

Autorská řešení 9. ročníku

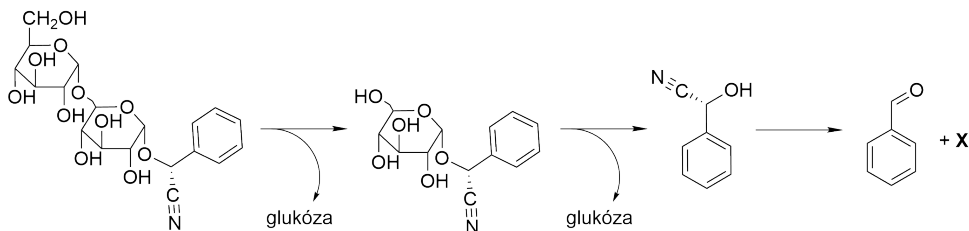


chemiklání

5. 2. 2024

Úloha A.1 (Daniel Čičovský)

Amygdalin je organická molekula, která je obsažena v semenech řady peckovic (mandle, meruňky, švestky, ...). Jejím pravděpodobným účelem je odradit plodožravé živočichy od konzumace semen v peckách. Metabolismus této látky je vyznačen na následujícím schématu. Napište vzorec jednoduché molekuly **X**, která vzniká v poslední reakci a je toxická pro naprostou většinu eukaryotických organismů.



Řešení:

X = HCN

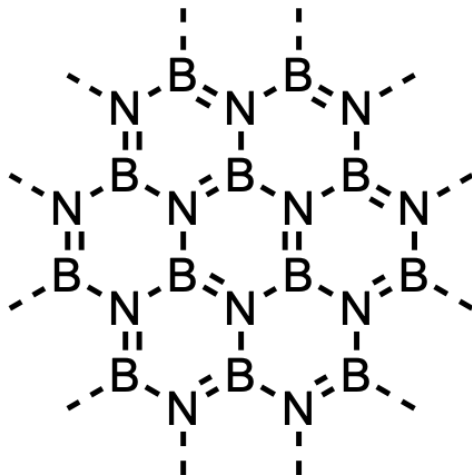
Z poslední reakce jasně vyplývá chybějící produkt.

Úloha A.2 (Sam Holmes)

Nitrid boritý je valenčně izoelektronický s uhlíkem, což znamená, že má stejný počet valenčních elektronů, a proto má podobné vlastnosti. Uveďte empirický vzorec takzvaného „hexagonálního“ nitridu boru, který má podobnou molekulární strukturu jako grafit.

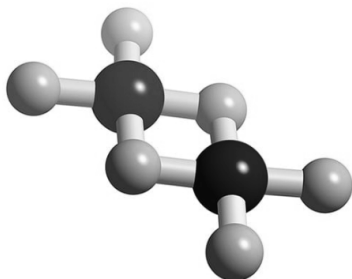
Řešení:

Bor má o jeden elektron méně než uhlík a dusík o jeden elektron více – takže $(\text{BN})_n$ má stejný počet elektronů jako C_n . Šestihřanný nitrid boru má stejnou strukturu jako grafit, střídají se v něm atomy boru a dusíku.



Úloha A.3 (Sam Holmes)

Interhalogenové sloučeniny jsou velmi reaktivní: mohou způsobit vážné požáry mnoha materiálů, které jsou obvykle považovány za inertní, například písku a azbestu. Jodtrichlorid je interhalogenová sloučenina, která v pevném stavu existuje jako planární dimer s uvedenou strukturou. Určete oxidační stavy chloru a jodu v dimery I_2Cl_6 a nezapomeňte uvést správné znaménko.



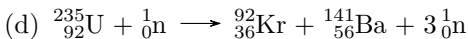
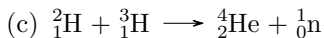
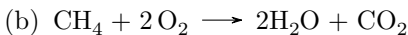
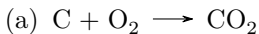
Řešení:

Porovnáním elektronegativit chloru a jodu snadno zjistíme, který prvek by měl být nabitý kladněji a který záporněji. Elektronegativnější chlor je nabitý záporně a jod by tedy měl mít náboj kladný. Víme, že nejnižší možný oxidační stav chloru je $-I$, a jednoduchým sečtením nábojů všech 6 atomů chloru a vydělením počtem atomů jodu můžeme dojít k řešení, že jód by měl být v oxidačním stavu $+III$, o kterém víme, že je pro halogeny relativně stabilní.

Úloha A.4 (Petr Linhart)

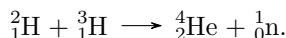
V poslední době se hodně diskutuje o tom, do jakých zdrojů energie by měla Velká Británie investovat. Dokážete rozpoznat hlavní reakci, která slouží jako zdroj energie v jednotlivých typech elektráren uvedených níže? Přiřaďte rovnici k odpovídající elektrárně.

1. Jaderná fúze (nedávno poprvé úspěšně provedena s kladnou energetickou bilancí)
2. Uhelná elektrárna
3. Jaderná elektrárna (štěpná)
4. Elektrárna na zemní plyn

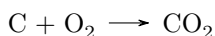


Řešení:

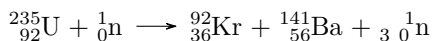
Jaderná fúze je proces, kdy se při fúzi (slučování) jader prvků produkuje energie. Tento proces je exergonický pouze u lehkých prvků (hraničním nuklidem je ${}^{56}_{26}\text{Fe}$). Největšího zisku dostaneme slučováním vodíku do helia, takové procesy jsou i hlavním zdrojem energie v jádrech hvězd, jako je naše Slunce (1c):



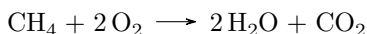
Turbíny generátorů elektrické energie v uhelných elektrárnách jsou roztáčeny parou, jež vzniká ohřevem vody při spakování uhlí (2a):



I v jaderné elektrárně se elektřina generuje parou roztáčející turbíny, způsob ohřevu je ale založen na štěpné jaderné reakci (3d):

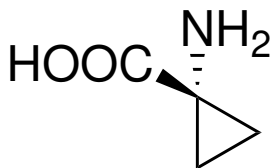


Elektrárna na zemní plyn funguje podobně jako uhelná, spaluje však methan (4b):

**Úloha A.5 (Daniel Čičovský)**

Ethylen je jedním z nejjednodušších rostlinných hormonů, který řídí například zrání plodů. Jeho prekurzorem je 1-aminocyklopropan-1-karboxylová kyselina (viz obrázek), která se v rostlinných buňkách oxiduje za vzniku ethylenu, kyanovodíku, vody a oxidu uhličitého. Biochemik Vladimír zjistil, že tato reakce probíhá nezanedbatelně v banánech a že by tak mohl zkusit vyřešit svůj problém s cenami plynu. Kilogram banánů vyprodukuje při Vladimírově pokojové teplotě 15°C v průměru 2,6 mikrolitřů ethylenu za hodinu.

Kolik kilogramů banánů musí Vladimír koupit, aby za týden získal jeden kilogram plynu? Respiraci banánů a další rušivé fenomény zanedbejte.



Řešení:

1 kilogram ethylenu odpovídá přibližně 35,71 molům, což je zhruba 800 litrů plynu. Ze stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$ vypočteme molární množství plynu uvolněné banány (při $p = 100\,000\text{ Pa}$):

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100000 \times 2,6 \times 10^{-9}}{8,314 \times (273 + 15)} = 1,09 \times 10^{-7} \text{ mol h}^{-1}$$

Molární hmotnost ethylenu $M_{\text{ethylen}} \doteq 28 \text{ g mol}^{-1}$, a tedy hmotnost ethylenu uvolněného za 1 hodinu je

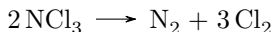
$$m = M \times n = 28 \times 1,09 \times 10^{-7} \text{ g} \doteq 3,04 \times 10^{-9} \text{ kg h}^{-1},$$

což v přepočtu na týden vychází $m = 3,04 \times 10^{-9} \times 168 = 5,1 \times 10^{-7} \text{ kg}$ na každý kilogram banánů.

Chce-li Vladimír dostat kilogram ethylenu za týden, pak potřebuje koupit $\frac{1}{5,1 \times 10^{-7}} \doteq 1\,960\,000 \text{ kg}$ banánů.

Úloha A.6 (Sam Holmes)

Chloraminy jsou deriváty aminů, v nichž byla jedna nebo více vazeb N–H nahrazena vazbou N–Cl. Jsou zodpovědné za charakteristický zápach bazénů, kde mohou vznikat reakcí bělidla, NaOCl (přidávaného jako dezinfekční prostředek) s aminy (z lidského potu a jiných výměšků). Trichloramin je nebezpečný, protože je to silně dráždivá látka a ve vyšších koncentracích se může výbušně rozkládat: napište vyčíslenou chemickou rovnici pro výbušný rozklad trichloraminu.

Řešení:**Úloha B.1 (Marie Grunová)**

Aktivita enzymů se nejčastěji vyjadřuje pomocí dvou různých jednotek. Buď se používá tzv. mezinárodní jednotka IU, kde $1 \text{ IU} = 1 \mu\text{mol/min}$, nebo tzv. katal se značkou kat, kde $1 \text{ kat} = 1 \text{ mol s}^{-1}$. Určete převodní koeficient z IU na kat.

Řešení:

$$1 \text{ IU} = 1 \mu\text{mol}/\text{min} = 10 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{min} = \frac{10^{-6}}{60} \text{ mol s}^{-1} \doteq 1,667 \times 10^{-8} \text{ katal}$$

Úloha B.2 (Adam Tywoniak)

Methan, ethan, propan, butan, brontosaurus, orangutan.

Tento verš z komedie *Škola základ života* (1937) autora Jaroslava Žáka začíná názvy prvních čtyř členů ze řady lineárních alkanů. Kdybychom počítali pořád dál, dojdeme k nasycenému uhlovodíku obsahujícímu 144 atomů uhlíku: nazvěme ho *veletuctan*. Kolik atomů vodíku obsahuje molekula veletuctanu?

Řešení:

Obecný sumární vzorec alkanů je $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, tedy náš veletuctan má $(144 \times 2) + 2 = 290$ atomů vodíku.

Úloha B.3 (Sam Holmes)

Technické výkresy se často nazývají modrotisky, a to kvůli jejich výrazné modré barvě. Důvodem pro použití zrovna této barvy je to, že byly kopie technických výkresů dříve vytvářeny fotochemicky iniciovanou reakcí železnatých iontů s ferrikyanidem draselným za vzniku nerozpustného ferrikyanidu železitého, $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$, jinak známého jako pruská modř. Ferrikyanid železitý obsahuje železo pouze v oxidačních stavech +II a +III. Určete poměr Fe^{+II} a Fe^{+III} v pruské modři. Odpověď uveďte jako nejmenší celočíselný poměr $n_{\text{Fe(II)}} : n_{\text{Fe(III)}}$.

Řešení:

Úlohu lze řešit metodou pokusu a omylu, případně systematicky soustavou rovnic:

$$A + B = 7$$

$$2A + 3B = 18$$

Eliminace B:

$$2A + 3(7 - A) = 18$$

Přeuspořádání:

$$-A = 18 - 21 = -3 \implies A = 3, B = 4 \text{ (zpětným dosazením A)}$$

Úloha B.4 (Jiří Ledvinka)

Fluorid sírový je populární zejména díky své schopnosti měnit hlas na hlubší. Za to může jeho poměrně vysoká hustota. Bohužel je v posledních letech jeho prodej omezován kvůli jeho nepříznivému vlivu na ozonovou vrstvu. Představme si, že bychom místo něho chtěli použít fluorid tellurový a zanedbejme v tuto chvíli poměrně podstatný rozdíl v jejich reaktivitě (fluorid tellurový je totiž vysoce toxický). Dále uvažujme, že se fluorid tellurový chová jako ideální plyn. Jaká je jeho hustota při 25 °C a tlaku 101 325 Pa?

