



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 6, série 1

2007/2008





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

## Vážení vyučující chemie!

Právě se Vám do rukou dostal korespondenční seminář, který může pomoci Vaším studentům k většímu zájmu o chemii prostřednictvím zajímavých úloh i odborných soustředění. Předejte jim prosím zadání KSICHTu. Mnohokrát děkujeme.

Pokud máte zájem, můžeme Vám posílat jednotlivé série přímo do školy. Stačí, když nám sdělíte adresu, na kterou máme KSICHT posílat. Zadání KSICHTu bude zveřejňováno i na Internetu. Máte-li k němu přístup, můžete využít i tento způsob. Úlohy můžete použít například ke zpestření výuky nebo jako inspiraci.

Příložený letáček prosím vyvěste na viditelné místo ve Vaší škole, aby si ho mohli prohlédnout všichni studenti. Děkujeme.

## Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už šestým 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 příloženým 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

mýšlení, schopnosti vyhledávat informace, třídit je a zařazovat je do kontextu. Ačkoli to zní možná hrozně, 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 musíte posoudit sami.

KSICHT vám přináší s každou sérií i seriál, čtení na pokračování. V letošním ročníku zařazujeme na vaše přání seriál o detektivní chemii. 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! Stačí se jen *zaregistrovat*<sup>1</sup> na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** nebo elektronicky přes *webový formulář*<sup>2</sup> jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem **ksicht@natur.cuni.cz**.

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

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky

<sup>1</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

<sup>2</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni>

uvést svoje *jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odeslání řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Nepošílejte 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 také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty bodujeme. Uveďte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná.

## 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 KSICHTu<sup>3</sup> naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru [jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz](mailto:jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz). Jestliže má úloha více autorů, pište prvním uvedenému.

## Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! Zakroužkujte si v kalendáři **víkend od 9. do 11. listopadu!**

Bude se konat již devátý víkendový výlet. Tentokrát pojedeme do Poličky a budeme ubytováni v SVČ Mozaika. Prosíme potenciální zájemce, aby se zaregistrovali na stránkách KSICHTu<sup>4</sup> do 27. října. Zaregistrujte se však co nejdříve, počet míst je omezen! Jakékoli zvědavé dotazy týkající se výletu pište Michalovi na adresu [michal.rezanka@ksicht.natur.cuni.cz](mailto:michal.rezanka@ksicht.natur.cuni.cz). Aktuální informace naleznete na webových stránkách KSICHTu.

## Termín odeslání 1. série

Série bude ukončena **5. listopadu 2007**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

---

<sup>3</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz>

<sup>4</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

## Úvodníček

Milí Ksichtáci!

Po prázdninové odmlce jsme opět dali hlavy a klávesnice dohromady a sepsali pro vás první sérii nyní již šestého ročníku KSICHTu. Jistě vás již všechny zajímá, co je obsahem sešitku, který právě držíte ve svých rukou.<sup>5</sup>

První úloha, se kterou se při listování stránkami sešitku setkáme, je velmi aromatická. Při prvním začtení jsme schopni rozeznat pravidelné tvary skrývající nezdravý obsah. Po rozebrání nůžkami pak můžeme odhalit vnitřní hravou náladu a komplexnost schopnou zamotat hlavu.

Již letmé ochutnání úlohy druhé nás neomylně zavádí do oblasti úloh velmi sladkých. Její chuťový výraz by se mohl jevit poněkud monotónním, avšak znalec je schopen rozeznat široké spektrum chuťových podtónů zrcadlících sebe samu navzájem.

Vzorek číslo tři je velmi silný a řízný. Pouhé přičichnutí nám dá jasně na srozuměnou, že v tomto případě jde hlavně o koncentraci alkoholu. Nástup je velmi rychlý a nevybíravý. Při delším setrvání u tohoto čísla nás proto může postihnout i mírná bolest hlavy.

Přikročíme-li k číslu čtyři, ohromí nás široké spektrum barev, jimiž tato úloha oplývá. Je takřka nemožné identifikovat každou jednotlivou příchut', ze které je sestavena. Vše splývá do mnoha společných směsí, které mohou zezáčátku působit na čtenáře chaoticky. V případě, že však této úloze věnujete dostatek trpělivosti, odmění vás její exotická pestrost.

Na samotný závěr jsem si ponechal pětku. Její bytelné minerální pozadí vytváří dojem pevné anorganické kostry. Co nás však překvapí, je její velmi silná aktivita, kterou bychom spíše očekávali u jiného typu úloh. Toto spojení je však velmi harmonické a lahodí chuti lidem ochotným k nezvyklým experimentům.

Jako třešničku na dortu pak celou kolekci uzavírá první díl detektivního seriálu z chemického prostředí. Bližší chuťové hodnocení si laskavý čtenář provede za domácí úkol.

Závěrem: Tento komplet považuji za velmi povedený a rozhodně jej doporučuji vaší pozornosti.

