



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 3 (2004/2005)

Série 4



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

Vážení a milí!

Děkuji všem za vyplnění ankety, jejíž vyhodnocení naleznete na následující stránce. Mám pro Vás také důležitou novinu: soustředění KSICHTu proběhne 13. až 17. 6. 2005 na VŠCHT v Praze. Bližší informace hledejte o kousek dále. Pokud chcete na soustředění přijet, neváhejte a co nejdříve nám pošlete vyplněný formulář, který jste dostali spolu s touto sérií. Zúčastnit se může každý řešitel KSICHTu, nezáleží na tom, jak jste úspěšní při řešení úloh. Hlavní je, že se chcete něco přiučit, něco si zkusit a pobavit se. Abych byl ale přesný, počet míst je omezen, ale dosud se nám nestalo, že by se přihlásilo více lidí, než je naše kapacita. Takže pokud máte zájem, určitě napište, ať už je Vaše jméno na výsledkové listině kdekoli. Hlavní je, že tam je!

Nám skončilo zkouškové období a zase se můžeme věnovat našim zálibám. Konečně jsme našli čas, abychom si zopakovali periodickou tabulku, a když jsme se probírali prvky, nějak jsme je naskládali přes sebe a vznikla z toho osmisměrka. Někteří šli ale raději ven a naplno si užívali zimu. Bruslili, koulovali se a stavěli sněhuláka. A všude kolem nich byla samá fyzikální chemie. No není to krásná představa? A co dělali ostatní? Přece doplňovali vydanou energii. A jak jinak než cukrem. Ten je totiž energeticky bohatý, protože ... ale to už si přečtete sami ve čtvrté úloze. A jako poslední úlohu tohoto ročníku jsme si pro Vás přichystali malý testík, který ověří Vaše chemické znalosti. Ať se Vám líbí!

Těším se na Vaše řešení a doufám, že se s Vámi setkám na výletě.

Pavel Řezanka

Anketa

Anketu vyplnilo celkem 47 řešitelů a to nás naplnilo spokojeností. Díky Vám. 17 z Vás se s KSICHTem seznámilo ve škole, 20 na Běstvině a zbytek jinde. Většinou od jiných řešitelů a z Internetu.

V příštím ročníku bude vycházet seriál o přírodních látkách s biologickou aktivitou. Pro tento návrh jste se vyslovili 54 body. 52 body získaly pokroky ve farmaceutické chemii, následované chemií v kuchyni se 48 body. 43 body získala alchymie, 28 bodů chromatografie, 26 bodů fyzikální chemie a 25 bodů nukleární magnetická rezonance.

Úlohy byste v naprosté většině chtěli takové, jaké souvisí s každodenním životem.

Nejvíce se Vám líbila úloha „Podzimní hýření“, kterou zvolilo 9 řešitelů, druhé a třetí místo patří „Pravděpodobnému příběhu“ a „Vystříhované“, pro které se vyslovilo shodně po sedmi řešitelích.

Co se týče olympiád, 35 z Vás řeší chemickou, 16 biologickou, 8 fyzikální a 6 matematickou olympiádu.

V loňském ročníku se Vám nejvíce líbila úloha „Spanilá jízda periodickým systémem“, kterou uvedlo 8 řešitelů, na druhém až čtvrtém místě skončily s 5 body úlohy „Omalovánka“, „Osmisměrka“ a „Princip palčivé chuti“.

Co se týká Vašich připomínek, některým z Vás se nelíbí, že toho musí tolik opisovat z knížek. S tím naprosto souhlasíme a pokusíme se to příští ročník omezit. Přeci jenom není naším cílem Vás naučit číst a psát :-). Dále chcete více biochemie. To ale není možné, už takhle jí je tam dost. Jinak je to s úlohami, které by souvisely s chemickou olympiádou. Takové úlohy v KSICHTu nenajdete, neboť by to velmi znevýhodnilo ostatní účastníky.

K doporučené literatuře: shodli jsme se, že ji uvádět nebudeme, neboť naším cílem je naučit Vás též vyhledávat potřebné informace.

S praktickými úlohami je problém. Nenapadá nás moc úloh, které byste mohli uskutečnit bez alespoň základních chemikálií. A pokud bychom zavedli úlohy, které vyžadují náležitou chemickou výbavu, znevýhodnili bychom ty, kteří nemají přístup ani k základním chemikáliím. Takže pokud byste nějaké nápady na praktické úlohy měli, napište nám, budeme Vám vděční.

Závěrem mnohokrát děkujeme za Vaše děkovné dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k Vaší spokojenosti.

Soustředění KSICHTu

Od 13. do 17. června se na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze uskuteční soustředění KSICHTu. Na programu budou přednášky z různých oblastí chemie, exkurze po pracovištích a také práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě nebudou chybět ani hry na odreagování. Ubytování bude hrazeno.

Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se Vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů. Tento stav ale v předchozích letech nikdy nenastal, takže pokud máte zájem, určitě napište, bez ohledu na to, kolik máte bodů.

Pokud se chcete soustředění zúčastnit, vyplňte prosím přiložený formulář a pošlete nám ho co nejdříve zpět (nejpozději do **25. 4.**). Podrobné informace Vám pošleme v květnu, kdy se také objeví na www stránkách.

KSICHT na Internetu

Informace o semináři, zadání a řešení úloh všech sérií (samozřejmě ne řešení aktuální série), průběžné výsledky a nejnovější informace (např. i errata tištěné podoby série) můžete nalézt na Internetu na adrese <http://ksicht.iglu.cz>. Zde naleznete i kontakty na nás, autory úloh. Neváhejte se na nás kdykoli obrátit, jsme tu pro Vás. Úlohy na Internetu jsou obohaceny o barevné obrázky a o užitečné odkazy, které se Vám budou při řešení jistě hodit.

Dále na Internetu naleznete diskusní fórum **Nerozpustný křeček**, které je na <http://www.hofyland.cz>, kde se probírají nejrůznější témata nejen z chemie. Neváhejte tedy a zapojte se do diskuse.

4. série úloh 3. ročníku KSICHTu

Série bude ukončena **2. 5. 2005**, úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka).

Úloha č. 1: Osmisměrka

(9 bodů)

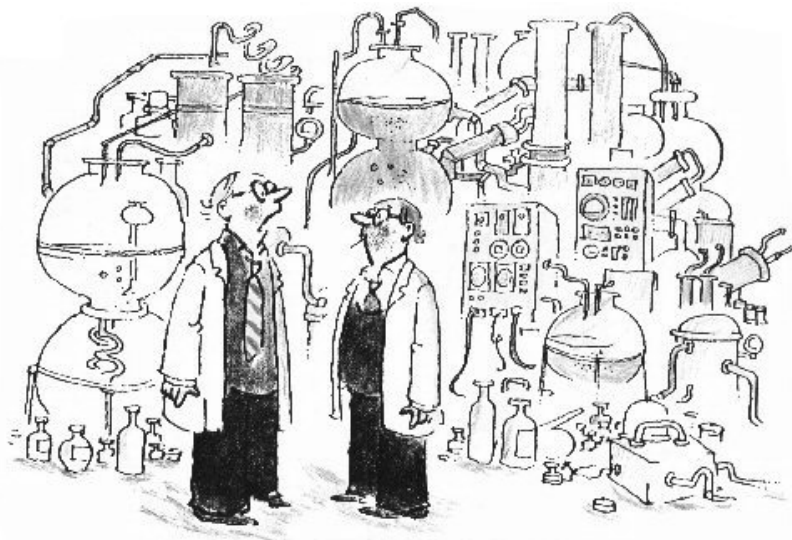
autor: Michal Řezanka, Pavel Řezanka

J	O	Á		D	V	M	M	U	I	C	N	E	R	W	A	L	Á	S	
M	R	T	U	Ť		Y	S	D	R	O	F	S	O	F	Á	M	E	R	
		K	S	A	T	A	D	T	K	K	O	V	L	V	Ý	H	L	U	C
H	Í	M		L	H	O	Ř	Č	Í	K	F	P	O	Z	E	L	E	Ž	
K	L	E	U	Á	Z	E	Í	R		R	F	N	L	N	L	A	C	T	
Í	S	N	E	I	M	S	B	K	A	,	A	O	O	E	I		Ž	E	
D	Y	D	N	Í	D	A	R	M	S	T	A	D	T	I	U	M	T	C	
O	K	E	K	E		R	O	L	H	C	U	A	I	M	M	U	L	H	
V	K	L	U	V	N	P	O	O	I	B	D	R	U	U	M	I	A	N	
M	Í	E	T	A	E	M	L	F	N		V	I	H	S	M	D	B	E	
Š	U	V	T	E	P	M	U	I	R	E	N	T	I	E	M	I	O	C	
M	U	I	H	T	I	L	U	I	C	E	H	B	K	N	N	R	K	I	
O	T	U	C	U	K	M	A	Y	G		H	P	R	Í	O	I	V	U	
L	K	M	M	I	Y	Í		T	M	R	U	T	H	E	N	I	U	M	
Y	E	N	O	G	R	A	N	T	I	M	O	N	U	N	E	I	H	M	
B	D	S	L	Ě	L	E	E	P	J	N	E	B	R	R	X	V	L	O	
D	V	K	Í	D	O	S	M	Y	Á	D	A	N	A	V		S	Í	H	
E	I	O	B	R	O	M	U	A	S	V	T	A	N	E	V	Y	K	!	
N	K	Í	L	S	A	R	D	M	U	I	N	I	E	T	S	N	I	E	

Upozornění:

- Úlohu řešte za předpokladu, že třípísmenné prvky neexistují.
- Písmeno CH považujte za dva znaky, tzn. za C a H!

