



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



**ViBuCh**

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

# **Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky**

**Řešení úkolů 4. série**

**8. ročník (2017/2018)**

**S7 – „Přepište učebnice chemie!“ (sedmá úvodní úloha)**

Autorka: Jana Lapešová (e-mail: 474482@mail.muni.cz)

4 body

1. Základní jednotky SI: metr, kilogram, sekunda, ampér, kelvin, mol, kandela.

Poslední jednotkou, která je definována na základě prototypu, je kilogram. Jeho definice: „Kilogram je roven hmotnosti mezinárodního prototypu kilogramu.“ (viz David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker: Fyzika).

Prototyp je uložen u Mezinárodního úřadu pro míry a váhy (BIPM) v Sèvres ve Francii (**0,9 b.**).

2. „Mol je takové látkové množství soustavy, která obsahuje tolik elementárních entit, kolik je atomů v 0,012 kg uhlíku  $^{12}\text{C}$ . Při užití molu musí být elementární entity určeny. Mohou to být atomy, molekuly, ionty, elektrony, jiné částice nebo určené skupiny takových částic.“ (viz David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker: Fyzika)

Výhody: není závislá na kilogramu (tedy ani na žádném prototypu), známe přesnou hodnotu Avogadrovy konstanty (tato hodnota není zatížena chybou), definice je jasnější, přesnější, snadno srozumitelná. . . (**0,8 b.**)

3. International Union of Pure and Applied Chemistry (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii);

IUPAC je světově uznávanou autoritou v oblasti chemického názvosloví a terminologie, standardizace metod měření a důležitých hodnot jako jsou atomové hmotnosti. Kromě doporučeného názvosloví anorganických i organických sloučenin jsme o této instituci mohli slyšet např. v souvislosti s názvy nových prvků periodické tabulky z roku 2016 (**0,7 b.**).

4. Světový den metrologie se slaví 20. května.

Zbývajících jednotkami, které čekají na svou přesnější definici jsou ampér a kelvin (**0,6 b.**).

5. Počet atomů uhlíku  $N$  vyjádříme jako součin látkového množství  $n$  a Avogadrovy konstanty  $N_A$ .

$$N = n N_A$$

Látkové množství je poměr hmotnosti vzorku a molární hmotnosti uhlíku.

$$n = \frac{m}{M}$$

Počet částic je tedy roven zlomku:

$$N = \frac{m N_A}{M}$$

Po dosazení hodnot nám vyjde:

$$N = \frac{12 \text{ g} \cdot 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{12,011 \text{ g mol}^{-1}} = 6,016 \times 10^{23}$$

Ve 12 g přírodního uhlíku je  $6,016 \times 10^{23}$  atomů.

Počet atomů uhlíku můžeme také určit jako podíl hmotnosti vzorku (12 g) a hmotnosti jednoho atomu uhlíku (tj. klidové hmotnosti atomu uhlíku  $m_a$ ), kterou spočítáme jako součin relativní atomové hmotnosti  $A_r$  a atomové hmotnostní konstanty  $m_u$ .

$$N = \frac{m}{m_a} = \frac{m}{A_r \cdot m_u} = \frac{12 \text{ g}}{12,011 \cdot 1,66 \times 10^{-24} \text{ g}} = 6,018 \times 10^{23}$$

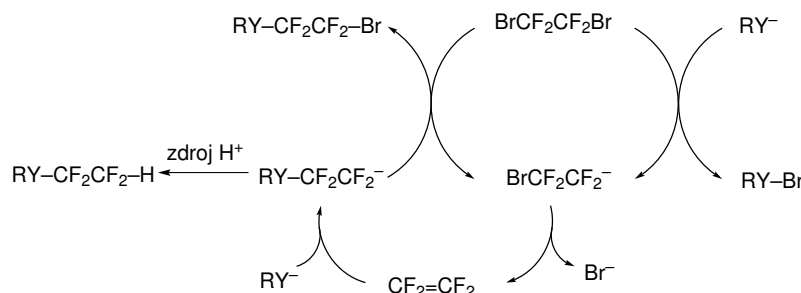
Uhlík (stejně jako spousta dalších prvků) se v přírodě vyskytuje jako směs izotopů. Molární hmotnost uhlíku je váženým průměrem molárních hmotností všech jeho přirozeně se vyskytujících izotopů. Tím je zohledněno jejich procentuální zastoupení z hlediska počtu molů. Oproti tomu v souvislosti s Avogadrovou konstantou (a definicí molu) hovoříme pouze o nuklidu  $^{12}\text{C}$ , pokud budeme porovnávat vzorky o stejné hmotnosti (12 g), závisí počet částic pouze na molární hmotnosti. (Nesrovnalostí v obrázku je uvedení uhlíku jako takového namísto konkrétního nuklidu.) (**1,0 b.**).

## A4 – Organofluorová chemie

Autoři: Matúš Chvojka (e-mail: 451024@mail.muni.cz)  
 Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)

14 bodů

### 1. 1. Řešení (70/47 b.):



2. Použití hydridu sodného místo uhličitanu cesného má vícero výhod: hydrid je silnější báze, takže reakce probíhá rychleji, ale důležitější příčinou je voda obsažená v jednotlivých sloučeninách, která způsobuje vznik vedlejšího protonovaného produktu. Zatímco hydrid zreaguje ihned se zbytkovou vodou obsaženou v reakční aparatuře za vzniku hydroxidu sodného, který je špatným donorem  $\text{H}^+$ . Uhličitan cesný může obsahovat zbytky vody, které se nedají odstranit jeho žháním, protože by to vedlo k rozkladu uhličitanu. Dusíková atmosféra zabraňuje vstupu vzdušné vlhkosti (56/47 b.).

3. I když se kvarterní amoniové soli používají jako katalyzátory fázového přenosu, v popsané reakci má tetrabutylamonium-bromid jiný úkol.

Marie Grunová:

„Řekla bych,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  v reakci slouží jako katalyzátor celé reakce, protože původní deprotonovaný heteroatom bude tvořit poměrně stabilní iontový pár, ale pokud přidáme  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , dojde k iontové záměně a nový iontový pár heteroatomu a tetrabutylamonného kationtu bude ze sterických důvodů (nový kation je mnohem větší než  $\text{Na}^+$ ) mnohem lépe podléhat následné bromaci.  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  bude potřeba přidávat pouze v katalytickém množství, tedy méně než jeden ekvivalent.“

(42/47 b.)

4. DMF a DMSO jsou polární aprotická rozpouštědla. Polární rozpouštědlo je potřebné, aby došlo k rozpuštění reagentů a intermediátů, z nichž mnoho má iontovou povahu. Solvatace má také za výsledek zvýšení nukleofility deprotonovaných výchozích látek. Aprotická povaha rozpouštědel je důležitá, aby nedocházelo ke vzniku nežádoucího produktu (27/47 b.).
5. Do suspenze hořčíku v roztoku  $\text{TMSCl}$  se bude postupně přidávat bromid (28/47 b.).
6. TurboGrignardovy činidla jsou obecně organohorečnaté sloučeniny s vazbou uhlík-hořčík stabilizované koordinací s chloridem lithným. Obecný vzorec je  $\text{RMgCl} \cdot \text{LiCl}$ , přičemž nejčastěji se používá činidlo s isopropylovým substituentem R (14/47 b.).