Kromě úloh si dovolím vás také upozornit na podzimní výlet s KSICHTem. Výborné příležitosti, jak se seznámit s ostatními řešiteli a řešitelkami a zažít v jejich společnosti mnoho nezapomenutelných zážitků.

Honza Havlík

---

<sup>5</sup>Pokud jste již celý sešitek prolistovali, vypracovali úlohy, vybarvili zajíčka, přihlásili se na výlet a tento úvodník čtete nakonec, už jen z čiré nudy, dovolím vám následující text přeskochit.

**Zadání úloh 1. série 6. ročníku KSICHTu****Úloha č. 1: Úloha hexagonální****6 bodů**

Autor: Pavla Spáčilová

Šestiúhelníky můžeme v organických vzorcích potkat často. Co se stane, když se jich potká opravdu hodně, to zjistíte v následující úloze.

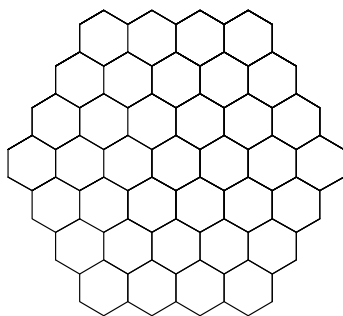
anthanthren	koronen	perlylen
anthracen	naftacen	pícen
fenanthren	naftalen	pyranthren
fluoren	ovalen	pyren
hexahelicen	pentacen	tetrafen
chrysen	pentafen	trifenyleen

Na následující straně naleznete tři obrazce sestavené z šestiúhelníků. Vaším úkolem je tyto obrazce složit z výše uvedených uhlovodíků. V rámci jednoho obrazce ovšem daný uhlovodík můžete použít jen jednou! Pokud se vám obrazec podaří sestavit, stačí už jen vytvořit pro každý obrazec očíslovaný seznam uhlovodíků, které jste použili. Abychom mohli zkontrolovat, jak jste se se skládáním vypořádali, doplňte do každého šestiúhelníku šablony číslo uhlovodíku z vašeho seznamu. Pokud má tedy uhlovodík 1 čtyři aromatická jádra, napíšete do políček šablony čtyři jedničky. To, zda si nejdříve vystříháte jednotlivé uhlovodíky a budete je skládat, nebo budete plnit šablony čísly, už záleží na vás.

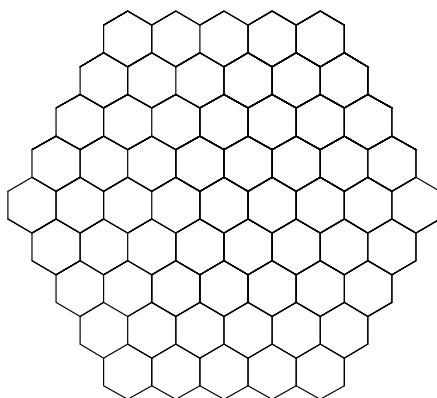
Abyste neřekli, že skládání obrazců není žádná chemie, přikládám vám ještě několik otázek k zodpovězení.

1. Které ze sloučenin v seznamu nelze ke skládání obrazců použít?
2. Co znamená zkratka PAH?
3. Některé z látek uvedených výše jsou známy tím, že vyvolávají nádorová onemocnění. Jsou to tzv. prekarcinogeny. Co to znamená?
4. Na příkladu nejznámější uhlovodíkové složky cigaretového kouře vysvětlete pojem „oblast zálivu“ nebo také „bay region“. Jak se tato nebezpečná sloučenina nazývá?

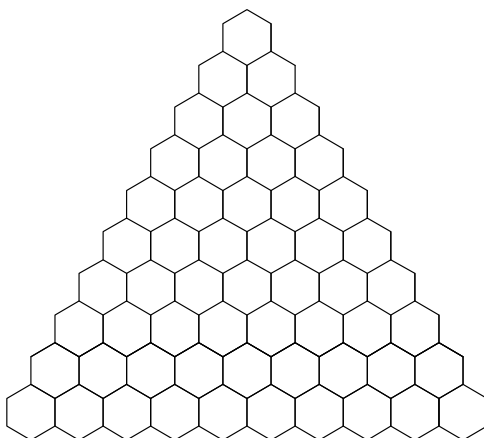
**A**



**B**



**C**





**Úloha č. 2: Sladká****8 bodů**

Autor: Pavla Spáčilová

*Emil Fischer byl velkou osobností chemie 19. a počátku 20. století. Doktorát získal za studium fluoresceinu, zabýval se chemií hydrazinů, purinových derivátů, sacharidů, glykosidů i proteinů. Za své objevy v oblasti purinových derivátů a sacharidů byl v roce 1902 oceněn Nobelovou cenou. Dodnes se používají Fischerem zavedené konfigurační vzorce, tzv. Fischerova projekce. V roce 1891 Fischer správně určil konfiguraci D-glukosy, a to pouze se znalostí reaktivity běžně se vyskytujících monosacharidů. Budiž nám tento počín inspirací k následující úloze!*

