Korespondenční **S**eminář **I**nspirovaný **Ch**emickou **T**ematikou

Ročník 17 (2018/2019)

Série 3

Chemie je všude: je ve vodě, je v půdě, je ve vzduchu a je i v nás samotných. Veškeré materiály jsou tvořeny chemickými látkami, chemické reakce nám každodenně pomáhají s tvarováním světa kolem sebe a biochemické reakce nás vlastně utvářejí: katalytické reakce umožňují každodenní běh našich těl, neurotransmitery jsou nositeli našich emocí a naše DNA může dát vzniknout novým generacím. Avšak bez porozumění tajemným nebezpečenstvím 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 17. 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 kopu 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 *Spektroskopie nukleární magnetické rezonance*, jehož název mluví za vše. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá 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.

Mimo to, úspěšní řešitelé získávají i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PřF UK a Univerzitě Palackého v Olomouci[1], a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PřF UK nebo VŠCHT.

[1] KSICHT je brán jako předmětová soutěž v chemii podobná olympiádě.

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.[2] Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

Řešení online lze nahrávat **pouze** ve formátu PDF. Na následujícím odkazu http://bit.ly/rovnicePDF naleznete krátký souhrn, jak vygenerovat PDF, a také odkaz na šablonu pro LaTeX. Dále prosíme, abyste svá řešení ukládali pouze v orientaci na výšku, nikoli na šířku.

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.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! I letos se bude konat jarní výlet s KSICHTem. Místo a termín budou upřesněny. Prosíme zájemce, aby se včas zaregistrovali na stránkách KSICHTu[3], a to co nejdříve, počet míst je omezen! Informace k výletu budeme na webu průběžně aktualizovat.

[2] Neposílejte naskenovaná nebo vyfocená řešení s výjimkou obrázků, text bývá špatně čitelný. (bod 6 desatera řešení úloh, viz dále)
[3] http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu

Termín pro odeslání řešení 2. série: 11. 3. 2019

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

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 ověříš.[4]
4. Nezkopíruješ $W^{i}k^{i}p_{e}d_{ii}$ českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.[5]
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 svého.[6]
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

[4] Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídit 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 odpovědí 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.

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

Úvodníček

Drahé Ksichťačky, drazí Ksichťáci,

to, že držíte v rukou tuto sérii KSICHTu je důkazem, že se nám podařilo překonat olbřímí sněhové závěje v centru Prahy (zvláště pak u Muzea) a dopravit všechny připravené brožurky ve zdraví až na poštu. Téma této brožurky tak bude veskrze zimní. Zveme vás totiž na Zimní chemickou olympiádu. Zajisté víte, že každá správná olympiáda musí mít zahájení a hymnu. Naše nebude výjimkou, a sérii proto zahájíme písní Chemists know z muzikálu Frozen. Vzhledem k mezinárodnímu charakteru tohoto velkolepého klání jsme logicky zvolili text v originále. Zimní období v sobě skýtá mnohá úskalí. Asi největším nepřítelem sportovce je v zimních měsících především tuhý mráz. Zocelit se vůči němu budete moci v další cizojazyčné úloze nazvané Nemrznúca zmes. Při následném rozmrzání bude dostatek času na hloubání nad duchem soutěže. Klasická olympiáda totiž stojí na mnoha skvělých myšlenkách, které jsme se pokusili v naší variantě nejen zachovat, ale i poněkud vylepšit. Například v dnešní době již zcela zastaralé olympijské kruhy jsme nahradili mnohem elegantnějšími chemickými šestiúhelníky. Jak se nám to povedlo, zjistíte v úloze třetí. Nedílnou součástí všech sportů, a to dokonce i šachu, je bohužel doping. Naprostou klasikou v tomto odvětví sportovního businessu jsou rozličné rostlinné metabolity označované souhrnně jako alkaloidy. K dosažení vítězné mety v naší chemické soutěži se tak alkaloidy nevyhnou ani vám. Nyní už se ale dostáváme do cílové rovinky, kde rozhodnou i takové detaily, jako je osvojení kvalitní techniky a soužití se svým vybavením. V cílové rovince na vás proto čeká náročná prověrka označená zkratkou NMR.

Tímto je naše chemická olympiáda u konce. Proto sláva vítězům, čest poraženým, a na viděnou zase příště u další série KSICHTu!

Za autorský kolektiv

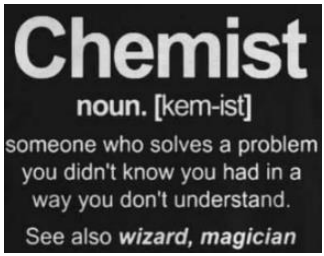
Honza Havlík

Zadání úloh 3. série 17. ročníku KSICHTu

Milí řešitelé, protože značná část z vás ignoruje doporučení pro zasílání úloh, máme pro vás důležité sdělení: neposílejte nám prosím naskenovaná nebo vyfocená řešení. Vzhledem k jejich obtížné čitelnosti je už nebudeme opravovat.

Task 1: Chemists Know **(11 points)**

Authors: Štefan Malatinec and Štefan Stanko



Dear Chemists,

The task we have prepared is inspired by and follows the lyrics of the song Chemists Know by University of California, Irvine: https://www.youtube.com/watch?v=iM_I6rtIgn0.

The song states many things that chemists are supposed to know – but do we really? The following series of problems is supposed to make you think deeper about phenomena that we may take for granted. Some of the questions that may be beyond your knowledge are labelled as Bonus Questions and you do not need to answer them to get full marks. However, if you answer them correctly, you will get a reward in your own reward system.

This task is written in English – the lyrics of the song would be challenging to translate, and it gives you an opportunity to practice and develop your language skills. However, ***we will accept your answers in English, Czech and Slovak*** *languages. We hope you will like the song and enjoy the task!*

Snow looks white, 'cause it's scattering light elastically.
Atoms are everywhere I look, though none of them can be seen.

Molecules have always been a challenge to resolve.
Light microscopes don't work, heaven knows we tried.
Do they exist? Can they be seen?
Maybe using some spectroscopy!
For centuries, we didn't know. Well now… we know!

1. The first question is obvious – why does snow appear white? Describe, in more detail, what does *'cause it's scattering light elastically'* mean.

2. Why are light microscopes not able to achieve atomic resolution?

   Bonus 1: A mathematical expression is shown at 0:58. Which famous equation is this expression a part of, and what is it equal to?

Chemists know, chemists know,
what makes water freeze and flow.
Chemists know, chemists know,
why fireflies can glow.
All chemists know Avogadro,
order ten to twenty-three.
(the moles never bothered me anyway.)

3. What is the name of the bicyclic organic compound shown at 1:00 and what is it used for?

   Bonus 2: Write down the name of the laboratory equipment shown at 1:06 and 2:01.

4. Which two physical quantities affect the phase of water? What do we call the phase transitions from liquid to gas and vice versa? What is a supercritical fluid?

5. What is the purpose of the glowing of fireflies? What is the name and structure of the main organic compound which allows fireflies to glow?

6. What do we use the Avogadro constant for? This year, the constant will be redefined. What is the new definition of the constant and the unit of one mole? What is the motivation behind the redefinition?

   Bonus 3: Which mathematical procedure is the girl at 1:29 schematically drawing?

Ångströms measure distance,
nomenclature hard to say,
though are macroscopic, we always find a way!
We love to see what we can do,
synthesizing novel molecules,
from Exclusion Principle of Pauli:
CHEMISTRY!

7. The structure of L-methyl-α-D-glucopyranoside is shown at 1:35. With the aid of the structural formula, explain what the following parts of the name indicate:

   α, D, pyranoside.

   Bonus 4: A schematic of which microscopy technique with atomic resolution is drawn at 1:44?

8. How long is one Ångström in SI units?

9. Explain briefly the Pauli exclusion principle

Chemists know, chemists know,
about ozone in the sky.
Chemists know, chemists know,
sigma bonding vs. pi.
We understand Le Châtelier.
Equilibrium!

10. What is ozone? Write down its structural formula. How is it formed in nature? Where in nature can we find it and what is its main role?

11. Describe briefly the difference between sigma and pi bonding.

    Bonus 5: What do we call the scheme at 2:13? What is the bond order of the molecule described by the scheme?

12. Explain briefly Le Châtelier's Principle.

    Bonus 6: What kind of molecule is shown at 2:29?

There's chemistry to be found,
from the air down to the ground.
We make these compounds form
in flasks with bottoms that are round.
We hope they crystalize,
'cause columns are the worst!
Still we strive to do all this,
for the chance to be the FIRST!

13. What is the name of the tall cylindrical instrument shown at 2:38 and what is it used for?

    Bonus 7: What is the role of the leaking gases in the machine?

14. Crystallisation from a solution and column chromatography are both widely used methods in synthetic chemistry. Explain briefly how they work. (Note: there are two main types of crystallisation, and both are required to get the full mark). Why do we *hope they crystallise*? Hint: The correct answer is not *'Cause columns are the worst!* ;)

Chemists know, chemists know,
why it's red at the break of dawn.
Chemists know, chemists know,
where reactants go when they're gone.
We need to know
every single way
to form or break BONDS!
(the moles never bothered me anyway.)

15. Explain *why it's red at the break of dawn*.

16. Organic chemists often use a TLC test for quick monitoring of reactions. What does the abbreviation TLC stand for?

17. Write down the schemes of three bond-forming reactions and three bond-breaking reactions. The reactants and products must be real substances (i.e. not "A + B → A-B"), and the bond-forming and bond-breaking should be the key step in the reaction. Try to keep your answers as simple as possible.

    Bonus 8: Why does one's voice have a higher pitch after breathing in He? Which compound that is safe to breathe can be used to lower one's voice?

Úloha č 2. Nemrznúca zmes a jed v jednom (10 bodů)

Autor: Matúš Drexler

Zima sa zvyčajne pre nás spája so sánkovaním, lyžovaním, ale samozrejme aj s Vianocami. Avšak niektorí z nás majú aj iné spomienky a to na nemocnice so zlomeninami. Vtedy zvyčajne nadávame na cestárov a na zlú údržbu ciest a chodníkov. „Zima zastihla cestárov nepripravených!“ alebo „Prečo tie cesty poriadne nesolia?“. A tu sa k tomu dostávame. Čo s tým to solenie vôbec má?

1. Ako prvé si musíme zopakovať základné chemické výpočty roztokov. Do 100ml banky bolo pridaných 15,2159 g NaCl a banka bola doplnená vodou (ρ(roztok) = 1,205 g/cm^3). Vypočítajte molárnu koncentráciu NaCl, molalitu NaCl, hmotnostný zlomok NaCl, molárnu koncentráciu Na^+ a molárnu koncentráciu Cl^-.

Takže základné výpočty sme si zopakovali. Určite ste si už všimli (a ak nie, odporúčam vyskúšať), že keď do vriacej vody nasypete soľ, voda na istý čas prestane vrieť.

2. Pri akej termodynamickej teplote mrzne a vrie voda (p = 1 atm)?

Teplotu tuhnutia vody by sme hádam vedeli. Avšak čo taká špinavá voda (napr. voda s blatom), soľanka alebo nami posolená cesta?

3. Prečo cesty solíme? Má zmysel solenie ciest aj v oblastiach s „hlbokými“ mrazmi (napr. –30 °C)?

4. Niektoré vlastnosti roztokov nezávisia na type látky, ale len na jej koncentrácii. Ako sa nazývajú tieto vlastnosti popisujúce zmeny teploty topenia a tuhnutia?

Aby sme vedeli vyhodnotiť danú zmenu teploty varu a teploty tuhnutia vody, potrebujeme vedieť hodnoty niekoľkých konštánt.

5. Napíšte, ako sa nazývajú (dve) konštanty prislúchajúce k vyššie uvedenej problematike. Taktiež napíšte vzťahy, ako dané konštanty vypočítať z tabuľkových hodnôt a zo zmien teploty topenia/tuhnutia. Uveďte aj jednotky, v akých dané veličiny do vzorca dosadzujeme.

6. Na aké látky (rozpustené vo vode) je táto teória obmedzená?

Teraz konečne nastáva tá chvíľa, aby sme si niečo vypočítali. Je treba mať na zreteli, že všetky tieto zmeny sú pre štandardné podmienky (p = 1 bar).