7. Řešení (14/47 b.):



8. Jakákoliv hypotéza dávající smysl a mající rozumnou délku byla uznána za plný počet bodů (42/47 b.).

9. K výsledku bylo možno se dopracovat vícero přístupů, pro ilustraci uvádíme následující postup:

Spočítá se suma molárních hmotností všech látek ve směsi vzhledem k jejich zastoupení, tj. jednotlivé molární hmotnosti se vynásobí hodnotou integrálů ploch a vydělí se počtem atomů daného signálu:

$$M_{\text{suma}} = \frac{M_{\text{silan}} \cdot I_{\text{silan}}}{N_{F1}} + \frac{M_{\text{necistota}} \cdot I_{\text{necistota}}}{N_{F2}}$$

$$M_{\text{suma}} = \frac{240,28 \text{ g mol}^{-1} \cdot 2,000}{2} + \frac{168,09 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,580}{2} = 289,03 \text{ g mol}^{-1}$$

Touto sumou se pak vydělí molární hmotnost čistého produktu a získá se čistota v hmotnostních procentech:

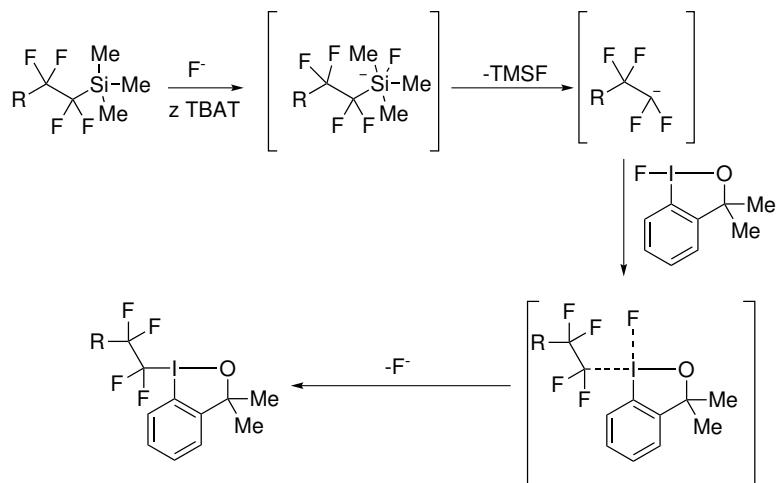
$$w = \frac{M_{\text{produkt}}}{M_{\text{suma}}} = \frac{240,28 \text{ g mol}^{-1}}{289,03 \text{ g mol}^{-1}} = 83 \%$$

(Při výpočtu z druhé dvojice píků vyšla čistota mezi 77 a 78 %.)

(84/47 b.)

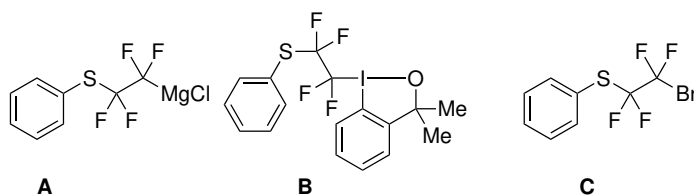
10. Nečistota vzniká protonací reakčního intermediátu  $\text{R-CF}_2\text{-CF}_2^-$  – tetrafluorethylového aniontu (analogicky s mechanismem v úkolu 1). Její množství bychom tedy mohli snížit pečlivějším dodržením bezvodého reakčního prostředí (stačilo toto vysvětlit). Kromě toho ve významnější míře vzniká při zpracování reakční směsi – ta se zpracovává odpařením rozpouštědla a nalitím na vodu, ze které se pak produkt extrahuje. Pokud se však neohlídá kyselé pH vodní fáze, pak v neutrálním a zásaditém prostředí je dostatečná koncentrace  $\text{OH}^-$  aniontů, které mohou nukleofilně atakovat -TMS skupinu (afinita kyslíku a křemíku je poměrně vysoká). Ta pak odstoupí a vzniklý  $\text{R-CF}_2\text{-CF}_2^-$  ihned zreaguje s přítomnou vodou (56/47 b.).
11. Referenčním standardem používaným v  $^{19}\text{F}$  NMR spektroskopii, který má chemický posun 0 ppm, je  $\text{CFCl}_3$  (14/47 b.).
12. Katalyzátorem je první látka – tetrabutylamonium-difluortrifenylosilikát, zkráceně TBAT (28/47 b.).

13. Úloha katalyzátoru je patrný z reakčního mechanismu:



Fluorid z katalyzátoru se spotřebuje na aktivaci silanu a pak se regeneruje z výchozí látky (**28/47 b.**).

14. Řešení:



(Na to, aby bylo možno použít silan jako **A**, musel by být přítomen fluorid na aktivaci.)

(**84/47 b.**)

15. Pokud bychom chtěli použít produkt po reakci s činidlem **B** z úkolu 14 (také produkt s činidlem **A**), narazili bychom na problém, že tento reagent také obsahuje alken a mohlo by dojít k intermolekulární reakci kromě žádaného připojení vodíku nebo alkenu během radikálové desulfenylace (**70/47 b.**).

## B4 – Sherlock Holmes – génius forenzní chemie

Autoři: Dominik Madea (e-mail: 424151@mail.muni.cz)

12,5 bodu

Tomáš Vranka (e-mail: 423043@mail.muni.cz)

**Úkol 1:** „Watson, víte jak se změní transmitance roztoku, když se absorbance zvětší 2krát? Či jaká bude transmitance roztoku, když se absorbance zmenší o jednotku? A nebo jak se změní absorbance roztoku, když se transmitance zmenší na polovinu?“

„Sherlocku, nezačínáme tedy přímo zlehka, ale dobře. Vyjdu z porovnání Lambertova-Beerova zákona v původním stavu (index  $p$ ) a novém stavu (index  $n$ ):

$$\begin{aligned} A_p &= -\log T_p & T_p &= 10^{-A_p} \\ A_n &= -\log T_n & T_n &= 10^{-A_n} \end{aligned}$$

Když se absorbance zvětší 2krát, poměr  $\frac{A_n}{A_p} = 2$ . Vhodnou kombinací rovnic vyjádřím

$$T_n = T_p^{\frac{A_n}{A_p}} = T_p^2$$

Výsledná transmitance bude rovna kvadrátu původní transmitance.“ **(0,5 b.)**

„Když se absorbance zmenší o jednotku, rozdíl  $A_p - A_n = 1$ . Vhodnou kombinací rovnic vyjádřím

$$T_n = T_p \cdot 10^{A_p - A_n} = 10T_p$$

Transmitance se 10krát zvýší.“ **(0,5 b.)**

„Když se transmitance zmenší na polovinu původní hodnoty, poměr  $\frac{T_p}{T_n} = 2$ . Vhodnou kombinací rovnic vyjádřím

$$A_n = A_p + \log \frac{T_p}{T_n} = A_p + \log 2$$

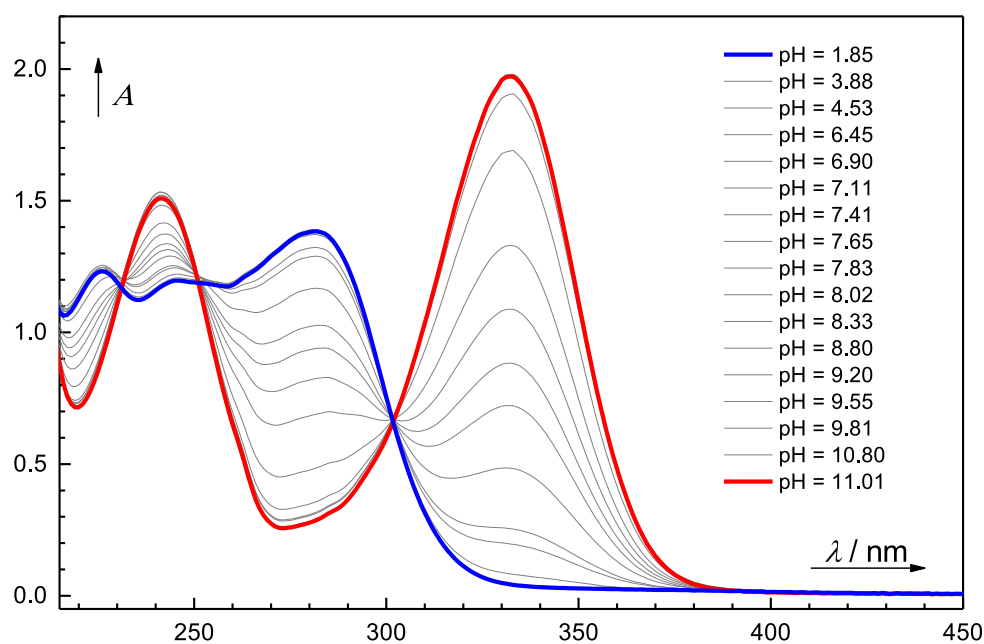
Absorbance se zvětší o hodnotu  $\log 2$ .“ **(0,5 b.)**

