



Masarykova univerzita
Přírodovědecká fakulta
Ústav chemie a NCBR



1. ročník, 1. série
2010 / 2011

Milí čtenáři

Vítejte u historicky první brožurky ViBuChu! Doufáme, že jste si pořádně užili prázdniny a jste plni elánu do dalšího školního roku! Pro ty z vás, kteří se zajímáte o chemii, máme skvělou zprávu – je tu nový korespondenční kurz, který vás zasvětil do tajů opravdové vědy! Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky je příležitostí pro vás, jak se něco nového naučit, poznat vědce i nové kamarády a hlavně zjistit, že chemie je zábava!

ViBuCh vznikl z iniciativy několika pracovitých studentů Přírodovědecké fakulty, kteří budou letos psát bakalářskou práci (takže jsou to docela zelenáči!). Tito studenti shromáždili tým autorů, skutečných vědců a expertů ve svém oboru, aby napsali úlohy pro vás, zejména studenty středních škol. Důležitým cílem tohoto kurzu je pro nás nejenom nabídnout jiný pohled na chemii než je tomu ze školních lavic, ale také umožnit vám, abyste zkusili sami pracovat v laboratoři a poznali univerzitní prostředí.

Středobodem většiny úloh letošního ročníku ViBuChu jsou čtyři témata – fotochemie, fyzikální organická chemie, chemoinformatika a bioinformatika. Ti nejúspěšnější z vás, kteří se zúčastní závěrečného soustředění, budou moci poznat krom jiného právě výzkum v těchto oblastech.

A teď pár základních informací o průběhu kurzu – ViBuCh bude probíhat ve čtyřech sériích během školního roku. Doba na řešení každé série se bude pohybovat kolem dvou měsíců. V každé sérii naleznete tři úlohy z výše uvedených oblastí a navíc jednu doplňkovou, takže celkem budou v jedné sérii čtyři úlohy. Doporučujeme ke každé úloze sledovat i studijní materiály na webových stránkách kurzu.

Vyřešené úlohy nám můžete posílat buď elektronicky přes Odevzdávárnu, nebo klasicky poštou na následující adresu: NCBR - budova A4, Stanislav Geidl, Kamenice 5, 625 00 Brno. Hlavně si prosím pečlivě hlídejte data uzavírek jednotlivých sérií, která budou zveřejněna také na webových stránkách!

Přestože se vám některé úlohy možná budou zdát ze začátku složité, nepropadejte hned panice, prostudujte si materiály k úloze a vyřešte úkoly, které zvládnete. Budeme moc rádi, pokud nám budete posílat i částečně vyřešené úlohy – my se na ně podíváme, opravíme je a zveřejníme autorská řešení. ViBuCh je tu pro vás!

Za všechny členy týmu,

Miroslav Brumovský

Zadání 1. série ViBuChu

Úloha A1: Prostorové uspořádání molekul organických sloučenin

12 bodů

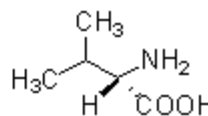
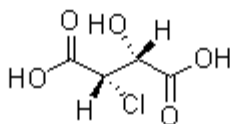
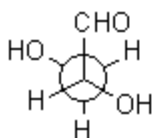
Autor: Jaromír Literák

Následující cvičení vyžaduje určitou schopnost prostorové představivosti. Zpočátku pro vás může být obtížné představit si na základě vzorce uspořádání molekuly v prostoru. Velice vhodnou pomůckou v této fázi jsou stavebnice modelů molekul, které vám určitě vaše střední škola zapůjčí.

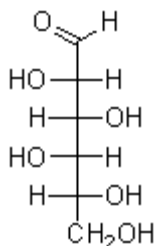
Cvičení v převádění různých reprezentací prostorového uspořádání molekul

Fischerova projekce nese jméno německého chemika Emila Fischera, jehož práce výrazně přispěla k rozvoji organické chemie. Jedním z jeho významných počinů bylo objasnění vzájemného uspořádání hydroxylových skupin v řadě cukrů. K reprezentaci zjištěného uspořádání použil projekci, která je používána dodnes a nese stále jeho jméno. Použití Fischerovy projekce nemusí být omezeno jen na cukry a podobné deriváty.

1. Pokuste se do Fischerovy projekce převést následující molekuly, které jsou zakresleny pomocí klínkového vzorce nebo Newmanovy projekce!



