

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 3. 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:

Lenka Karpíšková (S6), Kolektiv Autorů (S5), Kamil Maršálek (B3), Jakub Urík (C3) a Branislav Vrana (A3)

© 2019 Pavla Fialová, Matúš Chvojka, Simona Krupčíková, Jana Lapešová, Jakub Dávid Malina a Milan Říha

© 2019 Masarykova univerzita

Úvodník

Milí vibušníci!

Dny se už opět prodlužují a my už vyhlížíme jaro, které by nám přineslo trochu sluníčka. Avšak počasí si s námi zahrává a poslední dobou nám posílá spíše hory sněhu. Pojd'te tedy prozkoumat, co nám zasněžená třetí série úloh přináší.

Nejprve se podíváte na syntézu jedné známé látky z ekonomického hlediska, což ve výzkumu není úplně běžné. A když už tu máme chřipkovou epidemii, tak je důležité vědět, jak si s ní poradit. Organický chemik bojuje s chřipkou po svém, o čemž se přesvědčíte v úvodní úloze. Se studenty environmentální chemie se vydáte objevovat záhady temného kraje na východním Slovensku. S Pandou Fandou se vrhnete na zkoumání asociačních konstant komplexů bambusurilu s různými anionty. Nakonec se podíváte na technologii výroby a vlastnosti různých druhů polymerů.

Konec února a s ním i poslední možnost podávání přihlášek ke studiu na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity se blíží. Pokud se po třetí sérii úloh stanete úspěšnými řešiteli ViBuChu, případně jste to stihli už v letech předchozích, můžete požádat o prominutí přijímacích zkoušek na studijní programy Chemie a Životní prostředí a zdraví.

Přeji vám hodně zdaru a trpělivosti při řešení úloh. Vytrvejte až do konce, protože nejlepší z vás budou na konci ročníku náležitě odměněni.

Za celý tým ViBuChu

Pavla Fialová

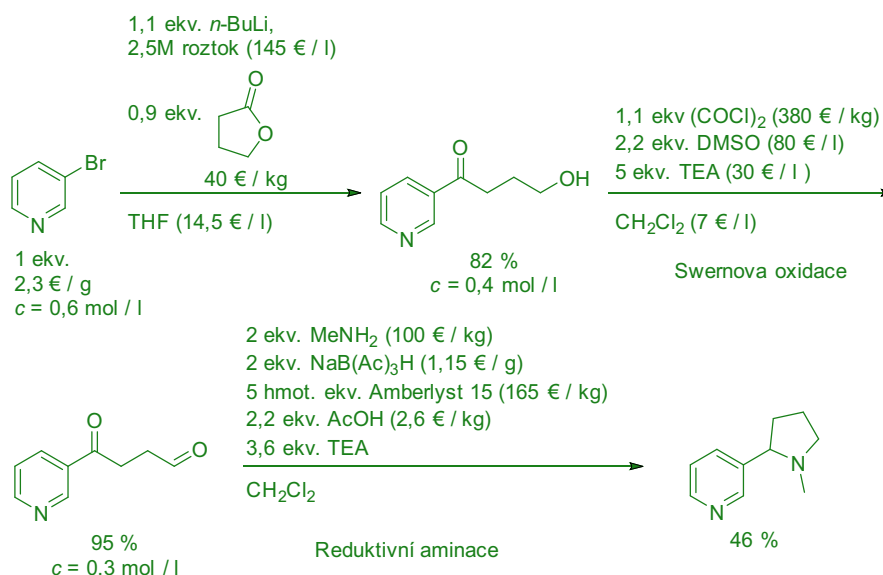
S5 – Ekonomika syntézy (pátá úvodní úloha)

Autor: Matúš Chvojka (e-mail: 451024@mail.muni.cz)

5 bodů

Bylo nebylo, po světě chodil chemik Jirka, který si jednou řekl, že uleví svým plicím a místo kouření cigaret si pořídí elektronickou cigaretu. Také jej napadlo, že by si mohl vyrábět vlastní náplně, jejichž chuť by si spolu s obsahem nikotinu sám volil. Nikotin však nelze nalézt v regálech běžných drogérií, proto se rozhodl spočítat, kolik by jej stál nikotin připravený na základě publikovaných syntéz s užitím chemikálií od různých dodavatelů.

Úkol 1: Pomůžete Jirkovi a spočítáte, kolik eur bude stát 1 mol nikotinu připravený navrhou syntetickou cestou?



(*c* je koncentrace výchozí látky v rozpouštědle uvedeném pod šipkou)

Naše výpočty však stále nejsou dokonalé. Dosud jsme totiž nezapočetali, kolik budou stát všechny chemikálie potřebné ke zpracování reakčních směsí. Při konverzi 3-bromopyridinu potřebujeme ke zpracování 1 molu výchozí látky 600 ml nasyceného roztoku chloridu amonného (3 €/kg tuhého NH₄Cl, jehož rozpustnost ve vodě je 40 g/100 ml H₂O), 2 l diethyletheru (10 €/l). Dále při Swernově oxidaci se spotřebuje 2,5 l dichlormethanu na 1 mol výchozího alkoholu. K získání produktu reductivní aminací je potřeba dalších 2,5 l dichlormethanu na 1 mol produktu.

Úkol 2: Doplňte předchozí výpočty a s novými údaji vypočtete cenu 1 molu nikotinu.

Úkol 3: Zkuste se zamyslet a navrhnete alespoň 4 další faktory, které jsme mohli započítat.

Jak už to v chemickém světě chodí, ne vždy se vyplatí každou látku od základu syntetizovat, zejména pokud se vyskytuje v přírodě. Proto se Jirka ještě před tím, než se pustil do syntézy nikotinu, podíval na známý internetový obchod, který nabízí zboží od čínských výrobců. Tam objevil nikotin nabízený za směšně nízkou cenu. Z toho plyne poučení – dvakrát počítej a jednou vař.

