je na rozdíl od grafitu v přírodě vzácný a také velmi ceněný. Jeho struktura se skládá z tetraedrických atomů uhlíků (hybridizace sp^3) propojených do třírozměrné struktury, délka vazby C–C je 154 pm . Krystalová struktura diamantu je tvořena dvěma plošně centrovanými kubickými mřížkami, které se vzájemně prolínají.



Struktura diamantu. Zdroj: YassineMrabet/Commons

Na rozdíl od grafitu není diamant elektricky vodivý, ale má velmi vysokou tepelnou vodivost. To je poměrně vzácný jev, u diamantu je způsoben kombinací silných kovalentních vazeb a malé hmotnosti atomů. Pokud si chemickou vazbu představíme jako pružinu, získáme tak oscilátor pracující na poměrně vysoké frekvenci, a díky tomu je diamant schopen velmi účinně přenášet tepelnou energii.

Grafit je na Zemi běžný, diamant patří naopak mezi vzácné materiály. Pro svůj vznik potřebuje poměrně extrémní podmínky, vzniká ve svrchním plášti při teplotách 900–1300 °C a tlacích nad 4,5 GPa. Diamanty jsou uloženy velmi hluboko v Zemi, k povrchu se dostávají jen při geologických událostech, jako je například sopečná erupce.

Rozdílů mezi diamantem a grafitem najdeme mnoho. Grafit je měkký materiál, naproti tomu diamant patří k nejtvrdějším známým materiálům.[5] Grafit je černý, neprůhledný materiál. Přírodní diamanty jsou naopak čiré a bezbarvé, případně zabarvené nečistotami rozpuštěnými v krystalu, mají poměrně vysokou hodnotu indexu lomu (2,4).

α -Grafit je za laboratorní teploty termodynamicky stabilnější než diamant, rozdíl spalných tepel mezi těmito alotropy je 1,9 kJ mol⁻¹. Diamant má výrazně nižší molární objem než grafit, proto je transformaci grafitu na diamant nutné provádět za vysokého tlaku a teploty. Za vysoké teploty může dojít k přerušení vazeb v grafitu, což umožňuje následné přeuspořádání atomů v krystalové struktuře. První úspěšná transformace byla provedena v 50. letech 20. století při teplotách 1000-2500 °C a tlaku 10 GPa.

Přírodní diamanty jsou důležitou surovinou ve šperkařství, ale najdeme i jiné aplikace. Čiré diamanty se využívají v optice,[6] chemici se s krystalem diamantu mohou potkat například při měření infračervených spekter látek metodou ATR (*Attenuated Total Reflection*).[7] Dobré optické propustnosti, vysoké tvrdosti a dobré tepelné vodivosti se využívá i ve velmi zajímavém zařízení, které se označuje jako *diamantová kovadlina*. Ta umožňuje vystavit vzorek vysokým tlakům (i nad 200 GPa) a zároveň ho studovat například pomocí Ramanovy spektroskopie.[8] Je tvořena krystaly diamantu, mezi nimiž je stlačován vzorek. Diamant je zde využíván, protože má dostatečnou tvrdost, aby odolal vysokým tlakům.

Vysoké tvrdosti a dobré tepelné vodivosti diamantů se využívá také v diamantových kotoučích a vrtácích pro řezání a vrtání tvrdých materiálů. Na tyto aplikace jsou ale přírodní diamanty moc drahé a špatně dostupné. Výroba syntetických diamantů je obtížná, dnes už ale známe mnoho metod jak diamanty vyrobit. V současnosti se využívají především dvě metody, HPHT (*High Pressure*,

High Temperature) a CVD (*Chemical Vapor Deposition*). CVD metodě se budeme věnovat později, u grafenu.

HPHT metoda je založena na rozpuštění vysoce čistého práškového grafitu v tavenině vhodného kovu, nejčastěji železa, a následné krystalizaci. Můžeme tak získat diamanty o velikosti 0,05–0,5 mm.

Známe ale i další možnosti, jak syntetické diamanty vyrobit. Zajímavou cestou k dosažení požadované teploty a tlaku je exploze – takzvané *detonační diamanty* lze vyrobit uzavřením vhodné výbušniny v hermeticky uzavřeném reaktoru a jejím následným odpálením. Jako zdroj uhlíku slouží samotná výbušnina. Vzhledem k podmínkám výroby je zřejmé, že získáme výrazně menší diamanty, jejich velikost se pohybuje mezi 5 až 100 nm, a označují se proto jako *nanodiamanty*. Pro spoustu aplikací je ale tato velikost dostatečná, například pro medicínské aplikace a biotechnologie.[9]

V prvním díle seriálu jsme se podívali na přírodní modifikace uhlíku, v dalších se už zaměříme na modifikace připravené uměle. Začneme fullereny a nanotrubicemi.

Literatura

1. [Grafit](https://mineraly.sci.muni.cz/prvky/grafit.html), URL: <https://mineraly.sci.muni.cz/prvky/grafit.html>
2. Brodie Benjamin Collins. 1859 XIII. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc.* **149**: 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
3. Huang, Y., Pettersson, J. and Nyholm, L. (2022), Diffusion-Controlled Lithium Trapping in Graphite Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Sustainability Res.*, 3: 2200042. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200042>
4. R. Yivlialin, G. Bussetti, L. Brambilla, C. Castiglioni, M. Tommasini, L. Duò, M. Passoni, M. Ghidelli, C. S. Casari, and A. Li Bassi *The Journal of Physical Chemistry C* 2017 121 (26), 14246-14253. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04303>
5. [Is anything harder than a diamond?](https://www.livescience.com/planet-earth/geology/is-anything-harder-than-a-diamond) URL: <https://www.livescience.com/planet-earth/geology/is-anything-harder-than-a-diamond>
6. [Optical properties of diamond](https://secwww.jhuapl.edu/techdigest/Content/techdigest/pdf/V14-N01/14-01-Thomas.pdf). URL: <https://secwww.jhuapl.edu/techdigest/Content/techdigest/pdf/V14-N01/14-01-Thomas.pdf>
7. [Attenuated Total Reflectance \(ATR\)](https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance.html). URL: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance.html>
8. [Diamond-Anvil Cells and Probes for High P–T Mineral Physics Studies](https://geo.mff.cuni.cz/~cm/stavba/ToG-02.09-Mao-Mao.pdf). URL: <https://geo.mff.cuni.cz/~cm/stavba/ToG-02.09-Mao-Mao.pdf>
9. [K čemu všemu se můžou hodit nanodiamanty?](https://www.osel.cz/11343-k-cemu-vsemu-se-muzou-hodit-nanodiamanty/) URL: <https://www.osel.cz/11343-k-cemu-vsemu-se-muzou-hodit-nanodiamanty/>