Řešení:

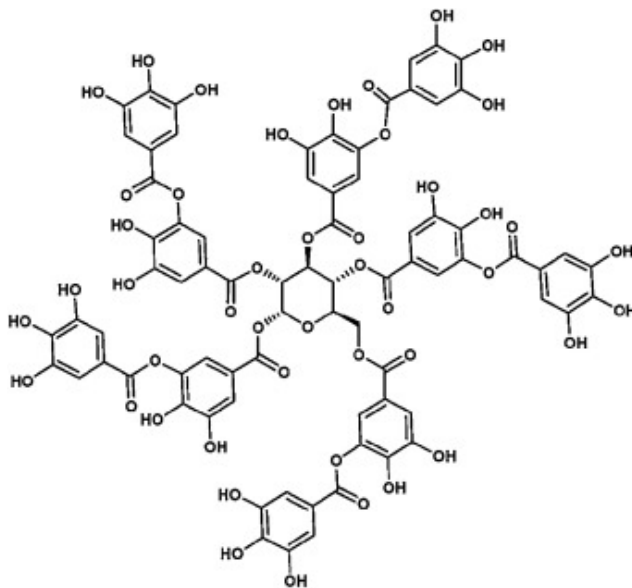
$$pV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = 40,88 \text{ mol m}^{-3}$$

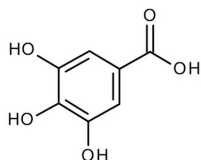
$$\rho = M \times \frac{n}{V} = 9875 \text{ g m}^{-3} = 9,875 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$$

Úloha B.5 (Daniel Čičovský)

Duběnkový inkoust je typem inkoustu, který byl běžně používán v Evropě od 12. století až do století 19. Jeho výroba spočívá ve tvorbě komplexů železnatých iontů ze zelené skalice a tříslovin, popřípadě kyseliny gallové z duběnek. Duběnky jsou novotvary na listech dubů, které vznikají v reakci na parazity, například žlabatku dubovou (*Cynips quercusfolii*). Tyto novotvary obsahují velké množství tříslovin, které mají za cíl znepříjemnit parazitovi život. Významnou skupinou tříslovin jsou estery kyseliny galové a sacharidů. Typickým zástupcem této skupiny je kyselina tříslová (viz obrázek). Zahříváním této kyseliny dochází k hydrolýze esterových vazeb a k uvolňování kyseliny gallové, která je taktéž nutná pro správné vlastnosti inkoustu. Zakreslete strukturální vzorec kys. gallové. Počítejte s tím, že při procesu dojde k hydrolýze všech esterových vazeb v molekule kys. tříslové.



Řešení:

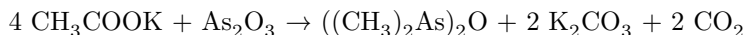


Kyselina tříslová vzniká esterifikací dimerů kyseliny gallové s glukózou.

Úloha B.6 (Jiří Ledvinka)

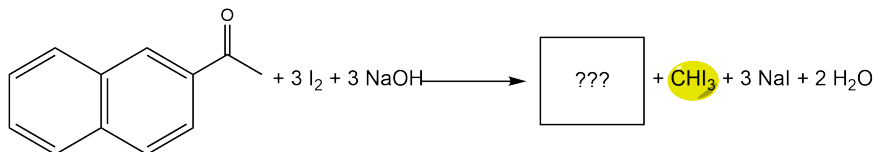
Za první objevené organokovové sloučeniny jsou považovány dikakodyl $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2$ a dikakodyl oxid $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$, které byly získány jako hnědá olejovitá kapalina poměrně nechutně páchnoucí a dýmající na vzduchu. Tyto látky byly připraveny poměrně neobvyklou reakcí octanu draselného s otrušikem (oxidem arsenitým). Zapište vyčíslenou chemickou rovnici vzniku dikakodyl oxidu z oxidu arsenitého a octanu draselného (jako vedlejší produkty vznikají pouze uhličitan draselný a oxid uhličitý).

Řešení:

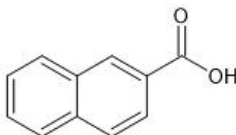


Úloha C.1 (Peter Rukovansky)

Jodoformová reakce se používá k oxidaci methylketonů. Lze ji také použít jako zkoušku na přítomnost methylketonů, protože jodoform (CHI_3) vzniká jako žlutá pevná látka s výrazným zápachem, která je nerozpustná ve vodě. Níže je uvedena vyčíslená chemická rovnice pro tuto reakci, ale jeden z produktů chybí. Zakreslete strukturu chybějícího organického produktu.



Řešení:



Na otázku lze odpovědět s využitím znalosti jodoformové reakce (a jejího produktu), zjištěním mechanismu nebo prostým spočítáním atomů. Zbývá nám 2-naftylová skupina (R), jeden uhlík, dva kyslíky a jeden atom vodíku (R, C, O, O, H). To dohromady dává výše uvedenou naftalen-2-karboxylovou kyselinu. K vyřešení této otázky by mělo pomoci také tvrzení, že jde o oxidaci (ketonu na kyselinu).

Úloha C.2 (Jiří Ledvinka)

Málokteré dnešní mobilní elektronické zařízení se obejde bez lithiových akumulátorů. K jejich výrobě je potřeba velké množství surovin. Jak název vypovídá, důležitým prvkem je lithium. Podle geologických průzkumů se pod Cínovcem může nacházet až 134 milionů tun lithné rudy s průměrným obsahem 0,28 hmotnostních % lithia. Kolik megatun uhličitanu lithného, který je vstupní surovinou při výrobě lithiových akumulátorů, lze z této rudy teoreticky vyrobit?

Řešení:

Pod Cínovcem se nachází $134 \times 10^6 \times 0,0028 = 375,2$ kilotun lithia. Uhličitan lithný má následující obsah, tzn. hmotnostní zlomek lithia:

$$w(\text{Li}) = \frac{2A(\text{Li})}{(2A(\text{Li}) + A(\text{C}) + 3A(\text{O}))} = \frac{2 \cdot 6,941}{2 \cdot 6,941 + 12,011 + 3 \cdot 15,999} = 0,188$$

Tudíž je možné vyrobit $m/w(\text{Li}) = \frac{375,2}{0,188}$ kt = 1,996 Mt uhličitanu lithného.

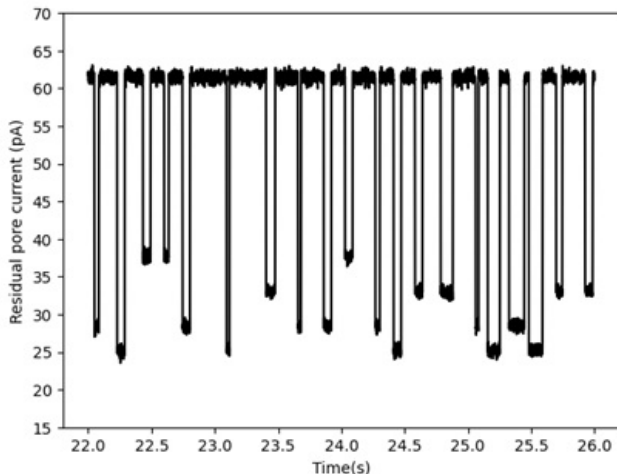
Úloha C.3 (Sam Holmes)

Tok iontů iontovými kanály je základním procesem v biologii, který můžeme využít i v chemii. Můžeme měřit proud spojený s průtokem iontů malou perforací v membráně („nanopóru“) připojené k elektrickému potenciálu, což lze využít ke zjištění interakce jiných molekul (např. DNA) s pórem.

Když báze DNA zablokují pór, omezí průtok iontů pórem – čím silnější je vazba báze DNA, tím větší je omezení a tím nižší je měřený proud. Platí, že báze DNA se uvnitř póru vážou silou v pořadí $G > T > A > C$.

Uvažujte následující (idealizovaný) záznam, který je výsledkem nanopórové sekvenace oligonukleotidu.

Zjistěte, kolik adeninových a cytosinových bází je přítomno v tomto fragmentu DNA (záznam je v příloze). Idealizovaný záznam nanopórové sekvenace oligonukleotidu.



Řešení:

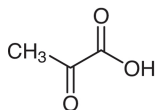
3×cytosin, 5×adenin. Cytosin se váže nejslaběji, musíme proto hledat navázání s nejvyšším reziduálním proudem (kolem 40 pA). V záznamu jsou takové tři. Podobným způsobem můžeme určit, že ve fragmentu je 5 fragmentů adeninu.

Úloha C.4 (Jiří Ledvinka)

Zadání úlohy: Glykoly, z řeckého (glukús, „sladký“), jsou 1,2-dioly. Nejjednodušší zástupce této třídy, ethylenglykol (ethan-1,2-diol), je toxický, protože ho tělo metabolizuje na kyselinu šťavelovou. Naproti tomu propylenglykol (propan-1,2-diol) toxický není, protože ho tělo metabolizuje na tělu vlastní látku. Jaká látka to je? Nakreslete strukturu.

Nápověda: Při metabolismu propylenglykolu nejsou rozkládány žádné vazby C–C.

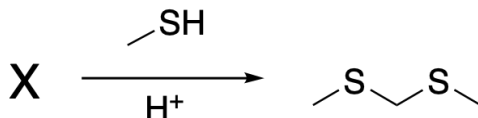
Řešení:



Sekundární alkohol se nemůže snadno oxidovat dál a vzniká z něj keton – vznikne tedy kyselina 2-oxopropanová, neboli kyselina pyrohroznová (pyruvát)

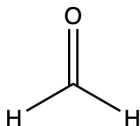
Úloha C.5 (Supatpong Juntarawatt)

2,4-dithiapentan (nebo bis(methylthio)methan) je přísada pro lanýžové aroma v různých výrobcích, jako je lanýžový olej. Lze jej syntetizovat kysele katalyzovanou kondenzací (za eliminace vody) dvou ekvivalentů methanthiolu (který je paradoxně hlavní složkou zápachu z úst a nohou) a sloučeniny X ($M_r = 30$). Nakreslete strukturální vzorec látky X.



Řešení:

Ze struktury thiolu vyplývá, že X musí obsahovat atom uhlíku. Dále, protože kondenzuje vodu za katalýzy kyselinou, bude mít také atom kyslíku. K dosažení molekulové hmotnosti jsou zapotřebí další dva vodíky, dostáváme tedy sumární vzorec CH_2O . V něm okamžitě rozpoznáme formaldehyd:



Úloha C.6 (Ondra Daněk)

O tom, že banány jsou velmi dobrým zdrojem draslíku, už jste asi někdy slyšeli. Teď máte možnost si spočítat, kolik draslíku jeden banán opravdu obsahuje.

100 banánů o celkové hmotnosti 10 kg bylo nakrájeno na plátky, dehydratováno a spáleno na popel, popel byl vyloužen do vody, a po odfiltrování nerozpustných nečistot byl roztok zakoncentrován odpařením, a byl k němu přidán nasycený roztok chloristanu amonného. Vzniklá bílá sraženina byla odfiltrována a vysušena. Hmotnost této sraženiny byla 74,576 g.

