

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



# Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 2. série

9. ročník (2018/2019)

Korespondenční seminář ViBuCh probíhá pod záštitou [Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity](#) a [Národního centra pro výzkum biomolekul](#).

Recenze úloh:

Lucie Bielská (A2), Miroslav Brumovský (S3), Lenka Karpíšková (S3 a S4), Kamil Maršálek (B2) a Markéta Munzarová (C2)

© 2018 Jiří Doseděl, Pavla Fialová, Klára Kročová, Simona Krupčíková, Jana Lapešová, Milan Říha a Leoš Sáblik

© 2018 Masarykova univerzita

## Úvodník

Milí vibušníci!

Zima už o sobě dává vědět a třeba se dočkáme i bílé sněhové pokrývky a zamrzlých rybníků. Takovou menší předvánoční nadílku úloh vám přináší druhá série, která vás jistě potěší a možná i překvapí svými příběhy. Užijte si ji v klidu, teplíčku a hlavně beze stresu, kterého je teď všude kolem plno.

Pokud jste byli smutní, že nás v minulém ročníku opustil náš milovaný pejsek Žeryk, tak už nemusíte. Řešení najdete v úvodní úloze ☺. A co by to bylo za chemika, který by nechtěl vymýšlet molekuly z atomů. V další úvodní úloze budete mít možnost si pohrát s atomy a pár sloučenin si takto vytvořit.

S Maruš a Frantou se podíváte, jak hospodaří na své zahrádce. Dozvíte se, jak se chovají pesticidy v půdě a že i na zahrádce vypěstovaná zelenina nemusí být úplně ta nejlepší. Panda Fanda vás provede dalšími zákoutími chemie bambusurilů a nakonec se seznámíte s průmyslovou výrobou methanolu.

Všem z vás bych ráda popřála pohodové a ničím nerušené prožití vánočních svátků a mnoho úspěchů v novém roce.

Za celý tým ViBuChu

Pavla Fialová

### S3 – Znovuzrození hrdiny (třetí úvodní úloha)

Autoři: *Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)*

7 bodů

*Jiří Doseděl (e-mail: 240947@mail.muni.cz)*

Po událostech z minulého ročníku Sova Vibušnice každý den vzpomínala na svého milovaného společníka Žeryka. Nikdy nezapomene, jaký to byl důsledný student a jak se mu jeho nadšení pro vědu nakonec stalo osudným.

Byl sobotní večer, 8. září 2018, několik dní po Žerykově pohřbu, když Sova uviděla ve svém oblíbeném vědeckém časopise titulek: „*Světově známý odborník na klonování, sir Ian Wilmut, přijíždí na konferenci na Masarykovu univerzitu. Jeho přednášku si můžete přijít poslechnout do pavilonu A11 ve středu 12. 9. 2018 ve 14 hod.*“ Sově ihned v hlavě bleskl perfektní nápad.

Sir Wilmut společně s Keithem Campbelem vedli tým, který v roce 1996 naklonoval ovci Dolly. Za svůj podíl na výzkumu byl v roce 2008 pasován do rytířského stavu.

#### Úkol 1:

- Stručně definujte, co je to klonování.
- Vyberte z těchto organismů, které se rozmnožují klonováním v přírodě a které je možné klonovat pouze v laboratoři.  
Brusnice chocholičnatá – Varan komodský – Líška turecká – Potkan východní – Kočka divoká
- I přesto, že Dolly nebyla první naklonovaná ovce, byla něčím výjimečná. Čím?

Sova hltala každé slovo sira Wilmuta na jeho přednášce a nemohla se dočkat, až se ho bude moci přijít zeptat na to, jestli by jí uměl pomoci s klonováním Žeryka.

„A máte vhodný materiál, z kterého bychom vašeho přítele naklonovali?“

„No, stále mám plný gauč a koberec jeho zlatých chlupů.“

„Z chlupů by to ale moc nešlo, to je keratin a DNA se nachází pouze v chlupové cibulce, která se po tak dlouhé době pravděpodobně už rozložila.“

„Když tak nad tím přemýšlím. . . . Mám doma Žeryčkův zub. Vylomil si ho, když spěchal na přednášku z kvantové chemie a vrazil do zaparkovaného kola, když běžel.“

„To by šlo. Vzal bych z něho DNA z odontoblastu, což je buňka, ze které roste zubovina, a po znovuzrození by byl Žeryk pořád stejně starý, jako když umřel.“

A tak se Sova se sirem Wilmutem dohodli na perfektním plánu.

*O měsíc později.*

„Podařilo se mi izolovat několik odontoblastů. Nyní je potřeba vybrat vhodné kmenové buňky pro reinkarnaci vašeho přítele.“

Kmenová buňka je buňka, která se může diferencovat do jiných typů buněk. Jako buňky, ze kterých vznikne Žerykovo nové tělo, je vhodné použít buď embryonální kmenovou buňku (ESC), nebo indukovanou pluripotentní kmenovou buňku (iPSC). ESC je buňka izolovaná z embryoblastu, což je takový shluk buněk, který vznikne uvnitř embrya v rané fázi těhotenství. iPSC je také kmenová buňka, ale je uměle připravená. Je vytvořená z původně zcela obyčejné, dospělé buňky.

