



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



**ViBuCh**

Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

# Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Řešení úkolů 3. série

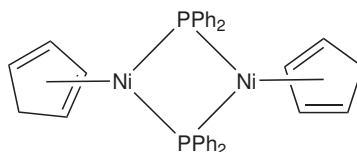
6. ročník (2015/2016)

### A3 – Koordinační sloučeniny

Autor: Michal Horní (e-mail: michalh@mail.muni.cz)

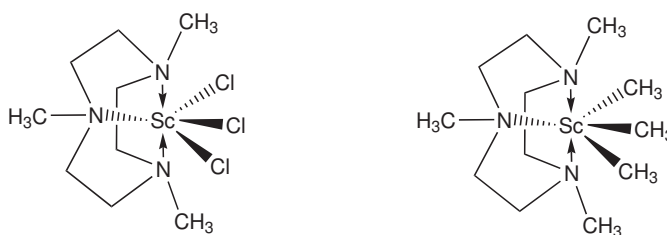
15 bodů

- Oxidační stav atomu uranu je **+VI** a pravděpodobné koordinační číslo je **8 (1,0 b.)**.
- Podle pravidla 18elektronů počítáme (na jeden atom Ni): **5 (cp) + 3 (PPh<sub>2</sub>) + 10 (Ni) = 18 (stabilní konfigurace)**. Není důvod k tomu, aby byla v komplexu vytvořena vazba kov-kov (**2,0 b.**).



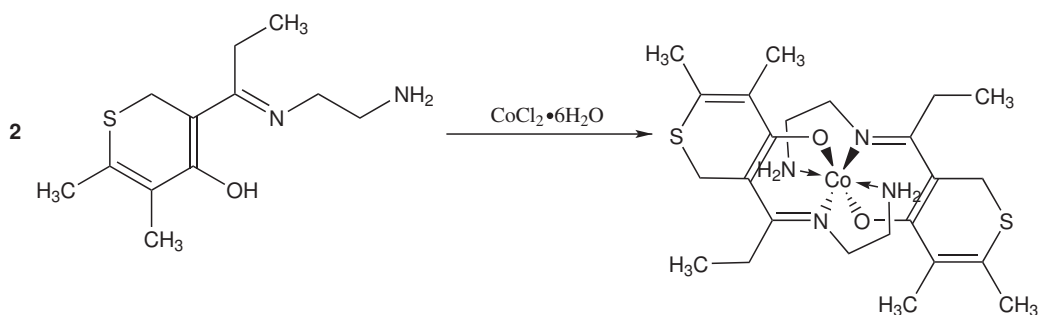
Struktura Ni komplexu

- Oxidační stav atomu Sc je v obou případech **+III (2,5 b.)**.