Vypočtěte, kolik draslíku (v mg) průměrně obsahuje jeden banán.

Nápověda: Iontový pár K^+ a ClO_4^- je jedním z mála příkladů páru tvrdá Lewisova kyselina – tvrdá Lewisova báze, díky čemuž je tato sůl prakticky nerozpustná ve vodě.

Řešení:

210 mg.

$$n(\text{KClO}_4) = \frac{74,576 \text{ g}}{138,6 \text{ g mol}^{-1}} = 0,538 \text{ mol}$$

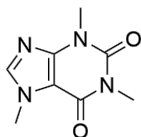
$$n(\text{K}) = n(\text{KClO}_4) = 0,538 \text{ mol}$$

$$m(\text{K}) = 0,538 \text{ mol} \times 39,1 \text{ g mol}^{-1} = 21,0 \text{ g}$$

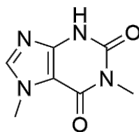
V celém roztoku vzniklém ze sta banánů je tedy obsaženo 21,0 g of draslíku. Po vydělení počtem banánů dojdeme k průměrnému obsahu draslíku v jednom banánu: $0,21 \text{ g} = 210 \text{ mg}$.

Úloha D.1 (Tadeáš Grabic)

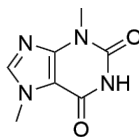
Unavený chemik Tadeáš musel jednoho pondělí vstávat na přednášku z matematiky. Víkend předcházející přednášce naspal celkem zhruba 5 hodin, takže se před přednáškou posilil šálkem silné kávy. Kofein obsažený v kávě je v játrech metabolizovaný z 84 % na paraxantin, ze 12 % na theobromin a zbývající část je metabolizována na theofylin. 100 ml překapávané kávy obsahuje 40 mg kofeinu. Kolik mg jednotlivých metabolitů kofeinu vznikne, jestliže Tadeáš vypil 300 ml překapávané kávy? Struktury kofeinu a jeho metabolitů jsou uvedeny v příloze. Strukturní vzorec kofeinu a jeho metabolitů.



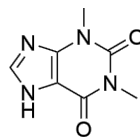
Kofein



Paraxantin



Theobromin



Theofylin

Řešení:

Paraxantin – $93,5 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$; Theobromin – $13,4 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$; Theofylin – $4,5 \text{ mg} \pm 0,2 \text{ mg}$.

Šálek o objemu 300 ml obsahuje $3 \times 40 = 120 \text{ mg}$. Sumární vzorec kofeinu je $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$, takže $M_r = 194 \text{ g mol}^{-1}$. Tři produkty metabolismu jsou izomery – to výrazně zjednodušuje výpočet!

$$M_r(\text{Paraxantin}) = M_r(\text{Theobromin}) = M_r(\text{Theofylin}) = 180 \text{ g mol}^{-1}$$

Pomocí těchto údajů zjistíme chemická množství a tedy i hmotnosti:

$$n(\text{Kofein}) = \frac{120 \text{ mg}}{194 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00515 \text{ mol}$$

$$m(\text{Paraxantin}) = M \times n = 180 \times \frac{120}{194} \times 0,84 = 93,5 \text{ mg}$$

$$m(\text{Theobromin}) = M \times n = 180 \times \frac{120}{194} \times 0,12 = 13,4 \text{ mg}$$

$$m(\text{Theofylin}) = M \times n = 180 \times \frac{120}{194} \times 0,04 = 4,5 \text{ mg}$$

Úloha D.2 (Sam Holmes)

Elektronovou konfiguraci prvků není vždy snadné předpovědět. Podle Madelungova pravidla, které říká, že $5s$ orbital je zaplněn dříve než $4d$, lze očekávat, že elektronová konfigurace Pd bude $[\text{Kr}]4d^85s^2$. Ve skutečnosti je elektronová konfigurace Pd v základním stavu $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$, tj. $4d$ orbital je zaplněn dříve než $5s$.

Vyjímajíc palladium (a další podobné výjimky z pravidla), u kolika prvků byste předpověděli, že v elektronové konfiguraci základního stavu jejich atomů nejsou žádné nespárované elektrony?

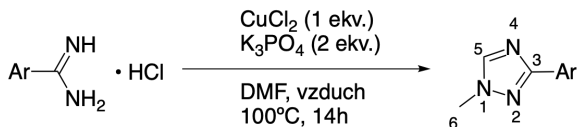
Řešení:

19

Jedná se o prvky ve skupinách 2, 12 a 18, plus Yb a No v bloku f. Můžeme automaticky vyloučit všechny prvky s lichým počtem elektronů. Dále si musíme uvědomit, že konfigurace p^4 ve skutečnosti obsahuje 2 nespárované elektrony (dle Hundova pravidla maximální multiplicity), aby se zabránilo repulzi elektron-elektron, takže počet prvků bez nespárovaných elektronů je poměrně malý.

Úloha D.3 (Jiří Ledvinka)

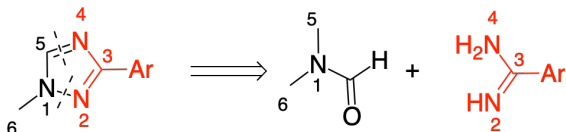
Nesubstituovaný 1,2,4-triazol je poměrně často využívaným můstkovým ligandem. Substituované 1,2,4-triazoly se zase vyskytují v mnoha léčivech. Vzhledem k širokému uplatnění triazolů vznikají nové metody jejich syntézy. Jednou z nich je reakce hydrochloridu amidinu s *N,N*-dimethylformamidem (DMF). Které atomy produktu pochází z *N,N*-dimethylformamidu? (Vypište jejich čísla.)



Řešení:

[1,5,6]

Přestože přesný mechanismus této reakce není jasný, můžeme na základě porovnání uhlíkového skeletu produktu s výchozím amidinem učinit určité závěry. Reakční podmínky (vzduch, Cu^{2+} a kyselina) jsou mírně oxidační, což znamená, že přítomnost nukleofilů dostatečně silných na to, aby atakovaly DMF a amidin, je nepravděpodobná. Proto jsou atomy 3, 2 a 4 pravděpodobně součástí původního amidin-hydrochloridu. Z toho vyplývá, že atomy 1, 5 a 6 jsou součástí DMF. To je docela rozumné, protože se v molekule DMF vyskytuje strukturní motiv, který lze nalézt i v produktu, tedy karbonylový uhlík a na něm přímo vázaný dusík se dvěma methyly. Jedna methylová skupina z DMF sice při reakci mizí, ale pochopení mechanismu tohoto odštěpení methylu není potřebné pro zodpovězení této úlohy.



Úloha D.4 (Štěpán Novák)

V lékárnách prodávány homeopatický přípravek Coryzalia obsahuje vysoce toxickou látku zvanou „Kalium bichromicum“. Jako chemici se nezalekneme medicínského názvu a zjistíme, že se jedná o dichroman draselný. Na obalu homeopatika je uvedeno, že jedna tableta ho obsahuje 3 CH 0,333 mg. To znamená, že příprava tohoto homeopatika začala z 0,333 mg dichromanu, který byl třikrát zředěn, kdy se v každém stupni látka zředí stokrát. LD₅₀ dichromanu draselného orálně pro kysu je 25 mg/kg tělesné hmotnosti. Aproximujme, že LD₅₀ pro člověka bude podobná a průměrný člověk váží 80 kg. Spočítejte kolik tablet byste museli sníst, abyste se dostali na dávku LD₅₀.

Řešení:

Spočteme LD₅₀ pro 80kg člověka:

$$LD_{50} = 80 \times 0,025 = 2,0 \text{ g}$$

V jedné tabletě homeopatika je po třikrát opakovaném stonásobném ředění dichromanu draselného:

$$3,331 \times 10^{-4} \text{ g} \times 10^{-6} = 3,33 \times 10^{-10} \text{ g}$$

Vydělením LD₅₀ množstvím dichromanu v 1 tabletě dostaneme počet tablet:

$$\frac{2 \text{ g}}{3,33 \times 10^{-10} \text{ g}} = 6\,006\,006\,006$$

Dichroman draselný je ale nebezpečný i v nižších než akutně smrtelných dávkách kvůli svým mutagenním a karcinogenním vlastnostem.

Úloha D.5 (Tadeáš Grabic)

Hezkým demonstračním pokusem je takzvaná „sopka na stole“. Oranžová látka obsahující 41,27 % Cr; 3,17 % H; 11,11 % N a 44,44 % O se po iniciaci termicky rozkládá za vzniku zeleného prášku obsahujícího chrom, inertního plynu a vody. Napište vyčíslenou rovnici probíhající rozkladné reakce.

Řešení:

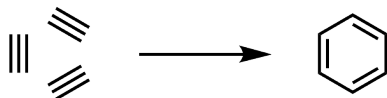
Reaktant nejsnáze určíme pomocí výpočtu empirického vzorce. Na 100 g výchozího materiálu připadá: 0,794 mol Cr, 3,145 mol H, 0,793 mol N, 2,778 mol O. Vydělením všech uvedených látkových množství nejmenším z nich získáme poměr

$$n_{\text{Cr}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} : n_{\text{O}} = 1 : 4 : 1 : 3,5 \sim 2 : 8 : 2 : 7.$$

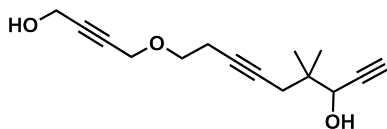
Dále podle oranžové barvy a tendence k rozkladu můžeme odhadnout, že se jedná o dichroman amonný. Po určení výchozí látky zbývá už jen vypočítat redoxní rovnici.

Úloha D.6 (Jiří Ledvinka)

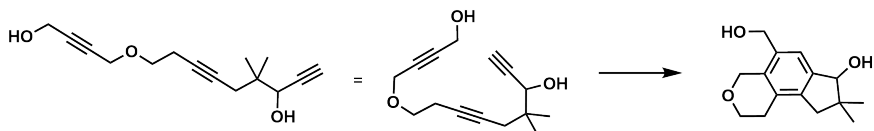
Cyklotrimerizace alkyňů je užitečná reakce, při které ze tří alkyňů vznikne benzenové jádro. Reakce je obecně naznačena níže.



Tato reakce je zvláště cenná pro přípravu hustě substituovaných benzenů. Nakreslete produkt, který vznikne intramolekulární cyklotrimerizací následující molekuly.

**Řešení:**

Když si molekulu překreslíme všemi trojnými vazbami k sobě, produkt již snadno nakreslíme.