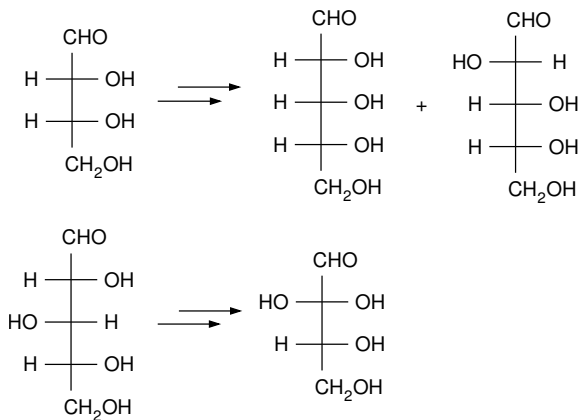


Nejdříve zabrousíme k reakcím aldolů. Jejich karbonylovou skupinu můžeme redukovat na tzv. cukerné alkoholy pomocí  $\text{NaBH}_4$ . Aldoly lze i oxidovat – např. působením  $\text{HNO}_3$  vznikají tzv. aldarové kyseliny. Při této reakci se oxiduje jak karbonylová skupina, tak primární hydroxylová skupina na druhém konci molekuly. Uhlíkatý řetězec sacharidu můžeme zkracovat i prodlužovat (obr. 1). K prodlužování se používá Kiliani-Fischerova metoda: Aldosa reaguje s  $\text{HCN}$  a vzniklý nitril je pak převeden na aldehyd. Vzniká tak aldosa bohatší o nové stereogenní centrum („chirální uhlík“) – přesněji směs dvou epimerů, lišících se právě konfigurací na uhlíku 2. Ke zkracování řetězce aldolů se používá Wohlho odbourání. Jedná se o proces podobný obrácené Kiliani-Fischerově syntéze. Poslední reakcí, kterou k úspěšnému řešení této úlohy potřebujete znát, je reakce aldolů s fenylhydrazinem. Vznikají tak osazony (obr. 2), sloučeniny s ostrým bodem tání.

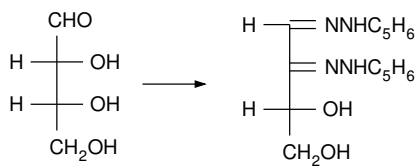
Všechny aldohexosy stáčí rovinu polarizovaného světla. Jsou opticky aktivní, protože jejich molekuly *nemají rovinu symetrie*. Osvěžte si nebo vyhledejte související pojmy jako optická izomerie, enantiomer, diastereomer a mesoforma. Tímto prohlašuji vaši teoretickou přípravu za dostatečnou, pusťme se tedy do bádání a hloubání!

Představte si, že jste se ocitli v dobách Emila Fischera a že jste získali všech osm D-aldohexos. Neznáte jejich konfigurační vzorce. Víte však, že o nich platí následující:

- Reakcí *Z* a *M* s tetrahydridoboritanem sodným získáte oba enantiomery téhož alkoholu.
- Oxidací *W* kyselinou dusičnou získáte opticky inaktivní aldarovou kyselinu.



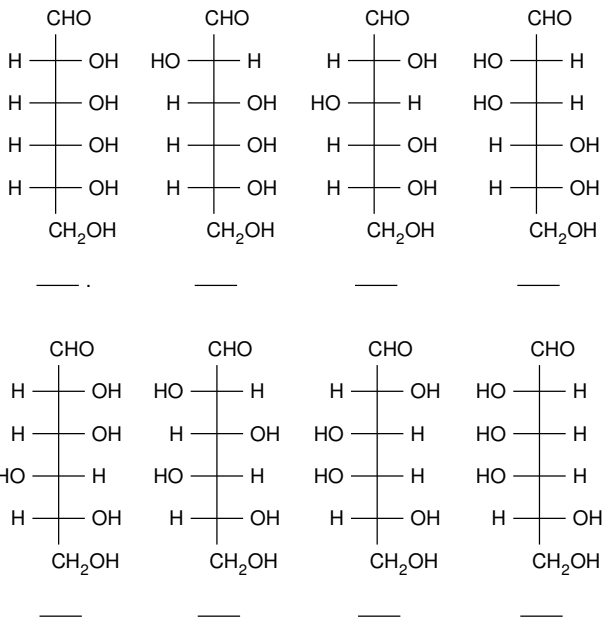
Obrázek 1: Kiliani-Fischerova syntéza a Wohlvo odbourání



Obrázek 2: Vznik osazonu z erythrosy

- Vyjdete-li z *P*, provedete Kiliani-Fischerovu syntézu a následnou redukci získané aldoheptosy pomocí  $\text{NaBH}_4$ , obdržíte mimo jiné pouze jeden opticky aktivní produkt.
- Redukce *L* pomocí  $\text{NaBH}_4$  vede k alkoholu, který nestáčí rovinu polarizovaného světla.
- *M* a *J* dávají po reakci s fenyldiazinem stejný osazon.
- Wohlovým odbouráním *L* a následnou reakcí produktu s  $\text{HNO}_3$  získáte opticky inaktivní dikyselinu.
- Reakcí *Š* a *B* s tetrahydridoboritanem sodným získáte identickou látku.
- Z jisté pentosy můžete získat Kiliani-Fischerovou metodou *W* i *B*.