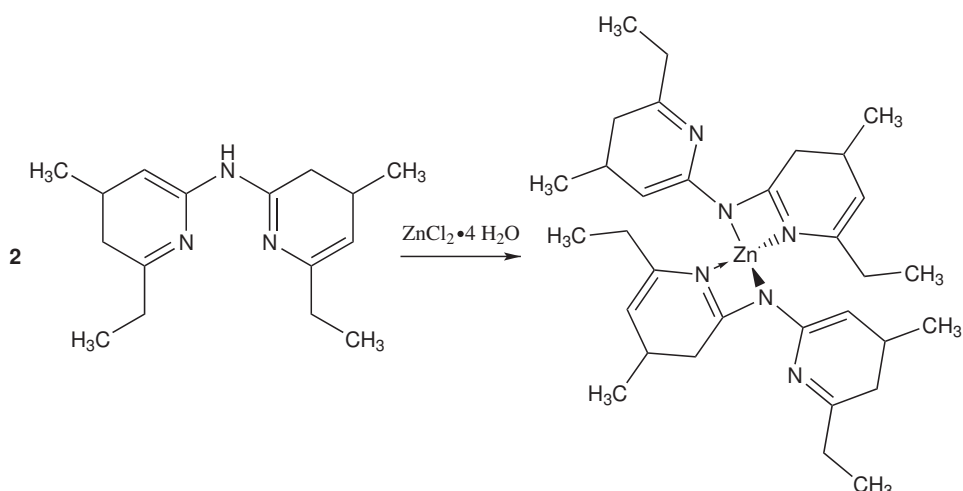


Struktury látek A a B

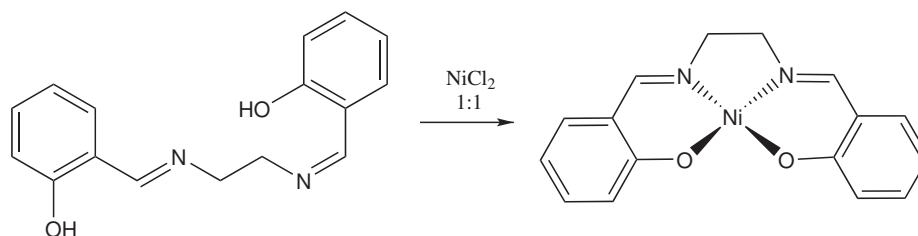
- Řešení (**3,0 b.**):



Reakce 1. Komplex Co<sup>II</sup>



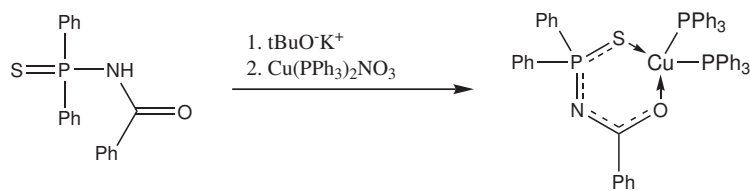
**Reakce 2. Komplex  $Zn^{II}$ .** Přípustné jsou i oktaedrické koordinace přes další dusíky, případně si zinek doplní koordinační sféru molekulami  $H_2O$



**Reakce 3. Komplex  $Ni^{II}$**

5. Dochází k uvolnění plynného  $H_2$  – reakční směs během procesu intenzivně šumí (**0,25 b.**).

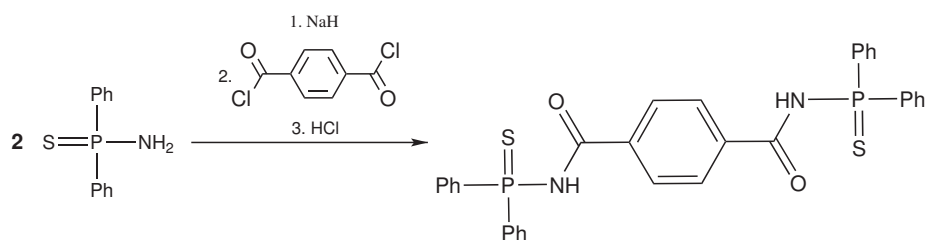
6. Řešení (**0,5 b.**):



**Příprava komplexu s PNC ligandem**

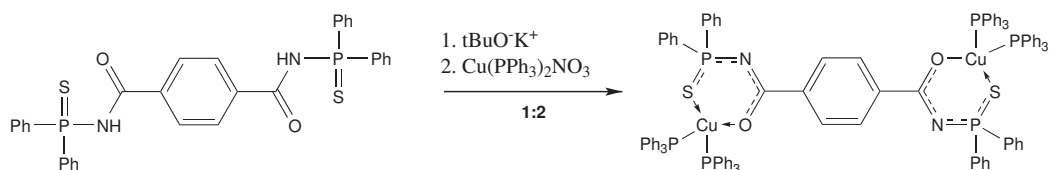
7. Řešení:

(a) Uveďte rovnici syntézy PNC ligandu, který byl použit k přípravě komplexu (**1,0 b.**):



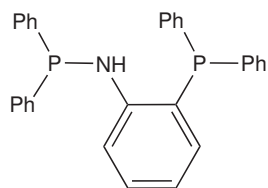
**Příprava PNC ligandu**

- (b) b) Napište vstupní reakční komponenty, ze kterých tento komplex vznikl, včetně správné stechiometrie reakce (1,0 b.):



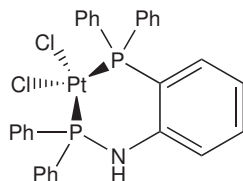
### Příprava komplexu K<sub>1</sub>

8. Na základě uvedených údajů určíme strukturu nesymetrického bidentátního ligandu (1,0 b.):



### Struktura difosfanového ligandu

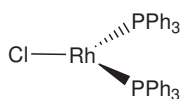
- Spektrální charakteristiky ukazují, že se bude jednat o *cis*-komplex (1,0 b.):