1. V osmisměrce jsou uvedeny názvy prvků. Najděte je a zaškrtněte.
2. Nevyškrtnuté znaky (včetně mezer atd.) tvoří tajenku. Napište ji.
3. Nalezené prvky seřaďte podle abecedy a ke každému z nich napište datum **objevení**. Pokud tento údaj nezjistíte, napište, od kdy je daný prvek znám.



... vtip je uveden v tajence

Úloha č. 2: Neznámá látka**(8 bodů)**

autor: Jiří Kysilka



Podivuhodná látka *A* má pouze jediný pík v ^{13}C NMR spektru. V ^1H NMR spektru nemá žádný signál. Její sumární vzorec je C_{60} .

1. O jakou látku jde?
 2. Jakému míči se nápadně podobá struktura této látky?
1. Molekula látky *A* byla v roce 1990 zvolena čtenáři časopisu Science molekulou roku. Nakreslete kus struktury látky *A* (tak, aby byla zřejmá celá struktura). Kolik typů ekvivalentních uhlíků se nachází ve struktuře této látky? Kolik typů chemických vazeb se nachází ve struktuře této látky? Uveďte jejich násobnost. Vše ilustруйте na svém obrázku.
 2. Najděte všechny prvky symetrie (osy, roviny zrcadlení ...) a uveďte jejich počet.
 3. Ve struktuře látky *A* se nachází konjugovaný systém dvojných vazeb. Porovnejte aromaticitu látky *A* s aromaticitou benzenu. Zdůvodněte.
 4. Jakým chemickým mechanismem bude látka *A* typicky reagovat? Jaký je možný produkt její reakce s
 - a) chlorem;
 - b) vodíkem;
 - c) roztokem manganistanu draselného;
 - d) diethylaminem?

Předpokládejte, že látka *A* reaguje s jedním ekvivalentem výše zmíněných látek.
 5. Působíme-li na látku *A* ethylchloridem, můžeme po excitaci UV zářením z reakční směsi izolovat látku *B* o sumárním vzorci $\text{C}_{124}\text{H}_{10}$. Nakreslete strukturu této látky. Vysvětlete, jakým mechanismem vzniká.
 6. V roce 1985 byla laserovým odpařováním grafitu impregnovaného chloridem lanthanitým připravena látka záhadného vzorce $\text{La}@\text{C}_{60}$. Co tento vzorec znamená? Jaká je struktura této látky?
 7. Zahříváním látky *A* na $600\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře helia pod tlakem 250 MPa získáme látku *C*. Jakou strukturu byste u látky *C* předpokládali? Jakým mechanismem tato látka vzniká?

Úloha č. 3: Snehová guľa do hlavy**(14 bodov)**

autor: Viliam Kolivoška



Po skončení skúškového obdobia sme sa s kamarátmi rozhodli, že tohoto roku využijeme prázdniny trochu netradične. A tak namiesto toho, aby sme vysedávali pred istým (už tradične do zlatožlta zafarbeným) nápojom s penou na povrchu, sme si vyšli do prírody. A zistili sme, že taká zimná príroda zahalená do bieleho rúcha je nielen zdrojom radovánok, ale aj nádherných úloh z fyzikálnej chémie.

Usúdili sme, že najlepšie sa asi zabavíme niekde na ľade. Väčšina z nás si teda pred výletom nabrúsila korčule, čo spolu s krištáľovo čistým ľadom už ráno vytváralo ilúziu nádherne prežitého dňa. A s korčuľami súvisí aj prvá naša úloha.

1. Možnosť korčuľovania na ľade sa často vysvetľuje tým, že pod obrovským tlakom korčule na ľad dochádza k zníženiu teploty tuhnutia ľadu a že aj pri $\theta < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ je teda pod korčuľou tenká vrstva kvapalnej vody, ktorá znižuje trenie.

- Vypočítajte teplotu tuhnutia vody pod človekom s hmotnosťou 80 kg, ktorý stojí na dvoch nohách a má obuté korčule. Jedna korčuľa má styčnú plochu s ľadom o obsahu $30\text{ cm} \times 0,5\text{ mm}$. Entalpia topenia ($s \rightarrow l$) vody je $\Delta H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 5\,990\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, hustota ľadu je $\rho(\text{H}_2\text{O},s) = 0,920\cdot 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a vody je $\rho(\text{H}_2\text{O},l) = 0,998\cdot 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- Ak ste počítali správne, vyšla vám hodnota, o ktorej je zrejmé, že korčuľovať sa dá aj pri nižšej teplote. Zníženie teploty tuhnutia vody na základe zvýšeného tlaku teda asi nebude jediné vysvetlenie korčuľovania. Vedeli by ste nájsť iné?

Z fyzikálnochemického rozjímania ma vyrušila snehová guľa, ktorú som práve dostal do hlavy. To som nemohol nechať len tak a už som sa hrabal v snehu, aby som zahájil protiútok. Ale tá guľa sa nejako nedarila...

2. Na základe vedomostí o povrchovom napätí vody skúste vysvetliť, prečo sa snehová guľa dá pohodlne vyrobiť pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale nie pri $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Pri akej teplote sa najlepšie robí snehuliak?
- Skúste nakresliť nejakého snehuliaka s chemickou tematikou (nebude bodovo hodnotené).

Guľu som nakoniec nejako vypreparoval a hodil do kamaráta. Ten však takticky odskočil a približne 10 molov vody v pevnom skupenstve skončilo na bunde rybára, ktorý stál za ním. Očividne zhovievavý človek sa len ľahko usmial a

svoje pardon som mu povedal v blízkej krčme. Po troch čajoch s rumom sme sa dozvedeli, že na rybníku vysekáva každý deň diery do ľadu, aby mohli ryby dýchať. A vtedy ma napadla ďalšia úloha.

3. Predpokladajte, že vzduch je binárna zmes kyslíka a dusíka s molárnym zlomkom kyslíka 21% a atmosférický tlak je 1 atm. Ďalej poznáte Henryho konštanty oboch plynov: $K(\text{N}_2) = 8,68\cdot 10^9\text{ Pa}$ a $K(\text{O}_2) = 4,40\cdot 10^9\text{ Pa}$.

- Ktorý z plynov je rozpustnejší vo vode?
- Vypočítajte, koľko molov kyslíka a dusíka sa rozpustí v 1 moli vody.
- Vypočítajte molárny zlomok kyslíka v zmesi kyslíka a dusíka, ktorá sa rozpustila vo vode („rybí vzduch“).
- Ako sa bude meniť rozpustnosť kyslíka s rastúcou teplotou (kvalitatívne)?

Nakoniec sme sa rozhodli, že si ešte pôjdeme trochu zakorčuľovať. Cestou z krčmy pristál jeden z našich kamarátov na zľadovatenej chodníku (a to mal pritom v sebe len štyri pivá). Po pár trochu menej slušných poznámkach od kamaráta na adresu údržby mestských chodníkov som sa rozhodol, že aj tento neprijemný incident pretavím do ďalšej úlohy.

- Stručne popíšte mechanizmus, na ktorom je založené zimné posypávanie zľadovatej cesty soľou.
- Vypočítajte teplotu, pri ktorej bude v rovnováhe čistý ľad s roztokom kuchynskej soli, ktorý vznikol rozpustením 35 g soli v 2 dm^3 vody. Predpokladajte, že soľ je vo vode dokonale disociovaná a roztok sa chová ako nekonečne zriedený. Entalpia topenia vody je $\Delta H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 5\,990\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Po pár šťastných alebo aj menej šťastných pádoch na ľade sme sa rozhodli pre malú prestávku. Po desiatich minútach sme sa chceli vrátiť na ľad, ale začalo husto snežiť...

5. a) Stručne popíšte mechanizmus a podmienky vzniku snehových vločiek v mrakoch. Napíšte, ako sa všeobecne nazývajú častice, ktoré tento vznik podporujú.

- Nakreslite snehovú vločku.

V celom tele sme ešte dlho cítili následok kontaktu s vodou v pevnom skupenstve, ale ja som sa tešil, že aj tento výlet mi priniesol pár krásnych námetov na úlohy z fyzikálnej chémie...

Z slovensko-českého slovníka

korčuľa = brusle
topenia = tání

Pri výpočtoch sa Vám možno budú hodiť tieto vzťahy:

Kelvinova - Clapeyronova rovnica (1)

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (1)$$

ΔH_m je entalpia topenia látky a $\Delta V_m = V_m(l) - V_m(s)$ je zmena molárneho objemu pri topení.

Kryoskopická rovnica (2)

$$\Delta T_f = -K_k b_2 \quad (2)$$

K_k je kryoskopická konštanta rozpúšťadla a b_2 je súčet molalít všetkých rozpustených látok.

Výpočet kryoskopickej konštanty (3)

$$K_k = M \frac{RT_f^2}{\Delta H_m} \quad (3)$$

Parametre v (3) charakterizujú rozpúšťadlo, T_f je teplota topenia a ΔH_m je entalpia topenia.

Henryho zákon (4)

$$p_i = K_i x_i \quad (4)$$

K_i je Henryho konštanta i -teho plynu nad roztokom s molárnym zlomkom plynu x_i .

Úloha č. 4: O červené krvince (I. část)**(12 bodů)**

autor: Helena Handrková



Červená krvinka je v mnoha ohledech jedinečná buňka; v této úloze se zamysleme nad zvláštnostmi jejího energetického metabolismu, v dalším ročníku se budeme zabývat dalšími aspekty jejího života.