#### Úkol 2:

- Proč nemůže sir Wilmut použít iPSC pro vzkříšení Žeryka?

**b. Mimochodem, co znamená, že je buňka pluripotentní?**

Indukované pluripotentní kmenové buňky vznikají složitým biotechnologickým procesem, který se nazývá „reprogramming“. Během něj dochází ke změně genetické informace buňky (např. pomocí retrovirů) za účelem tvorby některých specifických proteinů (označovaných jako tzv. transkripční faktory), které vrátí buňku do pluripotentního stavu. Syntéza těchto proteinů v živé buňce se uskutečňuje pomocí procesů transkripce a translace. Při transkripci dochází k přepisu sekvence DNA do RNA pomocí RNA polymerázy. Při translaci se poté RNA překóduje do sekvence aminokyseliny<sup>1</sup>.

**Úkol 3:****a. Pomozte sovičce přeložit část Žerykovy DNA do RNA:**

CTT – ATA – AAA – GAG – GCG – TAT – GTT – CCC

**b. Určete, jaké aminokyseliny vznikly translací z Žerykovy RNA. Pomozte si tabulkou genetického kódu<sup>2</sup>.**

„Dobře, použijeme tedy embryonální kmenovou buňku. V našem případě stačí odebrat neoplozené vajíčko feny, ze kterého se po vložení Žerykovy DNA začnou tvořit embryonální kmenové buňky. Vajíčka mohou být u psů získávána pouze během třítydenního období říje, zavolám do naší chovné stanice, abych zjistil, jestli budeme moci nějaká izolovat, ale teď v říjnu bychom mohli mít štěstí.“

Sova se zaujetím poslouchala.

„Po odebrání buňky z ní musíme nejprve odstranit staré jádro, poté buňku smícháme s odontoblastem a elektrickým pulzem indukujeme mitotické dělení. Vzniklé embryo můžeme vložit do dělohy náhradní matky.“

**Úkol 4:****a. Aby sir Wilmut dostal jádro z Žerykovy buňky do vajíčka feny, nemusel ho z Žerykovy buňky izolovat, proč?****b. Sir Wilmut tvrdil, že Žeryk bude stejně starý jako předtím, i když se narodí jako malé štěňátko. Vysvětlete, jak je možné, že bude i přesto stejně starý.**

Mezitím se před univerzitním kampusem objevil dav zarputilých odpůrců klonování. Z jejich očí sršela nenávist vůči vědeckému pokroku a na vlajících transparentech se opakovaly nápisy „Pouze Létaující špagetové monstrum může dát život“ a „Život ze zkumavky v ČR nechceme“. Jejich zařaté pěsti držící cedníky vypadaly nesmlouvavě. Tohle nevypadá pro Sovičku Vibušnici a sira Wilmuta dobře. . .

<sup>1</sup><https://www.youtube.com/watch?v=fqWs1aM7BQs>

<sup>2</sup>[https://cs.wikipedia.org/wiki/Genetick%C3%BD\\_k%C3%B3d#/media/File:Aminoacids\\_table.svg](https://cs.wikipedia.org/wiki/Genetick%C3%BD_k%C3%B3d#/media/File:Aminoacids_table.svg)

## S4 – Hrátky s atomy (čtvrtá úvodní úloha)

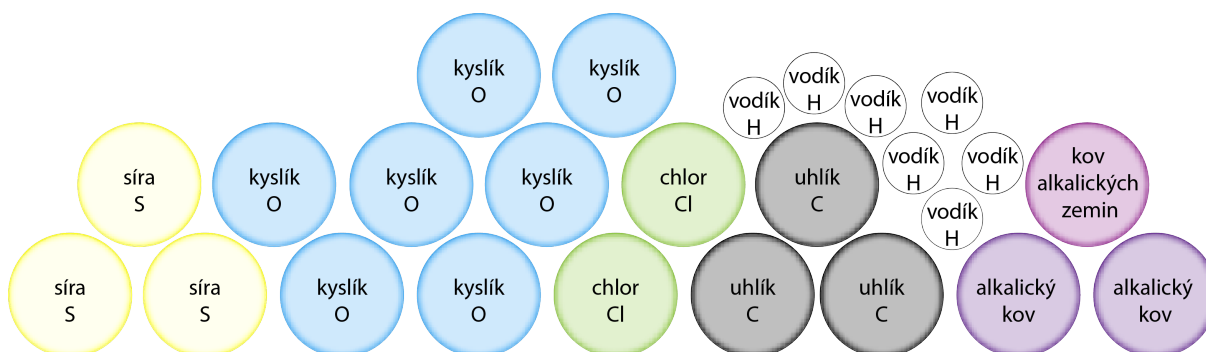
Autor: Leoš Šablík (e-mail: [sablikleos@gmail.com](mailto:sablikleos@gmail.com))

5 bodů

Právě se nacházíte v chemickém ráji. Leží před vámi kuličky atomů a do sloučenin je spojíte tak, že je vezmete a přiložíte k sobě...

