



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 5, série 2

2006/2007



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

Tento projekt podporuje MŠMT grantem 280-47-237-502.

Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už pátým rokem pro vás, středoškoláky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Vysoké školy chemicko-technologické a Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vy, řešitelé KSICHTu, dopisujete s námi, autory, a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme vám je zpátky s přiloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

Proč řešit KSICHT?

V rámci tohoto semináře se zdokonalíte nejen v chemii samotné, ale i v mnoha dalších užitečných schopnostech. Za všechny jmenujme zlepšení logického myšlení, schopnosti vyhledávat informace, třídit je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozivě, nebojte, ono to půjde vlastně samo.

Na doprovodných akcích, které se konají během celého roku, se seznámíte s dalšími řešiteli KSICHTu a námi, studenty vysokých škol. Máte šanci rozšířit si své obzory, dozvědět se informace o vysokých školách a o průběhu vysokoškolského studia, ale taky možnost se bavit a užít si. Uvidíte, že chemici nejsou suchaři v bílých pláštích, jak si možná někteří myslí. Na konci školního roku pořádáme odborné soustředění, kde si vyzkoušíte práci v laboratoři, seznámíte se s moderními přístroji a poslechnete si zajímavé přednášky. A hlavně, pro úspěšné řešitele jsou připraveny hodnotné ceny!

Jaké úlohy na vás čekají?

Úlohy se týkají různých odvětví chemie a snažíme se, aby si v nich každý z vás přišel na své. Jsou tu úložky hravé i pravé lahůdky, jejichž vyřešení už

dá práci. Nechceme jen suše prověřovat vaše znalosti, procvičíte si i chemickou logiku. Pokud nezvládnete vyřešit všechny úlohy, vůbec to nevádí, byli bychom moc rádi, kdybyste si z řešení úloh odnesli nejen poučení, ale hlavně abyste se při řešení KSICHTu dobře bavili. Jak se nám naše snažení daří, to už musíme posoudit sami.

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál o chemii v kuchyni. Dozvíte se spoustu zajímavých a užitečných informací, které pak můžete použít nejen při řešení úloh KSICHTu, ale i při dalším studiu chemie.

Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Nejprve se *zaregistrujte*¹ a pak pošlete na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** (nebo v elektronické podobě na ksicht@natur.cuni.cz) řešení dále uvedených úloh.

Pokud nemáte přístup k Internetu, napište nám s řešením na zvláštní papír *jméno a příjmení, kontaktní adresu, e-mail, školu*, na níž studujete, a *ročník* (studenti víceletých gymnázií, uveďte prosím ročník čtyřletého gymnázia, který je ekvivalentní tomu vašemu).

Jak vypracovávat řešení?

Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), *uveďte vaše jméno, název a číslo úlohy!* Řešení pište čitelně, vezte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

Pokud nám posíláte řešení e-mailem, posílejte jej jako *jeden soubor*, který pojmenujte **Serie_Prijmeni_Jmeno**, například **2_Novak_Bedrich**. Přijímáme řešení v obvyklých formátech, tzn. *doc, odt, pdf a txt*. Pokud byste chtěli poslat řešení v jiném formátu, je lepší se s námi napřed domluvit, jinak se může stát, že řešení bude považováno za nečitelné. V záhlaví každé stránky řešení nezapomeňte uvést svoje jméno a číslo úlohy. Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

Do řešení pište všechny svoje postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty budujeme. Uveďte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná.

¹<http://ksicht.iglu.cz/prihlaska.php>

Tipy, triky

Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw 2.5 (freeware s povinnou registrací; Windows, Mac OS), ChemSketch 10.0 Freeware (freeware s povinnou registrací; Windows) a Chemtool (GPL; Linux).

KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu² naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Na Internetu sídlí také diskusní fórum Nerozpustný křeček³. Tématem hovoru nebývá vždy jen chemie. Proto neváhejte a připojte se do diskuse.

Informace o došlém řešení

Máte starosti, zdali k nám vaše řešení dorazilo? Potom je tady pro vás služba KSICHTu! Napište nám, že máte zájem využívat tuto službu, a až nám dojde vaše řešení, pošleme vám e-mail.

Termín odeslání 2. série

Série bude ukončena **8. ledna 2007**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či datum poštovního serveru).

²<http://ksicht.iglu.cz>

³<http://www.hofyland.cz>

Úvodníček

Drahé řešitelky, drazí řešitelé, milí KSICHTáci!

Po týdnech nadějného očekávání a mnoha nedočkavých dotazech mám tu čest vám oznámit skvělou novinu. Nespočetné dny naší společné tvůrčí práce, hodiny strávené nad stovkami papírů popsaných výpočty, náčrtý a jinými poznámkami byly korunovány úspěchem. Dovolte, abych vás informoval o tom, že druhá série byla právě dokončena a její téměř ještě teplý výtisk máte právě to štěstí držet ve svých rukou. Co vás v ní všechno čeká a nemine? (Za předpokladu, že lidé zodpovědní za skládání brožurek nezapomenou vložit některý z listů.)

Všichni zajisté znáte hit poslední doby, onu podivnou kombinaci křížovky a piškvorek. Ano, mám na mysli sudoku. Jenže to bychom nebyli chemici, aby v tom nebyl nějaký ten prvek. Úloha po ní následující nese prostý název „ozonolýza“ a přesně této chemické metodě se v ní také budeme detailně věnovat. Naskytne se vám například jedinečná příležitost zozonolyzovat naše logo. Sen každého mladého organika. No, a pokud se vám zdá zcela samozřejmé, že z vaničky vznikne židlička i přes to, že je to vlastně kruh, nebudete mít sebemenší problém ani s úlohou třetí. Nejen příznivce metalu, ale i každý správný anorganický chemik pak ocení úlohu číslo čtyři věnující se povrchovým úpravám neželezných kovů. Pátou, závěrečnou, úlohu si dovoluji uvést drobnou hádankou. Lidské oči to spatřilo poprvé roku 1952 v Cambridge a zkratku to má DNA. Co je to? Nápověda: Douglas N. Adams se nepočítá.

KSICHT však nejsou pouze úlohy, ale i spousta bezvadných lidí, pročež bych vám chtěl poděkovat za příjemný výlet v kouzelné atmosféře městečka Chocně. Výletové fotky by měly být již brzy dostupné na našich webových stránkách.

Závěrem bych vám za celý autorský kolektiv chtěl popřát veselé Vánoce, mnoho dárků pod jehličnanem a především pak dobrou náladu a trochu toho štěstí i v příštím roce.

Honza Havlík

Zadání úloh 2. série 5. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Sudoku

7 bodů

Autoři: Michal Řezanka a Markéta Zajícová

Většinu periodik, předvolebních letáků a jiných tiskovin ovládla pro mnohé nová hra – sudoku. Denně jsou vidět v dopravních prostředcích studenti (a nejen ti) usilovně přemýšlející nad nevyplněnými čtverečky. My jsme pro vás také připravili sudoku, ale co bychom to byli za chemiky, kdyby nebylo takové trošku jiné – chemické.

Chemické sudoku je principem stejné jako „normální“. Liší se tím, že se do něj nedoplňují čísla, ale chemické značky jednotlivých prvků.

Jak luštit sudoku? Úkolem je vyplnit mřížku 9×9 tak, aby v každém řádku, sloupci a čtverci 3×3 bylo zastoupeno všech devět prvků uvedených pod hlavolamem. Někdy je velmi snadné zjistit, že v dané řádce či sloupci chybí přesně ten prvek, doplnit ho a logicky postupovat, někdy vám to zabere delší dobu.

V každém sudoku je i tajenka – tvoří ji slovo sestavené z chemických značek prvků. Tajenku tvoří jeden ze sloupců nebo řádků.

1. Vyluštěte sudoku (1–3, přiložené uvnitř KSICHTu) a pošlete nám je spolu s řešením. Jsou řazeny od nejlehčího po nejtěžší.
2. Napište tajenku prvního sudoku.
3. Napište tajenku druhého sudoku a najděte všechny izomery dané sloučeniny.
4. Napište tajenku třetího sudoku a nakreslete strukturní vzorec této sloučeniny.

Úloha č. 2: Ozonolýza**6 bodů**

Autor: Pavel Řezanka



Ozonolýza byla vynalezena v roce 1840 Christianem Friedrichem Schönbeinem a je dodnes používána ke zjišťování struktury nově objevených přírodních sloučenin. Princip je založen na rozštěpení dvojných vazeb přítomných v molekule, čímž vzniknou jednodušší molekuly, které lze už snáze identifikovat. V dnešní době plně moderních analytických metod (NMR, MS...) by se zdálo, že takto stará metoda už nemá význam, ale opak je pravdou. Je totiž stále nezbytným pomocníkem při určování stereochemie, kterou moderní metody zjistit neumí. Kromě toho se ozonolýza využívá také v průmyslu.