Úloha E.1 (Jakub Štěpánek)

Hliník se nejčastěji vyrábí elektrochemicky známým Hallovým-Héroultovým procesem, při kterém dochází k elektrolýze aluminu (Al_2O_3) za vysoké teploty. Aby bylo možné převést aluminu do taveniny za rozumných teplot, je nutné přidat tzv. kryolit – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, který způsobí vznik eutektické směsi s nižším bodem tání. Katodou pro reakci je ocelové dno pokryté vrstvou hliníku, anodou pak uhlíková elektroda. Zdatného chemika by napadlo, že reakcí vzniká kromě hliníku právě kyslík, ale termodynamika má jiné plány – na anodě vzniká oxid uhelnatý, neboť grafitová elektroda je během procesu taktéž reaktantem. Vaším nynějším úkolem však nebude zabývat se oxidem uhelnatým, nýbrž vedlejším produktem, který je velmi problematický kvůli svým inertním vlastnostem – fluoridem uhličitým. Ten vzniká z kryolitu, nejsou-li na anodě přítomné oxidové anionty. Jakožto těžký plyn dokáže obalit uhlíkové elektrody, a tím zamezit další elektrochemické reakci. S využitím teorie disociačních energií vazeb (BDE) určete množství energie potřebné pro vznik jednoho molu CF_4 .

$$E_{\text{atomizace}}(\text{grafit}) = 717 \text{ kJ mol}^{-1}$$

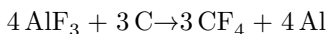
$$E_{\text{atomizace}}(\text{Al}) = 186 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{BDE}(\text{Al-F}) = 664 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{BDE}(\text{C-F}) = 485 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Řešení:

Základem je uvědomit si, že kryolit je směs fluoridu hlinitého a sodného $3 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ a že z celé sloučeniny reaguje pouze AlF_3 . Dále je nutné sestavit správnou rovnici parazitní reakce:



Dále si musíme uvědomit, že BDE značí energii potřebnou k atomizaci vazby v plynné fázi. Tím pádem je nutné spočítat potřebnou energii pro přerušení vazeb v reaktantech a pro atomizaci čistých prvků v reaktantech a odečíst od toho energii, kterou získáme vznikem vazeb v produktech (ta má totiž stejnou hodnotu jako BDE, jen opačné znaménko), a energii atomizace čistých prvků v produktech (provádíme vlastně opačný proces).

Úloha žádá výpočet energie nutné pro vznik jednoho molu CF_4 , naší reakcí vznikají tři, musíme tedy výpočet ještě vydělit třemi (formálně volíme $n = \frac{1}{3}$ mol. Dohromady získáváme:

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{1}{3} E_{\text{reakce}} \\
 &= \frac{1}{3} \times [(4 \times 3 \times \text{BDE}(\text{Al-F}) + 3 E_{\text{atomizace}}(\text{grafit})) \\
 &\quad - (3 \times 4 \times \text{BDE}(\text{C-F}) + 4 E_{\text{atomizace}}(\text{Al}))] \\
 &= \frac{1}{3} \times [(12 \times 664 + 3 \times 717) - (12 \times 485 + 4 \times 186)] = 1185 \text{ kJ}.
 \end{aligned}$$

Úloha E.2 (Jakub Sochor)

Uran-232 je uměle připravený izotop uranu. Experimentálním měřením vzorku 1 g tohoto radionuklidu byla zjištěna aktivita $A = 8,26 \times 10^{11}$ Bq (aktivita je definována jako počet radioaktivních rozpadů za sekundu). Spočítejte poločas rozpadu uranu-232 s přesností na jednotky let. Zákon radioaktivního rozpadu zní

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t},$$

kde $N(t)$ je množství částic v čase t , N_0 je původní množství částic a λ je tzv. rozpadová konstanta.

Nápověda: Radioaktivní rozklad se řídí kinetikou prvního řádu. Aktivita je definována jako počet rozpadů za jednotku času, tedy „rychlost“ rozpadu. To matematicky odpovídá tzv. záporně vzaté časové derivaci počtu částic $N(t)$, která má význam „okamžité rychlosti“ rozpadu v daném čase. Na propojení rozpadového zákona a aktivity vám může pomoci následující příklad:

mějme funkci $f = A e^{yz}$. Potom je její derivace podle proměnné y

$$\frac{df}{dy} = A z e^{yz}.$$

Řešení:

Zopakujme, že $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$. Dle zadání je aktivita definována jako

$$A = \frac{\Delta N}{\Delta t},$$

vyjádřena pomocí derivace je pak jako

$$A = -\frac{dN}{dt}.$$

Po přezkoumání nápovědy vidíme, že platí

$$A(t) = -\frac{dN}{dt} = -(-\lambda) N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N(t).$$

Na počátku experimentu obsahoval vzorek

$$N = n N_A = \frac{m}{M} N_A \doteq \frac{1}{232} \times 6,022 \times 10^{23} \doteq 2,59 \times 10^{21} \text{ částic},$$

odtud

$$\lambda = \frac{A}{N} = \frac{8,26 \times 10^{11}}{2,59 \times 10^{21}} \doteq 3,18 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}.$$

Poločas rozpadu $\tau_{1/2}$ je čas potřebný na snížení původní aktivity vzorku na polovinu, tedy čas, za který se rozpadne polovina jader:

$$N(t) = \frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda \tau_{1/2}}$$

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}}$$

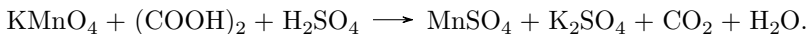
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} = \frac{\ln(2)}{3,18 \times 10^{-10}} \doteq 69 \text{ let}.$$

Úloha E.3 (Petr Linhart)

Vápenaté ionty Ca^{2+} lze kvantitativně stanovit takzvanou nepřímou metodou. Principem nepřímé metody je reakce analytu s činidlem a následné stanovení produktu této reakce. Nejprve roztok vápenaté soli necháme zreagovat s nejjednodušší dikarboxylovou kyselinou **A**. Vzniká její ve vodě nerozpustná sůl **B**, která je obsažena ve formě tzv. rafidů např. ve specializovaných buňkách (idioblastech) rostliny difenbachie a způsobuje jedovatost této rostliny. Sůl **B** následně necháme reagovat s kyselinou **C**, čímž vzniká opět ve vodě nerozpustná sloučenina **D**, jejíž částečně hydratovaná forma se používá např. ve zdravotnictví nebo sochařství. Uvolněnou kyselinu **A** stanovíme manganometricky. Napište rovnici této manganometrické titrace v kyselém prostředí zahrnující všechny produkty (není nutné ji vyčíslovat). Identifikujte látky **A–D**.

Řešení:

Reakce (vyčíslení nebylo požadováno):



Látka **A** – kyselina šťavelová ($(\text{COOH})_2$),

látka **B** – šťavelan vápenatý ($(\text{COO})_2\text{Ca}$),

látka **C** – kyselina sírová (H_2SO_4),

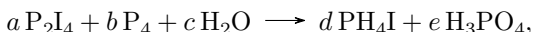
látka **D** – síran vápenatý (CaSO_4).

Úloha E.4 (Jiří Ledvinka)

Jodid fosfonia (PH_4I) je vlastně analogický známému chloridu amonnému. Je stálým zdrojem fosfanu (který uvolní po reakci s bází) a hodí se pro inkorporaci fosforu do organických molekul. Jodid fosfonia lze připravit reakcí tetrajoddifosfanu (P_2I_4) s bílým fosforem ve vodě za současného vzniku kyseliny fosforečné. Napište a vyčíslete tuto chemickou rovnici. Napovíme, že tuto úlohu se může vyplatit řešit soustavou rovnic.

Řešení:

Rovnice reakce bude mít tvar



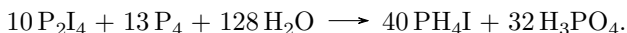
kde a – e jsou neznámé stechiometrické koeficienty. Vodu na levé straně rovnice po-

třebujeme, abychom měli kde vzít kyslík pro vznik kyseliny fosforečné. Sestavíme soustavu bilančních rovnic pro jednotlivé prvky (význam rovnic je, že kolik je daného prvku na jedné straně rovnice, tolik ho musí být i na straně druhé):

- P: $2a + 4b = d + e$,
- I: $4a = d$,
- H: $2c = 4d + 3e$,
- O: $c = 4e$.

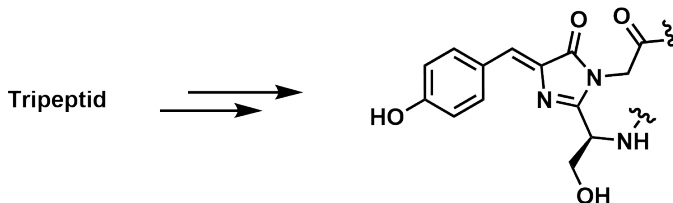
Vidíme, že jsme získali soustavu čtyř rovnic o pěti neznámých, a ta tedy nemá jednoznačné řešení (přesněji jich je nekonečně mnoho). Proto si zvolíme např. $a = 1$. Potom z rovnice pro I získáme $d = 4$. Koeficient c z rovnice pro O dosadíme do rovnice pro H a získáme $e = 16/5$. Z rovnice pro O je potom $c = 64/5$ a z rovnice pro P dopočteme $b = 13/10$. Pro získání celočíselných koeficientů musíme všechny vynásobit 10.

Řešení je tedy



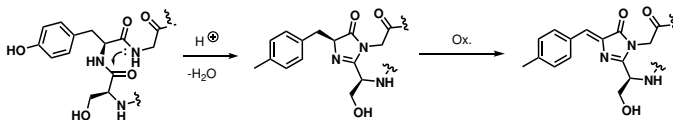
Úloha E.5 (Tatiana Nemirovich)

Ve studii zveřejněné v prestižním časopise Nature Chemistry v roce 2011 vědci vložili geny kódující syntézu zeleného fluoreskujícího proteinu (GFP) do genomu domácích kocourů. Toto genetické inženýrství vedlo k tomu, že tkáně kocourů vykazovaly zelenou fluorescenci, když byly osvětleny ultrafialovým světlem. Hlavním cílem tohoto experimentu však nebylo pouze dosažení vizuálního efektu. Klíčovým vědeckým účelem bylo sledování a analýza rezistence těchto geneticky modifikovaných kocourů vůči kočičímu imunodeficienčnímu viru (FIV), což je vir analogický k lidskému imunodeficienčnímu viru (HIV). Zelený fluoreskující protein (GFP) vykazuje fluorescenci díky chromoforu, jehož struktura je naznačena na obrázku níže. Tento chromofor vzniká kaskádou biochemických cyklizačních reakcí z tripeptidu vlevo. Napište sekvenci aminokyselin toho tripeptidu pomocí třípísmenných zkratk.



Řešení:

Správná aminokyselinová sekvence tripeptidu je serin–tyrosin–glycin (Ser–Tyr–Gly).



Abychom tuto otázku vyřešili, musíme se nejprve pokusit zjistit, jaké reakce vedou ke vzniku fluorescenční části GFP z tripeptidu. Vidíme, že jeden karbonylový kyslík chybí a místo něj je přítomen amidinový motiv. Zároveň je jeden z dusíků v peptidové vazbě mezi posledními dvěma aminokyselinami vázán na amidinový uhlík, zatímco v peptidu by měl mít na sobě navázaný jeden vodík. Jednou z přeměn tedy musí být intramolekulární kondenzace, při níž vzniká tento amidin. Vidíme také, že ve fluorescenčním fragmentu je vedle fenylového jádra jedna dvojná vazba navíc, která musí vzniknout oxidací. Půjďme-li na papíře o tyto dvě reakce zpět, získáme strukturu výchozího peptidu a buď z paměti, nebo s pomocí tabulky proteinogenních aminokyselin můžeme zapsat pořadí aminokyselin od *N*- k *C*-konci: Serin - Tyrosin - Glycin, nebo s použitím třípísmenných zkratk: Ser–Tyr–Gly

Úloha E.6 (Rostislav Huňa)

Transmitance T je podíl intenzity světla, které prošlo vzorkem, a intenzity světla, které vstoupilo do vzorku. Absorbance A je veličina udávající, kolik světla bylo pohlceno měřeným vzorkem. Mezi oběma veličinami platí přepočtový vztah

$$A = -\log_{10}(T).$$

Vztah mezi koncentrací a absorbancí vyjadřuje Lambertův–Beerův zákon:

$$A = \epsilon_{\lambda} c l,$$

kde ϵ_{λ} je molární absorpční koeficient závislý na vlnové délce záření λ , c je molární koncentrace a l je délka kyveti. V dané kyvetě byla změřena transmitance vzorku za dané vlnové délky $T = 0,7$. Jakou transmitanci bude vykazovat stejný vzorek, pokud jej proměříme v kyvetě o dvojnásobné délce za stejné vlnové délky?

