



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 5, série 3

2006/2007





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

## Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

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

## Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! Zakroužkujte si v kalendáři víkend od 30. března do 1. dubna! Místo konání je prozatím tajné, ale určitě stojí za to. Včas jej odtajníme. Veškerý váš komfort bude zajištěn. Prosíme potenciální zájemce, aby dali vědět e-mailem nebo písemně na adresu KSICHTu do 9. března. Pište však co nejdříve, počet míst je omezen! Jakékoli zvědavé dotazy týkající se výletu pište Michalovi na mrezanka@seznam.cz. Aktuální informace se budou objevovat na webových stránkách<sup>1</sup>. A nezapomeňte, že poznávací znamení je hrst rozeinek!

## Jak KSICHT probíhá?

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

## Jak se můžete stát řešiteli KSICHTu?

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

<sup>1</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

<sup>2</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

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

## Jak vypracovávat řešení?

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

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

## Jak vypracovávat e-mailová řešení?

Po hodinách tisknutí vašich řešení, stovkách vytisknutých stránek a spotřebování jednoho toneru jsme se rozhodli vám to vrátit a napsat tyto pokyny k psaní/poslání řešení v elektronické formě. Tyto pokyny budou napříště důrazně vyžadovány a jejich nedodržování povede ke snížení počtu bodů, nebo ve velmi závažných případech k neakceptování řešení. Pokud s počítačem neumíte, nebo se na něm již nechcete učit více, nikdo vás do práce s ním nenutí. Jsme si jisti, že 15 Kč za poštovné, 1 Kč za obálku a další korunu až dvě za papír někde doma v prasátku určitě najdete. A nyní již k samotným pokynům.

Do řešení nevkládejte tabulky, obrázky nebo vzorce s popisky nesouvisejícími s úlohou. Rovněž do řešení nevkládejte zbytečně dlouhé texty, které stáhnete z Internetu. Cizojazyčné popisky přeložte do češtiny. Nevkládejte (nevytvářejte) do řešení rovněž obrázky, vzorce či tabulky s tmavým (šedým, barevným...) pozadím nebo šedým textem. Obrázky nevkládejte v nízkém rozlišení, vázla totiž kvalita obrázků. Pak se nám stává, že lezou z tiskárny ošklivě kostičkované. Radši je překreslete. Metodou „Copy and Paste“ se nic nenaučíte.

Nedávejte text ani obrázky mimo tisknutelnou oblast, okraje stránky zachovávejte nebo je měňte s rozvahou. Zachovávejte stejnou velikost chemických vzorců v celém textu (stejná šířka a délka vazeb, velikost písma...), nedělejte chemické vzorce neúměrně velké vzhledem k velikosti textu. Přiznáme se, že nás nenadchlo rozvláčné řešení úloh na mnoha a mnoha stranách. Zvažte, zda nejsou některá vaše slova nadbytečná.

Řešení všech úloh pište do jednoho souboru, v němž bude každá stránka označena vaším jménem, číslem úlohy a pokud bude úloha na více stran, rovněž

uvádějte, kolikátá strana z kolika to je (například 1/2, 3/5 apod.). Nenechávejte v řešení celé prázdné stránky a každou úlohu začínejte na nové stránce (Br, o milión souborů nestojíme! Jeden stačí!). Dbejte na celkovou úpravu textu.

Nepošílejte nám naskenovaná řešení! Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači. Pokud celé řešení píšete v ruce, raději ho pošlete poštou. Znova ovšem připomínáme, že všichni klademe důraz na čitelnost řešení.

Chemické vzorce kreslete v programech k tomu určených. Pokud si před odesláním řešení vytisknete, případné prohřešky na vytištěném řešení určitě snadno odhalíte. Řešení pošlete v jednom souboru (doc, odt, pdf a nebo txt). Jedním souborem není myšleno, že pošlete několik souborů zkomprimovaných do jednoho archivu. Soubor pojmenujte Serie\_Prijmeni\_Jmeno.

## KSICHT na Internetu

Na nových webových stránkách KSICHTu<sup>3</sup> naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž seznam připravovaných akcí, na kterých se můžete setkat s ostatními řešiteli a organizátory.

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

Na Internetu sídlí také diskusní fórum Nerozpustný křeček<sup>4</sup>. Tématem hovoru nebývá vždy jen chemie. Proto neváhejte a připojte se do diskuse.

## Errata

V minulé sérii řádl troll. Abychom napravili jeho zlomyslné činy, musíme přidat do výsledkové listiny Tomáše Kotalu a změnit hodnocení u *Lapis Philosophorum*. V úloze Ozonolýza v otázce 2 (b) je potřeba nahradit „lakton“ za „cyklický anhydrid“. V úloze Objev struktury DNA v otázkách 7 (b) a (c) má být namísto difrakčního úhlu úhel Braggův – hodnoty difrakčních úhlů by byly dvojnásobné.

Opravené podoby brožurek naleznete vždy na webu KSICHTu jako PDF.

## Termín odeslání 3. série

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

---

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

<sup>4</sup><http://www.hofyland.cz>

## Úvodníček

Milé řešitelky a milí řešitelé!

Jako vždy, tak i tentokrát jsem byl pověřen sepsáním úvodníku. Nezapírám, že nyní si budu muset dát poněkud více záležet s jeho sestavováním. Nejen proto, že se vás bude mnohem víc zdržovat jeho čtením, ale hlavně bude velice obtížné vymyslet vhodný slovosled umožňující uschovat kousky periodické tabulky do těchto vět. Bude to těžký úkol, ale pokusím se o to. Jak jste si zajisté všimli, tato série je poněkud neošosená.

První, co vás nejspíše upoutalo, byl sáček s bílým práškem přiložený k tomuto sešitu. Musím vás uklidnit (některé možná zklamat) nejedná se o zkušební vzorek heroinu, dokonce ani o lín v prášku. (Nic naplat i na tento objev stále marně čekáme, proto prosím neředit vodou a nechlastat!) Je to v mezích normy neškodný bílý prášek, sloužící jako součást úlohy vtipně nazvané Patero bílých prášků. Jejich analýza bude vaše domácí laboratorní praxe, no nebo něco na ten způsob. . . Kromě ní jsme také zařadili úlohu mající za úkol vás velmi důkladně seznámit s úvodními informacemi, neboť se k nám donesla zvěst, že je vůbec nečtete. I vy burani! No a nebyl bych to správný autor, kdybych si nevydupal, že se prvky budou schovávat i do úvodníčku. Ostatní úlohy jsou ale také velmi zajímavé. Koho by například nezajímalo ako vyrobíť kontaktnu šošovku nebo jak funguje Kopírovův přístroj. Jenom se čtyřmi úlohami bychom stejně jako za pultem v krámě d'ouru do světa neudělali, a proto jsme doplnili i úlohu pátou – neurosteroidy.

Co popřát závěrem? Snad kromě úspěchů při řešení vám přejeme, abyste s pomocí našich úloh zazářili jako Einsteini u maturit a abyste právě propukající léto (se sněhem už letos nepočítáme) strávili někde okolo vody a s vychlazeným drinkem v ruce. Doporučujeme zvláště bary u Máchova jezera či blízko Baltského, případně Středozemního moře.

Slovo díky patří všem, co tento úvodník dočetli ve zdraví až sem.

Honzík a budečská mafie

P.S. A nezapomeňte na to, že se na vás chystá jarní výlet s KSICHTem! Zamlouvejte si místa již nyní! A taky prosím věnujte chvilku přiloženému anketnímu lístku! Touto chvilkou není myšleno jeho dopravení do koše!

## Zadání úloh 3. série 5. ročníku KSICHTu

### Úloha č. 1: Skrývačka

6 bodů

Autoři: Karel Berka, Sabína Čujová, Jan Havlík, Hana Medová, Jana Spáčilová a Pavla Spáčilová

*Máte někdy pocit, že nemáte dost času užít si naši brožurku? Tentokrát vám můžeme zaručit, že ji z ruky jen tak nepustíte. Můžeme vám zaručit, že za chvíli budete postiženi paranoiou a budete vidět chemii všude. A hlavně chemické prvky. Vyzbrojte se periodickou tabulkou a můžete se do toho hned pustit!*



Do úvodníčku a úvodních informací jsme schovali spoustu českých názvů prvků. Jsou ve slovech, mezi slovy, mezi větami, mezi souvětími, mezi odstavci... Hledejte substantiva v nominativu singuláru!

1. Vypište všechny vámi nalezené prvky podle abecedy.
2. Ke každému prvku připojte jeho latinský a anglický název.
3. Dále ke každému prvku připište jednou větou (nikoli souvětím) jeho popis za standardních podmínek.
4. U každého prvku jednou větou (nikoli souvětím) uveďte jeho nejčastější praktické využití.

Kdo nalezne všechny ukryté prvky, získá drobný bodový bonus!

## Úloha č. 2: Patero bílých prášků

**6 bodů**

Autor: Helena Handrková



Vaším úkolem bude identifikovat patero bílých prášků s použitím pouze těch „chemikálií“ a pomůcek, které máte k dispozici doma, případně seženete za drobný peníz v místním koloniálu. Samotné analyty také naleznete v domácnosti.