7. Roztok z úlohy 1) bol umiestnený do kúpeľa o teplote –79 °C s Beckmannovým teplomerom. Pri akej teplote došlo k tuhnutiu vody? Následne sme roztok priviedli k varu. Pri akej teplote došlo k varu?
   ($\Delta H_{\text{vyparovania}}$ (H_2O) = 40660,4 J/mol, $\Delta H_{\text{tuhnutia}}$ (H_2O) = 334 kJ/kg)

8. K týmto vlastnostiam patrí taktiež jav s veľmi dôležitou funkciou v biológii. Ako sa tento jav volá? Aký termín používame k popisu vnútorného tlaku pletív a tkanív? Ako to súvisí s týmto fyzikálnym javom? Čo sa stane s bunkou, pokiaľ ju umiestnime do prostredia destilovanej vody?

Aby sme lepšie pochopili význam týchto dejov je nutné ešte stále pátrať v teórií. V dnešnej dobe sú tieto techniky samozrejme dávno prekonané, ale v dobe objavovania vlastností látok zohrali významnú úlohu od anorganickej chémie cez organickú, až ku biochémii.

9. Na zistenie akej vlastnosti zlúčenín sa najčastejšie spomínané vlastnosti používali?

Posledný spomínaný jav (z úlohy 8) získava na význame aj dnes v krajinách s nedostatkom sladkej vody.

10. Ako a načo tento jav (z úlohy 8) využívame v spomínaných krajinách?

A späť ku vzorčekom:

11. Ako vypočítame spomínaný jav z úlohy 8? Napíšte, čo znamenajú jednotlivé veličiny.

12. Vypočítajte túto hodnotu pre roztok NaCl, ktorý je izotonický s krvnou plazmou a má koncentráciu 0,155 mol dm^{-3}. Aký je jeho osmotický tlak pri telesnej teplote 37 °C? Čo znamená slovo izotonický?

Teraz si vyskúšame niečo viac

13. 4 skupiny študentov sa rozhodli namerať osmotický tlak 0,100M roztoku kyseliny octovej vo vode pri teplote 22 °C. Uvažujme disociáciu kyseliny octovej s pK_A = 4,765. Skupiny dospeli k takýmto výsledkom: A – 253,218 kPa, B – 1864,88 Torr, C – 4,7470 atmosfér, D – 2,53218 bar. Ktorá skupina má výsledok správne?

   a) A b) B c) C d) D e) ani jedna

14. Vypočítajte nasledujúce údaje o látke XBr_y (*aq*). X je neznámy prvok (máte ho zistiť). Kvôli prehľadnosti zápisu označíme látku XBr_y písmenom A. Doplňte aj jednotky veličín, ktoré zisťujete. ($\underline{m}$ je molalita, roztok tvoril homogénnu zmes)

$w(\mathrm{A}) = ?$ $\underline{m}(\mathrm{A}) = ?$ $M(\mathrm{A}) = ?$ $K_\mathrm{E}(H_2O) = ?$
$K_\mathrm{K}(H_2O) = ?$ $\Delta T_\mathrm{topenia} = ?$ $\Delta T_\mathrm{var} = ?$ $c(\mathrm{A}) = ?$

Poznáš nasledujúce údaje:

$R = 8{,}3145\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$	$T = 37\ ^\circ\mathrm{C}$
$m(\mathrm{A}) = 357\,006\ \mathrm{mg}$	$V\,(\mathrm{celkové}) = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$
$\pi = 10\,314{,}9687\ \mathrm{kPa}$	$\rho(\mathrm{A,\ pri}\ c(\mathrm{A})) = 1\,160\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$
$\Delta H_\mathrm{tuh}(H_2O) = 6{,}012\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\Delta H_\mathrm{vyp}(H_2O) = 40{,}6664\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

Úloha č. 3: Týden v organické laboratoři **(9 bodů)**

Autorka: Zuzana Osifová

Organičtí chemici tráví ve svých laboratořích až deset hodin denně. Za tento čas musí udělat řadu rychlých a hlavně správných rozhodnutí, často i ve stresových nebo nebezpečných situacích. Připojte se v rámci této úlohy k jedné skupině organických syntetiků a pomozte jim vyřešit problémy v laboratoři!

Část A: Pomotané lahve

Vaším prvním úkolem je vyzvednout zásobní lahev cyklohexenu pro několikastupňovou syntézu, ale ve skladu si všimnete, že dvě lahve s chemikáliemi přišly o své štítky. Podle seznamu chemikálií zjistíte, že v neoznačených lahvích musí být cyklohexen a cyklohexan.

„Není čas na NMR," říká doktorand Martin a podá vám lahvičku s červenohnědým obsahem. „Přidejte to ke vzorkům z lahví, ať víme, na čem jsme. Ale pozor! Je to těkavé!" Podíváte se na štítek – bromová voda.

1. Popište očekávané pozorování při přidání bromové vody k cyklohexanu i cyklohexenu. Nakreslete schémata probíhající reakce.

2. O jakou reakci se jedná?

Část B: Syntéza cyklohexanolu

Podáte Martinovi lahev s cyklohexenem. Vaším úkolem je nasyntetizovat cyklohexanol. Jelikož je cyklohexen symetrický, můžete použít obě komplementární metody hydratace – hydroxymerkuraci s následnou redukcí i hydroboraci s následnou oxidací.

3. Nakreslete reakční schémata obou zmíněných hydratací cyklohexenu.

4. Nakreslete produkty hydroborace následované oxidací i hydroxymerkurace s následnou redukcí 1-methylcyklohexenu.

5. Jak se nazývá pravidlo popisující regioselektivitu elektrofilních adičních reakcí?

Část C: Oxidace alkoholů

Konečně máte hotový a vyčištěný cyklohexanol, ale hned je tu zase Martin s dalším úkolem! Chce, abyste připravený alkohol oxidovali pomocí PCC. Ale takovou látku hledáte ve skladu chemikálií marně. Budete si ji muset připravit sami. Hlavně nic nepokazit!

6. Co znamená zkratka PCC? Nakreslete jeho vzorec.

7. Jak bylo poprvé připraveno?
8. Z jakého důvodu je PCC toxická chemikálie?
9. Nakreslete úplné schéma oxidace cyklohexanolu.

Část D: Syntéza methylidencyklohexanu

Konečným produktem vašeho schématu je methylidencyklohexan. Abyste zvolili správný postup při posledním kroku, je potřeba zadanou úlohu probrat a navrhnout vhodný postup. Jako výchozí látku použijete připravený cyklohexanon.

„Nejjednodušší bude použít adicí Grignardových činidel na ketony," zazní laboratoří první názor. „Když použijeme cyklohexanon a methylmagnesium-bromid, získáme příslušný alkohol a ten pak snadno dehydratujeme s použitím $POCl_3$ v pyridinu."

„To zní dobře. Ale co použit Wittigovu reakci? Ta by nám na cyklohexanonu mohla poskytnout produkt velmi snadno," oponuje někdo od digestoře.

10. Nakreslete reakční schémata obou navrhovaných postupů a rozhodněte, který poskytne pouze methylidencyklohexan.
11. Jak se nazývá sloučenina, která vznikne po smíchání butyllithia s methyl(trifenyl)fosfonium-halogenidem? Nakreslete její strukturu.
12. Grignardovu reakci je potřeba provádět v bezvodých rozpouštědlech. Proč? Také ji ruší přítomnost hydroxylové nebo karboxylové funkční skupiny. Jakým způsobem se tyto skupiny ochraňují, aby nerozkládaly činidlo?

Část E: NMR

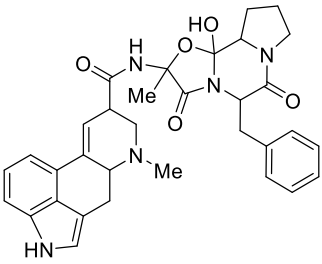
Při odlišování cyklohexanu od cyklohexenu v úvodu úlohy jste použili roztok bromové vody. V organické syntéze se však k identifikaci látek častěji používají nedestruktivní analytické metody – tedy ty, po jejichž provedení zůstává vzorek neponičen (nezreagován). Jednou z takových metod je nukleární magnetická rezonance (NMR), která dokáže identifikovat rozdílně navázané atomy, které jsou magneticky aktivní – interagují s magnetickým polem NMR spektrometru. Nejčastěji se jedná o jádra vodíku ^{1}H nebo uhlíku ^{13}C, které jsou přírodními izotopy a jsou tak obsaženy ve většině organických látek. Výsledkem analýzy je spektrum, ze kterého zkušený chemik bezpečně pozná, jakou substanci připravil.

13. Uveďte počet signálů v ^{1}H-NMR spektru cyklohexanu i cyklohexenu.

Všechna rozpouštědla jsou odpařena, produkt je izolován a chromatograficky vyčištěn. To je konec vašeho týdne v organické laboratoři. Doufáme, že se vám u nás líbilo a že se k nám jednoho dne vrátíte!

Úloha č. 4: Alkaloidní (9 bodů)

Autoři: Štefan Malatinec a Pavel Měrka



1

"An alkaloid is like my wife. I can recognise her when I see her, but I can not define her."

John Wiley

Výraznou skupinu přírodních látek tvoří sloučeniny, které se označují alkaloidy. Takto nazýváme dusíkaté přírodní látky rostlinného původu. Často však mezi ně bývají řazeny i látky izolované z hub, mořských živočichů, a dokonce i některých savců. Chemie alkaloidů provází lidstvo již od starověku. V učebnicích dějepisu je dobře zaznamenána smrt Sokrata po požití odvaru z bolehlavu plamatého, který obsahuje alkaloid koniin. Bez alkaloidů by se neobešly ani detektivní příběhy spisovatelky Agathy Christie o malém zavalitém belgickém detektivovi.

1. Jak vznikl název alkaloid? Na jakou chemickou vlastnost tento název poukazuje?

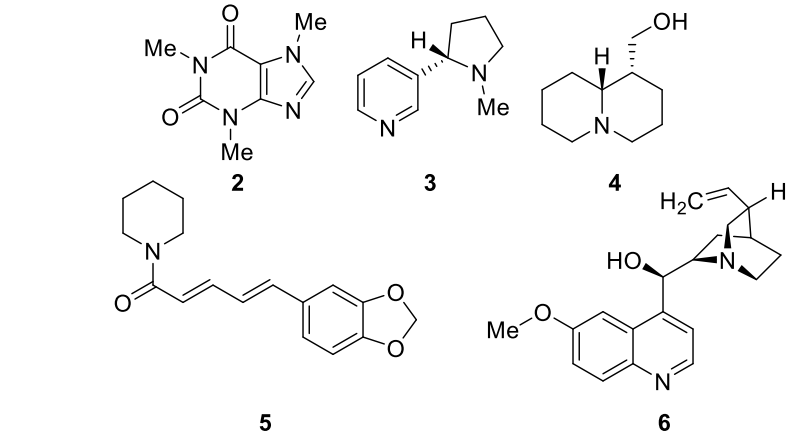
2. Ve které detektivce Agathy Christie je použit koniin jako vražedná zbraň?

3. Navrhněte syntézu (+)-(*S*)-koniinu. Vycházejte z α-pikolinu.
   Pozn.: Syntéza se skládá ze dvou kroků a následné krystalizace pomocí (+)-*kyseliny vinné.*

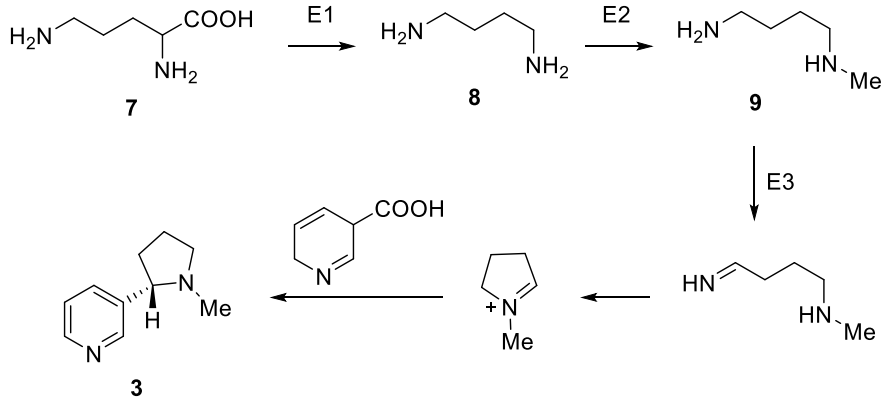
4. Naprostá většina alkaloidů obsahuje jedno nebo více center chirality. Najděte a vyznačte chirální centra u alkaloidu **1** (úvodní obrázek). Jak se nazývá, do jaké třídy alkaloidů patří, a k léčbě čeho se využívá?