2. Pokuste se z Fischerovy projekce do klínkového vzorce překreslit molekulu D-Idosu.

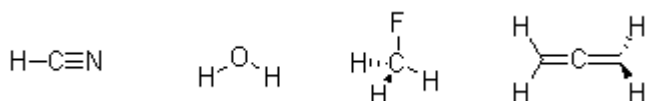


Konformační analýza

3. Pokuste se nakreslit závislost vnitřní energie na dihedralním úhlu u následujících sloučenin: chlorethan, 1,2-dichlorethan, 1,1-dichlorethan a 1,1,2-trichlorethan. Přesná energie bodů křivky není důležitá, rozhodující bude správné určení minim a maxim a jejich relativní pozice na energetické škále.

Symetrie molekul

- Pokuste se odhadnout, který prvek symetrie můžeme nejčastěji nalézt u organických sloučenin!
- Operace symetrie lze vzájemně kombinovat. Kombinace operací symetrie se formálně označuje za jejich násobení. Záleží však při jejich provádění na pořadí? Ověřte komutativnost dvou operací symetrie, rotace a zrcadlení, na molekule amoniaku! (Abyste mohli srovnat výsledek jednoho i druhého postupu, budete muset sledovat osud jednotlivých atomů vodíku, usnadníte si to například očíslováním těchto atomů).
- U následujících molekul identifikujte přítomné prvky symetrie, pokuste se ke každé z uvedených molekul navrhnout jinou molekulu, která bude mít stejné symetrické vlastnosti (bude mít stejnou kombinaci prvků symetrie, bude tedy patřit do stejné bodové grupy symetrie)! Pokuste se také ke každé z uvedených molekul najít makroskopický objekt, který bude mít stejné symetrické vlastnosti (bude mít stejnou kombinaci prvků symetrie). Do řešení vložte fotografii nebo obrázek s makroskopickým objektem, slovní popis nebude dostatečný. Ve všech těchto příkladech uvažujte o molekulách jako o statických objektech.



- Bodová grupa symetrie C_1 zahrnuje objekty s nejnižší symetrií, asymetrické objekty, které mají jediný prvek symetrie – identitu. Pokuste se nakreslit alespoň jednu molekulu, která patří do této grupy symetrie!

Úloha B1: Budiž světlo!**13 bodů**

Autor: Tomáš Šolomek

Festival jednotek energie

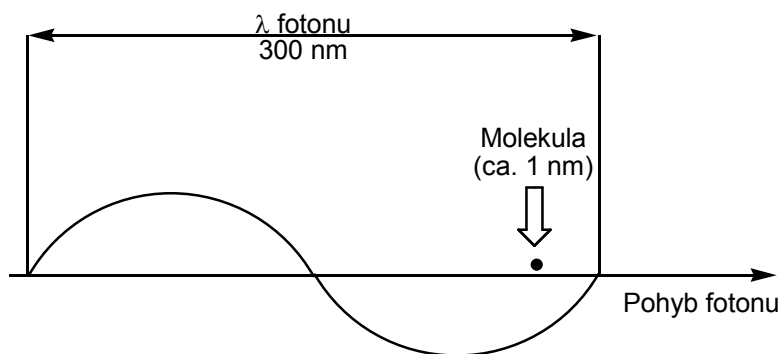
Typickým problémem vědy jsou jednotky. Organičtí fotochemici rádi charakterizují světlo vlnovou délkou, spektroskopici například vlnočtem (ν cm^{-1}) a kvantoví chemici zase energií v elektronvoltech nebo kJ mol^{-1} . Ujasnění jejich přepočtu bude pro vás zahřívací rozcvíčkou a naplní první úlohy.

- Vyjádřete energii fotonu pomocí vlnové délky. Nezapomeňte na vztahy v doprovodném textu.
- Dalším rozšířeným pojmem je vlnocet ($\tilde{\nu}$). Vlnocet je převrácená hodnota vlnové délky a vyjadřuje počet vln na jednotku délky. Vyjádřete energii fotonu pomocí vlnocetu.
- Vyhledejte definici kalorie a elektronvoltu. Spočítejte frekvenci a energii (v J, eV a kcal mol^{-1}) fotonu s vlnovou délkou zeleného světla (520 nm).

Ultrarychlé děje: absorpce

Fotochemické děje patří mezi ultrarychlé události v přírodě. Absorpce fotonu je nejrychlejším procesem z nich. Tak krátké časy jsou v podstatě mimo lidskou představivost. Pro jejich přiblížení se pokuste vyřešit následující úkol.