Zadání úloh 1. série 23. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Alchymistova výzva

Autorka: Zuzana Mackovjaková

(8 bodov)

Vo svete, kde sa veda stretáva s mágiou a kde sa tajomstvá prírody odhaľujú len tým, ktorí majú odvahu ich hľadať, existuje alchymista, ktorý premenil obyčajné na neobyčajné a zanechal po sebe výzvu pre tých, ktorí sú pripravení vstúpiť do jeho mystického laboratória.



V 17. storočí, keď alchymisti a vedci hľadali tajomstvá prírody, jeden muž vynikal nad ostatnými. Sir Baltazar Elixiris⁷ bol známy svojimi experimentami, ktoré hraničili medzi vedou a mágiou. Jeho práca zahŕňala nielen hľadanie nesmrteľnosti, ale aj hlbšie pochopenie chemických procesov. Pred svojou záhadnou smrťou zanechal tajomnú výzvu – hádanku, ktorá mala viesť k odhaleniu jeho najväčšieho objavu. Táto hádanka je známa ako „Alchymistova výzva“, kde sa okrem tejto záhadnej látky zoznámite aj s ďalšími jeho výskumami.

Vy, chemici a bádatelia, máte jedinečnú príležitosť vstúpiť do Baltazarovho laboratória a túto výzvu vyriešiť. Pred vami sú tri časti, z ktorých každá odkrýva ďalšie tajomstvá. Ak uspejete, odhalíte vzorec, ktorý podľa Baltazara mohol navždy zmeniť svet.

Časť 1: Tajomné roztoky

Po vstupe do starej knižnice v laboratóriu nájdete prastarý denník sira Baltazara. Stránky zožltli časom, ale text je stále čitateľný. Na prvých stranách sú opísané štyri roztoky, z ktorých každý skrýva tajomstvá alchymistovej práce. Elixiris tvrdí, že len ten, kto dokáže identifikovať zložky týchto roztokov, je naozaj pripravený skúmať jeho diela.

- Roztok A sa zafarbí nahnedo po pridaní niekoľkých kvapiek jódu, ale po chvíli stratí farbu. Obsahuje totiž redukčné činidlo známe ako jeden z vitamínov.
- Pridaním dusičnanu strieborného do roztoku B vzniká biela zrazenina, ktorá sa rozpúšťa v roztoku látky Z.
- Roztok C vznikol nechtiac, zámenou látky v roztoku A za inú látku. Po pridaní jódu sa roztok sfarbí namodro.
- Zelený roztok D zhnedne, keď je ión kovu v roztoku v kyslom prostredí oxidovaný plynnou látkou Y, ktorá sa nachádza vo vzduchu.

1. Identifikujte látky v roztokoch A–D a látky Z a Y. Pri roztoku D určite ión.
2. Napíšte vyčíslené rovnice chemických reakcií prebiehajúcich v roztokoch.

⁷ fiktívna postava

Časť 2: Alchymistove recepty

Po rozlúštení tajomstva tajomných roztokov sa pred vami otvorí ďalšia časť Archibaldovho denníka. Vidíte pred sebou komplikované recepty opisujúce rôzne chemické reakcie a látky. Baltazar verí, že tieto recepty môžu premeniť obyčajné látky na neobyčajné. A len tí, ktorí objavia ich tajomstvá, dokážu nájsť cestu k objavu jeho veľdiela.

- Recept 1: Reakciou látky X so zriedenou kyselinou sírovou vzniká okrem síranu vápenatého kvapalina W a plynná látka V, ktorá vytvára opäť bielu zrazeninu X v roztoku látky U, známom aj ako vápenná voda.
 - Recept 2: Zahrievaním modrej látky T, ktorú poznáme pod pojmom modrý vitriol, vzniká biely anhydrát S.
 - Recept 3: Ak sa látka X dostane do kontaktu s kyselinou chlorovodíkovou, opäť pozorujeme vznik látok V a W, pričom vzniká roztok bielej látky R.
 - Recept 4: Kov obsiahnutý v roztoku D reaguje s plynným halogénom, s ktorým sme sa stretli v roztoku B, za vzniku hnedej látky Q.
3. Identifikujte látky X–Q.
 4. Napíšte vyčíslené chemické rovnice reakcií opísaných v Baltazarových receptoch.
 5. Čo v alchýmii predstavoval pojem vitriol?

Časť 3: Tajný vzorec

So všetkými vedomosťami, ktoré ste získali z predchádzajúcich častí, sa teraz postavíte pred poslednú hádanku. Sir Baltazar Elixiris v záverečných častiach svojho denníka opisuje tajný vzorec, ktorý je vrcholom jeho celoživotného bádania. Tento vzorec má byť zdrojom obrovskej sily na vytvorenie niečoho magického.

- Produkty reakcie látky S s látkou W následne reagujú s látkou Z za vzniku tajnej mocnej látky.
6. Identifikujte tajnú látku aj produkty prvej reakcie. Nakreslite štruktúru kationu tajnej látky a určite jeho geometriu.
 7. Čo mohlo podľa vás sira Baltazara na tejto látke zaujať?
 8. Pokúste sa napísať ďalšiu chemickú reakciu, kde použijete iba predtým identifikované látky.

