



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 17 (2018/2019)

Série 2

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



Proč řešit KSICHT?

Milí řešitelé, KSICHT je zde již 17. rokem proto, aby vám ukázal různá zákoutí chemie a přivedl vás k jejich objevování. V průběhu školního roku k vám doputují čtyři brožurky s úlohami z různých oblastí chemie, při jejichž řešení se naučíte mnoho nového a navíc si užijete kopu srandy, protože úkoly jsou mnohdy poněkud... neortodoxní. Prostřednictvím našeho seriálu se pak můžete seznámit s některými velkými chemickými tématy, která se vám pokusíme předstírat stravitelně, zábavně a užitečně. V letošním ročníku to bude seriál s názvem *Spektroskopie nukleární magnetické rezonance*, jehož název mluví za vše. V neposlední řadě můžete v každé brožurce sledovat osudy skutečně neohroženého komiksového hrdiny, a sice Zajíčka chemika.

V průběhu ročníku KSICHT pořádá dva výlety, na kterých je možné se setkat s ostatními řešiteli, s organizátory a autory úloh. Celý ročník je zakončen týdenním soustředěním na Přírodovědecké fakultě UK, kde si mimo jiné vyzkoušíte práci v laboratořích a vyslechnete přednášky předních českých a světových vědců.

Mimo to, úspěšní řešitelé získávají i možnost prominutí přijímacích zkoušek na PřF UK a Univerzitě Palackého v Olomouci¹, a ti nejúspěšnější z vás mohou dosáhnout na motivační stipendium na PřF UK nebo VŠCHT.

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

Jak řešit KSICHT?

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

V každé brožurce je pro vás připraveno 5 úloh k vyřešení. Jsou mezi nimi zábavné hříčky i opravdové oříšky. Pokuste se poradit si s nimi, jak nejlépe umíte, ale pokud je nevyřešíte všechny, nic se nestane. Budeme rádi, když nám pošlete odpovědi byť jen na část úkolů, které úloha obsahuje. Dbejte však, aby vaše odpovědi byly srozumitelné a aby bylo zřejmé (zejména u výpočtů), jak jste k řešení dospěli.

Každou úlohu vypracujte **samostatně** na list formátu A4, na němž bude uvedeno **vaše jméno, název a číslo úlohy**. V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář (námi preferovaný způsob odeslání), uložte každou úlohu do samostatného souboru PDF.² Pro kreslení chemických vzorců doporučujeme používat programy dostupné zdarma: MDL ISIS/Draw, ChemSketch (freeware s povinnou registrací) nebo Chemtool.

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

Vypracované řešení úlohy odešlete organizátorům nejpozději do data uvedeného na následující stránce elektronicky nebo papírově (rozhoduje čas na serveru KSICHTu či datum poštovního razítka).

Autoři poté vaše řešení opraví, ohodnotí je a pošlou vám je zpět společně s následující brožurkou a dalšími úlohami k řešení. Řešitelé, kteří získají alespoň 50 % bodů z celého ročníku, obdrží certifikát o úspěšném absolvování semináře.

Vaše umístění ve výsledkové listině je také kritériem pro účast na závěrečném soustředění, detaily k přihlašování uvedeme v brožurce čtvrté série.

V případě jakýchkoliv dotazů se na nás neváhejte obrátit na e-mail ksicht@natur.cuni.cz nebo v případě dotazu ohledně úlohy napište autorovi úlohy na jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz.

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

**Termín pro odeslání řešení 2. série:
7. 1. 2019**

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

KSICHTí desatero řešení úloh

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

1. Jen jeden KSICHT řešiti budeš.
2. Nebudeš si zoufat, že nevyřešíš všechno a správně.
3. Nebudeš se klanět **Güghlu** ni jiným vyhledávačům. Informaci svou si vždy ověříš.³
4. Nezkopíruješ **Wikipedii** českou ni anglickou ni v jazyku jiném psanou.⁴
5. Pamatuj na den odeslání, že ti má být svatý. Čtyři týdny řešiti budeš, dne (před)posledního odesláno mítí budeš.
6. Cti organizátory své.
7. Neudáš výsledku bez výpočtu.
8. Neopíšeš nadbytek číslíc z kalkulátoru svého.⁵
9. Nepožádáš o řešení bližního svého.
10. KSICHTí jméno důsledně šířiti budeš.

³ Smyslem korespondenčního semináře je také dát vám příležitost naučit se vyhledávat, třídit a kriticky vyhodnocovat dostupné informace. Proto můžete k řešení používat jakékoli tištěné i elektronické zdroje, se kterými je ale třeba správně zacházet – více v další poznámce.

⁴ Odevzdání textu získaného pomocí Ctrl+C, Ctrl+V není řešením úlohy. Tím má být vaše vlastní formulace odpovědi na otázky v úloze, kterou jste sestavili na základě informací dostupných klidně i na Wikipedii. Zejména u internetových zdrojů je třeba každý zdroj kriticky zhodnotit: zdaleka ne každá stránka, příspěvek na blogu či diskusním fóru obsahuje pravdivé informace.

⁵ Tzv. kalkulátorový syndrom: „Svět byl stvořen za 6,9999999999942 dní.“ Toto není ani správná, ani přesná hodnota.

Úvodníček

Drahé Ksichtáčky, draží Ksichtáci,

Podzim nás už společně s posledními spadánými listy nadobro opustil a venkov i města se naplno ukládají k zimnímu spánku. Součástí tohoto období je velké množství tradic. Mezi nejpobulárnější patří kupříkladu pobíhání s uštvaným výrazem po nákupních centrech, trénink zažívání během pravidelných návštěv předvánočních besídek či procvičování nejlepších kousků z gymnastiky při chůzi po namrzlých chodnících. Zdaleka nejoblíbenější předvánoční aktivitou je však tradiční pečení cukroví. Ani my jsme letos nezůstali pozadu, a přichystali jsme si proto pro vás hned několik kousků z naší autorské kuchyně.

Jako první můžete ochutnat rafinované plněné pralinky od naší Lucie. Každá z nich v sobě nese zašifrovaný mix různých příchutí. Od lehké organické, přes komplexní anorganickou, až po kousky pro skutečné fajnšmekry. Posilnění obsaženou energií se potom společně s Martinou a Martinem můžeme vrhnout do víru opravdového vánočního pečení. Cukr, mouka, droždí, vejce, vše řádně prohníst, předehrát troubu a... Ostatně dál už to znáte, takže řešení je na vás. Vánoce však nejsou jen o jídle. Společně s Adamem si tak zasloužíme i trochu toho rozjímání nad tajemstvími vesmíru. Vhodným námětem k přemýšlení může být třeba skutečnost, že nebezpečně se zvětšující tukové zásoby našich těl jsou zcela zanedbatelné v porovnání s nekonečností Galaxie, nebo že nemožnost dopnout knoflík na kalhotách je plně v souladu s teorií astrofyziků o zrychlujícím se rozpínání časoprostoru. Je ovšem docela možné, že nás během toho dokonce přepadne únava a na pár minut se společně s Honzou ponoříme do příjemných snů o přípravě anestetik. Ti, kteří na lenošení příliš nejsou, se mezitím mohou zabavit nad Adamovou rozvernou hříčkou, kde jediná jistá věc je, že levá není pravá.

Doufám, že vám naše kolekce přijde vhod a společně se všemi autory vám přeji příjemné prožití Vánoc, bohaté nadělení pod stromečkem a těším se na další společné setkání již v novém roce.

Honza Havlík

Zadání úloh 2. série 17. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Šifroidní

(8 bodů)

Autorka: Lucie Kubíčková

//.-/...// //.-./.-/-.../-.-./.-/-.-./.-// //.-/...// //.-// //..-./---/-.-//

(Morseův kód, jedna z nejpoužívanějších šifer)

Vážení řešitelé KSICHTu, předkládám vám pár šifer vlastní výroby. Většina z nich je založena na chemické bázi, některé jsou lehčí jiné těžší. Poradíte si s nimi?

Poznámka: Šifry jsou na extra papíře, jsou oddělené čárkovanou čarou a v horním rohu mají číslo otázky, ke které patří.

Nápověda: Řešením šifer 1-8 jsou vzorce, triviální, nebo systematické názvy chemických látek.

Na rozjezd

1. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Jak alchymisté nazývali oxid zašifrované látky (hledejte v anglických zdrojích)? Jak byste název přeložili do češtiny?
2. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Proč zašifrovaná látka v určitých situacích „šumí“?

Lehce organické

3. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Proč je zašifrovaná látka nebezpečnější pro děti než pro dospělé?
4. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Napište, který derivát zašifrované látky je nejvíce obsažen v cigaretovém kouři, a vyřešte následující myšlenkový experiment: Přibližně spočtete, jestli byste byli schopni nacpat najednou do úst (alias najednou vykouřit) tolik cigaret, abyste se zašifrovanou látkou otráвили.
 - Obsah látky v jedné cigaretě je cca 10 mg. Do krve přejde 10 %.
 - Letální dávka je 1 mg/kg
 - Obvod průměrné cigarety je 25 mm. Délka 70 mm.
 - Výpočet vztáhněte na své tělesné proporce (hmotnost, výška, objem krve, průměr úst, objem plic,...). Uveďte je v řešení.
 - Zanedbejte biologické odbourávání zašifrované látky v těle.

Mezní

5. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. K čemu dojde při kontaktu zašifrované látky s pokožkou? Jak se tato reakce nazývá a k čemu se využívá?
6. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Nakreslete schéma přípravy zašifrované látky z benzenu.

Těžce anorganické

7. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Nakreslete co nejvíce Lewisových struktur aniontu zašifrované látky.
8. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli. Odpovězte na následující filozofickou otázku (původem z teoretického soustředění 2018) a napište, jak souvisí se zašifrovanou látkou: Jak si představujete tzv. adsorbované světlo?

Pro fajnšmekry

9. Uveďte řešení šifry a stručně popište, jak jste k němu došli.

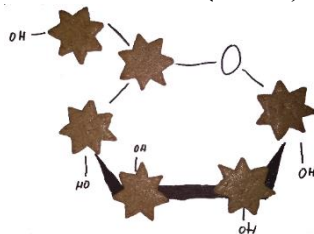
Nápověda: Řešením není nic chemického a soubor písmen v šifře má význam i v reálném světě.

Úloha č. 2: I vánoční pečení je chemie

Autoři: Martina a Martin Culkovi

(6 bodů)

Vánoce se blíží a s nimi i pečení vánočního cukroví a jiných tradičních dobrot. V této úloze se na předvánoční přípravy podíváme z trochu jiného úhlu. Většina vánočního cukroví obsahuje následující čtyři „suroviny“: mouku, cukr, tuk a kypřidlo. Pojďme se na ně podívat očima chemika.



1. Začneme moukou. Asi všichni jste slyšeli o mouce hrubé a hladké, pšeničné a žitné, případně celozrnné. Z jakých sloučenin se ale taková mouka skládá z biochemického hlediska?
2. Jednou z charakteristik mouky je obsah lepku. Do jaké skupiny biochemických sloučenin lepek patří? Jak se mu říká odborně (latinsky)? Jak se nazývá nejčastější onemocnění, při kterém je nutno konzumaci lepku omezit na minimum? Popište jeho příčiny a projevy.
3. Jak již název napovídá, málokteré cukroví se obejde bez cukru. Jaké sloučeniny se označují jako cukry? Jak vznikají v živých organismech? Jak se průmyslově vyrábí bílé krystalky, které sypeme do cukroví?
4. Kolik litrů oxidu uhličitého uloží průměrná cukrová řepa do 100 g sacharosy? Vzhledem k letošnímu horkému létu uvažujme teplotu 30 °C, tlak 1 atmosféra a ideální chování plynu. Kompletní řešení by mělo obsahovat vyčíslenou souhrnnou rovnici přeměny.
5. Další typickou součástí cukroví je tuk. Naše babičky používaly zpravidla máslo či sádlo, v dnešní době se mnohem víc využívá i rostlinný olej nebo margarín. Z jakých složek se skládá máslo? Čím se chemicky liší od oleje? Jak se vyrábí margarín?
6. Aby nebylo hotové cukroví úplně tvrdé, je potřeba ho nakypřit neboli dostat do něj vzduchové bublinky. Jako chemiky nás příliš nezajímá mechanické vhnětní vzduchu jako je tření nebo šlehaní, ale spíše chemické kypření. V první řadě vás asi napadne kypřicí prášek. Z čeho se skládá? Na jakém principu funguje? Napište vyčíslenou rovnici příslušné reakce.
7. Pro další způsob kypření se musíme podívat trochu biologickým směrem. Ano, řeč je o droždí. Jaký organismus se pod tímto označením skrývá? Uveďte český i latinský název. Při zakládání kvásku (například na vánočku) se k droždí přidává lžička cukru, proč? Jaký chemický proces v droždí během přípravy vánočky probíhá a proč tím dochází ke kypření těsta? Opět doplňte i souhrnnou chemickou rovnici.