**Úkol 2:** „Watson, dokážete z rovnic 4 a 5 vyjádřit pH jako funkci  $A_{\text{HA}}(\lambda)$ ,  $A_{\text{A}^-}(\lambda)$  a  $A(\lambda)$  při vlnové délce  $\lambda$ ?“

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{A(\lambda) - A_{\text{HA}}(\lambda)}{A_{\text{A}^-}(\lambda) - A(\lambda)}$$

**(1,0 b.)**

**Úkol 3:** „Ve studijních materiálech naleznete dokument se spektry zkoumané kyseliny, která byla naměřena při různých pH. Watson, zkuste vykreslit graf závislosti absorbance na vlnové délce pro všechna naměřená spektra. Vypočítejte  $\text{p}K_a$  kyseliny pomocí výše popsané metody. Odlehle body vylučte. Přiložte příslušný graf lineární regrese. Výpočet proveďte pro vlnovou délku 332 nm. Výsledek uveďte s příslušnou chybou, kterou uvádějte na jedno platné místo. Jaké vlnové délky nelze při výpočtu použít? Jak se ve spektru nazývají tyto body? Víte, proč je tedy vhodné vybrat si pro výpočet vlnovou délku, při které jsou rozdíly absorbancí co největší?“

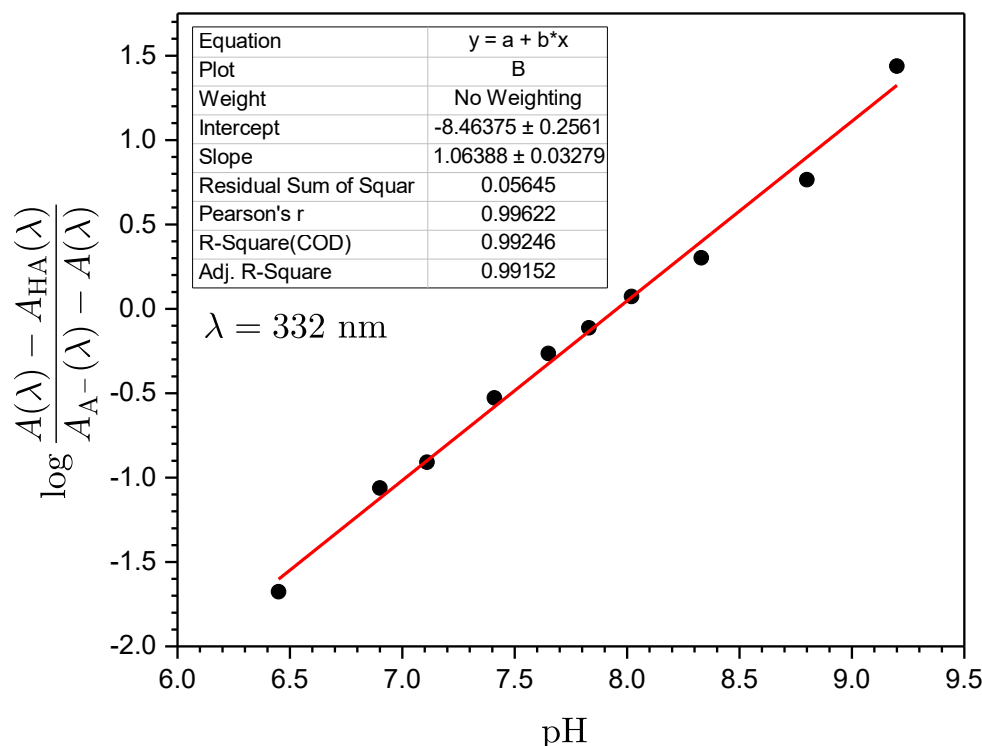


(0,5 b.)

měření	pH	$A(\lambda = 332 \text{ nm})$	$\log \frac{A(\lambda) - A_{\text{HA}}(\lambda)}{A_{\text{A}^-}(\lambda) - A(\lambda)}$
<b>HA</b>	1,85	0,044	–
1	3,88	0,042	–
2	4,53	0,047	–2,848
3	6,45	0,084	–1,677
4	6,90	0,198	–1,062
5	7,11	0,256	–0,909
6	7,41	0,485	–0,527
7	7,65	0,723	–0,265
8	7,83	0,884	–0,112
9	8,02	1,089	0,073
10	8,33	1,331	0,303
11	8,80	1,689	0,764
12	9,20	1,904	1,438
13	9,55	1,969	2,885
14	9,81	1,969	2,855
15	10,80	1,981	–
<b>A<sup>–</sup></b>	11,01	1,972	–

„Modře označené hodnoty jsou vyneseny v následujícím grafu.“





(1,0 b.)

„Výsledkem lineární regrese je přímka se směrnici  $a = 1,06 \pm 0,03$  a úsekem  $b = -8,5 \pm 0,3$ .“

$$\text{p}K_a = -\frac{b}{a} = -\frac{-8,5 \pm 0,3}{1,06 \pm 0,03} = 8,0 \pm 0,3^1$$

(0,4 b. + 0,1 b. za výpočet chyby)

„Nelze použít takové vlnové délky, při kterých se absorbance nemění. To odpovídá začátku spektra, kde absorbuje už všechno a konci spektra, kde látka už neabsorbuje. Další body, kde se vlnová délka nemění se nacházejí mezi těmito extrémy. Takové body se nazývají isosbestické.“

(0,25 b.)

„Při velkých rozdílech absorbancí se naakumulovaná náhodná chyba při měření spekter projevuje méně, než při použití vlnové délky, u kterých nejsou rozdíly tak velké. Jinými slovy, relativní chyba je u větších rozdílů absorbancí menší, než u menších rozdílů.“

(0,25 b.)

<sup>1</sup>Chyba vypočítána dle zákona šíření chyb. Pro funkci  $\text{p}K_a = -\frac{b}{a}$  s chybami  $s_b$  a  $s_a$  je absolutní chyba  $s_{\text{p}K_a} = |\text{p}K_a| \sqrt{\frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_a^2}{a^2}}$ . Chybu směrnice šlo klidně zanedbat, neboť je o řád menší než chyba úseku.

**Úkol 4:** „Watson, zderivujte  $S$  podle  $\alpha$  a vyjádřete, čemu je rovno  $\alpha$ .“

„Dáváte mi teda zabrat, Sherlocku.“

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha} \sum_{i=1}^{n_w} \left( (1-\alpha)A_{\text{HAI}} + \alpha A_{\text{A}^{-i}} - A_i \right)^2 &= 0 \\ \sum_{i=1}^{n_w} 2 \left( (1-\alpha)A_{\text{HAI}} + \alpha A_{\text{A}^{-i}} - A_i \right) (A_{\text{A}^{-i}} - A_{\text{HAI}}) &= 0 \\ \sum_{i=1}^{n_w} \left( (1-\alpha)A_{\text{HAI}}A_{\text{A}^{-i}} - (1-\alpha)A_{\text{HAI}}^2 + \alpha A_{\text{A}^{-i}}^2 - \alpha A_{\text{HAI}}A_{\text{A}^{-i}} - A_i A_{\text{A}^{-i}} + A_i A_{\text{HAI}} \right) &= 0 \\ \alpha \sum_{i=1}^{n_w} \left( A_{\text{HAI}}^2 - 2A_{\text{HAI}}A_{\text{A}^{-i}} + A_{\text{HAI}}^2 \right) + \sum_{i=1}^{n_w} \left( A_{\text{HAI}}A_{\text{A}^{-i}} - A_{\text{HAI}}^2 - A_i A_{\text{A}^{-i}} + A_i A_{\text{HAI}} \right) &= 0 \\ \alpha = \frac{\sum_{i=1}^{n_w} (-A_{\text{HAI}}A_{\text{A}^{-i}} + A_{\text{HAI}}^2 + A_i A_{\text{A}^{-i}} - A_i A_{\text{HAI}})}{\sum_{i=1}^{n_w} (A_{\text{HAI}}^2 - 2A_{\text{HAI}}A_{\text{A}^{-i}} + A_{\text{HAI}}^2)} = \frac{\sum_{i=1}^{n_w} (A_{\text{HAI}} - A_{\text{A}^{-i}})(A_{\text{HAI}} - A_i)}{\sum_{i=1}^{n_w} (A_{\text{HAI}} - A_{\text{A}^{-i}})^2} \end{aligned}$$