S6 – Chřipka organického chemika Jakuba aneb jak s chřipkou bojují organici (šestá úvodní úloha)

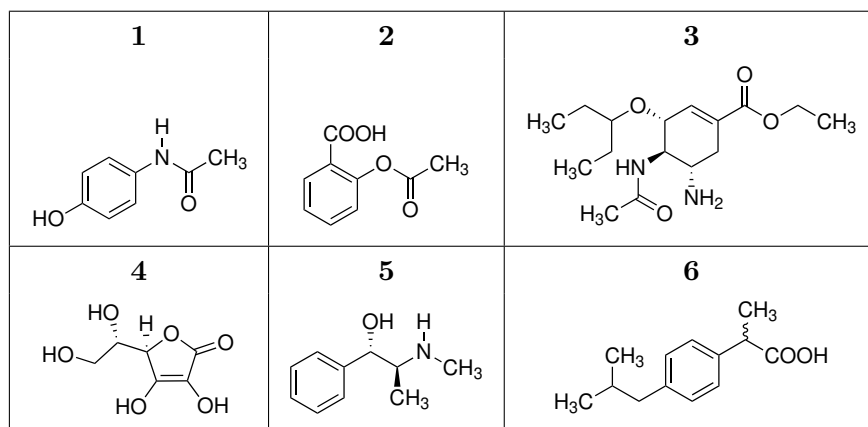
Autor: *Jakub Dávid Malina (e-mail: malinaj@vscht.cz)*

7 bodů

„Ničeho se v životě nemusíme bát – jen to pochopit!“

Marie Curie-Sklodovská

Chemici jsou silní a odolní lidé, ale jakmile se objeví zima a období nemocí, i je může schvátit „rýmička“. Chemik Jakub leží doma v posteli s chřipkou a přemýšlí, která chemická látka by ho mohla postavit na nohy. Našel sloučeniny, které by mu mohly pomoci s léčbou chřipky, nachlazení, horečky nebo kašle:



Úkol 1: Struktury pojmenujte triviálním (generickým) názvem. U každé ze struktur napište vždy alespoň jeden komerčně dostupný léčivý přípravek, který tuto látku obsahuje.

Jakub si našel na internetu zajímavá fakta o každé z těchto látek, ale zapomněl si napsat, ke které struktuře daná zajímavost patří.

Úkol 2: Pomůžete Jakobovi přiřadit zajímavost ke správné struktuře?

	Zajímavost	Číslo struktury
A.	Prekurzor pro výrobu nejznámější české drogy	
B.	Blokuje funkci proteinu neuraminidázy u virů, které se pak nemohu množit	
C.	Dá se syntetizovat chemicko-biologickou cestou z D-glukosy	
D.	Byla testovaná samotným šéfem vědecké skupiny, která připravila tuto látku k léčbě jeho kocoviny	
E.	Při předávkování je hepatotoxický	
F.	Neacetylovaná forma této látky má název po latinském názvu vrby	

Organičtí chemici častokrát pro zakreslení molekuly používají tzv. Fischerovu projekci. Jakub se nudil a rozhodl se překreslit některou z molekul do této projekce.

Úkol 3: Překreslete strukturu **5** do Fischerovy projekce a dokreslete i ostatní stereoisomery (prostorové isomery) této látky. Kolik takových isomerů je? Doložte výpočtem, popřípadě logickou matematickou úvahou. V jakém vztahu jsou jednotlivé struktury (enantiomery, diastereomery)? Vyznačte mezi nimi všechny vztahy.

Když si lépe prohlédnete strukturu **6**, všimnete si, že obsahuje zvláštní vlnkový stereochemický klín (\sim).

Úkol 4: Vysvětlete význam tohoto stereochemického klínu. Proč je vhodné použít jej právě v případě struktury **6**? Vysvětlete.

Jakub má rád hádanky a jednu si speciálně pro vás na závěr vymyslel. Našel obrázek jednoho známého koření:



Obr. 1: Koření (zdroj: Wikipedie)

Úkol 5: Jak se nazývá zmíněné koření? Jakou souvislost má s úlohou? Jakub je organický chemik, proto nezapomeňte všechno doprovodit správnými strukturami a triviálními nebo generickými názvy.

A3 – Environmentální chemie

Autorky: Pavla Fialová (e-mail: 423538@mail.muni.cz)

13 bodů

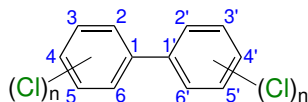
Simona Krupčíková (e-mail: 451234@mail.muni.cz)

Tým nadšených studentů environmentální chemie z Brna, Pepa, Honza a Terka, se na jaře vydali za dobrodružstvím na výlet na východní Slovensko ke krásné přehradě Zemplínská Šírava. V tomto nádherném kraji se zdánlivě panenskou přírodou dávají lišky dobrou noc a na Ukrajinu je to, co by kamenem dohodili. Pojd'te s nimi odhalit temné tajemství, které tento kraj skrývá.

Po dlouhých hodinách cesty autem, lemované výhledy na vrcholky Tater a zříceniny majestátních středověkých hradů, dorazili do cíle. Posílnění haluškami s brynzou se vydali na procházku kolem přehrady. Kochali se krásnou přírodou, vzdáleně připomínající chorvatskou riviéru, přičemž narazili na zajímavou ceduli, která říkala, že si rybáři odtud nesmí odnést ulovené ryby, jelikož tu platí režim „Chyt' a pusť“. Přišlo jim to divné, tak honem hledali, proč to tak je, a zjistili, že voda i ryby v Šíravě jsou už po dobu několika desetiletí kontaminovány polychlorovanými bifenyly (PCB).

Úkol 1: Pomůžete jim zjistit, odkud tyto látky pocházejí, tedy kde se v okolí Zemplínské Šíravy vyráběly? Pokuste se navrhnout jednoduchou výrobu PCB.

Polychlorované bifenyly jsou syntetické organické látky, které mají na bifenylovém skeletu atomy vodíku nahrazeny jedním až deseti atomy chloru (Obrázek 1). V závislosti na počtu atomů chloru a jejich pozici existuje 209 kongenerů (strukturně příbuzných látek). Čisté kongenery jsou krystalické látky, ale technické směsi PCB jsou viskózní kapaliny. Tyto látky jsou málo rozpustné ve vodě, ale dobře se rozpouštějí v organických rozpouštědlech a tucích. Jsou chemicky stálé, inertní a nehořlavé. Mají dobrou tepelnou vodivost a vysokou dielektrickou konstantu, což umožňovalo v minulosti jejich široké využití.