Alchymistova výzva bola skúškou nielen vašich chemických znalostí, ale aj schopnosti vidieť za hranice toho, čo je očividné. Vyriešením hádanky ste odhalili tajný vzorec sira Baltazara. Ako moderný chemik teraz nesiete pochoďenú poznania, ktorú zanechal, a je len na vás, aby ste jeho dedičstvo rozvíjali ďalej.

Úloha č. 2: Americká

(7 bodů)

Autor: Tomáš Heger

Tam koupíš za to stříbro všechno, po čem zatoužíš, skot, brav, víno, opojný nápoj, cokoli budeš chtít...

(Deuteronomium, 14:26)

Fotografie byla pořízena při oslavách Dne nezávislosti.

Ke konci minulého ročníku jste měli příležitost prozkoumat zákoutí Singapuru a jeho spojení s durianem, sójou a chemií obecně v *Singapurské* úloze. Tentokrát vedou naše světové toulky do Spojených států, kde autor úlohy strávil letošní léto.



Jednou z prvních věcí, kterých si v USA všimnete, jsou velikosti porcí a balení jídla. Ty jsou totiž mnohdy až ohromující. A také v ohromujících jednotkách, na které si chvíli musíte zvykat.

1. Přeložte následující text do základních jednotek SI:

Kačer Donald šel na nákup. Bydlel 1200 stop od nejbližšího obchodu, a tak mu cesta trvala asi 5 minut. V obchodě si koupil půl libry kuřecích křídél a 8 unci barbecue omáčky. Na obalu si přečetl, že má křídélka ohřát na 250 °F. A tak si kačer pochutnal na svých opeřených příbuzných.

Bonus: Jaká kapalina byla v historii používána k zadefinování tekuté unce?

Kromě kvantity si u amerických potravin můžete povšimnout, že jsou velmi často průmyslově zpracované a různými způsoby chemicky ošetřené. Legislativa v USA není zdaleka tak přísná, co se zpracování potravin týče, a tak se tu mnohdy objevují postupy škodlivé zdraví, ale levné pro zpracovatele.

2. K čemu se v potravinářství ve Spojených státech používají následující látky a proč byly zakázány v EU?

- Chlor
- Oxid titaničitý
- Bromičnan draselný
- Propylparaben
- Azodikarbonamid

Pojďme nyní detailněji prozkoumat výše zmíněný azodikarbonamid (ADA) a jeho využití.

3. ADA je díky svým rozmanitým aplikacím až překvapivě fascinující látka.
 - a) Z jakých látek se ADA průmyslově připravuje?
 - b) Kde mimo potravinářství se ADA také využívá?
 - c) Jaký mechanismus stojí za využitím ADA v těchto aplikacích?

Nechvalně proslulá součást amerického potravinářství je také kukuřičný sirup (neboli glukózo-fruktózový sirup, HFCS). V EU je jeho produkce limitována na 720 kt ročně za účelem podpory různorodé produkce. V USA je ale produkováno 7,5 Mt glukózo-fruktózového sirupu ročně, tedy cca desetkrát více. Autor si láme hlavu – to nemůže být zdravé!

4. Kolik vozů Tesla Cybertruck by v jednom roce mohlo být nepřetržitě poháněno roční americkou produkcí HFCS? Předpokládejte výkon jednoho vozu 600 hp a energetickou hustotu HFCS 290 kcal/100 g sirupu.

Autor úlohy strávil dva měsíce v Rhode Islandu, malém státě na severovýchodě USA známém jako New England. Tento region je mimo jiné proslulý svou kuchyní hojně využívající ryby a mořské plody. Autor může potvrdit, že polévka z humra nebo škeblové koláčky jsou výtečné. Ale ne pro každého...

5. Mnoho lidí trpí alergií na mořské plody. Jaká látka obsažená v mořských plodech je hlavní příčinou této alergie? Proč je diagnóza alergie na roztoče často spjatá s diagnózou alergie na mořské plody?

Rhode Island ale není jen regionem kulinářských radostí. Podobně jako ve zbytku Spojených států se i zde potýkají s nárůstem uživatelů fentanylu, což je analgetikum, ale bohužel i velmi nebezpečná droga. V roce 2022 zemřelo v USA na předávkování drogami obecně více než 100 000 lidí, přičemž dvě třetiny z těchto úmrtí byly navázané právě na fentanyl (který dealeri často přimíchávají k dalším drogám, aniž by uživatelé věděli, kolik ho tam přesně je). Není tedy divu, že se tamní vláda snaží vést osvětovou kampaň.

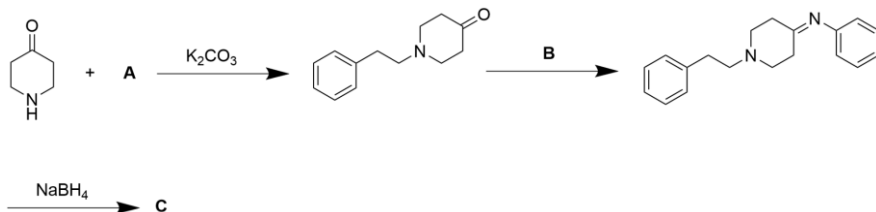


Obrázek 1: Plakát z osvětové kampaně proti náhodnému předávkování tvrdými drogami

6. K jakým drogám odkazuje pět slangových názvů na Obrázku 1 (slovo *narcis* ignorujte)? Nakreslete jejich strukturu. Která z nich je nejpříbuznější fentanylu svým mechanismem působení? Jak se tento mechanismus liší od působení ostatních vyjmenovaných drog?

Naše putování americkou krajinou zakončíme pohledem do zákulisí amerického farmaceutického průmyslu (známého též jako Big Pharma). Fentanyl je v USA pro medicínské účely prodáván pod značkou Sublimaze, a jeho syntéza nabízí pár kroků zajímavých pro začínajícího organického chemika, např. vznik Schiffovy báze.