**(1,0 b.)**

**Úkol 5:** „Pro všechna naměřená spektra vypočítejte příslušné stupně disociace. Výpočet proved'te od 211 nm do 400 nm včetně. Zvládnete to jednoduše v jakémkoliv tabulkovém procesoru. Hodnoty uveďte do tabulky.“

měření	pH	$\alpha$
<b>HA</b>	1,85	0,000
1	3,88	-0,002
2	4,53	-0,001
3	6,45	0,017
4	6,90	0,073
5	7,11	0,103
6	7,41	0,220
7	7,65	0,344
8	7,83	0,427
9	8,02	0,532
10	8,33	0,657
11	8,80	0,844
12	9,20	0,958
13	9,55	0,994
14	9,81	0,996
15	10,80	1,003
<b>A<sup>-</sup></b>	11,01	1,000

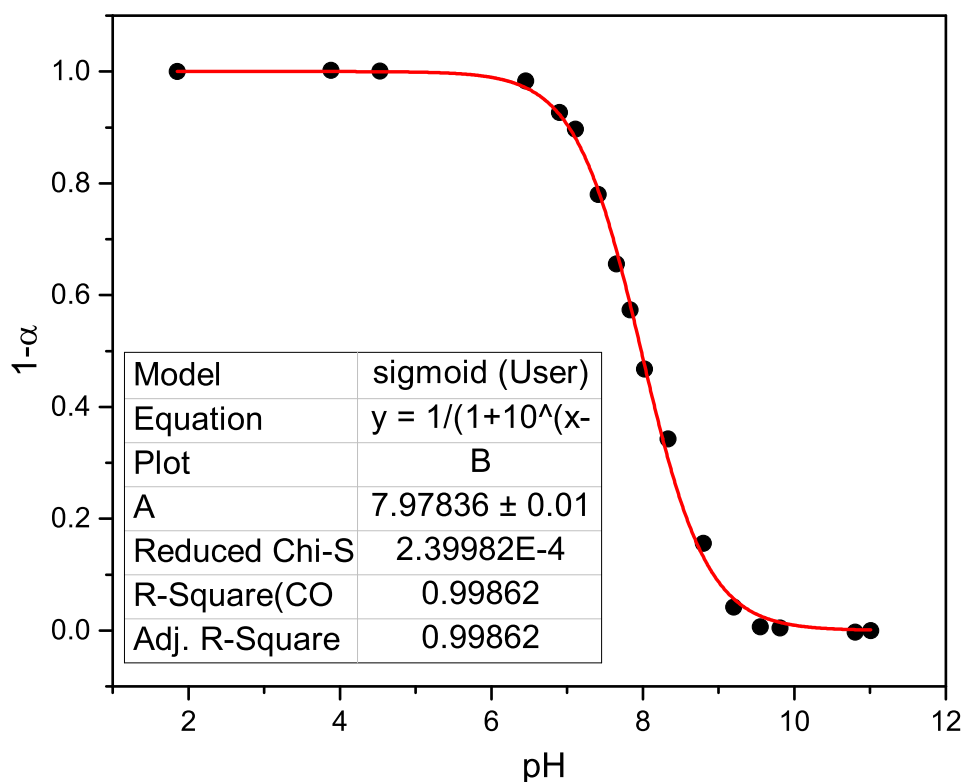
**(1,0 b.)**

**Úkol 6:** „Watson, z rovnice 5 vyjádřete  $1 - \alpha$  jako funkci pH.“

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = \frac{10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} \\ 1 - \alpha &= \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = \frac{10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}} \end{aligned}$$

**(1,0 b.)**

**Úkol 7:** „Nyní vyneste hodnoty  $1 - \alpha$  (včetně  $1 - \alpha_{\text{HA}} = 1$  a  $1 - \alpha_{\text{A}^-} = 0$ ) v závislosti na pH a body proložte vámi odvozenou sigmoidní funkcí. Protože se jedná o nelineární regresi, není možné použít běžný tabulkový procesor jako je např. MS Excel, neboť ji nepodporuje. Můžete k tomu využít ale volně dostupný QtiPlot. Určete hodnotu  $\text{p}K_a$  přímo (z fitovacího parametru), včetně chyby.“



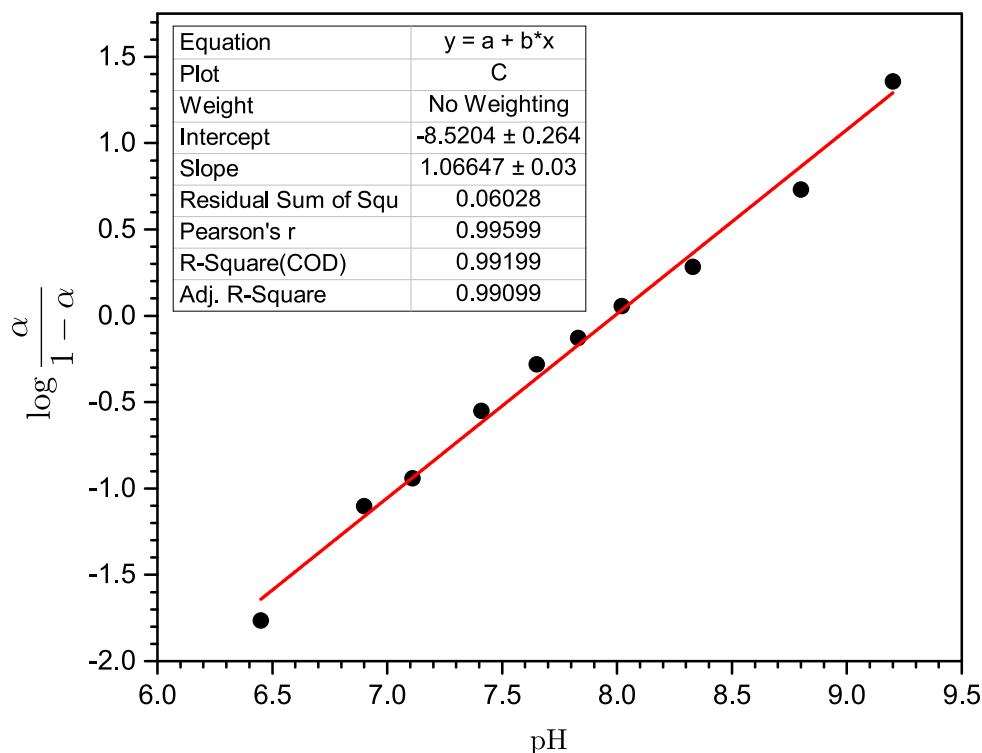
$$\text{p}K_a = 7,98 \pm 0,01$$

(1,4 b. + 0,1 b. za uvedení chyby)

**Úkol 8:** „Porovnejte chyby stanovení  $\text{p}K_a$  z obou metod.“

„Ano Sherlocku, je to přesně tak jak jsi říkal. Chyba ze stanovení druhou metodou je více jak o řád menší, než metodou lineární regrese při jedné vlnové délce.“ (0,25 b.)

„Avšak Sherlocku, pokud bych si vynesl závislost  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$  na pH pro hodnoty  $\alpha$  získané druhou metodou a body proložil přímkou, získám úsek a směrnici, jejichž chyba bude srovnatelná s metodou při jedné vlnové délce. Chyby obou metod, metody nelineární a lineární regrese se tedy nemohou srovnávat, protože každá poskytne řádově odlišnou chybu i pro stejné výchozí hodnoty. To, že jsem tedy získal řádově menší chybu v druhém případě není způsobeno zahrnutím celého spektra do výpočtu, ale pouze faktem, že nelineární regrese poskytuje menší chybu. Vliv šumu a náhodné chyby při první metodě je zanedbatelný, protože jsem výpočet prováděl při největším rozdílu absorbancí.“ (0,25 b.)