8. Kromě zmíněných složek potřebujeme zpravidla nějakou tekutinu, vejce a třeba i koření. Zaděláme těsto, vykrájíme či vytvarujeme potřebné kousky a dáme je péct. Během pečení obvykle pozorujeme změnu barvy dozlatova. I tato změna barvy je způsobena chemickou reakcí. Jak se tato reakce nazývá, co při ní reaguje a co vzniká? Jak se dá podpořit nebo naopak omezit na minimum? (Aneb jaký je rozdíl mezi kokoskou a preclíkem?)
9. Tolik k teorii a na závěr bychom si mohli vše vyzkoušet v praxi. Upečte nějaké vánoční cukroví či jiné pečivo typické pro (před)vánoční období. Výsledek naaranžujte tak, aby měl nějaký vztah k chemii (fantazii se meze nekladou), vyfoťte s titulní stranou aktuální brožurky a pošlete nám fotku („peceni_prijmeni_jmeno“, do 5 MB) na martin.culka@ksicht.natur.cuni.cz.

Pohodový advent a veselé Vánoce!

Úloha č. 3: Vesmírná

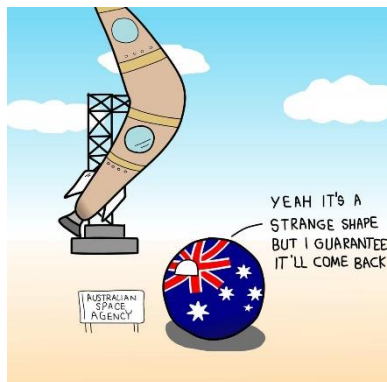
(8 bodů)

Autor: Adam Jaroš

*Let's go and see the stars
The Milky Way or even Mars
Where it could just be ours*

(Lenny Kravitz – Fly Away)

Touha po poznání vesmíru a jeho tajemství je patrná v celé historii lidstva. Z knižního a filmového světa stojí za zmínku díla jako Solaris, Vesmírná odysea, Stopařův průvodce po galaxii, Vetřelec, Marťan, Moon, Trilogie o Marsu a mnoho dalších. Ač k vyřešení úlohy není vyžadována znalost těchto stěžejních děl sci-fi, vřele doporučujeme se v této oblasti vzdělávat.



Největší rozmach kosmonautiky nastal po druhé světové válce, o což se velmi zasadil německý konstruktér Wernher von Braun – otec raket, důstojník SS a všeobecně velmi kontroverzní postava vědeckých dějin. Se svým týmem totiž pro Třetí říši sestrojil vůbec první balistickou raketu na světě. A o pár let později se stejným týmem, který byl doplněn o americké vědce, sestrojil Saturn V – raketu, která dostala člověka na Měsíc.

Konstrukce takové rakety vyžaduje vhodný materiál, který musí být pevný, odolný a zároveň lehký. Základní skelet je většinou tvořen kovem či kovovou slitinou (hliník, hořčík, titan, ocel) a ten je dále chráněn kompozitní vrstvou (uhlíkový laminát, karbid křemíku).

1. Porovnejte hustoty hliníku, hořčíku a titanu. Porovnejte také tvrdost těchto kovů dle Brinella. Na základě získaných porovnání navrhněte, který kov by se pro konstrukci rakety hodil nejvíce a vysvětlte proč.
2. Napište rovnici výroby karbidu křemíku.

Po nalezení vhodného materiálu je třeba určit výkon raketového motoru, který potřebujete k tomu, abyste svůj vesmírný koráb dostali z povrchu zemského. S tím souvisí pojem únikové rychlosti, které se někdy v kosmonautice také říká kosmická rychlost.

3. Vyhledejte hodnoty první, druhé a třetí kosmické rychlosti (v km/s) a vysvětlte rozdíl mezi nimi.

Abychom dosáhli správné rychlosti, využijeme Ciolkovského rovnici pro změnu rychlosti rakety Δv ve tvaru

$$\Delta v = I_{\text{sp}} \ln \frac{m_{\text{p}}}{m_{\text{k}}},$$

kde I_{sp} je specifický impuls (souvisí s konstrukcí motoru a použitým palivem, viz dále), m_{p} je počáteční hmotnost a m_{k} je konečná hmotnost rakety. Rovnice je aproximativní, protože v ní neuvažujeme vnější síly (odpor vzduchu) a specifický impuls je navíc závislý na vzdálenosti od planety (gravitační síla).

- Specifický impuls raketového motoru SSME, který pohání první stupeň vzletu raketoplánu NASA Space Shuttle, je u hladiny moře $3590 \frac{\text{N}\cdot\text{s}}{\text{kg}}$. Samotný raketoplán váží přibližně 75 tun, palivová nádrž prvního stupně dalších 35 tun. Vypočtete hmotnost paliva, které by musel raketoplán před startem natankovat, aby získal rychlost nutnou k dosažení oběžné dráhy pouze pomocí prvního stupně. Pro jednoduchost uvažujte konstantní hodnotu specifického impulsu. O kolik by se zvýšila hmotnost spotřebovaného paliva, pokud bychom do raketoplánu naložili Hubbleův vesmírný dalekohled?
- Zmíněný prvostupňový raketový motor SSME využívá kapalný vodík jako palivo a kapalný kyslík jako oxidační činidlo. S použitím hmotnosti z předchozího příkladu vypočtete, jaký objem kapalného vodíku a kapalného kyslíku je třeba, abychom s raketoplánem získali rychlost nutnou pro dosažení oběžné dráhy. Výsledný objem uveďte v jednotkách plaveckého bazénu Univerzity Karlovy v Hostivaři (objem bazénu je 830 m^3).

V předchozích příkladech jsme předpokládali, že Space Shuttle je takzvaná jednostupňová raketa. Ve skutečnosti je však dvoustupňová, což znamená, že na externí palivovou nádrž jsou přidány pomocné rakety SRB na tuhé palivo. Výhoda vícestupňových raket spočívá v tom, že po spotřebování paliva v pomocných raketách lze tyto rakety uvolnit a nechat spadnout zpět na zem. Toto postupné odhazování těžkých nepotřebných částí je výhodnější, než kdyby byla raketa zatížena prázdnými nádržemi.

- Zjistěte jaké tuhé palivo je použito v pomocných raketách Space Shuttle. Jaká je hlavní nevýhoda raket na tuhá paliva? Specifický impuls pomocných raket je vzhledem k jiné konstrukci a použitému palivu odlišný od výše zmíněného specifického impulsu SSME. Porovnejte hodnoty obou impulsů (u hladiny moře).

Řekněme, že i přes bazény plné zkapalněných plynů jsme se dostali na oběžnou dráhu Země. Jedním z problémů, které kosmonauti řeší, je dýchání. Dýchatelný kyslík lze ve vesmíru získat několika způsoby. Můžeme ho tam stlačený dopravit,

a to nezní dvakrát zajímavě. Můžeme ho však také generovat pomocí elektrolýzy nebo chemickou reakcí.

7. Napište rovnici reakce chlorečnanu sodného s práškovým železem. Vypočítejte hmotnost NaClO_3 , která je nutná k vygenerování takového objemu kyslíku, aby mohl kosmonaut v klidovém režimu dýchat po dobu jedné hodiny (uvažujte klidovou spotřebu kyslíku 280 ml/min, standardní tlak a standardní teplotu).

V angličtině existuje idiom „It’s not rocket science!“ (v překladu „Není to raketová věda!“), který je používán k vyjádření, že je něco jednoduché. Teď už máte tušení proč – raketové inženýrství je velmi komplexní téma a v příkladech výše bylo využito mnoha zjednodušení a aproximací.

8. Napište v krátkosti, jak se stavíte k dobývání vesmíru. Pokuste se zmínit dvě pozitivní a jednu negativní věc, kterou lidstvu toto odvětví vědy přineslo.

Úloha č. 4: Trimekain

(12 bodů)

Autor: Jan Hrubeš



*Bolest mě probouzí v zubu mi rádí nějaký permoník
Hubu mám nateklou vypadám jako havajskej domovník
K zubaři nechci jít toho se bojím nějak to překonám
Bolest mě poráží v čekárně sedím srdce v kalhotách mám...*
—text písně Zubař od skupiny Wizard⁶

Trimekain je látka, která se používá na lokální znecitlivění při stomatologické chirurgii.

1. Nakreslete strukturní vzorec trimekainu a pojmenujte molekulu systematickým názvoslovím.

Syntéza trimekainu je na papíře poměrně jednoduchým sledem reakcí. Autor této úlohy, který dostal za úkol tuto molekulu syntetizovat v rámci laboratorního cvičení, ovšem narazil na pár drobných úskalí.

Prvním krokem syntézy je nitrace mesitylenu. Při ní se ke kapalnému mesitylenu za intenzivního chlazení přikapává nitrační směs.

2. Napište, z jakých sloučenin se nejčastěji skládá nitrační směs. Nakreslete též strukturní vzorec mesitylenu.

Kromě požadovaného produktu nitrace do prvního stupně **A** vzniká též nežádoucí produkt nitrace do druhého stupně **B**.

3. Nakreslete strukturní vzorce produktů **A** a **B**.

Informaci, v jakém poměru produkty vznikly, můžeme získat například pomocí spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR). V ¹H-spektru směsi produktů **A** a **B** vidíme mimo jiné dva signály odpovídající vodíkům na aromatickém jádře. Pro produkt **A** má signál intenzitu⁷ 2,725, pro produkt **B** 1,000.

4. Určete na základě těchto údajů relativní zastoupení produktů **A** a **B** ve směsi. Předpokládejte, že se v této směsi nachází pouze látky **A** a **B** a že intenzity signálů jsou přímo úměrné počtu atomů vodíku v molekule a koncentraci látky.

Autor této úlohy je líný, a jelikož se mu nechtělo separovat produkty **A** a **B**, přistoupil k úpravě reakčního prostředí: zvolil jiné nitrační činidlo. Po úpravě reakčních podmínek vznikl pouze produkt **A**.

5. Napište alespoň dvě další směsi, které se dají použít na nitraci (elektrofilní aromatická substituce).

⁶ https://youtu.be/dto8_XU54ho

⁷ jde o integrální plochu píku, viz seriál

Dalším krokem reakce byla redukce látky **A** na derivát anilinu **C**. 4,60 g látky **A** bylo převedeno do 500ml baňky s kulatým dnem a rozpuštěno ve 200 ml tetrahydrofuranu. Následně bylo přidáno 0,05 ekvivalentu 5% palladia na aktivním uhlí jako katalyzátor. Do tohoto roztoku byl zaváděn plynný vodík z balonku⁸. Bylo získáno 3,9 ml látky **C**.

6. Nakreslete strukturní vzorec derivátu **C**.
7. Jaký objem vodíku za mírného přetlaku 0,2 bar (který v balonku panuje) a za teploty 25 °C je celkem potřeba na redukci, když víme, že pro zredukování veškerého substrátu je třeba do reakční směsi přivést 1,2 ekvivalentu vodíku? Považujte vodík za ideální plyn.

Derivát anilinu **C** poté podléhá reakci s chloridem kyseliny chloroctové. Ve 100ml trojhrdlé baňce je ve 20 ml suchého toluenu rozpuštěno 3 ml látky **C**, do této směsi je za stálého míchání a za chlazení přikapáván chlorid kyseliny chloroctové. Směs je pak dvě hodiny refluxována. Vznikne meziprodukt, který ovšem neizolujeme; reakční sekvenci dokončíme ve stejné směsi.

8. Napište schéma přípravy chloridu kyseliny chloroctové z kyseliny octové a jakýchkoliv anorganických chemikálií.
9. Co znamená, když má být reakční směs refluxována? Nakreslete schematicky aparaturu, ve které je prováděna reakce látky **C** s chloridem kyseliny chloroctové.
10. Z jakých důvodů musí být jako rozpouštědlo použit **suchý** toluen?

Následně jsou přidány 4 ml ethanolu, aby zreagoval přebytek chloridu kyseliny octové. Poté se do reakční směsi přidá nadbytek diethylaminu a směs se opět dvě hodiny refluxuje. Následně je toluenová reakční směs extrahována 2 × 50 ml deionizované vody (frakce 1), poté 2 × 60 ml kyseliny chlorovodíkové 1:3 (frakce 2) a následně opět 2 × 50 ml deionizované vody (frakce 3).

11. Ve kterých frakcích byste očekávali produkt?
12. Bude při extrakcích v dělicí nálevce organická (toluenová) fáze nahoře, nebo dole a proč?

Po přidání nadbytku hydroxidu se vyloučila bílá sraženina produktu. Takto získaná látka ovšem nebyla dostatečně čistá, a tak byla přečištěna pomocí sloupcové chromatografie.