Nejčastější provedení ozonolýzy je založeno na reakci ozonu s dvojnou vazbou přítomnou v molekule. Výsledný meziprodukt je pak zinkem v kyselině octové reduktivně rozštěpen za vzniku karbonylových sloučenin.

- (a) Pojmenujte sloučeninu, která je v logu KSICHTu.
(b) Systematicky nazvěte produkt reduktivní ozonolýzy této sloučeniny.

Alternativou k reduktivní ozonolýze je dvoustupňová reakce, kdy alken reaguje nejprve s oxidem osmičelým za vzniku diolu, který je potom rozštěpen jodistanem sodným opět na karbonylové sloučeniny.

- (a) Působením těchto alternativních činidel na látku *A* vzniká pouze glyoxalová kyselina. Nazvěte ji systematicky a nakreslete její strukturní vzorec.
(b) Nazvěte látku *A* triviálním názvem, víte-li, že nemůže tvořit cyklický anhydrid.
(c) Jak se triviálně jmenuje další látka, ze které reduktivní ozonolýzou vzniká pouze glyoxalová kyselina?
(d) Nazvěte obě dvě neznámé látky systematicky.
(e) Nakreslete a systematicky pojmenujte meziprodukty (tj. dioly) vznikající při reakci těchto dvou neznámých látek. Věnujte přitom pozornost jejich stereochemickým konfiguracím. Jak se tyto látky nazývají triviálními názvy?
- (a) Reduktivní ozonolýzou látky *B* vznikají dvě karbonylové sloučeniny v poměru 1:1. Jedna z nich je nejjednodušší keton, který se používá jako ředidlo a organické rozpouštědlo. Druhá sloučenina je aldehyd,

který vzniká při opatrné oxidaci všem dobře známého alkoholu. Tento aldehyd také způsobuje nepříjemné příznaky, které se dostavují po požití většího množství zmíněného alkoholu. Nazvěte obě dvě karbo-nylové sloučeniny systematickými a triviálními názvy.

- (b) Nazvěte systematicky látku *B*.
- (c) Jaký je triviální název láky *B*? V jaké skupině přírodních látek se tento strukturní motiv vyskytuje?

Jak již možná tušíte, dalším typem ozonolýzy je oxidativní ozonolýza. První krok je totožný, tj. reakce ozonu s dvojnou vazbou, ve druhém je však mezi-produkt rozštěpen peroxidem vodíku.

- 4. (a) Oxidativní ozonolýzou látky *C* vzniká pouze 3-oxopentandiová kyselina. Nakreslete tuto kyselinu.
- (b) Nakreslete látku *C* o níž je známo, že je složena pouze z atomů uhlíku a vodíku.

A samozřejmě i u této metody existuje alternativa, a to v podobě manganistanu draselného.

- 5. (a) Působením manganistanu draselného na látku *D* vzniká oxid uhličitý a 6-methylheptanová kyselina. Nakreslete strukturní vzorce obou látek.
 - (b) Systematicky pojmenujte látku *D*.
6. Vyluštěte vzkaz, který vám posílají organizátoři KSICHTu. Stačí, když za sebe napíšete první znaky z názvů sloučenin z řešení podotázek b); u otázky 4 je součástí vzkazu celá molekula.

Úloha č. 3: Cykly**11 bodů**

Autor: Petra Ménová



V 19. století se chemici domnívali, že všechny cykloalkany jsou planární. Pak ale přišel Němec Adolf von Baeyer se zjištěním, že jiné než cyklopentanové a cyklohexanové kruhy se v přírodě vyskytují jen zřídka a jejich syntéza je velmi obtížná. Začal detailně studovat strukturu malých a velkých kruhů a důvody jejich (ne)stability. Vydejme se teď po jeho stopách...

1. Za předpokladu, že uhlíkaté skelety všech cykloalkanů jsou planární, vypočítejte velikost úhlu mezi sousedními C – C vazbami v cyklopropanu, cyklobutanu, cyklopentanu, cyklohexanu, cykloheptanu a cyklooktanu. Na základě výsledku určete, která ze struktur by měla být nejstabilnější.
2. K určení relativní energie cykloalkanů můžeme využít jejich spalná tepla. Pro každý člen tabulky vypočítejte spalné teplo připadající na jednu CH_2 skupinu.

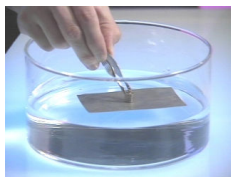
cykloalkan	spalné teplo [kJ/mol] při 298 K
cyklopropan	2 091
cyklobutan	2 721
cyklopentan	3 291
cyklohexan	3 920
cykloheptan	4 599
cyklooktan	5 267

3. Je odpověď na otázku 1 pro cyklopropan a cyklobutan v souladu s odpovědí na otázku 2? Jak nazýváme pnutí, které způsobuje nárůst energie malých kruhů?
4. Nyní se zaměřte na cyklohexan. Porovnejte výsledky z otázek 1 a 2. Proč v jednom případě výpočet ukazuje, že by molekula měla být méně stabilní? Co je příčinou stability cyklohexanového kruhu?
5. Nakreslete základní konformace cyklohexanu (vaničku, zkříženou židličku, židličku). Uvedené konformace jsou fixovány v některých polycyklických sloučeninách, například v adamantanu, bicyklo[2.2.2]oktanu a twistanu. Nakreslete tyto sloučeniny a vyznačte v nich dané konformace šestičlenného kruhu.

6. Dějem zvaným „ring inversion“ přechází jedna židličková konformace v druhou. Nakreslete obě tyto konformace.
7. Vyznačte vazby vycházející z atomů uhlíku v obou židličkách a vaničce. Na základě tohoto obrázku pak určete, která z konformací je stabilnější (židlička versus vanička).
8. Nakreslete molekulu bromcyklohexanu v obou židličkových konformacích a vyznačte, k jakým interakcím dochází mezi atomem bromu a okolními atomy vodíku. Vysvětlete, zda je stabilnější cyklohexan se substituentem v axiální nebo ekvatoriální poloze.
9. Nakreslete nejstabilnější konformaci 1-*tert*-butyl-1-fluorcyklohexanu, *cis*-1,2-dichlorcyklohexanu a *trans*-1,2-dichlorcyklohexanu.
10. Dekalin je dalším z představitelů bicyklických sloučenin. Pojmenujte jej systematicky a nakreslete oba stereoizomery, které vytváří.
11. Nakreslete všechny izomery dimethylcyklohexanu (uvažujte pouze konstituční a geometrickou izomerii), pojmenujte je a určete, které jsou achiální a které chirální.

Úloha č. 4: Chemické barvení povrchů neželezných kovů 10 bodů

Autor: Zbyněk Rohlík



Galvanické pokovování a moderní nátěrové hmoty bohužel vytlačily z běžného používání řadu čistě chemických postupů, jimiž lze povrchově upravit neželezné i železné kovy. Přitom ještě v 50. letech minulého století byla jistá kniha pánů R. a J., z níž jsem pro tuto úlohu čerpal, nepochybně republikovým bestsellerem.

Amatérští i profesionální kovomodeláři, šperkaři, sochaři, technologové, astrologové, geometři, agronomové, psychiatři. . . , to je úplně jiná písnička. . . v ní mohli nalézt postupy chromátování a fosfátování (metody pasivace povrchů pomocí solí Cr^{VI} resp. H_3PO_4), informace o moření a opalování (odstraňování zkorodované povrchové vrstvy pomocí kyselin), návody na lázně mající lešticí účinek, a hlavně – nepřebernou rozmanitost receptur pro chemické barvení nejrůznějších kovů. Z nich jsem vybral jeden postup – persíranové černění mědi, jednoduchou a účinnou metodu získání sametově černého povlaku na zmíněném kovu.

Roztok pro černění je velmi jednoduchý – připraví se vnesením 10 g persíranu draselného do horkého roztoku 50 g hydroxidu sodného v 1 dm³ destilované vody. Vlastní černění potom probíhá optimálně v roztoku zahřátém na cca 100 °C. Po ponoření pečlivě obroušeného, vyleštěného a odmaštěného měděného předmětu do lázně se objevují nejprve náběhové barvy (podobně jako při žhání mědi v plameni). Zanedlouho začne povrch tmavnout, až konečně zcela zčerná. Lázeň se během procesu barví do modra a na dně se usazuje jemná černá sraženina. Po ukončení barvení je předmět z lázně vyjmut a omyt, opatrně otřen od slabé povrchové špatně lpící vrstvičky, osušen a ošetřen konzervačním olejem či ochranným lakem.