7. Do následujícího schématu doplňte struktury látek **A-C**. Ve kterém z kroků tohoto schématu vzniká Schiffova báze?



Úloha č. 3: Léčiva v průběhu věku I

(9 bodů)

Autor: Tadeáš Grabic



Člověk moudrý – Homo sapiens – se vyvinul před zhruba 200 000 lety v Africe. Od té doby prošlo lidstvo neskutečným vývojem – místo jeskyní lidstvo přebývá ve zděných domech, je schopné využívat všemožné přírodní zdroje a v neposlední řadě také stavět mnoho různých strojů. Jedna věc však zůstala stejná – navzdory vývoji je lidské tělo stále náchylné k patogenům. Snaha léčit nemoci je lidstvu vlastní po celou dobu jeho existence a také prošla nemalým vývojem. V této úloze se podíváme na to, jak se v průběhu dob měnil pohled lidstva na nemoci a způsoby jejich léčby.

*Tato úloha je zaměřena na vyhledávání informací a následnou práci s nimi. Při hodnocení bude přihlíženo také k výstižnosti odpovědi. **Prosím, vyvarujte se řešení ve stylu Ctrl+C/Ctrl+V odpovědí generovaných umělou inteligencí a odpovídejte stručně a věcně. Díky moc!***

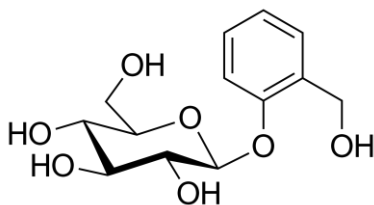
Autor úlohy

Zatímco dnes je cesta k novému léku běh na dlouhou trať s často nejasným výsledkem, v dřívějších dobách se zdlouhavé testování neprovádělo a volba léčby závisela jen na zkušenostech lékaře. Zatímco o prospěšnosti některých praktik, například pouštění žilou, se dnes dá přinejlepším polemizovat, některé praktiky skutečně pacientovi prospěšné byly.

1. K pouštění žilou byly používány pijavky lékařské (*Hirudo medicinalis*). Ty ve svých slinách vylučují látku s antikoagulačními účinky. Jak se tato látka jmenuje a do jaké skupiny látek patří? Jaký je její mechanismus účinku?

Základy moderní medicíny lze datovat až do dob starověkého Řecka. Starověcí Řekové, v čele s Hippokratem, věřili, že nemoc je způsobena nerovnováhou čtyř tělesných šťáv (žlutá žluč, černá žluč, krev a hlen), a na tehdejší dobu měli velmi dobrý přehled o léčivých látkách obsažených v rostlinách. Ve starověkém Řecku ostatně vznikl nejstarší známý lékopis, *De materia medica*, v překladu *O léčivech*. Tato pětidílná encyklopedie sepsaná lékařem Pedaniem Dioscoridem obsahuje popis několika set rostlin, zvířat a minerálů a postupy k přípravě zhruba 1000 léčivých přípravků.

2. Jednou z rostlin zmíněných v lékopisu je vrba. Její kůra obsahuje významné množství glykosidu salicinu, ze kterého lze získat kyselinu salicylovou. Navrhněte činidla pro tuto přeměnu a nakreslete strukturu výsledné kyseliny salicylové. Struktura salicinu je uvedena na obrázku vpravo.



Struktura salicinu

Během středověku byl v Evropě rozvoj medicíny poněkud omezen – nemoc byla vnímána jako boží trest a role lékařů byla upozaděna. Během morových epidemií vystupovali moroví doktoři, kteří se tuto nemoc pokoušeli léčit pomocí pouštění žilou či pokládáním žab na morové léze. Ti typicky nosili masku s dlouhým zobákem, který byl naplněn vonnými bylinkami, nejčastěji levandulí.

3. Proč tomu tak bylo? V jakou teorii přenosu moru tehdy lékaři věřili?

Kromě morových doktorů vystupovali také vesničtí či městští lékaři – felčari. Jejich léčba byla často empirická a na vedlejší účinky se ohledy příliš nebraly. Populárním lékem byl takzvaný dávný kamínek – vlnan draselno-antimonitový –, který se používal jako emetikum. Připravoval se reakcí vína a antimonu – do kalichu vyrobeného z kovového antimonu bylo nalito víno a poté v něm bylo ponecháno 24 hodin, aby proběhla reakce.

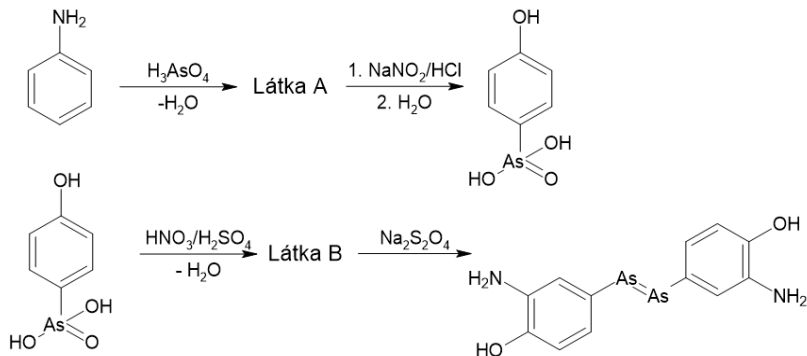
4. Ačkoli jde o účinné emetikum, jeho používání není bez rizika. Jaká rizika nese používání tohoto léku?

V roce 1676 pozoroval nizozemský vědec Antoni van Leeuwenhoek poprvé bakterie, avšak za původce onemocnění je označil až Louis Pasteur o necelých 200 let později. Pasteur se ve svém výzkumu věnoval také chiralitě, avšak jeho nejslavnějším objevem je pasterizace, pomocí které definitivně vyvrátil teorii abiogeneze.