13. Spočítejte celkový relativní výtěžek syntézy od mesitylenu k trimekainu, pokud jsme byli látku **A** schopni připravit s 84% výtěžkem a celkem jsme po přečištění izolovali 994 mg trimekainu. Hustota látky **C** je 0,963 g/ml.

⁸ Tlaková láhev s H₂ byla tou dobou sice v budově, ale o patro níž.

Úloha č. 5: Asymetrická

(10 bodů)

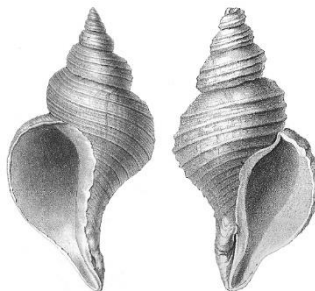
Autor: Adam Tywoniak

It so happened that he (Prelog) met Sir Robert Robinson at Zürich airport. (...)

Robinson: "You know, Prelog, your and Ingold's configurational notation is all wrong."

Prelog: "Sir Robert, it can't be wrong. It is just a convention. You either accept it or not."

Robinson: "Well then, if it is not wrong, it is absolutely unnecessary."⁹



Matematicky přesný systém určování a zápisu konfigurací molekul, který navrhli Robert S. Cahn a Christopher K. Ingold a dále rozpracoval Vladimír Prelog, se během bouřlivého rozvoje, kterým prošla organická chemie ve druhé polovině 20. století, ukázal jako mimořádně užitečný a účinný nástroj.

1. Oba velikáni zmínění v úvodní anekdotě jsou držiteli Nobelovy ceny za chemii. Pokuste se zjistit, kdo všechno získal v průběhu let Nobelovu cenu v přímé (!) souvislosti se stereochemií.

Před zavedením zmíněného systému, často označovaného zkratkou CIP podle příjmení navrhovatelů, bylo zvykem zapisovat konfiguraci chirálních molekul pomocí stereodeskriptorů (písmen) D a L.

2. Pro které třídy látek byla tato klasifikace původně vyvinuta? Uveďte, na základě jakého kritéria se konfigurace posuzuje jako D či L.

Na úvod je třeba si zopakovat nejdůležitější pojmy používané při popisu prostorové struktury molekul, a to nejlépe pomocí metody navržené jiným velikánem světové vědy¹⁰. Podívejme se proto na některá nesprávná, ovšem rozšířená tvrzení ze středoškolských učebnic chemie:

Molekula, která obsahuje atom uhlíku se čtyřmi různými substituenty, existuje ve formě dvou enantiomerů, též označovaných optické antipody.

⁹ Převzato a zkráceno z hodnotného volně přístupného článku: Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 6798–6799. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201603313>

¹⁰ <https://www.phil.muni.cz/fil/texty/externismus.html>, citováno dne 1. prosince 2018

3. Tak tedy postupně:

- Nakreslete molekulu obsahující alespoň jeden atom uhlíku se čtyřmi různými substituenty, která nevytváří enantiomery.
- Nakreslete organickou molekulu existující jako dva izolovatelné enantiomery, kde stereogenním centrem je jiný atom, než uhlík.
- Nakreslete molekulu existující jako dva enantiomery, která neobsahuje ani jeden atom uhlíku.
- Nakreslete molekulu existující jako dva enantiomery, kde stereogenním centrem není žádný atom.
- Proč není pojem optické antipody správný? (Zamyslete se, jaký prostorový vztah je mezi vámi na místě, kde se právě nacházíte, a vámi na protilehlém bodě zeměkoule.)

Jak by mělo být vidět z vašich odpovědí a. až d., přítomnost čtyřvázného atomu uhlíku není ani nutnou, ani postačující podmínkou pro to, aby molekula byla *chirální*.

4. Zjistěte, kdo jako první použil pojem chiralita v chemickém významu.

Nyní, když jsme úspěšně překonali často opakované nepravdy, je třeba definovat věci správně.

5. Pokuste se najít obecně platné kritérium, na základě kterého můžete rozhodnout o chiralitě trojrozměrných objektů (nejen molekul). Náповědou vám může být kapitola o shodných zobrazeních v běžné učebnici matematiky, jakož i název úlohy.

V jedné z úvodních kapitol učebnice biochemie můžeme najít tvrzení:

Každá proteinogenní aminokyselina obsahuje jeden stereogenní atom uhlíku, ovšem v organismech se vyskytují výhradně α -L-aminokyseliny, tj. S-aminokyseliny.

6. Postupujme opět od začátku:

- Uveďte proteinogenní aminokyselinu, která neobsahuje ani jeden stereogenní atom uhlíku.
- Uveďte proteinogenní aminokyselinu, která obsahuje více než jeden stereogenní atom uhlíku.
- Uveďte příklad peptidu či proteinu syntetizovaného v nějakém organismu, který obsahuje alespoň jednu D-aminokyselinu.
- Uveďte důvod, proč nelze u proteinogenních aminokyselin všeobecně ztotožnit konfigurace L a R, D a S.

7. U aminokyselin ještě chvíli zůstaneme. Představte si, že existuje paralelní vesmír, kde platí stejné fyzikální zákony, jako na Zemi, ovšem se dvěma rozdíly: α -aminokyseliny jsou přítomny v ekvimolárním zastoupení obou/všech stereoizomerů a tRNA, ribosomy, aminoacyl-tRNA-synthetasy i všechny další prostředky proteosyntézy fungují nesterospecificky. Určete, v jakém stereochemickém vztahu budou takto vzniklé molekuly proteinů a co bude platit pro jejich fyzikálněchemické vlastnosti.

Jelikož jsou organismy vybudovány téměř výhradně z enantiomerně čistých složek, můžeme u mnoha chirálních látek pozorovat rozdílnou biologickou aktivitu obou enantiomerů, což se týká i senzorických vlastností. Příkladem může být terpenoid karvon, jehož *R*-forma je hlavní složkou oleje máty klasnaté s nasládlou mátovou vůní, kdežto *S*-enantiomer z plodů kmínu kořeného má charakteristickou ostrou vůni. Důvodem je rozdílný způsob interakce s receptory v čichovém orgánu, které jsou samy o sobě chirální.

8. Uveďte příklad jednoho léčiva, obsahujícího enantiomerně čistou farmaceuticky aktivní látku, a jiného léčiva, kde je tzv. API přítomna jako racemická směs. Napište obchodní název obou preparátů a zdůvodněte, proč je u jednoho z vámi vybraných příkladů třeba dbát na enantiomerní čistotu látky, kdežto u druhého ne.
9. Napište podle vašeho názoru nejzajímavější příklad či důsledek nestejného zastoupení objektů a jejich zrcadlových obrazů v našem vesmíru: nemusíte se omezovat na molekuly.

Řešení úloh 1. série 17. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: 3D periodická soustava prvků

(6 bodů)

Autor: Pavel Řezanka

1. V Mendělejevově tabulce byly prvky řazeny dle atomové hmotnosti. V současnosti jsou řazeny dle protonového čísla.
2. Většině z vás nedělalo problém správně spojit 2. a všechny další řady. Bohužel spojit atomy vodíku přes sebe napadlo jen málo z vás.
3. V tabulce se pod písmenem „n“ vyskytuje neutron, který má jeden nukleon a žádný proton. Je umístěn jako první (nultý), neboť tabulka je řazena dle vzrůstajícího protonového čísla.
4. Lithium je podobné vodíku přítomností jednoho elektronu v s orbitalu a tím i tvorbou sloučenin s oxidačním číslem 1. Naopak s fluorem má společné oxidační číslo -1 a velikost atomu. S borem má pak podobnou elektronegativitu.
5. Ve 4. řadě může být skandium nebo galium a v 5. yttrium nebo indium. Všechny tyto prvky se vyskytují ve sloučeninách v oxidačním čísle $3+$.
6. $\text{Lr}[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 7p^1$. Lawrencium patří mezi p prvky. V jeho skupině, tj. 13., pak dále bude B, Al, Sc, Y a Lu.
7. Nejlepší básničku nám zaslali:

Kateřina Kohoutová: Za **Re**Ferát o **Do**Bách **Se**Gregace **Bě**Hem **Hi**Storie **Ma**Tyáš
DoStal **Re**Gionální **Ce**Nu.

Michal Hub: **Rudol**F **Du**Binský **Se**Gregoval **Bo**Hémské **Hu**Sity **Ma**Toucí
DiSturbanci **Re**Gionálních **Ce**N.

Matěj Alexander: **Ruther**Ford **Dr**Bal **Sé**Gru **Bo**Hatého **Ha**Siče **Ma**Těje **Dr**Snou
RuGbistickou **Ce**Nou.

Adriana Bernklauová: **Rudol**Fův **Do**Brý **Si**Gnál **Bo**Haté **Ho**Sty **Ma**Te, **Do**Sud
ReaGují **Cy**Nicky.

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

Úloha č. 2: Dezinfekce**(7 bodů)**

Autor: Pavlína Muchová

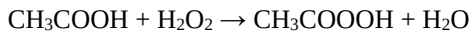
1. Jedná se o Ignáce Fillipa Semmelweisse. Jím navržený způsob prevence však část tehdejší odborné veřejnosti odmítala přijmout, a to až do Pasteurova prokázání mikrobiologických původců infekce.
2. Viz druhý sloupec tabulky níže.

látka	název	přípravek
A	Peroxid vodíku	Peroxid vodíku
B	Jodovaný povidon	Braunovidon® Braunol® Betadine® Inadine® Jodisol®
C	Ethanol	Jodisol® Spiritus dilutus Septoderm®
D	Jód	Jodová tinktura Lugolův roztok
E	Jodid draselný	Lugolův roztok Jodová tinktura
F	Benzododecinium bromid Dimethyldodecylbenzylamonium bromid	Ajatin®
G	Karbethopendecinium bromid [1-(ethoxykarbonyl)pentadecyl]tri- methylamonium bromid	Septonex®
H	Benzalkonium chlorid ADBAC	Dettol®

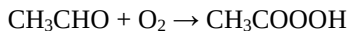
3. Viz třetí sloupec tabulky výše.
4. Antiseptika lze rozdělit standardně do několika skupin, sloučeniny F-H patří do kategorie kvartérních amoniových solí, které působí jako detergenty. Účinek těchto látek ruší aniontové tenzidy, například obyčejné mýdlo. Jako další kategorii lze zmínit alkoholové dezinfekce (ethanol, isopropanol).
5. Jinou takovou skupinou jsou oxidující činidla, kam patří právě manganistan draselný a peroxid vodíku. Krom těchto „mírných“ oxidačních činidel se do této kategorie řadí i velké množství látek používaných pro průmyslové dezinfekce a sterilizace předmětů, povrchů nebo vody, například chlornan sodný či vápenatý (Semmelweisovo chlorové vápno), dále např. chloramin T nebo kyselina peroxoctová.
6. $3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KMnO}_4 \rightarrow 3 \text{O}_2 + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$
Bakterie zabíjí právě kyslík, který se v místě účinku uvolňuje (jeho radikálová forma).

7. Kyselina peroxyoctová (též peroctová) přítomná v přípravku Persteril® se často používá v nemocničním prostředí na dezinfekce povrchů. Patří mezi zmiňovaná oxidační činidla.

Lze ji připravit kyselé katalyzovanou reakcí kyseliny octové s peroxidem vodíku:



Průmyslově se vyrábí oxidací acetaldehydu:



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

Úloha č. 3: BANG!

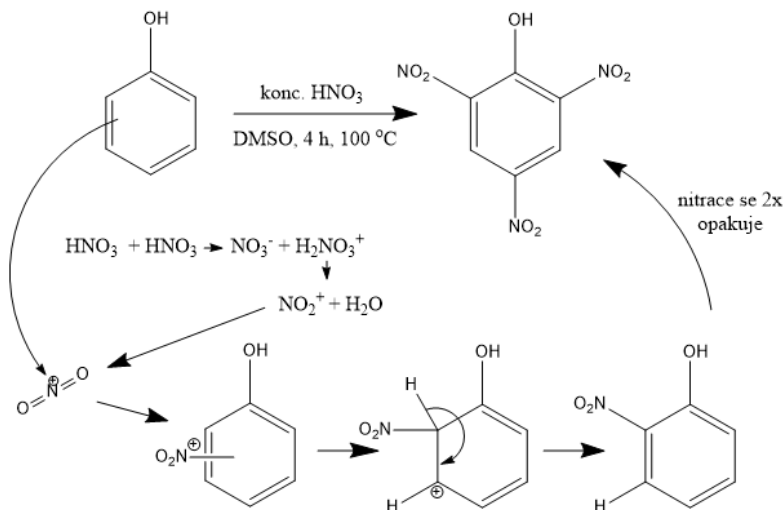
(9 bodů)

Autoři: Iva Švecová a Martin Balouch

1. Uznáváno bylo jakékoliv jméno alespoň vzdáleně odpovídající zadání.
Děkujeme za spoustu zajímavých, originálních, a často i vtipných přízvisek :).