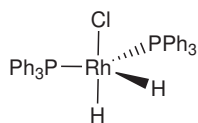
### Struktura komplexu K<sub>2</sub>

9. Označte možnosti, které vystihují komplex K<sub>2</sub> (0,5 b.).

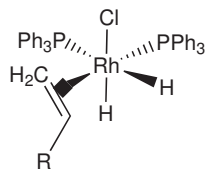
- (a) chelátový komplex
  - (b) pravý heterocyklus
  - (c) vícejaderný komplex
  - (d) můstkový komplex
  - (e) heteroleptický komplex
10. Systematický název komplexu: chlorotris(trifenylfosfan)rhodný komplex (0,5 b.).  
Sloučenina A (0,25 b.):



Sloučenina B (0,25 b.):



Sloučenina C (0,25 b.):



## B2 – Degradace yperitu

Autoři: Petr Louša (e-mail: 393339@mail.muni.cz)

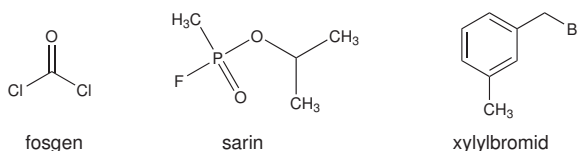
14 bodů

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

1. Podle popisu v citátu mohlo jít o chlor, který je sám o sobě žlutozelený, nebo o yperit, který je sice v čisté formě bezbarvý, ovšem používaný plyn je zbarven různými nečistotami.

Ve skutečnosti šlo o chlor, jelikož autor citátu, Arthur Empey, se války účastnil pouze do roku 1916, zatímco yperit byl poprvé použit až v roce 1917.

Jako bojové plyny lze použít různé druhy látek, např. slzné plyny (bromaceton, xylylbromid a další), nervové plyny (sarin, tabun), dusivé plyny (fosgen, chlor) (**2,0 b.**).



2. Název yperit je odvozen od místa prvního bojového nasazení tohoto plynu. To se odehrálo v roce 1917 v rámci první světové války u belgického města Ypres (**1,0 b.**).
3. Mechanismy nukleofilní substituce  $S_N1$  a  $S_N2$  se liší molekularitou rychlost určujícího kroku mechanismu.

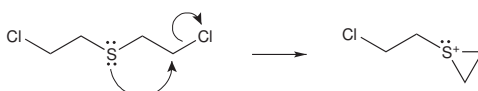
V případě mechanismu  $S_N1$  je rychlost určující krok odstoupení odstupující skupiny za vzniku karbokationtu. Druhým krokem je rychlá reakce s nukleofilem. Tímto mechanismem probíhají především reakce, u nichž vzniká terciární karbokation, jelikož je oproti primárním a sekundárním karbokationtům mnohem stabilnější.

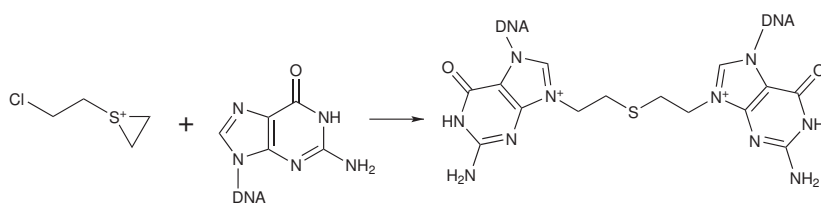
Mechanismus  $S_N2$  probíhá v jediném kroku, kdy současně odstupuje odstupující skupina a tvoří se nová vazba mezi substrátem a nukleofilem. Tento mechanismus je preferován u méně stericky bráněných substrátů (= primární, sekundární).

Mechanismus konkrétní reakce však závisí i na dalších podmínkách, jako je zejména kvalita odstupující skupiny a nukleofilu nebo polarita rozpouštědla.