Řešení:

Nemění-li se podmínky experimentu ani vzorek, je absorbance přímo úměrná délce kyvety. Původní absorbance je $A_0 = -\log_{10}(0,7) \doteq 0,1549$. V kyvetě dvojnásobné délky bude tedy absorbance dvakrát větší; $A = 2 A_0 \doteq 0,3098$; odtud $T = 10^{-A} = 0,49$.

Úloha F.1 (Štěpán Novák)

Kolik Salka (slazené kondenzované mléko) potřebuje autobus na cestu z Rokytnice nad Jizerou do Míseček? Vzdálenost mezi těmito dvěma místy je 20 km. Uvažujte, že autobus značky IVECO a modelu CROSSWAY LE LINE 12 m má průměrnou spotřebu 24,1 ℓ nafty na 100 km. Pro zjednodušení uvažujme, že nafta je složená čistě z hexadekanu. Spalovací teplo hexadekanu je $\Delta_{\text{spal}}H^\ominus(\text{hexadekan}) = 10,7 \text{ MJ mol}^{-1}$; hustota pak $\rho(\text{hexadekan}) = 773,7 \text{ kg m}^{-3}$. Energetická hustota Salka je 1355 kJ/100 g. Spočítejte, kolik Salka by autobus potřeboval na ujetí dané trasy za předpokladu, že energetická spotřeba motoru je stejná při provozu na Salko i na naftu, a po celou dobu jízdy konstantní.

Řešení:

Na 20km cestu autobus spotřebuje $\frac{20}{100} \times 24,1 = 4,82 \text{ ℓ}$ nafty. Hmotnost tohoto množství nafty je $m(\text{nafta}) = \rho(\text{nafta}) \times V = 773,7 \times \frac{4,82}{1000} = 3,7292 \text{ kg}$.

Aproximujeme-li dle zadání naftu čistým hexadekanem ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), spočítáme dále jeho molární hmotnost ($M = 226,446 \text{ g mol}^{-1}$ a odtud odpovídající látkové množství $n = \frac{m}{M} = \frac{3,7292 \times 1000}{226,446} \doteq 16,469 \text{ mol}$.

Spálením tohoto množství nafty se uvolní $E = \Delta_{\text{spal}}H^\ominus(\text{hexadeakan}) \times n = 10,7 \times 10^3 \times 16,469 \doteq 176\,213,36 \text{ kJ}$ energie.

Stejné množství energie musíme dostat i ze Salka, což odpovídá

$$\frac{176\,213,36}{1355} \times \frac{100}{1000} \doteq 13,00 \text{ kg Salka.}$$

Úloha F.2 (Marie Grunová)

V sobotu 26. dubna 1986 došlo k havárii v černobylské jaderné elektrárně, s jejímiž následky se vypořádáváme dodnes. Kontaminace životního prostředí byla a je horší na návětrné straně hor směrem od jaderného oblaku, jako například u nás na Šumavě. Právě tato oblast je známá divočáky, kteří jsou příležitostně radioaktivní, neboť žerou houby s $^{137}_{55}\text{Cs}$ (jeden rozpad má energii $E = 1,17 \text{ MeV}$). Spočítejte, kolik 200g porcí divočáka se šípkovou by mohl člověk (o hmotnosti $m_1 = 70 \text{ kg}$) najednou maximálně zkonzumovat, aby u něj ještě nepropukla akutní nemoc z ozáření, jež může být vymezena dávkou $D = 0,7 \text{ Gy}$? Jeden gray je jednotka absorbované dávky záření a v SI soustavě má rozměr J/kg . Doba potřebná pro průchod trávicím traktem je průměrně $t = 47 \text{ hodin}$. Radioaktivní divočák váží průměrně $m_2 = 80 \text{ kg}$. Jelikož je poločas rozpadu $^{137}_{55}\text{Cs}$ v řádu desítek let, můžeme aktivitu divočáka po dobu průchodu trávicím traktem považovat za konstantní s hodnotou 16000 rozpadů za sekundu na 1 kg divočáka.

Řešení:

Začneme výpočtem maximálního množství energie záření, kterou může člověk za danou dobu absorbovat: $E_{\text{max}} = 0,7 \times 70 = 49 \text{ J}$. Z tohoto limitu určíme maximální množství rozpadů za dobu pobytu v jeho trávicím traktu (nezapomeneme převést megaelektronvolty na jouly):

$$N_{\text{rozpady}} = \frac{E_{\text{max}}}{E_{\text{rozpad}}} = \frac{49}{1,17 \times 10^6 \times 1,6 \times 10^{-19}} \doteq 2,618 \times 10^{15}.$$

Aktivitu považujeme za konstantní a dle jednotky v zadání ji můžeme spočítat jako

$$A = \frac{N_{\text{rozpady}}}{m_{\text{maso}} t} \implies m_{\text{maso}} = \frac{N_{\text{rozpady}}}{A t} = \frac{2,618 \times 10^{15}}{16\,000 \times 47 \times 60 \times 60} \doteq 96\,687,4 \text{ kg}.$$

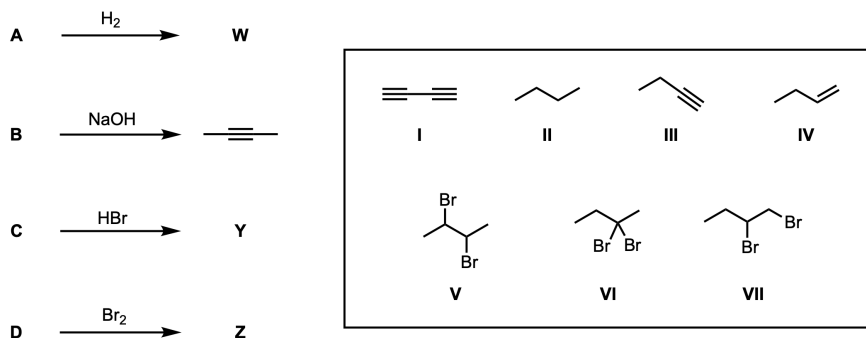
Jedna porce váží $m_{\text{porce}} = 0,2 \text{ kg}$, celkem tedy můžeme zkonzumovat

$$N_{\text{porce}} = \frac{m_{\text{maso}}}{m_{\text{porce}}} = \frac{96\,687,4}{0,2} \doteq 483\,400$$

porcí masa.

Úloha F.3 (Sam Holmes)

Alkyny (trojné vazby C–C) podléhají podobným reakcím jako alkeny. Přiřadte molekuly I–VII k písmenům ve schématech tak, aby všechny reakce dávaly smysl, přičemž každou molekulu můžete použít pouze jednou.



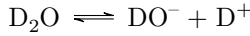
Řešení:

A–I, B–V, C–III, D–IV, W–II, Y–VI, Z–VII

Struktura II může být jedině produktem redukce, takže víme, že W–II. Y a Z jsou produkty bromace, rozhodujeme se tedy mezi bromovanými molekulami – V, VI a VII; a víme, že při použití molekulárního bromu bychom měli dostat atomy bromu navázané na dva atomy uhlíku vedle sebe (V nebo VII) – zbývá tedy VI–Y. Abychom rozhodli, že Z–VII, podívejme se na B: to je zjevně naše další bromovaná molekula, která prochází eliminací (dvakrát), a musí platit B–V, protože atomy bromu jsou připojeny k centrálním dvěma uhlíkům. Přiřazení D–IV je nyní prosté. Nyní nám zbývá přiřadit A–I a C–VI, což je jednoduché, protože I (C_4H_2) se hodí pouze jako substrát pro redukci.

Úloha F.4 (Agustin Lorusso)

Těžká voda (D_2O) je voda s atomy deuteria (2_1H) namísto atomů 1_1H . Má mírně odlišné vlastnosti než normální voda. Jednou z těchto rozdílů je její disociační konstanta. $K_w(D_2O) = [D^+][DO^-]$



Lze použít běžný pH-metr – určený k měření iontů H^+ – ale protože místo nich budeme měřit ionty D^+ , použijte se korekce, kterou budeme nazývat C .

$$pH(\text{měřené}) = pD + C$$

Naměřené pH čisté těžké vody je 7,03. Naměřené pH 1,000 mmol dm^{-3} roztoku LiOD v těžké vodě je 11,47.

Určete rovnovážnou konstantu (pK_w) pro disociaci těžké vody.

Řešení:

Cílem je sestavit soustavu dvou rovnic.

Rovnice 1:

Čistá těžká voda má $[D^+] = [DO^-]$. Takže $pD = pK_w/2$. Tedy:

$$7,03 = pK_w/2 + C$$

Rovnice 2:

LiOD o koncentraci 1,000 mM je $[D^+] = K_w/[OD^-]$. Takže $pD = pK_w + \log[OD^-] = pK_w - 3$. Takže:

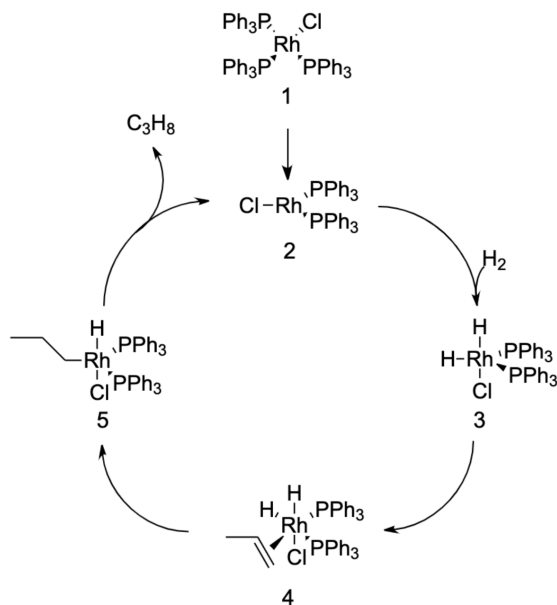
$$11,47 = pK_w - 3 + C$$

$$14,47 = pK_w + C.$$

Vyřešením soustavy získáme výsledek, tedy $pK_w = 14,88$; $C = -0,41$.

Úloha F.5 (Kaijia Liu)

V roce 1965 byl objeven nový katalyzátor na bázi rhodia (Wilkinsonův katalyzátor), který umožnil hydrogenovat alkeny za mírných podmínek. Navrhovaný mechanismus katalýzy je znázorněn na uvedeném schématu. Uvažujte pouze proces cyklické katalýzy: kdy a jak se mění oxidační číslo atomu rhodia? Uveďte odpověď včetně příslušných oxidačních čísel. Všimněte si, že oxidační číslo Rh se koordinací molekuly alkenu nemění a že všechny komplexy jsou celkově nábojově neutrální.