Nejprve požádejte někoho z rodiny nebo kamaráda o přípravu vzorků. Do pěti malých skleniček (např. od dětské výživy) popsaných číslicemi umístí pět následujících látek: škrob, jedlá soda, sanitr, citronová kyselina, sádra. Vaším úkolem je identifikovat vzorky na základě chemických a fyzikálních vlastností.

Poznámka: Je třeba, aby všechny látky byly v podobě jemného prášku, v případě potřeby je lze předem rozdrtit v hmoždíři. Není jistě třeba říkat, že právě a pouze ten, kdo vzorky připravoval, zná jejich rozmístění.

1. Napište chemické vzorce látek vašich pěti analytů. Pokud se jedná o směs, vypište vzorce všech jejích složek.
2. Každou látku rozpoznajte na základě jejích typických vlastností. Prováděné chemické pokusy, které vám pomohly látku identifikovat, doložte vyčíslenou rovnicí. Fyzikální děje popište slovně.

Není dovoleno používat jiné přístroje a chemikálie než ty, které se považují za běžně dostupné v domácnosti. Naopak můžete používat jako činidla i samotné vzorky nebo potraviny. Látka určená *vylučovací* metodou bude hodnocena jako *nerozpoznaná*.

3. Jeden vzorek vám již připravili autoři (správně tušíte, že je to onen bílý prášek v přiloženém sáčku). Opět se jedná o jednu z výše uvedených pěti sloučenin. Abych nenapovídala jeho identitu tím, že bych vám prozradila RS věty<sup>5</sup>, nabádám vás k tomu, abyste s látkou zacházeli jako s *neznámou chemikálií*.

---

<sup>5</sup>*Risk and Safety sheets* – věty informující o rizicích a bezpečné manipulaci s danou chemikálií



**Úloha č. 3: Užitečný vynález****11 bodů**

Autor: Václav Kubát

*Nevím jak vy, ale já si nedovedu představit, že bych musel ručně přepisovat každý kus papíru, jehož kopii potřebuji. Dnes je to jednoduché, stačí zmáčknout pár tlačítek na kopírce a kopie je na světě během pár vteřin. Ale není to zase tak dávno, kdy člověk neměl jinou možnost než vzít papír a pero a doufat, že se nikde o rádek nepřehlédne nebo neupíše. Tento způsob rozmnožování dokumentů byl totiž vynalezen „až“ na přelomu 30. a 40. let minulého století Američanem Chestrem Carlsonem a do širší praxe se dostal „až“ v letech šedesátých. Pojďme se tedy podívat na tento užitečný vynález a také na jeden prvek, bez kterého by kopírky byly jen nepotřebné hromady plastu.*



Nejprve k onomu tajemnému prvku. Byl objeven roku 1817 Švédem J. J. Berzeliem jako předposlední ze své skupiny. Má několik alotropů, např. červený tvořený cyklickými molekulami  $X_8$ . Mezi jeho běžnější minerály patří třeba clausthalit (v některé literatuře uváděný s „k“ na začátku) nebo berzelianit.

1. Identifikujte tento prvek.
2. Zmíněné minerály jako takové nejsou pro chemiky ani z průmyslového hlediska příliš důležité. Proč tomu tak je?
3. Jaké jsou fyziologické vlastnosti našeho prvku a jeho sloučenin, jak působí na člověka?
4. Má náš prvek nějaké další použití kromě výše (i níže) zmíněného využití v kopírkách? Pokud ano, tak jaké?
5. Pokud byste potřebovali v laboratoři připravit hydrid našeho prvku, jak byste postupovali? Pokuste se i nakreslit příslušnou aparaturu, popsat probíhající děj či děje chemickou rovnicí a napsat princip probíhající reakce.
6. Po jaké sloučenině našeho prvku bychom sáhli, pokud bychom potřebovali:
  - (a) mírné oxidační činidlo (třeba pro nějakou organickou syntézu);
  - (b) velmi silné oxidační činidlo (schopné rozpustit zlato nebo zoxidovat  $Cl^-$  na elementární chlór).

Nyní už k samotné kopírce. Centrem tohoto přístroje, tedy místem, kde fyzicky vzniká kopie jako taková, je tzv. optický válec. To je skutečně váleček, nejčastěji z hliníku, pokrytý tenkou (asi  $50 \mu m$ ) vrstvičkou našeho prvku.

7. Tato vrstvička ovšem nemůže být jen tak ledajaká. V jaké formě (modifikaci) musí být náš prvek?
8. Pořízení kopie na této vrstvě umožňuje fotovodivost příslušné modifikace našeho prvku. Vysvětlete, co to znamená, když o nějakém materiálu řekneme, že je fotovodivý.
9. Stručně popište, jak probíhá takové pořízení kopie nějakého textu, tedy co se odehrává na optickém válci (případně dále, je-li to významné), když nahore na kopírce zmáčkne tlačítko start. (Nezabíhejte příliš do detailů, stačí popsat, o co vlastně jde.)

Pro úplnost: Na stejném principu fungují i laserové tiskárny (nikoliv inkoustové).

**Úloha č. 4: Kontaktné šošovky****11 bodů**

Autor: Viliam Kolivoška

*Rozličné formy ľahšej či ľažšej slepoty sú v dnešnej dobe plnej štúdia veľmi rozšírené. Refrakčné vady oka má už takmer polovica mladej populácie a situácia sa údajne neustále zhoršuje. Popri klasických možnostiach ich korekcie sú dnes veľmi obľúbené aj kontaktné šošovky (KŠ). V minulosti si, podobne ako iné užitočné vynálezy, prešli dlhým vývojom a v súčasnosti si bez nich nevie predstaviť život už mnoho ľudí. A je až neveriteľné, koľko fyzikálnej chémie je možné objaviť pri štúdiu ich vlastností, používaní a čistení...*



1. (a) Zlé videnie trápilo ľudí už veľmi dávno. Po mnohé storočia sa snažili korigovať svoj zrak pomocou rozličných drahokamov, sklíčok a privesvitných útvarov naplnených vodou. Ktorý slávny učenec je autorom prvého nápadu korekcie zraku pomocou KŠ?
- (b) Trvalo však dlho, kým sa tieto nápady aj v praxi zrealizovali. Prvé použiteľné KŠ uzreli svetlo sveta až na konci 19. storočia. Z akého materiálu boli vyrobené?
- (c) KŠ používané dnes sú však vyrábané z rôznych druhov plastov a možno ich rozdeliť na tzv. tvrdé (hydrofóbne) a mäkké (hydrofilné). Ktorému českému chemikovi sa pripisuje prvenstvo vo výrobe mäkkých KŠ?
- (d) Ako sa po česky povie slovo „šošovka“?

Základnou úlohou KŠ je zmena optickej mohutnosti oka bez výrazného narušenia stálosti jeho vnútorného prostredia. Dva základné orgány zúčastňujúce sa na lome svetla prichádzajúceho z okolia do oka sú rohovka a šošovka. Musia byť priehľadné a preto vo svojich tkanivách nemajú cievy. Ich výživa je tak závislá na difúzii živín a kyslíka z iných orgánov oka. Pre vonkajšiu vrstvu rohovky je však mimoriadne dôležitá hlavne difúzia kyslíka zo vzduchu. Tento dej je ale po aplikácii KŠ do oka viac alebo menej obmedzený. Úlohou materiálu používaného na výrobu KŠ samozrejme je, aby bola difúzia  $O_2$  zo vzduchu do rohovky obmedzená čo možno najmenej.

Pre vyjadrenie rýchlosti difúzie je účelné zadefinovať si difúzny látkový tok

$$J = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt}, \quad (1)$$

kde  $dn$  je látkové množstvo molekúl, ktoré difúziou prešli plochou obsahu  $S$  za čas  $dt$ .

Za predpokladu stacionárneho toku látky sa rovnica (1) redukuje na tvar

$$J = \frac{1}{S} \frac{n}{t}. \quad (2)$$

Difúzny tok látky medzi dvoma miestami v sústave je podľa I. Fickovho zákona priamoúmerný koncentračnému gradientu  $dc/dx$  medzi týmito miestami

$$J = -D \frac{dc}{dx} \approx -D \frac{c_{\text{in}} - c_{\text{out}}}{L}. \quad (3)$$

Znamienko „-“ rešpektuje skutočnosť, že látka difunduje z oblasti s vyššou koncentráciou do oblasti s nižšou koncentráciou. Aproximáciu gradientu v rovnici (3) si môžeme dovoliť za predpokladu stacionárneho difúzneho toku, čo je v oftalmologickej praxi dosť dobre splnené. Predpokladáme, že KŠ je vyrobená z homogénneho materiálu s približne konštantnou hrúbkou  $L$ . Veličina  $c_{\text{in}}$  predstavuje fyziologickú koncentráciu kyslíka v tkanive rohovky a je udržiavaná na približne konštantnej hodnote pomocou metabolickej spotreby kyslíka bunkami. Koncentráciu kyslíka v okolitej atmosfére  $c_{\text{out}}$  možno tiež považovať za konštantnú. Konštanta úmernosti  $D$  v rovnici (3) sa nazýva difúzny koeficient a predstavuje dôležitý parameter charakterizujúci priestupnosť  $\text{O}_2$  v materiáli KŠ. Pomocou neho možno nielen počítať efektívnosť difúzie, ale aj porovnávať vhodnosť jednotlivých druhov materiálov, z ktorých sa KŠ vyrábajú.