**Úkol 9:** „Kolik procent konjugované báze zkoumané kyseliny bude přítomno při  $\text{pH} = 7,40$ ? K výpočtu použijte hodnotu  $\text{p}K_a$  získanou posledním způsobem. Pokud jste ji nespočítal, počítejte dále s hodnotou 7,80.“

„Z definice stupně disociace a využití sigmoidní funkce plyne

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA} + c_{A^-}} = \alpha = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}} = \frac{1}{1 + 10^{7,98 - 7,40}} = 0,208$$

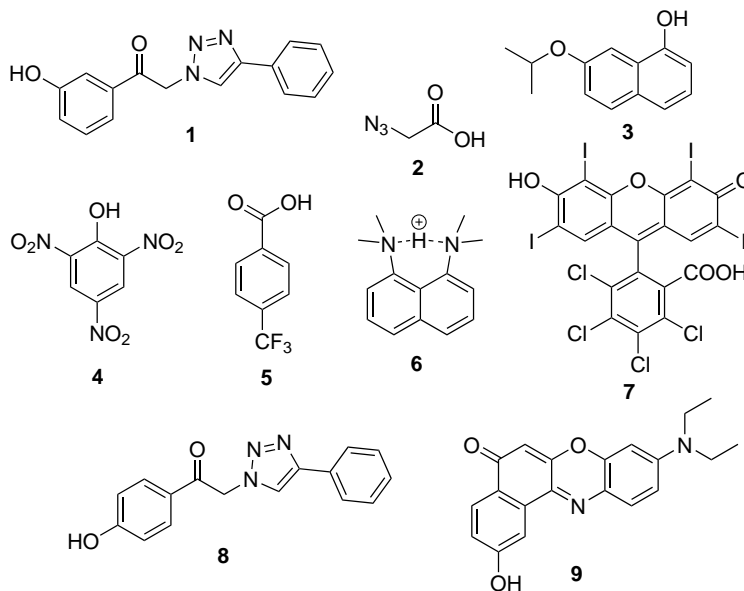
Konjugovaná báze bude zastoupena v roztoku z 20,8 %. Pro  $\text{p}K_a = 7,80$ :

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{7,80 - 7,40}} = 0,285$$

Konjugovaná báze bude zastoupena v roztoku z 28,5 %.

(1,0 b.)

**Úkol 10:** „S ohledem na přiložená absorpční spektra a zjištěnou hodnotu disociační konstanty určete, o jakou kyselinu se jednalo. Vysvětlete, jak jste se dobral k výsledku a napište rovnici zkoumané rovnováhy. (Ve viditelném spektru už zkoumaná kyselina neabsorbuje.)“



„ $pK_a$  zkoumané kyseliny je 7,98. Nejprve mohu vyloučit karboxylové kyseliny, tedy látky **2** a **5**. Mohu vycházet z  $pK_a$  kyseliny octové, které je 4,76. Kyseliny **2** a **5** budou mít  $pK_a$  menší, než je kys. octové, protože obsahují elektronakceptorní skupiny. Kyselina pikrová **4** je derivát fenolu, jehož  $pK_a = 10$ , ale díky třem elektronakceptorním nitro skupinám se kyselost zvýší o  $\sim 10$  řádů. Kyselinu pikrovou tedy mohu také bezpečně vyloučit.

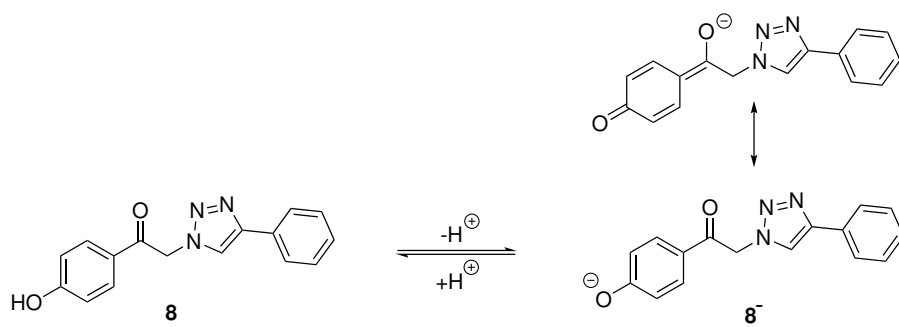
Další zajímavou nabitou molekulou je **6**, což je konjugovaná kyselina od tzv. protonové houby (proton sponge), což je 1,8-bis(dimethylamino)naftalen. Díky dvěma dusíkům je konjugovaná kyselina velmi slabá, a tedy, protonová houba je velmi silná báze, silnější třeba než alkylaminy. Hodnotu  $pK_a$  kyseliny **6** bylo potřeba najít a její hodnota je 12,1, což je mnohem vyšší než změřené kyseliny. **6** tedy můžu také vyloučit.

Další deriváty **7** a **9** jsou látky barevné, jak naznačuje rozsáhlý konjugovaný systém a nemohou být tedy studovanou kyselinou. **7** je bengálská červeně, populární fotosenzitizátor. Látka **9** je derivát Nilské červeně, výrazně solvatochromní barvičky.

Na derivát 1-naftolu **3** se můžu dívat jako na klasický fenol, jehož  $pK_a$  je 10. Navíc tato látka obsahuje elektrondonorní isopropoxy skupinu, která  $pK_a$  bude mírně zvyšovat. Tato látka tedy není studovanou kyselinou.

Zbývají pouze substituované fenoly **1** a **8**. Oba jsou substituované elektronakceptorní acetylovou skupinou. U *meta* derivátu **1** ale nemůže docházet k mezomerní stabilizaci konjugované báze. Zkoumanou kyselinou tedy musí být *para* derivát **8**. Díky elektronakceptorní skupině v *para* pozici je tato látka asi o 2 řády kyselější, než fenol.“

(1,0 b.)



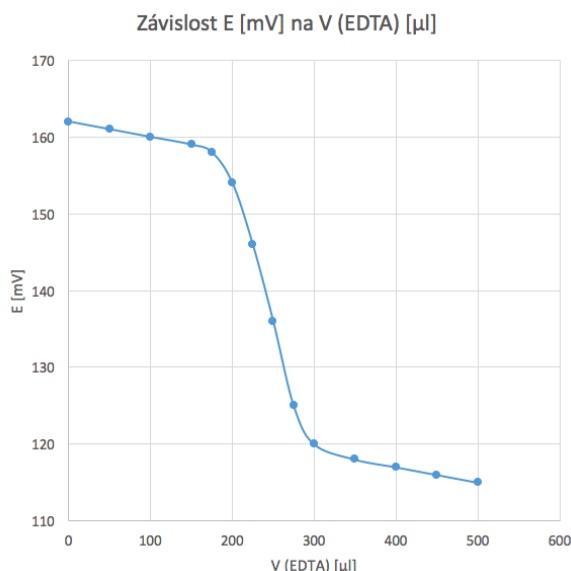
(0,5 b.)

## C4 – Ostře sledované kovy

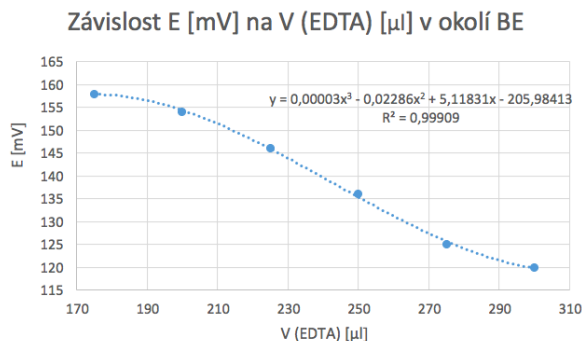
Autor: Milan Říha (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)

15 bodů

1. Metalochromní indikátor se nejdříve naváže na volné molekuly kationtu kovu a vytvoří s nimi komplex  $[M^{n+}\text{-INDIKÁTOR}]$ . Titrací chelatonem vzniká nejprve komplex volných kationtů kovu s chelatonem  $[M^{n+}\text{-CHELATON}]$ . Ve chvíli kdy jsou všechny volné kationty kovu v komplexu s chelatonem, „vezme“ si chelaton i kation kovu z komplexu  $[M^{n+}\text{-INDIKÁTOR}]$  čímž z komplexu  $[M^{n+}\text{-INDIKÁTOR}]$  uvolní holý indikátor. Uvolnění indikátoru z komplexu  $[M^{n+}\text{-INDIKÁTOR}]$  se projeví změnou barvy, která indikuje bod ekvivalence (**0,4 b.**).
2. Graf (**0,6 b.**):