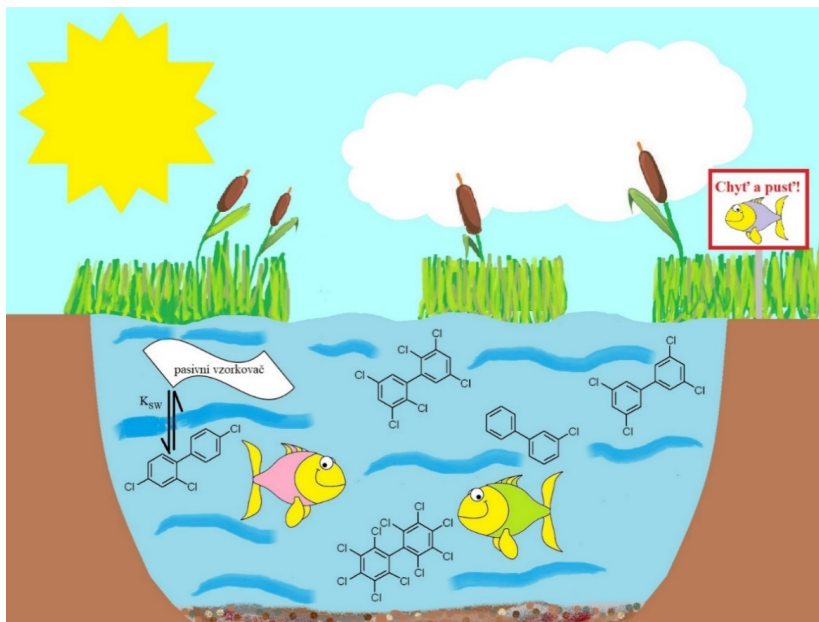
Obr. 1: Obecný strukturní vzorec pro PCB

Úkol 2: Uveďte alespoň dva příklady použití těchto látek.

Dále se vydali od přehrady směrem ke zdroji kontaminace a napadlo je, že by mohli zjistit, jaká je koncentrace PCB v řece Laborec, ze které je voda přiváděna do přehrady. „No jo, ale když jsou ty látky málo rozpustné ve vodě, to bychom potřebovali pořádně velký kanystr na vodu, abychom něco navzorkovali. A komu by se chtělo transportovat do laboratoře a extrahovat takový velký objem vody?“ řekl Honza. Pepa však přišel se skvělým nápadem: „A co zkusit pasivní vzorkovač? Ten jenom necháš ve vodě, PCB látky z vody se do něj akumulují, pak změříš jejich množství nebo hmotnost ve vzorkovači a přepočítáš na koncentraci ve vodě. Možná to zní trochu složitě, ale je to úplně jednoduché.“ A protože Pepa vždycky nosí s sebou nějaké základní vzorkovací zařízení, vzal jeden z pasivních vzorkovačů (tenký plátek silikonové pryže), pověsil ho za pomoci tenkého lanka a závaží do vody v řece a vše dobře zamaskoval pod větve stromů rostoucích u řeky. Doufal, že až se na konci léta vrátí, tak ho tam opět najde. Zvědaví rybáři by se mohli divit, kdo asi může zkusit lovit ryby na tak divnou návnadu...

Úkol 3: Zamyslete se nad tím, zda Pepa zvolil vhodný vzorkovač pro vzorkování PCB ve vodě – vždy vyberte jednu z možností: polární – nepolární.

- (a) Vzorkované látky (PCB) jsou látky polární – nepolární.
- (b) Vzorkovač (silikonová guma – polydimethylsiloxan) je polární – nepolární.
- (c) Polární – nepolární látky se mohou rozpouštět v silikonu, proto silikonové gumy mohou být použity jako vzorkovače PCB.



Po třech měsících se tým chemiků vrátil na ono místo, ale protože Pepa vzorkovač ukryl tak důkladně, trvalo jim dlouhou dobu, než ho nakonec našli. Potom vzorkovač vylovili, očistili od nárůstu řas, uložili do skleněné uzavíratelné vzorkovnice a šli ho do laboratoře zanalyzovat. Ve vzorkovači naměřili koncentrace 7 indikátorových kongenerů PCB, a to PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 a PCB 180, což jsou kongenery dominantně se vyskytující v technických směsích – proto se sledují v životním prostředí. Naměřené koncentrace PCB ve vzorkovači vyjadřují rovnovážnou koncentraci v systému vzorkovač/voda, kterou pak chemici přepočítali na koncentraci ve vodě pomocí rozdělovacího koeficientu mezi vzorkovačem a vodou K_{SW} ($\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$), který je definován takto:

$$K_{SW} = \frac{C_S}{C_W}$$

kde C_S (ng g^{-1}) je rovnovážná koncentrace látky ve vzorkovači a C_W je naměřená rovnovážná koncentrace látky ve vodě.

Úkol 4:

- (a) Pomůžete jim spočítat rovnovážné koncentrace PCB (v pg dm^{-3}) ve vodě, když znáte rovnovážné koncentrace ve vzorkovači a rozdělovací koeficienty (v Tabulce 1)?
- (b) Spočítejte sumární koncentraci indikátorových PCB ve vodě. Bude se lišit od celkové koncentrace PCB ve vodě? Jestli ano, proč?
- (c) Zkuste uvést jednu výhodu a jednu nevýhodu pasivního vzorkování ve srovnání s jednorázovým odběrem vody.

Tab. 1: Rovnovážné koncentrace PCB ve vzorkovači (C_S) a jejich rozdělovací koeficienty v systému vzorkovač/voda (K_{SW}).

Kongener	$C_S/(\text{ng g}^{-1})$	$\log(K_{SW}/(\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}))$
PCB 28	569	5,53
PCB 52	2075	5,80
PCB 101	2159	6,28
PCB 118	820	6,42
PCB 138	4927	6,77
PCB 153	4713	6,72
PCB 180	3039	6,99

„Tak koncentraci ve vodě bychom měli, ale co ty ryby?“ zeptal se Honza. „Pokud se tyto látky bioakumulují, tak v rybách musí být mnohonásobně vyšší koncentrace než ve vodě,“ zamyslela se Terka. A tak šli dál proti proudu řeky, kde narazili na místního rybáře. Zeptali se ho, jestli by jim nemohl dát jednu ulovenou rybu na jejich výzkum. Rybář se nechtěl vzdát svého úlovku, ale nakonec jim daroval krásného jelce tlouště: „Spokojně sebe totu rybu zochabce, šag ja sebe doraz ulapim druhu. Rybky zos Laborca maju bars fajne meso. Najľepše na halaszle.“¹ „Ten rybář ty ryby opravdu jí?“ ptal se Pepa. „No to snad ne, vždyť jsou ty ryby plné škodlivých PCB, které mají spoustu negativních účinků na zdraví,“ odvětila Terka. A tak šli opět do laboratoře změřit, jaké množství PCB tato ryba obsahuje.