Tloušťka i kvalita získaného povrchu je závislá na podmínkách černění (teplota lázně, koncentrace reagentů, doba ponoru, vyčerpanost roztoku, kvalita opracování povrchu barveného předmětu a podobně).

1. Jaké je složení černé vrstvičky tvořící se během procesu na povrchu mědi?
2. Zkuste navrhnout jiná činidla, u nichž byste očekávali podobný výsledek jako u persíranu (vznik černé vrstvy).

Pás leštěného odmaštěného a omořeného (zředěná H_2SO_4) měděného plechu o rozměrech 10,0 × 100 cm a tloušťce 0,4000 mm přesně (k takovému plechu bychom si v reálu samozřejmě těžko pomohli, v rámci výpočetní úlohy

si ho ale představit můžeme. . .) byl svinut do spirály a černěn za výše uvedených podmínek. Po vyjmutí byl opláchnut, rozvinut a ořen buničitou vatou. Omývací roztok i použitá buničitá vata byly přidány do použitého černicího roztoku a v této směsi byl po úpravě určen celkový obsah mědi 0,473 g Cu. Z počerněného plechu po vyrovnání bylo vystříženo pět obdélníkových destiček o rozměrech a, b (zjištěny mikrometrem), které jsou uvedeny v Tabulce 1. Tyto destičky byly každá zvlášť zbaveny počernění ve zředěném vodném roztoku kyseliny X a vzniklé roztoky byly upraveny a doplněny na objem 50 ml v pěti odměrných baňkách. Poté byla s 10ml alikvoty připravených vzorků provedena série jodometrických stanovení mědi pomocí 1,000mM roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Spotřeby odměrného roztoku při jednotlivých stanoveních jsou uvedeny v Tabulce 1.

Vzorek	a [cm]	b [cm]	V_1 [ml]	V_2 [ml]	V_3 [ml]
1	2,145	1,964	11,00	11,25	11,25
2	2,078	2,203	12,50	12,25	12,50
3	1,996	2,183	11,75	11,50	11,25
4	2,322	2,027	12,75	12,50	12,50
5	2,201	2,100	12,50	12,75	12,25

Tabulka 1: Rozměry vzorků černěného plechu a odpovídající spotřeby 1mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ při jodometrickém stanovení mědi

- Jak (o kolik) se teoreticky změnila tloušťka pásu měděného plechu po černění? K výpočtu budete potřebovat hustotu černého povlaku ($\rho = 6,500 \text{ g cm}^{-3}$) a některé další hodnoty snadno dohledatelné v tabulkách. Při výpočtech vám dále pomůže uvážlivé zanedbání. Pozor na zaokrouhlování. (Autor úlohy si vyhrazuje právo posoudit, které zaokrouhlování resp. zanedbání je vhodné a přípustné.)
- Spočtete plošnou hustotu černé vrstvy na plechu z předchozího úkolu vyjádřenou v mg cm^{-2} (berte plochu jako součin ab , nikoli jako $2ab$) a v uncích na čtvereční stopu (oz/sq ft) (a pro jistotu uveďte převodní vztah).
- Lze podle vašich předchozích výpočtů použít persíranové černění i k povrchové úpravě předmětů galvanicky poměděných?
- Jak by ovlivnilo výslednou plošnou hmotnost povlaku, kdybychom místo pečlivě vyleštěného plechu použili plech jemně osmirkovaný (o stejné ma-

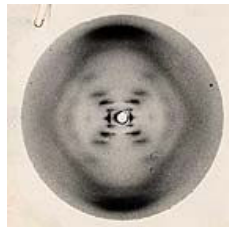
kroskopické tloušťce) při zachování všech ostatních podmínek? Zdůvodněte.

7. Která kyselina (X) je podle vás vhodná k rozpuštění vyloučeného povlaku při analýze uvedené v úkolu 3?
8. Nic vám nebrání provést vlastní černicí experiment a k řešení přiložit produkt kombinace chemického procesu a vlastní bezbřehé výtvarné invence. Autor úlohy si osobuje právo přidělit za nápaditý výtvar *zanedbatelný* bodový bonus spojený s veřejnou pochvalou.
9. A propos, co je to vlastně ten „persíran“ a jakou má strukturu?

Úloha č. 5: Objev struktury DNA**14 bodů**

Autor: Richard Chudoba

Ještě na počátku padesátých let toho nebylo o struktuře DNA mnoho známo. Vědělo se, že obsahuje deoxyribosu, fosfát a čtyři báze – adenin, guanin, thymin a cytosin a že zastoupení bází se řídí Chargaffovým pravidlem. Později se podařilo určit kovalentní chemickou strukturu, což ovšem uspokojivě nevysvětlovalo replikaci DNA. Až v roce 1953 zvěřejnili James Watson a Francis Crick skromný článek⁴, ve kterém navrhovali pro DNA strukturu dvojrourbovice. Tento model DNA dává přirozené odpovědi na vlastnosti DNA i její biologickou funkci.



Úspěch Watsona a Cricka byl podmíněn znalostí rentgenostrukturních dat. Kvalitní difraktogram DNA se jim podařilo získat díky usilovné práci Rosalindy Franklinové. Klíčovou roli tohoto difraktogramu na „uhodnutí“ správné struktury DNA můžeme ilustrovat na příkladu Linuse Paulinga, který bez jeho znalosti navrhl chybný model, kde DNA měla podobu trojšroubovice.

- Kterí z vědců zmíněných v úvodu jsou nositeli Nobelovy ceny?
- Nakreslete chemickým vzorcem dinukleotid DNA 5'-AC-3'.
- (a) Jak zní Chargaffovo pravidlo?
(b) Které báze se podle Watsona a Cricka párují? Nakreslete chemickým vzorcem a vyznačte vodíkové interakce.
(c) V obrázku k odpovědi na otázku 2 nakreslete chemickým vzorcem komplementární vlákno DNA v párování podle Watsona a Cricka. Vodíkové interakce vyznačte.
- (a) Proč se DNA nazývá kyselinou, když je tvořena bázemi? Podílejí se báze významně na pK_A molekuly DNA? Jakým způsobem? Jaké bude pK_A molekuly DNA (kyselé, neutrální, zásadité)? Zdůvodněte.
(b) Chybný Paulingův model DNA měl strukturu trojšroubovice, kde uvnitř byl cukr-fosfátový skelet a na povrchu jednotlivé báze. Jaké byste očekávali pK_A takto uspořádané DNA (kyselé, neutrální, zásadité)? Zdůvodněte.

Keto neboli imino forma guaninu je termodynamicky stabilnější než jeho enol neboli enamino protějšek. Přesto se může vyskytnout i v enol formě, což

⁴http://profiles.nlm.nih.gov/SC/B/B/Y/W/_/scbbyw.pdf

pak vede k nesprávnému párování. První modely DNA dokonce předpokládaly enol formu této báze.

5. (a) Nakreslete chemickým vzorcem enol formu guaninu.
- (b) S kterou keto bází se bude enol-guanin párovat? V chemickém vzorci párů bází vyznačte vodíkové interakce.

DNA se může za jistých podmínek vyskytovat rovněž jako trojšroubovice, i když v jiné podobě, než navrhoval Pauling. Základem je Watsonova-Crickova dvojšroubovice, kde jedno vlákno obsahuje pouze purinové nukleotidy a druhé vlákno pouze pyrimidinové nukleotidy. K této dvojšroubovici se pak váže vlákno třetí.

6. Navrhněte, jak se bude párovat třetí vlákno se zbytkem trojšroubovice DNA. Nakreslete chemickým vzorcem s vyznačením vodíkových interakcí.

Na ilustračním obrázku se nachází rentgenový difraktogram dvojšroubovice DNA tak, jak jej získala Rosalinda Franklinová. Černé skvrny představují difrakční maxima. Jejich uspořádání do tvaru písmene X svědčí pro šroubovici (a vyhaslá reflexe na čtvrté vrstevnici pro dvojšroubovici). Horní a dolní oblouky pak odpovídají výšce závitu dvojšroubovice.

7. (a) Difrakce rentgenového záření na krystalu se řídí Braggovým zákonem. Jak zní? Nezapomeňte napsat, co znamenají jednotlivé symboly.
- (b) Vzdálenost oblouků na difraktogramu odpovídá Braggovu úhlu $1,3^\circ$. Při měření bylo použito rentgenové záření o vlnové délce $0,1541 \text{ nm}$. Jaká je výška závitu dvojšroubovice?
- (c) První tři zřetelná difrakční maxima odpovídají Braggovým úhlům 13° , $6,5^\circ$ a $4,3^\circ$. Jaká je průměrná výška jednoho páru bází ve dvojšroubovici?
- (d) Kolik párů bází připadá na jeden závit dvojšroubovice?