Lidstvo odjakživa přitahovaly rostliny se zajímavými účinky na organismus. Proto se snažilo izolovat účinné látky, charakterizovat je, a případně také syntetizovat. Na začátku 19. století nebyly dostupné techniky, které jsou nyní používány v moderní laboratoři. Chemici museli vynaložit značné množství času a energie na izolaci a následné určení struktury přírodních látek. Izolace některých alkaloidů je založena na extrakci rostlinného materiálu zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Alkaloidy jsou následně získány zalkalizováním roztoku a vytřepáním do organického rozpouštědla nemísitelného s vodou. Tuto metodu je však možné aplikovat pouze na dostatečně bazické alkaloidy.

5. U následujících alkaloidů **2** až **6** určete, zda budou tvořit stabilní soli s kyselinou chlorovodíkovou. U alkaloidů schopných protonace nakreslete strukturu jejich hydrochloridu a vysvětlete, proč některé nevytvoří hydrochlorid s ohledem na hybridizaci atomu dusíku.

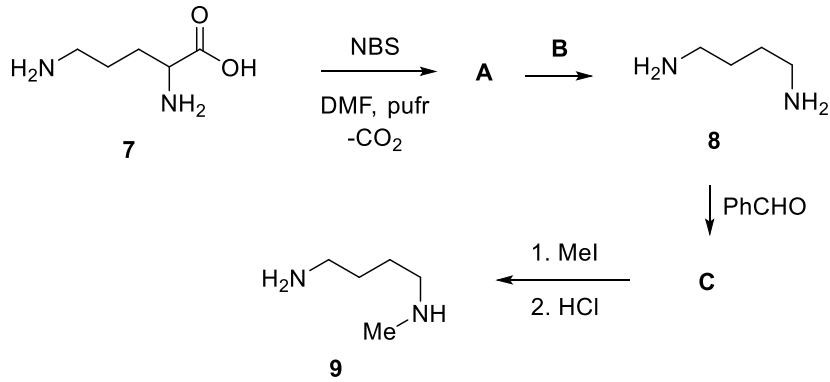


Organičtí chemici často tráví nad syntézou jednoho alkaloidu stovky hodin v laboratoři. Rostliny je jsou naproti tomu schopny rychle vyrábět bez použití organických rozpouštědel a drahé laboratorní techniky. Níže uvádíme elegantní biosyntézu nikotinu z látky **7** katalyzovanou třemi různými enzymy.



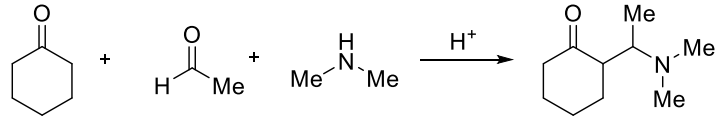
6. Napište název látky **7**. Kde jinde se v metabolismu nachází, resp. v jakém metabolickém cyklu je využívána. Uveďte také název látky **8**.

7. Na reakci katalyzovanou enzymem E2 je vidět jeho vysokou specificitu, které lze snadno dosáhnout v jednom kroku. Přeměnu látky **7** na látku **9** je možné provést i pomocí činidel běžných v organické syntéze. Doplňte chybějící meziprodukty **A** a **C** a činidlo **B**. Vysvětlete, proč je k látce **8** nejdříve přidán benzaldehyd. Jaké produkty by vznikly přímou reakcí methyljodidu s látkou **8**? Jak se jmenuje obecně syntéza, která napodobuje přírodní syntézu?



Pro syntézu alkaloidů je mimořádně důležitá Mannichova reakce. S různými obměnami je tohoto mechanismu využito například v Stevensonově syntéze kokcinellinu a prekokcinellinu. Dále je Mannichovou cyklizaci možné připravit lucidulin, lykopodin a porantherin. Kombinace Mannichovy reakce a Copeho přesmyku poskytne Overmanovu syntézu (−)-strychninu.

8. V níže uvedeném schématu je ukázána příprava látky **10**. Navrhněte mechanismus této reakce.



10

Úloha č. 5: NMR trochu jinak **(7 bodů)**

Autor: Zdeněk Moravec

O spektroskopii NMR se letos v KSICHTu hodně mluví, tato úloha je ale zařazená mimo seriál. Většina chemiků se v rámci NMR potká s jádry ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F a ^{31}P. Ale jader, která se v NMR využívají, je pochopitelně mnohem více.

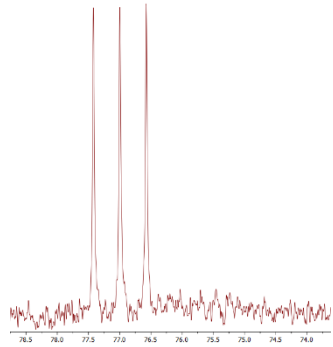
Jádra, která můžeme pomocí NMR spektrometru měřit, určuje jeho měřící sonda. Některé sondy jsou určeny pro úzkou množinu jader, např. $^{1}H/^{13}C/^{15}N$. Na druhé straně existují tzv. širokopásmové (broadband) sondy, které dokáží měřit velké množství jader, většinou ovšem na úkor citlivosti. Frekvenční rozsah běžných širokopásmových sond se udává jako ^{15}N-^{31}P.

1. Zjistěte rezonanční frekvence jader[7] ^{15}N a ^{31}P v magnetickém poli o síle 1 T a 5 T. Bude touto sondou možné měřit jádra ^{27}Al, ^{32}S, ^{50}V, ^{107}Ag a ^{197}Au?

Jádro, se kterým se potká téměř každý uživatel NMR, i když neměří jeho spektra, je ^{2}H neboli deuterium. To se totiž používá na stabilizaci magnetického pole (tzv. lock). Deuterium je obsaženo v deuterovaných rozpouštědlech, tzn. rozpouštědlech, v nichž je jádro ^{1}H nahrazeno deuteriem. Tak je možné měřit zředěné roztoky, aniž by nám vadily signály rozpouštědla.

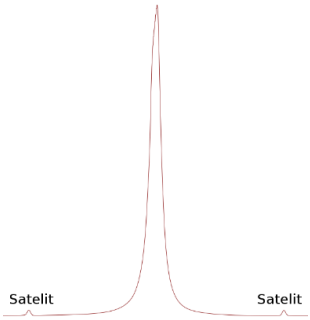
2. Deuterované rozpouštědlo se také využívá ke kalibraci osy chemického posunu ^{1}H NMR spektra. Jak je to možné, když jsou podle údajů výrobce jádra ^{1}H nahrazena deuteriem?

3. Jedním z nejpoužívanějších rozpouštědel v NMR je deuterovaný chloroform $CDCl_3$, jeho ^{13}C NMR spektrum je na obrázku vpravo. Zdůvodněte přítomnost tří linií o stejné intenzitě.



[7] Viz 1. díl seriálu o NMR

Důležitou součástí NMR spekter jsou tzv. satelity, které jsou způsobeny přítomností izotopologů měřené sloučeniny. Na obrázku vpravo jsou ukázány ^{13}C satelity v ^{1}H NMR spektru dichlormethanu.



4. Co jsou to izotopology a proč způsobují vznik satelitů?
5. Jak bude vypadat ^{19}F NMR spektrum iontu BF_4^-? Určete počet a zastoupení jednotlivých izotopologů.

V anorganické chemii se často setkáváme s paramagnetickými sloučeninami, které se na NMR projevují zajímavými efekty. Prvním z nich je tzv. *paramagnetický posun*, který způsobuje posun signálu sloučenin o desítky až stovky ppm mimo očekávanou oblast. Druhým efektem je velmi výrazné rozšiřování NMR signálů, jejich položířka může být až několik set Hz. To je způsobeno rychlou relaxací paramagnetických sloučenin během NMR experimentu.

6. Co je to položířka NMR signálu?
7. Které látky označujeme jako paramagnetické?
8. Při měření NMR spekter roztoků může být problémem přítomnost rozpuštěného kyslíku. Ten způsobuje rozšíření linií signálů. Proč? Nakreslete diagram molekulových orbitalů v molekule kyslíku. Choval by se stejně ozon?

Řešení úloh 2. série 17. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Šifroidní **(8 bodů)**

Autorka: Lucie Kubíčková

1. Řešením je zinek. K řešení dojdete tak, že přečtete první písmeno z prvního slova, druhé z druhého atd. Příklady anglických názvů jsou „philosopher's wool", „pushpanjana" nebo „nix alba". Česky je lze přeložit jako „vlna mudrců", „filozofova vlna", „věnec" nebo „bílý sníh".

2. Řešením je jedlá soda (hydrogenuhličitan sodný, v obchodech stále jako soda bikarbona). K řešení dojdete tak, že přečtete postupně první slabiku z každého slova. Šumí, protože uvolňuje oxid uhličitý například reakcí s kyselinou ($NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$) nebo termickým rozkladem ($2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$).

3. Řešením je ethanol. K řešení dospějete tak, že za řecké symboly pro písmena dosadíte jejich fonetický přepis do latinky a pak matematicky pokrátíte ve zlomcích. Mezi důvody patří například skutečnosti, že dětská játra nejsou schopna odbourávat alkohol tak rychle jako dospělá, děti mají menší tělesnou hmotnost (stačí menší dávka) nebo že děti nemají plně vyvinutou hematoencefalickou bariéru (ethanol se jim tedy dostává k mozkovým buňkám v mnohem větším množství).

4. Řešením je pyridin. K řešení dojdete tak, že na mapě Evropy vyznačíte zmíněná města a zvýrazníte první písmeno. Dále postupujete podle instrukcí – spojíte čarou města, mezi kterými cestujete. Čára bude jednoduchá, pokud cestujete sami, dvojitá, pokud ve dvou. Nakonec vám na mapě vznikne vzorec pyridinu. Derivátem pyridinu obsaženým v cigaretách je nikotin.

   Řešení myšlenkového experimentu (vztaženo na autora):

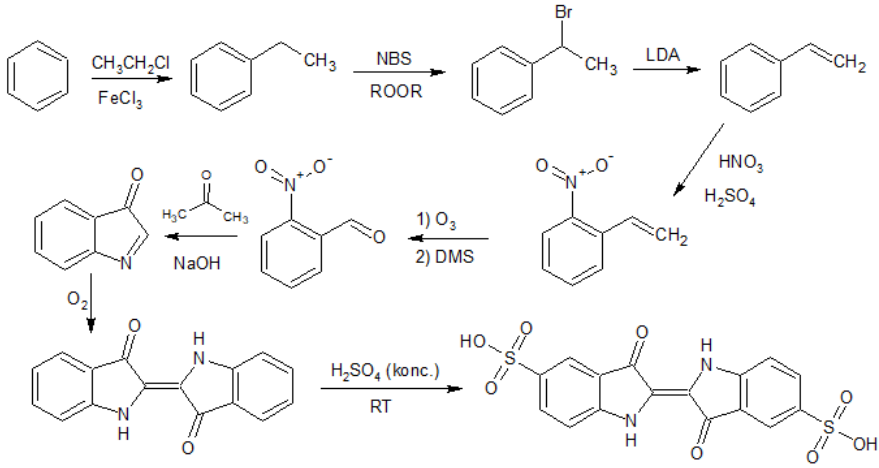
   Pro 60 kg člověka, by bylo zapotřebí 60 cigaret (vstřebá se 1 mg z každé cigarety a letální dávka je 1 mg/kg). Plocha průřezu 1 cigarety je 50 mm^2 (obvod je 25 mm). Šedesát cigaret tedy zaujme plochu cca 0,3 dm^2. Porovnáním s plochou úst, která vyšla 0,3 dm^2 (naměřen průměr 6 cm, ústa byla aproximována kruhem), lze dojít k závěru, že by se člověk (daných proporcí) mohl teoreticky otrávit nikotinem tak, že vykouří 60 cigaret najednou.