Pro analýzu vzali svalovou tkáň ryby bez kůže a kostí, tedy tu část, kterou obvykle jíme, zhomogenizovali ji a stanovili v ní obsah vody, lipidů a PCB. PCB se totiž hromadí zejména v tukových tkáních ryb.

Úkol 5:

- Spočítejte obsah vody v procentech, když víte, že bylo naváženo 5,45 g a po vysušení byla hmotnost 1,14 g.
- Pro stanovení lipidů bylo naváženo 10,82 g homogenizované tkáně ryby a bylo vyextrahováno 0,1673 g lipidů. Jaký je obsah lipidů ve vzorku ryby v procentech?
- Ve vzorku 21,41 g tkáně bylo naměřena hmotnost jednotlivých kongenerů PCB (Tabulka 2). Přepočítejte hmotnost PCB na jejich koncentraci v rybím tuku C_L (ng g lipidů^{-1}) a spočítejte jejich sumární koncentraci.
- Naměřené množství PCB (data jsou v Tabulce 2) také přepočítejte na čerstvou hmotnost C_{WW} ($\text{ng g čerstvé hmotnosti}^{-1}$).

¹Překlad ze zemplínské nářečí: „Klidně si tu rybu nechte, vždyť já si hned chytnu druhou. Maso ryb z Laborce je moc dobré. Nejlepší na rybí polévku.“

Tab. 2: Hmotnost kongenerů PCB ve vzorku ryby.

Kongener	m_{PCB}/ng
PCB 28	352
PCB 52	974
PCB 101	1412
PCB 118	645
PCB 138	2723
PCB 153	3654
PCB 180	2315

Analýzou ulovené ryby zjistili, že obsahuje opravdu vysoké množství PCB. Ve srovnání s rybami stejného druhu z neznečištěné lokality je množství PCB v rybě z Laborce vztažené na lipidy zhruba třicetkrát vyšší. „A nemůže se rybářům něco stát, když ty ryby pravidelně konzumují?“ přemýšleli Pepa s Honzou. „Tak zkusíme udělat analýzu rizik, abychom zjistili, zda může konzumace těchto ryb způsobit nějaký negativní efekt,“ navrhla Terka.

PCB jsou látky karcinogenní, tzv. bezprahově působící, což znamená, že nemají žádnou bezpečnou koncentraci. Expozice nízkým koncentracím potenciálního karcinogenu může tedy zvýšit pravděpodobnost vzniku nádorových onemocnění během celého života, proto se v případě těchto látek hodnotí celoživotní expozice 70 let. Pro zhodnocení dlouhodobé expozice musíme nejdříve vypočítat chronický denní příjem CDI ($mg\ kg^{-1}\ den^{-1}$), tedy dávku látky, kterou člověk průměrně denně přijme potravou. Chronický denní příjem můžeme vypočítat podle následující rovnice:

$$CDI = \frac{CF \cdot IR \cdot FI \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT}$$

CF je koncentrace v rybě ($mg\ kg^{-1}$; vztaženo na čerstvou hmotnost), IR požitá množství potravy ($kg\ porce^{-1}$), FI frakce potravy požitá z kontaminovaného zdroje (bez rozměru; 0–1), EF četnost expozice ($porce\ rok^{-1}$), ED trvání expozice (rok), BW tělesná hmotnost (kg) a AT přepočet na časový průměr ($ED \times 365$ dní).

Odhad zdravotního rizika můžeme poté spočítat jako nadměrné celoživotní karcinogenní riziko $ELCR$ (Excess Lifetime Cancer Risk):

$$ELCR = 1 - \exp(-CDI \cdot SF_O)$$

kde SF_O je tzv. slope faktor pro orální cestu expozice ($mg\ kg^{-1}\ den^{-1}$)⁻¹, což je charakteristika odvozená z toxikologických studií. Jako přijatelné zdravotně bezpečné riziko je považována hodnota 1×10^{-6} .

Úkol 6:

- Vypočítejte chronický denní příjem CDI ($mg\ kg^{-1}\ den^{-1}$) pro jednotlivé PCB, když víte, že si zdejší rybář vážíci 70 kg pravidelně každý týden (52krát za rok) dopřává porci 250 g této výtečné ryby (svaloviny) s obsahem PCB vypočítaném v úkolu 5d), jí pouze ryby z Laborce ($FI = 1$), a předpokládá se absorpce veškerých látek v zažívacím traktu.
- Spočítejte celoživotní riziko ($ELCR$) pro jednotlivé kongenery PCB. Slope faktor SF_O pro PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180) je $0,07\ (mg\ kg^{-1}\ den^{-1})^{-1}$ a SF_O pro PCB 118 je $3,9\ (mg\ kg^{-1}\ den^{-1})^{-1}$.

- (c) Spočítejte celkové riziko karcinogenních účinků jako sumu rizik jednotlivých PCB a zhodnoťte, zda je rybář vystaven riziku (překročí riziko přijatelnou mez), když bude konzumovat ryby naložené v řece Laborec. Doporučili byste mu konzumaci těchto ryb?
- (d) Jak byste rybáři poradili, tedy který/é z parametrů byste snížili/zvýšili, aby celkové riziko bylo nižší než přijatelné riziko, pokud zůstane zachována porce ryby 250 g?
- (e) Představuje větší riziko konzumace ryb s nízkým, nebo vysokým obsahem lipidů? A proč tomu tak je?

B3 – Bambusurily – Fanda a asociační konstanta

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

13,5 bodu

„A je to tu... Asi jsem se zamiloval,“ začíná Fandův email a já jenom doufám, že tohle za něj řešit nebudu! „Ona je prostě překrásná, naprosto neodolatelná, trávím s ní celé dny... a hlavně noci. Mám dojem, že byla stvořena jen a jen pro mě. Chemie mezi námi prostě funguje. Ona je ta nejkrásnější... Hängematte, kterou jsem kdy viděl! Ona je celá z bambusu!“

Cože?? Nedočkávej listuji slovníkem... Hängematte... Co mi to jen říká? Ah, tady to je... Fanda se nám zamiloval do houpací sítě! No, aspoň že je z bambusu...