Máte k dispozici následující atomy:

3 × C, 2 × Cl, 7 × O, 7 × H, 3 × S, 1 × libovolný kov alkalických zemin, 2 × libovolný alkalický kov.



Z těchto atomů budete tvořit molekuly, jakmile atomy jednou použijete v nějaké sloučenině, nemůžete je použít znovu. Všechny vytvořené molekuly musí být neutrální (nikoliv ionty) a musí být prokázána jejich existence. Násobnost vazeb mezi atomy volte dle potřeby.

**Úkol 1:** Vytvořte molekuly podle zadání. Uveďte jejich molekulový a strukturní vzorec.

- Sloučenina, která je při 20 °C v plynném skupenství a obsahuje chemický prvek, jehož nejběžnější izotop má v základním stavu stejný počet protonů, elektronů i neutronů a má v  $p$  orbitalech maximálně tři elektrony.
- Sloučenina, která obsahuje chemický prvek, který se vyskytuje i ve sloučeninách způsobujících kyselý dešť. Vytvořená molekula nesmí být kyselina a musí obsahovat  $s$ -prvek, který má zaplněný alespoň jeden orbital  $d$ .
- Sloučenina, která se ve vodě bude chovat jako zásada. Nesmí obsahovat hydroxylovou skupinu a musí obsahovat  $s$ -prvek, který má v základním stavu ve valenční sféře pouze jeden elektron.

**Úkol 2:** Ze všech zbylých atomů, které máte k dispozici, sestavte další dvě molekuly. Podmínkou je, že ve výsledku využijete všechny atomy z nabídky. Kromě nabídky můžete (a nemusíte) navíc použít i tři libovolné atomy jakýchkoli prvků. Napište molekulový a strukturní vzorec těchto sloučenin.

## A2 – Environmentální chemie

Autorka: Klára Kročová (e-mail: krocova@recetox.muni.cz)

13 bodů

Pesticidy jsou chemické látky, které se používají především v zemědělství k ochraně rostlin před škůdci, chorobami a k likvidaci plevelů, dále pak také například k ochraně skladových zásob nebo domů a bytů. Mezi nejvýznamnější skupiny pesticidů patří herbicidy (hubení rostlin), insekticidy (hubení hmyzu), fungicidy (hubení hub a plísní), rodenticidy (hubení hlodavců) nebo molluscicidy (hubení měkkýšů). Za největší přínos používání pesticidů je považováno zvýšení výnosu zemědělských plodin. Neopomenutelná jsou však také rizika, která s sebou nese vnášení pesticidů do životního prostředí, zejména pak neodborný nebo nelegální způsob jejich aplikace, jak poznáte v následující úloze. Příkladem takových rizik může být negativní působení pesticidů na lidské zdraví, toxicita těchto látek i pro tzv. necílové organismy nebo selekční evoluční tlak na vznik rezistentních druhů škůdců.

### Praktická část

Franta a jeho Maruš jsou vášniví zahrádkáři. Franta však často jedná rychle a impulzivně a Maruš pak musí zjišťovat, kolik škody tím Franta nadělal.

Naposledy se Franta rozhodl, že už má dost neustálého boje s plevelem a nebude riskovat další puchýře z okopávání záhonků. Pozval tedy souseda na pivko a ten mu dal pětilitrový kanystr plný údajně velmi účinného hubiče plevelu. Jenže soused jaksi Frantovi neřekl, co v kanystru je, ani jak jeho obsah správně použít. A milý Franta, chtivý plevelokiller, postříkal plevel v záhonku touto tekutinou navzdory tomu, že na nálepce na kanystru bylo čitelných jen pár informací. Pak se šel pochlubit Maruš.



Zodpovědné Maruš pak večer vrtalo hlavou, jestli tam Franta toho pesticidu nefláknul příliš, a jestli teď není zamořená všechna ta půda, na které chce pěstovat salát a brambory. Zapnula tedy své mozkové závity a začala počítat, kolik pesticidu v půdě může být. Bohužel Maruš není žádná myslitelka a navíc jí začal 10856. díl Ordinance. Pomůžete jí s výpočty?

**Úkol 1:** Maruš chce vědět, jaká je teď koncentrace (g pesticidu/kg suché půdy) neznámého pesticidu v půdě záhonku. K výpočtu použijte informace níže i (pokud nutno) informace z předešlého textu.