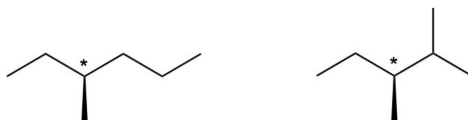
Řešení:

Atom rhodia se oxiduje z +I na +III při reakci z (2) \rightarrow (3) (oxidativní adice molekuly vodíku) a redukuje se z +III na +I při reakci z (5) \rightarrow (2) (reduktivní eliminace molekuly propanu). PPh_3 ani propen nemají vliv na oxidační stav rhodia, protože oba darují dvojici elektronů atomu rhodia. Kovalentní vazby vytvořené mezi Cl a Rh a mezi H a Rh však způsobí zvýšení oxidačního čísla atomu rhodia o 1. Protože je komplex rhodia vždy elektroneutrální, (1) má oxidační stav +I, (2) má oxidační stav +I, (3) má oxidační stav +III, (4) má oxidační stav +III a (5) má oxidační stav +III.

Úloha F.6 (Anh Phung)

Molekuly, jež jsou neztotožnitelné se svými zrcadlovými obrazy za pomoci posunů a otáčení, označujeme jako *chirální*. Tuto vlastnost mají například vaše ruce, šrouby, či písmeno F. Původ samotného pojmu je v řeckém $\chi\epsilon\iota\rho$ (*cheir*), což znamená „ruka“. U mnoha molekul je zdrojem chiralitity jeden či více atomů uhlíku s připojenými čtyřmi různými skupinami.

Dva nejjednodušší alkyany (C_nH_{2n+2}), které obsahují pouze jedno chirální centrum, jsou uvedeny níže.

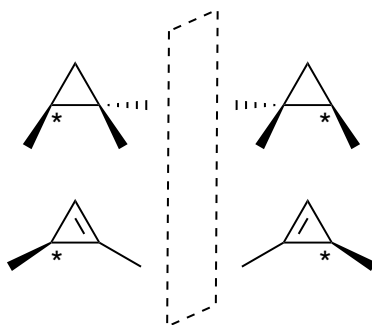


Jak vypadá nejjednodušší (s nejnižší molekulovou hmotností) cyklický **uhlovodík** (se vzorcem C_nH_{2n}), který obsahuje **právě jedno** chirální centrum? Nakreslete jeho strukturální vzorec a označte chirální centrum hvězdičkou (*). Poznámka: ve své odpovědi neuvažujte různé izotopy H a C.

Řešení:

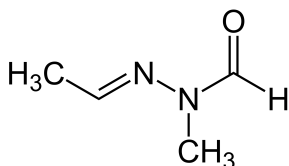
Nejnižší možný počet atomů uhlíku v cykloalkanu s jedním chirálním centrem je šest (C_6H_{12}). Nejpravděpodobnější struktura je 1,1-dimethyl-2-methylcyklopropan.

Kdybychom v zadání povolili, aby cyklus obsahoval násobnou vazbu, šlo by chirální cyklickou sloučeninu s právě jedním centrem chiralitity vytvořit už s pěti atomy uhlíku, stačilo by nám tedy o jednu methylovou skupinu méně.



Úloha G.1 (Jakub Sochor)

Ucháč obecný (*Gyromitra esculenta*) je jedovatá houba s několika zaznamenanými případy smrtelné otravy. Tato houba obsahuje 0,14 % (hmotnostních) jedu zvaného gyromitrin, jehož struktura je znázorněna níže. Mechanismus otravy gyromitriem spočívá v jeho hydrolýze na vysoce toxický methylhydrazin. Samotný methylhydrazin i přes svou toxicitu nachází velmi zajímavé uplatnění, a to v raketových pohonech jako samozápalná směs s N_2O_4 . Vypočítejte, kolik kilogramů ucháče obecného musíme nasbírat, abychom hydrolýzou gyromitrinu získali 1 litr methylhydrazinu do nádrže rakety. Hustota methylhydrazinu je $0,88 \text{ g cm}^{-3}$.



Řešení:

Chceme získat jeden litr methylhydrazinu. Tento objem přepočteme na látkové množství:

$$n_{\text{methylhydrazin}} = \frac{m}{M} = \frac{V \cdot \rho}{M_{\text{methylhydrazin}}}$$

$$V = 1 \text{ l} = 1000 \text{ cm}^3$$

$$\rho = 0,88 \text{ g cm}^{-3}$$

Molární hmotnost methylhydrazinu ani gyromitrinu není zadána číselně, určíme ji proto ze sumárních vzorců CN_2H_6 a $C_4N_2OH_8$:

$$M_{\text{methylhydrazin}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{gyromitrin}} = 100 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n_{\text{methylhydrazin}} = \frac{1000 \times 0,880}{46} = 19,13 \text{ mol}$$

Stechiometrie hydrolýzy je 1:1, tj. z každé molekuly gyromitrinu vznikne jedna molekula methylhydrazinu.

$$n_{\text{gyromitrin}} = n_{\text{methylhydrazin}}$$

Potřebnou hmotnost gyromitrinu zjistíme vynásobením jeho látkového množství molární hmotností:

$$m_{\text{gyromitrin}} = n_{\text{gyromitrin}} \cdot M_{\text{gyromitrin}} = 1913 \text{ g}$$

Nakonec na základě hmotnostního zlomku vypočteme hmotnost ucháče obecného, kterou je třeba nasbírat:

$$m_{\text{ucháč}} = \frac{m_{\text{gyromitrin}}}{w_{\text{gyromitrin}}} = \frac{1913 \text{ g}}{0,14\%} = 1366 \text{ kg}$$

Úloha G.2 (Martin Balouch)

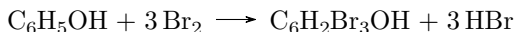
Titrace je metoda, pro jejíž správné použití je potřeba znát přesnou koncentraci roztoku, kterým titrujeme. To v praxi znamená, že buď musíme použít přesnou hmotnost primárního standardu (látky, která není hygroskopická a tudíž se její hmotnost dá přímo přepočítat na koncentraci) nebo musíme vzniklý tirační roztok standardizovat.

Pokud bychom chtěli stanovit množství fenolu v reaktoru, nabízí se nám elegantní bromátometrická titrace, kdy KBrO_3 je primární standard, takže stačí pouze navážit a rozpustit. Bohužel Vy řešíte Chemiklání, kde elegantní řešení občas nahrazujeme za hloupé a divné. Množství fenolu ve vzorku se dá stanovit i titrací čistým bromem, což je odporně páchnoucí toxická kapalina o hustotě $3,1 \text{ g cm}^{-3}$. Při takové titraci je fenol bromován do 3. stupně a konec titrace je indikován tím, že další brom již nezreaguje, ale zůstane v titrované směsi.

Vypočtete hmotnost fenolu, který byl v titrovaném vzorku, pokud jsme při titraci spotřebovali $3,4 \text{ ml}$ čistého bromu.

Řešení:

Rovnice reakce:



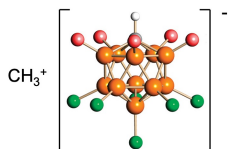
Látkové množství bromu:

$$n = \frac{V \cdot \rho}{M} = \frac{3,4 \times 3,1}{159,8} = 0,066 \text{ mol}$$

Látkové množství fenolu je $\frac{1}{3}$ látkového množství bromu, tj. $0,022 \text{ mol}$. Molární hmotnost fenolu je $94,11 \text{ g mol}^{-1}$, takže výsledná hmotnost fenolu bude $2,1 \text{ g}$.

Úloha G.3 (Sam Holmes)

Karboranové kyseliny patří do skupiny nejsilnějších známých kyselin: mohou snadno protonovat uhlovodíky. Je to proto, že karboranový protiiont je mimořádně stabilní. Zatímco karboranové kyseliny jsou vynikajícím donorem H^+ , molekula $Me(CHB_{11}Me_5Br_6)$, známá jako „mocný methyl“, je pohotovým zdrojem kationtu CH_3^+ . Snadno reaguje s n-butanem za vzniku dvou produktů, z nichž jeden je kationtový a může krystalizovat jako karboranová sůl.



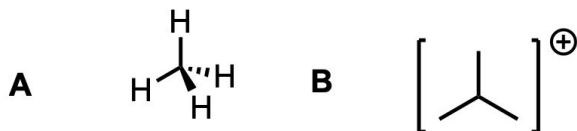
Produkt **A** vykazuje tetraedrickou symetrii, má teplotu varu $-161^\circ C$ a molární hmotnost $16,04 \text{ g mol}^{-1}$.

Produkt **B** je trigonálně planární a má molární hmotnost $57,12 \text{ g mol}^{-1}$.

Nakreslete strukturu produktů **A** a **B**, včetně všech nábojů. Strukturu karboranového protiiontu kreslit nemusíte.

Řešení:

U produktu **A** lze snadno zjistit, že se jedná o methan, a to na základě jeho M_r a tvaru a skutečnosti, že lze určit jeho bod varu. Produkt **B** musí být zbytek - je to butan ochuzený o jeden hydrid. Víme, že molekula musí být trojnásobně symetrická, takže odpovědí není žádný karbokation odvozený od n-butanu, nýbrž tercbutylový kation který z n-butylových kationtů může vzniknout přesmykem methylové skupiny. Pak už jen musíme lokalizovat náboj u centrálního atomu, protože víme, že je trigonálně rovinný (tj. tři vazebné páry, jeden osamělý pár). To je nejrozumnější místo pro lokalizaci kladného náboje: studenti by měli vědět, že substituovanější karbokationty jsou stabilnější (díky hyperkonjugaci ze sousedních vazeb C–H sigma).



Úloha G.4 (Filip Hůlek)

Pepíka v posledním roce trápily ceny pohonných hmot. Snažil se tedy vymyslet, jak by na benzínu mohl ušetřit, až došel k řešení. Rozhodl se tankovat na pumpách zásadně v ranních hodinách, kdy je nižší teplota, benzin má vyšší hustotu, a tak za jeden litr koupeného paliva dostane větší hmotnost. Spočítejte, kolik Pepík ušetří při koupi 20 kg benzínu v ranních hodinách, kdy jsou venku $2\text{ }^{\circ}\text{C}$, oproti tomu, kdyby stejnou hmotnost kupoval odpoledne, kdy má být podle předpovědi $14\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Pepíkově oblíbené benzinové stanici stojí 1 litr benzínu 39,89 Kč. Hustota benzínu při $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ je 755 kg m^{-3} . Předpokládejte, že benzin je v tepelné rovnováze s okolním vzduchem. Tepelná roztažnost benzínu je $1,20 \times 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Tepelná roztažnost udává, o kolik procent látka zvětší svůj objem na stupeň teploty.

Řešení:

Nejdříve se musí hustota při $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ přepočítat na $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí zadané tepelné roztažnosti (objem je úměrný převrácené hodnotě hustoty):

$$\frac{1}{\rho(14\text{ }^{\circ}\text{C})} = \frac{1}{\rho(2\text{ }^{\circ}\text{C})} \cdot (1 + \beta\Delta t),$$

tedy $\rho(14\text{ }^{\circ}\text{C}) = 744,3\text{ kg m}^{-3}$. Ze zadané hmotnosti, hustot a ceny za litr spočítáme cenu při obou teplotách podle vzorce:

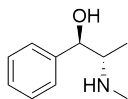
$$\text{cena} = \frac{m}{\rho} \cdot 39,89\text{ Kč}/\ell$$

Při $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyjde 20 kg benzínu na 1057 Kč, při $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 1072 Kč. Ušetřil by tedy přibližně 15 korun.

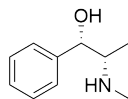
Pozn.: Ve skutečnosti by rozdíl byl mnohem menší, jelikož benzin je skladován v podzemí, kde jsou výkyvy teplot v průběhu dne mnohem menší.