1. Erythrocyty získávají energii odbouráváním glukosy glykolytickou drahou, tedy anaerobně. Kteří tři badatelé se podíleli na jejím objevu?
2. Jak se dostává glukosa z plasmu do červené krvinky?
3. Sumární rovnice glykolysy je následující:



Na první pohled by se mohlo zdát, že je „nábojově nevyvážená“, ale není tomu tak, pouze nejsou uvedeny náboje některých reaktantů za fyziologických podmínek. Doplňte je?

4. Hned prvním krokem glykolysy je fosforylace glukosy molekulou ATP, buňka tedy „přichází“ o energii, Gibbsova energie této reakce je $\Delta G = -16,7 \text{ kJ/mol}$. Také další meziproducty glykolysy jsou fosforylované. Má to nějaký význam, účel, nebo by mohla glykolysa stejně tak dobře probíhat i s nefosforylovanými meziproducty?
5. Druhým krokem je isomerace glukosa-6-fosfátu na fruktosa-6-fosfát, po které následuje další fosforylace. Fruktosa-1,6-bisfosfát se poté štěpí na dvě triosa-fosfáty. Proč se buňka obtěžuje s isomerací a obětuje energii na zavedení druhého fosfátu, když by bylo „možné“ štěpit přímo glukosa-6-fosfát? (ΔG aldolasové reakce je $\Delta G = +22,6 \text{ kJ/mol}$.)
6. Je rovnováha aldolasové reakce posunuta spíše k reaktantům, nebo k produktům? Řádově odhadněte, jaký bude poměr fruktosa-1,6-bisfosfátu a glyceraldehyd-3-fosfátu.
Pokud se domníváte, že rovnováha aldolasové reakce je posunuta k reaktantům, vysvětlete, proč se glykolysa na tomto kroku jednoduše nezastaví?
7. Od tohoto stupně jsou všechny meziproducty glykolysy jen tříuhlíkaté. Isomerasová reakce, která dává do rovnováhy dihydroxyacetonfosfát a glyceraldehyd-3-fosfát (producty štěpení fruktosa-1,6-bisfosfátu) má zcela zřejmý účel. Prohlédnete jaký? (Představte si, jak by odbourávání probíhalo dál nebýt tohoto isomeračního enzymu.)

8. V dalším kroku je rafinovaně spojená (exergonická) oxidace a (endergonická) fosforylace. ($\Delta G = +5,9$ kJ/mol). Jako zdroj fosfátu je anorganický fosforečnan (fosfát). Proč jej buňka nemohla použít i v předchozích fosforylačních reakcích?

Získali jsme energeticky bohatou sloučeninu 1,3-bisfosfoglycerát, který je schopen přenést jeden svůj fosfát na ADP, vzniká ATP a 3-fosfoglycerát. Ten isomeruje na 2-fosfoglycerát. Předposledním krokem glykolysy je jeho dehydratace na fosfoenolpyruvát. Závěrečnou reakcí je druhá substrátová fosforylace ADP, získáváme ATP a pyruvát. Vznikají tak 2 ATP na jednu triosu, tedy 4 ATP na jednu molekulu glukosy.

9. Vysvětlete, proč jsou 1,3-bisfosfoglycerát a fosfoenolpyruvát energeticky bohaté sloučeniny. (Zamyslete se nad tím, zda jsou stabilnější tyto látky nebo produkty jejich hydrolysy, berte v úvahu elektrostatické odpuzování mezi elektronovými páry, stabilitu tautomerních forem enol/keto...)

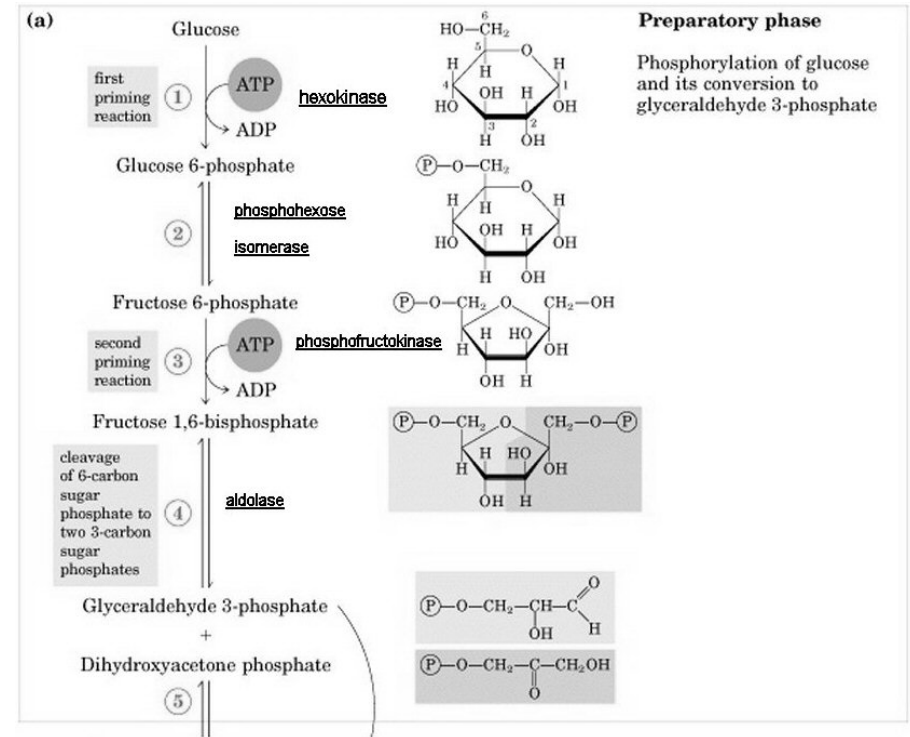
10. Pyruvát se transportuje do plasmy a dále odbourává (v Krebsově cyklu převážně v jaterních buňkách), koenzymy se regenerují, nikoliv však v dýchacím řetězci. Proč ne v dýchacím řetězci? (V řešení se dozvíte, jaký je jejich další osud.)

Poznámka: Uvedené ΔG se vztahují k fyziologickým podmínkám. ($\text{pH} = 7, t = 37^\circ\text{C}$)

Pro výpočet se Vám bude hodit vztah (1).

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (1)$$

kde R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota a K je rovnovážná konstanta reakce.



Obrázek 1. Schéma glykolysy

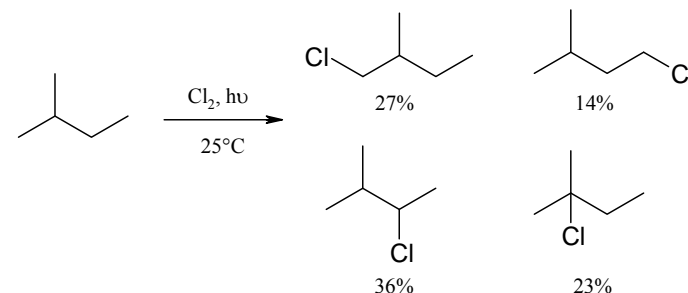
Úloha č. 5: Letem světem organika**(5 bodů)**

autor: Martin Kuchař



V této úloze si vyzkoušíte, jaký máte všeobecný přehled v organické chemii. V následujících jedenácti otázkách je správná vždy pouze jedna odpověď. Ke každé odpovědi je přiřazeno jedno písmeno. Takto získáte jedenáct písmen, které po správném seřazení utvoří název známého organického časopisu z nakladatelství Elsevier.

- Reakcí *trans*-butenu s bromem vznikne produkt s konfigurací
h) *threo* r) *erythro* p) nelze určit d) R,S a) S,R
- Kyselinu skořicovou lze připravit reakcí
k) Darsensovou e) Perkinovou b) Cíglerovou d) Williamsonovou
o) Robinsonovou
- Roztok HF v pyridinu je činidlo
n) Jonesovo h) Lakatošovo k) Lukešovo r) Olahovo
j) Fehlingovo
- Mezi aprotická dipolární rozpouštědla nepatří
a) DMF (dimethylformamid) v) acetonitril r) DMSO (dimethylsulfoxid)
t) *tert*-butyl(methyl)ether d) 1,4-dioxan
- 2-methylbutan byl podroben radikálové chloraci. Z reakční směsi byly izolovány všechny teoretické monochlorderiváty (viz Obrázek). Z procentuálního zastoupení produktů je zřejmé, že substituce probíhá na primárním, sekundárním a terciárním uhlíku různě rychle. Zamyslete se a zkuste spočítat relativní poměr rychlosti substituce mezi primárním, sekundárním a terciárním uhlíkem. Výsledek je zaokrouhlen na celá čísla.



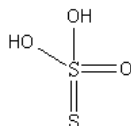
- e) 1:3:5 a) 1:2:3 n) 1:4:5 o) 4:3:2 t) 1:2:1
- Oxidační činidlo PCC (pyridinium chlorochromát) se běžně v laboratorní praxi označuje jako
b) rajče d) mrkev a) květák h) pomeranč r) řepa
 - Původní české cytostatikum nese ve svém názvu město
p) Krumlov d) Kladno r) Olomouc m) Brno
e) Pardubice
 - Před příchodem IR spektroskopie se k důkazu přítomnosti CO skupiny používala reakce s.....za vzniku barevné sloučeniny.
b) anilinem c) toluidinem e) fenyldiazinem j) kresolem
i) jódem
 - Řada esterů karboxylových kyselin příjemně voní a je obsažena v ovoci a květech rostlin. Po kterém ovoci voní methylbutanoát?
u) hrušky v) jablka t) ananas d) banán a) broskev
 - Radikálová adice HBr na dvojnou vazbu patří mezi reakce
a) Kharashovy b) Chárusovy c) Kolbenovy d) Markovnikovovy
e) Zajcevovy
 - Účinná složka aspirinu má svůj přírodní původ v
e) bříze o) vrbě b) olši t) topolu i) osice

Autorské řešení úloh 3. série**Úloha č. 1: Hřejivý polštářek****(13 bodů)**

autor: Jiří Kysilka

1. Hřejivý polštářek v pohotovostním stavu za pokojové teploty je v termodynamicky metastabilním stavu tzv. přesyceného roztoku. Při prolomení kovového plíšku je vyprovokována krystalizace a náraz se uvolní krystalizační teplo, odpovídající krystalizaci určité části thiosíranu.