5. Jakým experimentem Pasteur vyvrátil teorii abiogeneze? Zkuste stručně popsat jeho princip. Kde se pasterizace používá v moderním světě?

Koncem 19. století tak medicína věděla, že nemoci způsobují bakterie, avšak antibiotika známá zatím nebyla. Důležitou roli v objevování antibiotik sehrál Paul Ehrlich. Ten si všiml, že protilátky v krvi zabíjejí bakterie bez toho, aby poškozovaly tělo. To ho přivedlo na takzvanou *teorii magické kulky* – látky, která selektivně zabíjí pouze mikroorganismy. Bylo známo, že sloučeniny arsenu jsou velmi toxické, a tak se začal věnovat hledání „magické kulky“, která by obsahovala arsen. A to se mu podařilo – v roce 1907 syntetizoval sloučeninu 606, která do historie vešla pod názvem Salvarsan. Tento lék vykazoval relativně malou toxicitu pro člověka a byl účinný proti syfilis, obzvláště v počátečním stádiu.

6. Při syntéze Salvarsanu se vycházelo z anilinu, který při reakci s kyselinou trihydrogenarseničnou za vysoké teploty poskytuje látku A a vodu. Látka A je následně za chlazení diazotována pomocí NaNO_2 a hydrolyzována. Produkt hydrolyzy je za zahřívání nitrován do 1. stupně, přičemž vzniká voda a látka B. 2 molekuly látky B jsou pak redukovány dithioničtanem sodným za vzniku molekuly Salvarsanu. Doplňte do schématu struktury látek A a B.



Navzdory počátečnímu úspěchu sláva Salvarsanu záhy skončila. Částečně to bylo jeho nestabilitou – Salvarsan musel být skladován pod inertní atmosférou, protože za přístupu vzduchu rychle oxidoval a produkty oxidace byly vysoce toxické, takže podávání léku bylo komplikované.

7. Jaký byl další důvod nahrazení Salvarsanu? Který významný objev na poli léčiv se udál ve dvacátých letech 20. století? Kdy byla nově objevená látka uvedena do praxe?

Ve 20. století probíhal vývoj léčiv nevídaným tempem – organická chemie byla na vzestupu a s ní se otevíraly nové možnosti. Ne vždy byly ale znalosti dostatečné na to, aby byl lék bezpečný. Neblaze proslulý je například thalidomid. Pod obchodním názvem Contergan se v padesátých letech 20. století používal proti těhotenským nevolnostem. V šedesátých letech však vyšlo najevo, že lék je teratogenní a způsobuje vývojové vady u nenarozených dětí. Ukázalo se, že thalidomid vykazuje izomerii – zatímco (*R*)-thalidomid působí proti nevolnosti, (*S*)-thalidomid je odpovědný za teratogenitu. V organismu tato látka navíc racemizuje. Celosvětově Contergan způsobil narození asi 17 000 postižených dětí a jeho výrobce se oficiálně omluvil až v roce 2012.

8. Nakreslete oba izomery thalidomidu a označte, který je který. Co znamená pojem racemizace? Má thalidomid nějaké použití v dnešní medicíně?

K rozvoji medicínální chemie přispělo také Československo. Na Ústavu organické chemie a biochemie v Praze dlouhá léta působil jeden z nejvýznamnějších chemiků našich dějin – a ne, nejde o Heyrovského. Řeč je o Antonínu Holém, který zde vyvíjel virostatika. Jím vyvinutým látkám se zpočátku nevěnovala přílišná pozornost; jejich další vývoj byl označený za příliš finančně náročný a neperspektivní. Vše se však změnilo v roce 1990, kdy jeho patenty odkoupila tehdy začínající americká společnost Gilead Sciences. Asi nejslavnějším lékem, který nese Holého stopu, je tenofovir-disoproxil, který je prodáván pod obchodním názvem *Viread*. Tento lék je používán na tlumení AIDS a je schválen i pro léčbu hepatitidy B.

9. Proč je léčba virových onemocnění komplikovanější než onemocnění bakteriálních? Jaký strukturální motiv v tenofovir-disoproxilu je odpovědný za účinnost a proč? Pomoci může například KSICHTí seriál z roku 2023 věnovaný antivirotikům.

Myslím, že můžeme být rádi, že žijeme v době, ve které se nemusíme bát brát léky – jejich účinky (žádoucí i nežádoucí) jsou před uvedením léku na trh intenzivně sledovány a testovány.

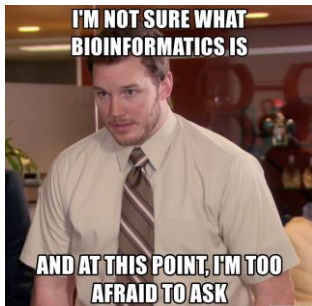
10. Diskutujte na vámi vybraném léku z této úlohy, zda by šlo předejít vedlejším účinkům, kdyby byly veškeré fáze testování dokončeny. **Při řešení této podotázky nepoužívejte AI.**

Historie léčiv zde však nekončí – zajímavostí je ještě více než dostatek. Na několik dalších se můžete těšit ve druhé části úlohy.

Úloha č. 4: Toulky po genech

(9 bodů)

Autoři: Jan Stoklasa, Jakub Krieger



01110 00101 01010 00001 01011 11001 00000
00010 01001 01110 00001 10010 01110 01001
00000 01011 01111 00100 00000 11000 00100

Vážení řešitelé, vítějte ve světě jedniček a nul, ve světě genetiky a zpracování genetických dat. Hned v úvodu bych Vás chtěl ujistit, že i pokud se „bojíte“ světa počítačů, tak se určitě nebojte této úlohy, protože půjde vyřešit pomocí tužky a papíru. A proto si to rovnou vyzkoušejte:

1. Pokuste se přeložit úvodní text do lidské řeči.

Na rozdíl od úvodního textu, který je kódován ve dvojkové soustavě pomocí jedniček a nul, je genetická informace v buňkách uložena ve čtyřkové soustavě. Z chemického hlediska jde o kódování pomocí 4 různých dusíkatých bází zapojených v řetězci deoxyribonukleové kyseliny (DNA). Nukleové báze v DNA jsou odvozeny od dvou různých heterocyklů, vzájemně se párují vodíkovými můstky, a tím tvoří dvě komplementární vlákna DNA.