2. (a) Vypočítajte počet molekúl kyslíka, ktoré sa za 16 hodín (bežná doba nosenia počas dňa) dostanú do oka cez KŠ hrúbky 0,5 mm a povrchu s obsahom 1,33 cm<sup>2</sup>. Koncentráciu  $\text{O}_2$  v tkanive rohovky možno šetrne zistiť pomocou merania fosforescencie látok citlivých na prítomnosť  $\text{O}_2$  a predpokladajme, že je 7,5 mmol dm<sup>-3</sup>. Vonkajší povrch KŠ je v styku so vzduchom pri atmosférickom tlaku obsahujúcim 21 mol. %  $\text{O}_2$ . V oftalmologickej literatúre by ste sa dočítali, že teplota rohovky je asi 35 °C a difúzny koeficient  $\text{O}_2$  v materiáli danej KŠ pri 35 °C je  $1,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .
- (b) Porovnajte výsledok predchádzajúceho výpočtu s prípadom, keď KŠ na oku nie je. Oko je vtedy pokryté slzným filmom hrúbky 0,2 mm a s difúznym koeficientom kyslíka v slzách  $2,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .
- (c) Aj keď sme v (a) predpokladali konštantnú hrúbku KŠ, v oftalmologickej praxi to tak kvôli dosiahnutiu lomivých účinkov nikdy nie je. Pokúste sa zamyslieť nad tým, či je z hľadiska výživy oka výhodnejšie nosiť KŠ so spojkami alebo rozptylkami.
- (d) Vysvetlite, prečo pri nosení KŠ s nízkou priepustnosťou pre  $\text{O}_2$  po čase dôjde k sčervenaníu očného bielka okolo rohovky.

V praxi sú však okrem priepustnosti pre kyslík dôležité aj iné vlastnosti materiálov používaných na výrobu KŠ.

3. (a) Medzi najdôležitejšie vlastnosti patrí nepochybne index lomu. Pri väčšine korekcií sa dnes už používajú mäkké KŠ, tzn. také, ktoré obsahujú značné množstvo vody. Porozmýšľajte, ako sa bude meniť index lomu mäkkej KŠ s obsahom vody v nej.
- (b) Aké iné fyzikálne či chemické vlastnosti materiálu sú ešte podľa vás pri výrobe KŠ dôležité?

S nosením KŠ je samozrejme spojená aj starostlivosť o ne. Pre uchovávanie cez noc boli vyvinuté špeciálne roztoky, ktoré zabezpečujú optimálne prostredie najmä pre hydratáciu a dezinfekciu KŠ.

4. (a) Jednou z najdôležitejších vlastností roztoku pre uchovávanie KŠ je jeho pH stabilita. pH roztoku musí byť rovnaké ako pH slz (7,5). K tomuto účelu sa väčšinou používa tzv. TRIS-HCl tlmivý roztok (so stopou acidobázicky indiferentnej baktericídnej látky). TRIS má presný chemický názov tris(hydroxymethyl)aminomethan a vykazuje vlastnosti slabej zásady. Vypočítajte, koľko percent TRIS je v takomto uchovávacom roztoku protonizovaných. (Konštanta zásaditosti  $K_B$  TRIS má hodnotu  $2,0 \cdot 10^{-6}$ .)
- (b) Stručne popíšte, ako by ste v praxi takýto tlmivý roztok pripravili. (Postup sa môže hodiť pri príprave vlastného roztoku, aj keď ja som to ešte neskúšal.)
- (c) Niektorí veľmi starostliví užívatelia si svoje KŠ čistia nielen pomocou čistiacieho roztoku, ale aj v ultrazvukovom kúpeľi. Pokúste sa vysvetliť prečo.

Z slovensko-českého slovníka: storočie = století, kúpeľ = lázeň, tlmivý roztok = pufr, rovnaký = stejný.

## Úloha č. 5: Neurosteroidy

14 bodů

Autor: Michal Řezanka



*Neurosteroidy jsou látky, které vznikají v nervové tkáni a působí na membránových receptorech pro neuropřenašeče. Výsledky pokusů na zvířatech i preklinických testů naznačují, že neurosteroidy by mohly být účinnou alternativou současných anxiolytik (léků proti úzkosti). Úzkost snižují nejen některé přirozeně se vyskytující metabolity progesteronu, jako jsou pregnanolon a allopregnanolon, ale i syntetické analogy jako je např. ganaxolon, který je účinnější než diazepam.*

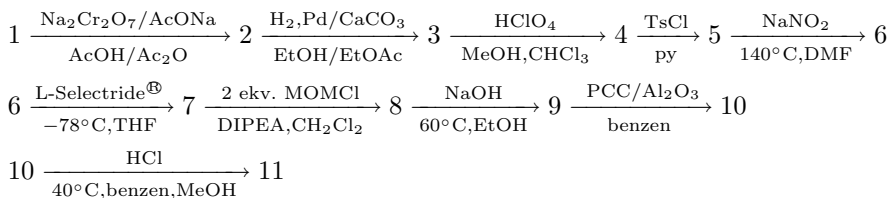
Pojďme se proto podívat na část přípravy nového derivátu pregnanolonu (**11**), který je ukázkou použití chránicích skupin a stereoselektivní syntézy.

Pokud chceme, aby některá funkční skupina reagovala a jiná ne, použijeme chránicí skupinu, tj. provedeme reakci, při které zreaguje daná funkční skupina s chránicím činidlem. Alkohol můžeme například převést na ether nebo ester. Potom provedeme reakci, při které zreaguje jiná funkční skupina, a nakonec odstraníme chránicí skupinu. Pokud jsou stejné funkční skupiny ochráněny jinak, můžeme selektivně ochránit pouze jednu funkční skupinu, zatímco druhá zůstane stále chráněná.

Při stereoselektivní syntéze je potřeba buď vytvořit nové stereogenní centrum, nebo „obrátit“ konfiguraci na již existujícím stereogenním centru.

Při sledování průběhů reakcí se používají moderní techniky, jakými jsou například NMR (nukleární magnetická rezonance) a IR (infračervená spektroskopie). Tyto metody byly probírány v seriálu v prvním ročníku KSICHTu<sup>6</sup>.

Ale nyní již k samotné syntéze:

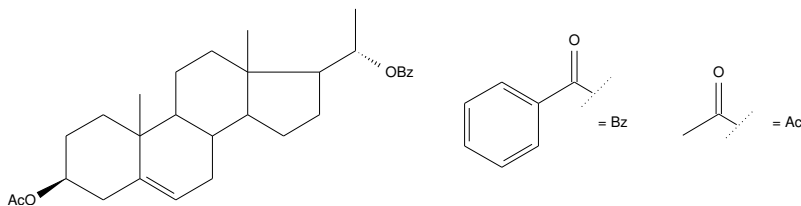


Seznam zkratk: Ac – acetyl, Bz – benzoyl, Et – ethyl, DIPEA – *N,N*-diisopropylethylamin, DMF – *N,N*-dimethylamid mravenčí kyseliny (dimethylformamid), L-Selectride<sup>®</sup> – tri-*sec*-butylborohydrid lithný (Li[CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>BH), Me – methyl, MOMCl – methoxymethyl chlorid, PCC – pyridinium chlorochromát, py – pyridin, THF – tetrahydrofuran, Ts – tosyl (*p*-toluensulfonyl)

<sup>6</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/ulohy/neurosteroidy/serial.pdf>

Nápověda: Nejdříve si pozorně přečtěte celé zadání, nápovědy k některým reakčním stupňům se objevují i o několik kroků dále.

Sloučeninou **1** je derivát pregnenolonu  $C_{30}H_{40}O_4$  (77,55 % C; 8,68 % H; 13,77 % O), který má následující strukturní vzorec:



První reakcí je allylová oxidace. V infračerveném spektru látky **2** je na rozdíl od **1** silný absorpční pás u  $1709\text{ cm}^{-1}$ .

Reakce, při které vzniká sloučenina **3**, je stereospecifická a vzniká při ní  $5\alpha$ -derivát.

Meziproduct **4** nemá v  $^1\text{H NMR}$  spektru singlet u 2,02 ppm.

V  $^1\text{H NMR}$  spektru sloučeniny **5** nalezneme navíc od předchozího singlet u 2,45 ppm a další signály mezi 7 a 8 ppm.

Látka **6** má stejné elementární složení jako látka **4** (76,68 % C; 8,73 % H; 14,59 % O). Jedná se totiž o stereoisomer (diastereomer), lišící se od **4** v konfiguraci na jednom stereogenním centru.

Reakce s L-Selectridem<sup>®</sup> je opět stereospecifická, vzniká při ní  $7\alpha$ -derivát a v  $^1\text{H NMR}$  spektru se objeví signál u 3,83 ppm. Pokud by nám nezáleželo na stereospecifitě, použili bychom běžnější redukční činidlo, například  $\text{NaBH}_4$  (tetrahydridoboritan sodný).

Sloučenina **8** obsahuje o polovinu atomů kyslíku více než **7**.