2.



Atomy síry mají oxidační čísla –II a VI. Odpověď 0 a IV také považují za správnou, je bližší realitě, ale zde bych rád upozornil na to, že oxidační číslo je formální koncept, který s realitou nemusí mít mnoho společného. Reálnou situaci popisuje rozložení náboje. Oxidační čísla vyjadřujeme římskými číslicemi, znak S^{6+} by znamenal, že na atomu síry je skutečně náboj $6+$, což není pravda. Pentahydrát thiosíranu sodného je bezbarvý, jeho struktura neobsahuje žádný chromofor.

3. Má-li se krystalická látka rozpustit, musí dojít jednak k rozrušení krystalické mřížky, což vyžaduje dodání tepla, jednak k solvataci, při které se naopak teplo uvolňuje. I když je rozpouštění enthalpicky nevýhodné, je jeho hnací silou nárůst entropie (neuspořádanost systému se vždy zvyšuje). Pokud není entropický člen dostatečný a změna Gibbsovy energie je pro rozpouštění kladná, látka se nerozpouští.
4. Při rozpouštění pentahydrátu thiosíranu sodného se teplo pohlcuje (víme totiž, že při jeho krystalizaci se teplo uvolňuje, krom toho je záporné rozpouštěcí teplo v případě hydrátů solí typické), při rozpouštění bezvodého thiosíranu se teplo uvolňuje, neb hydratace dehydratovaných solí bývá silně exotermním procesem. Lze si to zjednodušeně představit tak, že hydráty jsou již samy o sobě částečně solvatované, jejich exotermní solvatační příspěvek není tak značný jako v případě jejich bezvodých protějšků.
5. Mezi látky, které při rozpouštění pohlcují teplo, patří většina hydratovaných solí a solí, které netvoří hydráty. Tedy například jodid draselný a pentahydrát síranu měďnatého. Mezi látky, které při rozpouštění teplo pohlcují, patří jednak některé soli, například chlorid sodný, potom dehydratované soli tvořící hydráty, např. chlorid vápenatý, a potom látky, které při rozpouštění silně

interagují či chemicky reagují s vodou, např. silné anorganické kyseliny a zásady (kyselina sírová, amoniak, hydroxid sodný...). Látky vhodné pro výrobu hřejivého polštářku jsou ty, jenž při rozpouštění teplo pohlcují, při krystalizaci ho totiž uvolňují. Dále by kandidát na náplň hřejivého polštářku měl především jevit tendenci k tvorbě přesyceného roztoku.

6. Molární krystalizační teplo se od molárního rozpouštěcího tepla liší pouze znaménkem (jde o dva protichůdné děje). Molární skupenské teplo tání odpovídá té části molárního rozpouštěcího tepla, odpovědné za boření krystalové mřížky. Liší se od něho tedy o solvatační příspěvek.
7. Při zahřátí pevného pentahydrátu thiosíranu sodného na teplotu $48,5\text{ }^\circ\text{C}$ dosáhne tlak vodních par nad pevným pentahydrátem stejného tlaku, jaký mají vodní páry nad kapalnou vodou za téže teploty. Látka má tedy dostatečnou energii na to, aby mohla ztratit své tři krystalové vody, které se stanou kapalnou vodou za téže teploty. Další ohřev nastane, když se tři pětiny celkové krystalové vody uvolní. Vznikající dihydrát se okamžitě rozpouští v uvolněné vodě. Vznikne tak nasycený roztok thiosíranu sodného za dané teploty a pevný nerozpouštěný dihydrát thiosíranu sodného. Při dalším zahřívání stoupá rozpustnost thiosíranu sodného, až se při určité teplotě všechny rozpustí.
8. Před fázovým přechodem má samozřejmě pevná fáze hmotnost 50 g. Po fázovém přechodu je systém tvořen nasyceným roztokem thiosíranu sodného ve vodě za teploty $48,5\text{ }^\circ\text{C}$ a pevným dihydrátem thiosíranu sodného.

Nejprve je potřeba zjistit rozpustnost bezvodého thiosíranu sodného za teploty $48,5\text{ }^\circ\text{C}$. Tu určíme interpolací z hodnot rozpustnosti při 40 a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

$$m(48,5) = \frac{m(50) - m(40)}{50 - 40} \cdot (48,5 - 40) = \frac{147,1 - 108,3}{10} \cdot 18,5$$

$$m(48,5) = 141,3 \text{ g thiosíranu sodného ve } 100 \text{ g vody}$$

Poměr thiosíranu sodného a vody bude v kapalně fázi činit 1,413.

Poměr thiosíranu sodného a vody bude v pevně fázi činit $158,11 / (2 \cdot 18,02) = 4,388$.

Nazvěme si p hmotnost pevné fáze a k hmotnost kapalně fáze. pt bude hmotnost thiosíranu v pevně fázi, kt bude hmotnost thiosíranu v kapalně fázi, p_v bude hmotnost vody v pevně fázi, k_v bude hmotnost vody v kapalně fázi. Zřejmě platí rovnice (1) až (8).

$$p = pt + p_v \quad (1)$$

$$k = kt + k_v \quad (2)$$

$$pt/p_v = 4,388 \quad (3)$$

$$kt/kv = 1,413 \quad (4)$$

$$p + k = 50 \quad (5)$$

$$pt + kt = 31,9 \quad (6)$$

$$kt = 1,413kv \quad (7)$$

$$pt = 4,388pv \quad (8)$$

Úpravou dostaneme soustavu dvou rovnic (9) a (10) o dvou neznámých, kterou už není problémem vyřešit.

$$5,388pv + 2,413kv = 50 \quad (9)$$

$$4,388pv + 1,413kv = 31,9 \quad (10)$$

$$kv = 16,1 \text{ g}, pv = 2,1 \text{ g}, kt = 22,6 \text{ g a } pt = 9,2 \text{ g}.$$

Kapalná fáze má hmotnost 38,7 g a je tvořena 16,1 g vody a 22,6 g thiosíranu sodného. Pevná fáze má hmotnost 11,3 g a je tvořena 2,1 g krystalové vody a 9,2 g thiosíranu.

Celý obsah bude kapalný ve chvíli, kdy rozpustnost thiosíranu sodného ve vodě dosáhne takové teploty, při níž se všechny thiosíran bude moci rozpustit ve své krystalové vodě. Takovouto rozpustností je 175,5 g thiosíranu ve 100 g vody (k přepočtu byla užita trojčlenka). V tabulkách rozpustnosti zpětně dohledáme teplotu, při níž má rozpustnost takovouto hodnotu (opět uijeme interpolace). Hledanou teplotou je 56,4 °C.

Často jste používali důmyslnější systémy regrese (např. proložení kvadratickou funkcí či exponenciálou), což dalo mírně odlišné výsledky. Oba způsoby jsou správné. K tomu, abychom rozhodli, který je nejpřesnější, bychom museli výsledky statisticky zpracovat. Přijde mi ale, že v daném případě byla lineární extrapolace z okolních hodnot nejpřesnější.

9. Po vychladnutí je obsah polštářku kompletně pevný. Teplota po prolomení plíšku bude kvůli skupenství obsahu polštářku určitě spadat do intervalu 48,5 °C – 56,4 °C. Nejpravděpodobnější je však teplota 48,5 °C s tím, že se část uvolněného tepla spotřebuje na přeměnu pentahydrátu na dihydrát. Ihned po prolomení plíšku se uvolní rozpouštěcí teplo, odpovídající množství zkrystalované látky. Jak polštářek chladne, snižuje se rozpustnost thiosíranu a jak krystalizuje další látka, uvolňuje se další teplo. Celkové uvolněné teplo odpovídá rozpouštěcímu teplu 50 g pentahydrátu thiosíranu sodného, ochuzenému o teplo potřebné k odstranění třech pětín krystalových vod.

10. Termodynamicky metastabilní jsou systémy, které by z termodynamického hlediska měly přejít v systémy s nižší energií, leč k tomuto přechodu není

žádný kinetický důvod (v daný moment chybí mechanismus, kterým by přeměna proběhla). Termodynamicky metastabilní je za normální teploty a tlaku třeba i diamant nebo jakýkoli živý organismus. Kapalná fáze v případě hřejivého polštářku se nazývá přesycený roztok. (V daném případě lze za správnou odpověď považovat i podchlazenou taveninu.) Přejít do termodynamicky stabilnějšího stavu je zajištěn prolomením kovového plíšku, který vytvoří lokální poruchu, kolem které mohou vznikat krystalizační centra a řetězovým efektem pak způsobí náhlé zkrystalizování celého objemu.

11. Při preparacích se s problémem přesyceného roztoku setkáváme ve chvíli, kdy očekáváme, že nám po vychladnutí z roztoku vypadnou nádherné krystalky, zatímco smutně pozorujeme hustou kapalinu, která nemíní krystalizovat. Řešením je opět stimulace vzniku krystalizačních center, a to buď ultrazvukem, třením skleněné tyčinky o stěnu nádoby nebo vhozením matečného krystalku očekávané látky.