Doplňte písmenka ke správným hexosám. Tak získáte šifru. Jak asi tušíte, šifru musíte také vyluštit. Do řešení pak napište *strukturu* sloučeniny, jejíž název je v šifře ukryt, a tabulku s českými názvy hexos a s příslušujícími písmenky ze zadání.



**Úloha č. 3: Gildor Aldarion Nelmegil z Taurionu (I)****10 bodů**

Autoři: Radek Matuška, Eliška Kolouchová a Eva Jeníčková



*Den se chýlil ke konci, když k molu sarnijského přístavu přirazila loď a vystoupila z ní postava zahalená do tmavého pláště. Poryv větru shodil cizinci kápi z hlavy a odhalil tvář elfa, s výrazným nosem a tmavými, hustě vlnitými vlasy. U pasu měl dlouhý meč, přes rameno loutnu a luk. Byl mladý a teprve se vydal na svou cestu za štěstím, kterou chtěl zahájit právě zde, v Sarnii, hlavním městě Cenigallské říše.*

*Sotva se vydal hledat nejbližší slušný hostinec, zastoupili mu v temné přístavní uličce cestu dvě podezřelá individua.*

*„Dej sem prachy, jinak seš mrtvej,“ zavrčel větší z nich.*

*Gildor – tak se elf jmenoval – na nic nečekal a vytasil meč.*

*Netrvalo dlouho a u jeho nohou ležela těla dvou zlodějů. Na boj samotný si Gildor později téměř nevzpomínal – věděl jen, že tohle bylo něco úplně jiného, než cvičné souboje s šermířským mistrem. Toho večera se opil do nemoty.*

1. V těžkém stupni opilosti, do kterého se náš hrdina dostal, překračuje množství alkoholu v krvi 3 ‰ hm. Víte, že Gildor je klasický elf s odolností vůči alkoholu jako člověk vážící 65 kg, přičemž 60 % jeho hmotnosti tvoří voda. Kolik vína s obsahem alkoholu 12 % obj. a hustotě 0,994 g cm<sup>-3</sup> musel Gildor vypít, aby se dostal do takového stavu opilosti? Pro jednoduchost předpokládejte, že během pití se z těla nevyučuje žádná tekutina a že alkohol není v těle metabolisován. Odhadněte, zda byl skutečný objem vína vypitý Gildorem větší nebo menší než ten, který jste vypočítali? Hustota čistého ethanolu je 0,986 g cm<sup>-3</sup>.
2. Alkohol se ovšem v těle metabolisuje. Zapište chemickou rovnici mechanismus, kterým se tak děje. Uveďte názvy a systematické označení dle IUPAC pro dva hlavní enzymy, které jsou do této metabolické dráhy zapojeny.
3. Kdybychom Gildorovi v pravidelných intervalech odebírali krev, zjistili bychom přibližně stejnou časovou závislost množství ethanolu v krvi, jako je uvedeno v tabulce 1.

Na základě dat z tabulky určete řád kinetiky, kterou je alkohol z krve odbouráván. Napište obecný tvar příslušné rychlostní rovnice a určete hodnotu rychlostní konstanty. Je zjištěná rychlostní rovnice ve shodě s rovnicí Michaelise-Mentenové, uvážíte-li, že ethanol je jako substrát přítomen ve velkém nadbytku? Vysvětlete.

čas [min]	$c_{\text{EtOH}}$ [mmol dm <sup>-3</sup> ]
0	22,0
20	20,7
40	19,5
60	18,0
80	16,7
100	15,6
120	14,4

Tabulka 1: Časová závislost koncentrace alkoholu v krvi Gildora

- Jaká je rychlost odbourávání ethanolu v těle Gildora? Uveďte ji v jednotkách promile za sekundu ( $\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) a promile za hodinu ( $\text{g kg}^{-1} \text{hod}^{-1}$ ). Krev má hustotu  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$ .
- Nyní již snadno můžete spočítat, kdy bude náš hrdina schopen dalšího dobrodružství, aneb kdy úplně vystřízliví?
- Po opilosti většinou následuje (v případě nezřízeného popíjení vína téměř jistě) kocovina. Co se označuje pojmem kocovina a který produkt metabolismu alkoholu ji způsobuje?

*Ozvalo se několik tónů flétny a zpěv, podbarvený vysokými tóny kouzel... To už je ale příběh, který nás čeká někdy příště.*

**Úloha č. 4: Inspirace duhou****10 bodů**

Autor: Iva Voleská



*Nekončící řady dešťových kapek neúnavně a vytrvale narážely do okenních tabulek. Když tu jejich zástupy začaly protkávat živelné a zářivé sluneční paprsky. Ze setkání monotonních dešťových kapek a oživujících slunečních paprsků se zrodila barevná a hravá duha. . .*

A tak se necháme nejvýraznější vlastností duhy inspirovat a vytvoříme si takovou „duhu“ v řadě osmi zkumavek.