   Poznámka: Reálnějším příkladem otravy nikotinem je požití celých cigaret nebo požití tekutých náplní do cigaret elektronických.

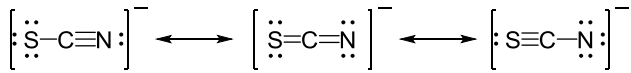
5. Řešením je HNO_3. K řešení dojdete tak, že za jednotlivá slova oddělená pomlčkou dosadíte písmena (číslice), která připomínají. Pokožka zežloutne

v důsledku reakce kyseliny s některými bílkovinami. Reakce se označuje jako xantoproteinová a používá se k důkazu bílkovin.

6. Řešením je indigokarmín. K řešení dospějete tak, že slova v závorkách přeložíte do angličtiny, a pak vše spojíte dohromady (IN-DIG-O-CAR-MINE). Příklad syntézy viz obrázek.



7. Řešením je KSCN. K řešení se dostanete tak, že přiřadíte jednotlivým slovům fráze části kódu (pod frází). Kód pak říká: Vezmi *x*-té číslo ze slova a dej ho na *y*-té místo, kde kód má strukturu *x*(*y*). Lewisovy struktury viz obrázek.



8. Řešením je aktivní uhlí. Šifra je tvořená dvěma piktogramy, kde levý značí aktivní a pravý uhlí. Správnou odpovědí na filozofickou otázku je (téměř) cokoliv. Aktivní uhlí souvisí s adsorpcí, pro tuto svou vlastnost se většinou využívá.

9. Řešením je modrá barva. K řešení se dá dostat tak, že si vygooglíte GFXS, což vás hodí na obrázek Gymnázia F. X Šaldy. Kód ze svislých čárek, dvojek a jedniček pak odpovídá struktuře oken a přepážek na fasádě. Tři otazníky jsou pak nad třemi modrými přepážkami. Odpovědí je tedy modrá barva. o)

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

Úloha č. 2: I vánoční pečení je chemie **(6 bodů)**

Autoři: Martina a Martin Culkovi

1. Mouka je složena z polysacharidů – škrobu (70-80 %), dále pak z bílkovin/proteinů (cca 10 %), malého množství tuků (3 %) a také vody (až 10 %).

2. Lepek patří mezi bílkoviny (proteiny). Odborně se nazývá gluten (z latiny: „lepidlo“) a jedná se o směs zásobních proteinů.

   Celiakie je dědičné onemocnění, při kterém dochází k imunitní reakci na lepek na sliznici tenkého střeva. Podle posledních výzkumů[1] hraje klíčovou roli u celiakie lidský enzym transglutaminasa, který deaminuje v glutenových proteinech bohatě zastoupené glutaminy na glutamáty (glutamové kyseliny). Takto modifikované proteiny zesilují imunitní reakci u jedinců s dědičnou imunitní citlivostí na proteiny z lepku. Krom toho se v důsledku reakce transglutaminasy s proteiny glutenu vyvine autoimunitní reakce na vlastní lidskou transglutaminasu. Celiakie se projevuje nejčastěji střevními obtížemi, ale může mít i řadu jiných projevů jako bolest kloubů, řídnutí kostí či duševní obtíže (úzkost, deprese). V některých případech se nemusí dlouho projevovat vůbec a vynoří se až při zátěži organismu (např. těhotenství). Uznáváme i alergii na lepek, což je obdobně jako u ostatních alergií krátkodobá naučená reakce imunitního systému (na rozdíl od celiakie, která je dědičná).

3. Jako cukry se označují mono- a disacharidy, které mají sladkou chuť. Jedná se o polyhydroxyaldehydy či polyhydroxyketony.

   V živých organismech je centrálním metabolitem glukóza, která vzniká z tříuhlíkatých sloučenin. U živočichů dochází k výrobě glukózy z organické potravy v procesu zvaném glukoneogeneze pro účely skladování a distribuce energie (u lidí v játrech). Rostliny jsou schopny využít oxid uhličitý jako zdroj uhlíku pro výrobu sacharidů v Calvinově cyklu. Proces asimilace oxidu uhličitého probíhá v chloroplastech a je poháněn energií získanou tamtéž během světelné fáze fotosyntézy (při které dochází k převodu energie světla na energii chemickou).

   Průmyslově se cukr získává buď z cukrové třtiny či u nás především z cukrové řepy. Cukr se nejprve z rozřezané řepy vylouhuje v horké vodě. Poté se tato šťáva čistí od (často barevných) necukerných složek pomocí vápenného mléka, přičemž uhličitan vápenatý s navázanými nečistotami se posléze odfiltruje. Následně se šťáva dále zkoncentruje varem za sníženého tlaku, aby bylo dosaženo koncentrace potřebné ke krystalizaci.

4. Sacharóza obsahuje 12 uhlíků, tedy potřebujeme 12-násobné látkové množství oxidu uhličitého. 100 g sacharózy odpovídá 0,29 molu (M = 342,3 g/mol).

Potřebuji tedy 3,5 molu CO_2. Ze stavové rovnice ideálního plynu ($pV = nRT$) vypočtu, že 3,5 molu CO_2 při teplotě 30 °C a za tlaku 1 atmosféry odpovídá 87 l.

$11\ H_2O + 12\ CO_2 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + 12\ O_2$

5. Máslo se skládá převážně z mléčných tuků (80 %), vody (16 %) a mléčných proteinů. Mléčný tuk je složen z triacylglycerolů mastných kyselin (převážně nasycených: myristové, palmitové a stearové a nenasycené olejové). Poměr zastoupení nasycených a nenasycených mastných kyselin určuje bod tání tuku, a tedy i to, zda je za pokojové teploty tuhý či tekutý. Obecně nenasycené mastné kyseliny snižují teplotu tání. Zatímco máslo obsahuje jen kolem 30 % nenasycené kyseliny olejové, rostlinný olej (např. slunečnicový) je z většiny tvořen právě mononenasycenou kyselinou olejovou a dvakrát nenasycenou kyselinou linolovou, což zapříčiňuje, že je za pokojové teploty tekutý. Margarín je emulze převážně rostlinných tuků s vodou. Během jeho výroby se zvyšuje podíl nasycených mastných kyselin buď pomocí hydrogenace kovovými katalyzátory (nikl, palladium), nebo příměsí tropických rostlinných tuků, které jsou pevné za pokojové teploty (např. kokosový nebo palmový olej). To zapříčiní, že margarín není za pokojové teploty tekutý.

6. Kypřicí prášek je směs zásaditého hydrogenuhličitanu sodného a kysele reagující soli (např. hydrogenvinan draselný, dihydrogenfosforečnan vápenatý). Dále obsahuje škrob, který slouží k pohlcování vlhkosti, čímž se prodlužuje trvanlivost. Při pečení se $NaHCO_3$ v těstě rozkládá v kyselém prostředí na Na^+, CO_2 a H_2O ($NaHCO_3 + H^+ \rightarrow Na^+ + CO_2 + H_2O$). Právě bublinky oxidu uhličitého pak kypří těsto.

7. Droždí obsahuje kvasinku pivní (*Saccharomyces cerevisiae*). Kvasinky se při dostatku cukru (proto ta lžička cukru při zakládání kvásku, navíc je ho spousta i v těstě) rychle množí a preferují anaerobní metabolismus před aerobním. Během anaerobního alkoholového kvašení vzniká z finálního produktu glykolýzy – tříuhlíkatého pyruvátu – ethanol a oxid uhličitý. Bublinky plynného CO_2 pak kypří těsto. Sumární rovnice je $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$. S uvedením pyruvátu jako mezikroku to potom vypadá takto:

   $C_6H_{12}O_6 + 2\ NAD^+ \rightarrow 2\ CH_3COCOOH + 2\ NADH + H^+$

   $CH_3COCOOH + NADH + H^+ \rightarrow C_2H_5OH + CO_2 + NAD^+$

8. Hnědnutí těsta je způsobeno Maillardovými reakcemi. Jedná se o neenzymatické reakce mezi ketoskupinou sacharidů a aminoskupinou aminokyselin.[2] V několika dalších krocích vznikají hnědé melanoidy, ale také např. karcinogenní akrylamid. Maillardovy reakce jsou rychlejší za vyšší teploty (když se něco připálí, rychleji to zhnědne) a při vysokém (zásaditém)

pH. Proto se preclíky před pečením máčí ve slabém roztoku hydroxidu sodného a poté se pečou při vysoké teplotě. Naopak kokosky se pečou za nízké teploty, aby moc nezhnědly.

9. Při pečení se kreativitě meze nekladou.

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

Reference:

(1) De Re V, Magris R and Cannizzaro R (2017) New Insights into the Pathogenesis of Celiac Disease. *Front. Med.* 4:137. https://doi.org/10.3389/fmed.2017.00137

(2) https://www.chemistryworld.com/features/the-marvellous-maillard-reaction/3009723.article

Úloha č. 3: Vesmírná **(8 bodů)**

Autor: Adam Jaroš

1.

Kov	Hustota (g/cm^3)	Tvrdost dle Brinella* (MPa)
Hořčík	1,7	44-260
Hliník	2,7	160-550
Titan	4,5	716-2770

*liší se podle zdroje

Titan je sice téměř třikrát těžší než hořčík, ale více než třikrát tvrdší. Z tohoto pohledu by se tedy jevil jako nejvýhodnější. Často se však rozhoduje podle budoucího namáhání dané součástky a ty méně namáhané lze vyrobit z lehčího hořčíku nebo hliníku. Navíc se v praxi nevyužívá pouze čistých kovů, ale slitin a dalších materiálů.

2. Nejčastěji se vyrábí z oxidu křemičitého ($SiO_2 + 3\ C \rightarrow SiC + 2\ CO$), ale lze uznat i přímé slučování ($Si + C \rightarrow SiC$).

3. 7,9 km/s; 11,2 km/s; 16,7 km/s (42,1 km/s bez využití oběžné rychlosti Země, 13,8 km/s z vyčkávací dráhy). Rozdíl spočívá v cíli úniku. První kosmická rychlost dostane těleso na oběžnou dráhu Země (družice), druhá z gravitačního působení Země (sondy ve Sluneční soustavě), třetí z gravitačního působení Slunce (sondy Voyager).

4. $v = I_{\mathrm{sp}} \ln \frac{m_{\mathrm{p}}}{m_{\mathrm{k}}} \rightarrow \frac{v}{I_{\mathrm{sp}}} = \ln \frac{m_{\mathrm{p}}}{m_{\mathrm{k}}} \rightarrow e^{\frac{v}{I_{\mathrm{sp}}}} = \frac{m_{\mathrm{p}}}{m_{\mathrm{k}}} \rightarrow m_{\mathrm{p}} = m_{\mathrm{k}} e^{\frac{v}{I_{\mathrm{sp}}}}$

   Po dosazení 1. kosmické rychlosti (kreativnějším jedincům budiž uznána i rychlost o něco málo vyšší) a zbylých parametrů získáme počáteční hmotnost natankovného raketoplánu včetně hmotnosti konstrukce a nádrže, kterou je nutné odečíst, abychom získali výslednou hmotnost paliva: 993 – 110 = 883 tun. Pokud hmotnost raketoplánu navýšíme o Hubbleův teleskop (11 tun), spotřeba paliva se zvýší o 88 tun.