Řešení úloh 1. série 5. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Hledání kamene mudrců

6 bodů

Autor: Richard Chudoba

1. Řešení je uvedeno v následující tabulce:

Látka	Název prvku	Lat. název prvku	Značka
H ₂ O	vodík	Hydrogenium	H
Eu ₂ O ₃	europium ⁵	Europium	Eu
N ₂ H ₄	dusík	Nitrogenium	N
NaCl	sodík	Natrium	Na
NI ₃ .NH ₃	jód	Iodium	I
GaAsP	gallium	Gallium	Ga
NaBH ₄	bor	Borum	B
RaCl ₂	radium	Radium	Ra
AgBr	stříbro	Argentum	Ag
[Ni(CO) ₄]	nikl	Niccolum	Ni
Dy ₂ O ₃	dysprosium	Dysprosium	Dy
TiO ₂	titan	Titanium	Ti

- Alchymista se jmenoval Hennig Brandt, pocházel z Hamburku a žil v letech 1630–1692 či 1710.
- Objevil prvek fosfor, který pojmenoval podle světélkování ve tmě jako *φωσφορος* (*phosphorus*), což řecky znamená *světlnoš*.
- Typickou sloučeninou je třeba oxid fosforečný P₄O₁₀, což je bílý prášek bouřlivě reagující s vodou za vzniku kyseliny fosforečné H₃PO₄.

Otázka 1 za každý správně určený prvek a jeho značku 0,4 bodu, otázka 2 – 0,4 bodu, otázka 3 – 0,4 bodu, otázka 4 – 0,4 bodu. Celkem 6 bodů.

⁵Pro sloučeniny europia je fosforescence typická. Sloučenina europia se například používá jako součást ochranného fosforečného prvku na euro-bankovkách.

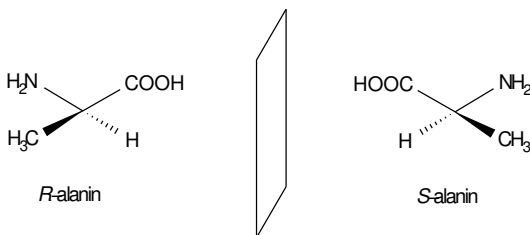
Jako správná odpověď bylo též uznáváno erbium (Er).

Úloha č. 2: Chiralita v živých systémech

9 bodů

Autor: Martin Hrubý

1.



2. Dva asymetrické uhlíky, tři enantiomery, z nichž dva stáčí rovinu polarizovaného světla a jeden je symetrický, a tudíž achirální.

3. $2 \cdot 0,5^{150} = 1,4 \cdot 10^{-45} = 1,4 \cdot 10^{-43} \%$

4. $0,5^{150} = 7,0 \cdot 10^{-46} = 7,0 \cdot 10^{-44} \%$

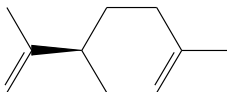
5. $0,99^{150} = 0,22 = 22 \%$

6. $(100 \cdot 150 \cdot 0,001 / 6,023 \cdot 10^{23}) / (2 \cdot 0,5^{150}) = 1,8 \cdot 10^{22} \text{ kg}$

7. Nůž – zrcadlový obraz je ztotožnitelný, proto stačí nůž jen trochu jinak uchopit, a náhle se z něj stává nůž pro leváky. Kosa – vytvořený zrcadlový obraz není ztotožnitelný, proto nelze vhodně otočit pro leváka.

8. Receptor, který zprostředkovává čichový vjem z limonenu, je bílkovina složená z L-aminokyselin a je tedy chirální; komplexy receptor-*S*-(-)-limonen a receptor-*R*-(+)-limonen jsou diastereomerní pár s různou silou vzájemné interakce.

9.

Obrázek 1: Struktura *S*-(-)-limonenu

10. Žvýkačka zůstane „větrová“, přechodem do země za zrcadlem se otočí nejen konfigurace limonenu, ale i ALENČINÝCH receptorů, takže charakter a síla interakce mezi limonemem a receptorem zůstane na stejné energetické úrovni a tedy i konstantě stability (enantiomerní pár).

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

Úloha č. 3: Určování vzorců koordinačně-kovalentních sloučenin 11 bodů

Autor: Eva Pluhařová

1. Anion Cl^- .

2. Ze vzorce vyjádříme vztah pro molární hmotnost sloučeniny:

$$-\Delta T = K_{\text{K}} c_{\text{m}} x = K_{\text{K}} \frac{n}{m_{\text{rozp.}}} x \quad (1)$$

$$\Delta T = -K_{\text{K}} \frac{\frac{m}{M}}{m_{\text{rozp.}}} x \quad (2)$$

$$M = -\frac{K_{\text{K}} m x}{\Delta T m_{\text{rozp.}}} \quad (3)$$

Protože známe hmotnostní zlomek kovu M ve sloučenině, můžeme pro každý případ vypočítat jeho relativní atomovou hmotnost a porovnat s periodickou tabulkou prvků.

$$A_{\text{r}}(M) = w(M) M \quad (4)$$

	x	1	2	3	4	5
A	$M(\text{slouč.})$	66,91	133,81	200,72	267,63	334,53
	$A_{\text{r}}(M)$	14,75	29,51	44,26	59,01	73,76
B	$M(\text{slouč.})$	83,41	166,82	250,22	333,63	417,04
	$A_{\text{r}}(M)$	19,64	39,29	58,93	78,57	98,21
C	$M(\text{slouč.})$	116,61	233,23	349,84	466,46	583,07
	$A_{\text{r}}(M)$	29,46	58,91	88,37	117,83	147,28

Tučně napsané výsledky jsou hledané molární hmotnosti, neznámý kov je kobalt.

Za každý vztah 0,5 bodu, za každou tabulku 0,5 bodu. Celkem 2,5 bodu.

3. Typická oxidační čísla kobaltu jsou II a III, typické koordinační číslo je 6. Z toho, co bylo řečeno v zadání, si můžeme domyslet, že jedním z ligandů je voda nebo amoniak. Na základě molárních hmotností bychom mohli ještě uvažovat hydroxidový nebo fluoridový anion, ale to by komplexní částice nemohla být kationem, což vzhledem k přítomnosti chloridového aniontu být musí. Pokud zkusíme vypočítat molární hmotnosti látek **A** až **C** podle předpokládaných sumárních vzorců, zjistíte, že výsledky souhlasí pro amoniak. Voda v koordinační sféře kobaltu nemůže být také kvůli redoxní nestabilitě aquačástic Co^{III} . „Části“, ze kterých se sloučeniny skládají, jsou tedy Co^{III} , amoniak a Cl^- .

látka	souhrnný vzorec	ionty
A	$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 3 \text{Cl}^-$
B	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + 2 \text{Cl}^-$
C	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^+ + \text{Cl}^-$

Za každé číslo 0,2 bodu, za každé políčko v tabulce 0,2 bodu. Celkem 1,8 bodu.

4. Jedná se o geometrickou izomerii. **C** je chlorid *trans*-tetraammin-dichlorokobaltitý, **D** je chlorid *cis*-tetraammin-dichlorokobaltitý. Látky nejsou chirální.

5.

látka	barva	historický název
A	žlutá	luteochlorid
B	růžová	purpureochlorid
C	zelená	praseochlorid
D	fialová	violeochlorid

6.



