



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



ViBuCh

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 2. série

5. ročník (2014/2015)

A2 – Proteinové inženýrství a biokatalýza

Autor: Tomáš Buryška (e-mail: buryska.tomas@gmail.com)

16 bodů

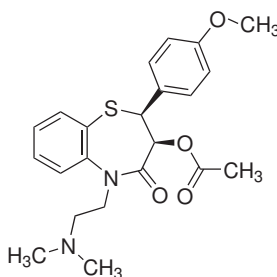
1. Řešení (2,0 b.):

| PDBID | α -helixy | β -listy |
|-------|------------------|----------------|
| 1o2d | 13 | 9 |
| 1tqq | 9 | 8 |
| 1yqd | 12 | 22 |
| 4iar | 16 | 0 |
| 4ms4 | 11 | 15 |
| 4ny4 | 17 | 13 |

2. Nejmenší odchylka – (a). Nejvíce α -helixů – (d). Nejvíce β -listů – (b). (2,0 b.)

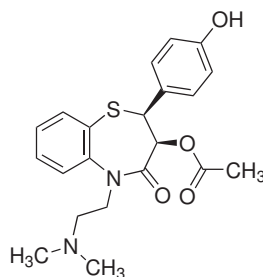
3. Ditiagem (3,0 b.)

COC1=CC=C(C=C1)[C@H]2[C@@H](OC(C)=O)C(=O)N(CCN(C)C)C3C(=CC=CC=3)S2

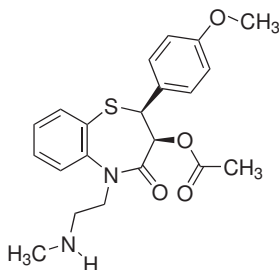
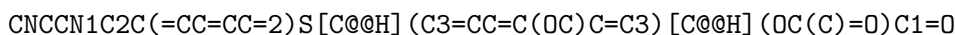


O-dealkylace

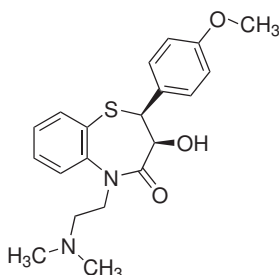
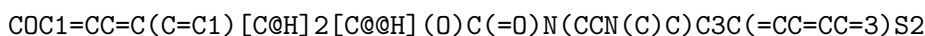
CN(C)CCN1C2C(=CC=CC=2)S[C@@H](C3=CC=C(O)C=C3)[C@H](OC(C)=O)C1=O



N-dealkylace



Hydrolyzáza



4. V tomto úkolu nám řádl tiskařský šotek, takže stačilo pouze nakreslit molekulu s inhibiční konstantou 300 nM. Původně jste měli vybrat mezi 6 látkami tu s nejnižší konstantou. Moje chyba, vaše snadné body ☺. (2,0 b.)
5. Řešení (4,0 b.):

Pozice 1 – dvě přímá srovnání mezi H a CH₃. CH₃ analog je více aktivní.

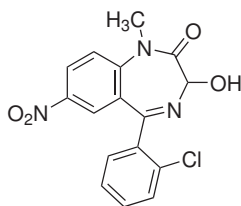
Pozice 2 – pouze jedno přímé srovnání. Karbonyl účinnější než CH₂ skupina.

Pozice 3 – tři porovnání. Vodík je lehce účinnější než OH. Ale při porovnání **2** a **4** vidíme, že OH je třikrát účinnější jak H. U analog **7** a **8** vidíme, že vodík je lepší než CH₃. Jestliže je H lepší než CH₃, pak i OH bude lepší než CH₃.

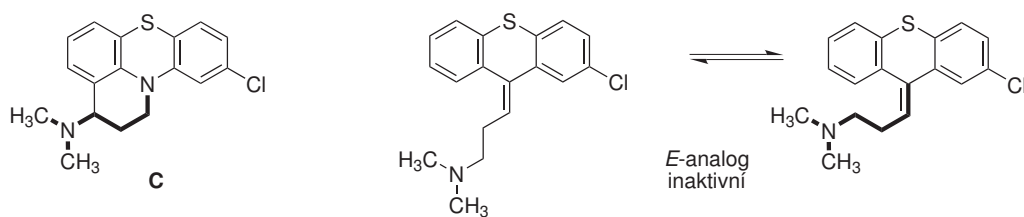
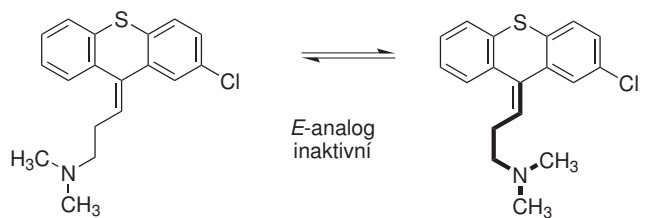
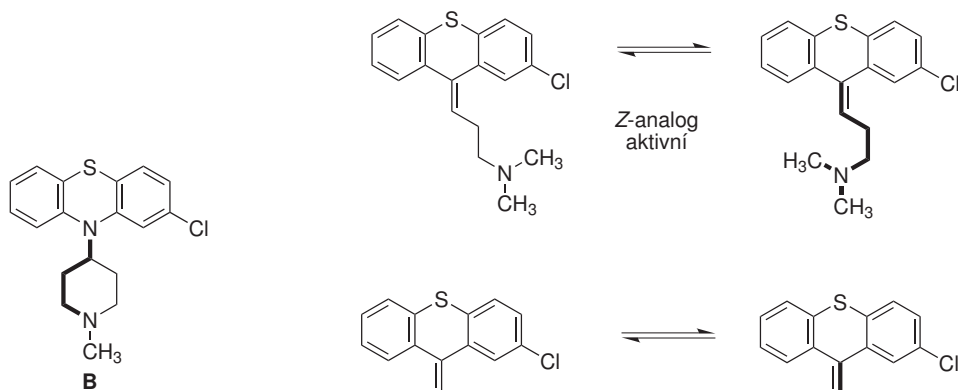
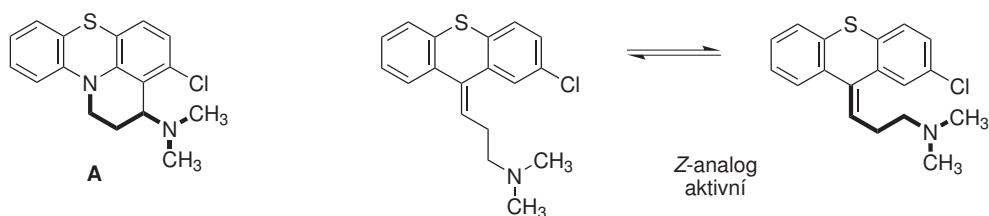
Pozice 5 – nejtěžší pozice vzhledem ke čtyřem možným substituentům. Látky **11** a **12** indikují větší účinnost Cl než CF₃. Porovnání **11** a **13** ukazuje, že H je lepší než CF₃. U **12** a **13** vidíme, že Cl je lepší než H. Zbývá nám tedy už jen F. Nemáme přímé porovnání Cl a F, ale nejlépe se nám vše odhadne z **7** a **13**. Analog označený jako **7** s F a CH₃ v pozici 1 je asi 2,5 × účinnější než H. Protože je příspěvek CH₃ samotného dvoj až trojnásobný, pak vliv F bude poměrně malý.