12. Při utajeném varu vzniká fáze přehřáté kapaliny. Kapalina sice dosáhne teploty varu, ale místo toho, aby začala vřít, se dále ohřívá a vře nárazově a bouřlivě při teplotách vyšších než je teplota varu. Tomu se bráníme vhozením varného kamínku (kus střepe z porézního materiálu) či zavedením varné kapiláry při práci za sníženého tlaku. V obou případech vznikají na vloženém předmětu bublinky, které jsou vhodnými centry pro změnu kapaliny v páru a napomáhají tak pravidelnému varu.

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

Úloha č. 2: PCR**(11 bodů)**

autor: Karel Berka

- Na vznikajícím vlákně se vždy doplní nukleová báze do páru. K pyrimidinu se přidá purin a naopak. Proto je v dvouvláknové DNA vždy stejné množství purinů jako pyrimidinů
- Nejprve si zjistíme, kolik molekul ssDNA o délce 1040 bp vyváží zeměkouli. 1040 bp proto, že se jedná o úsek 1000 bp s 20 bp primerem a 20 bp sekvencí komplementární ke druhému primeru. Takto dlouhé úseky budou v systému DNA převažovat. Navíc jsou z komplementárních bazí, takže jejich molekulová hmotnost bude podle Chebychevova pravidla pro dsDNA (1) udána rovnicemi (2) a (3).

$$n_{\text{puriny}} = n_{\text{pyrimidiny}} \quad (1)$$

$$M_{\text{ssDNA}} = N_{\text{bazi}} \cdot \overline{M_{\text{báze}}} = N_{\text{bazi}} \cdot \frac{1}{2}(M_{\text{r purin}} + M_{\text{r pyrimidin}}) \quad (2)$$

$$M_{\text{ssDNA}} = 1040 \cdot \frac{1}{2}(300 + 280) = 301,6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

Podělením hmotnosti Země a molární hmotnosti ssDNA (3) získáme počet ssDNA vážící jako Země (4).

$$n_{\text{ssDNA-Země}} = \frac{m_{\text{Země}}}{M_{\text{ssDNA}}} = \frac{6 \cdot 10^{24}}{301,6} = 2 \cdot 10^{22} \text{ mol} \quad (4)$$

$$N_{\text{ssDNA-Země}} = 1,2 \cdot 10^{46} \text{ molekul} \quad (5)$$

Nyní musíme zjistit, kolik cyklů PCR by bylo schopno vytvořit těch $1,2 \cdot 10^{46}$ molekul ssDNA.

V prvním kroku vznikly ze 2 molekul ssDNA 4 molekuly ssDNA. Ty se pak v každém dalším kroku zdvojnásobily. Získáme tím tedy posloupnost počtu molekul :

4, 8, 16, 32, ... Vidíme, že posloupnost můžeme zapsat ve tvaru (6).

$$N_{\text{ssDNA}} = 2^{\text{cyklus}+1} \quad (6)$$

Počet takto získaných molekul by měl být větší nebo roven počtu molekul odpovídajících vahou Zeměkouli (7). Tuto nerovnici je pak potřeba vyřešit.

$$N_{\text{ssDNA}} \geq N_{\text{ssDNA-Země}} \quad (7)$$

$$2^{\text{cyklus}+1} \geq 1,2 \cdot 10^{46} \quad (8)$$

$$(\text{cyklus} + 1) \ln 2 \geq \ln 1,2 + 46 \ln 10 \quad (9)$$

$$\text{cyklus} \geq \frac{\ln 1,2 + 46 \ln 10}{\ln 2} - 1 = 152,07 \quad (10)$$

Na převážení Země produkty PCR je zapotřebí aspoň 153 cyklů.

- Pouze 2. Budou to jen ta původní ssDNA vlákna.
- S ohledem na to, že Taq pol může vyrábět další jen na základě templátu, je nutný delší templát než 1040 bp. V úvahu připadají původní vlákna z dsDNA a z nich vznikající vlákna.

Vlákna vznikající z původní DNA, tzv. primární, jsou obecně delší, než 1040 bp, protože Taq pol má templát a pracuje rychle (zhruba rychlostí 1000 bp min^{-1}), takže vše stíhá.

Vznikající vlákna na těchto vláknech, tzv. sekundární, jsou sice přepisována, ale v opačném směru. (Nejlépe to ukazuje obrázek, který byl v minulé sérii.) Vlákna jsou tedy ukončována přesně na délce 1040 bp.

Nyní již úvahu můžeme kvantifikovat v rovnici (11), kde vystupují i vlákna původní dsDNA!

$$N_{\text{delší}} = 2 + 2 \cdot \text{cyklus} = 2 + 2 \cdot 153 = 308 \text{ molekul} \quad (11)$$

Delších vláken bude 308 a lze si všimnout, proč jsme je zanedbali při výpočtu molekulové váhy.

- Metodu PCR objevil Kary Mullis v 80. letech.
- Zanedbali jsme toho opravdu hodně. Namátkou:
 - Počet molekul dNTP
 - Počet molekul a účinnost Taq pol
 - Kvalitu a počet primerů a teplotu jejich nasedání
 - Kupodivu i počet Mg^{2+} iontů
 - Degradaci vzniklých vláken

A další...

- Taq pol je tepelně stabilní. Všechny ostatní polymerasy by stěží přežily ohřevy nad $90 \text{ }^\circ\text{C}$. A taky by stěží měly optimum kolem $72 \text{ }^\circ\text{C}$.

8. Jestliže má účinnost 99 %, pak správně zavede 99 bazí a jednu špatně. Její chyba je tedy 1 na 100 bp, resp. 1 %.

V každém cyklu zavedení nukleotidů do řetězce vzniká 99, resp. 99,98 % správných řetězců. Napovídal jsem, že správný řetězec musí být přítomen ve větším množství než špatné řetězce. To znamená, že po zavádění nukleotidů musí stále být přítomen ve směsi z 50 %. Z toho vyplývá rovnice pro solid-phase syntézu (13), jejímž řešením získáme délku správného řetězce ve směsi – bp_1 (14).

$$0,99^{bp_1} \geq 0,5 \quad (12)$$

$$bp_1 \cdot \ln 0,99 \geq \ln 0,5 \quad (13)$$

$$bp_1 \leq \frac{\ln 0,5}{\ln 0,99} = 68,9 \approx 70 bp \quad (14)$$

Analogicky získáme pro PCR metodu $bp_2 \approx 3460$ bp.

9. Všechny klady a zápory nemusí být nutně klady a zápory, proto jsem raději vytvořil srovnání, co lze kterou metodou získávat. Najdete je v Tabulce 1.

Tabulka 1. Srovnání organické a biochemické tvorby ssDNA

	biochemie	organika
templát	potřebuje	není nutný
chyba <i>in vitro</i>	1 na 1000 bp	1 na 100 bp
účinnost zavedení nukleotidu	99,9 %	99 %
délka vzniklých vláken se stejnou chybou	3460 bp	70 bp
typ vznikající DNA	dsDNA i ssDNA	ssDNA
kontrola otcovství	ano	ne
zpracování DNA otisků	ano	ne
sekvenace DNA	ano	ne
klonování genů	ano	ne
výroba zcela nových DNA	ne	ano

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

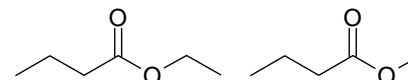
Úloha č. 3: Ananas lidožrout

(8 bodů)

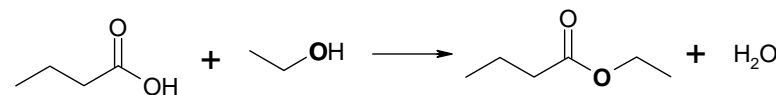
autor: Richard Chudoba

Vábení

1. ethylbutanoát (uznáván byl i methylbutanoát)



2. ethanol + butanová kyselina → ethylbutanoát + voda



Experimentálně lze určit původ kyslíku v esteru použitím isotopicky značených sloučenin.

Kyslík z ethanolu je obsažen v esteru.

3. Pro rovnovážnou konstantu platí

$$K = \frac{[\text{ester}][\text{voda}]}{[\text{alkohol}][\text{kyselina}]} \quad (1)$$

$$K = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} \quad (2)$$

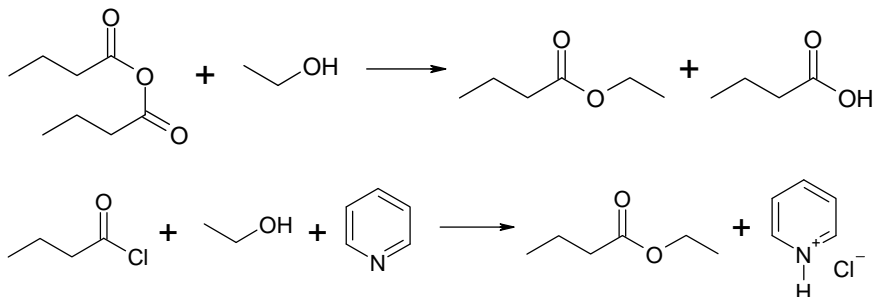
$$\sqrt{K} = \frac{\xi}{1-\xi} \quad (3)$$

$$\xi = 0,67 \quad (4)$$

Stupeň konverze při esterifikaci je $\xi = 0,67$.

Stupeň konverze lze zvýšit např. přidávkem koncentrované kyseliny sírové, která odebírá z reakční směsi produkt – vodu. Produkty nelze z reakční směsi oddestilovávat, neboť jejich teplota varu je vyšší než teplota varu ethanolu. Použití katalyzátoru nepomůže, neboť katalyzátor nemění rovnováhu.