Zaujala mě spojitost mezi pandou v houpací síti a chemií:

„Lieber Fanda,

z Tvého nadšení usuzuji, že taková bambusová Hängematte funguje vůči Tobě docela dobře jako receptor. Asociační konstanta komplexu Fanda·Hängematte bude minimálně tak velká jako asociační konstanta komplexu benzylovaného bambusurilu a chloristanového aniontu v chloroformu. To musí vyžadovat hodně velkou energii, takový komplex rozštěpit.

Übrigens, jak je na tom Tvůj bambusuril?

Deine Jana“

Fandově pozornosti pro změnu neunikl pojem asociační konstanta:

„Čus bambus,

to přirovnání je trefné, ale proč zrovna benzylovaný bambusuril? Něco o vázání aniontů v mém dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]urilu bys věděla?

Deiner neugierigen (zvědavý) Fanda“

Byla jsem odsouzena k další bezesné noci strávené psaním emailu:

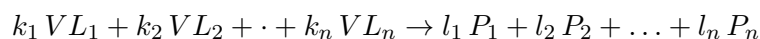
„Lieber Fanda,

začneme raději zlehka. Nejprve se musíme ujistit, že správně chápeš, co je to taková asociační konstanta.

Už dříve (1. série) jsme porovnávali stabilitu komplexů podle Gibbsovy volné energie, tehdy jsme se shodli na tom, že aby byla komplexace výhodná a komplex byl tedy co nejstabilnější, musí být standardní reakční změna Gibbsovy volné energie co nejzápornější. Z termodynamiky jistě víš, jak souvisí standardní reakční změna Gibbsovy volné energie $\Delta_r G^\circ$ s rovnovážnou konstantou reakce K :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

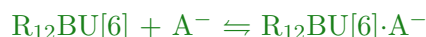
R je molární plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a T je termodynamická teplota (v kelvinech). Pokud touto reakcí bude vznik komplexu (v našem případě komplexu bambusurilu a aniontu), mluvíme o tzv. asociační konstantě. Rovnovážná konstanta zjednodušeně popisuje, na kterou stranu (a jak moc) je rovnováha posunuta. Ve zředěných roztocích můžeme rovnovážnou konstantu vyjádřit pomocí koncentrací jednotlivých členů rovnice:



$$K = \frac{[P_1]^{(l_1)} \cdot [P_2]^{(l_2)} \cdot \dots \cdot [P_n]^{(l_n)}}{[VL_1]^{(k_1)} \cdot [VL_2]^{(k_2)} \cdot \dots \cdot [VL_n]^{(k_n)}}$$

kde členy $[VL]$ vyjadřují koncentrace jednotlivých výchozích látek, $[P]$ koncentrace produktů a k, l jsou stechiometrické koeficienty.

Úkol 1: Vyjádřete z rovnice komplexace asociační konstantu K_a komplexu $R_{12}BU[6] \cdot A^-$:

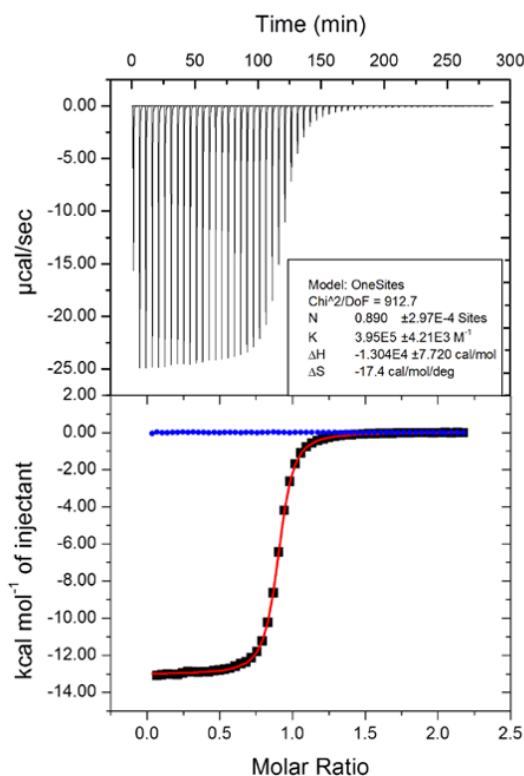


Jak lze asociační konstantu určit? Jednou z metod, která se dá k tomuto účelu použít, je izotermální titrační kalorimetrie (ITC). Kalorimetr je, jak jistě víš, taková lepší termoska, ve které máme téměř ideální podmínky pro měření tepla vznikajícího v průběhu reakce. Toto teplo je za konstantního tlaku rovno entalpii.

Úkol 2: Jaký systém nalezneme uvnitř kalorimetru? Otevřený, uzavřený, nebo izolovaný?

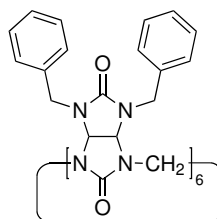
Abychom se dostali k asociační konstantě a hodnotám termodynamických veličin, přidáváme postupně malé objemy roztoku aniontu do roztoku bambusurilu a měříme uvolněné teplo. Z časové závislosti naměřených hodnot tepla a zadaných dat (koncentrace roztoků) už počítačový program dokáže ne zrovna snadnými výpočty určit stechiometrii (N), asociační konstantu (K) a standardní změnu entalpie (ΔH) a entropie (ΔS).

Na obrázku můžeš vidět, jak vypadá výstup z ITC pro titraci Tvého dodekakis(5-karboxy-penty)l)bambus[6]urilu roztokem jodidu při 25 °C a konstantním pH = 7,2, zajištěném fosfátovým pufrem (K_2HPO_4/KH_2PO_4)[1]. Horní graf ukazuje, kolik tepla vznikalo v průběhu reakce v závislosti na čase. Dolní je potom výsledkem integrace jednotlivých píků, každý bod grafu představuje energii uvolněnou při jednom přidavku roztoku jodidu.



Úkol 3: Vypočítejte z asociační konstanty na obrázku výše standardní změnu Gibbsovy volné energie ΔG . V jakých jednotkách vyjde? Uveďte hodnoty ΔH a ΔS v jednotkách soustavy SI a ověřte ze vztahu těchto dvou termodynamických veličin k ΔG , že jste hodnotu standardní změny Gibbsovy volné energie vypočítali správně.