- Předpokládejte, že „délka“ fotonu je přibližně stejná jako jeho vlnová délka (Obrázek U2.1). Vypočtete, jakou maximální dobu může trvat absorpce pro světlo s vlnovou délkou 300 nm?

Obrázek U2.1

Pro následující body budete potřebovat rovníkový poloměr Země i naši oběžnou dráhu kolem Slunce. Obojí najdete na webu¹.

- Kolikrát byste přešli pěšky po rovníku kolem Země za 80 dní, pokud byste uměli udělat 1 krok za čas vypočtený v předešlém bodu a jeho délka by byla asi 75 cm?
- Byl Willy Fog lepší?

¹ <http://cs.wikipedia.org/wiki/Zem%C4%9B>

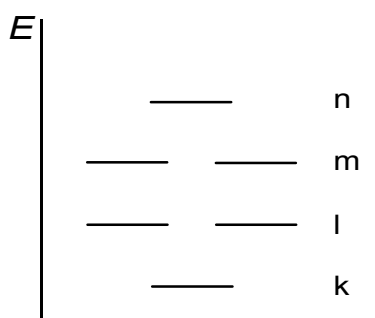
g. Byl Jurij Gagarin ve Vostoku lepší?

h. Byli byste schopni touto rychlostí za jednu sekundu obejít Slunce po oběžné dráze Země?

Absorpční spektrum

Pokusíme se teď nakreslit vlastní absorpční spektrum smyšlené molekuly na základě několika předpokladů. Budeme předpokládat, že naše molekula bude mít uspořádání orbitalů, jaké je znázorněno na obrázku níže (Obrázek U3.1) a 6 elektronů². Budeme uvažovat jenom jednoelektronové přechody. Každý jeden elektronový přechod bude mít stejnou pravděpodobnost a energetický rozdíl mezi dvěma sousedícími hladinami bude stejný ($A = l - k = m - l = n - m$). Rovněž myslete na to, že každý orbital (i v degenerované³ hladině) je jedinečný, a tudíž excitaci elektronu z a do každého orbitalu počítejte zvlášť.

Obrázek U3.1 Rozložení orbitalů smyšlené molekuly



- Kolik čar bude v absorpčním spektru naší molekuly?
- Jaký bude poměr intenzit těchto signálů?
- Změní se počet čar, když se změní vzdálenost hladin na $2 \times (m - l) = l - k = n - m$?
- Změní se intenzita, když bude platit energetická podmínka v bodu k?
- Jaká by byla odpověď, kdyby se najednou jednotlivé elektronové přechody začaly lišit svou pravděpodobností⁴?

Představme si teď, že naše molekula přijala jeden elektron se spinem α (šipka nahoru).

- Pokuste se znovu odpovědět na otázky z bodů i–l.
- Pokuste se krátce formulovat závěr z bodů i–n.
- Vyneste všechna čtyři spektra do grafu⁵ v programu MS Excel. Zvolte sloupcový graf a v jeho možnostech nastavte šířku sloupce, aby co nejvíce připomínala čáru.

² Vzpoměňte na Pauliho vylučovací princip a Hundovo pravidlo.

³ Energetická hladina, na které se nachází víc funkcí (orbitalů).

⁴ Což se začíná blížit reálné molekule.

Změna absorpčního spektra s elektronovou strukturou molekuly: Potenciálová jáma

V této úloze si ukážeme, jak se může měnit excitační energie molekuly se změnou chromoforu. K řešení budete potřebovat vzorce vztahující se k modelu částice v nekonečně hluboké potenciálové jámě, které jsme si ukázali v doprovodném textu.

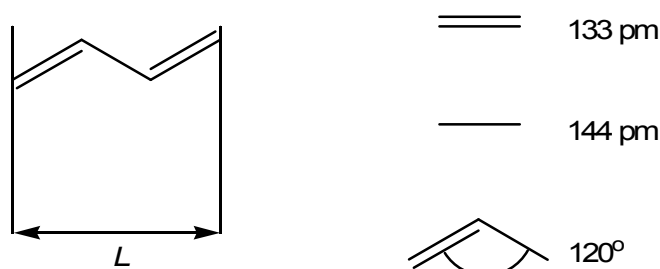
- q. Pomocí vztahu pro energii nejdříve určete, jaké je rozložení energetických hladin v modelu potenciálové jámy. Pokuste se ho přibližně načrtnout až pro $n = 5$. Kdo si troufá, může na každou hladinu dokreslit i průběh příslušné vlnové funkce.