1. Jednoduše a krátce vysvětlete, proč jsou některé látky barevné a jiné nikoliv. Co je to chromofor?
2. Teď už přejdeme ke slibovaným zkumavkám. Mějme roztoky následujících látek: dusičnan bismutitý, dusičnan chromitý, dusičnan kobaltnatý, dusičnan měďnatý, dusičnan nikelnatý, dusičnan rtuťný, hexakvanoželeznatan draselný, hydrogenfosforečnan sodný, jodid draselný, Chelaton 3, chroman draselný, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, síran uranylu, thiokyanatan draselný, thiomocovina a uhličitan sodný. Do každé z osmi zkumavek „namíchejte“ jednu barvu pomocí uvedených látek, a to za předpokladu, že každý roztok použijete právě jednou. Děje v jednotlivých zkumavkách popište chemickými rovnicemi v iontovém tvaru a symbolem ↓ označte sraženinu, pokud při reakci vzniká. Samozřejmě přiřaďte barvu, která byla připravena.  
Nápověda: Mají být připraveny následující barvy: fialová, modrá, modrozelená, zelená, žlutozelená, žlutá, oranžová, červená.
3. Klasická analytická chemie využívá barevnosti také při tzv. plamenových zkouškách. Mějme šest vzorků roztoků solí kovů I.A a II.A skupiny prvků periodické tabulky. Při plamenových zkouškách byly pozorovány barvy plamene u vzorků 1 až 6 v následující sekvenci: žlutá, karmínově červená, žlutozelená, cihlově červená, fialová a červená. Určete, které kationty byly v jednotlivých zkumavkách přítomny. (V každém vzorku byl právě jeden kation kovu.)
4. Názvy některých chemických prvků jsou odvozeny od barev, nebo je barva součástí jejich názvu. U jednoho z prvků se dokonce v názvu objevuje duha a jeden prvek je po barevnosti svých sloučenin pojmenován. Které prvky to jsou? Uveďte je včetně barvy a jejich názvu.

**Úloha č. 5: Radioaktivní syntéza I****11 bodů**

Autor: Pavel Řezanka

*Uhlík je základním stavebním prvkem všech organických sloučenin. Ani látky, z nichž se skládají organismy, nejsou výjimkou. K pochopení, jak se jednotlivé látky přeměňují v organismu na jiné, se často využívá metoda radioaktivního značení, která spočívá v přípravě sloučenin, v nichž je jeden nebo více atomů nahrazeno radioaktivními atomy. Nejčastěji se pro radioaktivní značení používá atom uhlíku.*



1. Napište všech šest izotopů uhlíku s poločasem rozpadu větším než jedna sekunda a označte tři, které se používají pro radioaktivní značení. Proč se nepoužívají zbylé tři izotopy?

V další části úlohy se budeme zabývat izotopem uhlíku, jehož poločas rozpadu je 5730 let. Budeme ho značit  $^{14}\text{C}$ .

2. O jaký izotop se jedná? Kromě použití pro radioaktivní značení se používá i k jinému účelu. K jakému?

Uvedený  $^{14}\text{C}$  se vyrábí neutronovou aktivací dusíku. Terčem je obvykle nitrid berylia nebo hliníku.

3. Napište rovnici výroby  $^{14}\text{C}$  z dusíku  $^{14}\text{N}$ .

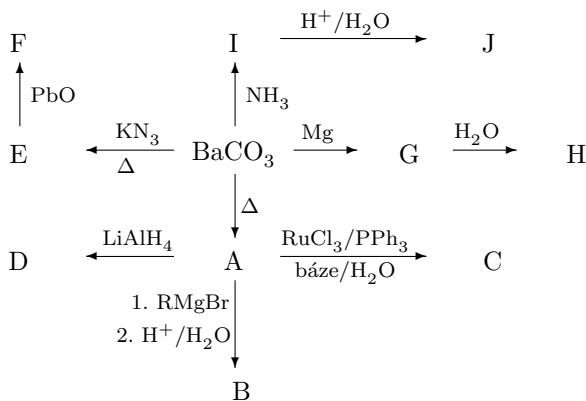
Ozářený terč se rozpustí v 9M kyselině sírové, přičemž se uvolní hodně vodíku, který slouží jako nosný plyn pro produkty. Deset procent aktivity produktů tvoří  $^{14}\text{CO}_2$ , který se zachytí v roztoku NaOH jako uhličitan. Zbývající plyn je téměř čistý ( $^{14}\text{C}$ )methan, který je (spíše výjimečně) možno využít k syntézám. Nejčastěji se však ( $^{14}\text{C}$ )methan spálí nad vyhřátým CuO na  $^{14}\text{CO}_2$ . Nespálené zbytky se dooxidují v další trubici nad  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  vzniklý při absorpci hydroxidem sodným se převede pomocí hydroxidu barnatého na  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ .

Ve schématu 1 je znázorněn další osud  $^{14}\text{C}$ . Pod písmeny A až J se skrývají sloučeniny obsahující izotopicky značený uhlík. Zápis reakcí je pouze schematický (vedlejší produkty reakcí nejsou uvedeny).

Nápověda:

- Znak  $\Delta$  znamená zahřátí reakční směsi.
- Písmeno R označuje uhlovodíkový zbytek. Pro potřeby pojmenování použijte butyl.

- Baryum je přítomno pouze v látkách *I* a *G*.
- Látky *E*, *G*, *H* a *I* neobsahují kyslík.
- Látka *C* vzniká hydrogenací látky *A*. Sůl látky *C* lze snadno připravit reakcí oxidu uhelnatého s hydroxidem sodným.
- Látka *D* je jedovatá kapalina, antidotum je ethanol.
- Jedovatou pevnou látkou *E* lze také připravit z látky *A* reakcí s draslíkem a amoniakem.
- Při přípravě látky *F* lze použít i jiná oxidační činidla, například  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
- Látka *I* vzniká reakcí  $\text{Ba}^*\text{CO}_3$  se dvěma ekvivalenty  $\text{NH}_3$ . Vedlejším produktem je voda.
- Látka *J* sehrála velmi důležitou roli při vyvracení teorie vitalismu.



Obrázek 1: Schéma přípravy sloučenin vycházejících ze značeného uhličitanu barnatého

4. Napište vzorce látek *A* až *J* a systematicky je pojmenujte. Pokud existují triviální názvy, napište je také.
5. Nakreslete strukturální vzorce látek *G*, *H*, *I* a *J*.
6. Jak se jmenuje reakce, která vede ke vzniku látky *B*?



7. Kde se můžete v přírodě s látkou  $C$  potkat?
8. Která z látek  $D$  a  $E$  je jedovatější (perorálně pro člověka)?
9. Jak byste připravili látky  $G$  a  $H$ , které by měly pouze jeden značený uhlík? Předpokládejte, že jste schopni rozdělit látky s jedním a dvěma  $^{13}\text{C}$ .
10. Proč byla látka  $J$  tak důležitá při vyvracení teorie vitalismu? Kdo, kdy a jak látku  $J$  tehdy připravil?

Poznámka: V otázkách 4 (při pojmenovávání triviálními názvy), 7, 8 a 10 uvažujte neznáčené sloučeniny.

## Seriál o detektivní chemii – Základy historické i analytické

Autor: Karel Berka

*„Nad stolem se vznášel modrý kouř a mladý muž s hadrem v ruce začal pomalu a systematicky likvidovat svůj pokus. Jednak musel proměřit, jak hluboko prorazila kulka do dřeva a pak hlavně musel pod mikroskopem analyzovat, jaké stopy po sobě zanechala náplň nábojnice na okraji hlavně a také na dřevě. Každá pistole má svůj vlastní způsob, jak rozptyluje zbytky střelivin a nábojů do okolí a detektiv Jan Chemie už teď věděl, že vrah možná unikne, ale vražedná zbraň neunikla. Pistole č. 4 to už má jisté...“*

I když se to nezdá, i takto může vypadat práce chemika. A to chemika detektivního. Detektivní nebo taky forenzní či soudní chemie je zvláštní odrůdou analytické chemie. Patří do skupiny takzvaných forenzních věd, což jsou vědy používané k řešení právních otázek. A podobně jako právní moc se snaží zjistit pravdu v soudní při, tak i forenzní chemie se snaží odhalit pravdu, ale poněkud odlišnými metodami.

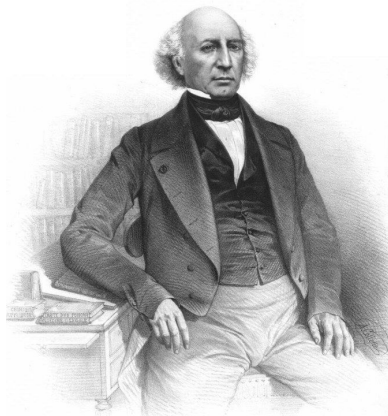
### První známky otravy

Slovo forenzní pochází z latinského „před fórem“, což bylo ve starém Římě místo, kde se projednávaly obchodní a právní záležitosti. První případy, které bychom dnes mohli připsat soudní chemii, byly případy otrav. V roce 82 př. n. l. byl v Římě přijat zákon odsuzující zločin otravy s heslem „Kdo žije jedem, zemře jedem“. Ale už 250 let předtím Římané popravovali zrádné manželky, které trávily své manžely, otce a ostatní příbuzné. Tyto harpyje pak byly donuceny vypít vlastní lektvary a popravily se tak vlastně samy.

S forenzními vědami obecně pak souvisí i svědectví před soudem. Jsou to ona slavná prohlášení soudních znalců v oborech psychologie, balistiky, biomechaniky a případně chemie. Traduje se, že první znalecký posudek před soudem byl podán přivolaným lékařem kvůli prohledání těla Julia Caesara a určení, která rána císaře zabila. Nicméně chemii patří první doložené svědectví v případě otravy (Jak jinak, že?), když byl otec soudní toxikologie M. J. B. Orfila (1787–1853) roku 1840 přizván k případu Marie LaFargeové.