Meziproduct **9** neobsahuje v  $^1\text{H NMR}$  spektru signály s  $\delta$  vyšší než 5 ppm a neabsorbuje na rozdíl od předchozích sloučenin UV záření.

V infračerveném spektru má látka **10** na rozdíl od **9** silný absorpční pás u  $1699\text{ cm}^{-1}$ .

Výsledný produkt **11** je prostý všech chránicích skupin.

- Očísľujte sloučeninu **1** a nakreslete ji s konfigurací na všech stereogenních centrech (asymetrických uhlících).
- Co znamenají písmena  $\alpha$  a  $\beta$  v názvosloví steroidů? Jak se pozná, zda-li je daný substituent  $\alpha$  nebo  $\beta$ , a má toto označení nějaký vztah k absolutní (*R/S*) konfiguraci?
- Nakreslete sloučeniny **2–11** (stereochemii stačí vyznačovat jen tam, kde se mění nebo kde vzniká stereogenní centrum).

4. (a) Přiřaďte všechny  $^1\text{H}$  NMR signály, o kterých se mluví v předcházejícím textu, vodíkům v jednotlivých sloučeninách.
- (b) Přiřaďte všechny absorpční pásy v infračervených spektrech, o kterých se mluví v předcházejícím textu, vibračním vazeb v jednotlivých sloučeninách.



## Řešení úloh 2. série 5. ročníku KSICHTu

## Úloha č. 1: Sudoku

7 bodů

Autoři: Michal Řezanka a Markéta Zajícová

1.

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

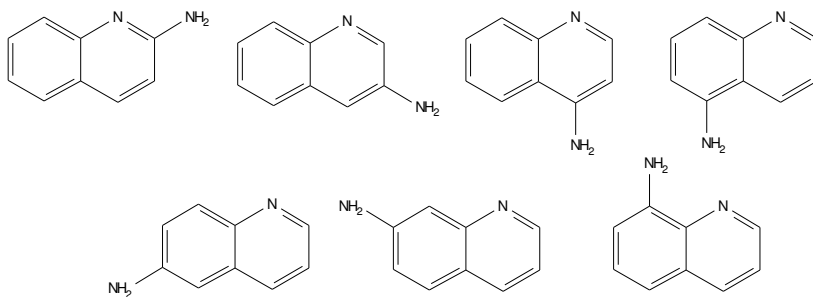
N	C	Am	H	Li	O	In	No	I
Li	H	No	I	In	C	N	Am	O
In	O	I	N	No	Am	Li	H	C
Am	In	O	C	H	I	No	Li	N
No	N	H	O	Am	Li	I	C	In
C	I	Li	In	N	No	Am	O	H
O	No	C	Li	I	In	H	N	Am
I	Li	N	Am	C	H	O	In	No
H	Am	In	No	O	N	C	I	Li

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

2. AmINOKYSeLiNa.

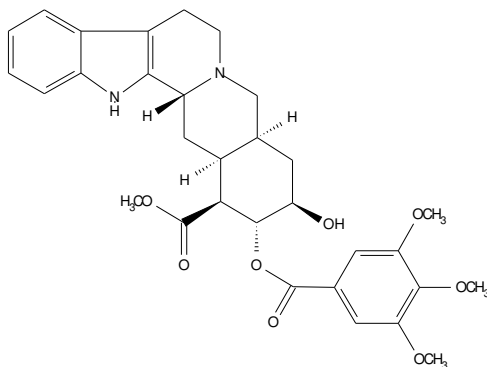
Za tajenku 0,25 bodu.

3. AmInOCHINoLiN. Izomerů je sedm:



Za tajenku 0,25 bodu, za každý izomer 0,1 bodu.

4. ISORaUNEsCIn



Za tajenku 0,3 bodu, za správný strukturní vzorec (včetně prostorové konfigurace) 1 bod.

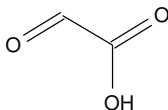
Otázka 1 – 4,5 bodu, otázka 2 – 0,25 bodu, otázka 3 – 0,95 bodu a otázka 4 – 1,3 bodu. Celkem 7 bodů.

## Úloha č. 2: Ozonolýza

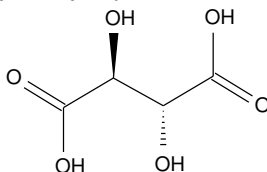
6 bodů

Autor: Pavel Řezanka

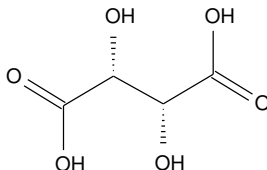
1. (a) *cis*-hex-3-en
- (b) propanal
2. (a) 2-oxoethanová kyselina



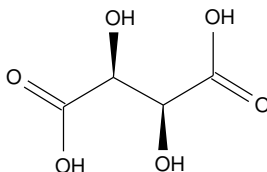
- (b) fumarová kyselina
- (c) maleinová kyselina
- (d) fumarová kyselina = *E*-but-2-endiová kyselina  
maleinová kyselina = *Z*-but-2-endiová kyselina
- (e) *Z* maleinové kyseliny vzniká (*2R,3S*)-2,3-dihydroxybutandiová kyselina, která se triviálně jmenuje kyselina *meso*-vinná.



*Z* fumarové kyseliny vzniká (*2R,3R*)-2,3-dihydroxybutandiová kyselina, kyselina (+)-vinná

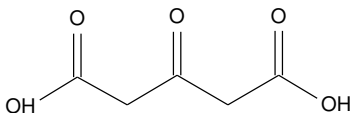


a (*2S,3S*)-2,3-dihydroxybutandiová kyselina, kyselina (–)-vinná.

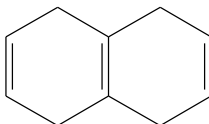


3. (a) propanon (aceton), ethanal (acetaldehyd)  
(b) 2-methylbut-2-en  
(c)  $\beta$ -isoamylene. Tento strukturní motiv se vyskytuje v terpenech.

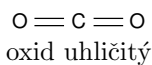
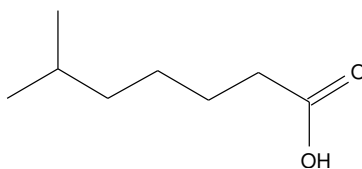
4. (a)



(b)



5. (a)



6-methylheptanová kyselina

(b) 7-methylokt-1-en

6. PF 7

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

**Úloha č. 3: Cykly****11 bodů**

Autor: Petra Ménová

- Vazebné úhly mezi uhlíky v cykloalkanech jsou uvedeny v tabulce 1. Nejstabilnější by měl být cyklopentan, protože jeho vazebný úhel se nejvíce blíží  $109^\circ 28'$ .
- Spalná tepla na jednu  $\text{CH}_2$  skupinu jsou uvedeny v tabulce 1.

cykloalkan	úhel	spalné teplo na $\text{CH}_2$ skupinu (kJ/mol, při 298 K)
cyklopropan	$60^\circ$	697
cyklobutan	$90^\circ$	681
cyklopentan	$108^\circ$	658
cyklohexan	$120^\circ$	653
cykloheptan	$129^\circ$	657
cyklooktan	$135^\circ$	658

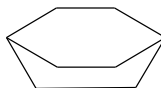
Tabulka 1: Vazebné úhly mezi uhlíky a spalná tepla na  $\text{CH}_2$  skupinu v jednotlivých cykloalkanech

- Odpověď na otázku 1 pro cyklopropan a cyklobutan je skutečně v souladu s odpovědí na otázku 2. V obou molekulách dochází k výraznému pnutí způsobenému tím, že se atomy uhlíku snaží dosáhnout tetraedrického uspořádání svého okolí (velikost úhlu  $109^\circ 28'$ ). To se projevuje zvýšením potenciální energie systému a tím i vyšším spalným teplem.

Pnutí v těchto cyklech nazýváme Bayerovo pnutí.

- U cyklohexanu je spalné teplo nejnižší, struktura je tudíž nejstabilnější. Je to proto, že se nejedná o planární molekulu, nýbrž o molekulu prostorovou s vazebnými úhly  $109^\circ 28'$ .

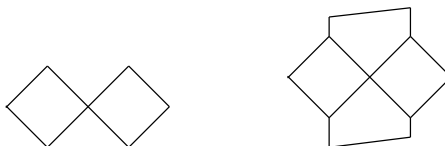
- vanička



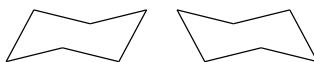
- židlička



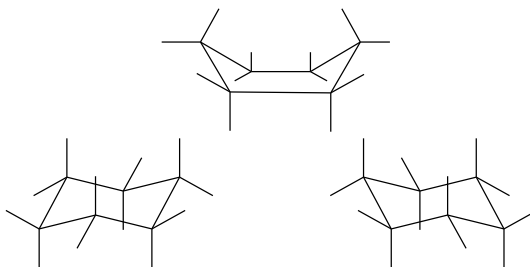
- zkrřížená židlička



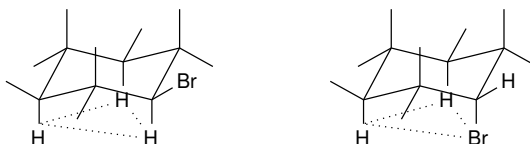
6.