V následujících bodech se podíváme na absorpci jednoduchých polyenů. Pro zjednodušení budeme uvažovat jenom jejich p_z orbitaly, které v polyenech tvoří dvojné vazby. Rovněž budeme uvažovat jenom přechody elektronů z nejvyššího obsazeného (molekulového) orbitalu⁶ do nejnižšího neobsazeného (molekulového) orbitalu⁷.

Do energetického diagramu, který jste sestrojili v bodě q, doplňte valenční p_z elektrony pro molekulu ethenu.

- r. Spočítejte, jakou energii v eV a vlnovou délku v nm musí mít foton, aby dokázal excitovat elektron v molekule ethenu. Délku dvojné vazby v ethenu, která je přibližně 133 pm, pokládejte za délku (L) potenciálové jámy.
- s. Spočítejte také energie v eV a vlnové délky v nm potřebné k excitaci elektronů z HOMO do LUMO pro buta-1,3-dien, hexa-1,3,5-trien a okta-1,3,5,7-tetraen. Velikost potenciálové jámy spočítejte dle následujícího obrázku (Obrázek U4.1), kde jsou uvedené i geometrické parametry, které budete potřebovat.

Obrázek U4.1 Geometrické parametry pro sestrojení potenciálové jámy polyenů



- t. Kam se posouvá energie prvního elektronového přechodu s přibývajícími dvojnými vazbami? Doplňte Tabulku U4.1. výsledky vypočtenými v bodech r–s.

⁵ Klidně každý zvlášť.

⁶ HOMO z anglického Highest Occupied Molecular Orbital

⁷ LUMO z anglického Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Tabulka U4.1

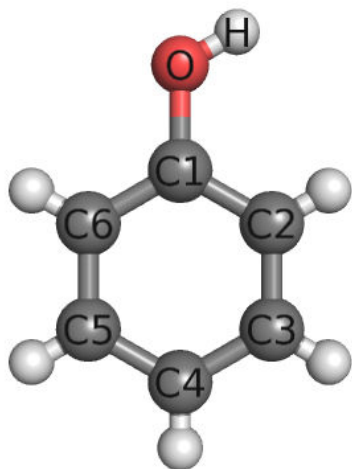
Molekula	Teoreticky spočtená hodnota energie		Experiment (nm)
	eV	nm	
Ethen			171
Buta-1,3-dien			217
Hexa-1,3,5-trien			258
Okta-1,3,5,7-tetraen			302

- u. Kolik dvojných vazeb by musel mít polyen, aby byl přechod HOMO–LUMO možný jenom termickou excitací⁸, jejíž hodnota je kT , kde k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota (berte 300 K). V případě kdy jsou elektronové přechody dostupné jenom díky termické excitaci, mluvíme o elektricky vodivých látkách.

⁸ Při malé separaci kvantových stavů stačí termický pohyb částic k excitaci (například rotace molekul).

Úloha C1: Hledáme, počítáme a zobrazujeme fenoly**12 bodů**

Autoři: RNDr. Radka Svobodová Vařeková, Ph.D., Stanislav Geidl



Cílem první úlohy je seznámit se se základními chemoinformatickými metodami zpracování molekul, jako je například způsob zápisu molekul v počítači, vyhledávání molekul v databázích, výpočet vlastností molekul a molekulových deskriptorů. V rámci této úlohy si rovněž připravíte malou databázi chemicky podobných molekul, konkrétně fenolů, se kterými budete pracovat v navazujících úlohách tohoto tématu.

Obrázek 1: Fenol s konvencí značení

1. Vyhledejte v databázi DTP NCI molekuly, jejichž názvy jsou uvedeny v tabulce níže. Databáze je dostupná na adrese <http://129.43.27.140/ncidb2/>.