5. Vycházíme z reakce 2 H_2 (l) + O_2 (l) → 2 H_2O (g). Pro hmotnost platí

$$m = n_{\mathrm{O}} M_{\mathrm{O}} + n_{\mathrm{H}} M_{\mathrm{H}} \rightarrow n_{\mathrm{O}} M_{\mathrm{O}} + 2 n_{\mathrm{O}} M_{\mathrm{H}} \rightarrow n_{\mathrm{O}} = \frac{m}{M_{\mathrm{O}} + 2 M_{\mathrm{H}}} \rightarrow m_{\mathrm{O}} = 761\ \mathrm{t}, m_{\mathrm{H}} = 95\ \mathrm{t}$$

   Lze řešit i úvahou – poměr molárních hmotností kyslíku a vodíku je se započtením stechiometrie 8 (lze uznat i jiné poměry, pokud byly racionálně odůvodněny).

   Hustota kapalného vodíku je 71 kg/m^3, hustota kapalného kyslíku 1141 kg/m^3. $\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho}$. Po dosazení hmotnosti zjistíme, že objem palivové nádrže by byl 2070 m^3, což odpovídá téměř 2,5 plaveckým bazénům UK v Hostivaři.

6. Tuhým palivem je hliník (za správnou odpověď lze považovat i složení celé směsi, tedy hliník, chloristan amonný, oxidy železa, PBAN a epoxid). Nevýhodou motorů na tuhá paliva je, že je lze jen velmi obtížně zhášet, restartovat či regulovat. Jinými slovy: jednou je zažehneme a dokud nedojde palivo, tak hoří. Porovnáním specifických impulsů zjistíme, že SSME má přibližně o polovinu větší tah, než SRB.

7. Celková reakce: $NaClO_3$ (s) + Fe (s) → O_2 (g) + NaCl (s) + FeO (s). Železo v tomto případě nefunguje jako katalyzátor, ale hoří, což umožňuje udržovat reakci v chodu za cenu ztráty 1/3 vygenerovaného kyslíku. Reakce je využíváno jako záložního zdroje na ISS.

$$\frac{m(\mathrm{NaClO_3})}{M(\mathrm{NaClO_3})} = \frac{V(\mathrm{O_2})}{V_{\mathrm{m}}(\mathrm{O_2})} \rightarrow m(\mathrm{NaClO_3}) = \frac{V(\mathrm{O_2})}{V_{\mathrm{m}}(\mathrm{O_2})} \cdot M(\mathrm{NaClO_3})$$

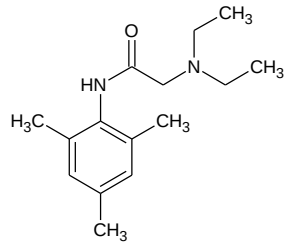
   V_m je při standardním tlaku a teplotě roven 22,4 dm^3. Po dosazení získáme hmotnost 79,8 g. Pokud někdo počítal v látkovém množství, měl by dospět k hodnotě 0,75 mol.

Otázka 1 – 1 bod, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 2 body, 5 – 2 body, 6 – 0,5 bodu, 7 – 1 bod, 8 – 0.5 bodu. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 4: Trimekain **(12 bodů)**

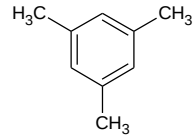
Autor: Jan Hrubeš

1. Trimekain je systematicky 2-(diethylamino)-*N*-(2,4,6-trimethylfenyl)acetamid.

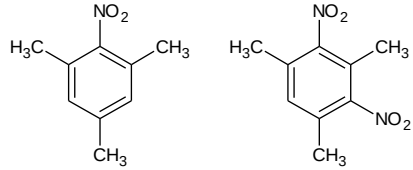


Poznámka: mnozí z vás uváděli protonovanou formu, tedy 2,4,6-trimethylfenylkarbamoylmethyldiethylammoniumchlorid. Pokud **název i vzorec** odpovídal protonované formě, bylo též uznáno.

2. Nitrační směs se nejčastěji skládá z kyseliny dusičné a kyseliny sírové v různých poměrech. Strukturní vzorec mesitylenu:



3. Vzorce produktů **A** a **B**:



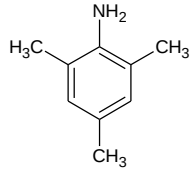
A **B**

4. Zastoupení produktů je **A**:**B** 1,3625 : 1, produktu **A** je tedy 57,7 %, produktu **B** 42,3 %.

   Je třeba si během výpočtu uvědomit, že látka **A** má dvakrát více aromatických vodíků, než látka **B**. Intenzitu jejího signálu je tedy třeba podělit dvěma. Poté nám již intenzity signálů určují poměrné zastoupení jednotlivých složek.

5. K nitraci lze použít samotnou dýmavou kyselinu dusičnou, nebo například směs kyseliny dusičné, acetanhydridu a kyseliny octové (byla použita v tomto případě).

6. Strukturní vzorec látky **C**:

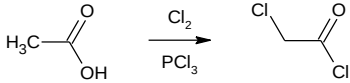


7. 4,60 g látky **A** (nitromesitylenu, M = 165,19 g/mol) odpovídá 0,028 mol. Objem vodíku se pak jednoduše vyjádří pomocí stavové rovnice ideálního plynu. Nesmíme zapomenout na to, že vodíku je třeba přidat trojnásobek, jelikož na redukci jedné molekuly nitromesitylenu jsou třeba tři molekuly H_2. Také nesmíme zapomenout konečné množství vynásobit 1,2.

$$V = 1{,}2\,\frac{nRT}{p}$$

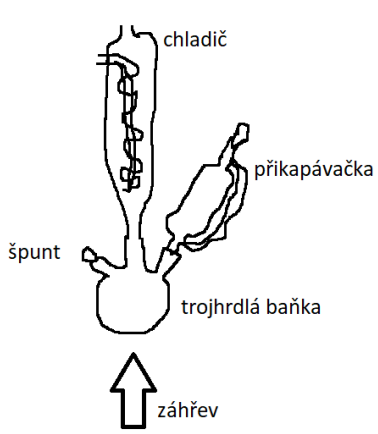
$$V = \frac{3 \cdot 0{,}028 \cdot 1{,}2 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15}{120000} = 2{,}1\,\mathrm{l}$$

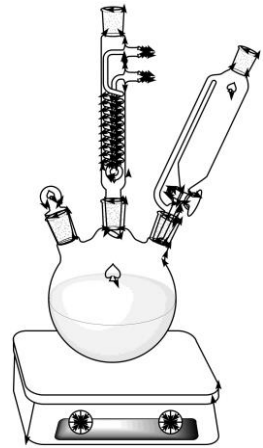
8. Hellova-Volhardova-Zelinského reakce:



9. Refluxování znamená zahřívání směsi pod zpětným chladičem k varu tak, že páry rozpouštědla unikající z varné baňky ve zpětném chladiči kondenzují a stékají zpět do baňky. Slovo reflux má původ v latině, přeloženo do češtiny by znamenalo „zpětný tok“.

   Vlevo nákres z autorova laboratorního deníku, vpravo schéma z běžně používaného editoru (olejová lázeň mezi topidlem a baňkou není znázorněna).





Poznámka: Vodní lázeň nelze v tomto případě použít, jelikož voda by nedokázala toluen zahřát na bod varu (toluen má vyšší bod varu, než voda).

10. Toluen je třeba vzít suchý zejména proto, aby případná voda nereagovala s chloracetylchloridem za vzniku chloroctové kyseliny.

11. Produkt bude do vodné fáze přecházet až po okyselení, tedy je možné ho najít ve frakcích 2 a 3. Důvodem je odlišná rozpustnost trimekainu v závislosti na pH: neutrální forma (volná báze) je ve vodě velmi málo rozpustná, v přítomnosti kyseliny vznikne kation (protonací dusíku na aminu). Hydrochlorid trimekainu je ve vodě rozpustná sůl.

$NR_2H + HCl \rightarrow NR_2H_2^+ + Cl^-$

12. Hustota toluenu je 867 kg/m^3, při extrakcích tedy bude řidší toluenová fáze nad vodou.

13. Celkový výtěžek se spočítá jako součin výtěžků dílčích reakcí. Pokud je tedy výtěžek nitrace 84 %, výtěžek redukce jsme spočítali na 97 % a výtěžek posledních dvou kroků je 19%, celkový výtěžek syntézy je

$$0{,}19 \cdot 0{,}84 \cdot 0{,}97 \ = 15{,}5\ \%.$$

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

Úloha č. 5: Asymetrická **(10 bodů)**

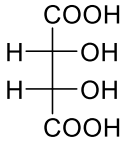
Autor: Adam Tywoniak

1. Nespornou přímou souvislost najdeme u oceněných v roce 1975: John Warcup Cornforth „for his work on the stereochemistry of enzyme-catalyzed reactions“ Vladimir Prelog „for his research into the stereochemistry of organic molecules and reactions“ dále též 2001: William S. Knowles, Ryoji Noyori „for their work on chirally catalysed hydrogenation reactions“ K. Barry Sharpless „for his work on chirally catalysed oxidation reactions“

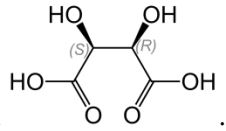
   Vzhledem k zásadnímu významu stereochemie pro mnoho molekul a reakcí včetně těch biologických, lze zařadit i tyto držitele[8]: Hermann Emil Fischer (1902), Alfred Werner (1913), Norman Haworth (1937), Adolf F.J. Butenandt a Leopold Ružička (1939), Frederick Sanger (1958), Karl Ziegler, Giulio Natta (1963), Dorothy Crowfoot Hodgkin (1964), Derek H.R. Barton, Odd Hassel (1969),, Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn, Charles J. Pedersen (1987), Johann Deisenhofer, Robert Huber, Hartmut Michel (1988), Elias James Corey (1990), Kurt Wüthrich (2002).

2. Nejprve se používala pro klasifikaci sacharidů na základě srovnání relativní konfigurace hydroxylové skupiny na posledním stereogenním atomu uhlíku ve Fischerově projekci s konfigurací u glyceraldehydu (vpravo: D či vlevo: L).

3. a) Molekula obsahující alespoň jeden atom uhlíku se čtyřmi různými substituenty, která nevytváří enantiomery: příkladem je *meso*-forma kyseliny vinné, stereoisomer obsahující rovinu symetrie mezi oběma stereogenními centry.



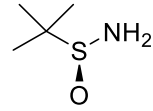
v trojrozměrném zakreslení pak



.

Isomery s konfiguracemi (*S*,*R*) a (*R*,*S*) jsou totožné, isomery (*R*,*R*) a (*S*,*S*) jsou vůči sobě enantiomery.

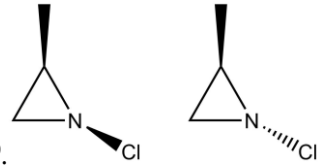
b) Stereogenním centrem může být například atom síry.



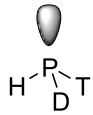
[8] Kompletní přehled najdete na https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/

Existuje celá řada významných chirálních sulfoxidů[9].

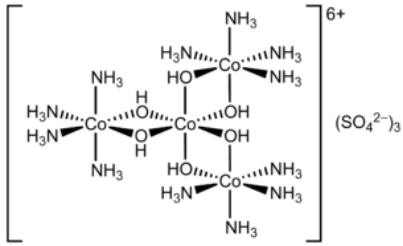
V případě jednoduchých aminů nelze hovořit o izolovatelných enantiomerech, protože energetická bariéra na atomu dusíku je příliš nízká a enantiomery tak mezi sebou přecházejí i za běžné teploty. Dostatečně vysokou bariéru vůči inverzi na atomu dusíku vykazují heterocyklické sloučeniny, poprvé byla prokázána u *N*-chlor-2-methylaziridinu[10].



c) Molekula existující jako dva enantiomery, která neobsahuje ani jeden atom uhlíku: jedna možnost jsou asymetricky substituované fosfiny, analoga aminů s vyšší bariérou vůči inverzi.



Můžeme uvažovat i přísně anorganické sloučeniny, prvním publikovaným příkladem je hexol, sůl komplexního kationtu $\{[Co(NH_3)_4(OH)_2]_3Co\}^{6+}$, kterou v r. 1907 připravil Alfred Werner[11].



Chirální může být též minerál křemen (krystalický SiO_2).