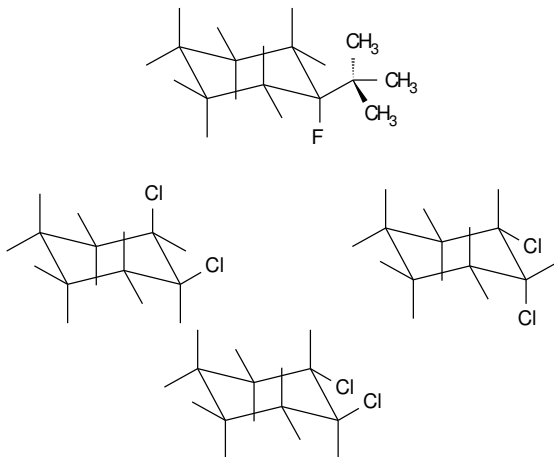
7. Vaničková konformace cyklohexanu je méně stálá, její energie je zvýšena o torzní pnutí v důsledku zákrytové konformace vazeb vycházejících z atomů uhlíku.



8. Stabilnější je vždy ta struktura, která má objemnější substituent v ekvatoriální poloze. Substituent v axiální poloze se totiž účastní tzv. 1,3-syn-axiální interakce, kdy se ovlivňuje se substituenty v poloze 3 vůči sobě samému (v našem případě atomu bromu vadí vodíky).

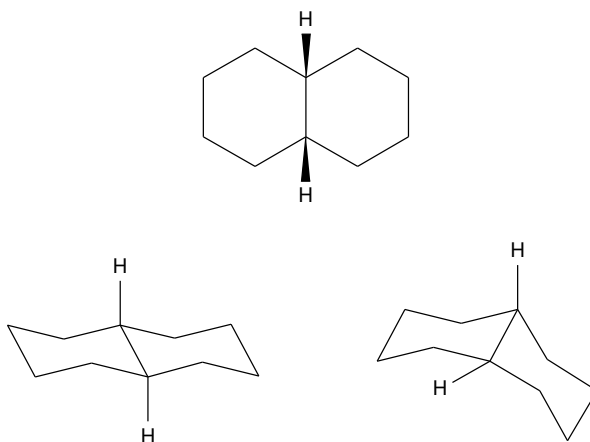


9.

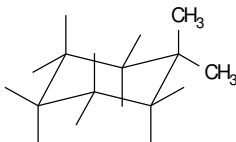
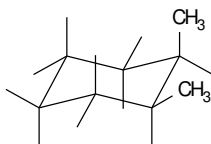
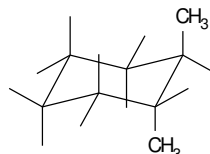
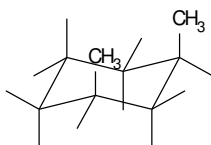
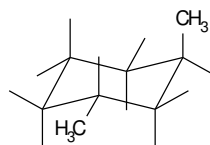
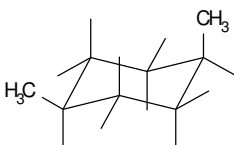
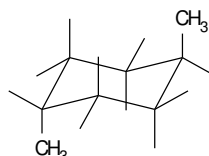


První dvě konformace 1,2-dichlorcyklohexanu jsou energeticky ekvivalentní.

10. dekalín = bicyklo[4.4.0]dekan



11.

1,1-dimethylcyklohexan  
achirální*cis*-1,2-dimethylcyklohexan  
chirální*trans*-1,2-dimethylcyklohexan  
chirální*cis*-1,3-dimethylcyklohexan  
achirální*trans*-1,3-dimethylcyklohexan  
chirální*cis*-1,4-dimethylcyklohexan  
achirální*trans*-1,4-dimethylcyklohexan  
achirální

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



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

Autor: Zbyněk Rohlík

1. CuO. Rozkladem persíranu vzniká kyslík, který povrch mědi napadá. V lázni se to projevuje vývinem bublinek na stěnách a barvením předmětu; dá se tak i poznat, zda je nutné přidat další persíran.
2. KClO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> – obecně oxidační činidla. Tato dvě se také používají, např. chlorečnanové barvení v lázni připravené rozpuštěním 100 g NaClO<sub>3</sub>, 100 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a 10 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v 1 l vody při 100 °C poskytuje během 5–10 minut žlutohnědé až hnědočerné zbarvení (mechanismus složitý, k oxidaci dochází kyslíkem z rozkladu přechodně vznikajícího chlorečnanu amonného); manganistanové barvení v alkalickém roztoku poskytuje hnědé až černohnědé zbarvení.

Zájemcům doporučuji přímo knihu: *Roneš J., Jaroš M.; Chemická úprava povrchu neželezných kovů, SNTL Praha 1958.*

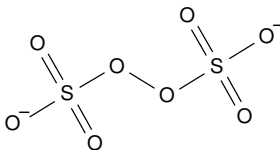
3. Správná úvaha: Je třeba od sebe odečíst a) tloušťku vrstvy mědi, která „zmizela“ z plechu – tedy buď bez užitku přešla do roztoku, nebo se přeměnila na CuO (množství mědi v roztoku je zadáno, množství přeměněné na CuO lze spočítat z volumetrických dat) – a b) tloušťku vrstvy vznikého CuO (z titrace); zbytek je triviální matematika.

Při výpočtu je možno zanedbat třetí rozměr plechu. Je nevhodné jakkoli do výpočtu zatahovat např. objem plechu nebo i jeho vlastní celkovou tloušťku – zanáší to nepřesnosti a není to nutné (sledujeme jev z makroskopického hlediska zanedbatelný).

Tloušťka vrstvy CuO je 1,64 μm; tloušťka vrstvy mědi, která ubyla (přešla do roztoku a nebo se přeměnila na CuO), je 1,48 μm; tloušťka destičky se tedy počerněním zvětšila o 0,16 μm.

4. 1,067 mg/cm<sup>2</sup>; 0,035 oz/sq ft.  
( $\rho_S[\text{oz/sq ft}] = \rho_S[\text{mg/cm}^2]/30,5 = \rho_S[\text{mg/cm}^2] \cdot 0,0328$ )
5. Záleží na tloušťce galvanicky vyloučené vrstvy; v obvyklých případech ano.
6. Vzrostla by, neboť i při zachování makroskopické tloušťky plechu se výrazně zvětší celkový povrch Cu.
7. Vhodná je H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, použitelná i HCl (rozpuštějí CuO, ale ne samotnou měď). Povlak není příliš chemicky stálý, napadají jej i louhy a amoniak.
8. Autor děkuje za zaslání vašich výtvorů.

9. „persíran“ = peroxidisíran  $(S_2O_8)^{2-}$



Neplést s peroxosíranem draselným  $KHSO_5$ , což je sůl *jednosytné* kyseliny peroxosírové  $H_2SO_5$ !

*Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 1 bod, otázka 3 – 4 body, 4 – 1,5 bodu, 5 – 0,5 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 0,5 bodu, 8 – bonus 0,25 bodu a otázka 9 – 1 bod. Celkem 10 bodů.*

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

Autor: Richard Chudoba

1. James Watson a Francis Crick (ještě spolu s Mauricem Wilkinsem) získali Nobelovu cenu v roce 1962 v oboru lékařství právě za objev struktury DNA.

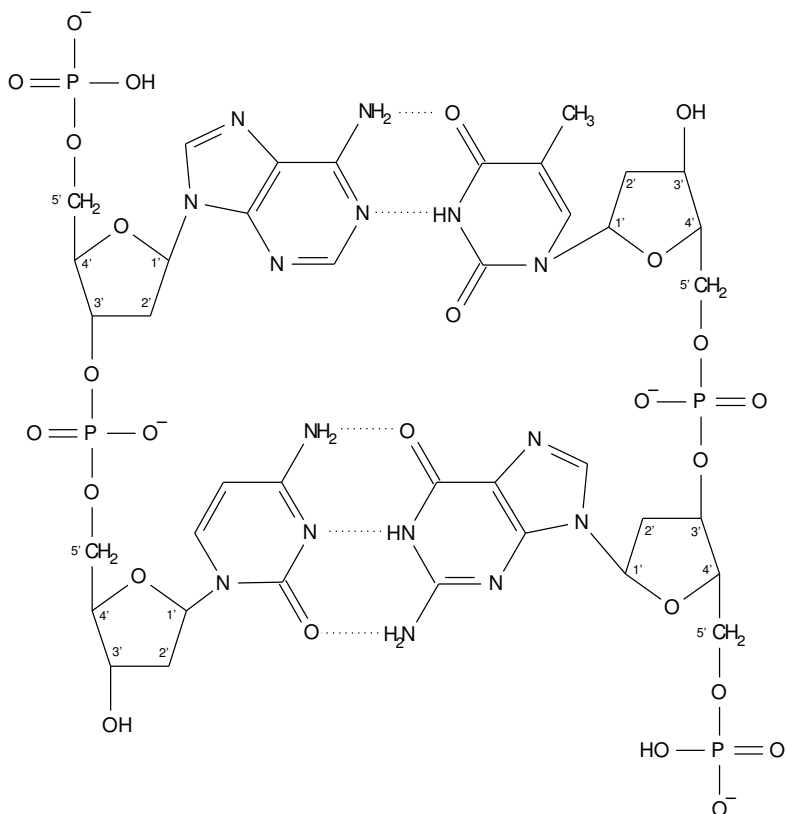
Linus Pauling získal Nobelovy ceny dokonce dvě – první roku 1954 v chemii za popis chemické vazby a druhou roku 1962 jako cenu míru za své vystupování proti atmosférickým testům jaderných zbraní.