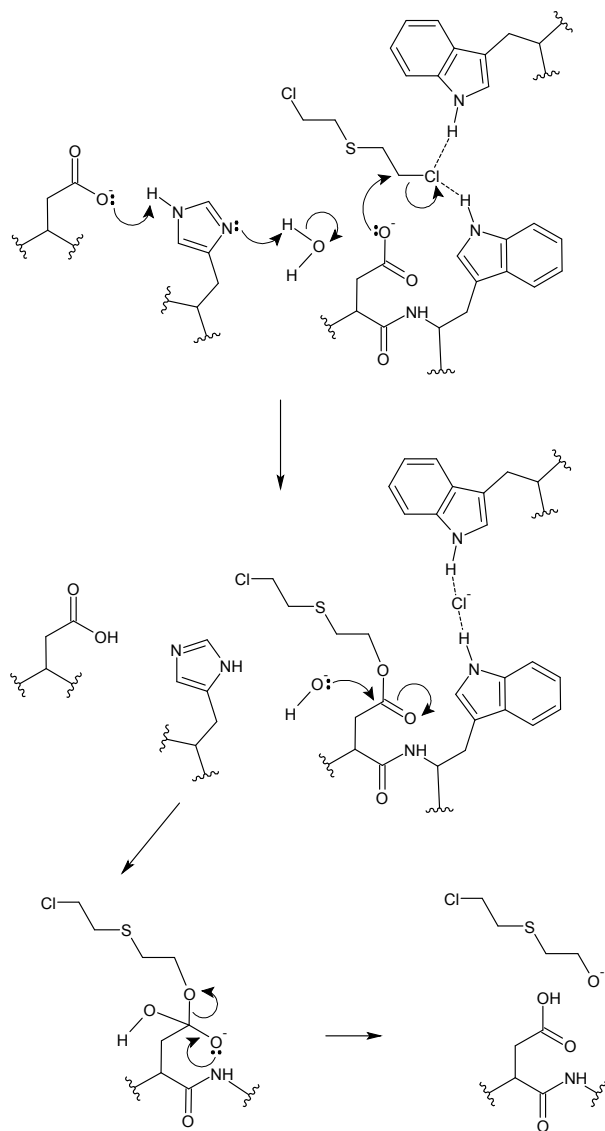
Yperit je primárním halogenidem, při mechanismu  $S_N1$  by tedy musel vznikat velmi nestabilní primární karbokation. Proto reakce probíhá mechanismem  $S_N2$  (**3,0 b.**).

4. Tato reakce probíhá intramolekulárně mechanismem  $S_N2$ . Nukleofilem je volný elektronový pár na atomu síry. Vzniká velmi nestabilní tříčlenný kruh, který může dále reagovat s různými molekulami v lidském těle, např. DNA či proteiny. Preferovaná je reakce s guaninem v DNA, dva řetězce DNA se tímto způsobem kovalentně spojí, což zabrání replikaci a způsobí smrt buňky (**3,0 b.**).





5. Reakce probíhá dle šipek na obrázku. Teoreticky může také hydrolyza meziproductu probíhat i atakem hydroxidového aniontu na uhlík yperitu, jako to bylo například v minulé úloze (hydrolyza laktosy). Způsob, kterým reakce probíhá, závisí na struktuře enzymu a není možné jej snadno předpovědět, proto byly samozřejmě uznávány obě možnosti (5,0 b.).



**C2 – Produkce a purifikace rekombinantního proteinu**Autor: Daniel Pokorný (e-mail: [pokec@mail.muni.cz](mailto:pokec@mail.muni.cz))