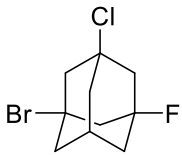
d) Molekula existující jako dva enantiomery, kde stereogenním centrem není žádný atom: podobně jako existují hmotná tělesa, v jejichž těžišti se nenachází

[9] úloha Allium ve 4. sérii 15. ročníku KSICHTu či https://doi.org/10.1002/anie.201411073

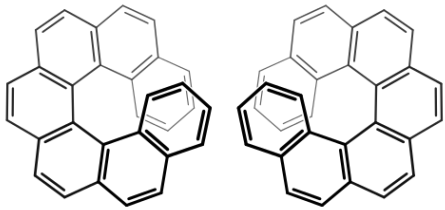
[10] Brois, S.J. Aziridines. XII. Isolation of a stable nitrogen pyramid. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90 (2), pp 508–509 pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01004a062

[11] https://doi.org/10.1002/cber.190704002126

žádná hmota (podkova, prsten), najdeme i molekuly se stereogenním centrem ležícím mimo molekulu samotnou. Příkladem jsou deriváty adamantanu:



Doplněk: U molekul vykazujících osovou chiralitu není stereogenní prvkem centrum (bod), ale osa, kterou také nelze ztotožnit s žádným atomem.



P- a *M*-heptahelicen, molekuly vykazující helicitu (případ axiální chirality) se strukturou podobnou točitému schodišti. Podobně též deriváty allenu (1,2-propadienu).

e) Pojem optické antipody není správný, protože jakékoli těleso v jednom bodě a v antipodním (protilehlém) bodě na Zemi jsou totožné a na sebe vzájemně převoditelné translací (například pomocí letadla). Jeden enantiomer lze převést na druhý pouze pomocí reflexe (zrcadlení).

4. Často se jako první definice chirality uvádí práce Louise Pasteura z roku 1848[12], který navázal na dřívější experimenty (Mitscherlich, Biot) a roztřídil dva typy krystalů získaných z opticky neaktivního roztoku amonné soli kyseliny vinné (racemické směsi) a ukázal, že roztoky obou čistých forem mají stejnou optickou aktivitu, ovšem opačného směru, a že roztok pravotočivé formy je totožný se solí přírodní kyseliny vinné. Také došel k závěru, že opačná optická aktivita je výrazem vztahu mezi oběma formami, jejichž molekuly jsou vůči sobě zrcadlovými obrazy, tuto vlastnost ovšem označoval *dissymétrie*. Tehdejší představy o podobě molekul byly ještě vzdálené těm dnešním: nebyl zaveden pojem chemická struktura (Butlerov, 1861), postulována čtyřvaznost atomu uhlíku (Kekulé, 1858) ani možnost jeho asymetrické substituce (van‘t Hoff, 1874). S hypotézou podobnou té, kterou Pasteur spolehlivě experimentálně

[12] http://bit.ly/Pasteur1848

doložil, přišel již dříve John Herschel (1827) při zobecnění závěrů ze zkoumání krystalových ploch křemene a jeho optické otáčivosti:

Many liquids, and even vapors exhibit it, a circumstance which would seem very unexpected, when we consider that in liquids and gases the molecules must be supposed unrelated to each other by any crystalline arrangement, and independent of each other; so that to produce any such phenomena, each individual molecule must be conceived as unsymmetrically constituted, i.e., as having a right and left side.

Pojem chiralita jako takový ovšem zavedl až v roce 1894 William Thomson, Lord Kelvin.[13]

Jeho použití v tehdy nově uspořádaném[14] a později přepracovaném[15] CIP-systému navrhl Kurt Mislow.

5. Obecně platným kritériem pro chiralitu trojrozměrných objektů je přítomnost roviny či středu symetrie: pokud zkoumaný objekt tento prvek symetrie nemá, je neztotožnitelný se svým zrcadlovým obrazem a tedy chirální. Rovina i střed symetrie jsou případy rotačně-reflexní osy (= S_1, i = S_2), v nejstručnější formulaci tedy rozhoduje přítomnost n-četné rotačně-reflexní osy (S_n).[16]

6. a) Glycin neobsahuje žádný stereogenní atom uhlíku.

   b) Threonin a isoleucin obsahují dva stereogenní atomy uhlíku.

   c) Peptidy obsahující alespoň jednu D-aminokyselinu najdeme například mezi přírodními antibiotiky (valinomycin, penicillin, gramicidin) či v jedu některých obojživelníků, pavouků nebo ptakopyska.

   d) Záleží na prioritě postranního řetězce: ten může mít buď nižší prioritu dle CIP pravidel než COOH skupina (většina aminokyselin, L a zároveň *S*), ale i vyšší (v případě cysteinu a selenocysteinu: L a *R*).

7. Takovéto molekuly proteinů budou vůči sobě diastereomery s rozličnými fyzikálněchemickými vlastnostmi (v menšině případů enantiomery). Jen těžko

---

[13] Zpracováno podle https://doi.org/10.1002/chir.20866, v odlehčené podobě dostupné na https://www.nytimes.com/2017/06/14/science/louis-pasteur-chirality-chemistry.html

[14] https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.196603851

[15] https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.198205671

[16] http://bit.ly/SymmetryElements → Equivalence of Symmetry Operations, http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/2608/2608

by s takovou směsí bez ostře definovaných vlastností mohla pracovat aktivní místa enzymů či řetězce nukleových kyselin.

8. Ačkoli je mnoho léčiv chirálních, často se vyrábí a podává racemická směs. Enantiomerní čistotu preparátu je třeba zajistit v případě zásadně odlišné biologické aktivity nebo toxicity nežádoucího enantiomeru, pokud má ale vedlejší eneatiomer slabý požadovaný nebo žádný účinek, může se podávat racemická směs. Asi nejčastěji se v této souvislosti uvádí thalidomid (α-(*N*-ftalimido)glutarimid), též contergan, immunoprin, na konci 50. let volně dostupné sedativum užívané též proti nevolnostem. Zatímco *R*-enantiomer má požadované účinky, *S*-forma při užití v těhotenství způsobuje závažná poškození vývoje plodu (malformace končetin, narušení centrálního nervového systému). V organismu mezi sebou oba enantiomery přecházejí.[17] V současnosti se podává pouze pacientům, u kterých je vyloučeno těhotenství a kojení. V případě ibuprofenu (2-(*p*-isobutylfenyl)propanové kyseliny má *S* forma vyšší aktivitu než *R*, v organismu dochází k jejich inverzi a běžně se vyrábí a prodává racemická směs[18].

   Některé spreje proti otoku nosních sliznic obsahují *R*-methamfetamin (levometamfetamin, *N*,α-dimethylfenethylamin). Jeho *S*-isomer, známý jako pervitin, je ovšem silný stimulant centrální nervové soustavy a ve většině zemí je jeho distribuce přísně regulována nebo zakázána. Enantiomerně čisté jsou často aminokyseliny, peptidy a jejich deriváty (příkladem je penicillin, kde je pro aktivitu důležitý D-alanin) či jiná léčiva odvozená od přírodních látek (*ex chiral pool*).

9. Velmi zdařilé shrnutí poskytl ve své přenášce z loňského roku Ivo Starý[19]. Na biologické důsledky chirality byla zaměřena úloha Izomerická ve 4. sérii 15. ročníku.

   Předmětem současného výzkumu i teoretických úvah je samotný původ či příčina chirality v biosféře[20].

---

[17] https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/t/thalidomide.html, dx.doi.org/10.1002/chir.530070109, http://bit.ly/Frances_Oldham_Kelsey

[18] https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1352228

[19] https://youtu.be/qTPMRIB3yAI

[20] https://www.chemistryworld.com/news/chirality-gene-puts-life-in-a-twist/3009786.article, https://www.chemistryworld.com/opinion/why-is-life-chiral/3008772.article

Z volnějších souvislostí můžeme jmenovat schopnost člověka odlišit levou a pravou ruku a s tím související podobu točitých schodišť na hradech a středověkých tvrzích: pokud obránci chtěli použít věž jako úkryt před dobyvateli přicházejícími ze spodních pater, bylo schodiště navrženo jako levotočivé pro sestupující tedy tak, aby obránce měl pravou ruku (s mečem) na obvodové straně schodiště, kdežto dobyvateli překážel při boji sloup při středu schodiště. Schodiště vedená opačným směrem najdeme na několika hradech ve Skotsku, které postavil a obýval klan Kerr, jehož značná část měla dominantní levou ruku. Celá tato úvaha ovšem není podložena jiným zdrojem, než je samotný tvar schodišť a najdeme i komentáře, které ji rozporují (obecná výhoda útočníka na nižším schodu, který mohl účinně napadat nechráněné nohy obránce; nízká pravděpodobnost, že by se obyvatelé hradu ještě mohli ubránit, pokud už byl dobyvatel uvnitř hradeb).

Chirální jsou často i průmyslové výrobky, kupříkladu šrouby (téměř výhradně se závitem na jednu stranu) či automobily[21].

Z nepřeberného množství asymetrických struktur v organismech uveďme schránky měkkýšů (viz ilustrační obrázek) a související příběh hlemýždě s levotočivou ulitou[22], a nebo, pokud se zajímáte o ornitologii a nechystáte se právě k obědu, krátké video[23] a související článek[24] o významu chirality v reprodukční biologii kachen.

Otázka 1 –1 bod, 2 – 0,75 bodu, 3 – 2,50 bodu, 4 – 0,4 bodu, 5 – 1 bod, 6 – 1,6 bodu, 7 – 1 bod, 8 –1,25 bodu, 9 – 0,5 bodu. Celkem 10 bodů.

[21] https://www.bbc.com/news/business-13446522
[22] https://www.wired.co.uk/article/snail-jeremy-left-handed-love
[23] https://youtu.be/6k01DIVDJlY
[24] http://rspb.royalsocietypublishing.org/content/277/1686/1309

Seriál: Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR)
3. díl: ^{13}C, ^{19}F a ^{31}P-NMR a dvourozměrné techniky NMR

Autor: Pavel Řezanka

V tomto díle seriálu budou používány pojmy a odkazy na fyzikální principy zavedené v prvním a druhém díle. Při čtení tohoto dílu seriálu je proto vhodné nahlížet i do první, resp. druhé brožurky. V první části tohoto seriálu se seznámíte s NMR spektry i jiných jader než ^{1}H. Obecně můžeme všechna tato spektra, ve kterých jsou zobrazeny chemické posuny jader jednoho prvku získané jednoduchou excitací (viz 1. díl, obrázek 7), nazvat jednorozměrná, tzv. 1D-NMR. V případě, že provedeme složitější experiment, můžeme získat vícerozměrná NMR spektra, na která bude zaměřena druhá část tohoto seriálu.

1D-NMR ^{13}C, ^{19}F a ^{31}P jader

Uvedená jádra patří vedle ^{1}H mezi nejčastěji měřená. Jejich měření a interpretace probíhá analogicky jako u ^{1}H-NMR spekter. Je zde však několik odlišností, které je třeba zmínit.

Měření ^{13}C jader

Jádra uhlíku jsou skoro 6000× méně citlivá než jádra ^{1}H, což je dáno jak gyromagnetickým poměrem, tak zastoupením izotopu ^{13}C v přírodě (viz 1. díl, tabulka 2). To vede jak k nutnosti používat pro měření větší množství vzorku, než pokud by se měřilo jen ^{1}H spektrum (obvykle jednotky mg pro ^{1}H a desítky mg pro ^{13}C), tak i k delším časům analýzy (obvykle desítky sekund pro ^{1}H a hodiny pro ^{13}C).

Měření ^{19}F jader

Jádra ^{19}F jsou takřka stejně citlivá jako ^{1}H, takže jejich měření je rychlé. Navíc v jejich spektru typicky nenajdeme signály od rozpouštědla na rozdíl od ^{1}H a ^{13}C NMR spekter, kde jsou patrny signály například od deuterovaného chloroformu, dimethylsulfoxidu, methanolu a dalších organických rozpouštědel a u ^{1}H NMR spekter navíc i od deuterované vody.