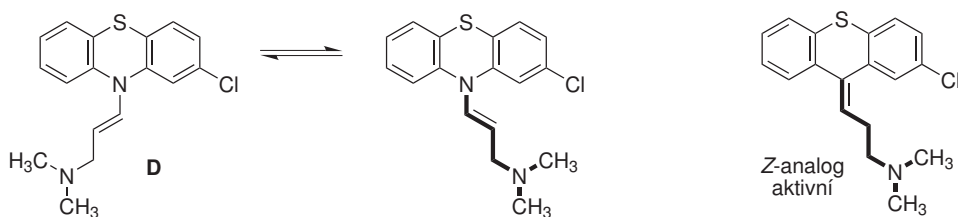
Pozice 7 – v pozici 7 je také větší výběr. Porovnání **2** a **6** ukazuje přibližně stejný efekt Cl a CN. Mezi **1** a **5** vidíme, že Cl je dvakrát účinnější než CF₃. Analoga **1** a **13** nám ale prozrazují, že NO₂ je téměř desetkrát efektivnější jak Cl.

TADÁ výsledná molekula je...



6. Úloha možná byla těžší než jsem zamýšlel. Řešení je následující. Klíčové je, abyste si uvědomili, že kresba molekuly není statická. Správně je tedy pouze možnost **B** – neboli **2** (**2,0 b.**).





7. Řešení (1,0 b.):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln \left(\frac{1}{K} \right) = RT \ln K_i$$

$$R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

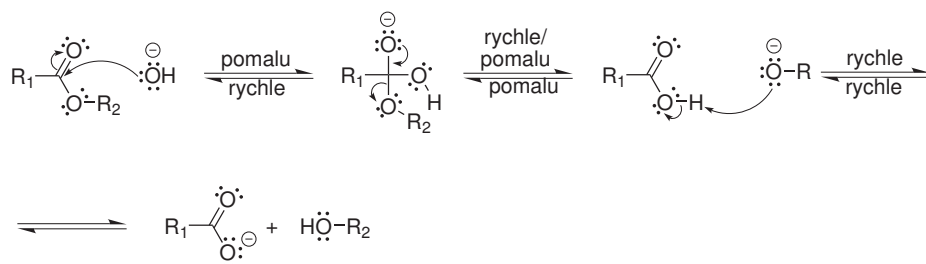
| K_i | ΔG° |
|-----------------|--------------------------------|
| 1 μM | $-3,423 \times 10^4 \text{ J}$ |
| 100 nM | $-3,994 \times 10^4 \text{ J}$ |
| 10 nM | $-4,564 \times 10^4 \text{ J}$ |

B2 – Chemie životního prostředí

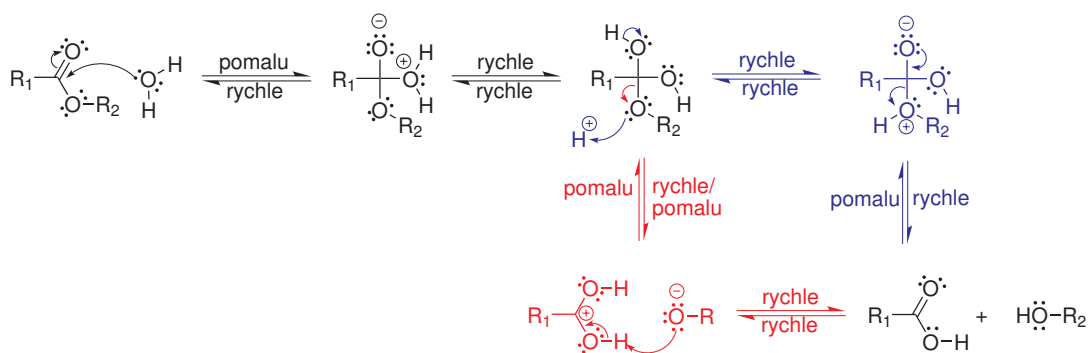
Autor: Miroslav Brumovský (e-mail: mbrumovsky@chemi.muni.cz)

14 bodů

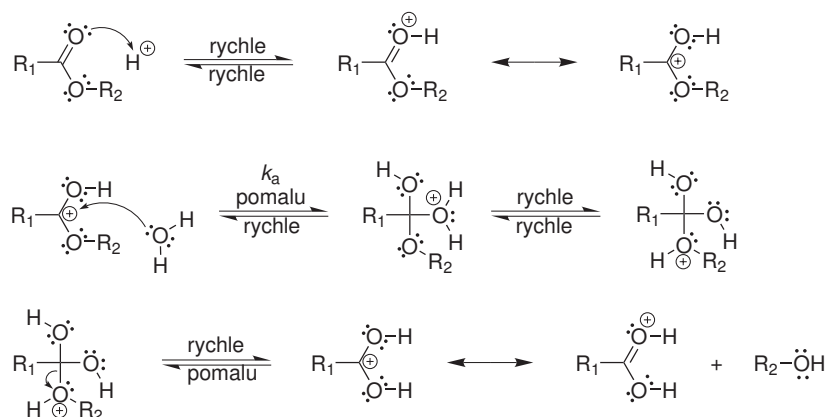
1. Silent Spring, autorka Rachel Carson. (0,25 b.)
2. DDT je stále povoleno v některých rozvojových zemích, aby pomohlo omezit šíření malárie. (0,25 b.)
3. Mechanismus zásadité hydrolyzy:



Mechanismus neutrální hydrolyzy:



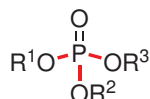
Mechanismus kyselé hydrolyzy:



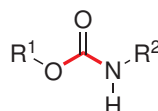


(Za každý správný mechanismus 0,5 b., celkem tedy 1,5 b.)

4. Vazby podléhající hydrolyze jsou označeny v obrázcích níže:



kde R^1-R^3 jsou uhlovodíkové zbytky



kde R^1 a R^2 jsou obvykle uhlovodíkové zbytky a R^3 vodík

Zatímco všechny vazby u esterů kyseliny fosforečné jsou totožné, u karbamátů jsou dvě různé možnosti hydrolyzy – odštěpení alkoholu a aminu. Uvažujme dále hydrolyzu za účasti OH^- a H_2O , ke které obvykle v přírodě dochází. Odstupující skupina je v tomto případě neutrální nebo nese záporný náboj. Při srovnání $\text{p}K_a$ alkoholu a aminu zjistíme, že alkohol/alkoholát jsou stabilnější, protože mají nižší hodnotu než amin (aminy nejsou tak silné kyseliny), proto bude přednostně docházet k hydrolyze alkoholu. Roli v průběhu reakce samozřejmě hraje i charakter jednotlivých zbytků R^x , které v tomto příkladu pro jednoduchost neuvažujeme.

(Za správnou identifikaci vazeb po 0,25 b. za každou molekulu, za vysvětlení preference odstupující skupiny při hydrolyze karbamátů 0,5 b., celkem 1 b.)