Rosalinda Franklinová žádnou Nobelovu cenu nezískala, neboť zemřela několik let před tím, než byla cena za objev struktury DNA udělena.

2. Báze se k deoxyribose váží *N-glykosidickou vazbou* na 1' uhlík deoxyribosy. Jednotlivé deoxyribosy jsou pak pospojovány *fosfoesterovými vazbami* vždy mezi uhlíkem 3' a 5'. Bývá zvykem psát pořadí bází od 5' konce ke 3' konci, protože tak probíhá syntéza vlákna DNA *in vivo* DNA-polymérazou. Uhlík 5' je fosforylován, kdežto na 3' uhlíku je volná hydroxylová skupina.

Struktura dinukleotidu 5'-AC-3' je znázorněna na obrázku 1 – levé vlákno.

3. (a) Chargaffovo pravidlo vyjadřuje ve své době empirickou zkušenost, že v molekule DNA jsou zastoupeny adenin a thymin vždy v molárním poměru 1:1. Totéž platí pro cytosin a guanin. Výjimku z tohoto pravidla představuje jednovláknová DNA izolovaná z některých virů.
- (b) Dle Watsona a Cricka se páruje adenin s thyminem dvěma vodíkovými interakcemi a guanin s cytosinem třemi vodíkovými interakcemi. Způsob párování je patrný z obrázku 1, případně z obrázku 3.
- (c) Komplementární vlákno k dinukleotidu 5'-AC-3' je při párování dle Watsona a Cricka 3'-TG-5', či chcete-li 5'-GT-3'. Smysl komplementárního vlákna je antiparalelní (3'→5') vůči původnímu vláknu (5'→3'). Párování komplementárního vlákna je znázorněno na obrázku 1.

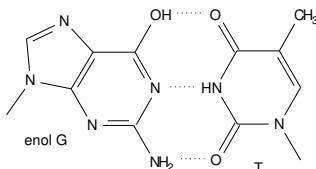


Obrázek 1: Párování dinukleotidu 5'-AC-3' (levé vlákno) s dinukleotidem 3'-TG-5' (pravé vlákno) podle Watsona a Cricka s vyznačením vodíkových interakcí (přerušovaně)

4. (a) Molekula DNA obsahuje nejen báze, ale i kyselinu fosforečnou, která spolu s deoxyribosou tvoří *vnější* kostru dvojšroubovice. Kyselina fosforečná je navázána k deoxyribosám dvěma fosfoesterovými vazbami, takže ji stále zůstává ještě jeden vodík, který je dostatečně kyselý. Při kontaktu s vodou proto DNA ochotně deprotonizuje a chová se jako kyselina.

Báze jsou „pohřbeny“ *uvnitř* dvojšroubovice a nejsou v kontaktu s rozpouštědlem, proto se na výsledném  $pK_A$  molekuly DNA nepodílejí.

- (b) Fosfáty uvnitř trojšroubovice musejí být neutrální, jinak by se struktura v důsledku odpuzivých elektrostatických interakcí rozpadla. Z důvodů uvedených v předchozí odpovědi, jen s tím rozdílem, že nyní jsou v kontaktu s vodou báze, lze očekávat zásadité  $pK_A$ .
5. (a) Dojde k přesmyku vodíku a dvojně vazby, takže ve vodíkových interakcích je nyní dusík akceptorem vodíku a kyslík jeho donorem. Enol (enamino) forma guaninu je znázorněna na obrázku 2.
- (b) Enol (enamino) forma guaninu se bude párovat s thyminem, jak je znázorněno na obrázku 2.

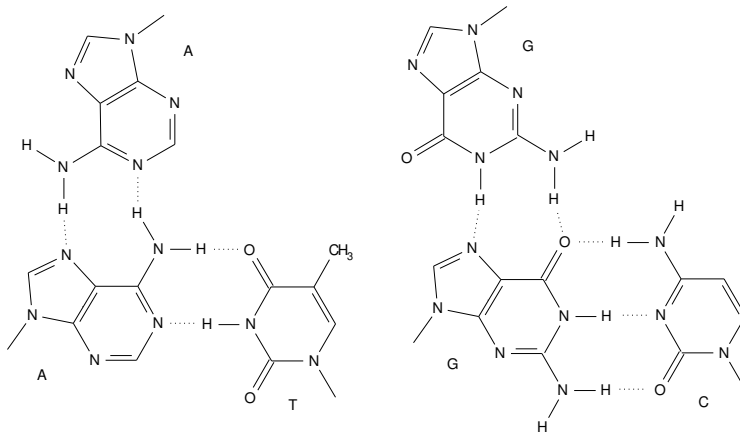


Obrázek 2: Párování enol-guaninu s keto-thyminem s vyznačením vodíkových interakcí (přerušovaně)

6. Třetí vlákno složené z purinových bazí se bude párovat s purinovým vláknem dvojšroubovice jiným způsobem než podle Watsona a Cricka (A-A, G-G), jak je znázorněno na obrázku 3. Jedná se o obrácené párování, takže smysl vlákna je antiparalelní ( $3' \rightarrow 5'$ ) vůči purinovému vláknem dvojšroubovice ( $5' \rightarrow 3'$ ).

Pokud by bylo purinové vlákno dvojšroubovice složeno pouze z adeninu, může se k němu podobným způsobem jako v předchozím případě připojit polythyminové vlákno. Smysl vlákna bude paralelní ( $5' \rightarrow 3'$ ) vůči purinovému vláknem dvojšroubovice ( $5' \rightarrow 3'$ ).

Jsou možné i jiné způsoby párování, vždy však tvořené vodíkovou interakcí.



Obrázek 3: Párování A-A-T a G-G-C v trojšroubovici s vyznačením vodíkových interakcí (přerušovaně)

7. (a) Braggův zákon zapsán rovnicí zní

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (1)$$

kde  $d$  představuje mezivířinovou vzdálenost periodicky se opakujících struktur,  $\Theta$  Braggův úhel ( $\frac{1}{2}$  difrakčního úhlu),  $n$  celočíselný řád maxima a  $\lambda$  vlnovou délku použitého rentgenového záření.

Poznámka: William Lawrence Bragg rovněž patří do klubu nositelů Nobelových cen. Získal ji roku 1915 spolu se svým otcem ve fyzice za vyvinutí rentgenostrukturální analýzy. Je vůbec nejmladším nositelem Nobelovy ceny, neboť ji získal ve věku pouhých pětadvaceti let.

- Dosažením údajů ze zadání do Braggovy rovnice (1) vypočteme výšku závitu dvojšroubovice 3,4 nm.
- Dosažením údajů ze zadání do Braggovy rovnice (1) vypočteme vzdálenosti jednotlivých maxim, která odpovídají periodicitě párů bazí – 0,34 nm, 0,68 nm a 1,03 nm. Vzdálenost sousedních párů bazí je tedy 0,34 nm.
- Z odpovědí (b) a (c) již snadno spočteme, že na závit dvojšroubovice připadá 10 párů bazí.

*Otázka 1 – 0,3 bodu, otázka 2 – 2 body, otázka 3 – 3 body, otázka 4 – 3 body, otázka 5 – 1,7 bodu, otázka 6 – 2 body, otázka 7 – 2 body. Celkem 14 bodů.*

## Seriál – Chemie v kuchyni III

Autor: Helena Handrková

*Aby byla naše exkurze výživnými složkami potravy ukončena, budu se v tomto díle věnovat lipidům a příbuzným látkám. Pro zvýšení přitažlivosti jsem se rozhodla ji trochu okořenit.*



### Lipidy

Mezi lipidy se obecně řadí sloučeniny obsahující dlouhé uhlovodíkové řetězce, které jsou nepolární a tedy nemísitelné s vodou. Patří sem především tuky, mastné kyseliny, fosfolipidy, sfingolipidy, cholesterol a další steroidní látky, žlučové kyseliny, eikosanoidy a také terpeny a ketonové látky.

### Mastné kyseliny a jejich estery s glycerolem

Mastné kyseliny jsou nepolární kyseliny s dlouhým uhlíkatým řetězcem, nejmenším zástupcem je kyselina máselná (butanová), ale nejčastěji mají mezi 15 a 30 uhlíkatými atomy. Nejvíce jsou zastoupeny kyselina olejová, linolová a palmitová, z dalších jmenujme kyselinu stearovou, arachovou, lignocerovou a myristovou.

Tuky jsou estery vyšších karboxylových kyselin a trojmocného alkoholu glycerolu. Nejčastěji se setkáváme s triacylglyceroly, které mají esterifikovány všechny tři hydroxyskupiny, přičemž jednotlivé acylové zbytky se mohou lišit. Mono- a diacylglyceroly jsou často jen produkty jejich hydrolýzy.