- Maruš si vzpomněla, jak si šla jednou nabrat suchou půdu do desetilitrového květináče, a když jej pak nemohla uzvednout, moc se tomu divila. Franta se ale nedivil vůbec, protože

květináč po naplnění půdou vážil o 15 kg více, a Maruš není žádná ramboška. Pomůžete jí vypočítat hustotu suché půdy?

- b. Ve škole se učili, že pokud se pesticidy aplikují do půdy, počítá se s tím, že proniknou do hloubky 25 cm. Jaká byla hmotnost půdy na záhonku, na který byl následně aplikován pesticid?
- c. Když Maruš spočinula nechtěně palcem u nohy na odloženém Frantově pětilitrovém kanystru, lehce z něj přečetla údaj 480 g/l. Jaká tedy je koncentrace (g pesticidu /kg suché půdy) neznámého pesticidu v půdě záhonku?

**Úkol 2:** Koncentrace v půdě se v průběhu času mění, důvodem jsou jak biologické, tak abiotické procesy.

Vyjmenujte alespoň tři procesy, které způsobují, že se koncentrace pesticidů v půdě s časem snižuje? Dále uveďte tři příklady toho, jaké parametry prostředí mohou ovlivňovat rychlost degradace látek.

**Úkol 3:** Maruš bude pěstovat salát na svém záhonku až za tři týdny. O kolik procent se sníží koncentrace pesticidu v půdě na záhonku, pokud poločas rozkladu sledovaného pesticidu v půdě je 24 dnů?

Úbytek koncentrace látky v půdě probíhá podle kinetiky 1. řádu (rovnice 1).

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

$c(t)$  – koncentrace v čase  $t$  (mg/kg)

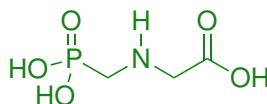
$c_0$  – počáteční koncentrace (mg/kg)

$k$  – rychlostní konstanta degradace ( $\text{den}^{-1}$ )

$t$  – čas (den)

**Úkol 4:** Maruš se taky bojí, jestli se pesticid nemůže dostat do salátu, který se v půdě obsahující pesticid pěstuje. Maruš i vám poradíme, že existuje tzv. biokoncentrační faktor (BCF), který charakterizuje poměr mezi koncentrací látky v rostlině a koncentrací látky v půdě. Dokážete spočítat, zda při koncentraci pesticidu v půdě 0,8 mg/kg půdy a při známém BCF = 0,5 hrozí, že bude v salátu koncentrace pesticidu překračující povolený limit (jeho hodnota je 0,01 mg/kg suché váhy)? Uvažujte, že salát je tvořen z 90 % vodou a 10 % sušiny.

**Úkol 5:** O jakou účinnou látku určenou k hubení plevele se jedná? Pro řešení využijte níže uvedené indicie:



Sója se jej nebojí

$6,5 \times 10^9$  Kč

1970



**Úkol 6:** Může být tento herbicid nebezpečný pro člověka z hlediska sekundární otravy (secondary poisoning), například z důvodu požívání kontaminované potravy (zde salátu)? Zjistěte, zda Maruš hrozí riziko sekundární otravy, pokud víte, že:

- Maruš se bude salátem z vlastní zahrádky živit celý den v takové míře, aby pokryla svůj denní energetický výdej, a veškeré přijaté množství účinné látky ze salátu zůstane v těle Maruš.
- Energetická hodnota salátu je 0,68 kJ/g čerstvého salátu. Maruš váží 45 kg a její denní energetický výdej (DEV) lze spočítat pomocí rovnice 2.

$$\log \text{DEV}(\text{kJ}/\text{d}) = 0,8136 + 0,7149 \times \log m \quad (2)$$

kde  $m$  je tělesná hmotnost (g).

- Salát, který Maruš za den sní, obsahuje účinnou látku v koncentraci, kterou jste vypočítali v úkolu 4.
- Víme, že NOAEL (viz seznam zkratek) naší účinné látky je 0,05 mg/kg<sub>tělesné hmotnosti</sub>/den.

**Úkol 7:** Seřadte látky od nejméně po nejvíce toxickou na základě těchto údajů:

NOEC (pendimetalin) = 0,0001 mg/l

EC10 (chlorpyrifos) =  $2,852 \times 10^{-11}$  mol/l

EC50 (atrazin) = 10 ng/l

### Seznam zkratek

**NOAEL** – no observed adverse effect level (koncentrace, která nezpůsobuje žádný zaznamatelný škodlivý efekt).

**NOEC** – no observed effect concentration (koncentrace látky, při jejímž působení není pozorován žádný negativní efekt).