Jak se asociační konstanta liší pro komplexy různých aniontů Ti ukážu na příkladu několika komplexů benzylovaného bambusurilu:



Prohlédni si tuto tabulku, jsou to komplexy $\text{Bn}_{12}\text{BU}[6]\cdot\text{A}^-$ (kde A^- je anion). Najdeš v ní hodnoty naměřené v chloroformu izotermální titrační kalorimetrií při 25 °C (stechiometrie, asociační konstanta, standardní změna entalpie) a objemy aniontů z literatury[2].

Anion	N	$K_a/(\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3)$	$\Delta H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	V_a/nm^3
Br^-	0,99	$6,70 \times 10^8$	-56,0	0,056
Cl^-	0,95	$1,30 \times 10^7$	-46,4	0,047
ClO_4^-	1,00	$2,10 \times 10^{10}$	-65,0	0,082
CN^-	0,90	$9,80 \times 10^6$	-49,5	0,050
F^-	1,10	$1,90 \times 10^6$	-36,7	0,025
I^-	0,99	$1,60 \times 10^{10}$	-62,3	0,072
IO_4^-	0,93	$1,60 \times 10^7$	-49,3	0,088
NO_3^-	0,98	$1,80 \times 10^9$	-51,0	0,064
SbF_6^-	0,98	$2,60 \times 10^5$	-49,7	0,121

Jak můžeš vidět, asociační konstanty jsou opravdu vysoké.

Úkol 4: Fanda si vybral 4 anionty – F^- , Cl^- , Br^- , I^- – a porovnal jejich asociační konstanty. Došel k závěru, že větší anionty tvoří s dodekabenzylobambus[6]urilem stabilnější komplexy.

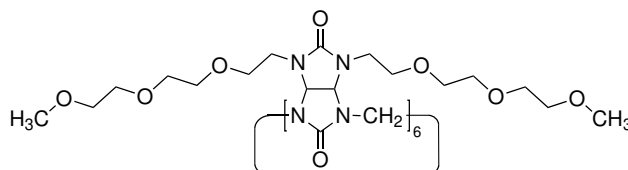
Vytvořte Fandovi graf závislosti (jednotlivé body, nejlépe popsané tak, aby bylo u každého jasné, o který anion se jedná) dekadického logaritmu asociační konstanty na objemu aniontu, použijte při tom všechny řádky v tabulce. Souhlasíte s Fandovým závěrem? Pokud ne, ukažte mu na příkladech, že se mýlí. (Dekadický logaritmus nám poslouží k tomu, aby měly body mezi sebou rozumnou vzdálenost, Fanda k těmto účelům používá Excel, ale pokud si netroufáte, můžete graf zakreslit na milimetrový papír nebo aspoň načrtnout.)

Úkol 5: Z asociačních konstant z tabulky dokázal Fanda snadno vypočítat změnu Gibbsovy volné energie. Vyberte anion, při jehož komplexaci se uvolní největší množství energie a uveďte její hodnotu.

Úkol 6: Pokud jste použili Excel, uveďte do tabulky standardní změnu entropie pro jednotlivé anionty. (Pokud jste graf kreslili ručně, stačí spočítat standardní změnu entropie pro 4 Fandovy anionty.)

Velký vliv na vázání aniontu má ale také rozpouštědlo, ve kterém reakce probíhá, jak jsi mohl vidět u svého dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]urilu, když jsme ho zbavovali hydrogensíranového aniontu. Ve vodě tyto vlastnosti navíc ovlivňuje i změna pH, proto probíhala měření s Tvým bambusurilem v roztoku, který obsahoval pufr.

Můžeš si porovnat asociační konstanty v různých prostředích pro komplex chloridového aniontu a dodekakis(3,6,9-trioxadecyl)bambus[6]urilu při 25 °C:



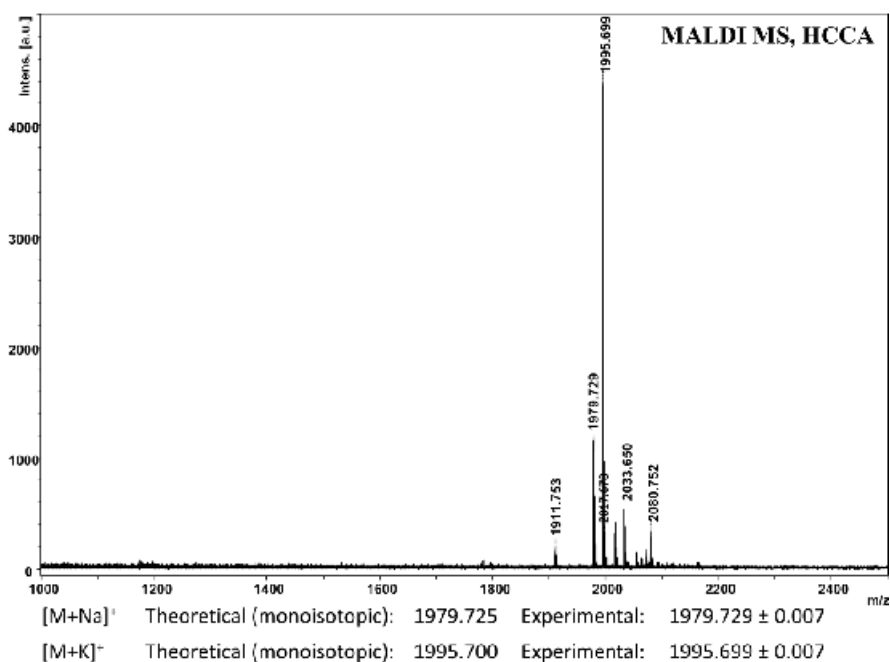
V tabulce najdeš potřebné informace[3]

Rozpouštědlo	$\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$-T\Delta S^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
H ₂ O	-32,18	14,40
DMSO	-8,56	-15,73
CH ₃ CN	-17,95	-15,40

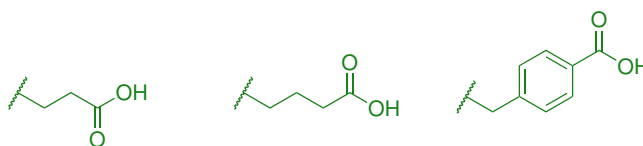
Úkol 7: Vypočítejte a porovnejte asociační konstanty komplexu daného bambusurilu a chloridového aniontu v různých rozpouštědlech při 25 °C podle výše uvedené tabulky.