Marie LaFargeová byla mladá francouzská vdova, která se ve 24 letech znovu vdala, nicméně její druhé manželství s Charlesem LaFargem (30) nebylo z těch šťastných. V roce 1839 zemřel Charles po požití koláče od své ženy se symptomy otravy arsenikem. Tu provází bolesti hlavy, černání prstů, zvracení, krev v moči, ztráta vlasů a ve finálních stádiích kóma a křeče.

Marie byla zatčena a tělo nebožtíka bylo testováno na přítomnost arseniku s neprůkaznými výsledky. Soud nebyl spokojen a pověřil Orfilu přezkoumáním důkazů. Orfila nechal exhumovat Charlesovo tělo a spolehlivě určil přítomnost



Obrázek 1: Mathieu Joseph Bonaventure Orfila (1787–1853); zdroj: Wikipedie

arsenu v tělesných tkáních. Ovšem kromě toho prokázal i dost předvídavosti a odebral a přezkoumal i vzorky půdy, do níž byl ubohý Charles pohřben, aby mohl určit, zda se arsen do těla nedostal z půdy. Nicméně arsen se v půdě nevyskytl a na základě Orfilova znaleckého posudku byla Marie LaFargeová uznána vinou a potrestána nevolnictvím.

## Hlavně se nesplést, milý Watsoně

Většina pracovišť dnešní soudní chemie je v podstatě v principu podobná pracovištím analytických chemiků se stejnými standardními postupy, kontrolami kvality, validovanými metodami, podrobným papírováním a testy. Jen tak se zaručí, že jsou výsledky laboratoře dlouhodobě kvalitní a že se na ně dá skutečně spolehnout.

Ale dost bylo mentorování o tom, co by se mělo, podívejme se nyní v rychlosti na to, jaké chemické metody detektiv Chemie používá k získání odpovědi na otázky podobné těmto:

- Patří tento vlas vrahovi?
- Byl oheň ve skladu založen pudrem a benzínem?
- Z které zbraně byl vystřelen tento dubový kolík / náboj?
- Kdo a čím padělal Monu Lisu?

K získávání odpovědi na podobné otázky se musí nejprve odebrat vzorek. Ten se pak musí upravit k samotné analýze a nakonec by analýza měla přidat alespoň střípek jistoty do položené otázky. Mnohdy je ale zapotřebí podobných střípků víc.

## Začínáme se vzorkem

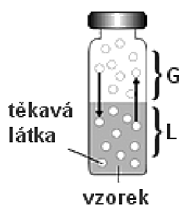
### Rozklad

Vzorek lze v principu zpracovat dvěma způsoby. První možností je nevratný rozklad například pomocí kyseliny, což je vhodné pro anorganické látky (složení kulky pro identifikaci střelce). Nevýhodou tohoto postupu je bohužel zničení původního vzorku. Na rozpuštěné kulce se už těžko budou zjišťovat její deformace.

### Extrakce

Druhému způsobu se říká extrakce a je to proces, při němž se ze vzorku vyberou převážně ty látky, které nás zajímají, tedy hlavně látky organické (drogy). Příkladem takového postupu je například analýza obsahu ethanolu v krvi. Odebraná krev se vpraví do nádoby, která se okamžitě utěsní. Protože je ethanol těkavý, pomalu jeho páry zaplní volný prostor, čemuž se dá navíc pomoci i lehkým ohřevem. Plyn se poté odebere a jeho složení se zjistí pomocí plynové chromatografie.

Další možnosti nám skýtá roztok. Takže pokud se nám látka podařilo dostat do roztoku, třeba rozpuštěním ve vodě, nebo organickém rozpouštědle, můžeme nasadit další metody. Navíc se už v této chvíli dají použít metody pro přibližné určení s jakou látkou máme vlastně tu čest.



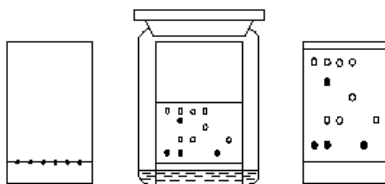
Obrázek 2: Vialka pro statickou headspace analýzu těkavých látek z roztoku. Mezi plynou a kapalnou fází se ustanoví rovnováha. Následně se plynovou chromatografií identifikují těkavé látky v plynné fázi.

### TLC – Chromatografie na tenké vrstvě

První rychlou analytickou metodou je chromatografie na tenké vrstvě (TLC). V principu jde o rozdělování jednotlivých látek mezi postupující mobilní fází rozpouštědla a pevnou fází tenké vrstvy. Jde nejčastěji o hliníkové destičky pokryté silikagelem a mobilní fází jsou organická rozpouštědla. Kapičky testovaných roztoků se nakapou do jedné řady na suchou destičku a destička se

vloží do vyvíjecí komory, v které je rozpouštědlo, které okamžitě začne vzlínat silikagelem vzhůru. A při svém postupu silikagelem narazí na látky ve skvrnách po roztočích a začne je dělit, podobně, jako se dělí barvy fixy na papíře polité vodou.