5. Obě uvedené reakce můžeme aproximovat kinetikou pseudoprvního řádu. 5. Například rychlostní konstantu pseudoprvního řádu pro neutrální hydrolyzu můžeme vyjádřit:

$$k'_1 = k [\text{H}_2\text{O}] = 3,2 \times 10^{-10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 55,56 \text{ mol dm}^{-3} = 1,8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

Za předpokladu stejné rychlosti obou reakcí musí platit $k'_1 = k'_2$. Ze vztahu pro rychlostní konstantu pseudoprvního řádu zásadité hydrolyzy tak můžeme vyjádřit koncentraci OH^- :

$$k'_2 = k[\text{OH}^-]$$

odtud

$$[\text{OH}^-] = \frac{k'_2}{k} = \frac{k'_1}{k} = \frac{1,8 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}}{1,6 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Zlogaritmováním dostáváme:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 3,95$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,05$$

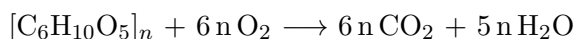
Za předpokladu, že hydrolyza bude probíhat uvedenými dvěma mechanismy, rychlost hydrolyzy poroste s rostoucím pH, neboť poroste koncentrace OH^- . Pokud zohledníme i kyselý katalyzovaný průběh reakce, bude rychlost postupně při růstu pH klesat, dosáhne minima, a poté zase poroste.

(Za správný výpočet 1 b., za komentář k rychlosti průběhu reakce 0,25 b., celkem 1,25 b.)

6. Horní vrstva (aerobní): SO_4^{2-} , NO_3^- ; dolní vrstva (anaerobní): NH_4^+ , HS^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} .

(Za každý ion 0,1 b., celkem 0,6 b.)

7. Rovnice oxidace:



Pro oxidaci 15 kg látky o složení $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ je tedy nutno:

$$M([\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]) = 162,14 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{M(\text{O}_2) \times m([\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5])}{M([\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5])} \cdot 6 \approx 18 \text{ kg O}_2$$

což odpovídá:

$$V = \frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{O}_2, 1 \text{ dm}^3)} = \frac{18000 \text{ g}}{0,01 \text{ g}} = 1800000 \text{ dm}^3 = 1800 \text{ m}^3$$

Uvedená hmotnost organické látky odpovídá roční produkci sušiny výkalů na jednoho člověka (v angličtině na tento objekt existuje krásné odborné pojmenování *biosolids*). Chemické složení bylo zjednodušeno na celulózu (vlákninu). Všimněte si, že objem říční vody, který je nutný ke kompletní oxidaci, by stačil na naplnění bazénu o rozměrech $50 \times 20 \times 1,8 \text{ m}$!

(Pro zvědavé: zkuste si provést výpočet pro celou lidskou populaci a porovnat jej s globálním ročním průtokem řek, který činí **37288 km³ za rok.**)

(1 b.)

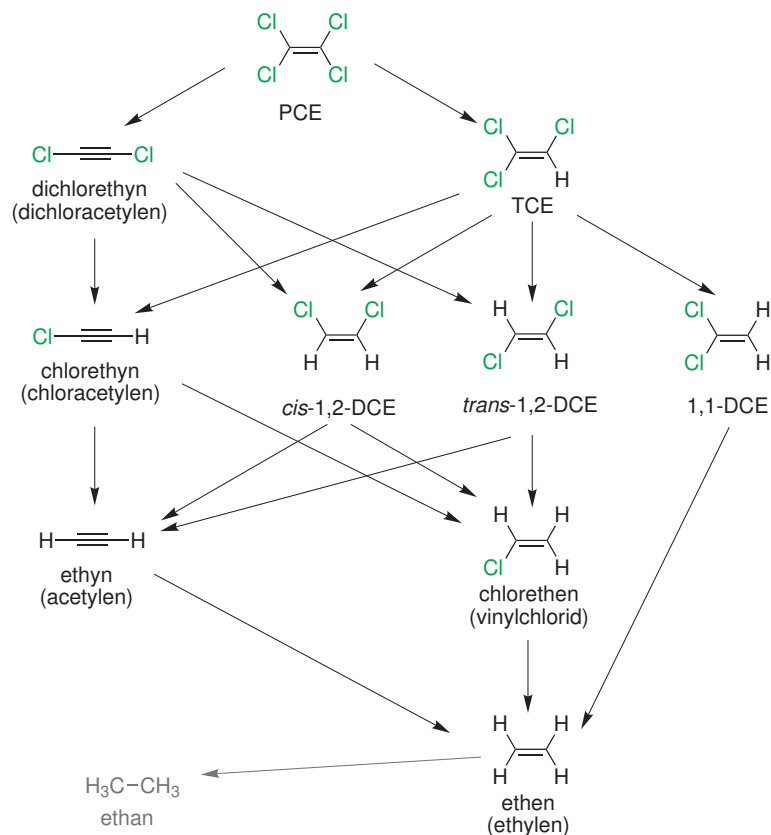
8. Při vypouštění organických látek do vodních toků hrozí, že jejich biochemickou degradací dojde k vyčerpání kyslíku ve vodě a tím ke zhroucení vodního ekosystému. Z čirého potoka se tak snadno může stát smradlavá bažina. K podobnému efektu dochází při eutrofizaci vodních nádrží, kdy zvýšený obsah živin (hlavně fosforečnanů a dusičnanů) vede k přemnožení řas a sinic, jejichž biomasa po odumření spotřebuje na svou degradaci ve vodě veškerý kyslík.

(0,25 b.)

9. Povrchově aktivní látky mohou narušit samočistící proces vytvářením pěny, která brání přestupu kyslíku do vody. Výsledek pak může být zpomalení odbourávání organických látek až úplné vyčerpání kyslíku. Tyto látky mohou být navíc pro organismy toxické samy o sobě.

(0,25 b.)

10. Viz obrázek:



(0,75 b.)

11. Pokles na 5 % původní hodnoty bez aplikace nanoželeza:

$$t_1 = \frac{\ln(20)}{k_1} = 97 \text{ hod}$$

Pokles na 5 % původní hodnoty s aplikací nanoželeza:

$$t_2 = \frac{\ln(20)}{k_2} = 14 \text{ hod}$$

Rozdíl tedy činí $97 - 14 = 83 \text{ hod} \approx 3,5 \text{ dne}$.

(0,75 b.)

12. Pro výpočet vlnové délky použijeme vztah pro energii fotonu:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{odsud} \quad \lambda = \frac{hc}{E}$$

kde E je energie, h je Planckova konstanta a c rychlost světla.

Někteří z vás zapomněli převést energii uvedenou v zadání (v kJ mol^{-1}) na energii jednoho fotonu vydělením Avogadrovou konstantou. Vycházely vám potom vlnové délky dosti hustokrutopřísného γ -záření. Správné hodnoty udává tabulka.

| Látka | Přechod | Energie (kJ mol ⁻¹) | $\frac{\lambda}{\text{nm}}$ | Probíhá v troposféře? |
|----------------------------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| CH ₄ | σ, σ^* | 981 | 122 | ne |
| <i>trans</i> -Azobenzen | n, π^* | 266 | 450 | ano |
| | π, π^* | 333 | 360 | ano |
| CH ₃ Cl | n, π^* | 599 | 200 | ne |
| Anthracen | π, π^* | 324 | 370 | ano |
| CH ₂ =CH ₂ | π, π^* | 725 | 165 | ne |
| Nitrobenzen | π, π^* | 448 | 267 | ne |
| | n, π^* | 352 | 340 | ano |

(Za každý výpočet 0,1 b. a odpověď ano/ne 0,15 b, celkem 2 b.)