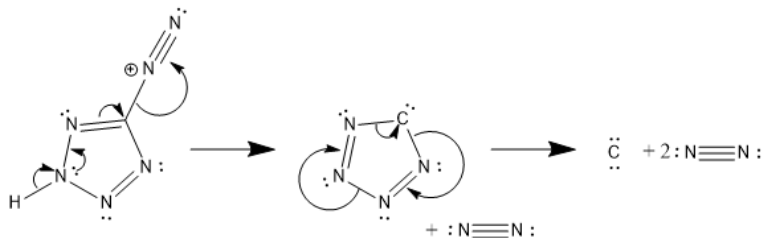
BANG!

1. Systematický název kyseliny pikrové zní 2,4,6-trinitrofenol. Ten je možné připravit různými způsoby. Jedním z nich je nitrace v DMSO (rozpuštědlo dimethylsulfoxid):



2. Kyselinu pikrovou Jak oxidační činidlo (nitroskupina), tak palivo (uhlíkatý skelet) se vyskytují společně v jedné molekule, což usnadňuje průběh redoxního děje (výbuchu) a tudíž zvyšuje jeho rychlost. Reakce je navíc termodynamicky velice výhodná, jelikož vznikají energeticky stabilní produkty: oxid uhličitý, voda a dusík. Tím se uvolňuje velké množství tepla, což spolu s rozpínáním vznikajících plynných produktů způsobí rychlou řetězovou reakci a explozi.

3. V této sloučenině dochází k postupné eliminaci molekul dusíku, což vede až k vytvoření elementárního uhlíku (jedná se o jeden z mála způsobů, kterými jde vytvořit uhlík jako jednotlivé atomy – ve všech normálních alomodifikacích je vázán v prostorových sítích). Sloučenina je explozivní právě kvůli snadnému uvolnění tří molekul plynu na jednu molekulu heterocyklu.



4. Jednalo se o nitrocelulosu, která se v té době používala na filmové pásy. Ty během promítání občas začaly hořet (na vině jsou stejné důvody jako v bodě 2).
5. Celkový výtěžek můžeme vypočítat jako součin výtěžků pěti dílčích reakcí.

průměrný výtěžek dílčích reakcí ... p

celkový výtěžek ... c

$$c = 0,60 = (p)^5$$

$$p = \sqrt[5]{0,60}$$

$$p \doteq 0,90 \doteq 90 \%$$

6. 2-methylbutan má celkem 9 primárních, 2 sekundární a 1 terciální vodík.

poměrná reaktivita primárního vodíku ... p

poměrná reaktivita sekundárního vodíku ... s

poměrná reaktivita terciálního vodíku ... t

$$p = \frac{43}{9} \doteq 4,8$$

$$s = \frac{33}{2} \doteq 16,5$$

$$t = \frac{24}{1} = 24$$

$$4,8: 16,5: 24 = 1: 3,4: 5$$

7. Pořadí radikálů od nejméně stabilnějšího po nejstabilnější je následující: ethenylový < ethylový < propylový < *terc*-butylový radikál. Důvodem je hyperkonjugace (interakce orbitalu, ve kterém nespárovaný elektron,

s orbitaly na sousedních uhlících tvořícími sigma vazby k vodíkům). Dalším důvodem je rozdílná obtížnost vzniku daného radikálu – vazba k terciálnímu uhlíku se štěpí snáze než ta k primárnímu. Důvodem nestability ethenylového radikálu je méně příznivá hybridizace atomů uhlíku.

Vedle

1. Radium se rozpadá kinetikou prvního řádu. Aby se výška snížila z 2 na 1,5 m, musí se zároveň objem zmenšit v tom samém poměru.

$$V = \frac{1}{3} \pi r^2 v$$

$$r = \frac{r_0 \cdot v}{v_0}$$

$$V = V_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$t = \frac{\ln V_0 - \ln V}{k} = \frac{\ln \left(\frac{1}{3} \pi r_0^2 v_0 \right) - \ln \left(\frac{1}{3} \pi r^2 v \right)}{k}$$

$$t = \frac{\ln \frac{\frac{1}{3} \pi r_0^2 v_0}{\frac{1}{3} \pi r^2 v}}{k} = \frac{\ln \frac{r_0^2 v_0}{r^2 v}}{k}$$

$$t = \frac{\ln \frac{1,2^2 \cdot 2}{0,9^2 \cdot 1,5}}{4,33 \cdot 10^{-4}} \text{ rok}$$

$$t \doteq 1993 \text{ let}$$

Na potřebnou výšku byste se zmenšili za více než 1993 let – zásahu byste tudíž s největší pravděpodobností asi včas neunikli.

2. Jelikož jako elementární reakci považujeme souboj a smrt dvou střelců, jedná se o kinetiku druhého řádu jak vůči střelcům, tak i celkově. Rychlostní rovnice vypadá následovně:

$$v = k \cdot [\text{střelec}]^2$$

3. V prvním případě je rychlost určující krok pistolníkova střelba – nepřítel je přebytek, ale limitním faktorem je to, jak rychle dokáže pistolník střít. V druhém případě představuje rychlost určující krok pohyb pistolníka k nepřítelům, případně nepřítel k pistolníkovi – pistolník může střít, jak rychle chce, ale limituje ho, jak rychle se k nepřítelům dostane (v chemii se nabízí jako analogie např. rychlost difúze).

4. Střední kvadratická rychlost se vypočítá následujícím vztahem:

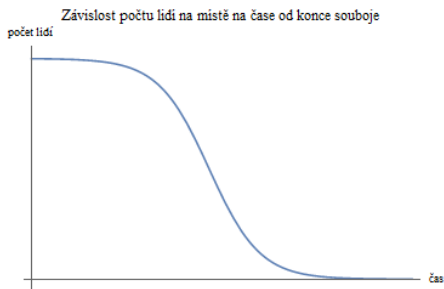
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

R je univerzální plynová konstanta, T termodynamická teplota a M molární hmotnost.

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot (2500 + 273) \text{ m}}{44,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}}}$$

$$v_{\text{rms}} \doteq 1254 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

5. Kinetika 0. řádu znamená, že se rychlost odbourávání řídí přímou úměrností. Tři piva tudíž kovboj odbourá za třikrát tak déle, jako jedno pivo, tj. za $2 \cdot 3 = 6$ hodin.
6. Rozdílů mezi průmyslovými katalyzátory a enzymy je více. Enzymy jsou většinou specifitější než průmyslové katalyzátory. Jedním z nejdůležitějších rozdílů, díky kterému můžeme fungovat my jakožto živé organismy, je schopnost enzymů pracovat ve velice úzkém rozmezí vcelku nízkých teplot. Naopak průmyslové katalyzátory většinou pracují při stovkách až tisících stupňů Celsia, což jsou teploty, které by lidský organismus nemohl přežít.
7. Grafem tohoto procesu je sigmoida, kde na ose x je zanesen čas a na ose y počet lidí. V chemii se s podobným grafem setkáme např. při titracích, v tomto případě např. při titraci jednosytné silné zásady jednosytnou silnou kyselinou, kde na ose x zaneseme objem přidané kyseliny a na ose y pH (tato křivka je strmější než křivka na obrázku).



Pivo

1. Jedná se o methanol. Methanol i ethanol jsou v těle oxidovány alkoholdehydrogenasou, přičemž touto reakcí vznikají toxické produkty. Ethanol má k alkoholdehydrogenase větší afinitu, a proto při vysoké koncentraci vytlačuje methanol z reakčního centra a zabráňuje tak jeho metabolizování (kompetitivní inhibice). Methanol se tak po nějaké době

vyloučí z těla v nezměněné formě. Reakce výroby ethanolu v kvasinkách (takzvané alkoholové kvašení) vypadá následovně: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$.

1 l roztoku ... $0,14 \cdot 1 = 0,14$ l ethanolu

$$m_{\text{ethanol}} = \rho_{\text{ethanol}} \cdot V_{\text{ethanol}}$$

$$2 \cdot n_{\text{glu}} = n_{\text{ethanol}}$$

$$2 \cdot \frac{m_{\text{glu}}}{M_{\text{glu}}} = \frac{m_{\text{ethanol}}}{M_{\text{ethanol}}}$$

$$m_{\text{glu}} = \frac{\rho_{\text{ethanol}} \cdot V_{\text{ethanol}} \cdot M_{\text{glu}}}{2 \cdot M_{\text{ethanol}}} = \frac{789 \cdot 0,14 \cdot 180,16}{2 \cdot 46,07} \text{ g}$$

$$m_{\text{glu}} \doteq 216 \text{ g}$$

2. Hadí jedy jsou většinou peptidické povahy. Pokud se tyto peptidy dostanou do krve (např. uštknutím), mohou působit přímo. Pokud ovšem prochází přes trávicí soustavu, trávicí enzymy je rozloží dříve, než se stačí vstřebat a způsobit škodu.
3. Při každém cyklu se zdvojnásobí množství dvoušroubovic, jejich počet po n cyklech je tudíž 2^n .

$$m_{\text{dvoušroubovice}} = \frac{M_{\text{pár bazí}} \cdot 100}{N_A}$$

$$m_{\text{detekovatelné}} = m_{\text{dvoušroubovice}} \cdot 2^n$$

$$n = \log_2 \left(\frac{m_{\text{detekovatelné}}}{m_{\text{dvoušroubovice}}} \right)$$

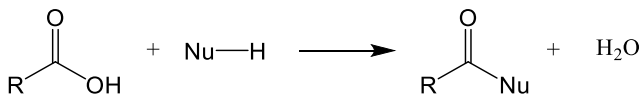
$$n = \log_2 \left(\frac{m_{\text{detekovatelné}} \cdot N_A}{M_{\text{pár bazí}} \cdot 100} \right)$$

$$n = \log_2 \left(\frac{300 \cdot 10^{-9} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{660 \cdot 100} \right) \text{ cyklů}$$

$$n = 42 \text{ cyklů}$$

Duel

1. Rovnováhu ve směru vzniku maryl lze posunout zvýšením koncentrace výchozích produktů (karboxylové kyseliny a nukleofilu), odebráním maryl z reakční směsi či oddestilováním vody.



2. Jelikož $\text{p}K_{\text{a}2}$ je podstatně blíže požadovanému pH než $\text{p}K_{\text{a}1}$, zanedbáme přítomnost nedisociované H_2CO_3 a budeme řešit pouze rovnováhu mezi

uhlíčitanovým a hydrogenuhlíčitanovým aniontem. Počítáme s tím, že všechen Na_2CO_3 se rozpustí. Výsledné pH můžeme zjednodušeně vypočítat pomocí následujících vztahů:

Rozpuštěný Na_2CO_3 se rozpustí a částečně zreaguje na hydrogenuhlíčitanové ionty (hranaté závorky značí rovnovážnou koncentraci).

$$c_B = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

Jelikož všechny hydroxidové ionty pochází z reakce uhlíčitanu na hydrogenuhlíčitan, koncentrace OH^- a HCO_3^- je stejná.

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$$

Rovnice pro K_{a2} je tato:

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Koncentraci hydroxidového iontu můžeme vypočítat přes iontový součin vody.

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Po poskládání těchto vztahů dohromady dostaneme:

$$K_{a2} = \frac{\left(c_B - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}\right) \cdot [\text{H}^+]}{\frac{K_w}{[\text{H}^+]}}$$

Celkovou koncentraci Na_2CO_3 můžeme vyjádřit následovně.

$$c_B = \frac{K_w \cdot (K_{a2} + [\text{H}^+])}{[\text{H}^+]^2}$$

Následně dosadíme do vzorce pro hmotnost.

$$m_B = \frac{K_w \cdot (K_{a2} + [\text{H}^+])}{[\text{H}^+]^2} \cdot V \cdot M$$

$$m_B = \frac{10^{-14} \cdot (10^{-10,33} + 10^{-9,5})}{10^{-9,5 \cdot 2}} \cdot 0,5 \cdot 105,99 \text{ g}$$

$$m_B = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

3. Rozpustnost (s) vypočítáme následujícím způsobem:

$$\begin{aligned}K_s &= [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \\[\text{Ba}^{2+}] &= [\text{SO}_4^{2-}] = s \\K_s &= s^2 \\s &= \sqrt{K_s} \\s &= \sqrt{1,08 \cdot 10^{-10}} \text{ mol/l} \\s &\doteq 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}\end{aligned}$$

Indiáni

1. Cu^{2+} má ne zcela zaplněný orbital d, ve kterém může docházet k elektronovým přechodům mezi energetickými hladinami. Výsledkem je barevný komplex. Zn^{2+} má 10 elektronů v d orbitalu, který jsou tudíž zcela zaplněny, elektrony z nich se nemají kam excitovat (excitace do jiných typů orbitalů nevede k absorpci viditelného světla), a komplex je bezbarvý.
2. Na červené maskování by se dal použít např. hematit (Fe_2O_3), rumělka (HgS – nebylo řečeno, že to indián musí přežít), případně další vhodné sloučeniny.
3. Vlnová délka 439 nm reprezentuje fialovomodrou barvu. Komplex bude mít komplementární barvu, tudíž bude s největší pravděpodobností žlutooranžový.