7.

$$m(\text{AgCl}) = \frac{3 \cdot m(\text{A}) \cdot M(\text{AgCl})}{M(\text{A})} = \frac{3 \cdot 0,1 \cdot 143,32}{267,63} = 0,161 \text{ g} \quad (7)$$

8. Rovnice popisující rozpouštění je v odpovědi 6.

Nejprve vypočteme rozpustnost AgCl v 0,1M roztoku amoniaku:

$$\text{z rovnice rozpouštění} \quad [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (8)$$

$$\text{látková bilance pro amoniak} \quad [\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_3] + 2 \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (9)$$

$$\text{použití konstanty stability} \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \beta_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3] \quad (10)$$

$$\text{dosazení do (8)} \quad [\text{Cl}^-] = \beta_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3] \quad (11)$$

$$\text{použití } K_S \quad [\text{Cl}^-] = \beta_2 \cdot \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]} \cdot [\text{NH}_3] \quad (12)$$

$$\text{úprava} \quad [\text{NH}_3] = \frac{[\text{Cl}^-]}{\sqrt{K_S \cdot \beta_2}} \quad (13)$$

$$\text{dosazení (13) a (8) do (9)} \quad [\text{NH}_3]_0 = \frac{[\text{Cl}^-]}{\sqrt{K_S \cdot \beta_2} + 2 \cdot [\text{Cl}^-]} \quad (14)$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{[\text{NH}_3]_0 \cdot \sqrt{K_S \cdot \beta_2}}{1 + 2 \cdot \sqrt{K_S \cdot \beta_2}} \quad (15)$$

$$[\text{Cl}^-] = 4,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \quad (16)$$

Látkové množství AgCl známe:

$$n(\text{Cl}) = \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{0,1}{143,32} = 6,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (17)$$

Potřebný objem roztoku:

$$V = \frac{n}{c} = 0,143 \text{ dm}^3 = 143 \text{ ml} \quad (18)$$

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

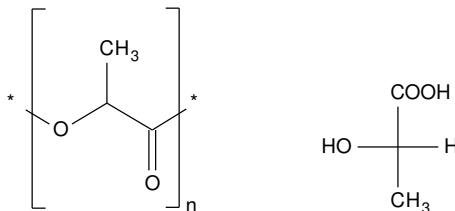
Literatura

1. J. Fischer a kol.: Fyzikální chemie
2. Greenwood, Earnshaw: Chemie prvků II

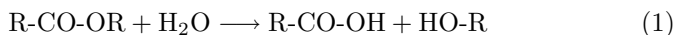
Úloha č. 4: Biodegradovatelné polymery**9 bodů**

Autor: Jiří Kysilka

1. Poly-L-laktid je polyesterem. Monomerem je kyselina mléčná.



2. Mechanismem biodegradace esterové vazby je hydrolyzá.

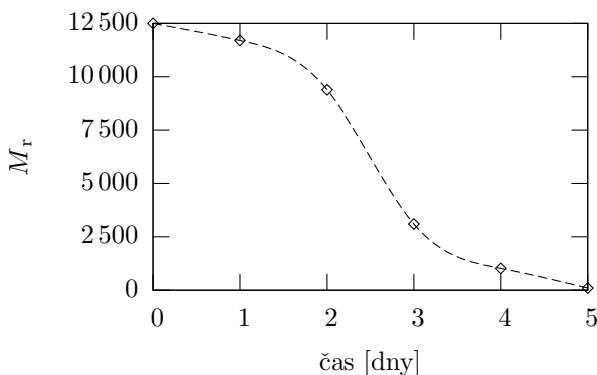


Hydrolyzá je kysele katalyzovaná. Proton se připojí na alkoholový kyslík, dojde k odštěpení alkoholu a přechodně vzniklý karbokation hydrolyzuje za vzniku karboxylové kyseliny.

3. Při hydrolyzá esterové vazby vzniká karboxylová skupina, čímž se do okolí může uvolnit kyselý vodík. Hydrolyzá esterové vazby je uvolněným protonem značně urychlena, proton působí jako katalyzátor.
4. Rychleji zvětrává kupodivu kompaktní forma polymeru, tj. koule. Protony vznikající při hydrolyzá nemají kam unikat, zůstávají uvnitř, a proto je autokatalytický efekt velmi výrazný. Koule pak zvětrává zevnitř a po určité době se celá rozpadne. Naproti tomu protony vznikající při hydrolyzá vlákna jsou rychle odplavovány a autokatalytický efekt není tak výrazný.
5. Ze spotřeb odměrného roztoku KOH zjistíme dle vzorce $n = cV$ počty molů protonů přítomných ve vzorku. Ty odpovídají koncovým karboxylům, a tak můžeme předpokládat, že jeden proton odpovídá jedné molekule polymeru. Hmotnost polymeru činí u všech vzorků 1,0000 g. Pomocí vzorce $M = m/n$ můžeme spočítat příslušnou molární hmotnost. Po odečtení 18 (OH + H na konci polymeru, zanedbání však nezpůsobí velkou chybu) a vydělení 72 (molární hmotnost monomerní jednotky) získáme polymerační stupeň. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.
6. Vynesená křivka vykazuje esovitou závislost, která odpovídá autokatalytickému efektu – s přibývajícím počtem rozštěpených vazeb se rychlost hydrolyzá zvyšuje a úměrně s tím klesá molární hmotnost. Ke konci má pokles molární hmotnosti přibližně exponenciální charakter.

Vzorek	Molární hmotnost [g mol^{-1}]	Polymerační stupeň
1	12 500	173
2	11 700	162
3	9 390	130
4	3 100	43
5	1 020	14
6	99	1–2

Tabulka 1: Početně střední molární hmotnost vzorků polymeru po degradaci



Obrázek 1: Graf degradace polymeru v závislosti na čase

7. Při výpočtu postupujeme stejným způsobem jako v bodě 5, jen dosazujeme za hmotnost polymeru 0,9987 g. Získáme molární hmotnost 10 797 g mol^{-1} . To je více než v případě, kdy měření probíhalo bez filtrace, kdy se na spotřebě podílela i volná kyselina mléčná a nízkomolekulární oligomerní fragmenty, které se nejspíš odštěpily z konců polymeru.

Vzhledem k tomu, že degradace probíhá neselektivně a hydrolyzovat se může kterákoli z vazeb (různou reaktivitu vazeb na koncích a uprostřed molekuly může lehce ovlivňovat pouze přístupnost vazby pro molekulu vody), nutně se část polymeru degraduje až na tyto rozpustné produkty. Molární hmotnost má potom širokou distribuci. Odfiltrováním nerozpustné frakce se tedy zbavíme těchto nízkomolekulárních fragmentů a zjistíme molární hmotnost pevné frakce polymeru. V předchozím případě jsme vlastně zjistili průměrnou molární hmotnost rozpustných i nerozpustných fragmentů

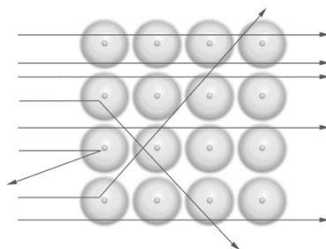
(přesněji: početně střední molární hmotnost, tj. střední molární hmotnost, kdy statistickou váhou je počet a nikoliv velikost molekul).

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

Úloha č. 5: Atóm à la Vilo**14 bodů**

Autor: Viliam Kolivoška

- (a) Autorom slov je staroveký grécky filozof Demokritos z Abdéry.
 - (b) Keď voda mrzne, častice sa v nej nezhušťujú, práve naopak.
- (a) Thomsonov model atómu je založený na predstave diskrétnych elektrónov viac-menej rovnomerne rozmiestnených v spojitě kladne nabitěj hmote.
 - (b) Týmto jedlom je puding. Angličania si doňho radi pridávajú sušené hrozienka. Hrozienka reprezentujú záporne nabitě elektróny v kladne nabitěj hmote – pudingu.
- (a) Tenká kovová fólia je ostreľovaná kladne nabitými časticami α . Tie častice α , ktoré sa nedostanú do tesnej blízkosti atómového jadra, preletia fóliou bez zmeny smeru. Týchto častíc je drvivá väčšina. Malá časť častíc α , ktoré sa počas svojho letu do blízkosti atómových jadier dostanú, zmenia svoj smer. Takto dôjde k rozptylu častíc α . Pri experimentoch boli použité fólie zo zlata, hliníka, železa a olova. Na detekciu sa použilo tienidlo zo ZnS a špeciálny mikroskop. Na základe nameraných výsledkov Rutherford vyvodil záver, že kladný náboj je v hmote lokalizovaný vo veľmi malom priestore – atómovom jadre. Tieto výsledky viedli k vyvráteniu Thomsonovho „pudingového“ modelu atómu.



Obrázek 1: Rutherfordov experiment

- (b) Tieto experimenty vykonali Rutherfordovi študenti Ernest Marsden a Hans Geiger.

- (c) Hlavný rozdiel je v tom, že Rutherfordov model atómu uvažuje existenciu kladne nabitého atómového *jadra* zaberajúceho len nepatrnú časť objemu celého atómu.
4. (a) Ako súčasť svojej dizertačnej práce vyslovil francúzsky fyzik Louis de Broglie prevratnú myšlienku, že každej pohybujúcej sa častici materiálnej povahy s hybnosťou veľkosti $p = mv$ možno pripísať vlnovú dĺžku λ podľa vzťahu

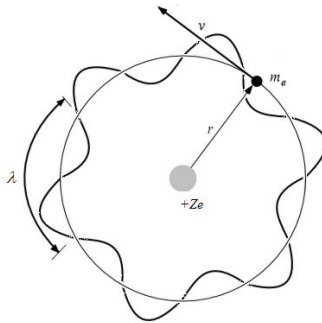
$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1)$$

Vlnovo-časticový dualizmus hovorí, že každá častica má vlnové vlastnosti (napr. elektrónová difrakcia pozorovaná Davissonom a Germerom) a každá vlna má časticové vlastnosti (napr. svetelné kvantá zavedené Planckom).