14 bodů

1. Antibiotika jsou obecně termolabilní látky. Drsné podmínky během sterilizace (vysoká teplota a tlak) by způsobily jejich degradaci. **(1,0 b.)**
2. Můžeme s výhodou využít faktu, že tyto dvě kultury jsou rezistentní k odlišným antibiotikům. Každou z kultur tedy zaočkujeme do jedné lahve s ampicilem a do jedné s kanamycinem. Buňky nesoucí plazmid pMK-RQ by tedy měly růst pouze v médiu s kanamycinem a buňky s plazmidem pET-25b v médiu s ampicilem. **(2,0 b.)**
3. Na operátorovém úseku laktosového operonu je navázaný represor, který zabraňuje RNA polymerase v iniciaci transkripce genu pro T7 RNA polymerasu. Po přidání IPTG se tento analog laktosy naváže na represorový protein na kterém vyvolá konformační změnu, která způsobí disociaci represoru z operátoru. Bakteriální RNA polymerasa nyní může zahájit transkripci genu pro T7 RNA polymerasu, která zase začne přepisovat gen zájmu lokalizovaný na rekobinantním plasmidu. **(2,0 b.)**
4. Díky strukturní podobnosti k laktose se může IPTG vázat na represorový protein a způsobit konformační změnu. Na rozdíl od laktosy však bakterie nejsou schopny IPTG metabolizovat, tím pádem zůstává koncentrace IPTG během kultivace konstantní. **(2,0 b.)**
5. Řešení **(1,0 b.)**:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot (V_1 + V_2)$$

$$0,5 \text{ mol dm}^{-3} \cdot V_1 + 0 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,5 \text{ dm}^3 = 0,5 \times 10^{-3} \cdot (0,5 + V_1)$$

$$V_1 = 5,005 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \approx 500 \mu\text{l}$$

6. Pracovat s co nejnižší časovou prodlevou mezi desintegrací buněk a purifikací proteinu. Pracovat při nízké teplotě (na ledu). Přidat do lyzátu inhibitory proteas. **(1,0 b.)**
7. Ultrazvukové pulzy způsobí v roztoku vznik kavit, které velice rychle „implodují“. To vede ke vzniku velmi silných rázových vln, které zničí buněčnou stěnu bakterie a dojde k vytlíci cytoplazmy do roztoku. **(1,0 b.)**
8. Lysozym katalyzuje hydrolýzu  $\beta$ -(1→4) vazeb mezi *N*-acetylmuramovou kyselinou a *N*-acetyl-D-glukosaminem v peptidoglykanu nebo v chitodextrinech vazby mezi molekulami *N*-acetyl-D-glukosaminu. **(1,0 b.)**
9. Trypsin je proteasa štepící proteiny preferenčně na C-konci lysinu a argininu. Na sorbent pro afinitní purifikaci tohoto enzymu tedy můžeme imobilizovat buď vhodně upravený substrát (peptidy obsahující výše zmíněné aminokyseliny, ale odolné proti proteolýze) nebo nějaký inhibitor tohoto enzymu. **(2,0 b.)**



10. Výhody: Vysoká selektivita purifikace; některé značky mohou zlepšit sbalování a stabilitu proteinů;

Nevýhody: Přítomnost značky může výrazně změnit vlastnosti studovaného proteinu; náročnost syntézy některých značek (velké fúzní proteiny). **(1,0 b.)**

**Z5 – Novoroční chemie (pátá doplňková úloha)**

Autor: Roman Kučera (e-mail: 408476@mail.muni.cz)

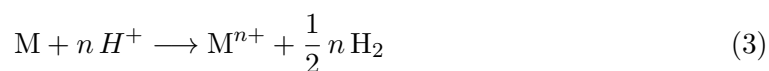
11 bodů

1. Výpočet hmotnostních zlomků je velmi lehký (**11/15 b.**):

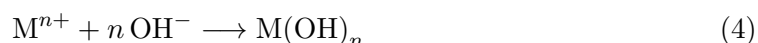
$$w_a = \frac{m_a}{m} = \frac{0,1500 \text{ g}}{0,5000 \text{ g}} = 0,3000 = 30,00 \% \quad (1)$$

$$w_b = 1 - w_a = 1 - 0,3000 = 0,7000 = 70,00 \% \quad (2)$$

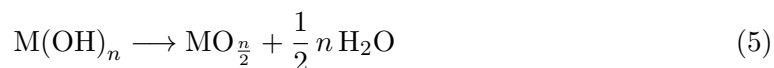
2. Při rozpouštění kovu v kyselině dochází k jeho oxidaci a zároveň se redukuje  $\text{H}^+$  na molekulární vodík. Obecně zapsáno:



Při zvýšení pH vzniká sraženina hydroxidu:



Během žhání dochází k uvolnění vody a vzniku oxidu (**11/15 b.**):