3. Graf (**0,6 b.**):



4. Polynom (**0,4 b.**):

$$y = 0,00003x^3 - 0,02286x^2 + 5,11831x - 205,98413$$

5. Bod ekvivalence lze z matematického hlediska pojmut jako tzv. inflexní bod, tedy bod, kde se mění konvexnost křivky na konkávnost či naopak. Polohu inflexního bodu lze získat tak, že druhou derivaci funkce položíme rovnu nule. Nejprve tedy určíme první derivaci:

$$y' = 3 \cdot (0,00003) x^2 - 2 \cdot 0,02286 x + 5,11831$$

A následně můžeme určit druhou derivaci:

$$y'' = 3 \cdot 2 \cdot (0,00003) x - 2 \cdot 0,02286$$

Druhou derivaci nyní položíme nule a řešíme lineární rovnici:

$$x = \frac{2 \cdot 0,02286}{3 \cdot 2 \cdot (0,00003)}$$

$$x = 254$$

Objem EDTA v bodě ekvivalence je 254  $\mu\text{l}$  (**1,5 b.**).

6. Pro výpočet nejprve určíme, jaká byla koncentrace zinečnaté soli v původním roztoku. Z 250  $\text{cm}^3$  byl odebrán 1  $\text{cm}^3$  do baňky o objemu 1000  $\text{cm}^3$ . Původní vzorek je tedy 1000 $\times$  koncentrovanější než vzorek použitý k měření.

$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 1000 \cdot c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}}$$

$$c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}} \cdot V_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \quad \longrightarrow \quad c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}} = \frac{0,00997 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 254 \times 10^{-3} \text{ cm}^3}{25 \text{ cm}^3}$$

$$c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}} = 1,0130 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 1000 \cdot 1,0130 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

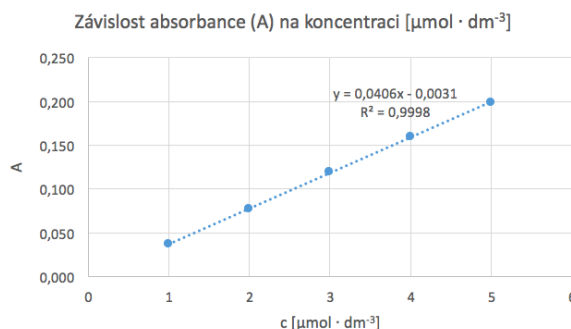
$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 0,10130 \text{ mol dm}^{-3}$$

(**1,5 b.**)

7. Při AAS měříme množství absorbované energie. Množství absorbované energie lineárně roste s rostoucí koncentrací kationtu kovu. Při AES nejprve kation kovu absorbuje energii (z nadbytečného množství energie) a energii následně vyzáří (emituje). Množství emitované energie opět lineárně roste s rostoucí koncentrací kationtu kovu (**0,4 b.**).
8. Pro snadno atomizovatelné prvky se používá směs acetylenu (palivo) a vzduchu (oxidovadlo), pro obtížně atomizovatelné prvky se používá směs acetylenu (palivo) s oxidem dusným (oxidovadlo). Existuje i více směsí, z praktického hlediska se však používají pouze tyto dvě (**0,4 b.**).



9. Graf (1,0 b.):



10. Výpočet:

$$\frac{c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}}}{\mu\text{mol dm}^{-3}} = \frac{A + 0,0031}{0,0406}$$

$$\frac{c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}}}{\mu\text{mol dm}^{-3}} = \frac{0,081 + 0,0031}{0,0406}$$

$$c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}} = 2,0714 \mu\text{mol dm}^{-3}$$

(1,0 b.)

11. Nejprve byl roztok zředěn  $1000\times$  a vzniklý roztok byl zředěn ještě  $50\times$ . Původní roztok je tedy  $50000\times$  koncentrovanější než roztok měřený.

$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 50000 \cdot c_{\text{merena}, \text{Zn}^{2+}}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 50000 \cdot 2,0714 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 0,10357 \text{ mol dm}^{-3}$$

(0,6 b.)

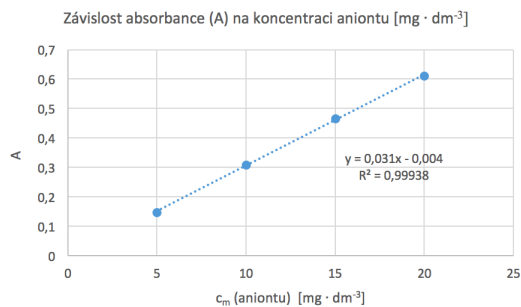
12. Jedná se o sírany. Látka použitá k přípravě roztoku je tedy síran zinečnatý (0,7 b.).

13. Heptahydrát síranu zinečnatého se triviálně nazývá bílá skalice. Používá se jako impregnační činidlo, součást barviv pro potisk tkanin, součást elektrolytu pro galvanické pokovování, při výrobě dalších zinečnatých sloučenin apod (0,4 b.).

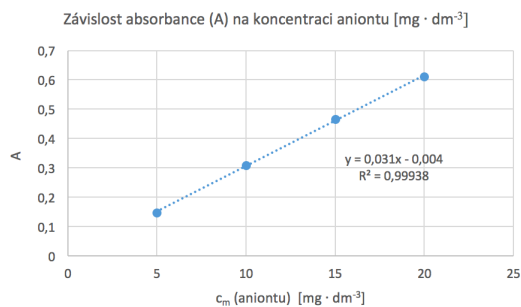
14. V nefelometrii měříme množství světla, které se rozptýlilo při průchodu paprsku. Detektor je ve směru kolmém na vystupující paprsek. V turbidimetrii měříme množství prošlého (nerozptýleného) světla a detektor je tedy v ose paprsku. Nefelometrie je citlivější než turbidimetrie, ale turbidimetrie je vhodnější pro koncentrovanější vzorky (0,4 b.).

15. Protože v tomto úseku je závislost absorbance na čase konstantní. Absorbance je tak čistě funkcí koncentrace a nikoliv času. Pro toto měření by absolutně nevyhovoval úsek přibližně mezi 1 a 3 minutou, kde se absorbance s časem podstatně mění. Mění se absorbance v průběhu měření je problém a je proto u nefelometrického i turbidimetrického stanovení zajistit co možná nejstejnější dobu od přípravy vzorku po samotné měření i když se zdá, že závislost absorbance na koncentraci je konstantní (**0,7 b.**).

16. Graf (**0,6 b.**):



17. Proložení (**0,4 b.**):



18. Výpočet (**1,6 b.**):

$$\frac{c_{\text{merena}, \text{SO}_4^{2-}}}{\text{mg dm}^{-3}} = \frac{A + 0,004}{0,031}$$

$$\frac{c_{\text{merena}, \text{SO}_4^{2-}}}{\text{mg dm}^{-3}} = \frac{0,300 + 0,004}{0,031}$$

$$c_{\text{merena}, \text{SO}_4^{2-}} = 9,80645 \text{ mg dm}^{-3}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}} = 1000 \times c_{\text{merena}, \text{SO}_4^{2-}}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}} = 1000 \cdot 9,80645 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}} = 9,80645 \text{ g dm}^{-3}$$

19. Výpočet:

$$\frac{c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}}}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}} \text{ g dm}^{-3}}{M_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\frac{c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}}}{\text{mol dm}^{-3}} = \frac{9,80645 \text{ g dm}^{-3}}{96,063 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}} = 0,10208 \text{ mol dm}^{-3}$$

**(0,6 b.)**

20. Za předpokladu, že vzorek obsahoval pouze síran zinečnatý, se látkové množství síranů tedy nutně musí rovnat látkovému množství zinečnatých kationtů.

$$c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = c_{\text{puvodni}, \text{SO}_4^{2-}} = 0,10208 \text{ mol dm}^{-3}$$

**(0,5 b.)**

21. Vyhodnocení:

Skutečná koncentrace:  $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,10172 \text{ mol dm}^{-3}$

N1:  $c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 0,10130 \text{ mol dm}^{-3}$  (rozdíl od skutečné hodnoty:  $4,2 \times 10^{-4}$ )

N2:  $c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 0,10357 \text{ mol dm}^{-3}$  (rozdíl od skutečné hodnoty:  $1,85 \times 10^{-3}$ )

N3:  $c_{\text{puvodni}, \text{Zn}^{2+}} = 0,10208 \text{ mol dm}^{-3}$  (rozdíl od skutečné hodnoty:  $3,6 \times 10^{-4}$ )

Nejmenší rozdíl od skutečné hodnoty má nápadník číslo 3 **(0,7 b.)**.