Nenasycené mastné kyseliny a tuky z nich složené mají obecně nižší bod tání než nasycené. Ty přírodní mají navíc téměř výhradně *cis* konfiguraci. *Trans* dvojné vazby však vznikají např. při katalytické hydrogenaci rostlinných olejů, jsou v těle metabolizovány (neukládají se) a zvyšují hladinu cholesterolu v krvi. Kyselina linolová a linolenová jsou esenciálními složkami potravy, neboť z nich vychází syntéza glycerofosfatidů a prostaglandinů.

**Rostlinné oleje** se získávají lisováním semen (slunečnice, řepka, podzemnice, mandle... ) nebo plodů (palma olejná, olivy... ). Surové tuky se získávají z rostlinných surovin lisováním za studena nebo za tepla; tuky vyrobené extrakcí nepolárními rozpouštědly se nehodí pro potravinářské účely. Prvním krokem výroby je jejich čištění od nežádoucích příměsí (zejména volných mastných kyselin a zbytků po lisování), zbarvení barevných látek a nakonec pachových a chuťových látek.

Jak již bylo řečeno dříve, tuky s vyšším podílem nenasycených mastných kyselin mají nižší body tání (jsou kapalné při pokojové teplotě). Při kataly-

tické hydrogenaci dochází k převedení těchto dvojných vazeb na jednoduché a výsledná teplota tání tuku se zvýší, tuk je pevný i při pokojové teplotě. Tento proces se označuje jako *ztužování tuků*.

**Rostlinné margaríny** se vyrábějí z kapalných rostlinných olejů částečným *ztužováním*: buď katalytickou hydrogenací nebo tzv. interesterifikací. V prvním případě vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty nezdravé *trans*-nenasycené mastné kyseliny. Interesterifikace spočívá v „přeuspořádání“ zbytků mastných kyselin ve směsi triacylglycerolů do dosažení rovnovážného složení a při výrobě běžných margarínů se používá častěji.

Ztužený tuk se dále mísí s dalšími příměsemi, vodou (0–75 %), emulgátory, antioxidanty, mléčnými produkty (syrovátka, podmásílí), vitamíny (E, D, A) a barevnými a chuťovými látkami (karoten, máslové aroma). Jako emulgátory se používají fosfolipidy (lecitin), které mají hydrofilní a hydrofobní skupiny a stabilizují tak směs vody a tuku. Celý proces probíhá za nepřístupu vzduchu, aby se předešlo nežádoucím hydrolytickým a oxidačním dějům. Výrobek nakonec projde pasterací a balením.

**Živočišné tuky** obecně obsahují vyšší podíl nasycených mastných kyselin než rostlinné. Výjimkou je kokosový olej, ve kterém je 86 % nasycených mastných kyselin, a rybí olej, který je z jedné čtvrtiny až třetiny tvořen nenasycenými mastnými kyselinami.

Pravá šlehačka, neboli našlehaná **smetana**, je jemně rozptýlená směs kapének mléčného tuku a jemných bublinek vzduchu. Obsah tuku musí být kolem 30 %, aby byla směs stabilní. Dalším šlehaním se tukové kapénky začnou spojovat a dochází ke vzniku másla. Máslo obsahuje relativně vysoký podíl vody (asi 50 %) a v tuku jsou rozpuštěné vitamíny, karotenoidy a sensoricky aktivní látky. Náhračky šlehačky z rostlinných olejů obsahují přídatek emulgátorů a směs se našlehá oxidem dusným (rajským plynem)<sup>7</sup>.

**Sádlo** se získává škvářením živočišné tukové tkáně, nejčastěji vepřové nebo husí. Obsahuje vysoký podíl nasycených mastných kyselin, a proto se před ním dává přednost zdravějším rostlinným tukům. Lákavější formou sádla je slanina a za zmínku stojí i vedlejší produkt výroby sádla, škvarky. Při hledání dalších informací na toto téma jsem narazila na podobnou „lahůdku“, škvářenou vepřovou kůží (původem z Anglie, ale ujala se i v dalších anglosaských zemích).

Tuky mohou podléhat hydrolyze působením spolupřítomných lipas nebo i vlivem vzdušné vlhkosti. Volné mastné kyseliny zvyšují kyselost tuku, což je nežádoucí. Nenasycené mastné kyseliny na vzduchu časem oxidují a zhoršují se tak sensorické vlastnosti výrobku. Tento proces se označuje jako **žluknutí**.

Jako **vysýchání tuků** se označuje jejich polymerace na pevný a odolný film. Tento děj může být i žádoucí a využívá se při impregnaci některých materiálů

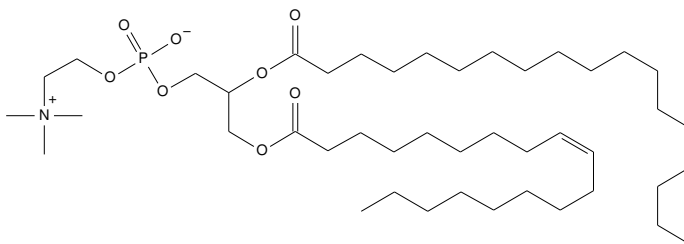
<sup>7</sup>Zamyslete se, zda by bylo možné použít na přípravu šlehačky oxid uhličitý.



(tzv. fermeže). Další reakcí tuků je **zmýdelňování**, kdy se tvoří soli mastných kyselin se silným hydroxidem. Vzniklé soli jsou amfifilní a snižují povrchové napětí vody.

### Fosfolipidy, sfingolipidy a glycerolipidy

Tyto deriváty lipidů mají amfifilní charakter a jsou proto důležitými složkami membrán. Mají schopnost *emulgovat* tuky: hydrofobní část molekuly interaguje s nepolárními tuky, kdežto hydrofilní skupiny jsou vystaveny vodnému prostředí. Tuk je tedy díky nim rozptýlen (emulgován) ve formě jemných kapének, čehož se využívá např. při výrobě zmrzlinových krémů, majonéz, margarínů a dalších produktů. Známým příkladem je např. lecitin.



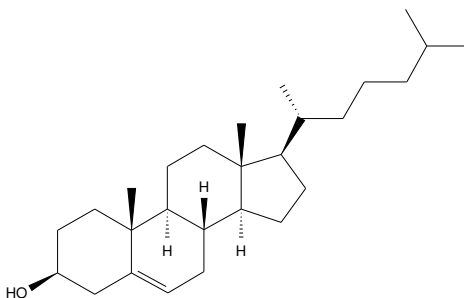
Obrázek 1: Lecitin

Většina výrobních procesů týkajících se tuků se potýká s tím, jak „dostat tuk do roztoku“, protože samotný tuk není příliš chuťově atraktivní. S emulgací se setkáváme např. při výrobě majonézy z vajec a oleje: jako emulgátory zde působí fosfolipidy přítomné ve vaječném žloutku. Příklady dalších podobných emulzí jsou například hořčice nebo zmrzlinové krémy.

### Steroidní látky a cholesterol

Steroidy mají cyklopentanový kruh připojen k saturevanému fenanthrenovému skeletu, cholesterol obsahuje navíc k této struktuře dva methyly, osmičlenný postranní řetězec a hydroxylovou skupinu (obr. 2). Výsledná struktura je téměř planární a nepolární a tvoří přirozenou složku biomembrán.

Cholesterol je oxidován na žlučové kyseliny, které tvoří micely s hydrofobním jádrem a hydrofilním povrchem, které usnadňují transport a absorpci lipidů. Cholesterol je také součástí lipoproteinových částic, které zajišťují koloběh lipidů v těle.



Obrázek 2: Cholesterol

Nasyčené mastné kyseliny zvyšují hladinu cholesterolu v krvi („dobrého“ HDL<sup>8</sup> i „špatného“ LDL), kdežto nenasycené napomáhají jeho odbourávání. V tomto účinku zvláště vynikají  $\omega$ -3 nenasycené mastné kyseliny, které jsou produkovány řasami v chladných mořích, a hromadí se v tuku ryb, které se jimi živí.

### Jemný nástin metabolismu lipidů

Tuky tvoří základní zdroj energie pro déletrvající svalovou zátěž (spolu s cukry, ale nastupují později) a za podmínek fyziologického klidu, např. ve spánku. Metabolizovány jsou přirozeně nejdříve nitrobuňečné zásoby svalové tkáně a nikoliv podkožní tuk. Mobilizace zásob z tukové tkáně však trvá několik dní a jen v případě, že organismus nemá dostatečný příjem energie z potravy.

Při metabolismu tuků je nejprve potřeba překonat problém, jak nepolární hydrofobní látky „zpřístupnit“ hydrofilním enzymům. Funkci emulgátoru má v těle žluč, kterou tvoří soli žlučových kyselin a fosfatidylcholin.

Trávení tuků je zahájeno žaludeční lipasou a je dokončeno pankreatickou lipasou a esterasou v tenkém střevě. Vzniklá směs di- a 2-monoacylglycerolů a mastných kyselin je vstřebávána epitelovými buňkami. Tam jsou převedeny zpět na triacylglyceroly. Ty pak přechází do krve a kolují ve formě lipido-proteinových částecek o různém složení.