3. Z objemu uvolněného vodíku můžeme snadno vypočítat jeho látkové množství (pomocí stavové rovnice ideálního plynu (6)), pomocí rovnice (3) zjistit látkové množství kovu a ze znalosti navážky kovu vypočítat jeho relativní atomovou hmotnost. Neznáme však oxidační číslo kationtu a proto musíme danou rovnici řešit obecně pro oxidační čísla I až VIII a zvážit, která molární hmotnost odpovídá reálnému kovu.

$$pV = nRT \quad (6)$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 136,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 25,0) \text{ K}} = 5,559 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Pro látkové množství kovu a jeho relativní atomovou hmotnost platí z rovnice (3):

$$n_M = 2n n_{\text{H}_2} A_{rM} = \frac{m_M}{n_M} = \frac{m_M}{2n n_{\text{H}_2}} = \frac{0,1000 \text{ g}}{2n \cdot 5,559 \times 10^{-3} \text{ mol}} \quad (7)$$

Pro jednotlivé hodnoty  $n$  dostaneme:

Oxidační číslo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ar	8,994	17,99	26,98	35,97	44,97	53,96	62,96	71,95

Z uvedených oxidačních čísel připadá v úvahu pouze **III (26,98 pro Al)** nebo V (44,96 pro Sc). Avšak používat do dělobuchů skandium by bylo jako topit diamanty místo uhlí. Použitým kovem je proto hliník.

Podobně lze vypočítat relativní atomovou hmotnost z hmotnosti sraženiny. Na základě logické úvahy můžeme dospět k zjištění, že pro hmotnost a látkové množství navázaného kyslíku ve sraženině platí:

$$m_O = m_{MO_{\frac{3}{2}}} - m_M = 0,1890 \text{ g} - 0,1000 \text{ g} = 0,0890 \text{ g} \quad (8)$$

$$n_O = \frac{m_O}{M_O} = \frac{0,0890 \text{ g}}{15,999 \text{ g mol}^{-1}} = 5,563 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (9)$$

Z rovnice (5) potom pro relativní atomovou hmotnost kovu dostaneme:

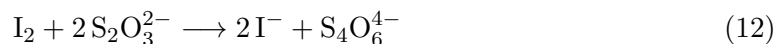
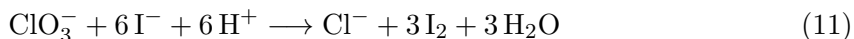
$$n_M = 2n n_O A_{r_M} = \frac{m_M}{n_M} = \frac{m_M}{2n n_O} = \frac{0,1000 \text{ g}}{2 \cdot 5,563 \times 10^{-3} \text{ mol}} \quad (10)$$

Pro jednotlivé hodnoty  $n$  dostaneme:

Oxidační číslo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ar	8,989	17,98	26,97	35,96	44,94	53,93	62,92	71,91

Podobně jako v předcházejícím příkladu i zde přichází v úvahu pouze **hliník (22/15 b.)**.

- Z běžných kationtů s uvedenými činidly netvoří sraženiny pouze kationty alkalických kovů ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) a kationt amonny ( $\text{NH}_4^+$ ). Na základě plamenové zkoušky můžeme předpokládat, že roztok obsahoval **draselný kationt (11/15 b.)**.
- Když budeme uvažovat pouze o běžně se vyskytujících aniontů, s uvedenými činidly netvoří sraženiny například aniont dusičnanový ( $\text{NO}_3^-$ ), chlorečnanový ( $\text{ClO}_3^-$ ) a chloristanový ( $\text{ClO}_4^-$ ) (**11/15 b.**).
- Zkušební střelmistři již asi tuší, o jakou sloučeninu se jedná – správná odpověď je chlorečnan draselný ( $\text{KClO}_3$ ). Dusičnan nereaguje s jodidem v kyselém prostředí za vzniku jodu a stejně tak nereaguje ani chloristan. Začneme pěkně od začátku, a to přepsáním uvedeného postupu do podoby chemických rovnic:



Ze spotřeby odměrného roztoku thiosíranu a jeho koncentrace umíme vypočítat jeho látkové množství a z něho zpětně pomocí rovnic (12) a (11) zjistit látkové množství jodu resp. chlorečnanu. Z látkového množství chlorečnanu už není problém vypočítat relativní molekulovou hmotnost neznámé látky a porovnat ji s relativní molekulovou hmotností chlorečnanu draselného. Zvláštní pozornost je ale třeba věnovat **faktoru zředění**, t.j. jakou část z připraveného roztoku neznámé látky jsme pipetovali a zohlednit to v našich výpočtech!!!