Český název	Anglický název
4-nitrofenol	4-nitrophenol
2,3,5-trimethylfenol	2,3,5-trimethylphenol
2,3-dinitrofenol	2,3-dinitrophenol
2,4,6-trichlorfenol	2,4,6-trichlorophenol
2,5-dimethylfenol	2,5-dimethylphenol
2,6-dichlor-4-nitrofenol	2,6-dichloro-4-nitrophenol
2-ethylfenol	2-ethylphenol
2-chlor-4-nitrofenol	2-chloro-4-nitrophenol
3,4-dimethylfenol	3,4-dimethylphenol
3,5-dimethylfenol	3,5-dimethylphenol
3-ethyl-5-methylfenol	3-ethyl-5-methylphenol
m-kresol	m-cresol
m-kyanfenol	m-cyanophenol
o-kyanfenol	o-cyanophenol
p-kyanfenol	p-cyanophenol
fenol	phenol
2,5-dichlorfenol	2,5-dichlorophenol
4-methyl-2,6-dichlorfenol	4-methyl-2,6-dichlorophenol
kyselina salicylová	salicylic acid
3-aminofenol	3-aminophenol
3-nitrofenol	3-nitrophenol
4-chlor-3,5-dimethylfenol	4-chloro-3,5-dimethylphenol

Molekuly (konkrétně jejich 3D struktury) si stáhněte do počítače a vyplňte následující tabulku s informacemi.

Název molekuly	NSC index	CAS index
benzen*	67315	71-43-2
...

* příklad vyplnění

2. Pomocí programů ChemSketch nebo ArgusLab změřte vazebné délky (R), vazebné úhly (α) a dihedrální (θ) úhly:

R(O-H):

3-nitrofenol

4-chlor-3,5-dimethylfenol

R(C1-O):

2-chlor-4-nitrofenol

3,4-dimethylfenol

α (C1-O-H):

2,3,5-trimethylfenol

3,5-dimethylfenol

m-kyanfenol

fenol

θ (C2-C1-O-H):

2-ethylfenol

2,5-dichlorfenol

θ (C6-C1-O-H):

2,3-dinitrofenol

3-nitrofenol

3. Spočítejte vzdálenost atomu H (v hydroxylové skupině) od středu benzenového jádra pro sloučeniny: fenol a 4-nitrofenol.
4. Spočítejte vzdálenost atomu H (v hydroxylové skupině) od těžiště molekuly pro sloučeniny: fenol, 4-nitrofenol a m-kyanfenol.
5. Doplňte tabulku s fingerprinty:

	benzen	-OH	-Cl	-NO ₂	-NH ₂	-CN	-CH ₃
fenol							
3-nitrofenol							
p-kyanfenol							
3-aminofenol							
2,6-dichlor-4-nitrofenol							
4-methyl-2,6-dichlorfenol							
m-kresol							

6. Vypočítejte Tanimotův a Diceův podobnostní koeficient pro následující dvojice molekul: fenol a 3-aminofenol, fenol a 2,6-dichlor-4-nitrofenol, p-kyanfenol a m-kresol.

7. Která dvojice molekul z tabulky s fingerprinty má nejnižší Tanimotův koeficient?
8. Nalezněte nebo navrhněte další deskriptor, který lze vypočítat na základě fingerprintů.
9. Představte si, že máte k dispozici pouze 2D strukturu nějakého substituovaného fenolu. Navrhněte a popište postup pro získání prostorového uspořádání (3D struktury) této sloučeniny.

Doporučení: vizualizujte si všechny molekuly, podívejte se na ně a zkontrolujte, jestli jste stáhli správné molekuly a jestli se jedná o 3D struktury (databáze obsahuje rovněž 2D struktury).

Úloha W: Kreslení chemických struktur

10 bodů

Autoři: Miroslav Brumovský, Petr Stadlbauer

Jistě jste se už setkali se situací, kdy jste potřebovali na počítači nakreslit nějaký strukturní vzorec, obrázek molekuly či reakční schéma. Který nástroj k tomu ale použít? V této úloze vám představíme program stvořený právě pro tyto účely – ChemSketch. Tento program, stejně jako celá řada dalších, zvládá spoustu užitečných operací od kreslení vzorců po 3D vizualizace, výpočty a kreslení schémat a různých aparatur. ChemSketch má ale jasnou výhodu oproti jiným podobným programům – je k dispozici zdarma!

Instalace programu ChemSketch

Abyste mohli program ChemSketch bezplatně stáhnout, je potřeba se nejdříve zaregistrovat na adrese ACD/Labs <http://www.acdlabs.com>. Tlačítko pro registraci najdete na hlavní stránce v horním panelu. K úspěšné registraci je potřeba aktivovat účet přes elektronickou poštu (celý postup vytvoření účtu je velmi jednoduchý a intuitivní, jediné, co je potřeba, je základní znalost angličtiny).