13. Z uvedené tabulky plyne, že záření pronikající do troposféry je schopno vyvolat n, π^* a π, π^* přechody. K těmto přechodům dochází u molekul, které obsahují ne vazebné a π vazebné a antivazebné orbitály. Zatímco n, π^* přechod vyžaduje menší energii a může proto probíhat v podstatě u každé molekuly, energie π, π^* přechodu závisí na stupni delokalizace π elektronů. Vidíme, že u ethenu a nitrobenzenu tento přechod v životním prostředí ve velké míře neprobíhá, zatímco u *trans*-azobenzenu a anthracenu ano. Aby molekula dobře absorbovala dopadající záření je tedy důležité, aby obsahovala delokalizovaný systém π elektronů a nejlépe i atomy s ne vazebnými elektronovými páry (heteroatomy).

(Za identifikaci přechodů 0,25 b., za komentář ke struktuře 0,35 b., celkem 0,6 b.)

14. Největší koncentrace $\cdot\text{OH}$ nastane za podmínek nejintenzivnějšího ozáření, tedy v létě kolem poledne.

(0,25 b.)

15. Bilanci methanu v atmosféře můžeme vyjádřit:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{m k_1}{V M} - k_2 c(\text{OH})$$

kde m je hmotnost uvolňovaného methanu, k_1 rychlostní konstanta uvolňování (uvedeno kvůli konzistentnosti jednotek, hodnota 1 rok⁻¹), V objem atmosféry, M molární hmotnost methanu, k_2 rychlostní konstanta druhého řádu degradace methanu.

Podmínka stacionárního stavu:

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

platí tedy:

$$\frac{m k_1}{V M} = k_2 c(\text{OH})$$

odkud pro c plyne:

$$c = \frac{m k_1}{V M k_2 c(\text{OH})}$$

$$c = \frac{678 \text{ Tg rok}^{-1}}{4,20 \times 10^9 \text{ km}^3 \cdot 16,04 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1,04 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ molekul}^{-1} \text{ rok}^{-1} \cdot 1,00 \times 10^6 \text{ molekul cm}^{-3}}$$

$$c = 9,68 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$$

což odpovídá $1,55 \text{ mg m}^{-3}$

Pro výpočet ppba potřebujeme znát celkové látkové množství plynu v 1 m^{-3} :

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3}{8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 288,15 \text{ K}} = 42,29 \text{ mol}$$

$$x(\text{CH}_4) = \frac{9,68 \times 10^{-5} \text{ mol}}{42,29 \text{ mol}} = 2,29 \times 10^{-6} = 2290 \text{ ppba}$$

(1,5 b.)

16. Řešení:

- (a) Např. vymývání toxických kovů z půdy, acidifikace povrchové vody, úhyn ryb, destrukce lesních porostů, škody na kulturních památkách.

(0,3 b.)

- (b) Snížení emisí síry byla jedna z hlavních motivací úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution – CLRTAP) z roku 1979. Tato úmluva má rámcový charakter a vlastní omezování znečišťování ovzduší je prováděno na základě postupně přijímaných konkrétních protokolů. Prvním takovým protokolem byl Protokol o snížení emisí síry (Protocol on the Reduction of Sulphur Emissions or their Transboundary Fluxes by at least 30 per cent) z roku 1985.

(Uznány obě dvě dohody, 0,25 b.)

- (c) Pokud uvažíme aproximaci, že se voda během každého roku vymění, zjistíme stacionární koncentraci z výpočtu pro jeden rok:

$$c(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})V} = \frac{500\,000 \text{ t}}{32,06 \text{ g mol}^{-1} \times 186,2 \times 10^9 \text{ m}^3} = 8,38 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Depozici uvažujeme ve formě kyseliny sírové, což je silná dvojsytná kyselina, proto pro koncentraci H^+ platí:

$$c(\text{H}^+) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2c(\text{S}) = 1,68 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

pH je tedy:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3,78$$

V zadání tohoto úkolu se vám podařilo objevit dvě nejasnosti:

- Uvedená hmotnost imisí představovala celkovou depozici síry, někteří jste však uvažovali, že se jedná pouze o 20–30 %. pH poté vyšlo nižší a výsledek byl samozřejmě uznán za plný počet bodů.
- K výpočtu pH povrchové vody lze použít (alespoň) dva různé modely, které poskytují jiné hodnoty. V této úloze byla všechna povrchová voda uvažována jako nádoba (box), ve které je dosaženo stacionární koncentrace a množství kyseliny, které do nádoby za časový úsek dt přibude, z ní také oteče. Alternativní model si lze představit jako tekoucí řeku, ve které plynule teče voda z pramene až do moře. V tomto případě je efektivní množství imisí poloviční, neboť druhá polovina stačí odtéci do moře před uplynutím celého roku. Opět byly obě dvě varianty uznány za plný počet bodů.

Krásný rozbor toho, jak se může lišit reálné pH od vypočítaného, napsal Štefan Stanko:

„Podľa mňa je ťažké povedať, či bude pH vyššie, lebo je viacero faktorov pre obe myšlienky:

pH bude vyššie:

- H_2SO_4 je do druhého stupňa slabšou kyselinou
- nie všetka síra sa zoxiduje na H_2SO_4 , nejaká ostane napr. v ovzduší
- do prírody sa vypúšťajú aj zásadité látky
- príroda má určite nejaké mechanizmy (aj keď sú možno proti takýmto množstvám neúčinné, ale stále sú), ktoré by mali udržiavať pH a budú sa snažiť navrátiť ho do neutrálu
- ak H_2SO_4 prší a reaguje napríklad so spomínanými sochami, tak sa neutralizuje a pH bude nižšie:
- okrem síry sa vypúšťajú aj oxidy dusíka, uhlíka, ktoré sú tiež kyselinotvorné
- informácie o emisiách nemusia byť pravdivé, možno sa vypúšťa oveľa viac
- tak, ako sa vypúšťajú do vôd zásadité látky, tak sa zrejme vypúšťajú aj ďalšie kyslé látky

Na základe týchto predpokladov si myslím, že reálne pH bude skôr vyššie ako vypočítané.“

(Za správny výpočet 1 b., za komentár k očekávanej hodnote pH 0,25 b., celkom 1,25 b.)

D1 – NMR spektroskopie s Fourierovou transformací

Autor: Radovan Fiala (e-mail: fiala@chemi.muni.cz)

12 bodů

1. Exponenciální pokles FIDů v důsledku relaxačních procesů může být pro jednotlivá jádra v molekule různý. (2,0 b.)

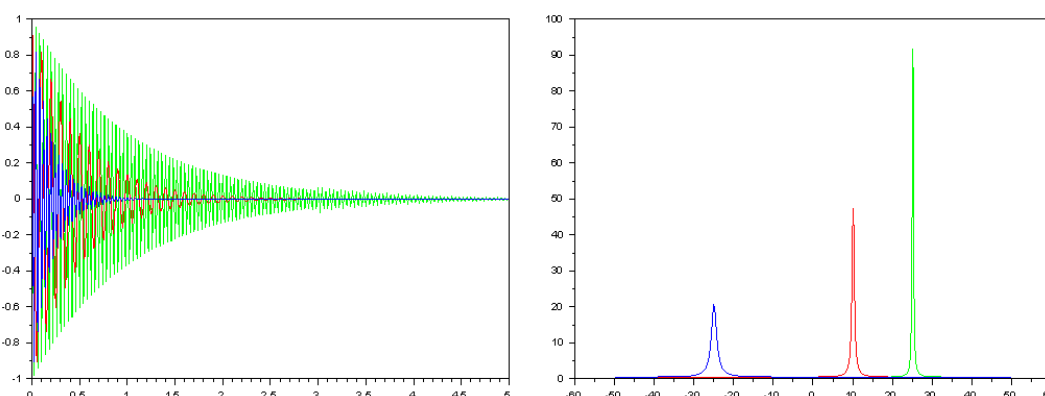
- (a) Vyzkoušejte několik hodnot koeficientů exponenciálního poklesu a zobrazte příslušné FIDy a spektra. Popište vliv rychlosti exponenciálního poklesu na tvar spektrální čáry.