Obecně existují dva přístupy jak řešit podobný problém:

- (a) napsat si jeden dlouhý krkolomný vzorec a doufat, že se nezmýlíte, anebo
- (b) řešit problém krok po kroku, t.j. vypočítat si ze zadaných údajů to, co známe – látkové množství použitého thiosíranu → látkové množství vyloučeného jodu → látkové množství pipetovaného chlorečnanu → látkové množství celkového chlorečnanu v roztoku, který vznikl rozpuštěním vzorku (faktor zředění!!!) → vypočítat cokoliv, co bylo potřeba. . .

Osobně preferuji přístup (b) – postup je přehlednější, snadněji se v něm hledají chyby, je možné získat částečné body za postup a správný mezivýsledek v případě nějaké chyby. . .

Pro látkové množství thiosíranu platí:

$$n_{S_2O_3^{2-}} = c_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}} = 2,091 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 32,77 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} = 6,852 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (13)$$

Z rovnice (12) zjistíme látkové množství jodu:

$$n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{1}{2} 6,852 \times 10^{-4} \text{ mol} = 3,426 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (14)$$

Z rovnice (11) zjistíme látkové množství chlorečnanu:

$$n_{ClO_3^-} = \frac{1}{3} n_{I_2} = \frac{1}{3} 3,426 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1,142 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (15)$$

Z roztoku vzorku jsme pipetovali 10,00 cm<sup>3</sup>, přičemž celkový objem odměrného roztoku byl 250,00 cm<sup>3</sup>. Z toho vyplývá, že jsme určili látkové množství chlorečnanu pouze v jedné pětadvacátině původního vzorku, jinak řečeno faktor zředění je 25:

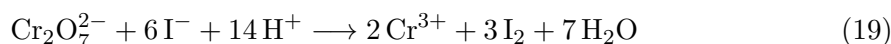
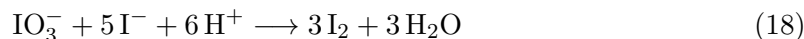
$$n_{ClO_3^-, \text{celk.}} = n_{ClO_3^-} \cdot f_{zr.} = 1,142 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot 25 = 2,855 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (16)$$

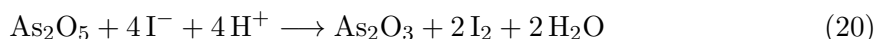
Výpočet relativní molekulové hmotnosti je již nyní hračka:

$$M_{KClO_3} = \frac{m_{vz.}}{n_{ClO_3^-, \text{celk.}}} = \frac{0,3500 \text{ g}}{2,855 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 122,8 \text{ g mol}^{-1} \quad (17)$$

Uvedený výsledek je v dobré shodě s relativní molekulovou hmotností chlorečnanu draselného (122,6 g mol<sup>-1</sup>) (**22/15 b.**).

7. Ke standardizaci thiosíranu se používá již výše zmíněná reakce thiosíranu s jodem (12). Jod se generuje přímo v titrační baňce pomocí vhodného oxidačního činidla z jodidu. Jako primární standard lze použít např. jodičnan draselný, dichroman draselný nebo oxid arseničitý:





Důležitým faktorem při každé titraci je určení bodu ekvivalence – okamžiku, kdy je přidané množství odměrného činidla (thiosíranu) ekvivalentní analytu (jodu) v roztoku. V jodometrii slouží k vizualizaci bodu ekvivalence samotný jod, který má hnědou barvu. Po přidání ekvivalentního množství odměrného činidla (thiosíranu) dojde ke kvantitativní přeměně hnědého jodu na bezbarvý jodid. K přesnějšímu určení bodu ekvivalence se těsně před jeho dosažením přidává roztok škrobu, který se v přítomnosti i nízké koncentrace jodu zbarví do modra. Po zredukování veškerého jodu se škrob odbarví (**11/15 b.**).