Panika

1. Na detekci krve se dá použít např. luminol, kdy železo přítomné v krvi katalyzuje luminiscenci. Uznávány byly i další možnosti, např. peroxid vodíku.
2. Jedná se o Marshovu zkoušku. Arsenik přítomný ve vzorku reaguje v baňce se zinkem a přikapávanou kyselinou a vzniká plyn AsH_3 . Ten následně putuje dlouhou skleněnou trubičkou, pod kterou hoří kahan. AsH_3 se teplem rozkládá a vznikající arsen ulpívá na trubičce ve formě tzv. arsenového zrcátka.
3. Nejprve je nutné vědět, v jakém poměru probíhá titrace, tj. potřebujeme znát rovnici reakce. Ta je následující: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$.

$$\begin{aligned}n_{\text{Ag}} &= n_{\text{Cl}} \\c_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}} &= c_{\text{Cl}} \cdot V_{\text{Cl}} \\c_{\text{Cl}} &= \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}\end{aligned}$$

Rozdíl mezi V_{Cl} a $V_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ je v tom, že vzorek byl rozpuštěn v 1 l vody ($V_{\text{NH}_4\text{Cl}}$), ale k titraci bylo odebráno pouze 25 ml (V_{Cl}).

$$w = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{m_{\text{vzorek}}}$$

$$w = \frac{V_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot c_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}}}{m_{\text{vzorek}} \cdot V_{\text{Cl}}}$$

$$w = \frac{1 \cdot 53,49 \cdot 0,01 \cdot 0,01265}{0,6444 \cdot 0,025}$$

$$w \doteq 0,42$$

Jako správná byla hodnocena jakákoliv sekvence odpovídající zadání. Nejeфекtivněji bylo možné Steva porazit ve 2 tazích, ve kterých jste si měli „nalízat“ celkem 7 karet, na poražení Steva vám tudíž stačilo 12 otázek.

Bodování:

V případě, že tabulka byla úplně správně, byly v ní malé chyby (často asi z nepozornosti), případně jste nepochopili určité pravidlo, ale jinak byla hra konzistentní (např. jste si vy i Steve lízali karty ve stejný moment – viz errata), byla úloha bodována způsobem vysvětleným v zadání (udělen maximální počet bodů – 0,5 bodu za každou špatně zodpovězenou otázku, –0,15 bodu za nevyřešenou otázku 1., případně byla odečtena část bodů za chyby v tabulce).

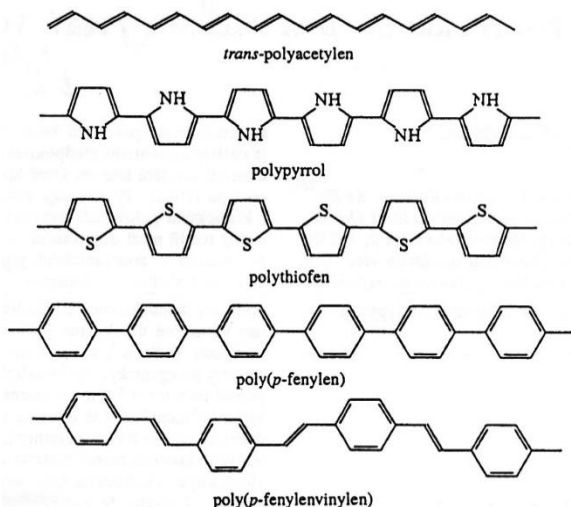
Pokud jste tabulku vůbec neposlali, případně jsme se v ní nevyznali/bylo v ní příliš mnoho chyb, byla vaše úloha bodována způsobem +0,2 bodu za každou správně zodpovězenou otázku + 0,15 bodu za přízvisko.

Úloha č. 4: Natřete to korozi

(12 bodů)

Autorka: Tereza Dobrovolná

1. Červenou barvou.
2. Korozi podléhají nejen kovové materiály, ale i materiály nekovové, jako polymery, sklo, stavební hmoty, textilie, přírodní materiály, ...
3. Volbou vhodného materiálu a vhodné konstrukční úpravy, úpravou korozního prostředí, použitím kovových a nekovových povlaků (metalizace, galvanické pokovování, plátování, chromátování, černění oceli, nátěrové hmoty), elektrochemickou ochranou, ...
4. Trans-polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, poly(*p*-fenylen), poly(*p*-fenylenvinylem) ad.



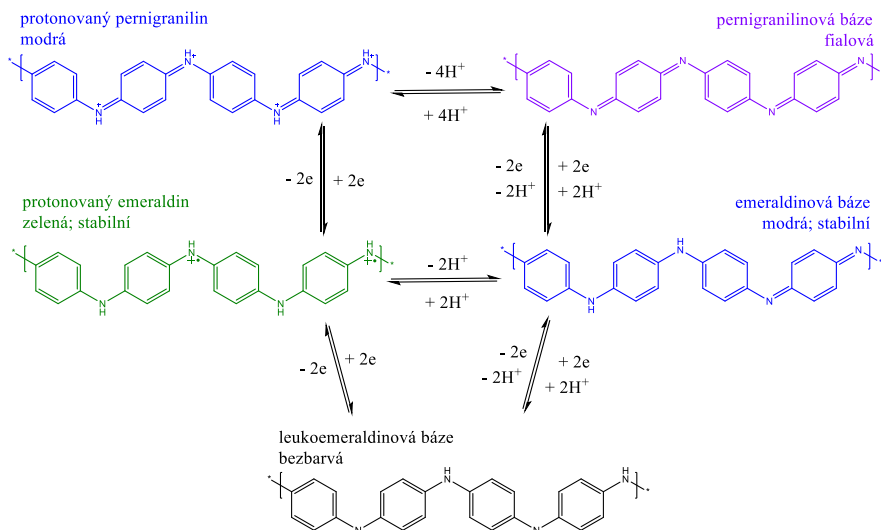
Obrázek 1: Vodivé polymery

5. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa. Nobelovu cenu za chemii získali v roce 2000.
6. Povrchovou úpravou materiálů pomocí organických nátěrů s polyanilinem se lze spolehlivě bránit korozi, „inteligentní“ nátěr lze efektivně využívat v různých průmyslových oblastech.

Nátěrovými hmotami s PANI lze dobře nahradit toxické nátěrové hmoty obsahující chrom nebo olovo, které jsou jedovaté pro člověka a způsobují ekologickou zátěž v životním prostředí.

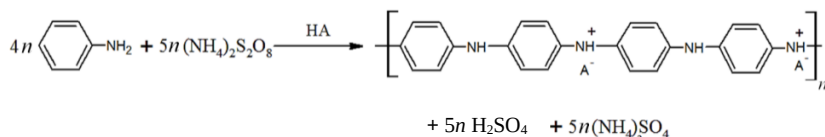
Díky dobré elektrické vodivosti (může dosáhnout vodivosti mědi nebo stříbra) se nátěry používají v elektrotechnickém průmyslu (povlaky plastových součástek).

7. Protonovaný pernigranilin, pernigranilinová báze, protonovaný emeraldin, emeraldinová báze, leukoemeraldin.



Obrázek 2: Schéma přechodů jednotlivých PANI forem

8.



Obrázek 3: Příprava PANI ES. HA a A⁻ označují obecnou kyselinu a její anion

9. Všem natěračům děkuji za krásné malířské čepice. Nejvíce se mi líbí obrázek od Tomáše Hegera. Vytvořil skvělý model čapky a dokonce se pustil i do natírání (sice pokojíku, ale to se počítá)!



Obrázek 4: Nadšený natěrač

10. Nanášení nátěrových hmot štětcem, štětkou, válečkem, speciální rukavicí, stříkání, máčení, odstředování, bubnování, polévání, navalování, ...

Pro zkoumání nátěrových hmot je třeba rovnoměrná vrstva nátěrové hmoty. Použitím krabicového nanášecího pravítka získáme nátěr o konkrétní tloušťce, pomocí štětce nikoliv.

11. Negativní kontrola: jeden panel byl natřen samotnou nepigmentovanou epoxysterovou pryskyřicí, aby bylo možno porovnat její ochranné vlastnosti s pigmentovanými nátěrovými hmotami. V případě, že by pigmentovaná nátěrová hmota nevykazovala lepší ochranné vlastnosti než ta nepigmentovaná, nemělo by smysl pigmenty do nátěrových hmot přidávat.
12. Přímořské oblasti s aerosoly mořské vody ve vzduchu, solené silnice v zimě, ...
13. Materiál před degradací nejlépe ochrání nátěrová hmota s pigmentem PANI ES 30 %.

Všechny použité pigmenty vykazují vyšší antikoroziční účinnost než samotná nepigmentovaná epoxysterová pryskyřice.

Tabulka 1: Hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po expozici zrychlených korozních zkoušek v NaCl komoře

vzorek	OKP [%]	puchýře [ASTM-D]		podkorodování		adheze [st.]
		plocha	řez	plocha [%]	řez [mm]	
PANI EB	1	8F	4M	0,03	7	4
	10	8M	6F	0,03	6	4
	30	4F	8F	33	2	1
PANI ES	1	6F	8F	3	2	4
	10	6M	6F	16	5	2
	30	6M	-	50	0	0
PRYSKYŘICE	0	6F	4MD	10	9	5

Tabulka 2: Procentuální hodnocení vzhledu nátěrového filmu a stupně koroze po expozici zrychlených korozních zkoušek v NaCl komoře

vzorek	OKP [%]	puchýře		podkorodování		adheze
		plocha	řez	plocha	řez	
PANI EB	1	90	35	90	35	20
	10	50	80	90	40	20
	30	70	90	20	65	90
PANI ES	1	80	90	50	65	20
	10	40	80	30	45	75
	30	40	100	10	100	100
PRYSKYŘICE	0	80	15	40	30	0

Tabulka 3: Antikoroziční účinnost v NaCl komoře

vzorek	OKP [%]	AÚ _{NaCl} [%]
PANI EB	1	54
PANI EB	10	56
PANI EB	30	67
PANI ES	1	61
PANI ES	10	54
PANI ES	30	70
PRYSKYŘICE	0	33

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

Úloha č. 5: Organokovová

(10 bodů)

Autor: Martin Crhán

1. Jde o běžnou kovalentní vazbu mezi dvěma atomy, která ovšem vzniká tak, že oba elektrony poskytne jeden z atomů (v běžné kovalentní vazbě poskytnou oba atomy po jednom elektronu), druhý atom poskytuje volný orbital. Kromě způsobu vzniku se jedná o běžnou kovalentní vazbu.
2. Musí mít schopnost poskytnout centrálnímu atomu elektrony.
3. Karbanionty CH_3^- , podobně mohou tvořit komplexy jiné formální karbanionty, jako např. CH_3CH_2^- či neutrální sloučeniny s volnými elektronovými páry (např. na heteroatomech), jako třeba NMe_3 , acetylaceton či EDTA.
4. Sloučeniny s přístupným π -systémem, jako např. propen, benzen či cyklopentadienový aniont. Počet sousedních atomů navázaných na centrální atom udává číslo v horním indexu η [éta]. V případě η^2 jsou to 2 atomy ethenu. Jedná se o Zeiseho sůl.
5. Toto pravidlo nám říká, že komplex je stabilní, pokud je součet elektronů kovu (se započtením oxidačního čísla) a elektronů dodávaných ligandy rovný 18.
[$\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})_2$] - ANO, [$\text{Fe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{CO})_4$] - ANO, [$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$] - NE, [$\text{Cr}(\text{CO})_6$] - ANO
6. Centrální atom musí mít elektronovou konfiguraci d^8 a zároveň musí být jeho ligandy v planárním čtvercovém uspořádání. Typickými atomy splňujícími tuto konfiguraci a tvořícími tyto komplexy jsou Pd(II), Pt(II), Ir(I) či Rh(I).
7. Substituce ligandu – jde o prostou záměnu dvou ligandů, počet elektronů na centrálním atomu se nemění.

Oxidativní adice – jde o rozštěpení vazby v neutrální molekule a následné vytvoření dvou nových vazeb na koordinačně nenasycený atom kovu místo ní. Počet elektronů na centrálním atomu vzrůstá o 2.

Reduktivní eliminace – jde o opak oxidativní adice, tj. zrušení dvou vazeb ligandů na kov a vytvoření jedné nové vazby mezi nimi. Počet elektronů na atomu kovu klesá o 2.