2. Od jakých heterocyklů jsou jednotlivé báze DNA odvozené? Které báze se vzájemně párují a pomocí kolika vodíkových vazeb?

Jedním z hlavních úkolů bioinformatika je přečíst (takzvaně osekvenovat) genetickou informaci zapsanou v lidském genomu. Moderní sekvenovací metody typicky sekvenují krátké úseky DNA o délce řádově stovek až desítek tisíc bází. Lidský genom ovšem čítá přes 3 miliardy bází. Pro použití moderních sekvenovacích metod je tedy nutné DNA nejprve „nastříhat“.

3. Jako „nůžky“ lze použít restriční endonukleázy, například enzym *Nt.BstNBI*. Které z následujících fragmentů mohly vzniknout působením tohoto konkrétního enzymu? Vyznačte ve vybrané sekvenci úsek, podle kterého jste to poznali.
 - a) 5'-CTAGCAAGAGTC-3'
 - b) 5'-GAGTCAAGCCCC-3'
 - c) 5'-AAGGAGTCGACC-3'
 - d) 5'-CTAACTGAGCTG-3'

Kromě chemických metod můžeme pro „stříhání“ DNA použít i fyzikální metody, například sonikaci⁸. V závislosti na následné metodě sekvenace chceme

⁸ V tomto případě by tedy spíše než o stříhání byla řeč o sekání mixérem.

dostat buď delší, nebo kratší kusy DNA. To můžeme ovlivnit například délkou sonikace.

4. Načrtněte graf kvalitativně popisující délku vzniklých DNA fragmentů v závislosti na době sonikace. Nezapomeňte na všechny náležitosti, které by měl správný graf obsahovat.

Získané ústřížky DNA nyní již můžeme osekvenovat. Moderní sekvenovací metody jsou velmi výkonné, ale také poměrně složité, proto si princip ukážeme na jednoduchém Sangerově sekvenování. To bylo popsáno již v 70. letech 20. století a použito k sekvenování lidského genomu, jež bylo dokončeno roku 2003.

5. Jakou sekvenci barev naměří laserový detektor skenující čelo elektroforézy při sekvenování sekvence 5'-GATTACA-3', pokud používáme fluorescenční dideoxyribonukleotidy s následujícími barvami: A – červená, T – zelená, G – žlutá, C – modrá? Napište také, jakou sekvenci bude mít syntetizované komplementární vlákno (zapsáno ve směru 5'→3').

Přečtením nastříhané DNA získáme takzvaná čtení (anglicky *reads*). Tato čtení se různě překrývají, a tudíž je můžeme složit do delších částí sekvence, kterým říkáme kontigy (*contigs*). Celou věc pak komplikuje skutečnost, že získaná čtení nejsou bezchybná – jejich chybovost se pohybuje asi v řádu jednotek procent.



Obrázek 1: Schématické znázornění čtení a kontigů

Můžeme se pustit do úkolu, jak jednotlivé čtení poskládat dohromady. První problém tohoto úkolu je už jen jeho samotná definice (a jeho následné řešení také není jednoduchý problém). Z těchto důvodů budeme muset zavést určitá zjednodušení.

Asi nejjednodušší definice je ta, kdy čtení chceme složit do nejkratší možné sekvence obsahující všechna čtení ze zadané množiny. Pravděpodobně intuitivně cítíte, že nejde o definici, která přesně odpovídá biologické realitě, ale pro první přiblížení (a pro naše účely) by to mohlo stačit.

Když už jsme si definovali, co chceme dělat, pojďme se podívat na to, jak to budeme dělat. Nejjednodušší algoritmus, který můžeme použít, se v angličtině jmenuje *greedy*, což do češtiny můžeme přeložit jako hladový algoritmus. Algoritmus spočívá v tom, že v každém kroku sloučíme dvě čtení, která mají největší překryv, až do doby, kdy dostaneme jen jednu (výslednou) sekvenci. Pojďme si jeho fungování ukázat na jednoduchém příkladu.

Budeme mít množinu 4 čtení: {AGT, GTA, CCA, GGG}.

1. krok: Sloučíme AGT a GTA (překryv 2) a dostaneme {AGTA, CCA, GGG}

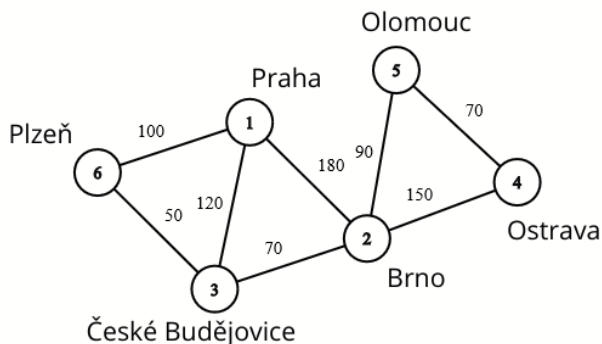
2. krok: Sloučíme AGTA a CCA (překryv 1) a dostaneme {CCAGTA, GGG}

3. krok: Jelikož dvě zbývající sekvence nemají žádný společný překryv, nevíme, v jakém pořadí je zapsat za sebe, a tak si nějaké pořadí náhodně vybereme, například CCAGTAGGG. Hurá, složili jsme si první sekvenci!

Ted' si to pojďte vyzkoušet sami. Mějme množinu 4 čtení: {TGA, AAA, CCG, GAT}.

6. Aplikujte výše popsaný algoritmus na zadanou množinu čtení. Napište jednotlivé kroky algoritmu. Kolik znaků má vaše získaná sekvence?