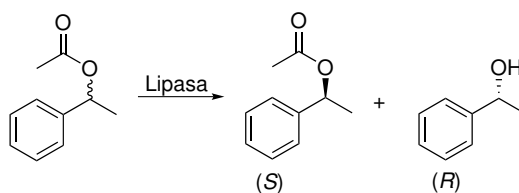
## Z4 – Organismus jako reakční banka (čtvrtá doplňková úloha)

Autor: Juraj Malinčík (e-mail: malincik.juraj@gmail.com)

10 bodů

- Lipasa z bakterie *Pseudomonas* se dá použít pro izolaci obou enantiomerů 1-fenylethanolu (Obr. 1). Navrhněte metodiku, jak pomocí této reakce izolovat enantiomerně čisté (*R*) a (*S*) izomery. Jako výchozí surovinu použijte racemický 1-fenylethyl-acetát. Předpokládejte, že s enzymem reaguje pouze (*R*) enantiomer.

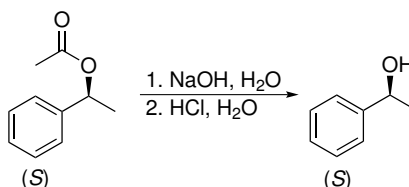
S enzymem reaguje pouze (*R*) enantiomer 1-fenylethyl-acetátu:



(0,4 b.)

Vziklý (*R*)-1-fenylethanol lze odseparovat od (*S*)-1-fenylethyl-acetátu, který s enzymem nereaguje, např. krystalizací nebo sloupcovou chromatografií (uznána každá jiná rozumná metoda) (0,2 b.).

Po separaci vzniklého (*R*)-1-fenylethanolu od (*S*)-1-fenylethyl-acetátu následuje hydrolýza esteru (*S*)-1-fenylethyl-acetátu na (*S*)-1-fenylethanol (lze použít i kyselou hydrolýzu):



(0,2 b.)

A dostáváme oba enantiomery 1-fenylethanolu (0,2 b.).

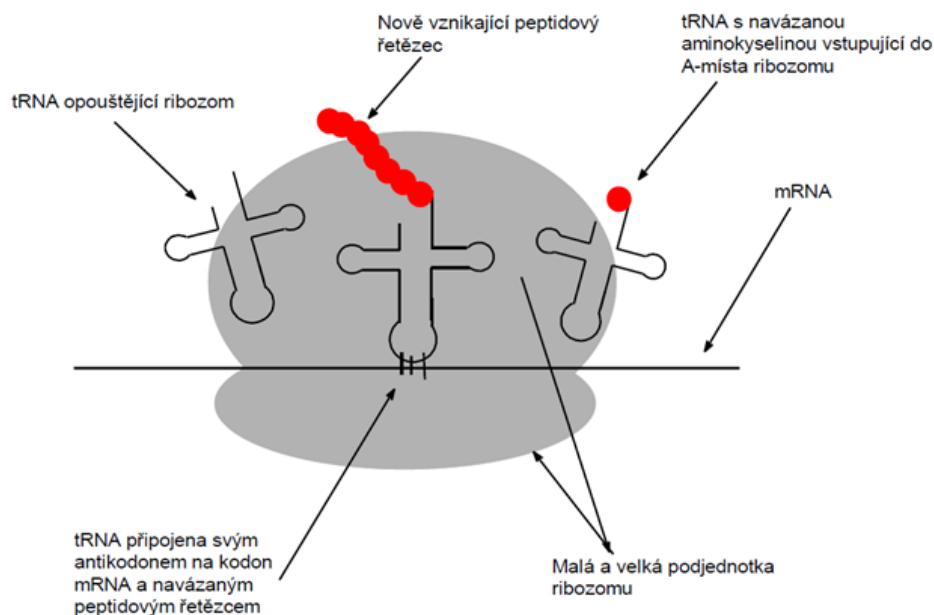
(Celkem 1,0 b.)

- Porucha kterého enzymu zapříčiňuje vznik fenylketonurie? Jak se tato nemoc léčí?

Postiženým enzymem je fenylalaninhydroxylasa (0,2 b.). Nemoc se obvykle léčí dodržováním přísné diety chudé na fenylalanin. Pacienti obvykle konzumují i výživové doplňky obsahující tyrosin, metabolit fenylalaninu (0,2 b.).

(Celkem 0,4 b.)

- Schematicky znázorněte syntézu proteinu v ribosomu. Jaké druhy nukleových kyselin se zúčastňují tohoto procesu a jaké mají funkce?



Převzato z řešení Filipa Svěráka. Za schéma (0,6 b.).

RNA účastníci se procesu: ribosomální RNA (rRNA), mediátorová RNA (mRNA) a transferová RNA (tRNA). Za vyjmenování (0,2 b.).

rRNA – spolu s ribosomálními proteiny tvoří samotný ribosom

mRNA – návod, podle kterého ribosom syntetizuje protein, nosič genetické informace.

tRNA – přenašeč aminokyselin.

Za každou správně vysvětlenou funkci (0,6 b.).

(Celkem 1,4 b.)

4. Vypočítejte množství energie v jednotkách ATP, které získá organismus odbouráním jedné molekuly následujícího lipidu (Obr. 2). Předpokládejte, že mastné kyseliny degradují pouze procesem  $\beta$ -oxidace a je nutné je před tím aktivovat, acetylkoenzym A vstupuje do Krebsova cyklu, redukováné kofaktory putují do dýchacího řetězce a molekula glycerolu se po mírné úpravě metabolizuje procesem glykolýzy. Nezapomeňte uvést postup výpočtu.

Ze zadaného lipidu dostaneme po hydrolýze triacylglycerolu lipasou dvě molekuly kyseliny palmitové (16 uhlíků), jednu molekulu kyseliny stearové (18 uhlíků) a jednu molekulu glycerolu (0,2 b.).

Tyto látky jsou metabolizovány následovně:

- Glycerol se nejdříve nafosforyluje pomocí enzymu glycerolkinasy ( $-1$  ATP) a zoxiduje enzymem glycerolfosfát dehydrogenasy ( $+1$  NADH) na glyceraldehyd-3-fosfát, který vstupuje do procesu glykolýzy. Glyceraldehyd-3-fosfát se transformuje na pyruvát ( $+2$  ATP,  $+1$  NADH), který se přemění na acetylkoenzym A (AcCoA) procesem oxidační dekarboxylace ( $+1$  NADH). Výtěžek z jedné molekuly glycerolu tedy činí 1 AcCoA, 1 ATP a 3 NADH (0,4 b.).
- Mastné kyseliny se nejdříve aktivují koenzymem A ( $-2$  ATP). AcylCoA se pak procesem  $\beta$ -oxidace štěpí postupně až na AcCoA (Lynenova spirála). Při každé otočce Lynenovy spirály vzniká 1 AcCoA, 1 NADH a 1 FADH<sub>2</sub>. Výtěžek 1 molekuly kyseliny palmitové je po 7 otočkách Linenovy spirály 8 AcCoA, 7 NADH a 7 FADH<sub>2</sub>, přičemž

je ale potřeba dodat energii ve formě 2 ATP. Pro kyselinu stearovou to je podobně 9 AcCoA, 8 NADH, 8 FADH<sub>2</sub> a –2 ATP (0,4 b.).

- AcCoA se přeměňuje v Krebsově cyklu až na CO<sub>2</sub> za vzniku 1 GTP, 3 NADH a 1 FADH<sub>2</sub>. GTP je dále počítán jako energetický ekvivalent ATP (0,4 b.).
- Redukované kofaktory se v dýchacím řetězci oxidují za vzniku ATP, a to 1 NADH = 2,5 ATP; FADH<sub>2</sub> = 1,5 ATP (0,4 b.).