4. anhydrid butanové kyseliny + ethanol → ethylbutanoát + butanová kyselina
chlorid butanové kyseliny + ethanol + pyridin → ethylbutanoát + chlorid pyridinia



Někteří z Vás uvažovali reakci kyseliny butanové s diazoethanem. Tato reakce je sice možná, ale prakticky těžko proveditelná. Reakce soli karboxylové kyseliny s halogenuhlovodíkem probíhat nemůže.

5. Pyridin slouží jako báze k neutralizaci vznikajícího chlorovodíku při esterifikaci z chloridu kyseliny.

Pyridin neslouží jako katalyzátor. Jeho množství v reakční směsi je větší než katalytické. Zmínka o terciálních alkoholech ve vašich řešeních byla bezpředmětná, neboť reagoval ethanol.

Hostina

1. bromelain, patří do třídy 3, hydrolasy, štěpí peptidovou vazbu (nespecificky)
2. Michaelisova konstanta má význam koncentrace substrátu, při které enzymatická reakce běží poloviční rychlostí, než při plném nasycení enzymu. Její velikost nezávisí na koncentraci enzymu.
3. Rovnice Michaelise-Mentenové:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}, \quad (5)$$

v rychlost chemické reakce, v_{\max} maximální rychlost chemické reakce (při plném nasycení enzymu), K_M Michaelisova konstanta, $[S]$ koncentrace substrátu.

Podílem počátečních rychlostí pro různé koncentrace substrátů podle (5) získáme výsledek 0,67.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{[S]_2 \cdot (K_M + [S]_1)}{[S]_1 \cdot (K_M + [S]_2)} \quad (6)$$

$$v_2/v_1 = 0,67 \quad (7)$$

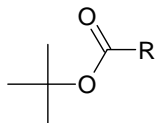
Počáteční rychlost reakce bude 0,67násobek původní rychlosti, reakce se tedy zpomalí 1,5krát.

4. Hlavní myšlenka při syntéze oligopeptidů je, že v jednom kroku syntézy vznikne nejvýše jedna vazba. Pokud bychom nechali polymerizovat Val a Arg živelně, není možné zajistit, že vznikne jen požadovaný dipeptid Val-Arg, ale budou vznikat i peptidy Arg-Val, Val-Val-Val-Arg, Arg-Arg, atd. Výťažnost reakce by byla proto nízká a navíc by nebylo vůbec jednoduché od sebe oddělit různé oligopeptidy.

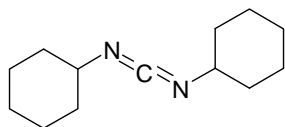
Abychom zaručili vznik jen požadované vazby, musíme ostatní reaktivní skupiny ochránit. Při syntéze budeme postupovat od C-konce peptidu, musíme proto chránit NH_2 skupinu. Vhodným činidlem je BOC-chlorid či di-*tert*-butyl diuhličitan. BOC označuje *tert*-butyloxykarbonyl.

Výhodou techniky podle Merrifielda, kterou použijeme, je uchycení C-koncové (poslední) aminokyseliny na polymerní nosič. To umožňuje snadnou manipulaci a instrumentální automatizaci syntézy. Jako vhodný polymerní nosič se ukázal poly(styren-co-(4-chlormethylstyren)). Tento název říká, že se jedná o polysteren, kde se kromě obyčejných styrenových monomerních jednotek vyskytují i reaktivní styrenové jednotky s chlormethylovou skupinou v para poloze.

1. V prvním kroku necháme všechny zdrojové aminokyseliny reagovat s BOC-chloridem či di-*tert*-butyl diuhličitanem, čímž ochráníme jejich aminoskupiny.
2. V druhém kroku navážeme poslední aminokyselinu (Arg) na polymerní nosič (S_N2 substituce).
3. Spláchneme nezreagovanou aminokyselinu.
4. Chránící skupinu odhydrolyzujeme TFA (trifluoroctová kyselina, CF_3COOH).
5. Přidáme předposlední (Val) či obecně předchozí (Val, Phe, ...) chráněnou aminokyselinu a necháme ji zreagovat s N-koncem vznikajícího oligopeptidu v prostředí DCC (dicyklohexylkarbodiimid).
6. Je-li potřeba navázat další aminokyseliny (Phe), opakujeme kroky 3 až 5.
7. Po navázání první aminokyseliny v pořadí se nezreagovaná aminokyselina opláchně a chránící skupina se odstraní působením TFA.
8. Řetězec oligopeptidu Phe-Val-Arg se bazicky odhydrolyzuje z polymerního nosiče.



BOC



DCC

Místo navázání na polymerní nosič lze ochránit koncovou karboxylovou skupinou esterifikací např. s methanolem CH_3OH .

V kroku 5 musíme přidat již chráněnou aminokyselinu, abychom zabránili vzniku sekvence Val-Val-Arg, Val-Val-Val-Arg, atd.

- Kandovaný ananas se tepelně sterilizuje, čímž dojde k denaturaci enzymu.
- papaya (papain), kiwi (actinidin) a fíky (ficin)

Vábení: Otázka 1 – 0,2 bodu, 2 – 0,6 bodu, 3 – 1,8 bodu, 4 – 0,6 bodu a 5 – 0,3 bodu. Hostina: 1 – 0,4 bodu, 2 – 0,3 bodu, 3 – 1 bod, 4 – 2,2 bodu, 5 – 0,3 bodu a 6 – 0,3 bodu. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 4: Železo ve středověku

(11 bodů)

autor: Robert Betík

Část I.

- $$\text{FeS} + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_2$$

$$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow 6n \text{C} + 5n \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$$
- Bloom.
- Uhlík se rozpouští v železe a vzniká eutektikum s obsahem uhlíku asi 4,3% a teplotou tání něco málo pod 1200 °C.
- Železo „evropské“ prakticky neobsahovalo rozpuštěný uhlík. Železo „asijské“, jak již bylo zmíněno, obsahovalo asi 4,3% uhlíku.

Otázka 1 – 2 body, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu a 4 – 0,5 bodu. Za tuto část celkem 3,5 bodu.

Část 2.

- Ocel obsahuje asi od 0,5 do 2% uhlíku.

- Ve středověku se dala ocel vyrobit velice obtížně, Evropané mohli surové železo posypat dřevěným uhlím, obalit hlinou (nebo podobným vzduchotěsným a žáruvzdorným materiálem) a pak vložit do pece a čekat než se uhlík vstřebá. Asiáté museli do roztavené litiny přispívávat oxidy železa a doufat, že odstraní pouze tolik uhlíku, aby ho tam zbylo právě potřebné množství.

Otázka 1 – 0,5 bodu a 2 – 1 bod. Celkem za tuto část 1,5 bodu.

Část 3.

- Koroze je způsobena tím, že některé části povrchu kovu mají jiný elektrochemický potenciál (vlivem nečistot, obsahu jiných krystalů např. karbidu uhlíku, který je v oceli běžný, a podobně). Když se povrch kovu smočí vodou, jež obsahuje vždy rozpuštěný kyslík, dochází k vytvoření elektrochemického článku. V místech s větším elektrochemickým potenciálem (anoda) se rozpouští železo za vzniku Fe^{3+} a v místech s menším elektrochemickým potenciálem (katoda) redukuje O_2 na 2OH^- .
- Ocel koroduje snadno, protože obsahuje krystaly cementitu (karbid uhlíku) a ty mají jiný elektrochemický potenciál než ferrit nebo ausenit (běžné formy intersticiálních tuhých roztoků uhlíku a železa v oceli), dále přítomnost různých nečistot (hlavně jiných kovů) přispívá ke snadnosti koroze. Dokonce i rozdíly v elektrochemických potenciálech různých hran krystalu jsou dostačující ke vzniku koroze, a proto i chemicky čisté železo koroduje!

Otázka 1 – 1,5 bodu a 2 – 1,5 bodu. Celkem za tuto část 3 body.

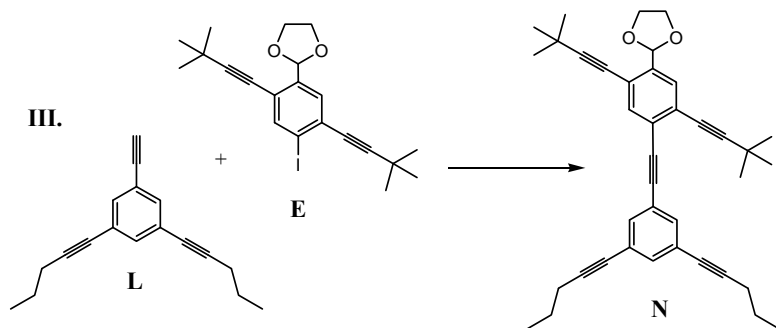
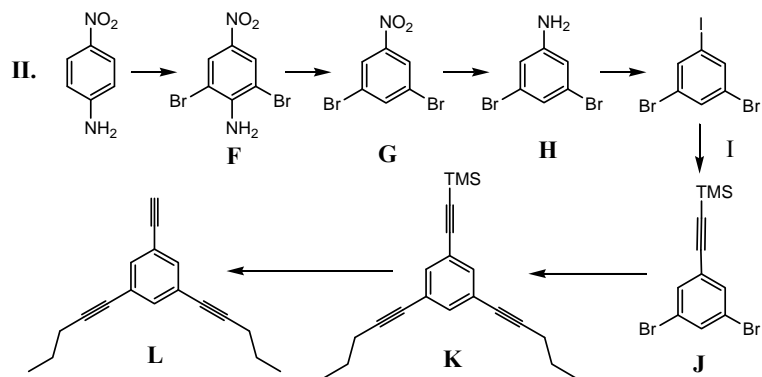
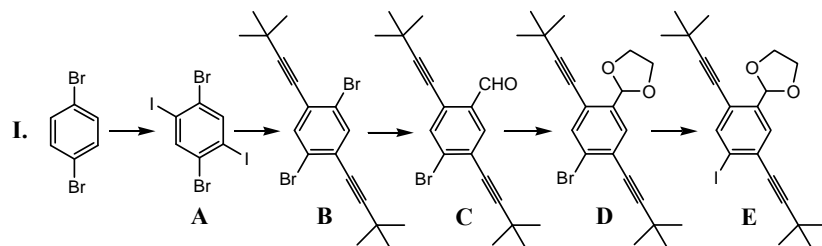
Část 4.