**EC10** – koncentrace, která způsobí 10% toxický efekt (např. úhyn 10 % testovaných jedinců).

**EC50** – koncentrace, která způsobí 50% toxický efekt (např. úhyn 50 % testovaných jedinců).

## B2 – Bambusurily – Fanda a nukleofilní acylová substituce

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

13 bodů

„Huou, hu, hú, hou, hou...“ Fanda pootevřel oči a převalil se na bok. Za posledních pár dní se moc nevyspal. Panda by nevěřila, jak může být nějaká opice tak hlučná... Dokud nepozná tuhle nevděčnou bandu vřešťanů. Fanda vstal a prošel kolem jezírka, jeho vlastní odraz ho zaujal. Po chvíli se přistihl, jak svými malými nevyspalými očky zírá na ty velké černé kruhy pod očima. S tím se musí něco udělat...

A tak mi po nějaké době zase přišel email od Fandy:

„Čus bambus,

mám takový problém... Týká se mých sousedů vřešťanů. Jsou to snad ta nejhluchnější zvířata, která jsem kdy potkal. Naměřil jsem 125 dB! Jak se mám při takovém rámusu soustředit na organickou chemii? Ani se pořádně nevyspím. Poradíš mi, co mám dělat?

Deiner Fanda“

A to by bylo, aby si chemik s leččím neporadil...

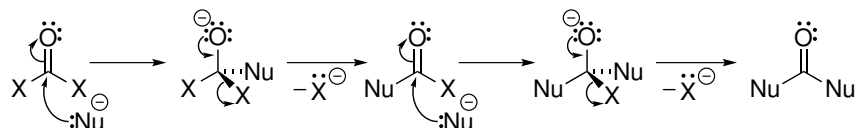
„Hallo Fanda!

Das tut mir wirklich leid! To je mi opravdu líto!

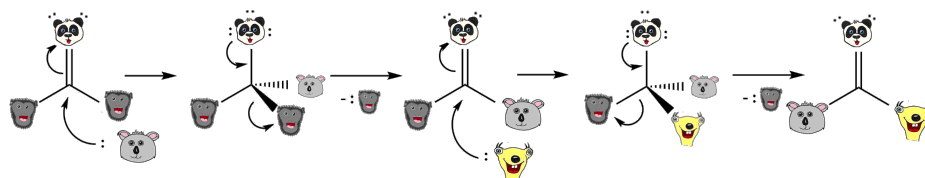
Myslím ale, že odpověď nalezneme právě v učebnici organické chemie. Co kdybychom vřešťany prostě substituovali?

Zjistila jsem, že lenochod stráví 14–15 hodin denně spánkem, koala dokonce prospí 19 hodin. No, nebyli by to ideální sousedé?

A teď k té chemii. Inspirovala bych se nukleofilní acylovou substitucí. Jak název napovídá, jedná se o substituci na sloučenině obsahující karbonylovou skupinu. Tato reakce probíhá adičně-elimináčním mechanismem.



V našem případě bych naadovala koalu, podržíš mu na chvíli dveře, pak eliminujeme vřešťana a místo vrískajícího souseda ti zůstane pochrupující koala. Totéž provedeme s lenochodem a substituujeme druhého nepřítelného souseda. Všechno se dá hezky přehledně nakreslit.

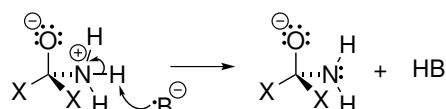


Jak chemie funguje? Reagenty organických reakcí často můžeme označit za nukleofily nebo elektrofil. Nukleofil bývá záporně nabitá nebo neutrální částice s volným elektronovým párem (koala), ten zaútočí na elektrofil (karbonyl), který je naopak kladně nabitý nebo obsahuje na některém z atomů parciální kladný náboj  $\delta^+$ .

Celá reakce vychází z toho, že elektronegativní kyslík si velice rád přivlastní elektronový pár z dvojné vazby, (stejně jako ty máš velkou motivaci jim otevřít dveře a chvíli je podržet).

Na kyslíku je parciální záporný náboj  $\delta^-$ , karbonylovému uhlíku tedy nezbyde nic jiného než být částečně pozitivně nabitý. Nukleofil (koala, který touží po pozitivním uhlíku) se naváže na karbonyl, elektronový pár dvojně vazby se prozatím schová na kyslíku (podržíš dveře). Takhle by to pochopitelně nemohlo zůstat, je to pouze meziproduct. Kyslík se zbaví elektronového páru, vznikne opět stabilnější dvojná vazba a odstoupí dobře odstupující skupina bohatá na elektronový pár (jinými slovy odejde vřešťan a ty zavřeš dveře). Jelikož tu máme ještě jednu potenciální odstupující skupinu (dalšího vřešťana) i nukleofil (lenochoda), můžeme stejnou substituci provést znovu.

Pozn.: Pokud při reakci používáme neutrální nukleofil jako je např. voda, alkohol nebo amin, je vhodné použít bázi (B) na odštěpení vodíkového kationtu  $H^+$  z meziproductu.



A přesně tuhle chemii používáme u nás v laboratoři, když chceme připravit disubstituovanou močovinu. Stačí místo vřešťanů a lenochodů použít amin a difenyl-karbonát.