Mastné kyseliny jsou oxidovány tzv.  $\beta$ -oxidací v mitochondriích. Jedná se o sled několika opakujících se reakcí: aktivace mastné kyseliny, dehydrogenace na  $\Delta^2$  enoyl, hydroxylace na  $\beta$  uhlíku, oxidace na  $\beta$ -ketokyselinu a její thiolasové štěpení. Konečnými produkty jsou redukované koenzymy FADH<sub>2</sub> a NADH+H<sup>+</sup>, které vstupují do dýchacího řetězce, a acetylkoenzym A, který je

<sup>8</sup>high density lipoprotein – lipoprotein s vysokou hustotou

metabolizován v Krebsově cyklu. Energetický výtěžek na jednotku molekulové hmotnosti je vyšší než u sacharidů, konkrétně 106 molekul ATP na palmitát.

## Silice

Silice jsou těkavé, intenzivně vonící směsi přírodních látek olejovité konzistence, ve vodě nerozpustné. Většinou jsou odvozeny od terpenů a jsou opticky aktivní. Mají různé biologické účinky, podporují chuť k jídlu a vyměšování trávicích šťáv a působí desinfekčně. Bývají bezbarvé a tmavnou vlivem rozkladných reakcí. Výjimkou je modrý azulen a jeho deriváty.



Vlivem světelného záření, kyslíku a vzdušné vlhkosti se mohou tyto látky měnit, citrusové silice se proto zbavují reaktivních terpenových uhlovodíků, silice s vysokým podílem esterů je třeba chránit před hydrolýzou a aldehydicke silice před nežádoucí oxidací. Relativně stabilní jsou ty s vysokým podílem alkoholů.

Silice jsou téměř vždy směsi chemicky příbuzných sloučenin, ale málokdy je z nich některá dominantní. Mezi hlavní chemické skupiny patří rozličné monoterpeny (limonen, mentol, kafr...), seskviterpeny (farnesol), deriváty fenylpropanu (eugenol, safrol). Mnohé z nich nalezneme v různých druzích koření a kromě toho, že příjemně voní, mají mnohé z nich i zajímavé biologické účinky. Zde se zaměřím jen na jejich kulinářské použití.

## Koření a jejich silice

**Anýz (bedrník anýz)** Hlavní složkou anýzové silice je anethol. Působí podobně jako kmín nebo fenykl, ale má výraznější protikřečové účinky, je baktericidní a podporuje sekreci všech žláz. Je součástí perníkového koření nebo koření do vánoček a nezaměnitelnou složkou řecké pálenky ouzo.

**Kmín (kmín setý)** Semena kmínu obsahují asi 20 % oleje a 3–7 % silic; hlavními složkami jsou (*S*)-(+)-karvon a jeho prekurzor limonen. Účinkuje jako karminativum<sup>9</sup>, a proto se přidává do chlebového těsta, na brambory a na tučnější pečeně.

**Česnek** Česnek je rostlina původem z Asie. Cibulky obsahují silně aromatickou silici, byť jen v nepatrném množství (0,1 %). Aliin (*S*-allylcystein-sulfoxid) se působením enzymů uvolněných z rozdrcených cibulek přeměňuje na alicin, který má baktericidní účinky. Alicin se na vzduchu

<sup>9</sup>látko usnadňující odchod plynů

snadno oxiduje na diallylsulfid a příbuzné látky, které vytvářejí typickou česnekovou vůni. Česnek působí jako karminativum, antimykotikum a snižuje krevní tlak.

**Cibule** Cibule je blíže příbuzná česneku a obsahuje také podobné thiosloučeniny. Estery kyseliny thiosulfinové působí bakteriostaticky a slzení vyvolává přítomný thiopropanal. Zlátnutí, hnědnutí smažené cibulky je způsobeno reakcemi sacharidů (cibule rostlin má zásobní funkci, takže je bohatá na polysacharidy). Podobné látky obsahuje i pažitka.

**Oregano (dobromysl obecná)** Jedná se o typické koření středomořské kuchyně, avšak dobromysl roste planě i u nás. Silici tvoří převážně thymol, který působí spasmolyticky<sup>10</sup> a léčí nachlazení a záněty horních dýchacích cest a dutiny ústní. Podobné složení silice i účinky má i majoránka.

**Bazalka** Nať obsahuje hlavně linalool a estragol, které mají spasmolytické účinky. Vedle jejího použití v kuchyni se silice používá při výrobě parfémů a odvary z bazalky také tiší opruženou pokožku.

**Máta peprná** Silici tvoří hlavně menthol a jeho deriváty z rodiny monocyklických monoterpenů a vzhledem k vysoké poptávce se vyrábí i uměle. Obsah jednotlivých složek silice značně kolísá během vegetačního období i během dne; lze si např. všimnout, že kvetoucí máta voní jinak než nerozkvetlá. Mezi hlavní účinky patří účinky antiseptické, neutralizace chuti a zápachu, spasmolytické účinky a povzbuzení chuti k jídlu. Jiné druhy máty se liší složením silice.

**Hřebíček (hřebíčkovce vonný)** Jako koření se používají nezralá sušená poupata hřebíčkovce vonného. Obsahují vysoký podíl silice, tvořené převážně fenoly (eugenol, seskviterpeny, karyofyleny). Vonnými látkami jsou ketony methyl-*n*-amylketon, methyl-*n*-heptylketon a methylestery kyseliny salicylové a benzoové. Eugenol působí jako desinficiens a lokální anestetikum a droga se proto používala v zubním lékařství.

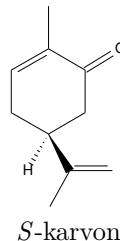
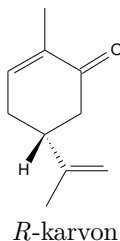
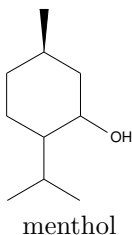
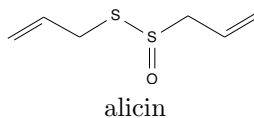
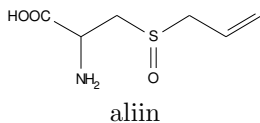
**Skořice** Skořice je sušená kůra skořicovníku cejlonského, za její vůni je zodpovědný především skořicový aldehyd (cinnamaldehyd) a v menší míře také výše zmíněný eugenol, pinen, felandren a další. Silice povzbuzuje chuť k jídlu a lokálně zvyšuje prokrvení pokožky.

**Zázvor** Oddenky zázvoru obsahují směs seskviterpenů (bisabolen, zingiberen, zingiberol) a za jeho palčivou chuť jsou zodpovědné ketony zingeron,

---

<sup>10</sup>uvolňuje křeče a stahy hladkého svalstva

shogaol a gingerol. Povzbuzuje chuť k jídlu a kromě potravin se používá i k výrobě nápojů (zázvorové pivo a limonáda).



Obrázek 3: Vzorce silic alliinu a allcinu (obsaženy v česneku), mentholu a *R*-karvonu (obsaženy v mátě) a *S*-karvonu (obsažen v kmínu)

### Získávání silic

Silice jsou sice látky nepolární, ale těkají s vodní parou, což způsobuje, že během vaření cítíme jejich vůni. Dají se také snadno izolovat extrakcí tuky a následným vytřepáním do ethanolu, přímou extrakcí nepolárními rozpouštědly, lisováním, suchou destilací nebo destilací s vodní parou. Zkuste si připravit bylinkové máslo nebo vonnou esenci dle vlastní fantazie.



### Závěrem

V minulém díle jsem dala k zamyšlení otázku, jaké vonné látky vznikají při pečení masa. Stačí se zamyslet nad tím, jaké složky maso obsahuje a co se s nimi děje při zahřívání. Bílkoviny podléhají částečné degradaci, bílkovinný hydrolyzát je ale také koření maggi nebo sójová omáčka, které však vůni pečeně příliš nepřipomínají. Dále mohou bílkoviny reagovat s cukry, svalová tkáň je přece dobře zásobena glukosou a glykogenem. Aminokupiny bílkovin a ketoskupiny

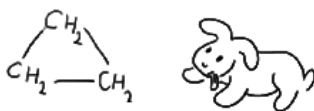
redukujících cukrů spolu ochotně reagují na ketosaminy, tento děj se označuje jako *Maillardova reakce*. Vzhledem k tomu, jak komplexní je výchozí směs, je obtížné definovat její produkty, ač jsou předmětem intenzivního zkoumání. Jsou to však látky zodpovědné za podstatnou část vůně a barvy pečeného masa a za změnu barvy a vůně dalších smažených a pečených pokrmů. Tuhy za takto vysoké teploty podléhají oxidaci na aldehydy a ketony, které se opět mohou kombinovat s produkty Maillardovy reakce a obohacovat vůni o složky specifické pro jednotlivé druhy masa.

Zbylo nám napříště mnoho zajímavého, další koření totiž obsahují jako účinné látky alkaloidy nebo jiné polární látky. V následujícím díle také popíšu další potravinářská aditiva a konzervační látky.

## Literatura

1. Internetová encyklopedie Wikipedia – <http://en.wikipedia.org/wiki/>
2. Biologicky aktivní přírodní látky, J. Moravcová, studijní text VŠCHT Praha
3. Biochemistry, Roskoski Jr, 1996, Philadelphia

# Zajíček chemik



Arky  
11.1.2007