Mějme na začátku procesu ocel s obsahem 0,7% uhlíku. Tato ocel je tvořena hlavně krystaly ferritu (jelikož je jenom tento stálý při pokojové teplotě) a uhlík, který se nevejde do krystalové struktury tvoří krystalky cementitu ve ferritu. Tato ocel je měkká. Při zahřátí na 710 °C (teplota fázového přechodu mezi ferritem a ausenitem) se mění ferrit na ausenit. (K tomu je třeba uhlík, ten se bere z krystalů cementitu!) Po prudkém ochlazení zůstává zachována struktura ausenitu, protože migrace při pokojové teplotě je zanedbatelně pomalá, a tak se jednoduše atomy uhlíku nemohou dostat z krystalové struktury ausenitu. Vzniklá ocel je sice tvrdá, ale křehká, protože prudkým ochlazením se oslabují interakce mezi jednotlivými krystaly ausenitu. Když ocel dále zahřejeme na 500 °C zrychlíme migraci natolik, že dojde k propojování krystalů, ale nikoliv k tvoření ferritu ve větší míře! Tímto postupem se získá ocel tvrdá, ovšem ne křehká!

Za část 1 – 3,5 bodu, 2 – 1,5 bodu, 3 – 3 body a 4 – 3 body. Celkem 11 bodů.

Úloha č. 5: Ecce Homunkulus!

autor: Zbyněk Rohlík

(11 bodů)

Za každou neznámou látku 0,5 bodu, tj 6,5 bodu.

4. I^+ , Br^+ 5. Nemá, $D = 0$.

6. Neutralizuje vznikající halogenovodík.

7. Ano, vymizí pás $C=O$ vibrace při cca 1750 cm^{-1} .

8. Chránění aldehydické skupiny před agresivním butyllithiem.

9. Jsou to aminy, tvoří tedy soli – hydrochloridy. Lze je vytřepat do vodné HCl od nepolárních látek a pak získat zpět extrakcí do organické fáze po neutralizaci.

10. Me_3SiOH

11. Je to panáček; jaký diol, taková hlavička.

12. Některé návrhy byly skutečně krásné, děkujeme Vám.

4 – 0,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 0,5 bodu, 7 – 0,5 bodu, 8 – 0,5 bodu, 9 – 0,5 bodu, 10 – 0,5 bodu, 11 – 0,5 bodu a 12 – 0,5 bodu. Celkem 11 bodů.

Literatura

- Chanteau S. H., Ruths T., Tour J. M.; Art and Science Unite in Nanoput: Communicating Synthesis and the Nanoscale to the Layperson; *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 395-400
- Chanteau S.H., Tour J.M., Synthesis of Anthropomorphic Molecules: The NanoPutians, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8750-8766

Poznámka: Druhý článek nalezen i na Internetu jako .pdf po zadání výrazu „Nanoputian“ do vyhledavače Google. Můžete si ho také prohlédnout na KSICHTÍ nástěnce na PĚF UK.

Seriál – Farmakochemie IV

autor: Ing. Martin Kuchař

V tomto posledním dílu si povíme o léčbě autoimunitních onemocnění. V poslední době prudce stoupá výskyt různých alergií a alergických ekzémů. Proto se poměrně intenzivně zkoumá mechanismus účinku alergenů na imunitní systém.

Nyní je třeba si vysvětlit, jak taková alergie vzniká, co je její příčinou. Imunitní systém je poměrně komplexní soubor specializovaných buněk. Po vniknutí cizorodé látky do organismu začnou lymfocyty tvořit protilátky, které jsou vazebně komplementární s cizorodou látkou (antigenem). Protilátky se naváží na povrch mastocytů a ty pak „vychytávají“ antigeny v organismu. Při navázání antigenu na komplex protilátky a mastocytu dojde k uvolňování histaminu do krve. Histamin je biologicky aktivní látka, která vzniká dekarboxylací aminokyseliny L-histidinu (Schéma 1). Působení histaminu na organismus má následující účinky: snížení krevního tlaku, pokles tepové frekvence, zvýšení produkce sekretu dýchacích cest, periferní vasodilatace, kopřivka. Při silných alergických reakcích může dojít až k anafylaktickému šoku, vedoucímu ke kolapsu organismu.

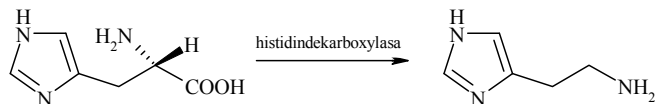
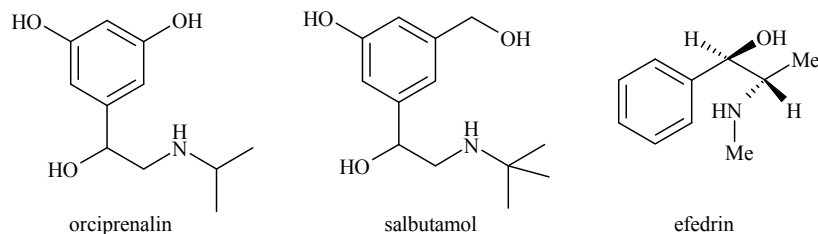


Schéma 1. Příprava histaminu

V případě těžkých alergických reakcí se podávají látky potlačující účinky histaminu, tedy adrenalin, noradrenalin. V případě dýchacích obtíží se aplikují bronchodilatační látky, například orciprenalin, salbutamol a efedrin (Obr. 1).



Obrázek 1. Bronchodilatační látky

Podle terapeutického cíle lze léčiva rozdělit na hypohistaminika (inhibitory enzymu histidindekarboxylasy) a H_1 antihistaminika (blokátory H_1 receptorů

histaminu). Dále existují také H_2 antihistaminika, která blokují H_2 receptory histaminu, zde se ovšem nejedná o antialergika (viz dále).

Hypohistaminika

Tato skupina látek je založena na profylaktickém účinku. Používají se preventivně a nejsou účinné při již probíhající alergické reakci. Nejznámějším zástupcem je **kromoglykan sodný** (známý např. jako *cromogen*, Schéma 2). Tato látka selektivně inhibuje histidindekarboxylasu a aplikuje se v podobě spreje inhalačně.

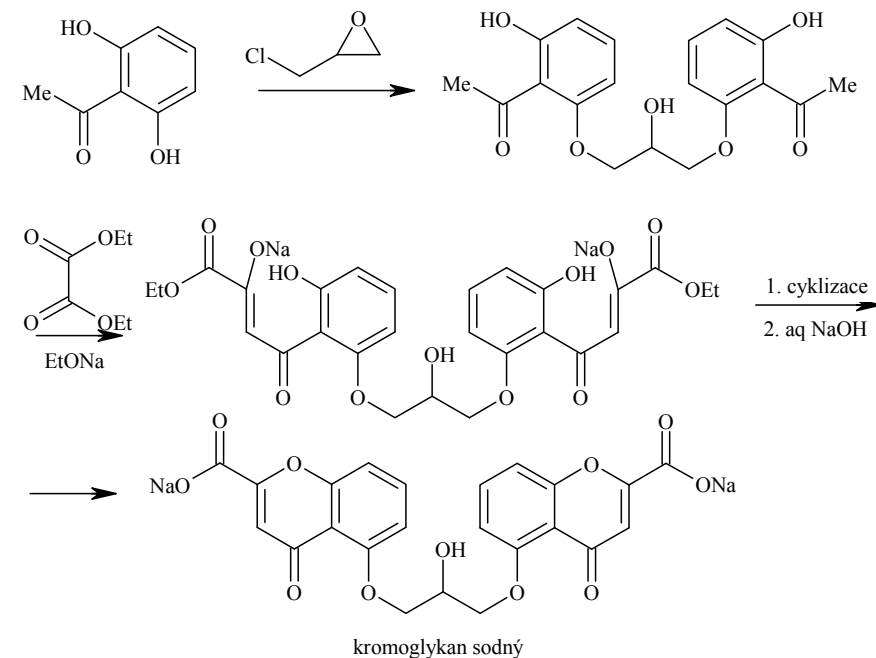


Schéma 2. Syntéza kromoglykanu sodného

H_1 antihistaminika

Jak název napovídá, tato skupina léčiv blokuje H_1 receptory histaminu. Ovšem vzhledem k podobnosti těchto receptorů s adrenergními a muskarinovými receptory, mají tyto látky řadu vedlejších účinků. Ve 40. letech se do klinické praxe dostal první derivát odvozený od ethylendiaminu **fenbenzamin** (Schéma 3). Přestože se dnes již nepoužívá, byl předlohou pro další ethylendiaminové deriváty.