- (b) Veličina n nadobúda hodnoty prirodzených čísel. Pohyb elektrónu okolo jadra možno v rámci Bohrovho modelu vnímať ako „elektrónové vlny“ v potenciálovej jame kruhového tvaru so šírkou $L = 2\pi r$. Veličinu λ možno potom považovať za „vlnovú dĺžku“ tohto vlnenia, pričom

$$\lambda = \frac{2\pi r}{n} = \frac{L}{n}. \quad (2)$$

Na obrázku 2 je znázornený elektrónový stav atómu vodíka s $n = 6$ a $\lambda = \frac{L}{6}$. Nakreslený je geometrický význam veličiny λ , ako aj „klasické“ veličiny popisujúce pohyb elektrónu okolo atómového jadra.



Obrázek 2: Bohrov model atomu

(c) Prvú Bohrovu podmienku si upravíme na tvar

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e} = v^2 r. \quad (3)$$

Do druhej Bohrovej podmienky dosadíme de Broglieho vzťah pre elektrón

$$2\pi r = n \frac{h}{p} = n \frac{h}{m_e v} \quad (4)$$

a vyjadríme si z toho Bohrov polomer

$$r = \frac{nh}{2\pi m_e v}. \quad (5)$$

Po dosadení rovnice (5) do rovnice (3) a nepatrnej úprave dostaneme žiadaný vzťah

$$E = -\frac{1}{2} m_e v^2 = -\frac{1}{2} m_e \left(\frac{e^2}{2\epsilon_0 h n} \right)^2 = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}. \quad (6)$$

Po dosadení číselných hodnôt fyzikálnych konštánt a prevedení *joulov* na *elektrónvolty* dostávame notoricky známy vzťah

$$E = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}. \quad (7)$$

5. (a) Energie atómu vodíka v stavoch n_i a n_j (buď teda $n_j > n_i$) sú

$$E(n_i) = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2 n_i^2} \quad \text{a} \quad E(n_j) = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2 n_j^2}. \quad (8)$$

Evidentne je $E(n_j) > E(n_i)$ a energetický rozdiel stavov i, j je $\Delta E_{ij} = E(n_j) - E(n_i)$. Ten sa rovná energii príslušného elektromagnetického žiarenia a tú možno vyjadriť pomocou Planckovho postulátu (jeho znenie je v b)

$$\Delta E_{ij} = h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}}, \quad (9)$$

kde $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ je rýchlosť svetla vo vákuu a ν_{ij} resp. λ_{ij} sú frekvencia, resp. vlnová dĺžka spektrálnej čiary odpovedajúcej danému elektrónovému prechodu. Po dosadení (8) do (9) dostaneme

$$\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = \frac{hc}{\lambda_{ij}}. \quad (10)$$

Porovnaním vzťahu (10) s empirickým Rydbergovým vzťahom uvedeným v zadaní je jasné, že Rydbergovu konštantu R_H možno vyjadriť ako

$$R_H = \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3 c}. \quad (11)$$

- (b) Celková energia elektromagnetického žiarenia je rozdelená na diskkrétne energetické kvantá. Energiu jedného takéhoto kvanta možno vypočítať ako

$$E = h\nu. \quad (12)$$

- (c) Pretože kvantové čísla nadobúdajú diskkrétne hodnoty.
 (d) Príslušná čiara sa nazýva hrana spektrálnej série. Odpovedá ionizácii atómu z danej elektrónovej hladiny.
 (e) Vlnovú dĺžku spektrálnej čiary spočítame ako

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_{ij}} &= \frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = \\ &= \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^4 \cdot (9,109 \cdot 10^{-31})}{8 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^3 \cdot (2,998 \cdot 10^8)} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

$\lambda = 656,4$ nm. Áno, čiara je vo viditeľnej oblasti spektra – červené svetlo.

- (f) Oným vedcom je americký fyzik Theodore Lyman.
 (g) Vo viditeľnej oblasti sa nachádza len jedna spektrálna séria (Balmerova).

Otázka 1a – 0,5 b, 1b – 0,5 b; otázka 2a – 0,5 b, 2b – 0,5 b; otázka 3a – 0,8 b, 3b – 0,4 b, 3c – 0,8 b; otázka 4a – 1,0 b, 4b – 0,5 b, 4c – 1,5 b, 4d – 1,0 b; otázka 5a – 1,5 b, 5b – 1,0 b, 5c – 0,5 b, 5d – 1,0 b, 5e – 1,0 b, 5f – 0,5 b, 5g – 0,5 b. Celkom 14 bodov.

Seriál – Chemie v kuchyni II

Autor: Helena Handrková

V tomto dílu se zaměřím na bílkoviny, jejich základní složky a na příbuzné látky.

Aminokyseliny, peptidy, bílkoviny

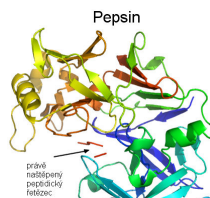
Aminokyseliny

Aminokyseliny jsou organické sloučeniny, které mají současně alespoň jednu primární aminoskupinu ($-\text{NH}_2$) a jednu karboxylovou skupinu ($-\text{COOH}$). Podle povahy aminoskupiny se aminokyseliny dělí na primární, sekundární a případně terciální, podle vzájemné polohy karboxyskupiny vůči aminoskupině na α (aminoskupina vázaná na α uhlík, tj. na uhlík sousedící s karboxyskupinou), β , γ . . . , a podle stereochemie na asymetrickém α uhlíku na L (většina) a D. Všechny tzv. kódované aminokyseliny v bílkovinách jsou α a L, s čestnou výjimkou glycinu, který nese na α uhlíku dva ekvivalentní vodíkové atomy. Kódovaných aminokyselin, ze kterých se syntetizují bílkoviny, je dvacet, přičemž některé z nich mohou být dále kovalentně modifikovány. Příkladem může být hydroxylace prolinu v kolagenu (proteinu vazivové tkáně), přeměna L-alaninu na D-alanin (v bakteriálních proteoglykanech), nebo vratná fosforylace (regulující katalytickou aktivitu některých enzymů). Spektrum aminokyselin vyskytujících se v přírodě je podstatně širší: zatím bylo nalezeno více než 700 rozdílných aminokyselin.

Podle vlastností svého postranního řetězce se kódované aminokyseliny dělí na kyselé, bazické, polární, nepolární, aromatické. Glycin, alanin, threonin a prolin jsou vnímány jako sladké, leucin, isoleucin, fenylalanin, tyrosin a tryptofan jako hořké, kyseliny asparagová a glutamová jako kyselé, ostatní jsou pak (samy o sobě) chuťově indiferentní. Aminokyseliny, které si organismus neumí sám syntetizovat a je závislý na jejich příjmu z potravy, se označují jako esenciální.

Peptidy

Aminokyseliny se mohou vyskytovat i volně, ale častěji jsou součástí jiných makromolekul. Polymery aminokyselin, které mají méně než asi 100 aminokyselinových zbytků, se označují jako peptidy, pokud jsou delší, hovoříme o bílkovinách (proteinech). Kromě toho se mohou peptidy vázat na sacharidy nebo lipidy a tvořit glykoproteiny, resp. lipoproteiny. Některé peptidy slouží



jako signální molekuly nebo hormony, jiné mají zajímavé redoxní vlastnosti a chrání buňky před poškozením volnými radikály, jiné jsou důležitými metabolickými meziprodukty.

Peptidy se vyskytují v potravinách jako produkty hydrolýzy bílkovin, jako jejich přirozená složka nebo jako potravinářská aditiva. K částečné proteolýze dochází také při zrání masných výrobků a sýrů nebo při výrobě piva, kde jsou produkty hydrolýzy sladových proteinů důležité pro stabilizaci pивní pěny. Také sójová omáčka nebo maggi jsou bílkovinné hydrolyzáty. Syntetický dipeptid asparát-fenylalanin se s oblibou používá jako umělé sladidlo.