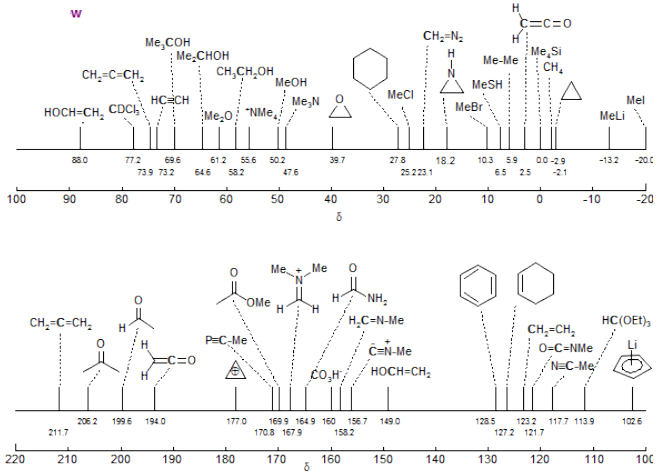
Měření ^{31}P jader

Jádra ^{31}P jsou 15× méně citlivá než jádra ^{1}H. Na druhou stranu v analyzované molekule je většinou jen několik málo atomů fosforu, takže nižší citlivost nebývá problém. Výhodou je rovněž i možnost měření bez nutnosti použít deuterované rozpouštědlo, takže lze přímo analyzovat například odebranou reakční směs a po změření ji opět do reakční nádoby vrátit. To vše ovšem za předpokladu, že probíhající reakce souvisí se změnou chemického posunu fosforu a přístroj je předem „naladěný“, tj. je vytvořeno homogenní pole. Tato druhá podmínka se dá

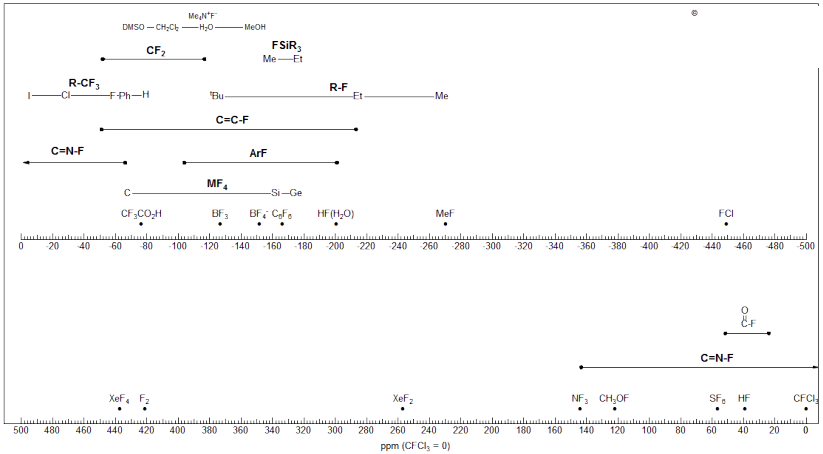
splnit použitím tzv. externího standardu, kdy se do kyvety se vzorkem vloží kapilára naplněná standardem (látkou se známou hodnotou chemického posunu).

Chemické posuny ^{13}C, ^{19}F a ^{31}P jader

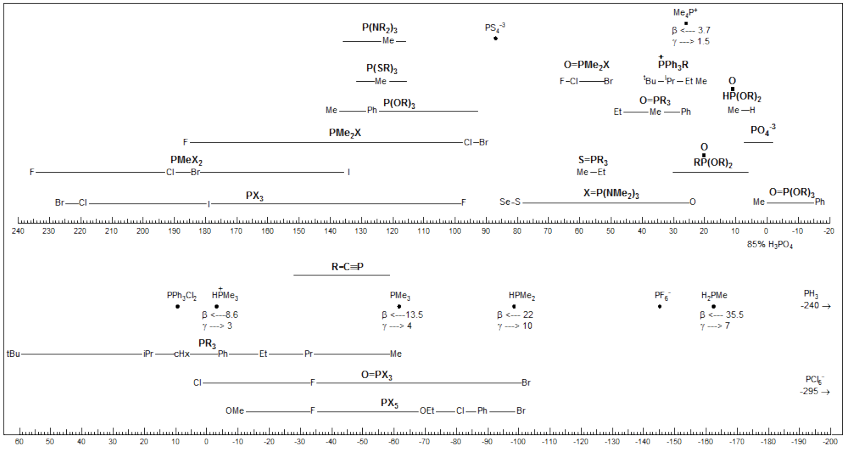
Stejně jako existuje tabulka chemických posunů pro jádra ^{1}H (viz 2. díl, obrázek 2), existují i tabulky pro další prvky (obrázky 1-3). Postup interpretace je pak totožný jako u ^{1}H-NMR spekter, tj. ze znalosti chemického posunu daného signálu můžeme usuzovat na přítomnost odpovídající funkční skupiny v analyzované molekule.



Obrázek 1. Přibližné posuny v ^{13}C-NMR



Obrázek 2. Přibližné posuny v ^{19}F-NMR



Obrázek 3. Přibližné posuny v ^{31}P-NMR

Pro získání hodnot chemických posunů je třeba používat standardy nebo využít signálu přítomného rozpouštědla (viz 2. díl, **chemický posun**, rovnice (1)). Pro ^{13}C-NMR se využívají stejné látky jako pro ^{1}H-NMR s výjimkou vody, kdy je třeba do analyzovaného vzorku přidat látku obsahující atom uhlíku. Pro ^{19}F-NMR se využívá přídavek tetramethylamoniumfluoridu, který je rozpustný jak ve vodě, tak v organických rozpouštědlech. Pro ^{31}P-NMR lze využít kyselinu fosforečnou.

Integrální intenzita signálů ^{13}C, ^{19}F a ^{31}P jader

Integrální intenzita signálů ^{19}F a ^{31}P jader, tj. plocha pod křivkou, kterou ze spektra získáme integrací intenzity signálů, je přímo úměrná počtu jader příslušných k jednotlivým signálům, tj. stejně jako u ^{1}H-NMR. V ^{13}C-NMR platí souvislost mezi relativní integrální intenzitou jednotlivých signálů a počtem ekvivalentních jader uhlíku také, ovšem s výjimkou atomů uhlíku, které nenesou atom vodíku (tzv. kvarterní uhlíky). Jejich pravděpodobnost návratu do základní hladiny je nižší (přechod je pomalejší) a intenzita signálu jednoho kvarterního atomu uhlíku je potom menší než u atomu uhlíku, na který je vázán jeden a více atomů vodíku. Menší odlišnosti jsou pak i mezi CH, CH_2 a CH_3 skupinami.

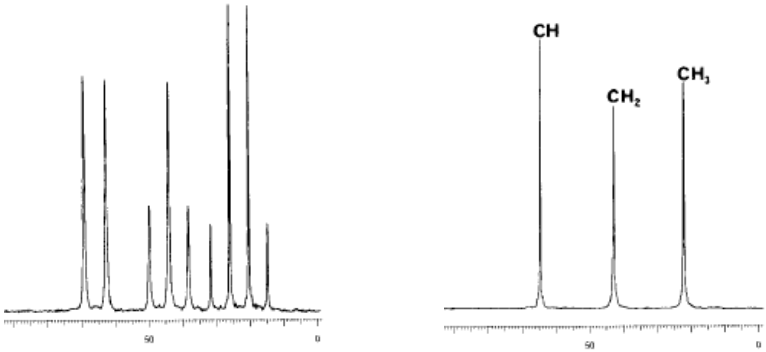
Multiplicita ^{13}C, ^{19}F a ^{31}P jader

Všechna uvedená jádra mají jaderný spin (I) roven ½ (viz 1. díl, tabulka 1), a proto budou štěpit okolní jádra na $2nI + 1 = n + 1$ signálů, kde n je počet výše uvedených jader. Toto štěpení má však svá specifika.

- ^{13}C jádra

Vzhledem k jejich nízkému přírodnímu zastoupení (1,1 % všech jader uhlíku) a nízké citlivosti v běžných NMR spektrech štěpení těmito atomy nepozorujeme. Pokud bychom však použili dostatečně výkonný NMR spektrometr, dlouho dobu analýzy či vysokou koncentraci vzorku, pozorovali bychom štěpení ^{1}H jader jádry ^{13}C, což by se v ^{1}H-NMR spektrech projevilo tzv. satelitními píky, viz úloha v této sérii. Oproti tomu pozorovat štěpení dvou sousedních ^{13}C jader je takřka nemožné. Pravděpodobnost, že budou v molekule dva atomy ^{13}C vedle sebe je totiž jen $0{,}011 \cdot 0{,}011 = 0{,}0121$ %, tj. intenzita těchto signálů bude přibližně 100× slabší než intenzita signálu atomu ^{13}C a ve výsledku budou tyto signály ve většině spekter překryty šumem.

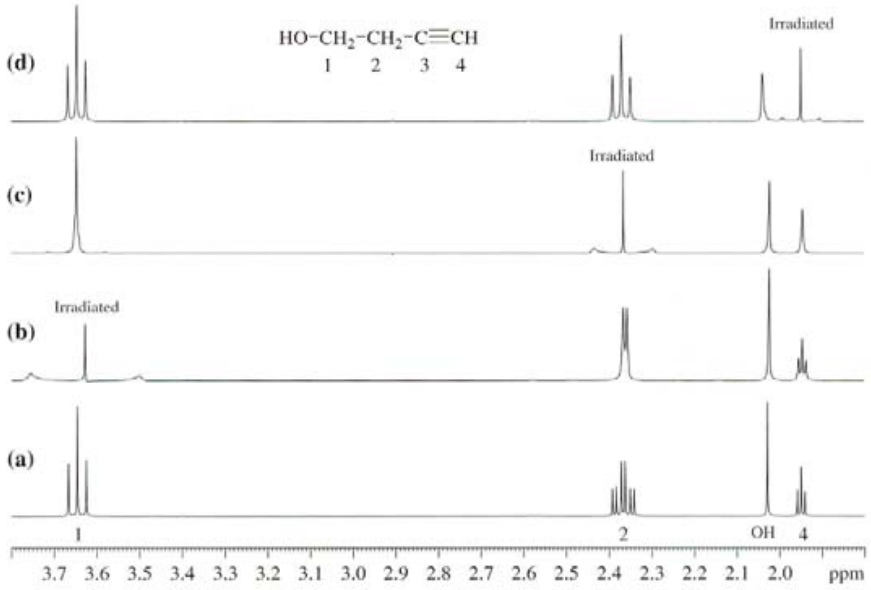
Jádra ^{13}C jsou naopak štěpena jádry ^{1}H, což vede ke snížení intenzity signálů. Navíc interakční konstanty $^{1}J_{CH}$ (číslo vlevo nahoře značí vzdálenost mezi atomy udávanou jako počet jednoduchých vazeb, písmena vpravo dole pak značky prvků, mezi kterými dochází k interakci) jsou velké, což často vede k překryvu linií a k obtížné interpretaci spektra (obrázek 5, vlevo). Z těchto důvodu se přistupuje k tzv. dekaplingu, tj. odstranění interakci mezi jádry ^{1}H a ^{13}C, kdy se využívá toho, že vzorek lze radiofrekvenčním zdrojem záření snadno saturovat (viz 1. díl a dále zde).



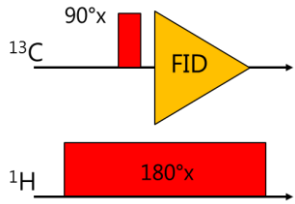
Obrázek 4. ^{13}C-NMR spektrum CH, CH_2 a CH_3 skupiny bez dekaplingu (vlevo) a s dekaplingem (vpravo)

Štěpení signálu jádra ^{13}C v systému $^{13}C^{1}H$ na dublet je způsobeno interakcí se spinem jádra ^{1}H při jeho přechodu mezi excitovaným a základním stavem. Jestliže je vzorek při měření jádra ^{13}C neustále ozařován frekvencí odpovídající rezonanční frekvenci jádra ^{1}H, toto jádro nemůže deexcitovat, jeho spin tak neinteraguje s jádrem ^{13}C a signál jádra ^{13}C zůstane neštěpen jako singlet (obrázek 5, vpravo). Dekapling lze provádět na jednotlivých jádrech v rámci jedné molekuly, pokud mají různé rezonanční frekvence (obrázek 5), nebo lze provést širokopásmový

dekapling. V tom případě je vzorek ozařován širokopásmovým radiofrekvenčním zářením, které např. pokrývá všechny možné rezonanční frekvence jader vodíku, a zároveň proběhne měření rezonančních frekvencí jader jiného nuklidu (např. ^{13}C) v jiné frekvenční oblasti (obrázek 6).