Definujeme si časovou osu t a nasimulujeme alespoň tři FIDy s různými koeficienty exponenciálního poklesu. Pro lepší viditelnost zvolíme u každého FIDu jinou frekvenci a zobrazíme je různými barvami.

```
t=0:0.01:5;
plot(t,real(exp(i*2*pi*25*t).*exp(-1.0*t)), 'g-')
plot(t,real(exp(i*2*pi*10*t).*exp(-2.0*t)), 'r-')
plot(t,real(exp(i*2*pi*-25*t).*exp(-5.0*t)), 'b-')
```

Definujeme frekvenční osu fx odpovídající časové ose t a zobrazíme reálnou část FT FIDů. Před FT vynásobíme body FIDů střídavě $+1$ a -1 abychom posunuli nulovou frekvenci do středu spektra. Příslušně upravíme i frekvenční osu.

```
fx=0:0.2:100;
m1=(-1)**(0:500);
fx2=fx-50;
plot(fx2,real(fft(exp(i*2*pi*25*t).*exp(-1*t).*m1)), 'g-')
plot(fx2,real(fft(exp(i*2*pi*10*t).*exp(-2*t).*m1)), 'r-')
plot(fx2,real(fft(exp(i*2*pi*-25*t).*exp(-5*t).*m1)), 'b-')
```



Obr. 1: Obr. 1. FIDy (vlevo) a spektra (vpravo) pro koeficienty exponenciálního poklesu -1 (zeleně), -2 (červeně) a -5 (modře). Pro lepší viditelnost byly pro jednotlivé signály zvoleny různé frekvence

Rychlejší pokles FIDu (tj. rychlejší relaxace) vede k širším signálům o nižší intenzitě ve spektrech.

- (b) Pro kvantifikaci signálu se používá hodnota integrálu spektrální čáry. Např. integrál signálu od tří ekvivalentních protonů ve skupině $-CH_3$ bude trojnásobný oproti signálu ze skupiny $-CH$. Je tato kvantifikace ovlivněna rychlostí relaxace (exponenciálního poklesu). Můžeme místo integrálu použít intenzitu (výšku) signálu? Tip: místo integrace můžete použít sumaci (příkaz `sum(x)` sečte všechny hodnoty vektoru x) a protože máme vždy v našem simulovaném spektru pouze jediný signál, nemusíme si dělat starosti s hranicemi integrálu a můžeme sečíst rovnou všechny hodnoty.

Vypočteme sumy reálných částí simulovaných spektrálních čar a hodnoty porovnáme.

```
sum(real(fft(exp(%i*2*pi*25*t).*exp(-1*t).*m1)))
```

```
ans =
```

```
501.
```

```
sum(real(fft(exp(%i*2*pi*25*t).*exp(-5*t).*m1)))
```

```
ans =
```

```
501.
```

```
sum(real(fft(exp(%i*2*pi*25*t).*exp(-2*t).*m1)))
```

```
ans =
```

```
501.
```

Integrál signálu na rychlosti exponenciálního poklesu nezávisí. Hodnotu integrálu lze tedy použít ke kvantifikaci bez přihlídnutí k rozdílným relaxačním časům. Intenzita (výška) signálu naproti tomu na rychlosti relaxace závisí (viz obrázek 1), tudíž je pro kvantifikaci signálů nevhodná.

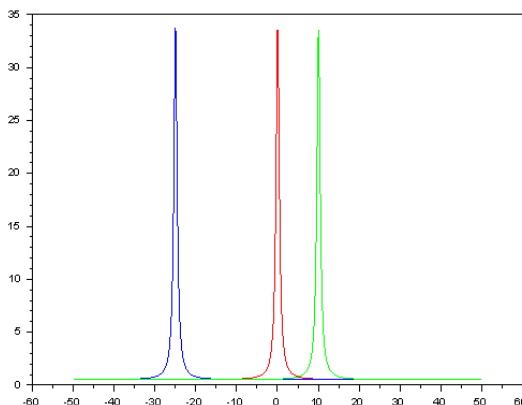
2. Co se stane, zvolíme-li frekvenci mimo rozsah spektra (tj. vně intervalu $\langle -50 \text{ Hz}, 50 \text{ Hz} \rangle$ v našem modelovém případě)? Formulujte obecně, při jaké frekvenci se signály ve spektru objeví. (2,0 b.)

Zkusmo zvolíme tři různé frekvence spadající mimo rozsah spektra, např. 100 Hz, 175 Hz a -90 Hz . Spektra zobrazíme, odečteme z nich frekvence jednotlivých čar a z výsledku zkusíme odvodit pravidlo.

```
plot(fx2,real(fft(exp(%i*2*pi*100*t).*exp(-3*t).*m1)), 'r-')
```

```
plot(fx2,real(fft(exp(%i*2*pi*175*t).*exp(-3*t).*m1)), 'b-')
```

```
plot(fx2,real(fft(exp(%i*2*pi*-90*t).*exp(-3*t).*m1)), 'g-')
```



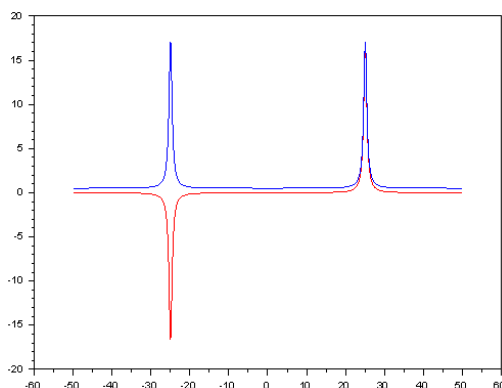
Obr. 2: Signály pro frekvence 100 Hz (červeně), 175 Hz (modře) a -90 Hz (zeleně) ve spektru s rozsahem frekvencí $\langle -50 \text{ Hz}, 50 \text{ Hz} \rangle$

Signály se ve spektru objeví při frekvencích $f' = f \pm n SW$, kde n je celé číslo a SW šířka spektra.

Poznámka: Tento efekt se nazývá překládání (folding) spekter a někdy se využívá záměrně, chceme-li dosáhnout lepšího rozlišení volbou menší spektrální šířky. Ozařovací frekvenci a šířku spektra je v takovém případě třeba pečlivě uvážit, aby nám přeložené signály nepadly do oblasti, kde jsou již jiné (nepřeložené) signály.

3. V našem modelovém příkladě použijte místo komplexní funkce pouze kosinovou nebo sinovou složku (viz rovnice 2). Jaký je výsledek FT v těchto případech? Pokuste se vysvětlit, proč k jednoznačnému určení frekvence potřebujeme obě složky. Jako vodítko si zobrazte funkce kosinus a sinus pro frekvence $\pm f$. Tip: v případě sinové funkce je absorpční čára v imaginární složce výsledku FT s opačným znaménkem. (2,0 b.)