Úloha G.5 (Tatiana Nemirovich)

Každé chirální centrum které molekula obsahuje, může mít dvě možné absolutní konfigurace, a mohou tedy existovat dvě epimerní formy dané molekuly. (Epimery jsou diastereomery lišící se konfigurací na právě jednom centru chiralilty.) Níže jsou ukázány dva stereoisomery efedrinu, které se liší na jednom ze dvou stereogenních center.

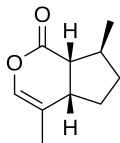


Efedrin



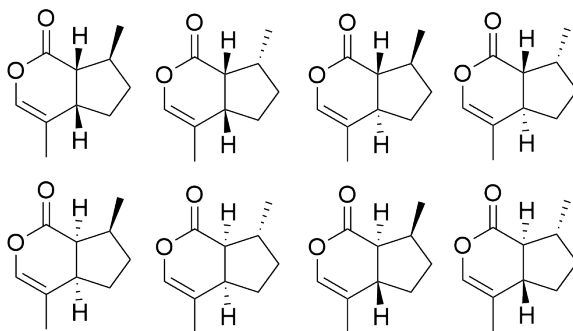
Pseudoefedrin

Nepetalakton je organická látka patřící do skupiny laktonů, která se vyskytuje v rostlinách rodu *Nepeta*, známých jako šanta kočičí. Tato látka působí na kočky jako sexuální feromon, což je důvodem, proč mnoho koček reaguje na šantu kočičí tak intenzivně. Kromě koček domácích má nepetalakton podobný efekt i na mnoho dalších druhů šelem, zejména na lvy a jaguáry. Napište, kolik stereoizomerů má molekula nepetalaktonu.



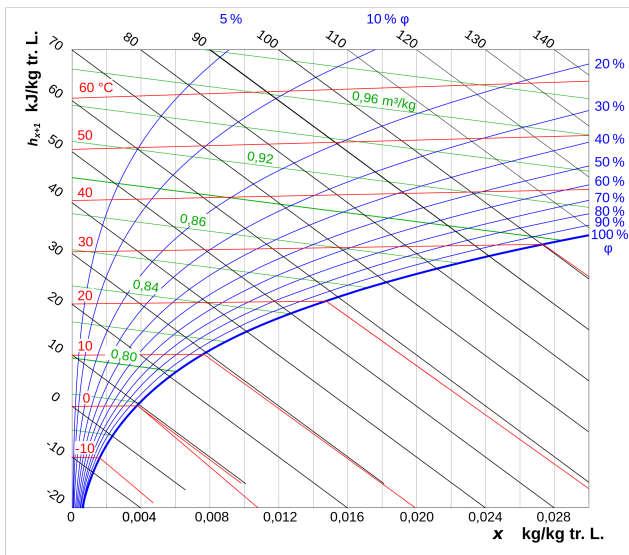
Řešení:

Nepetalakton má 3 stereogenní centra, tudíž molekula má $2^3 = 8$ stereoizomerů, které jsou ukázány níže:



Úloha G.6 (Jiří Ledvinka)

Chemik Jiří se za studeného zimního dne vrátil z práce domů a všiml si dusného vzduchu v pokoji, a proto se jal větrat. Teplota vzduchu uvnitř byla $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a jeho relativní vlhkost byla 79% , venku bylo $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a relativní vlhkost vzduchu byla 80% . Vytvráním se všechn vzduch v pokoji vyměnil za venkovní a po vytvrání se v místnosti opět teplota ustálila na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jaká byla relativní vlhkost vzduchu v pokoji při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ po vytvrání? Pro řešení využijte přiložený Mollierův h,x -diagram pro vlhký vzduch o tlaku 1 bar. Černé křivky znázorňují molární zlomek vody ve vzduchu, modré křivky relativní vlhkost vzduchu, červené čáry teplotu.

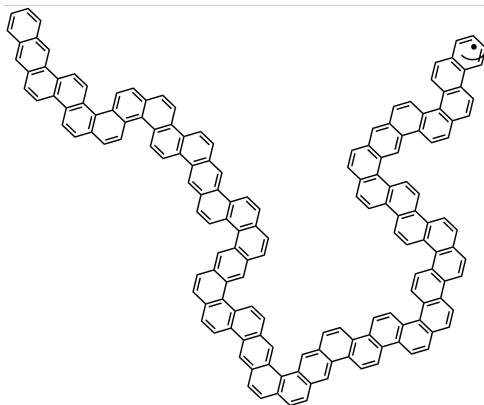


Řešení:

Nejprve si v grafu najdeme bod, který odpovídá venkovnímu vzduchu. To jest, kde se protíná křivka 80% relativní vlhkosti a teploty $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na ose x můžeme odečíst, že tento bod odpovídá přibližně $3,1\text{ g}$ vody na kg vzduchu. Nám se ale stačí posunout svisle (zachovávající stejné x), dokud nedojdeme na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tj. venkovní vzduch ohřejeme na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tímto bodem neprochází žádná křivka relativní vlhkosti, ale dovedeme si představit, že by byla mnohem blíže křivce 20% než té 30% . Případně můžeme grafickou lineární interpolací dojít k hodnotě 22% .

Úloha H.1 (Sam Holmes)

Chemička Irma se zajímá o výrobu molekul, kterým říká „benzenový hadi“. Domnívá se, že náhodným spojováním benzenových kruhů tak, aby každý kruh sdílel přesně dva atomy uhlíku se svým sousedem (sousedy), by mohla vytvořit dlouhé řetězce o vysoké molekulové hmotnosti. Na obrázku je příklad jednoho z Irminých „benzenových hadů“.



Hmotnostní spektrum benzenového hada ukazuje pík při $m/z = 2028$, o kterém je známo, že se jedná o jednonásobně nabitý ion tvořený pouze ^{12}C a ^1H . Určete sumární vzorec benzenového hada odpovídajícího za tento pík a uveďte počet kondenzovaných benzenových kruhů, které obsahuje.

Řešení:

Jediný správný přístup k této otázce je systematický: je třeba vytvořit výraz pro obecný vzorec polykondenzovaného aromátu ze sumárního vzorce. Počet atomů uhlíku je $2 + 4n$ a vodíku je $4 + 2n$ (kde n je počet kruhů). Takže celková hmotnost je

$$12 \cdot (2 + 4n) + 1 \cdot (4 + 2n) = 28 + 50n = 2028,$$

vyřešením této rovnice dostaneme $n = 40$. Vzorec je tedy $\text{C}_{162}\text{H}_{84}$. (Mimořádně, vyobrazený benzenový had má právě tento molekulový vzorec!).

Úloha H.2 (Anh Phung)

Kovová slitina složená z prvků **A** a **B** se používá jako chladivo v jaderných reaktorech. Vzorek této slitiny má hmotnost 20,7 g a obsahuje celkem $4,596 \cdot 10^{23}$ atomů. Atomová hmotnost prvku **A** je 1,7krát vyšší než hmotnost prvku **B**, ale v tomto vzorku se atomy prvku **B** podílejí na hmotnosti 1,7krát vyšší než atomy prvku **A**. Určete prvky **A** a **B**.

Řešení:

Tato otázka ověřuje, zda umíte převádět hmotnosti, relativní molární hmotnosti a látková množství mezi sebou. Z otázky vyplývají následující informace:

$$\frac{M_r(\text{A})}{M_r(\text{B})} = 1,7 \quad (1)$$

$$\frac{m(\text{B})}{m(\text{A})} = 1,7 \quad (2)$$

$$m(\text{B}) + m(\text{A}) = 20,7 \quad (3)$$

$$N_A \times (n(\text{A}) + n(\text{B})) = 4,596 \times 10^{23} \quad (4)$$

Ze vztahů (1) a (2) dostaneme molární poměr **B** a **A**:

$$\frac{n(\text{B})}{n(\text{A})} = \frac{M_r(\text{A})}{M_r(\text{B})} \cdot \frac{m(\text{B})}{m(\text{A})} = 1,7 \cdot 1,7 = 2,89$$

Z molárního poměru a vztahu (4) dostaneme $n(\text{A}) = 0,1961$ mol a následně i $n(\text{B}) = 0,5667$ mol. Hmotnosti vypočítáme kombinací rovnic (2) a (3), získáme tak $m(\text{A}) = 7,667$ g a $m(\text{B}) = 13,0333$ g. Pak už stačí jen vypočítat molární hmotnosti:

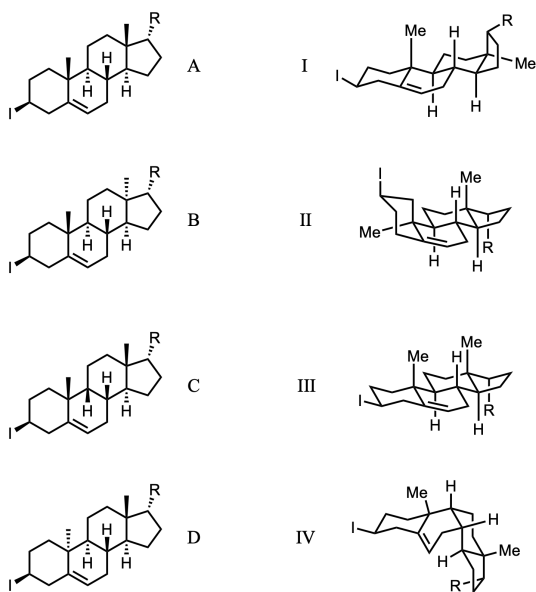
$$M_r(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{n(\text{A})} = \frac{7,6667}{0,1961} = 39,09 \text{ g mol}^{-1},$$

prvek **A** je tedy draslík. Analogicky pak: $M_r(\text{B}) = 22,99 \text{ g mol}^{-1}$, což odpovídá sodíku.

Úloha H.3 (Sam Holmes)

Dorothy Crowfoot Hodgkin byla slavnou chemičkou na Oxfordské univerzitě. Proslavila se rozvojem rentgenové krystalografie a vyřešením 3D struktur složitých molekul, jako je penicilin, vitamin B12 a steroidy, například cholesteryljodid, za což jí byla v roce 1964 udělena Nobelova cena za chemii.

Molekuly mohou být nakresleny „naplocho“, kdy je stereochemie označena klínovými vazbami, nebo ve 3D, kdy je tvar molekuly zřetelnější. Máte k dispozici „ploché“ a „3D“ zobrazení některých izomerů cholesteryljodidu: přiřadte odpovídající ploché zobrazení ke 3D zobrazení stejného izomeru.



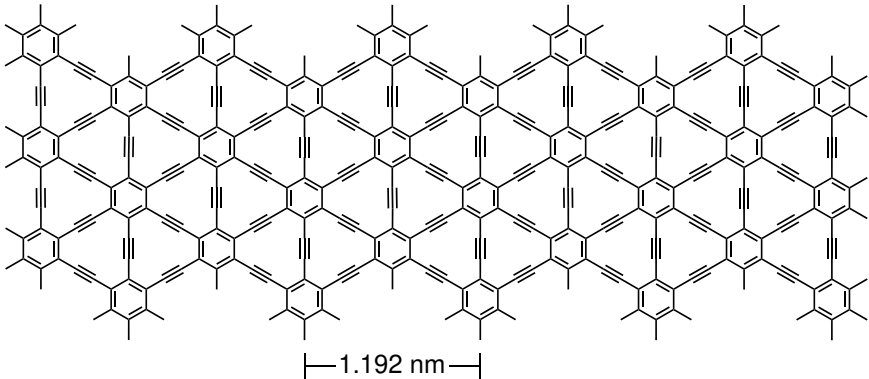
Řešení:

Jedním ze způsobů, jak rozpoznat shody, je začít u levé methylové skupiny, rozhodnout, zda směřuje „nahoru“ nebo „dolů“, a pak rozhodnout, jestli vodík navázaný na další stereogenní centrum směřuje na stejnou nebo opačnou stranu. Takže pro I je levá methylová skupina nahoře, proton vedle ní je dole, vodík vedle ní je nahoře, pak dole a methyl na pravé straně je na stejné straně jako poslední proton – takže je také dole. To znamená, že to musí být B. Analogickým porovnáním lze dojít i k ostatním párům projekcí.