Obrázek 5. ^{1}H-NMR spektra but-3-yn-1-olu při 300 MHz v $CDCl_3$; a) bez dekaplingu (zcela dole), b) zrušena spinová interakce jader vodíku na C1, c) zrušena spinová interakce jader vodíku na C2, d) zrušena spinová interakce jader vodíku na C4

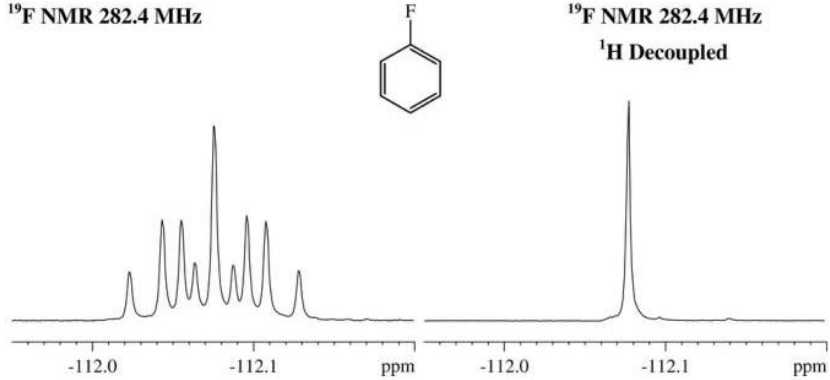


Obrázek 6. Schematický zápis sekvence při ^{13}C dekaplingu

Je třeba dodat, že ačkoli je v naprosté většině používán dekapling u ^{13}C-NMR spekter, je možné ho obecně provést pro jakékoliv jiné jádro. Tj. například lze potlačit štěpení jádry ^{19}F v ^{1}H-NMR spektrech, pokud analyzujeme fluorované látky (viz níže).

- ^{19}F jádra

Interakční konstanty mezi jádry fluoru a ostatními jádry jsou větší než například interakční konstanty mezi jádrem vodíku a uhlíku, což vede k tomu, že štěpení je ve spektru patrné i na větší vzdálenost než přes 3 vazby, jak je tomu u štěpení jader vodíku. Pro zjištění, zda je na daném atomu uhlíku vázán atom vodíku nebo atom fluoru je možné využít dekaplingu, viz výše. Dekapling se využívá i při měření samotných ^{19}F-NMR spekter, kdy lze pak jednoduše zjistit počet skupin ekvivalentních atomů fluoru (obrázek 7).



Obrázek 7. ^{19}F-NMR spektra fluorbenzenu bez ^{1}H dekaplingu (vlevo) a s ^{1}H dekaplingem (vpravo)

- ^{31}P jádra

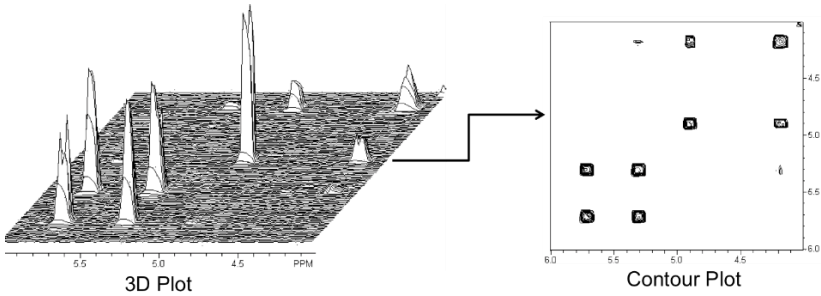
Stejně jako jádra fluoru, i jádra ^{31}P se vyznačují vysokými hodnotami interakčních konstant. Na rozdíl od atomů fluoru se ale většinou v analyzované molekule nevyskytuje větší počet atomů fosforu, a proto běžně není nutné používat dekapling při měření NMR spekter látek obsahujících fosfor.

Dvojrozměrná NMR

Dvojrozměrná NMR (2D-NMR) spektra umožňují řešit složitější strukturní problémy týkající se například určení konkrétního izomeru studované látky nebo sekvence aminokyselin v peptidovém řetězci.

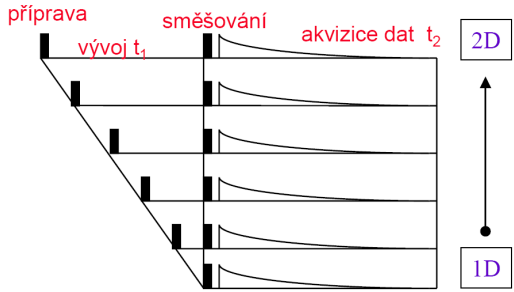
Při měření dvojrozměrných NMR spekter se využívá přenosu magnetizace mezi jádry, ke kterému dochází nejenom spin-spinovou interakcí prostřednictvím vazebných elektronů, ale také dipolárními interakcemi mezi jádry, která jsou si ve struktuře prostorově blízká, aniž by byla spojena (několika málo) chemickými vazbami. Nebo se dokonce může jednat o zcela jiné látky, čehož se využívá například při studiu interakcí dvou a více molekul. Podle typu experimentu dochází

k přenosu magnetizace mezi jádry stejného nuklidu (tzv. homonukleární spektra) nebo dvou různých nuklidů (tzv. heteronukleární spektra). Intenzita detekovaného signálu závisí na chemickém posunu (frekvenci) obou jader a na účinnosti přenosu magnetizace. Ve spektru osy *X* a *Y* odpovídají chemickým posunům obou jader a osa *Z* naměřené intenzitě (jde o trojrozměrný graf funkce dvou nezávislých proměnných (obrázek 8)). Pro zobrazení v ploše se nejčastěji volí některá forma vrstevnicového grafu (*contour plot*), viz níže.



Obrázek 8. Záznam z dvourozměrné NMR; vlevo: 3D graf; vpravo: vrstevnicový graf

Dvojrozměrný NMR experiment je založen na působení dvou radiofrekvenčních pulzů a následné detekci. V průběhu experimentu se mění doba prodlevy (vývojová perioda) mezi oběma pulzy (obrázek 9).



Obrázek 9. Schematický zápis sekvence při 2D-NMR experimentu

K přenosu magnetizace mezi jádry

V současné době existují desítky různých technik, jejichž výčet je nad rámec tohoto seriálu. Příklad 2D-NMR spekter bude ukázán na technice korelační NMR spektroskopie (COSY, *correlation NMR spectroscopy*).

Homonukleární (H,H)-COSY

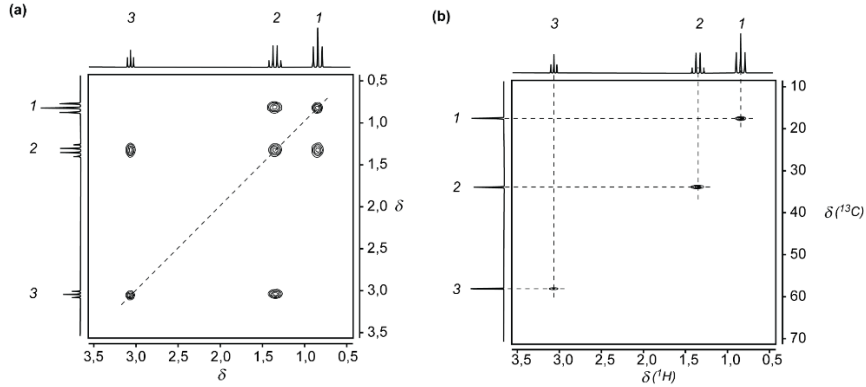
Při měření homonukleárních (H,H)-COSY spekter dochází k přenosům magnetizace mezi dvěma jádry ^{1}H. Tomuto přenosu odpovídá ve spektru tzv.

mimodiagonální pík (*cross peak*), jehož souřadnice (chemické posuny) se na obou osách liší. Každé interakci odpovídají dva mimodiagonální píky, které tvoří protilehlé vrcholy čtverce, jehož zbylé dva vrcholy leží na diagonále.

Modelové spektrum fragmentu CH_3-CH_2-CH je na obrázku 10a. Z pozic mimodiagonálních píků vyplývá interakce (a tedy vazba) mezi dvojicí CH a CH_2 a mezi dvojicí CH_2 a CH_3.

Heteronukleární (H,C)-COSY

Při měření heteronukleárních (H,C)-COSY (HETCOR) dochází k přenosu magnetizace mezi jádrem izotopu ^{13}C a jádry ^{1}H, která jsou na něm přímo vázaná. Interakce mezi vodíky a uhlíkem, na který jsou vázány, se projeví signálem v průsečíku kolmice na osu x (s chemickým posunem vodíků) procházející daným signálem s kolmicí na osu y (s chemickým posunem uhlíku) (obrázek10b) procházející daným signálem.



Obrázek 10. Modelová dvojrozměrná spektra fragmentu CH_3(*1*)-CH_2(*2*)-CH(*3*): (a) (H,H)-COSY, (b) (H,C)-COSY

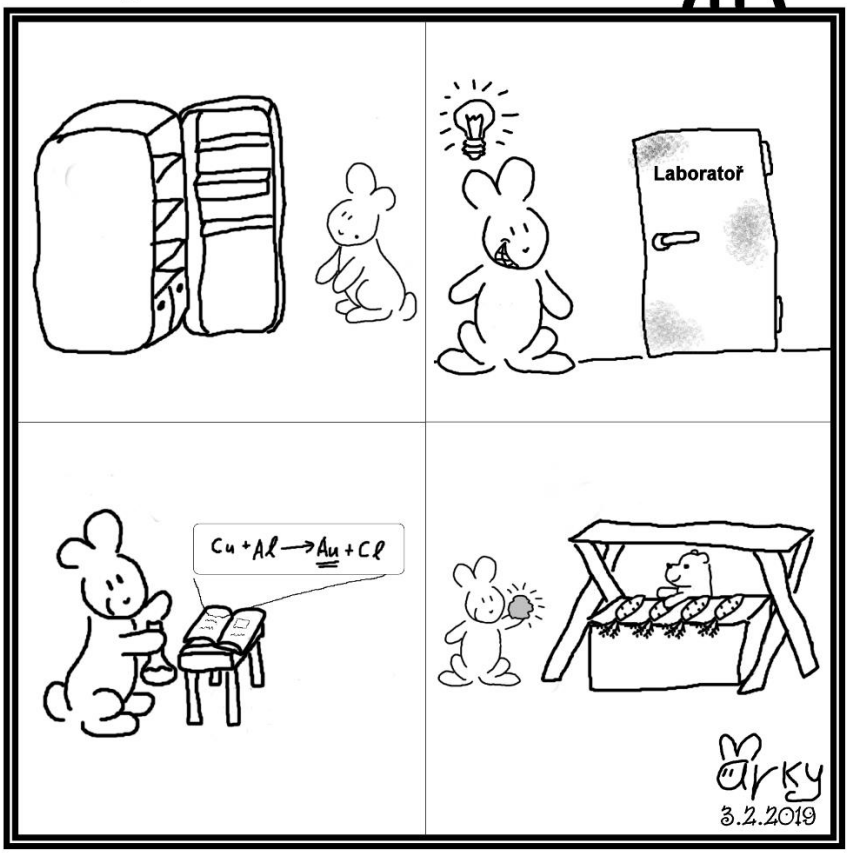
Vícerozměrná NMR

Pro úplnost se sluší uvést, že počet rozměrů není omezen na 2, a tak se dnes běžně používají například 3D-NMR experimenty, ve kterých se korelují atomy vodíku, uhlíku a například dusíku. Tyto experimenty jsou důležité při určování struktur složitých molekul, například proteinů, enzymů ad.

Literatura:

Záruba K., Král V., Mestek O., Řezanka P., Setnička V., Urban S., Volka K.: Analytická chemie (2. díl), Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2016, ISBN 978-80-7080-951-8.

Zajíček chemik



CC BY-NC-SA 4.0