Migrace alkyly či vodíku – jde o přesun alkyly či atomu vodíku navázaného na atom kovu na sousední ligand (tento ligand musí být nenasycený – nejčastěji se jedná o alken či o karbonyl).

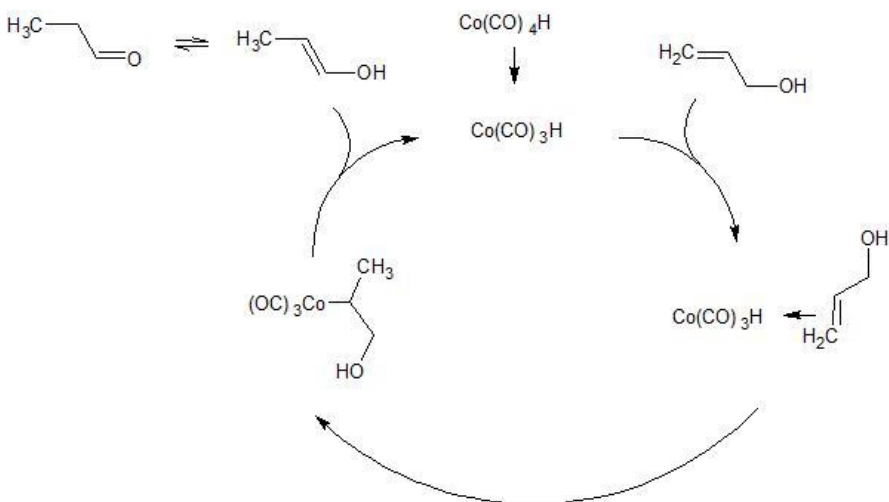
Eliminace β -vodíku – jde o opak migrace vodíku: vodík z β -polohy alkylového ligandu (z uhlíku vedle uhlíku navázaného na atom kovu) je odtržen za tvorby

násobné vazby a přesouvá se na atom kovu do sousední polohy. Počet elektronů na atomu kovu se zvyšuje o 2.

Odtržení α -vodíku – vodík z atomu uhlíku navázaného na atom kovu je odtržen a přesune se na kov do vedlejší polohy za vzniku karbenu (či karbynu). Počet elektronů na atomu kovu se zvyšuje o 2.

8. a) Postupně je to oxidativní adice, migrace alkylu, eliminace β -vodíku a reduktivní eliminace.
- b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ na rozdíl od částice $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ splňuje 18-elektronové pravidlo a je tak na rozdíl od něj stálý a dobře skladovatelný. Proti tomu $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ nelze ani izolovat, natož ho používat jako činidlo.
- c) R' nesmí obsahovat žádné sp^3 vodíky v β -poloze, jinak by mohlo docházet k nechtěným β -eliminacím.

9.



Díky tomu, že eliminace β -vodíku je značně reverzibilní, vzniká při podobných izomeracích vždy nejstabilnější produkt, což je i pro but-2-en-1-ol také příslušný aldehyd.

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

Seriál: Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR)

2. díl: Instrumentace a interpretace spekter

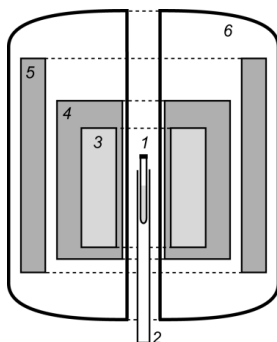
Autor: Pavel Řezanka

V tomto díle seriálu budou používány pojmy a odkazy na fyzikální principy zavedené v prvním díle. Při čtení tohoto dílu seriálu je proto vhodné nahlížet i do první brožurky.

Instrumentace

Základní součásti spektrometru (obrázek 1) jsou:

- zdroj silného homogenního magnetického pole (v řádu jednotek Tesla),
- měřicí sonda obsahující cívky pro excitaci vzorku a detekci signálu,
- radiofrekvenční zdroj schopný produkovat krátké pulsy,
- citlivý přijímač schopný zesilovat měřené signály,
- analogově-digitální převodník pro digitalizaci dat,
- řídicí jednotka (počítač) pro ovládání všech částí.



Obrázek 1. Vlevo: řez NMR spektrometrem se supravodivým magnetem: 1 – kyveta se vzorkem, 2 – NMR měřicí sonda, 3 – supravodivá solenoidní cívka, 4 – kapalné He, 5 – kapalný N₂, 6 – kryostat (nádoba udržující nízkou teplotu); Vpravo: NMR spektrometr s celkovou výškou dva metry

Zdrojem silného magnetického pole v moderních NMR spektrometrech je **supravodivý magnet**, umožňující vyvinout pole o vyšší magnetické indukci než dříve užívané permanentní magnety a běžné elektromagnety. Tvoří jej solenoidní cívka s kruhovým kovovým jádrem, kolem kterého jsou navinuty závit z drátu z materiálu, který při nízké teplotě (obvykle méně než 6 K) vykazuje supravodivost, tedy nulový elektrický odpor. Po nabití cívky proudí jejími závit elektrický proud beze ztrát a generuje magnetické pole, aniž by nadále musel být magnet připojen ke zdroji elektrické energie.

Pro dosažení supravodivosti je cívka ponořená v kapalném heliu ($T_v = 4,2$ K). Součástí kryostatu je také vrstva vyplněná kapalným dusíkem. Vnitřní část, kde probíhá měření, není součástí kryostatu a měření probíhají za laboratorní teploty, v případě potřeby lze v prostoru s kyvetou teplotu snížit i zvýšit bez vlivu na funkci supravodivého magnetu.

Měřicí sonda obsahuje cívku používanou k excitaci a zároveň detekci spolu s elektronickými obvody pro správné nastavení těchto funkcí. Cívka sondy je umístěna v oblasti, kde je magnetické pole supravodivého magnetu (téměř) homogenní a do osy cívky se vloží kyveta s analyzovaným vzorkem. Sonda obsahuje rovněž turbínu, která vytváří proud vzduchu umožňující rotaci kyvety během měření. Rotace s frekvencí 20 až 50 Hz je dalším příspěvkem ke snížení nehomogenity magnetického pole a používá se zejména při měření spekter jader vodíků.

Radiofrekvenční generátory produkují signál o určité frekvenci. Aby bylo možné naměřená data vhodně zpracovat, je třeba na vzorek najednou působit různými frekvencemi¹¹. Využívá se skutečnosti, že délka pulsu τ ovlivňuje šířku intervalu kolem frekvence generátoru¹² a radiofrekvenční generátor pracuje v pulzním režimu.

V přijímači (detektoru) dochází k zesílení napětí indukovaného elektrickým proudem vytvořeným při relaxaci (návratu spinu jader z excitovaného do základního stavu). Měřená napětí v řádu 10^{-9} až 10^{-6} V je třeba před dalším zpracováním zesílit na jednotky až desítky voltů.

Spektrometry dřívější generace proměřovaly odezvu na postupně se měnící frekvenci zdroje, současné přístroje ovšem využívají výhradně ozařování vzorku širokým intervalem frekvencí zároveň a naměřený signál následně zpracovávají Fourierovou transformací. Tento způsob provedení experimentu umožňuje změřit řádově více spekter za stejný čas než na dřívější generaci spektrometrů, což vede i k řádově kratším dobám analýzy. Výsledkem měření je časová závislost elektrického proudu v detekčním systému (FID – *free induction decay*), který byl indukován po excitaci při obnovení rovnovážného stavu. Obnovení rovnovážného stavu se označuje termínem **relaxace jader** (viz minulý díl seriálu) a tuto dobu charakterizují časy spin-mřížkové a spin-spinové relaxace. Matematickou transformací časového průběhu signálu do frekvenční domény se určí rezonanční frekvence jader přítomných ve vzorku a k nim příslušné intenzity (spektrum).

¹¹ viz 1. díl, konkrétně vztah mezi magnetickou indukcí a frekvencí: rezonanční podmínku $\Delta E = \gamma \hbar B = h\nu$, která rozhoduje, zda bude elmag. záření absorbováno

¹² souvisí s relacemi neurčitosti a také Fourierovou transformací: puls s konečnou délkou nelze vyjádřit pomocí konečné šířky pásma. Matematický popis najdete na https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform#Uncertainty_principle

Měření vzorku

Vzorek ve speciální křemenné kyvetě je umístěn v magnetickém poli supravodivé cívky v měřicí sondě. Měřit lze vzorky všech skupenství. Vedle méně zavedených měření NMR spekter plynů se v praxi stále více uplatňuje měření NMR spekter pevných vzorků. Tento seriál je nicméně zaměřen na získávání a následnou interpretaci spekter kapalných vzorků, které jsou nejčastějším případem.

K naředění kapalného vzorku nebo rozpuštění pevného vzorku se používají **deuterovaná rozpouštědla**. Důvodem je snaha o minimalizaci signálu izotopu ^1H rozpouštědla ve výsledném spektru a využití signálu deuteria jako vnitřního standardu rezonanční frekvence (jeho rezonanční frekvence leží v jiné oblasti než ^1H). V průběhu měření dochází k drobným změnám magnetické indukce a tím i ke změnám rezonančních frekvencí všech jader. Tyto změny se projeví na měřených izotopech stejně jako na deuteriu z použitého rozpouštědla. Během měření elektronika spektrometru neustále koriguje naměřené hodnoty frekvencí podle změn rezonanční frekvence deuteria z rozpouštědla, rozdíly tak zůstávají konstantní.

Příklady deuterovaných rozpouštědel jsou těžká voda (D_2O), chloroform- d (CDCl_3), dimethylsulfoxid- d_6 ($(\text{CD}_3)_2\text{S}=\text{O}$) nebo methanol- d_4 (CD_3OD). I vysoce čistá deuterovaná rozpouštědla obsahují z výroby malý podíl nedeuterované formy, která se projeví vlastním signálem v NMR spektru.

Interpretace NMR spektra

Na osu x NMR spektra je vynášen **chemický posun** δ , což je bezrozměrná veličina související s frekvencí signálu, uváděná obvykle v ppm (parts per million) (1).

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{f}, \quad (1)$$

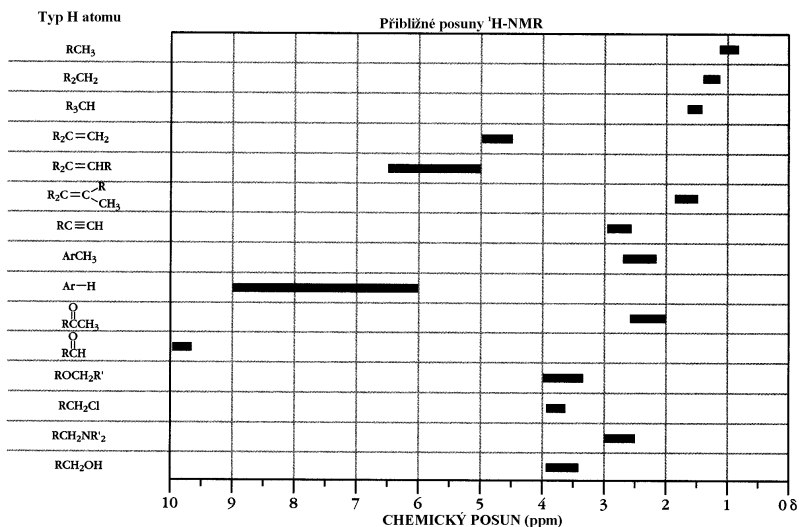
kde δ je chemický posun v ppm, ν je naměřená frekvence, ν_0 je frekvence odpovídající standardu a f je frekvence přístroje v MHz. Tento přepočít zaručuje, že i když měříme tu samou látku na přístrojích s různou frekvencí, vždy nalezneme signál měřené látky na stejném místě ve spektru. Na osu y je vynášena relativní **intenzita signálu**.

V NMR spektru pro jednotlivé signály určíme **chemický posun**, **intenzitu** a **multiplicitu**.

Chemický posun

Charakteristickou vlastností NMR spektroskopie je, že jádra atomů vázaných v molekule různým způsobem se liší svou rezonanční frekvencí. Na obrázku 2 jsou uvedeny obvyklé rozsahy chemických posunů atomů vodíku v různých funkčních skupinách. Například pro atomy vodíku v methoxyskupině nalezneme v ^1H -NMR spektru signál přibližně u 3,2 až 4 ppm (4. řádek zdola v obrázku 2), zatímco pro atomy vodíku v methyly (například v hexanu) nalezneme signál kolem 1 ppm (1. řádek). Tento jev lze vysvětlit rozdílným stíněním jader okolními elektrony¹³.

Pokud se v okolí atomu vodíku vyskytuje více funkčních skupin, které na něj mají vliv, bude sice signál posunut k vyšším hodnotám ppm, ale nebude se jednat o prostý součet chemických posunů δ .