Pokud si budeme chtít ukázat sofistikovanější algoritmus než již zmíněný hladový, budeme se muset něco naučit o teorii grafů. Grafy nám umožní zobrazit všechny možnosti, jak lze zadaná čtení pospojovat. Asi nejvhodnější příklad, jak si nějaký graf představit, je mapa. Na mapě (většinou) máme nějaká města a cesty mezi nimi, které mají určitou délku. Příklad takové „mapy“ najdete na obrázku 2.



Obrázek 2: Neorientovaný graf (vzdálenosti neodpovídají realitě)

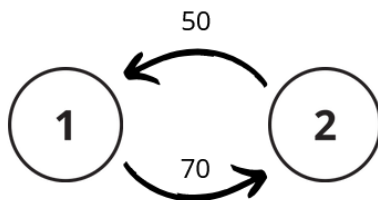
Každý správný graf se skládá z vrcholů (měst), hran (cesta mezi dvěma městy) a jejich ohodnocení (vzdálenosti). Na obrázku výše je například vrchol Praha a vrchol Brno spojen hranou o délce 180 (km). Jedna z věcí, která nás zajímá, je, jaká je nejkratší cesta mezi dvěma městy.

7. Kudy vede nejkratší cesta z Plzně do Brna? Jak je dlouhá?

Další věcí, kterou můžete na grafu řešit, je takzvaná *Úloha obchodního cestujícího*. Obchodní cestující začne svou jízdu v jednom městě, poté navštíví všechna města na mapě (grafu) a vrátí se zpět domů. Jeho úkolem je, aby při tom urazil co nejmenší vzdálenost. Pro bioinformatické účely si budeme muset našeho obchodního cestujícího mírně upravit. Nebudeme chtít, aby na konci cesty dorazil do města, kde cestu začal, ale aby jen navštívil každé město právě jednou tak, aby minimalizoval ujetou vzdálenost. Zkuste mu takovou cestu navrhnout.

8. Jaká je nejkratší možná cesta našeho cestujícího, která navštíví všechna místa na mapě z obrázku 2? Napište, v jakém pořadí jednotlivá města navštíví a jaká je celková délka cesty.

Než se vrátíme k naší úloze, zbývá nám jeden malý detail. V naší představě měst a cest si ho můžeme představit jako spotřebu při cestě s převýšením. Při cestě do kopce zaplatíte za benzín více než z kopce. Matematicky lze situaci reprezentovat orientovaným grafem, kde hrany reprezentujeme šipkami. Takový graf se nám může hodit, pokud budou mít jednotlivé směry různé ohodnocení.



Obrázek 3: Orientovaný graf

A teď zpátky k naší genetické úloze. Nejdříve si budeme muset vyrobit graf.

9. Nakreslete graf, kde vrcholy budou odpovídat jednotlivým čtením z úkolu 6 – {TGA, AAA, CCG, GAT}. Hrany ohodnoťte podle délky překryvu.

Nápověda: Všimněte si, že překryv sekvencí TGA a AAA je 1, zatímco když prohodíte jejich pořadí, tak je překryv 0. Chcete tedy sestrojít orientovaný graf. Věnujte pozornost tomu, v jakém směru bude mít hrana dané ohodnocení.

10. Formulujte, jak v grafu z úkolu 6 najdete výslednou (nejkratší) složenou sekvenci⁹. Poté ji najděte. Jaká je délka získané sekvence?
11. Nakreslete si graf z úlohy 9 ještě jednou a vyznačte v něm nalezené sekvence z úloh 10 a 6. Která z nalezených sekvencí více odpovídá našemu cíli najít nejkratší sekvenci obsahující zadaná čtení?

Máme tedy dva algoritmy, z nichž jeden poskytuje lepší¹⁰ řešení. Pro bioinformatiku je ovšem v praxi stejně tak důležité, jak je daný algoritmus rychlý. Rychlost bude ovlivněna zejména tím, kolik různých možností algoritmus porovnává.

12. Kolik šipek je v grafu z úlohy 9 a kolik je v něm možných cest obchodního cestujícího? Jak tomu bude pro graf množiny 10 čtení? Na základě toho zhodnoťte, zda bude při sekvenování DNA rychlejší hladový algoritmus, nebo algoritmus s obchodním cestujícím.

⁹ Nápověda: Inspiraci hledejte v textu před otázkou 5.

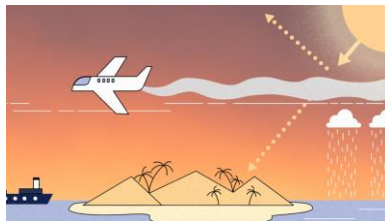
¹⁰ Vzhledem k definici problému jako nejkratší možné sekvence obsahující všechna čtení je „lepší“ poskytnuté řešení kratší.

Task No. 5: Geoengineering

(13 points)

Author: Jakub Krieger

Atmospheric CO_2 levels have risen from 280 ppm to 420 ppm over the course of the last 250 years. This is the predominant cause of the roughly 1°C increase in the average global temperature compared to the preindustrial era. The mechanism responsible for this increase is called the greenhouse effect.



English, Czech and Slovak answers are accepted, but English is preferred.

Despite the efforts to regulate the amount of manmade CO_2 , its levels likely won't stop rising in the near future. Aware of the possible consequences, scientists have started to play with the idea of engineering the Earth to mitigate or even reverse the climate change. Those efforts are called geoengineering. In order to understand them, let us first take a look at the greenhouse effect and how it works.

Part I – The greenhouse effect

1. Run the PhET simulation “Greenhouse Effect” by clicking the link in the footnote¹¹. Use the mode „Photons“. Answer the following questions:
 - a) What is the source of the “yellow” and “red” photons? (*Colors in quotation marks are colors in the simulation, not real colors.*)
 - b) Which real world process might cause the change from a “yellow” to a “red” photon? Give one example.
 - c) What is the link between “red” photons and Earth's temperature?
2. Using Wien's displacement law, calculate the peak wavelength of the photons coming from Sun to Earth and away from Earth. What color does this correspond to? *Hint: the answers to this problem might help you with problem 1 and vice versa.*

When photons interact with molecules in the atmosphere, they may stimulate different processes based on their different wavelengths.