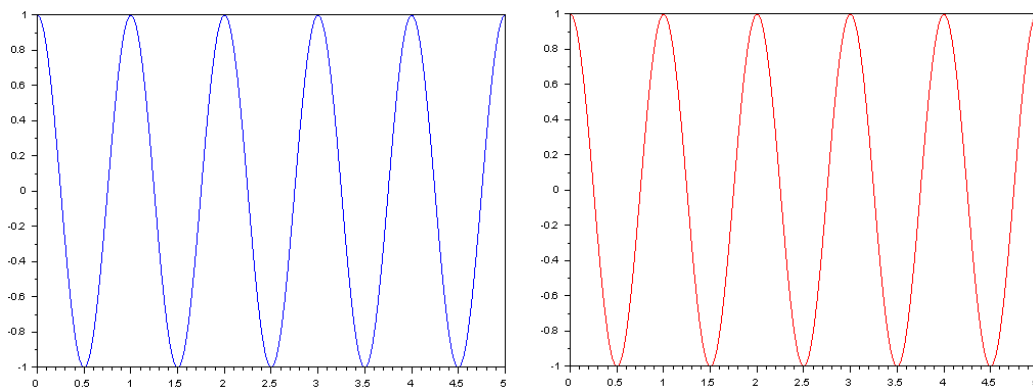
```
plot(fx2,real(fft(cos(2*%pi*25*t).*exp(-3*t).*m1)),'b-')
plot(fx2,-imag(fft(sin(2*%pi*25*t).*exp(-3*t).*m1)),'r-')
```



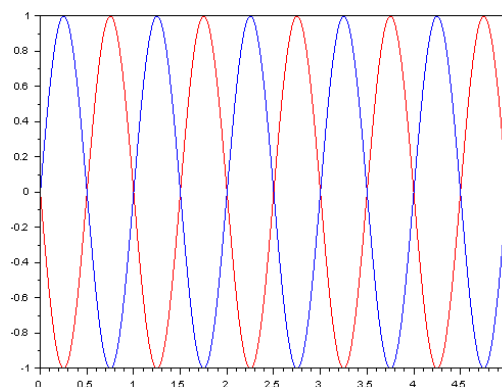
Obr. 3: FT kosinové (modře) a sinové (červeně) složky o frekvenci 25 Hz

V případě kosinové a sinové složky dostáváme dva signály o frekvencích $\pm f$, v případě sinu je jedna z nich s opačným znaménkem.

```
plot(t,cos(2*%pi*t),'b-')
plot(t,cos(-2*%pi*t),'r-')
plot(t,sin(-2*%pi*t),'r-')
plot(t,sin(2*%pi*t),'b-')
```



Obr. 4a: Průběh funkce kosinus pro kladné (modře) a záporné (červeně) frekvence



Obr. 4b: Průběh funkce sinus pro kladné (modře) a záporné (červeně) frekvence

Funkce kosinus je tzv. sudá funkce, její hodnoty pro argument x a $-x$ jsou stejné. Proto FT nemůže rozlišit, zda se jedná o rotaci v kladném či záporném směru a výsledkem FT jsou obě frekvence. Funkce sinus je lichá, její hodnoty pro argument x a $-x$ mají opačné znaménko, výsledkem jsou tedy opět obě frekvence ale s opačným znaménkem amplitudy.

Všimněte si, že sečtením obou složek na obrázku 3 dostaneme stejný výsledek jako transformací komplexní funkce. Je tedy jedno, zda sečtení provedeme před nebo po FT. FT je komutativní vzhledem k sčítání.

4. V souboru *expfid.txt* jsou reálná naměřená ^1H data směsi kapalin, jaká se běžně vyskytuje v domácnostech a kterou lze konzumovat v množstvích až stovek ml bez trvalých následků. (6,0 b.)
- FID zpracujte pomocí FT a opatřete osou v ppm. Celková šířka spektra je 16,069 ppm, 1 ppm odpovídá 700,8 Hz a osu nastavte tak, aby hodnota pro signál poblíž středu spektra byla 4,7 ppm.
 - Na základě výše uvedeného popisu odhadněte, co jsou hlavní složky směsi, a ověřte si svůj odhad porovnáním s hodnotami v databázi chemických posunů nalezených na internetu, např. <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr-h/hdata.htm>
 - Zobrazte výřezy se signály v oblastech kolem 1,0 a 3,45 ppm a vysvětlete jejich jemnou strukturu – štěpení na triplet a kvartet.

Načtení souboru, přeskládání dat podle pokynů a FT poskytne reálnou a imaginární část spektra.

```
expfid=fscanfMat('D:\home\fiala\SciLab\expfid.txt');
expfid=expfid(32633:65264);
expfidr=expfid(1:2:32632);
```

Výběr lichých bodů do reálné části FIDu.

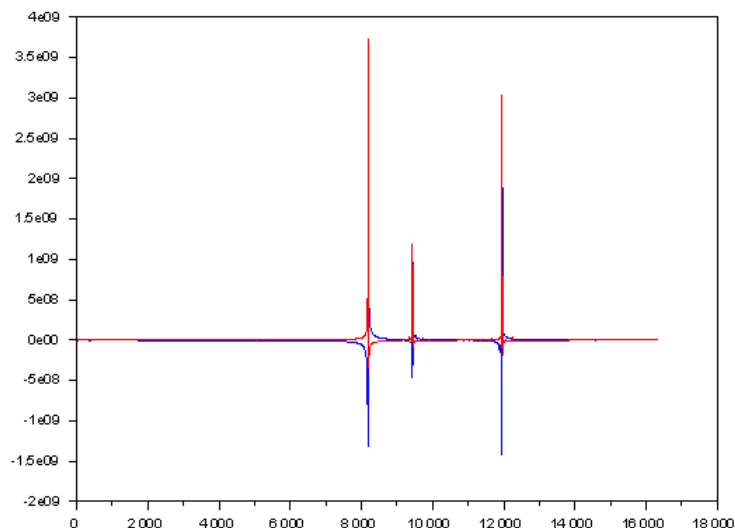
```
expfidi=expfid(2:2:32632);
```

Výběr sudých bodů do imaginární části FIDu.

```
sig1=(-1)**(0:16315);
specr=real(fft((expfidr-%i*expfidi).*sig1'));
speci=imag(fft((expfidr-%i*expfidi).*sig1'));
```


Experimentální data se načítla jako sloupcový vektor, musíme tedy transponovat na sloupcový vektor i všechny další pomocné proměnné, což provedeme příkazem ' (apostrof). Alternativně bychom mohli transponovat experimentální data a pracovat s řádkovými vektory.

```
plot(specr)
plot(speci,'r')
```



Obr. 5: Experimentální spektrum před fázovou korekcí s reálnou (modře) a imaginární (červeně) složkou výsledku FT

Frekvenční osu vypočteme podle této úvahy:

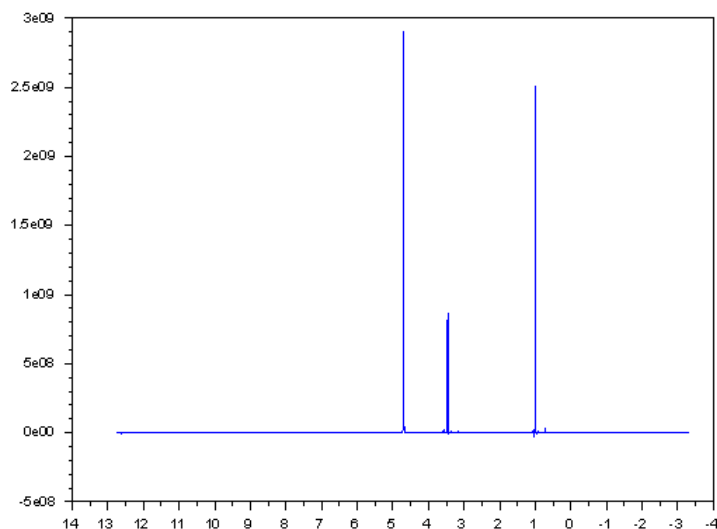
Spektrum je 16,069 ppm široké a sestává z 16316 bodů. Na jeden bod tedy připadá $9,848 \times 10^{-4}$ ppm. Signál, kterému chceme přiřadit hodnotu 4,7 ppm odpovídá bodu 8186 (přečteno ze spectra, obrázek v grafickém okně lze zoomovat), levý okraj spectra (bod č. 1) musí tedy mít přiřazenu hodnotu 12,76 ppm ($4,7 + 8185 \times 9,848 \times 10^{-4}$).

Provedeme fázovou korekci s doporučenými koeficienty a doplníme osu v ppm.

```
fx=12.76:-16.069/16315:12.76-16.069;
fx=fx';
ph1=3e-5*((0:16315)-8186);
ph1=ph1';
```

ph1 představuje frekvenčně závislou složku fázové korekce, kterou přičítáme ke korekci s koeficienty 0,33 pro reálnou a 0,67 pro imaginární část výsledku FT, poskytujícími absorpční spektrální čáru pro signál poblíž středu spektra (bod 8186).

```
specph=(0.33-ph1).*specr+(0.67+ph1).*speci;
plot(fx,specph)
ha=gca();
ha.axes_reverse(1)='on';
```

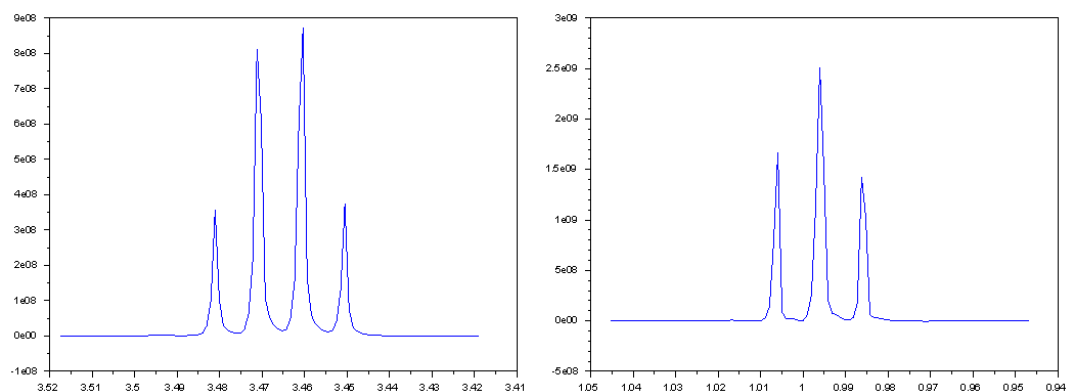


Obr. 6: Fázově korigované experimentální spektrum s frekvenční osou v ppm

Jedná se o spektrum, jehož hlavní složky jsou voda a ethanol. Ve skutečnosti byla vzorkem jablečná pálenka – kalvados. Chemické posuny odečtené ze spektra se od hodnot uváděných pro ethanol v databázích liší až o 0,26 ppm v důsledku různých experimentálních podmínek (teplota, složení roztoku). Signál jader vodíku z -OH skupiny ethanolu a z vody (4,7 ppm) nejsou rozlišeny v důsledku výměnné reakce.

Multiplety, které chceme zobrazit, jsou ve spektru kolem bodů č. 9435 a 11945. Vhodný rozsah pro zobrazení je ± 50 bodů.

```
plot(fx(9385:9485),specph(9385:9485))
ha=gca();
ha.axes_reverse(1)="on";
plot(fx(11895:11995),specph(11895:11995))
ha=gca();
ha.axes_reverse(1)="on";
```



Obr. 7: Výřezy částí spektra z obrázku 6, ethylová (vlevo) a methylová (vpravo) skupina. Intenzity signálů ethylové a methylové skupiny nejsou v těchto obrázcích srovnatelné, viz různé škály na ose y

Signály jsou rozštěpeny působením jader atomů vodíku vázaných na sousedním atomu uhlíku. V multipletu je $n+1$ komponent v poměru intenzit daných binomickými koeficienty,

kde n je počet ekvivalentních atomů vodíku v sousední skupině. Methylová skupina tedy štěpí signály sousedních ethylových vodíků na kvartet v poměru 1:3:3:1 a ethylová skupina štěpí signály sousedních methylových vodíků v poměru 1:2:1. Odchytky v poměrech signálů pozorovaných v obrázku jsou zapříčiněny nedostatečným digitálním rozlišením.

Z2 – Chemie vína (druhá doplňková úloha)

Autork: Kamil Maršálek (e-mail: marsalek.kamil@gmail.com)

10 bodů

1. Tajenka:
- In vino veritas*
- Ve víně je pravda (1,0 b.).

| | | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | S | A | U | V | I | G | N | O | N | | |
| 2. | | | B | E | N | T | O | N | I | T | |
| 3. | | C | E | R | E | V | I | S | I | A | E |
| 4. | M | A | T | O | L | I | N | Y | | | |
| 5. | B | U | R | G | U | N | D | S | K | O | |
| 6. | T | Ř | Í | S | L | O | V | I | N | Y | |
| 7. | F | R | A | N | K | O | V | K | A | | |
| 8. | | F | E | R | M | E | N | T | A | C | E |
| 9. | | | B | U | R | Č | Á | K | | | |
| 10. | | | | C | I | B | É | B | A | | |
| 11. | | T | A | R | T | R | Á | T | | | |
| 12. | | | | S | A | B | R | Á | Ž | | |
| 13. | D | I | O | N | Ý | S | O | S | | | |

2. Dvě nejjednodušší metody jsou měření indexu lomu (refraktometrie), nebo hustoty (areometrie). V prvním případě se změní index lomu přefiltrovaného moštu (např. pomocí Abbého refraktometru) a pomocí tabulek převede na cukernatost. K měření hustoty se používají buď hustoměry (cukernatost se určí opět pomocí tabulek), nebo moštoměry, na kterých se cukernatost odečte přímo ze stupnice.

Dále lze cukernatost stanovit pomocí odměrné analýzy (Schoorlova metoda). (0,5 b.)

3. Přeměnu cukrů na alkohol lze rozdělit na dvě části – glykolýzu, při které vznikají dvě molekuly pyruvátu, dvě molekuly ATP a dvě molekuly NADH, a samotnou fermentaci, při které pyruvát dekarboxyluje (
- $-\text{CO}_2$
-), vzniká acetaldehyd, který se pomocí NADH redukuje na ethanol (0,5 b.).