V jakém prostředí je konstanta nejnižší?

Vlastnosti Tvého dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]urilu byly studovány společně s dalším karboxyalkylovaným bambusurilem. Mám tu dokonce jeho hmotnostní spektrum, myslím, že si už sám dovedeš nakreslit strukturu takového bambusurilu[1].



Úkol 8: Jednotlivé píky v hmotnostním spektru odpovídají monoizotopickým molárním hmotnostem. Pro nás jsou důležité hodnoty vypsány pod spektrem. Spektrum je měřeno v pozitivním módu, což znamená, že dostaneme číslo, které odpovídá molární hmotnosti komplexu našeho bambusurilu s kationtem. Dokážete z molární hmotnosti karboxyalkylovaného bambusurilu určit jeho strukturu, víte-li, že se jedná o R₁₂BU[6]? Vyberte z nabídky, jaký zbytek zastupuje ve vzorci R, a napište jednoznačný název bambusurilu.



Doufám, že ses opět přiučil něco zajímavého. V příloze emailu Ti posílám výsledky z ITC pro další komplexy dodekakis(5-karboxypentyl)bambus[6]urilu, aby sis měl ve své houpací síti co prohlížet.

Měj se hezky a zase se někdy ozvi.

Deine Jana“

Úkol 9: Fanda si otevřel přílohu a vypsalsi na papír asociační konstanty komplexu svého bambusurilu s bromidovým, chloristanovým, jodidovým a dusičnanovým aniontem od nejmenšího po největší[1]

$2,8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ $4,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ $3,7 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ $8,1 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$

Dokážete přiřadit anionty ke správným hodnotám, pokud víte, že anionty sledují stejný trend jako v případě benzylovaného bambusurilu?

Reference

- [1] Havel, V.; Šindelář, V.: Anion binding inside a bambus[6]uril macrocycle in Chloroform. *ChemPlusChem*, **2015**, 80, 1601–1606; doi: [10.1002/cplu.201500345](https://doi.org/10.1002/cplu.201500345).
- [2] Havel, V.; Babiak, M.; Šindelář, V.: Modulation of Bambusuril Anion Affinity in Water. *Chemistry-A European Journal*, **2017**, 23, 8963–8968; doi: [10.1002/chem.201701316](https://doi.org/10.1002/chem.201701316).
- [3] Fiala, T.; Sleziaková, K.; Maršálek, K.; Salvadori, K.; Šindelář, V.: Thermodynamics of Halide Binding to a Neutral Bambusuril in Water and Organic Solvents. *Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 83, 1903–1912; doi: [10.1021/acs.joc.7b02846](https://doi.org/10.1021/acs.joc.7b02846).

C3 – Chemické technologie

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

12 bodů

Polymery jsou makromolekuly, které sestávají z molekul jednoho nebo více druhů atomů nebo skupin spojených navzájem ve velkém počtu. Polymerní látky jsou průmyslově hojně využívány, můžeme je nicméně nalézt i v lidském těle.

Úkol 1: Následující text, který se týká polymerů, obsahuje několik faktických chyb. Nalezněte chyby ve větách a opravte je tak, aby byl text o polymerech pravdivý.

Polymery jsou látky přírodního či syntetického původu. Řada z nich má zajímavé vlastnosti, například mohou být tepelně odolné, pevné, elastické či průhledné. Polymery vznikají z jednoduchých sloučenin, které označujeme jako monomery – z těchto monomerů vznikají výhradně polymerizací. Pro polymery je charakteristické, že jsou složeny ze strukturních jednotek, které se mnohokrát opakují (například 10000×) přičemž počet monomerních jednotek se označuje jako takticita polymeru. Počet jednotek polymeru je velmi dobře definován, neboť odebráním jedné nebo více jednotek se zásadně mění většina jeho vlastností, například pevnost v tahu. Jak již bylo zmíněno v úvodu této úlohy, některé polymery mohou být průhledné (zatímco jiné ne). Průhlednost polymeru je ovlivněna především stupněm krystalinity, který vyjadřuje podíl krystalického obsahu ve struktuře polymeru. Polystyren je tak na rozdíl od polypropylenu neprůhledný, neboť obsahuje vysoký podíl krystalické fáze. Zmíněný polystyren je také na rozdíl od polypropylenu křehký, jelikož jeho teplota skelného přechodu je velmi nízká.

Poté, co jste se rozehráli na první úloze, se budeme věnovat třem nejrozšířenějším plastům – polyethylen, polypropylen a polyvinylchlorid. Tyto plasty jsou nejrozšířenější nejen díky skvělým vlastnostem, ale také díky levné přípravě. Monomery potřebné pro přípravu těchto polymerů jsou totiž snadno získatelné či připravené.

Úkol 2: Polyethylen byl poprvé připraven čirou náhodou díky neopatrnosti v laboratoři. Kterému chemikovi se to povedlo a z jaké sloučeniny byl polyethylen poprvé připraven?

Úkol 3: Navrhněte přípravu všech tří monomerů potřebných k přípravě zmíněných polymerů. Podmínkou je, že tyto syntézní reakce budou vycházet ze společné výchozí látky, a to anorganické sloučeniny: acetylidu vápenatého.

Úkol 4: Které z uvedených sloučenin jsou termoplasty a které termosety? Svoje tvrzení zdůvodněte.

Přípravou polymerů však jejich technologická výroba nekončí. Polymer je dále zpracován na polotovary nebo přímo na výrobek. Zpracování polymeru zahrnuje kroky jako přidání barviv, plniv, UV stabilizátorů a také strojní tváření plastu do požadovaného tvaru. Například PET lahve vyráběné z polyethylentereftalátu jsou vstřikovány za vzniku tzv. preforem. Finální výrobek – PET lahev – je poté vyráběna vyfukováním z těchto preforem, které je prováděno vždy až na místě, kde je daná PET lahev využita (tedy například až ve firmě Coca-Cola, nikoliv ve firmě vyrábějící polyethylentereftalát a z něj preformu.