Celková bilance pro jednu molekulu triacylglycerolu:

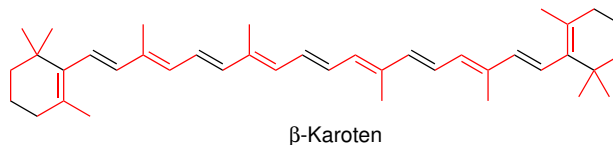
- $(1 + 8 + 8 + 9) = 28$  AcCoA ze všech procesů, ze kterých dále vzniká celkově 28 GTP, 84 NADH a 28 FADH<sub>2</sub> v Krebsově cyklu.
- 84 NADH z Krebsova cyklu AcCoA a 25 NADH z ostatních procesů. Dohromady 109 molekul NADH, které vytvoří v dýchacím řetězci 272,5 molekul ATP.
- 28 FADH<sub>2</sub> z Krebsova cyklu AcCoA a 22 FADH<sub>2</sub> z ostatních procesů. Dohromady 50 molekul FADH<sub>2</sub>, které vytvoří v dýchacím řetězci 75 molekul ATP.
- Spotřeba ATP na aktivaci mastných kyselin dohromady činí 6 ATP.

Celkový výtěžek ATP nakonec činí:  $1 + 28 + 272,5 + 159 - 6 = 370,5$  ATP (1,0 b.).

Výsledek se může lišit v závislosti od energetických výtěžků jednotlivých procesů, které se v literatuře mohou mírně lišit (**Celkem 2,8 b.**).

5. V následujících přírodních látkách (Obr. 5) vyznačte stavební bloky a nakreslete jejich vzorce.

Tato úloha může mít i více správných řešení. Jedno z nich:

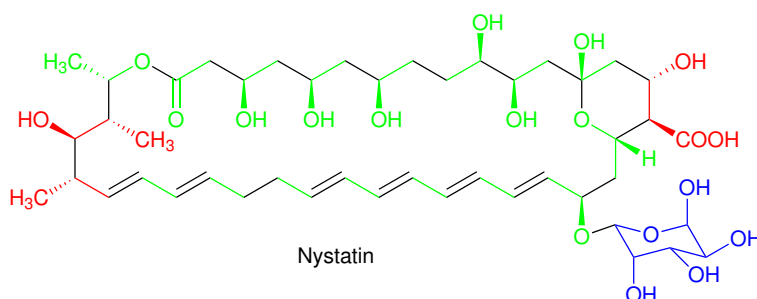


β-Karoten se skládá z 8 jednotek isoprenu (0,6 b.).

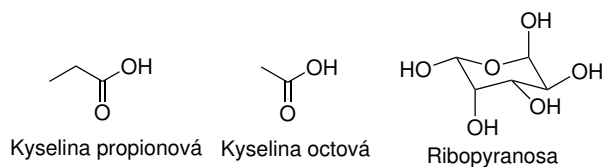


(0,2 b.)

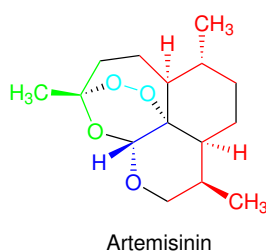
Nystatin se dá poskládat například z 3 jednotek kyseliny propionové (červená), 16 jednotek kyseliny octové (modrá) a jedné molekuly ribopyranosy (0,6 b.).



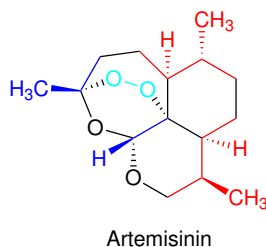
(0,2 b.)



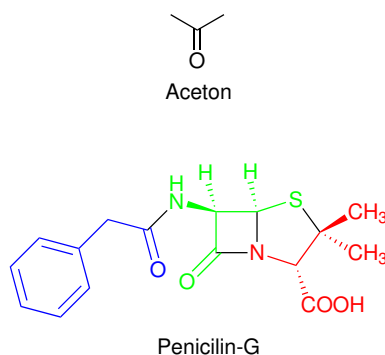
Artemisinin se dá znázornit jako spojení kyseliny octové (modrá), acetonu (zelená), molekuly kyslíku (azurová) a 2 jednotek isoprenu (červená). Nicméně, příroda to ve skutečnosti dělá trochu jinak a proces o něco složitější.



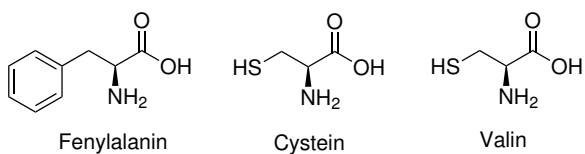
Artemisinin se postupně syntetizuje ze 3 jednotek isoprenu, přičemž se jedna z jednotek rozdělí na dva celky (modrá) (0,6 b.).



(0,2 b.)



A na závěr, penicilin G se skládá z aminokyselin fenylalaninu (modrá), cysteinu (zelená) a valinu (červená) (0,6 b.).



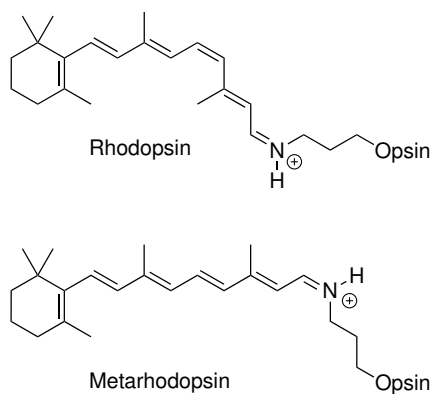
(0,2 b.)

(Celkem 3,2 b.)

6. Navrhňte, z jaké aminokyseliny může pocházet  $\text{-NH}_2$  skupina v aktivním místě enzymu opsinu.

Lysin (0,4 b.).

7. Navrhňte, jakým způsobem se retinal váže k opsinu. Nakreslete vzorec rhodopsinu a metarhodopsinu. Opsinovou část komplexů můžete zjednodušit podle obrázku 6.



Za správné řešení se považují i nenaprotované formy komplexů (0,8 b.).



**S8 – Loučící úloha (osmá úvodní úloha)**

*Autoři: Erik Kalla (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)  
Milan Říha (e-mail: erik.kalla@atlas.cz)*

3 body

## 1. Doplněný text:

Nejprve biochemici provedli totální hydrolýzu fosfolipidu, čímž získali 2 rozdílné mastné kyseliny, aminoalkohol, fosfát a glycerol. Přítomnost fosfátu byla dokázána pomocí molybdenové soluce, která se vzorkem po totální hydrolýze poskytla sraženinu žluté barvy.

Pomocí hmotnostní spektrometrie, byla určena molární hmotnost aminoalkoholu, která činila  $104,17 \text{ g mol}^{-1}$ , což odpovídá molekule cholinu. U mastných kyselin byly prokázány rozdílné vlastnosti. Jedna z nich je kapalina a druhá z nich je pevná látka. Kapalná mastná kyselina reagovala se zředěným roztokem bromu, přičemž došlo k jeho odbarvení. Biochemici tímto prokázali, že sloučenina obsahuje násobnou/é vazbu/y. Reakcí 1 molu kapalné mastné kyseliny s kapalným oxidem osmičelým vznikla kyselina dihydroxyoktadekanová. Byl spotřebován právě 1 mol tohoto oxidu, což ukázalo přítomnost jedné dvojně vazby. Pozice této vazby byla určena pomocí reakce zvané ozonolýza, kdy vznikly 2 fragmenty – nonanal a 9-oxononanová kyselina. Elementární analýzou byl zjištěn empirický vzorec tuhé kyseliny  $\{\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}\}$ , který odpovídá kyselině palmitové. Pozice jednotlivých fragmentů byla určena štěpením specifickými hydrolytickými enzymy, zvanými fosfolipasy. Typ A1 tohoto hydrolytického enzymu odštěpil kyselinu palmitovou. Typ D tohoto hydrolytického enzymu pak odštěpil aminoalkohol atd. (**1,5 b.**).