Přeji spoustu klidu ke studiu! Snad se tvůj problém brzy vyřeší.

Deine Jana“

*Odpověď na sebe nenechala dlouho čekat:*

„Čus bambus,

sepsal jsem návrh řediteli ZOO. Přiložil jsem tvůj nákres, doufám, že mé žádosti vyhoví.

Velice mě zaujalo, že se tento mechanismus uplatňuje při syntéze prekurzorů bambusurilů. Mohla bys mi prosím poslat nějaké návody? Chtěl bych si bambusuril připravit.

Deiner Fanda“

*Jak bych mohla odmítnout?*

„Lieber Fanda,

sehr gerne! Velice ráda!

V příloze nalezneš návody na přípravu dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]urilu z článku „Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water“<sup>3</sup>. Pokud ti cokoliv nebude jasné, neboj se napsat.

Deine Jana“

**Úkol 1:** Nakreslete (podle vzorové reakce) mechanismus vzniku 1,3-bis(5-karboxypentyl)močoviny.

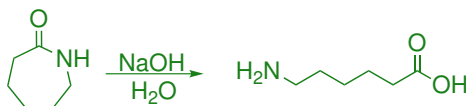
**Úkol 2:** Identifikujte v reakci vzniku 1,3-bis(5-karboxypentyl)močoviny nukleofil a elektrofil. Zakreslete na karbonylu  $\delta^+$  a  $\delta^-$ . Najděte dobře odstupující skupinu. Určete, jakou funkci má v reakci triethylamin (kromě toho, že je to rozpouštědlo).

**Úkol 3:** Pokud budeme předpokládat stejné výtěžky, jako jsou uvedeny v článku, kolik gramů kyseliny 6-aminohexanové a difenyl-karbonátu použil Fanda v prvním kroku syntézy, pokud získal 11,02 g 2,4-bis(5-karboxypentyl)glykolurilu? Veškerou 1,3-bis(5-karboxypentyl)močovinu z prvního kroku syntézy Fanda použil pro druhý krok. Nezapomeňte si (např. ve vhodném programu) vypočítat molární hmotnosti jednotlivých reagentů i produktů.

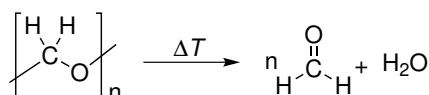
<sup>3</sup>Přílohu naleznete ve studijních materiálech.

**Úkol 4:** O jaký typ reakce se jedná v případě přípravy 2,4-bis(5-karboxypentyl)glykolurilu, máte-li na výběr mezi adicí, eliminací a substitucí?

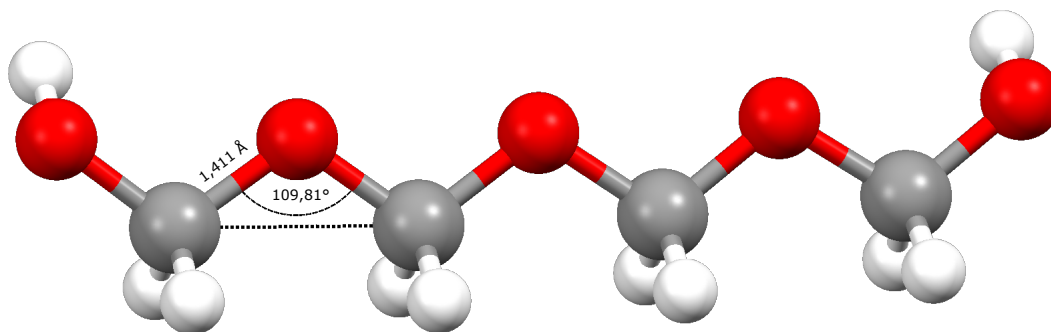
**Úkol 5:** Kyselina 6-aminohexanová neboli 6-aminokapronová může vznikat hydrolytickým otevřením cyklického amidu kaprolaktamu. Nakreslete mechanismus otevírání kaprolaktamu v zásaditém prostředí (NaOH/H<sub>2</sub>O), víte-li, že probíhá adičně-eliminacním mechanismem.



Fanda se rozhodl, že si koupí paraformaldehyd, který použije na makrocyklizaci. Působením tepla se totiž rozpadá na formaldehyd, který slouží jako spojovací můstek mezi glykolurilovými jednotkami.



Zjistil ale, že ve speciálním pandím chemickém obchodě PandaAldrich neprodávají paraformaldehyd na hmotnost, ale na délku.



**Úkol 6:** Poradte Fandovi, kolik Ångströmů paraformaldehydu si má objednat na reakci vycházející z 11,02 g 2,4-bis(5-karboxypentyl)glykolurilu, a vypočítejte, kolik za něj zaplatí, pokud 1 m paraformaldehydu stojí  $1,5 \times 10^{-14}$  euro. Délka vazby mezi uhlíkem a kyslíkem je 1,411 Å, úhel C–O–C je 109,81°. Začátek a konec řetězce uvažujte na atomech C, případné OH skupiny na koncích řetězců můžete vzhledem k délce řetězce zanedbat. Délku řetězce měřte na spojnici uhlíků (leží v jedné přímce). Délku vazby měříme od středu atomu C ke středu atomu O. Molární hmotnost monomeru paraformaldehydu je 30,03 g mol<sup>-1</sup>.