Obr. 1: Preforma (polotovar) pro výrobu PET lahví²

Úkol 5: Navrhněte, z jakého důvodu je preforma přetvořena na PET lahev až přímo v místě, kde je využita.

Úkol 6: Co je to extruze? Vyberte si jeden z polymerů a napište, který výrobek z něj lze extrudací získat. Lze extrudovat termoplasty i termosety? Vysvětlete.

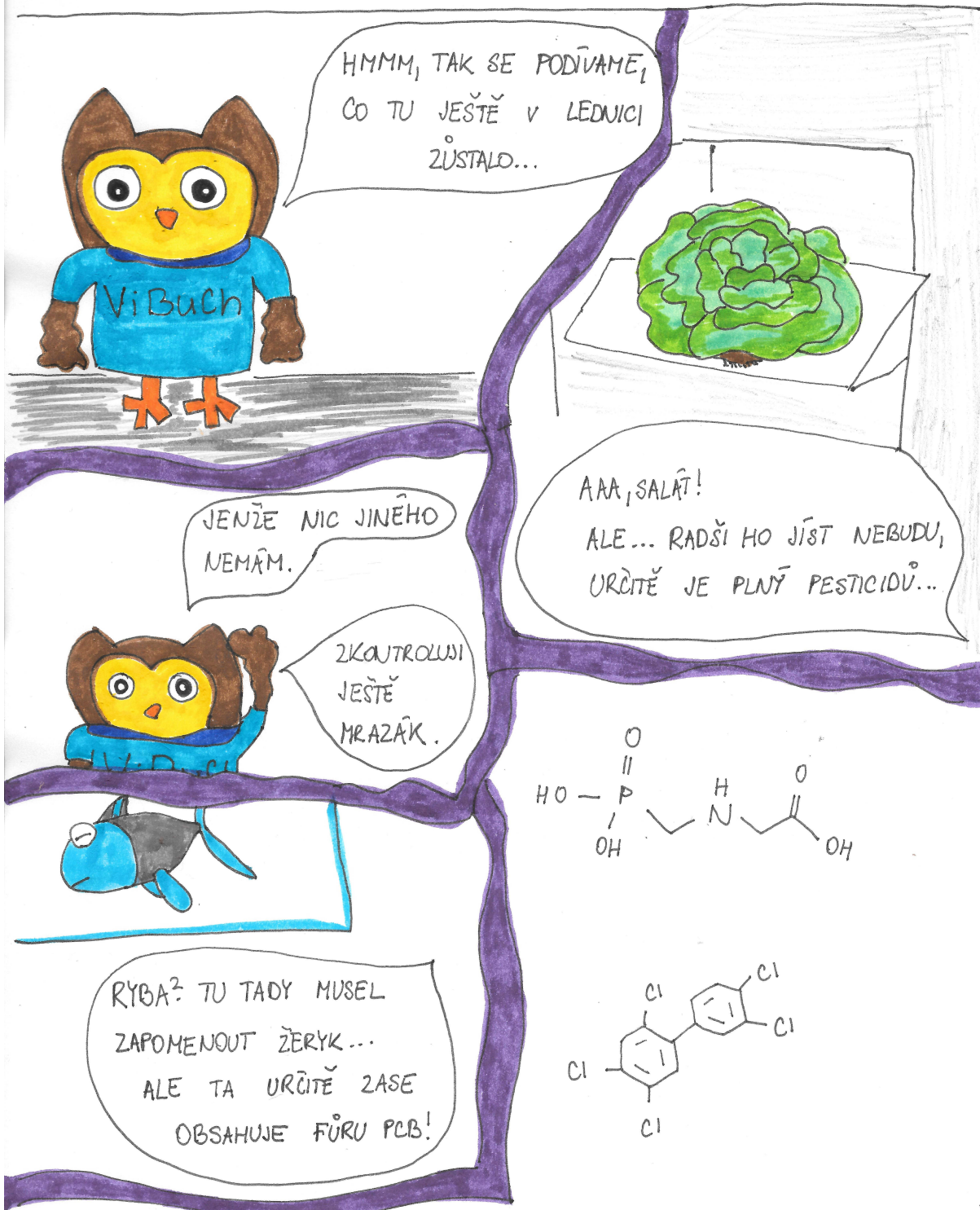
Všechny výše zmíněné polymery mají tu vlastnost, že jsou velice stabilní. Výhodou vysoké stability je, že mohou být využívány po velmi dlouhou dobu bez zdatelné degradace materiálu. Nicméně jejich vysoká stabilita může činit i problémy. Jelikož jsou plasty vysoce stabilní, mohou se v přírodě rozkládat až tisíce let. Donedávna jedinou možností jak se použitých plastů „zbavit“, bylo recyklovat je, případně je ve spalovně spálit. Vědci vyvinuli novou generaci plastů nazvanou bioplasty. Bioplasty vypadají na první pohled jako běžné plastické látky, avšak většina bioplastů je málo odolných vůči vodě nebo dlouhodobým vlivům běžných podmínek. Na rozdíl od jiných plastů je tedy možné většinu bioplastů biologicky degradovat a představují tak menší ekologickou zátěž.

Úkol 7: Nekontrolované spalování PVC může uvolňovat velké množství nebezpečných látek. Uveďte alespoň tři látky, které se mohou spalováním PVC uvolňovat.

Úkol 8: Který bioplast se skrývá pod názvem PLA a kde se používá? Patří mezi bioplasty materiál označený jako bio-PET? Krátce okomentujte.

²Převzato z: <http://inkol.net/images/details/preforma22-1.jpg>

SOVA PO DOKONČENÍ TŘETÍ SÉRIE VIBUCHU DOSTALA VELKÝ HLAD...



HMMM, TAK SE PODÍVÁME,
CO TU JEŠTĚ V LEDNICI
ZŮSTALO...

JENŽE NIC JINÉHO
NEMÁM.

ZKONTROLUJI
JEŠTĚ
MRAZÁK.

AAA, SALÁT!
ALE... RADŠÍ HO JÍST NEBUDU,
URČITĚ JE PLNÝ PESTICIDŮ...

RYBA? TU TADY MUSEL
ZAPOMENOUT ŽERYK...
ALE TA URČITĚ ZASE
OBSAHUJE FŮRU PCB!

OP(=O)(O)CCNC(=O)O
ClC1=CC=C(C=C1)C2=CC=C(Cl)C(Cl)=C2