Obrázek 2. Přibližné posuny v ^1H -NMR

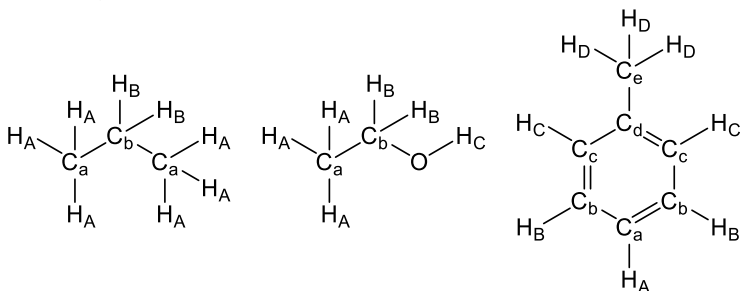
Jediný signál v NMR spektru lze očekávat, pokud bude látka obsahovat pouze magneticky ekvivalentní jádra atomů, pro která platí, že interakční konstanty (viz níže) těchto ekvivalentních jader jsou stejné se všemi ostatními jádry v molekule. Pro zjednodušení můžeme místo magnetické ekvivalentnosti uvažovat ekvivalentnost chemickou, kterou posoudíme takto: když kterýkoli z chemicky ekvivalentních atomů nahradíme atomem jiného prvku, či funkční skupinou, získáme ve všech případech stejnou molekulu. Pokud tedy například u benzenu nahradíme jeden vybraný atomu vodíku atomem chloru, dostaneme chlorbenzen.

¹³ viz 1. díl, konkrétně efektivní magnetická indukce: $B = B_0(1 - \sigma)$

Pokud místo něj v téže molekule benzenu nahradíme jiný atom vodíku chlorem, dostaneme také chlorbenzen. Proto je všech šest atomů vodíku v benzenu chemicky ekvivalentních. Stejně je tomu například u methanu (4 ekv. atomy H), ethanu (6 ekv. atomů H), ale už ne u propanu; u cyklohexanu ano, ale ne např. u methylcyklohexanu. Látky, ve kterých jsou všechny atomy vodíku ekvivalentní, budou mít pouze jeden signál, signály různých látek se ale budou vzájemně lišit chemickým posunem. Posuzování ekvivalence se neomezuje na atomy vodíku, týká se atomů všech prvků (tedy i uhlíku). Ve ^{13}C -NMR spektru benzenu proto také uvidíme jediný signál.

Intenzita signálu

Integrální intenzita jednotlivých signálů, tj. plocha pod křivkou, kterou ze spektra získáme integrací intenzity signálů, je přímo úměrná počtu jader příslušných k jednotlivým signálům. Poskytuje proto informaci o počtu stejných (magneticky ekvivalentních) jader představujících jeden signál v NMR spektru (obrázek 3). Tak například v ^1H -NMR spektru (tj. NMR spektru, ve kterém jsou zobrazeny naměřené signály jader atomů vodíku) propanu budou plochy signálů v poměru 3:1 (v této molekule je 6 ekvivalentních methylových ($2 \times \text{CH}_3$) atomů vodíku a 2 ekvivalentní methylenové (CH_2) atomy vodíku, to znamená 6:2, po zkrácení 3:1). Ve spektru ethanolu to bude v poměru 3:2:1 (CH_3 , CH_2 a OH skupina; atomy vodíku jsou v rámci těchto skupin ekvivalentní), ve spektru toluenu v poměru 1:2:2:3 (v *para*-poloze vzhledem k methylu je jeden atom vodíku, v *meta*- a v *ortho*-poloze je po dvou ekvivalentních atomech vodíku a methyl má 3 ekvivalentní atomy vodíku). V ^{13}C -NMR spektru budou signály u těchto látek v poměrech 1:2, 1:1 a 1:2:2:1:1.



Obrázek 3. Struktury propanu, ethanolu a toluenu s vyobrazením chemicky ekvivalentních atomů vodíku a uhlíku

Multiplicita

Další informaci nám poskytuje **multiplicita signálů**. Každý jednotlivý signál může být v důsledku interakce se spinem dalších jader v okolí rozštěpen na několik linií. V nejjednodušším případě platí, že počet linií v signálu $^1\text{H-NMR}$ spektra odpovídá počtu neekvivalentních atomů vodíku v okolí¹⁴ **zvětšenému o 1**. Podle počtu linií pak hovoříme o **singletu** (s, 1 linie), **dubletu** (d, 2 linie v poměru 1:1 (jejich plochy se sobě rovnají)), **tripletu** (t, 3 linie v poměru 1:2:1), **kvartetu** (též kvadrupletu) (q, 4 linie v poměru 1:3:3:1), **multipletu** (m, mnoho linií, ale může se jednat třeba i o triplety, které se překrývají, a proto je nelze identifikovat) atd. Pokud je atom štěpen různými (magneticky neekvivalentními) atomy, píší se počty linií za sebe, to znamená: dd = dublet dubletu, qt = kvartet tripletu apod.

Pokud máme například systém $\text{CH}_2\text{-CH}$, štěpí každý z těchto dvou atomů vodíku sousední neekvivalentní atom vodíku na dublet. Štěpí ho ale se stejnou interakční konstantou (více viz níže), což má za následek splnutí bližších linií dubletů a vytvoření tripletu, jehož prostřední linie má dvojnásobnou intenzitu oproti krajním¹⁵. Proto je poměr intenzit v tripletu 1:2:1. Některé z možností štěpení jsou uvedeny na obrázku 4.

J_1	$J_1=J_2$	$J_1>J_2$	$J_1=J_2=J_3$	$J_1>J_2=J_3$	$J_1=J_2>J_3$	$J_1>J_2>J_3$
dublet (d)	triplet (t)	dublet dubletu (dd)	kvetet (q)	dublet tripletu (dt)	triplet dubletu (td)	dublet dubletu dubletu (ddd)

Obrázek 4. Možnosti štěpení

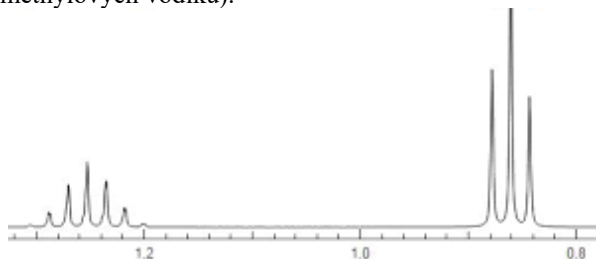
Upozornění: uvedený poměr linií bude vždy souhlasit, ovšem pouze v ideálním spektru. Pokud tedy nalezneme ve spektru 3 linie, které **nejsou** v poměru 1:2:1, buď se **nejedná** o triplet, nebo kombinací podmínek měření a vlivu přístrojové techniky

¹⁴ Okolím se myslí vzdálenost do tří vazeb včetně, interakce přes více vazeb se ve spektru většinou neprojeví. Pokud jsou například na jeden atom uhlíku vázány dva neekvivalentní atomy vodíku, budou se štěpit. Stejně tak se budou štěpit atomy vodíky v CH_3 skupině v důsledku sousední CH_2 skupiny. Štěpení je vždy vzájemné, tj. i atomy vodíku v CH_2 skupině budou štěpeny atomy vodíku v CH_3 skupině.

¹⁵ Všimněte si, že poměry intenzit v tomto případě odpovídají řádkům v Pascalově trojúhelníku. U izotopů se spinem jiným než $\frac{1}{2}$ jsou výsledné intenzity složitější.

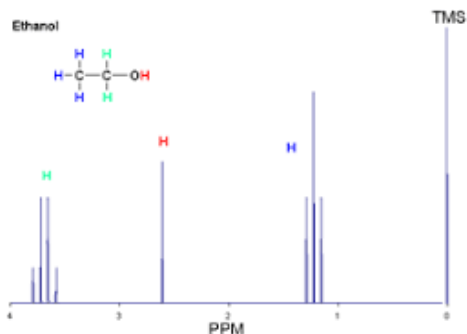
došlo ke zkreslení spektra a změřené poměry linií úplně neodpovídají teorii, viz např. obrázek 5.

Spektrum propanu (obrázek 5) nám poskytne triplet o intenzitě 3 (v okolí atomů vodíku v methylových skupinách (H_A) jsou 2 atomy vodíku methylenové skupiny, H_B , obrázek 2) a heptaplet (v tomto případě už mluvíme o multipletu, neboť jednotlivé linie lze jen obtížně rozpoznat) o intenzitě 1 (v okolí methylenové skupiny je 6 methylových vodíků).



Obrázek 5. ^1H -NMR spektrum propanu

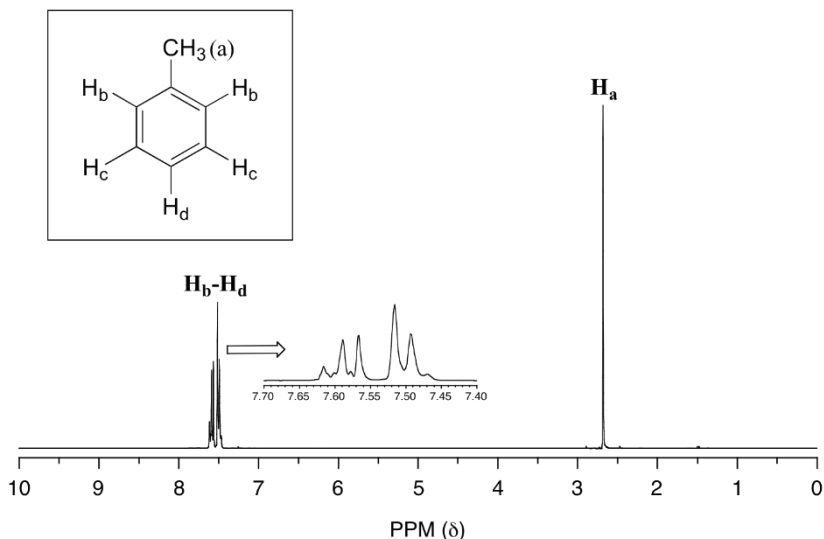
U ethanolu (obrázek 6) bude situace složitější¹⁶. Atom vodíku v hydroxylové skupině může disociovat (ethanol jako slabá kyselina, $\text{p}K_a = 15,9$ ve vodě) a pokud měříme v deuterované vodě, může být vyměněn za atom deuteria z D_2O , což bude mít za následek rozšíření signálu tohoto jádra. Za určitých podmínek se jeho signál ve spektru ani neobjeví. V každém případě ale budeme v ^1H -NMR spektru pozorovat triplet methylové skupiny (CH_3) a kvartet methylenové skupiny (CH_2).



Obrázek 6. ^1H -NMR spektrum ethanolu; TMS (tetramethylsilan) je používán jako interní standard (jeho chemický posun je zvolen jako nulový)

¹⁶ Atomy vodíku vázané na heteroatomy (O, S, N) je možno ve spektrech pozorovat jen někdy a nemají pevnou oblast spektra, ve které se vyskytují. Tyto atomy vodíku neštějí sousední atomy.

V toluenu (obrázek 7) je situace složitější, neboť v konjugovaném systému lze pozorovat štěpení i od vzdálenějších atomů vodíku (viz níže), ale každopádně uvidíme singlet o intenzitě 3 patřící methylu.



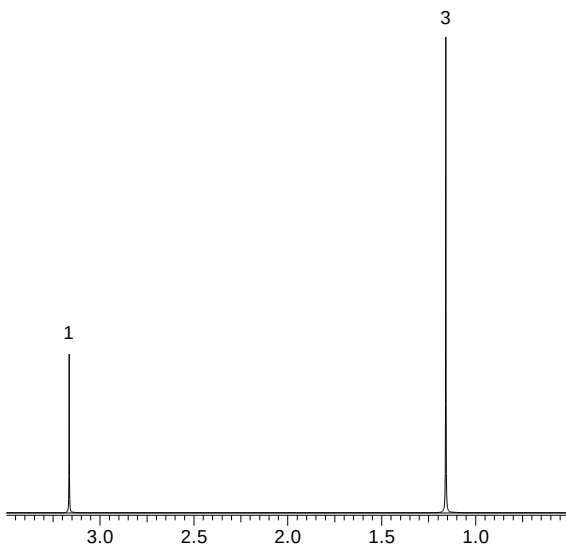
Obrázek 7. ^1H -NMR spektrum toluenu

Příklad

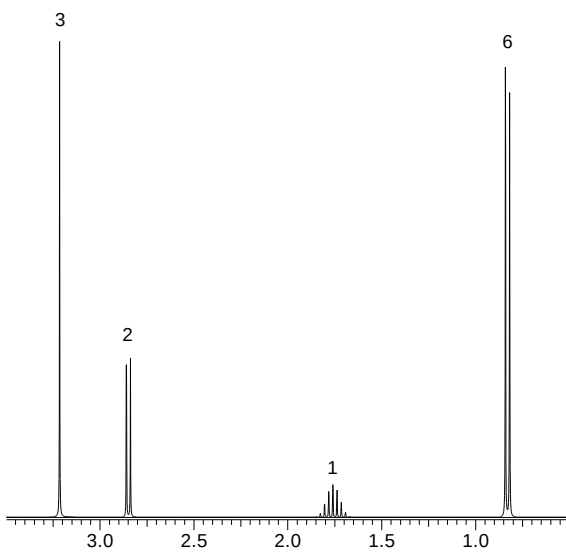
Níže jsou uvedena 4 spektra (obr. 8 až 11) konstitučních izomerů methoxybutanu (1-methoxybutan, 2-methoxybutan, 1-methoxy-2-methylpropan a 2-methoxy-2-methylpropan). Pokuste se přiřadit jednotlivá spektra jednotlivým izomerům dříve, než si přečtete vysvětlení.