A nyní už k samotné instalaci. Stáhnutí programu ChemSketch je možné na adrese <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/>, kterou buď zadáte do vašeho prohlížeče, nebo se k ní proklikáte na stránce <http://www.acdlabs.com> přes Products >> Chemical Drawing and Nomenclature >> Structure Drawing >> ChemSketch >> ChemSketch Freeware. Pro úspěšné stažení je potřeba být přihlášen ke svému uživatelskému účtu.

Stažený instalátor spusťte standardním způsobem. Při výběru komponent k instalaci doporučujeme nechat označené všechny možnosti (třeba se vám později budou hodit). Opravdu nezbytné je pouze označení políček ACD/ChemSketch FreeWare a ACD/3D Viewer FreeWare. Celý software se všemi komponentami má velikost asi 80 MB.

Při prvním spuštění je potřeba nastavit poslední věc, a to přidružené formáty, tedy formáty, které budou otevírány pomocí programu ChemSketch. Vzhledem k tomu, že nabídka obsahuje formáty různých chemických editorů, doporučujeme je označit všechny.

1. Vaším prvním úkolem bude nainstalovat program ChemSketch podle návodu uvedeném výše. Program poté spusťte.




Ovládání programu ChemSketch

K ovládání programu je potřeba říci už na začátek, že je velmi intuitivní a nejlépe se učí přímo v něm, nejlepší je tedy nebát se a začít experimentovat! Pár základních věcí je nicméně dobré zmínit:

ChemSketch pracuje ve dvou základních módech: kreslení struktur **Structure** a kreslení obrázků **Draw**. Jejich přepínač je v levém horním oknu základní lišty. V módu Structure se kreslí strukturní chemické vzorce a reakční schémata, zatímco v módu Draw se nachází nástroje pro kreslení grafických objektů a popisování těchto objektů i vytvořených struktur.

Práce s programem je opravdu velmi jednoduchá. Pokud si nebudete s něčím vědět rady, podívejte se do přehledné příručky v češtině, kterou naleznete na následující adrese: <http://www.vscht.cz/lam/new/chemskCZ.pdf> (pro pochopení základů doporučujeme přečíst si kapitulu 3 – Kreslení jednoduchých struktur).

Součástí programového balíčku je i program 3D Viewer, který umožňuje vizualizaci molekul a zjišťování geometrických parametrů. V následujících třech bodech je stručně vysvětlen postup při vizualizaci molekuly:

- v módu Structure vybereme strukturu, kterou chceme vizualizovat. K tomu použijeme tlačítko  a klikneme do blízkosti molekuly, která nás zajímá
- optimalizujeme prostorovou strukturu tlačítkem 
- spustíme 3D Viewer tlačítkem 

Kompletní manuál k celému balíčku ACD/Labs je součástí instalace, proto se do něj neváhejte podívat, pokud vám cokoliv nebude jasné.

V následujících úkolech si vyzkoušíte kreslení molekul a jejich vizualizaci. Při hodnocení bude zohledněna i názornost molekul, proto používejte tlačítko Clean Structure (optimalizace tvaru molekuly) tam, kde to bude nutné. Vytvořené molekuly buď uložte jako obrázky, nebo je zkopírujte do textového editoru (ne poznámkový blok :-)) a uložte jako jeden dokument, což je rychlejší a elegantnější. V případě obou zmíněných programů probíhá kopírování a vkládání jednoduše pomocí kombinací ctrl+C a ctrl+V.

2. Vaším druhým úkolem bude nakreslit jednu libovolnou organickou molekulu v programu ChemSketch, která bude obsahovat jednu hydroxylovou skupinu, jednu aminoskupinu a jeden chlor.
3. Vizualizujte předchozí molekulu v programu 3D Viewer pomocí kuličkového modelu (Balls and Sticks).
4. Nakreslete molekulu 1-(2-hydroxy-4-methoxyfenyl)-5-methylhex-4-en-1,3-dionu v ChemSketch a určete její molární hmotnost (*nápověda: můžete ji zjistit pomocí tétohož programu*). Do výsledků uveďte strukturní vzorec i vypočtenou hmotnost.
5. Překreslete následující vzorec a proveďte jeho 3D vizualizaci pomocí kuličkového modelu. Dávejte pozor na prostorové uspořádání jednotlivých atomů! Z vizualizované molekuly poté zjistěte torzní úhel mezi atomy O4' → C1' → N7 → C5, jak popisují červené šipky. Do výsledků uveďte obrázek 3D vizualizované molekuly a zjištěnou hodnotu torzního úhlu.