¹¹ https://phet.colorado.edu/sims/html/greenhouse-effect/latest/greenhouse-effect_all.html

3. Consider a CO_2 molecule. Rank the following processes in the order of increasing energy they require:

- rotation around 2-fold axis of symmetry,
- excitation of an electron to the lowest unoccupied molecular orbital,
- antisymmetric stretching,
- dissociation of CO_2 to CO and O ,
- bending,
- ionization to CO_2^+ .

Which of these processes are the most relevant for climate change?

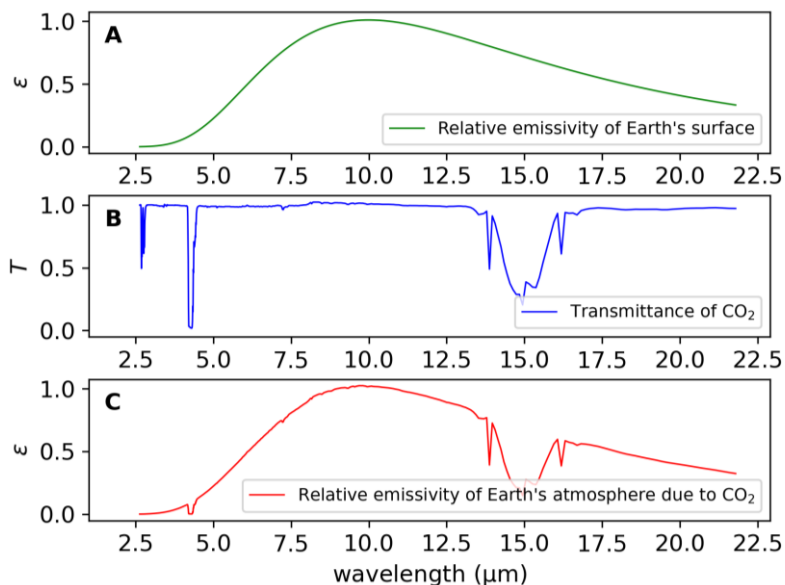


Figure 1: Spectra for problem 4

4. Look at the plots in Figure 1. Explain:

- how your answer to problem 2 relates to plot **A**,
- how your answer to problem 3 relates to plot **B**,
- the shape of plot **C** using the model from the PhET simulation.

Part II – CO₂ removal

The first branch of approaches to fight climate change is to somehow remove CO₂ from the atmosphere, i.e., to become carbon negative. However, given that we currently produce about 40 Gt of CO₂ each year, attaining carbon neutrality would already be a great success.

5. Rank the following processes from the most carbon positive to the most carbon negative. Justify your answer:
- burning 1 km² of rainforests for farmland,
 - producing 1 MJ of energy in a nuclear power plant,
 - making a campfire from 1 ton of fallen tree branches,
 - producing 1 ton of beef (consider that the energy used is produced from the same power plant mix as in the Czech Republic),
 - burning 1 ton of *biomass and capturing the produced CO₂*

One of the leading causes of increasing CO₂ levels is concrete production. An essential material for concrete production is limestone.

6. Write down the balanced chemical equations of producing lime mortar from limestone. This process is sometimes called the lime cycle. Concrete production is a more complex process involving other chemical reactions. Explain why, considering CO₂, it could not be considered a cycle as well.

A proposed CO₂ removal method called *ocean fertilization* aims to foster the natural ability of phytoplankton to produce limestone.

7. Write down a series of chemical equilibria that an atmospheric CO₂ molecule must undergo to end up in a phytoplankton shell.
8. What element is used for the fertilization of phytoplankton?

Plants also consume CO₂, so an obvious CO₂ removal method is *afforestation*. However, to decrease the concentration of CO₂ by some 30 ppm, that is, to remove some 700 Gt of CO₂, we would have to grow new forests the size of China.

Scientists have therefore started looking for different ways to capture and store CO₂. Besides capturing the CO₂ produced by burning biofuels, *direct air capture and storage* has also been proposed.

9. Describe the chemical principle of amine scrubbing, a popular direct air capture and storage method. How will the captured CO₂ be removed from the amine?

10. In order to decrease the concentration of CO₂ by 30 ppm, what volume of supercritical CO₂ would have to be stored underground, assuming it will be compressed to 75 bar at 15 °C? The molar volume of CO₂ under these conditions is 50.68 cm³ mol⁻¹.

Part III – Solar engineering

Part II illustrates the problems that we may face when trying to scale up CO₂ removal methods. Solar engineering completely disregards CO₂ and instead focuses on mitigating the radiative forcing imbalance.

Marine cloud brightening and *cirrus cloud removal* are both examples of proposed solar engineering approaches. While the first proposes creating more clouds, the latter suggests the opposite.

11. Answer the following questions:

- Which compound is the most significant greenhouse gas?
- Why can an ice cube be transparent, although snow is white?
- Considering your answers to a) and b), explain how clouds may contribute to positive and to negative radiative forcing.

Cloud seeding was already put in use in Operation Popeye during the Vietnam War.

12. Which compound was used as condensation nuclei?

13. The most heavily discussed solar engineering method is *stratospheric aerosol injection*.

- Which compound is meant to be injected?
- What natural process does this approach mimic?
- Why would tropospheric aerosol injection not be a good idea?

Picture a scenario where geoengineering is the only way of preventing a disaster (for example glacier thawing that would flood cities with millions of people).

14. Of the geoengineering approaches mentioned throughout the text in italics, pick one that you would invest in. Briefly explain your choice, taking into account factors like price, potential hazard, scalability and reversibility.

Zajíček chemik