**Úkol 7:** Formaldehyd je také karbonylová sloučenina, označte na karbonylu  $\delta^+$  a  $\delta^-$ . Identifikujte v reakci vzniku bambusurilu nukleofil. V čem se liší podmínky makrocyklizace od reakce aminu s difenyl-karbonátem?

Fandu také zajímalo, jestli může místo kyseliny sírové použít jinou silnou kyselinu. Tím se nabízí otázka, proč byla vybrána právě kyselina sírová. Ta je v reakci jak zdrojem vodíkového kationtu H<sup>+</sup>, tak aniontu HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, který funguje jako templát. Jeho výhodou je, že se po makrocyklizaci dá poměrně snadno vyvázat z bambusurilu na rozdíl od dříve používaných halogenidových

aniontů, které tvoří s bambusurilem velice stabilní komplexy jak v organických rozpouštědlech, tak ve vodném prostředí. Hydrogensíranový anion ale ve vodě odštěpuje vodíkový kation, síranový anion se silně hydratuje a nemůže proto tvořit stabilní komplex s bambusurilem. Acidobazickou rovnováhu můžeme ovlivňovat např. přidáním báze.

**Úkol 8:** Co se stane s hydrogensíranovým aniontem po přidání hydroxidu draselného do reakční směsi? Zapište rovnici.

**Úkol 9:** Jaká reakce proběhne na 5-karboxypentylových zbytcích po přidání hydroxidu draselného a k čemu dojde po přidání kyseliny fosforečné? Zapište opět rovnicemi.

## C2 – Chemické technologie

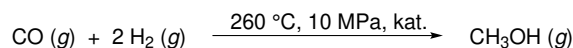
Autor: Milan Říha (e-mail: milan.riha.23@gmail.com)

14 bodů

Methanol je pro člověka mimořádně nebezpečnou chemikálií, obzvláště objeví-li se v alkoholických nápojích ve vyšší míře než je přípustná. V průmyslu se však jedná o chemikálii, které se ročně vyrábí asi 40 milionů tun, jelikož nachází široká uplatnění.



Methanol se v dnešní době vyrábí katalytickou hydrogenací syntézního plynu, tedy směsi oxidu uhelnatého a vodíku. V současnosti se tato reakce provádí při teplotách 250–260 °C a tlaku 5–10 MPa, jako katalyzátor slouží směs oxidů zinku a mědi na aluminovém nosiči. Současné technologické postupy vyvinuly firmy *Lurgi* a *ICI*, před nimi se syntéza methanolu prováděla při tlaku okolo 30 MPa a teplotách v rozmezí 300–350 °C.



Velmi zjednodušeně lze říci, že nová (nízkoteplotní a nízkotlaková) metoda se využívá na úkor nižší konverze ( $\approx 50\%$  konverze), nikoliv však nižšího výtěžku. Nezareagovaný syntézní plyn totiž znovu vstupuje do reaktoru a znovu podléhá katalytické hydrogenaci.

**Tab. 1:** Potřebná data pro úkol 1

Látka	$\Delta H_{\text{slučovací}}^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{molární}}^\circ / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2 (g)$	0	134
$\text{CO} (g)$	–111	201
$\text{CH}_3\text{OH} (g)$	–201	234

Hodnoty považujte za konstantní v intervalu teplot 250–350 °C

**Úkol 1:** Z údajů ve výše uvedené tabulce vypočítejte standardní reakční entalpii ( $\Delta H_r^\circ$ ) a standardní reakční entropii ( $\Delta S_r^\circ$ ) pro výrobu methanolu. Následně vypočtete standardní reakční Gibbsovu energii ( $\Delta G_r^\circ$ ) při teplotě 260 °C.

**Úkol 2:** Určete rovnovážnou konstantu reakce ( $K_p$ ) při teplotě 260 °C. Následně zkombinujte vztah, který jste využili při výpočtu  $\Delta G_r^\circ$  (vztah mezi  $\Delta G_r^\circ$  a  $\Delta H_r^\circ$  a také  $\Delta S_r^\circ$ ) a vztah, který jste použili při výpočtu  $K_p$  (vztah mezi  $\Delta G_r^\circ$  a  $K_p$ ) a upravte jej na takový tvar, kde  $\ln K_p$  závisí na  $1/T$ .