4. V místech, kde logaritmus roste/klesá lineárně (podle přímky), musí odlogaritmovaná křivka růst/klesat exponenciálně. Vzhledem k ne úplně ideálnímu vzorovému obrázku jsem uznával vše, co nebylo zjevně špatně (lineární růst/pokles). (0,5 b.)

5. Několik zajímavých příkladů z řešení (0,5 b.):

klesání – pěna na pivě, křivka zapomínání, amplituda FID signálu

růst – výpočetní výkon, který si můžeme koupit za 1000 dolarů, složitost hesla v závislosti na jeho délce, lidská populace

6. Ze zadaných rovnic dostaneme:

$$\ln(6,022 \times 10^{23}) - \ln(1) = 0,25 \text{ h}^{-1} \cdot \ln(2) \cdot (t - 0)$$

$$t = \frac{\ln(6,022 \times 10^{23})}{0,25 \text{ h}^{-1} \cdot \ln(2)} \approx 316 \text{ h}$$

Hmotnost jedné kvasinky lze nalézt po zadání „yeast cell mass“ do vyhledávače např. na těchto stránkách:

[Wiki: Orders of magnitude \(mass\)](#)

<http://www.weizmann.ac.il/plants/Milo/images/YeastSize-Feb2010.pdf>

<http://aem.asm.org/content/1/3/153.full.pdf>

$$\text{hmotnost kultury} = 6,022 \times 10^{23} \cdot 60 \times 10^{-12} \text{ kg} \approx 3,6 \times 10^{13} \text{ g} = 3,6 \times 10^7 \text{ t}$$

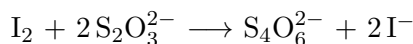
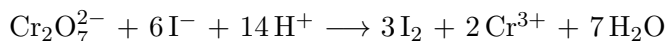
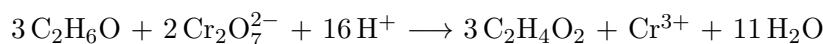
Z toho je vidět jednak, že Avogadrova konstanta je opravdu velké číslo, jednak že populace kvasinek roste exponenciálně opravdu jen velmi krátkou dobu (**0,5 b.**).

7. Někteří z vás si správně všimli, že chroman se v kyselém prostředí mění na dichroman podle rovnice



nicméně na řešení příkladu to nemá vliv, proto jsem uznával i výpočty a rovnice s chromanem.

Tři požadované rovnice v iontovém tvaru byly:



nebo jejich ekvivalenty s chromanem (**1,0 b.**).

8. Z nabízených látek jsou primární standardy NaCl a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Požadované vlastnosti jsou hlavně možnost získat látku ve vysoké čistotě, stabilita na vzduchu (nereaguje se vzdušným kyslíkem nebo oxidem uhličitým) a nízká hygroskopicitata (neabsorbuje vzdušnou vlhkost). (**0,5 b.**)
9. Vyjdeme z toho, že celkové množství dichromanu se musí rovnat množství, které zreaguje s ethanolem, plus množství, které zreaguje s jodidem. Tato látková množství vyjádříme z chemických rovnic pomocí látkových množství ethanolu a thiosíranu:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{2}{3} \cdot n(\text{EtOH}) + \frac{1}{6} \cdot n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

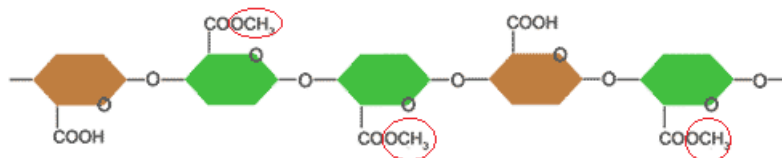
Do této rovnice dosadíme objemy a koncentrace roztoků (koncentrace dichromanu bude poloviční vzhledem k chromanu):

$$0,01 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{67,445 \text{ g}}{194,19 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{2}{3} \cdot n(\text{EtOH}) + \frac{1}{6} \cdot 0,00809 \text{ dm}^3 \cdot \frac{248,186 \text{ g}}{1 \text{ dm}^3}$$

A řešením této rovnice získáme látkové množství alkoholu v 1 cm³ vína – 1,904 mmol.

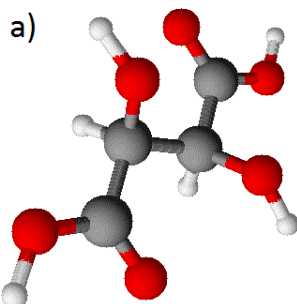
Převedením látkového množství na hmotnost a objem získáme výsledky 87,7 g dm⁻³ a 11,1 obj. % (1,5 b.).

10. Jedná se o pektin, poměrně složitý polysacharid, obsahující mj. methylester galakturonové kyseliny, jehož hydrolyzou vzniká methanol (0,5 b.).

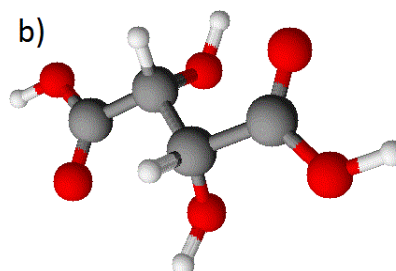


11. Jablečná, mléčná, octová, jantarová, fumarová, citronová, apod (0,5 b.).
12. Označení D- a L- nesouvisí s optickou otáčivostí molekuly, D-glyceraldehyd je pravotočivý, D-kyselina vinná levotočivá. Platí však, že opačný isomer stáčí polarizované světlo o stejný úhel opačným směrem.

obě stereogenní centra (*S*)
kyselina D-vinná
levotočivá

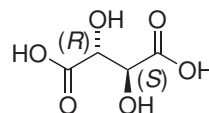
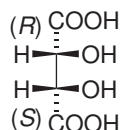


obě stereogenní centra (*S*)
kyselina L-vinná
pravotočivá



Třetí isomer je kyselina *meso*-vinná. Tato látka má rovinu symetrie, proto není chirální a nestáčí rovinu polarizovaného světla; také má rozdílné další fyzikální vlastnosti jako teplotu tání rozpustnost apod.)

Slovo *racemus* znamená latinsky hrozen, podle toho pojmenoval Louis Pasteur směs L- a D- kyseliny vinné jako *l'acide racémique* = kyselina hroznová (1,0 b.).

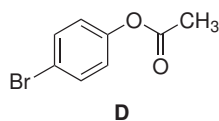
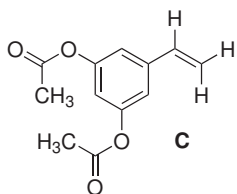
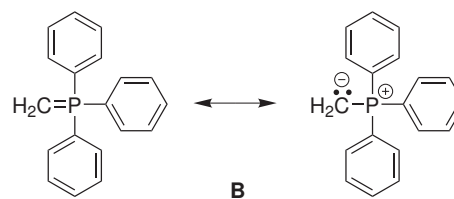
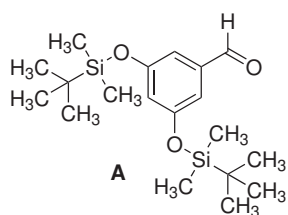


13. Řešení (1,5 b.):

DIPEA – diisopropyl(ethyl)amin

TBDSMCl (*tiskařský šotek ukradl ze zadání písmenko l*) – *tert*-butyldimethylsilylchlorid

Struktury A–F:



[Pd]

E