Jemný nástin metabolismu bílkovin a aminokyselin

Trávení bílkovin začíná až v žaludku jejich denaturací (pokud k ní nedošlo již při úpravě pokrmu) a částečnou hydrolýzou. Žaludeční šťáva obsahuje pepsinogen, který se při nízkém pH přeměňuje na enzymaticky aktivní proteasu pepsin. Do dvanáctníku ústí pankreas, který vylučuje šťávy, které neutralizují tráveninu a obsahují další proteasu, trypsin. Proteolýza pokračuje v tenkém střevě, kde působí karboxypeptidasy a aminopeptidasy, které hydrolyzují většinu peptidů na jednotlivé aminokyseliny.

Aminokyseliny jsou pak vstřebány do krve a většina je dále metabolizována v játrech. Mohou sloužit buď pro syntézu nových bílkovin, peptidů nebo jejich derivátů, nebo být degradovány za účelem energetického zisku. Zatímco cukry mají velkou část metabolických přeměn společnou, je metabolismus aminokyselin (vzhledem k jejich větší pestrosti) také složitější.

Přebytečný dusík je odbouráván v močovinovém (ornithinovém) cyklu a opouští tělo ve formě močoviny. V tomto se savci liší od ptáků a plazů, jejichž odpadním produktem dusíkatého metabolismu je kyselina močová, a od ryb, které vylučují přímo amoniak.

Některé aminokyseliny si organismus dokáže vyrobit z jiných látek, esenciální jsou pouze valin, leucin, isoleucin, methionin, fenylalanin, tryptofan, threonin, lysin, u dětí navíc ještě histidin a arginin. Aminokyseliny jsou zabudované do proteinů na základě pořadí nukleotidů v genu, který daný protein kóduje. Genová DNA je nejprve přepsána (transkribována) do jakési „pracovní kopie“, mRNA. Každá kódovaná aminokyselina je specifickým enzymem přenesena na určitý typ tRNA. Na základě komplementarity bazí mRNA (která slouží jako matrice) a bazí na smyčce tRNA (na jejíž 3' konec je navázán aminokyselinový zbytek) je ke správné trojici mRNA přiřazena správná aminokyselina. Celý děj se odehrává v ribosomu a je katalyzován pro změnu třetím typem RNA, ribosomální rRNA, avšak neobejde se bez celé plejády proteinů. Avšak zpět k tématu...

Bílkoviny

Ačkoliv po chemické stránce nejsou bílkoviny nic jiného než delší peptidové řetězce, jejich vlastnosti a funkce v organismu se zásadně liší. Bílkoviny mají stavební funkci, některé katalyzují rozličné metabolické děje, jiné mají regulační nebo signální funkci, a jistě byste našli desítky dalších příkladů.

Nejvýznamnějšími zdroji bílkovin v potravinách jsou různé druhy masa a tkání živočichů, mléko a mléčné výrobky, z rostlin pak především luštěniny. V následujících odstavcích se budu věnovat bílkovinnému složení základních potravin a fyzikálně-chemickým pochodům, které doprovázejí jejich úpravu.

Maso

Maso tvoří kosterní svalovina teplokrevných živočichů (v širším smyslu slova i další požitelné tkáně všech živočichů). Maso obsahuje bílkoviny tří skupin: rozpustné globulární proteiny myosin a myoglobin, vláknité proteiny účastnící se svalového stahu aktin a myosin, a proteiny membrán a mezibuněčné hmoty, zejména kolagen.

Vedle bílkovin je důležitou součástí masa tzv. intramuskulární tuk, který obsahuje cenné nenasycené mastné kyseliny, ale i cholesterol, a výrazně ovlivňuje sensorické i výživové vlastnosti masa. Maso také obsahuje důležité vitamíny (A, B – zejména B₆ a B₁₂, D a E) a minerální látky.

Za červenou barvu čerstvého masa jsou zodpovědné proteiny myoglobin a hemoglobin, které obsahují vedle bílkovinné části (globinu) porfyrinový skelet s chelátovaným železnatým iontem, tzv. *hem*. Při atmosférickém nebo vyšším tlaku kyslíku koordinuje hemové Fe^{II} molekulu kyslíku, ale samo se neoxiduje. Naopak při poklesu parciálního tlaku kyslíku dojde k oxidaci hemového Fe^{II} na Fe^{III} a vzniká hnědý až hnědošedý metmyoglobin (resp. methemoglobin). Tuky také usnadňují oxidaci hemových barviv a naopak hem katalyzuje oxidaci mastných kyselin. Hem reaguje také s dusitany, které se přidávají do salámů a dalších masných výrobků; vzniklý nitroxykomplex má červenorůžovou barvu.



Biochemie svalové buňky

Živá svalová buňka má jisté zásoby ATP a glykogenu a její pH je přibližně neutrální. Po smrti je zastaven přísun kyslíku a přestanou být doplňovány zásoby glykogenu a rychle nastupuje anaerobní metabolismus. pH postupně klesá vlivem hromadící se kyseliny mléčné na hodnotu kolem 5,5, při kterém je většina bílkovin masa prakticky nerozpustná. Po vyčerpání buněčných zásob

ATP dochází k pevnému spojení aktinových a myosinových vláken a maso je neobyčejně tuhé, tento stav se označuje jako *rigor mortis*.

Okyselením tkáně dojde k porušení nitroibuněčných struktur a vylití proteas, které částečně hydrolyzují bílkoviny, postupně dochází k růstu pH a maso křehne. Dochází k vývinu sensoricky zajímavých složek masa a zlepšování jeho vlastností. Další proteolýza na krátké peptidy a aminokyseliny je již nežádoucí, jakož i následná oxidace tuků, neboť kazí vůni a chuť masa.

Zpracování masa

Maso je v syrovém stavu špatně stravitelné a záhy podléhá mikrobiální zkáze, takže se obvykle konzumuje až po tepelné nebo jiné úpravě.

Tatarský biftek, který je z mletého syrového masa, se podává se syrovým vajíčkem a různým kořením. Vejce obsahuje avidin (látku s mimořádnou afinitou k biotinu, který je nezbytný pro mikroorganismy) a další antimikrobiální látky. Maso je tedy (alespoň do jisté míry) chráněno před napadením nežádoucími mikroorganismy.

Solení masa: sůl kuchyňská (NaCl) se přidává k ochucení výrobku, působí jako konzervační látka, zvyšuje rozpustnost některých bílkovin a ovlivňuje jejich schopnost vázat vodu. Často se přidává ve směsi s dusitanem sodným, který se také podílí na dotvoření chuťových vlastností výrobku, má konzervační vlastnosti a s hemovými barvivy vytváří růžovočervený nitroxykomplex⁶. Mezi další aditiva patří polyfosfáty a kyselina askorbová a do fermentovaných salámů se přidává sacharosa jako substrát pro mikroflóru, glukonolakton pro úpravu pH a dále různá koření.

Uzení a sušení: během uzení dochází k tepelné úpravě masa, jeho konzervaci látkami z kouře a k dosažení žádoucí vůně a chuti. Nejvhodnější je bukové nebo jiné tuhé dřevo. Kouř však obsahuje některé karcinogenní látky, a tak se začaly vyvíjet kapalné udicí preparáty, které jsou obohacené o žádoucí aromatické složky, ale výrobky jsou méně trvanlivé a mají poněkud odlišnou chuť. Sušení má také konzervační vlastnosti a obvykle se kombinuje se solením a uzením. Trvá různě dlouhou dobu podle typu výrobku, u nás většinu týden až 14 dní. „Pršut“, uzená šunka, se suší dva i více let.

Vaření, pečení nebo dušení: při těchto dějích se bílkoviny masa denaturují a jsou lépe stravitelné. Barevné změny jsou přitom spojeny s přeměnami hemových skupin myoglobinu. Denaturace proteinů závisí na teplotě a době jejího působení. Papinův hrnec je krásnou ukázkou praktického využití pověstné Clausiovy-Clapeyronovy rovnice. Ta předpovídá, že zvýšení tlaku vede ke zvý-

⁶Obsah dusitanů i soli je pečlivě hlídán, neboť dusitany jsou poněkud toxické a také mohou vytvářet s aminovými skupinami (například aminokyselin) karcinogenní nitrosaminy. Nadměrný přísun soli zase zatěžuje organismus. Dříve se místo dusitanů používaly dusičnany („salnitř“ nebo také „sanitr“), které však bylo potřeba v masných výrobcích redukovat.

šení bodu varu vody; při vyšší teplotě stačí maso (např. guláš) vařit kratší dobu, aby bylo měkké.

Mléko

V našich podmínkách se nejčastěji setkáváme s mlékem kravským, případně kozím nebo ovčím. 88 % mléka tvoří voda, asi 3 % bílkoviny (hlavně kasein, dále bílkoviny syrovátky), asi 4,5 % cukr (laktosa), asi 4,5 % lipidy a mezi další látky patří vitamíny, protilátky, hormony, enzymy, pigmenty aj.