To, že se látky rozdělí, by ještě nebylo tolik zajímavé, kdyby se tak látky nedělily vždy stejně. Takže stačí mít v laboratoři připravené standardy a sledovat, jestli se chovají stejně a už je na světě první vodičko k určení, co nám nejspíš přišlo na stůl a jakou metodou pokračovat dál. TLC se nejčastěji používá pro rychlé rozpoznávání drog.



Obrázek 3: Postup TLC: Nejprve nanese vzorky do jedné linie na destičku, poté destičku vložíme do nádoby s rozpouštědlem, dokud nedosáhne čelo rozpouštědla konce destičky a poté se pozice jednotlivých skvrn porovná se standardem.

Zdroj a více informací: <http://www.natur.cuni.cz/~pcoufal/tlpc.html>

## Imunoassay

Podobnou, ale podstatně přesnější metodou, je imunoassay. Tato metoda je založena na imunologické reakci antigenu (analyt) s protilátkou (čínidlo). V podstatě jde o sledování základní imunitní reakce proti zvolené droze nebo metabolitu, ale problém je, že drogy nebo metabolity imunitní reakci v organismu běžně nevyvolávají. Jak se tedy protilátky získávají?

Běžnou cestou je výroba protilátek hypersenzibilizací zvířete (typicky králíka, nebo slepic – protilátka pak je ve vejcích) drogou spojenou s proteinem mnohdy tisíckrát větším než je droga sama. Droga navázaná na protein se nazývá haptén a vzniklému komplexu říkáme imunogen. Po vstupu imunogenu do organismu a po určité inkubační době se odebere krev zvířete a protilátky se z krve vyizolují a pročistí, čímž vznikne antisérum. Čím silnější je reakce antiséra s antigenem, tím je vyšší titr séra. Ten udává, do jakého zředění bude reakce zhruba průkazná, takže titr běžných antisér 1:500 značí, že budou reagovat na imunogen zhruba do zředění 1:500. Antisérum vyprodukované touto cestou není tvořeno jednou čistou protilátkou, ale spíše směsí rozdílných protilátek specifických proti různým oblastem imunogenu a takováto antiséra se

označují jako polyklonální a mohou se lišit, dokonce i když pocházejí ze stejného zvířete. A to byl pro hodnověrnou analýzu zásadní problém.

Představte si, že dva sportovci dopovali stejnou dávkou nandrolonu, ale třeba půl roku po sobě. Na analýzu se použijí dvě odlišné šarže protilátek, a tak jednoho sportovce chytí a druhého ne. Měl štěstí na méně citlivou šarži. I proto se u sportovců odebírá vzorků víc a testují se postupně s různými časovými intervaly.

Určitým krokem ke zlepšení byl vynález produkce monoklonálních protilátek. Tak jako prve se začíná u vložení imunogenu do zvířete, ale zvíře se po inkubační době zabije a odeberou se mu buňky sleziny. Tyto buňky produkují protilátky. Jejich spojením s rakovinnými buňkami vzniknou téměř nesmrtelné buňky. Pak už stačí jen vybrat ty nejlepší z nich (produkují protilátky, které se na antigen vážou nejúčinněji) a udržovat je v konstantních podmínkách. Takové buňky neustále produkují vysoce specifická antiséra s vysokým titrem. Přesto i tyto takřka dokonalé protilátky mohou reagovat s látkami se strukturami podobnými analytu, např. neškodný efedrin reaguje s antisérem proti amfetaminu/metamfetaminu. Úsměvný byl jistý případ z roku 2000, kdy se snažil obhájce tvrdit, že konzumace velkého množství čokolády vede v organismu k produkci kanabinoidů, které pak kazí výsledky testů s antisérem proti marihuaně. Bohužel pro jeho klienta následný experiment zkeslení testu nepotvrdil.

Nicméně protilátka může reagovat i s látkou, proti níž není určena, což občas vede k falešně pozitivním výsledkům, a proto se imunoassay používá jen jako přibližná metoda k odlišení vzorků. Její výhodou je její snadná automatizace, takže se je možné současně analyzovat desítky či stovky vzorků.

## Malý úkol pro chemiky-detektivy na konec

Jak látku přesně určit, to nám poví detektiv Chemie až příště. Vy si do té doby můžete doma vyzkoušet staršího bratra TLC – chromatografii na papíru. Zkuste si určit, jak se liší jednotlivá psací náčiní, pokud popsany papír ponoříte do vody, alkoholu, nebo benzínu. Budete je schopni identifikovat i v budoucnu?

## Literatura

1. Bell, Suzanne. *Forensic Chemistry*. 1st edition. [s.l.]: Pearson Education, 2006. 614 s. ISBN 0-13-147835-4.
2. Tytgat, J., et al. „Cannabinoid mimics in chocolate utilized as an argument in court.“ *International Journal of Legal Medicine* 113 (2000), 137–139

# Zajíček chemik