8. EDTA funguje jako šestivazný ligand a s kationty kovů tvoří stabilní komplex, ve kterém je kationt obklopený „klepety“ acetátových skupin – viz obrázek v zadání. Proto kationty a EDTA spolu reagují v poměru 1:1 (**11/15 b.**).

9. Roztok chelatonu se standardizuje pomocí odměrného roztoku dusičnanu olovnatého. Dusičnan olovnatý je standardní látka a olovnaté ionty tvoří s EDTA stabilní komplex.

Bod ekvivalence se určuje pomocí tzv. metalochromních indikátorů. Tyto indikátory tvoří s kationty kovů barevné komplexy. Po přidání ekvivalentního množství roztoku EDTA je kov z komplexu indikátor-kov vytlačen do stabilnějšího komplexu EDTA-kov, uvolněný indikátor má odlišnou barvu než jeho komplex s kovem. Podmínkou je, aby komplex indikátor-kov byl méně stabilní než komplex EDTA-kov (**11/15 b.**).

10. Uvedený způsob analýzy se nazývá zpětná titrace. Hlinité ionty reagují s nadbytkem chelatonu, přičemž vzniká stabilní komplex EDTA-hliník a látkové množství nezreagovaného chelatonu se určí jeho titrací pomocí olovnatých iontů. Uvedený postup se využívá například v případě, kdy nemáme k dispozici vhodný indikátor pro přímou titrací, nebo je pro kvantitativní reakci analytu potřebné přidat reagent v nadbytku (např. kvůli pomalé reakci).

Protože v chelatometrii reaguje analyt s odměrným činidlem v poměru 1:1, je výpočet poměrně jednoduchý. Z uvedených údajů si můžeme vypočítat celkové látkové množství přidaného chelatonu a pomocí látkového množství přidaných olovnatých iontů látkové množství nezreagovaného chelatonu. Látkové množství zreagovaného chelatonu, které je ekvivalentní látkovému množství hlinitých iontů, zjistíme z jejich rozdílu:

$$n_{EDTA,celk.} = c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \quad (21)$$

$$n_{EDTA,celk.} = 20,00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 1,980 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} = 3,960 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{EDTA,nezr.} = n_{Pb^{2+}} = c_{Pb^{2+}} \cdot V_{Pb^{2+}} \quad (22)$$

$$n_{EDTA,nezr.} = 1,682 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 14,73 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} = 2,478 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{Al^{3+}} = n_{EDTA,zr.} = n_{EDTA,celk.} - n_{EDTA,nezr.} \quad (23)$$

$$n_{Al^{3+}} = 3,960 \times 10^{-4} \text{ mol} - 2,478 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1,482 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Nesmíme zapomenout na faktor zředění, který je opět 25:

$$n_{Al^{3+},celk.} = n_{Al^{3+}} \cdot f = 1,482 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 25 = 3,705 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (24)$$

Relativní atomovou hmotnost vypočítáme z navážky kovu a jeho látkového množství:

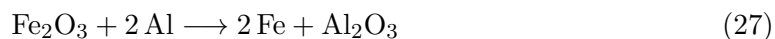
$$M_M = \frac{m_M}{n_M} = \frac{0,1000 \text{ g}}{3,705 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 26,99 \text{ g mol}^{-1} \quad (25)$$

Vypočítaná relativní atomová hmotnost odpovídá atomu hliníku (**22/15 b.**).

11. Chlorečnan se redukuje na chlorid draselný a hliník se oxiduje na oxid hlinitý:



Oxidace hliníku na oxid hlinitý je velmi exotermický proces a používá se např. pro redukcí kovů z jejich oxidů, tzv. aluminotermii. Klasickým příkladem je termit – směs oxidů železa a práškového hliníku, který se používá např. ke svařování kolejnic (**11/15 b.**):



12. Hmotnostní poměr složek můžeme vypočítat z rovnice (26), vynásobením stechiometrických koeficientů relativními molekulovými hmotnostmi:

$$m_{KClO_3} : m_{Al} = M_{KClO_3} : 2 \cdot M_{Al} = 122,6 \text{ g} : 2 \cdot 26,98 \text{ g} = 6,85 : 3 \quad (28)$$

Složení dělobuchu je velmi blízké stechiometrickému poměru reagujících složek (**11/15 b.**).