Toto složení umožňuje dobré životní podmínky pro celou řadu mikroorganismů, ale protože je mléko primárně určeno pro čerstvě narozená mláďata (svého druhu) s dosud nezralým imunitním systémem, obsahuje látky bránící rozvoji patogenních mikrobů, ačkoliv je může přenášet. Mléko také obsahuje všeliké viry parazitujících na mlékařských bakteriích.

Čerstvé mléko se ošetřuje tzv. pasterizací, což je záhřev na teplotu 85–95 °C po dobu 5 s (pro výrobu konzumního mléka), UHT záhřev (**ultra high temperature**) je ohřátí na teplotu 140–144 °C po dobu 2–5 s.

Homogenizací se zmenší průměr emulgovaných tukových kapének a vytvoří se stabilnější emulze. Mléko by se mělo skladovat za nepřístupu vzduchu, neboť dobře absorbuje pachy, a světla, neboť by mohlo docházet k rozkladu např. riboflavinu a zhoršení sensorických vlastností mléka. Mléko se dále zpracovává na máslo, o kterém budu psát příště, a další mléčné výrobky.

Sýry se získávají zpracováním vysrážené mléčné bílkoviny; podle typu srážení se dělí na kyselé (tvarohové) sýry a na sladké sýry (sražené enzymaticky). Historicky starší je výroba kyselých sýrů.

Kyselým srážením mléka (přídavkem bakterií mléčného kvašení – streptokoků, někdy také mesofilních a termofilních tyčinek – a někdy malého množství syřidla) se získá **tvaroh**, který se pro výrobu kyselých sýrů dále dochucuje a různě upravuje.

Pro výrobu **sladkých sýrů** se pasterizované mléko smíchá s chloridem vápenatým (u některých typů také s dusičnanem draselným) a také s kulturami mikroorganismů podle typu sýra. Vysráží se přídavkem syřidla, jehož účinnou složkou je enzym chymosin. Vzniklá sýřenina, která je tvořena hlavně kaseinem, se dále upravuje na požadovaný obsah vody, velikost a tvar. Sýry se poté různě dlouhou dobu máčí v solné lázni a zrají ve zracích sklepích; během této doby dochází k proteolytickým, případně lipolytickým pochodům působením přidaných mikroorganismů, pH sýra poněkud klesá a sýr získává typické fyzikální a sensorické vlastnosti. Za sensorické vlastnosti jsou zodpovědné hlavně methylketony a krátké peptidy, příp. až jednotlivé aminokyseliny.



Tavené sýry se připravují rozemletím sladkých a kyselých sýrů s tavicími solemi: dříve to byl nejčastěji citrát trisodný nebo hydrogenfosforečnan disodný, který byl později nahrazen převážně polyfosforečnany a směs se taví při teplotě 80–85 °C, horká tavenina se odlévá do žádaných tvarů a balí.

Českou specialitou jsou proslulé **olomoucké tvarůžky**. Vyrábí se z tvarohu připraveného zakysáním směsí termofilních tyčinek a streptokoků (1:1) při teplotě kolem 40 °C. Po 3–4 hodinách se tvarohovina scedí a lisuje v plátěných pytlicích, prosolí a nechá 2 týdny i déle zrát. Poté se rozeeme a lisuje do formy tvarůžků, které se suší při 20–24 °C. Během této doby je sýr vystaven působení povrchových kvasinek rodu *Torulopsis* a *Candida*, které kvasí kyselinu mléčnou na CO₂ a H₂O. Nakonec se tvarůžky omyjí a zrají působením bakterie *Brevibacterium linens* při teplotě kolem 20 °C, po dobu 8 dní.

Kysané mléčné výrobky: připravují se z mléka ošetřeného sterilizací a mlékařské kultury mikroorganismů, které anaerobně fermentují laktosu na kyselinu mléčnou a případně další produkty. V potravinářské technologii se uplatňují následující bakteriální kultury mléčného kysání: mesofilní bakterie (kysané smetany, podmáslí), termofilní bakterie (jogurt, acidofilní mléko) nebo bakterie mléčného kysání a kvasinky (kefír, kumys).

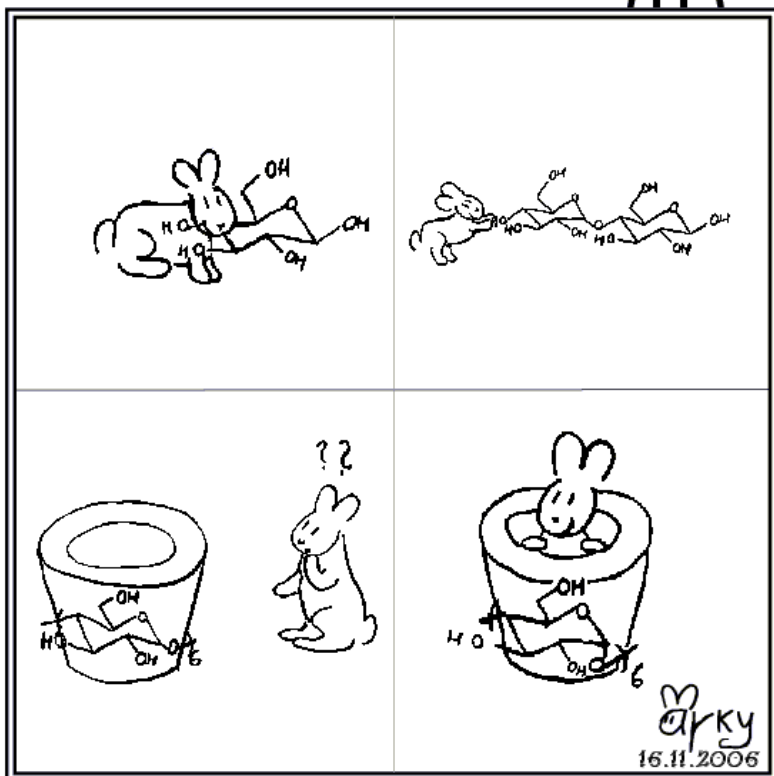
Kysané mléčné výrobky jsou jednak lépe stravitelné než samotné mléko a také příznivě ovlivňují střevní mikroflóru. Produkty s prodlouženou trvanlivostí jsou ošetřeny záhřevem, často se přidávají stabilizátory k vyvázání uvolněné vody (např. želatina, škrob). Fermentací se zpracovávají i některé vedlejší produkty při zpracování mléka, např. podmáslí a syrovátka.

Pokus

Zkuste si podomácku vyrobit některý z kysaných mléčných výrobků. Budete potřebovat sklenici vhodného objemu se šroubovacím víčkem, kterou si vysterylizujete krátkým varem, nebo alespoň propláchnutím vroucí vodou a necháte okapat na čisté utěrce. Do sklenice nalijete mléko, přidáte cukr (asi 1 kávovou lžičku na 200 ml mléka) a *očko*, bakteriální kulturu. Zaočkovat můžete jogurt, kefír nebo jinou *živou* kulturu (asi 1 polévkovou lžící na 200 ml mléka). Obsah sklenice dobře promícháte, víčko necháte poněkud nedotažené (aby mohl unikat CO₂ vznikající kvašením) a nádobu umístíte do tepla. Doba zrání výrobku závisí na teplotě, při 30 °C jsou to asi 2 dny.

Pokud neholdujete mléčným výrobkům, snad dáte přednost analýze dějů probíhajících při tepelné úpravě masa. Věděli byste, jaké aromatické látky vznikají např. při pečení? Další díl seriálu bude zaměřen právě na sensorické vlastnosti potravin, takže se myslím máte nač těšit.

Zajíček chemik



		I		O		Am		
		Y	N		Li	I		
Se	Am						O	K
	Y		Am		N		Na	
Na				Li				I
	O		Na		I		N	
K	Li						Y	N
		O	Se		K	Li		
		Se		N		Na		

Sudoku 1

Am, I, K, Li, N, Na, O, Se, Y

		Am	H		O				
Li							Am		
			N				H		
			C				Li	N	
No	N	H					C	In	
C	I				No			H	
O	No	C					N		
I				C					
	Am						C	I	Li

Sudoku 2

Am, C, H, I, In, Li, N, No, O

	N		Ra		In		Es	
	I			S			Ra	
In	C						S	N
		In				Es		
			O		Es			
		I				S		
C	In						N	I
	O			C			In	
	Ra		I		O		C	

Sudoku 3

C, Es, I, In, N, O, Ra S, U