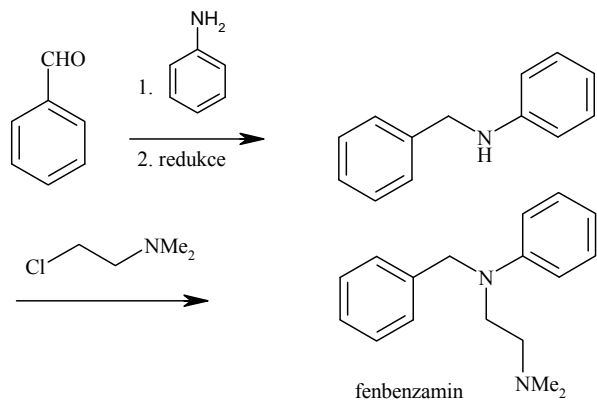


Schéma 3. Syntéza fenbenzaminu

Následovaly deriváty piperazinu, který je často k ethylendiaminu isosterní. Jako zástupce si můžeme jmenovat **meklozin** (*diadryl*, Schéma 4).

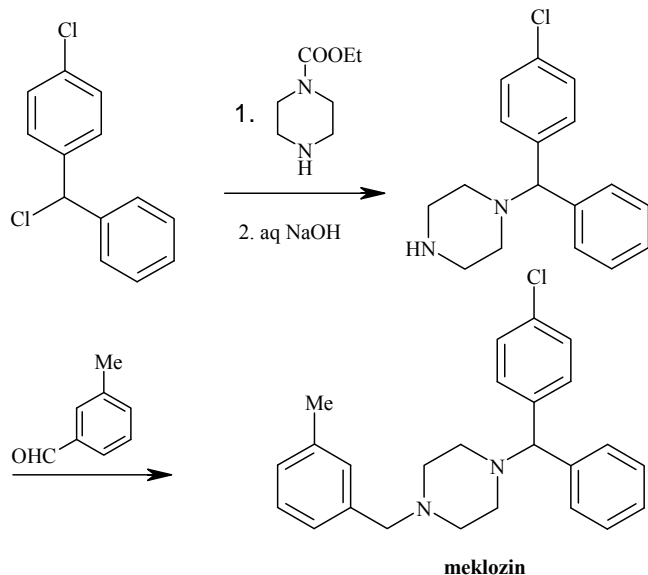
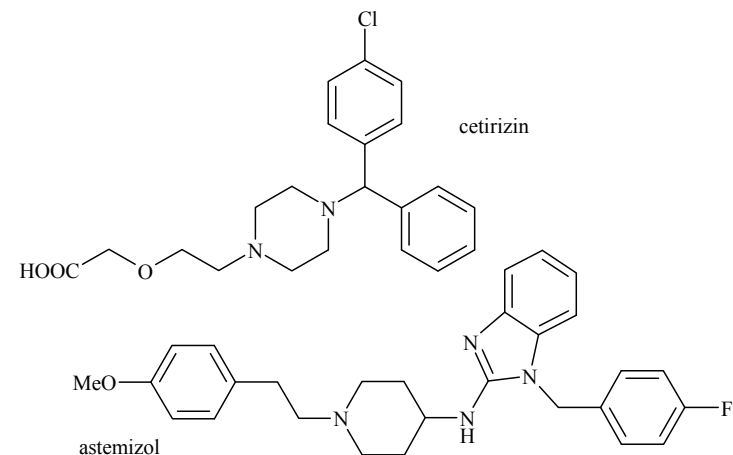


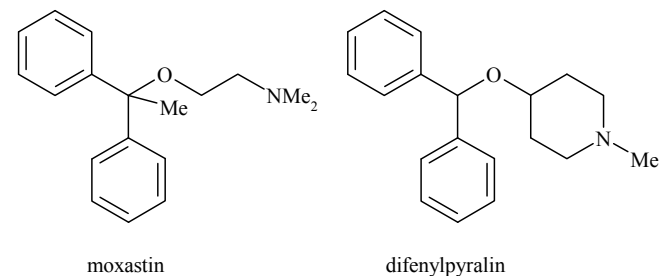
Schéma 4. Syntéza meklozinu

Do skupiny piperazinových analog patří také známý **cetirizin** (*zyrtec*) a poměrně nový preparát **astemizol** (*hismanal*), který se vyznačuje vysokou selektivitou k histaminovým receptorům (Obr. 2).



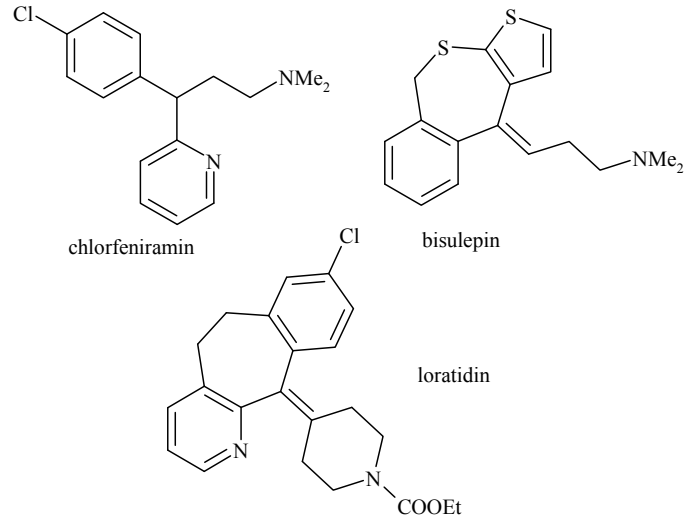
Obrázek 2. Piperazinová analoga

Další látky s antihistaminovým efektem jsou různé aminoalkyletery. Jejich nevýhodou jsou značné sedativní účinky a u některých se ukázalo také antiemetické působení (proti nevolnosti). Proto se již tyto látky nepoužívají jako antialergika, ale řada z nich našla uplatnění právě při léčbě různých nevolností (především kinetóz). Známý a také původní český preparát je **moxastin** (*kinedryl*, Obr.3), dalším analogem je **difenylpyralin** (*lergoban*, Obr. 3).



Obrázek 3. Aminoalkyletery

Početnou skupinou jsou alkylaminy se dvěma aromatickými jádry v určité vzdálenosti od atomu dusíku (Obr. 4). Nejstarším zástupcem je **chlorfeniramin** (*teldrin*). Z novějších se zmíníme pouze o českém preparátu **bisulepinu** (*dithiaden*), který se krátkodobě hojně používá při senných rýmách a bodnutí hmyzem, přestože vykazuje sedativní účinky. Jedním z nejpoužívanějších antihistaminik se stal **loratidin** (*claritine*), který nemá nežádoucí sedativní účinky a působí dostatečně dlouho, aby stačila jedna dávka denně.



Obrázek 4. Alkylaminy

H₂ antihistaminika

V žaludeční sliznici se také vyskytují histaminové receptory, které ovlivňují sekreci žaludečních šťáv s kyselinou chlorovodíkovou. Právě nadměrné vylučování těchto šťáv při stresu je hlavním činitelem vzniku žaludečních a dvanácterníkových vředů.

Přestože látky s H₂ antihistaminovým efektem nepatří mezi antialergika, pro zajímavost se zmíníme o některých látkách používaných při léčbě vředových chorob zažívacího traktu. Prvním zástupcem, který se objevil v 70. letech 20. století byl **cimetidin** (*gastromet*). Jeho syntéza je poměrně zajímavá, a proto si ji uvedeme (Schéma 4). Ostatní preparáty jsou strukturální analoga a připravují se podobně. Jsou to například **ranitidin** (*zantac*, *ranisan*), **famotidin** (*pepcid*) a **nizatidin** (*gastrax*).

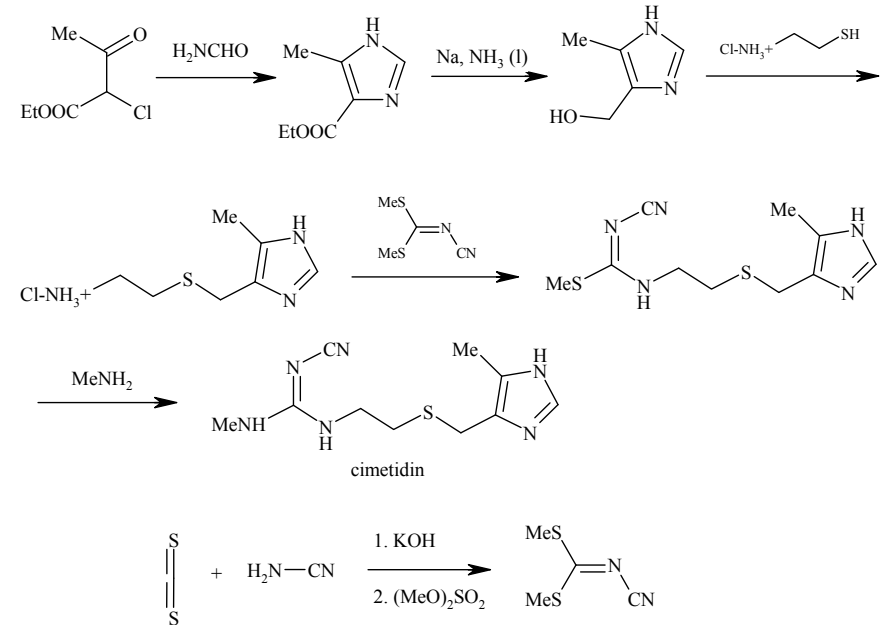


Schéma 4. Syntéza cimetidinu

Literatura:

1. František Hampl, Jaroslav Paleček: *Farmakochemie* Praha (2002)
2. Max Wenke et al: *Farmakologie* Praha (1990)
3. Gagmar Lincová, Hassan Farghali et al: *Základní a aplikovaná farmakologie* Galén, Karolinum (2002)