Ze znalosti rovnovážných konstant pro požadované teploty můžeme snadno určit potřebný reakční tlak v závislosti na stupni konverze, či naopak. Pro tuto reakci platí následující vztah:

$$K_p = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{(x_{\text{H}_2})^2 \cdot x_{\text{CO}}} \cdot \frac{1}{p_r^2}$$

Který, ač tak na první pohled nevypadá, dává do souvislosti  $K_p$  a stupeň konverze  $\alpha$ ;  $x$  jsou molární zlomky,  $p_r$  je bezrozměrný relativní reakční tlak, který je definován jako  $p_{\text{reakční}}/p^\circ$ , kde  $p^\circ$  je standardní tlak 1 bar = 100 000 Pa. K řešení dalšího úkolu by vám měla být nápomocná následující tabulka:

**Tab. 2:** Pomůcka pro řešení úkolu 3 a 4

Látkové množství	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Výchozí	1		0
Rovnovážné (obecně):		$2 \cdot (1,15 - \alpha)$	

Molární zlomek (obecně):			$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\alpha}{3,3-2\alpha}$
Molární zlomek (vypočtený):			$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,13462$

**Úkol 3:** Určete, při jakém tlaku (v MPa) byla prováděna katalytická hydrogenace, jestliže při teplotě 260 °C byl stupeň konverze  $\alpha = 0,35$ . Pro reakci byl použit 15% stechiometrický nadbytek vodíku oproti oxidu uhelnatému. Vyplnění tabulky je součástí řešení.

**Úkol 4:** Jaký stechiometrický nadbytek vodíku se využíval při původní syntéze methanolu, tedy při teplotě 325 °C a tlaku 30 MPa, jestliže za těchto podmínek je  $\alpha = 0,60$ ?<sup>4</sup>

Starší způsob výroby methanolu se nyní jeví jako výhodnější, neboť vidíme téměř dvojnásobný stupeň konverze oproti dnešní metodě. Nesmíme ale zapomenout zohlednit provozní náklady, které se při potřebě většího ohřevu či dosažení vyššího tlaku nezanedbatelně zvýší. Větším rizikem při syntéze methanolu původní metodou je však vedlejší reakce zvaná methanizace. Jedná se o reakci mezi oxidem uhelnatým a vodíkem, avšak v jiném stechiometrickém poměru, a tím pádem vedoucí k jiným produktům – methanu a vodě:



Reakce je silně exotermická, a pokud nastane ve větší míře, dojde k prudkému vzestupu teploty v reaktoru, následná exploze je pak prakticky neodvratitelná. Riziko methanizace je velmi vysoké při teplotách nad 400 °C, což je jeden z důvodů, proč byly vyvinuty nové technologie syntézy methanolu při daleko nižších teplotách.

**Tab. 3:** Zadaná data pro úkol 5

$1/T/\text{K}^{-1}$	0,0050	0,0025	0,0017	0,0013	0,0010
$\ln K_p$	97,8071	35,9994	15,1155	4,7916	-1,1028

**Úkol 5:** Nyní využijte vztah z úkolu 2, v němž je  $\ln K_p$  funkcí  $1/T$  a ze zadaných dat sestrojte graf závislosti  $\ln K_p$  na  $1/T$ . Pomocí lineární regrese z grafu určete hodnoty  $\Delta H_r^\circ$  a  $\Delta S_r^\circ$  pro methanizaci.

**Úkol 6:** Ze získaných hodnot z úkolu 5 vypočítejte  $K_p$  pro methanizaci při stejných podmínkách jako pro katalytickou hydrogenaci ( $t = 260$  °C – viz úkol 2).

<sup>4</sup>Nezapomeňte, že pro nové podmínky musíte vypočítat i novou  $K_p$ , která se od  $K_p$  v úkolu 3 (při 260 °C) bude lišit! Pokud nevíte, jak vypočítat  $K_p$ , uvažujte  $3,2 \times 10^{-4}$  pro  $t = 260$  °C a  $3,6 \times 10^{-5}$  pro  $T = 325$  °C.

**Úkol 7:** Porovnáním  $K_p$  pro methanizaci (úkol 6) a  $K_p$  pro katalytickou hydrogenaci (úkol 2) zjistíte, že  $K_p$  pro methanizaci je vyšší než pro katalytickou hydrogenaci. Čím je tedy způsobeno, že při těchto podmínkách methanizace není upřednostněna před katalytickou hydrogenací?

Jak již bylo zmíněno, methanol nachází široké uplatnění, proto má technologie jeho výroby neobyčejně významná. Využití nalézá jako finální produkt, například jako rozpouštědlo, přísada do nemrznoucích směsí či jako pohonná látka, nebo také jako meziproduct (pro výrobu formaldehydu, kyseliny mravenčí, různých methylesterů apod).

**Úkol 8:** Obzvláště methylestery nenasyčených mastných kyselin střídavě nabývají a klesají na popularitě. Kde se tyto methylestery využívají (resp. kde se s nimi můžeme setkat)?



Sova listuje novou brožurkou ViBuChu

SOVA LISTUJE NOVOU BROŽURKOU