Nápověda: nejdříve si nakreslete struktury všech uvedených izomerů a určete, kolik má který z nich chemicky ekvivalentních atomů vodíku.

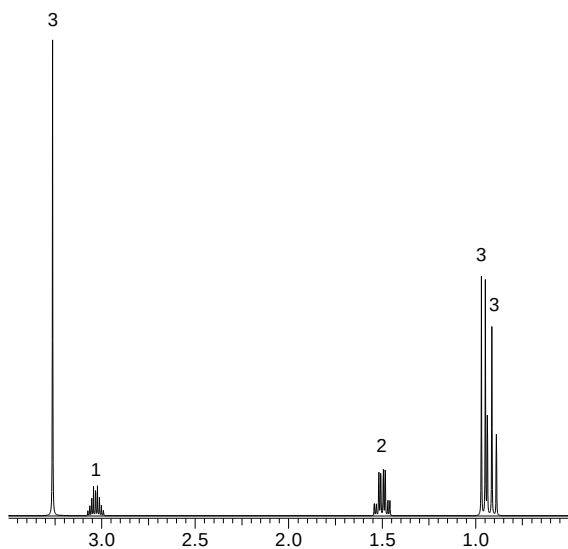
Nad jednotlivými signály je vždy uvedena jejich intenzita. V praxi se ale do spektra vynáší integrální křivka, která znázorňuje integrální intenzitu signálů a je tedy přímo úměrná počtu atomů vodíku příslušných k jednotlivým píkům.



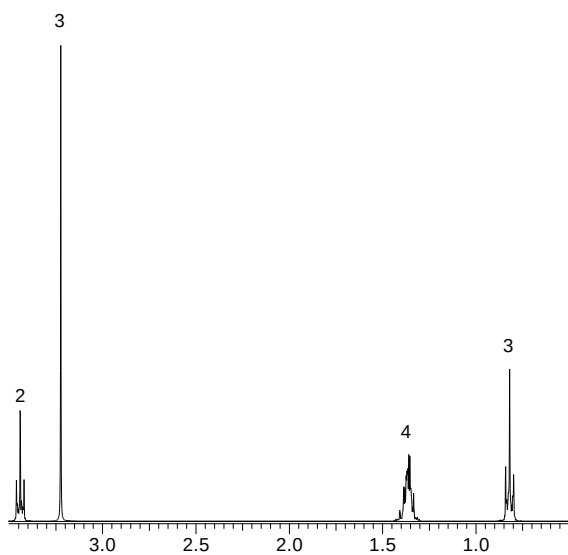
Obrázek 8. ^1H -NMR spektrum látky 1



Obrázek 9. ^1H -NMR spektrum látky 2



Obrázek 10. ^1H -NMR spektrum látky 3



Obrázek 11. ^1H -NMR spektrum látky 4

Řešení

Methoxybutan ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) má 12 atomů vodíku, což znamená, že signály v poměru 3:1 ve spektru látky 1 přísluší devíti a třem atomům vodíku. 3 atomy vodíku zřejmě odpovídají methoxyskupině, zbývající atomy vodíku musí být chemicky ekvivalentní (poskytují jediný signál). Odečtením methoxyskupiny (CH_3O) od sumárního vzorce molekuly zjistíme, že zbytek molekuly tvoří 4 atomy uhlíku a 9 atomů vodíku. Jedinou možností je struktura obsahující 3 (stejně) methylové skupiny, jedná se tedy o spektrum 2-methoxy-2-methylpropanu.

V dalším spektru už snadno najdeme singlet od methoxyskupiny, který zde má velmi podobný chemický posun (přibližně 3,3 ppm). Z dubletu o intenzitě 6 můžeme usuzovat, že v sousedství je pouze jeden atom vodíku. Těchto 6 stejných atomů vodíku jsou dvě methylové skupiny, které jsou vázány na uhlík s jedním atomem vodíku. Signály o intenzitě 6 a 1 tedy odpovídají isopropylové skupině. Dublet je štěpen pouze jedním atomem vodíku, to znamená, že se jedná o CH_2 skupinu vázanou na CH skupinu. Druhá vazba CH_2 skupiny tedy směřuje na atom bez atomů vodíku, v našem případě kyslík. Jedná se tedy o 1-methoxy-2-methylpropan.

Ve třetím spektru opět snadno identifikujeme methoxyskupinu. Signály o intenzitě 3 přísluší methylovým skupinám: dublet té vázané na CH (multiplet o intenzitě 1) a triplet methylové skupině vázané na CH_2 skupinu (multiplet o intenzitě 2). Skupiny CH a CH_2 tedy spolu musí přímo sousedit. Na CH skupině je ještě navíc vázaná methoxyskupina. Výsledná látka je tedy 2-methoxybutan.

Poslední spektrum také vykazuje singlet indikující methoxyskupinu. Triplet o intenzitě 3 bude methyl vázaný na CH_2 skupinu. Triplet o intenzitě 2 bude CH_2 skupina, na kterou je vázán kyslík a další CH_2 skupina. Multiplet o intenzitě 4 jsou dvě CH_2 skupiny, jejichž posuny jsou tak blízké, že se překrývají a ve spektru se pak jeví jako jeden multiplet. Spektrum tedy odpovídá 1-methoxybutanu.

V praxi se ovšem často neuvádějí spektra, ale přepisují se do textové podoby. Jednotlivá spektra by tedy byla zapsána takto:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 1,16 (s, 9H), 3,16 (s, 3H)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 0,83 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H), 1,76 (m, 1H), 2,85 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,21 (s, 3H)

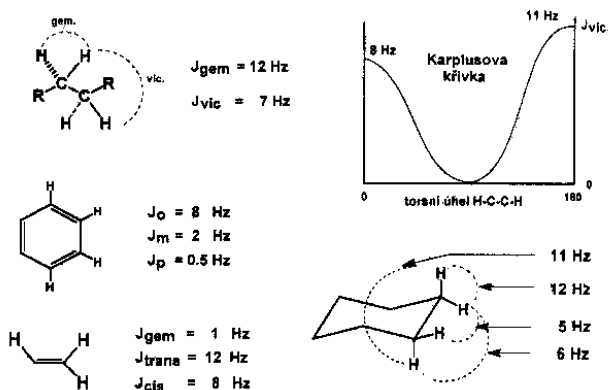
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 0,91 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H), 0,96 (d, $J = 6,3$ Hz, 3H), 1,50 (dq, $J = 3,0$ Hz, 7,3 Hz, 2H), 3,03 (tq, $J = 3,0$ Hz, 6,3 Hz, 1H), 3,26 (s, 3H)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 0,82 (t, $J = 6,4$ Hz, 3H), 1,35 (tq, $J = 6,4$ Hz, 6,7 Hz, 2H), 1,38 (tt, $J = 6,2$ Hz, 6,7 Hz, 2H), 3,22 (s, 3H), 3,44 (t, $J = 6,2$ Hz)

Napřed je tedy uvedeno o spektrum kterých jader se jedná, v závorce je frekvence přístroje a použité rozpouštědlo (v našem případě deuteriochloroform) a potom následují chemické posuny. V závorce je uveden počet linií (vysvětlení zkratk viz výše) a interakční konstanta či konstanty (viz níže).

Interakční konstanta (J)

Mějme dva neekvivalentní atomy vodíku, které navzájem štěpí své signály. Ve spektru budeme tedy pozorovat dva dublety. Vzdálenost linií dubletu v Hz nazýváme interakční konstantou ($J = \Delta\delta \cdot f$ (rozdíl maxim linií v ppm násobený frekvencí přístroje v MHz)). Například interakční konstanta pro methylové skupiny u 1-methoxy-2-methylbutanu, jehož spektrum bylo naměřeno na NMR spektrometru s pracovní frekvencí pro jádra vodíku 300 MHz je rovna 6,7 Hz ($0,0223 \text{ ppm} \cdot 300 \text{ MHz}$). Na obrázku 12 jsou uvedeny interakční konstanty pro ^1H -NMR v některých funkčních skupinách. Interakční konstanty pro torsní úhel H-C-C-H můžeme také odečítat z Karplusovy křivky (srovnej s interakčními konstantami pro cyklohexan uvedenými níže).



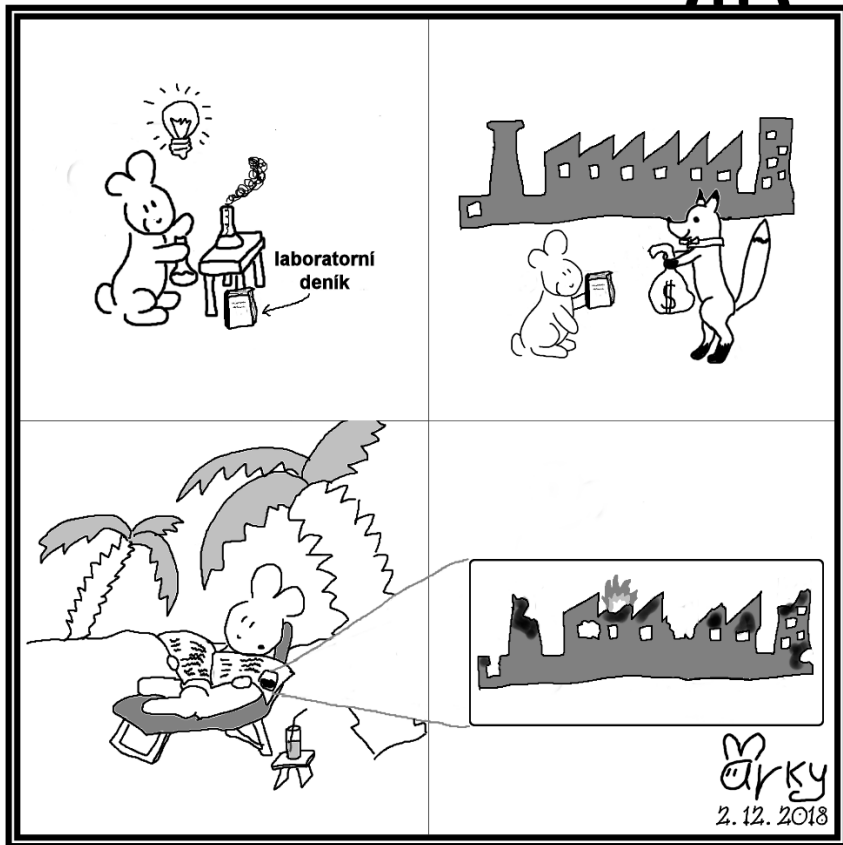
Obrázek 12. Interakční konstanty v různých funkčních skupinách

Literatura:

Seriál v 1. ročníku KSICHTu dostupný na
<http://ksicht.natur.cuni.cz/pdf/ksicht-1-4.a5.pdf>

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

Zajíček chemik



ZEBRÁK

(1)

ŽIRAFÁTKO

PANDOVÉ

TULENI

RACEK

Sōlus dapifer bibat carnem bonārum nāvium.

(2)

$$E + \left(\frac{\theta}{\eta}\right) + A + \left[\left(\frac{\varepsilon}{E \cdot \psi}\right) \cdot (-1)\right]$$

(3)

Z východní Litvy do Cluj v Rumunsku jsme cestovali dva.

(4)

Do střední Itálie do Civilavecchio jsem se vydal na vlastní pěst.

Až do Castres v jižní Francii jsem doputoval se svým známým.

K Londýnu do Cambridge jsem šel jen já.

Odtamtud jsem s parťákem dojel do Dánské Copenhagen.

A zpět do Nemenčiné ve východní Litvě jsem došel sám.

ŽEBŘÍK-SPADLÁ ZÁVORA-LOCH-

MUSTACHE

(5)

en(V·KOPEJ)·O·en(AUTO·MINA)

(6)

(7)
“The simplicity itself”
(Adventures of Sherlock Holmes)

X/7(3)/3(2)
5(4)/X/8(1)/X



(8)

(9)

12|212|1212|12|12|1212|212|121|1212|12|21|12|212|21|12|12|1212|1212|12|21|212|12|1212|

GFXS