Úloha H.4 (Sam Holmes)

Stejně jako grafen je i grafyn 2D alotrop uhlíku, který může na povrchu jiných látek vytvářet monovrstvy. Kolik uhlíku (v μg) by bylo potřeba k úplnému pokrytí této stránky A5

(148×210 mm) jednou vrstvou grafynu?



Řešení:

Lze zvolit mnoho různých základních buněk z opakující se struktury grafynu. Jednou z možností je hexagonální buňka s rozměrem „od strany k protější straně“ 1,192 nm, jejíž obsah odpovídá obsahu šesti rovnostranných trojúhelníků (o hraně 0,6882 nm a výšce 0,596 nm):

$$S_{\text{hex}} = 6 \times 0,5 \times 0,6882 \times 0,596 = 1,2305 \text{ nm}^2$$

Uvnitř této buňky se nachází $6 + 6 \cdot 3$ celých atomů uhlíku, a na každé straně šestiúhelníku leží 4 atomy uhlíku které do buňky zasahují jednou polovinou. Celkový počet atomů uvnitř takovéto buňky je tedy 36.

Obsah stránky A5 je

$$148 \times 210 = 3180 \text{ mm}^2 = 3,108 \times 10^{16} \text{ nm}^2$$

a počet buněk nutný k pokrytí celé stránky je tedy

$$\frac{3,108 \cdot 10^{16}}{1,2305} = 2,5258 \cdot 10^{16}$$

Celkový počet atomů uhlíku je pak

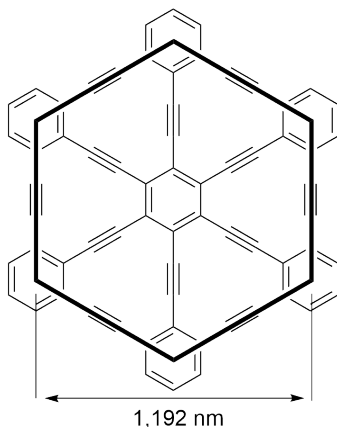
$$N_C = 2,5258 \cdot 10^{16} \cdot 36 = 9,093 \cdot 10^{17},$$

z čehož získáme látkové množství

$$n_C = \frac{N}{N_A} = 1,50991 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

a konečně hmotnost:

$$m_C = n_C \cdot M_r = 1,50991 \cdot 10^{-6} \cdot 12 = 1,812 \cdot 10^{-5} \text{ g} = 18,12 \mu\text{g}$$



Úloha H.5 (Ondra Daněk)

Rychlost odbourávání alkoholu alkoholdehydrogenázou a jinými enzymy je při nízkých koncentracích ethanolu závislá na jeho koncentraci, ale nad určitou hranici je enzym plně vysycen a rychlost odbourávání ethanolu je konstantní.

Reynoldsovo kritérium je bezrozměrné kritérium pro posouzení charakteru proudění tekutin (laminární či turbulentní), hojně využívané při různých chemicko inženýrských výpočtech. Reynoldsovo kritérium lze při znalosti rychlosti proudění, charakteristického rozměru potrubí, hustoty a viskozity dané tekutiny spočítat následovně:

$$Re = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta}$$

kde v je rychlost proudění v m s^{-1} , d je charakteristický rozměr v m (který je pro trubku kruhového průřezu rovný jejímu průměru), ρ je hustota tekutiny v kg/m^3 a η je dynamická viskozita tekutiny v $\text{Pa} \cdot \text{s}$. Rozměrovou analýzou se dá ověřit, že je Re opravdu bezrozměrné. Pepík zjistil, že si večer s přáteli nejlépe užije, pokud má konstantní hladinku 1 promile, což je koncentrace dostatečně vysoká na to, aby byly enzymy vysyceny a alkohol se odbourával kinetikou nultého řádu. Pepík si hladinku doplňuje konstantním průtokem ležáku *Vraník*, který si kvůli nepříliš lahodné chuti zavádí hadičkou o vnitřním průměru 5 mm přímo do žaludku. *Vraník* má obsah alkoholu 4 % objemu a při teplotě 8 °C, na kterou si ho Pepík vychladil, má hustotu 1,1 g/cm³ a viskozitu 3 mPa · s. Pepík je poměrně dobrý spalovač chlastu a odbourává ethanol rychlostí 0,2 promile za hodinu, a objem pepíkovy krve je 6 litrů. Do krve ale přechází průměrně jen 6 % požitého alkoholu kvůli rozředění do celého těla, ze kterého krev tvoří jen malou část. Spočítejte Reynoldsovo kritérium průtoku piva *Vraník* do Pepíkova žaludku. Hadička je zavedena jícnem o průměru 2 cm. Pepíka můžeme aproximovat ideálně promíchávaným bioreaktorem v ustáleném stavu.

Řešení:

Nejprve je nutné vypočítat, jaký musí být objemový tok pro kompenzaci odbourávání alkoholu:

$$\dot{V} = \frac{v_{\text{metabolismus}} \times V_{\text{krve}}}{f \times \phi} = \frac{0,0002 \times 6}{0,06 \times 0,04} = 0,5 \text{ l h}^{-1}$$

kde f je ředící faktor a ϕ je objemové procento alkoholu v pivu.

Tok poté můžeme přepočítat na podélnou rychlost proudění hadičkou:

$$v = \frac{\dot{V}}{\pi \cdot r^2} = \frac{500}{\pi \cdot r^2} = 2546,5 \text{ cm h}^{-1} = 0,007074 \text{ m s}^{-1}$$

Dosazením rychlosti do definice Reynoldsova kritéria vyjde:

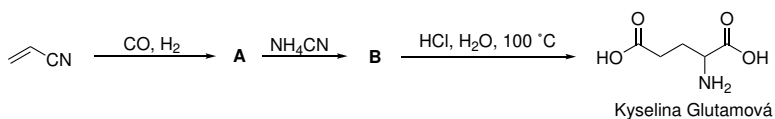
$$Re = \frac{v \times d \times \rho}{\eta} = \frac{0,007074 \times 0,005 \times 1100}{0,003} = 13$$

Úloha H.6 (Supatpong Juntarawatt)

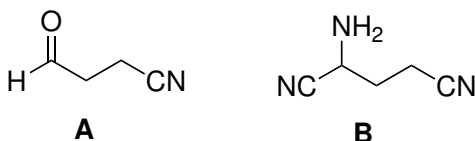
V minulosti se kyselina glutamová (aminokyselina a prekurzor pro výrobu glutamanu sodného, E621) získávala extrakcí z biologických zdrojů. S objevem hydroformylace v období po druhé světové válce se otevřela možnost chemické přípravy této aminokyseliny.

Prvním krokem syntézy je reakce akrylonitrilu s oxidem uhelnatým (CO) a vodíkem (H₂) za vzniku klíčového meziprojektu **A**. Kyselina glutamová pak může být získána hydrolyzou meziprojektu **B**, který vznikne reakcí meziprojektu **A** s kyanidem amonným.

Na základě reakčního schématu nakreslete struktury meziprojektů **A** a **B**.



Řešení:



Vznik meziprojektu **A** je hydroformylace, při které se na dvojnou vazbu připojuje jednotka CH₂O. Jsou možné dva produkty, z nichž pouze jeden má správný uhlíkatý skelet potřebný pro další reakce. Zbylé dva reakční kroky jsou charakteristické pro Streckerovu syntézu aminokyselin. Ve druhém kroku se CN⁻ chová jako nukleofil a NH₄⁺ se chová jako kyselý katalyzátor a tvoří iminový intermediát. Poslední krok hydrolyzuje nitrilové skupiny na karboxylové kyseliny. Rozpoznáním Streckerovy syntézy je možné postupovat obráceně a zjistit strukturu meziprojektu **A** bez znalosti hydroformylace.

Zdroj: <https://doi.org/10.1021/ed081p347>

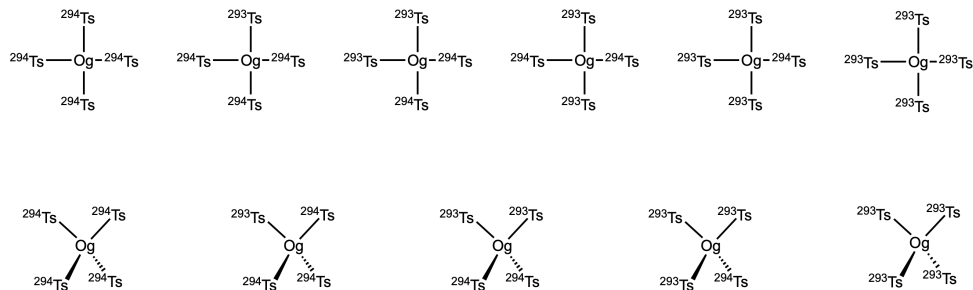
Úloha K.1 (Anh Phung)

Objev dvou supertěžkých prvků, Tenessinu ($Z = 117$) a Oganessonem ($Z = 118$), znamenal dokončení 7. periody v periodické tabulce prvků. Oba známé izotopy tenessinu, $^{293}_{117}\text{Ts}$ a $^{294}_{117}\text{Ts}$, jsou nestabilní a jediný syntetizovaný izotop oganessonem, $^{294}_{118}\text{Og}$, také. Kvůli jejich extrémně krátkým poločasům rozpadu není jejich chemie prakticky prozkoumatelná. Počítačové simulace, zohledňující relativistické korekce však naznačují, že oganesson by pravděpodobně s tenesinem reagoval za vzniku relativně stabilní (z chemického hlediska) molekuly OgTs_4 , která by mohla zaujímat tetraedrickou či čtvercově planární geometrii.

Předpokládejme, že bychom úspěšně připravili oba prvky najednou a nechali je reagovat podle simulací. Kolik rozdílných molekulárních struktur může vzniknout?

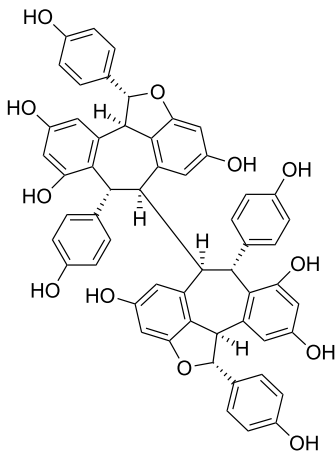
Řešení:

Celkem 11 struktur, z toho 5 tetraedrických a 6 čtvercově planárních. U čtvercově planární struktury je třeba vzít v potaz cis/trans izomerii.



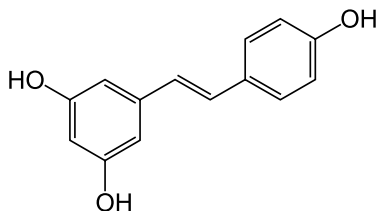
Úloha K.2 (Jiří Ledvinka)

Hopeafenol (zobrazený níže) je polyfenol nacházející se ve víně. Jeho zajímavá struktura může vzniknout ze čtyř molekul látky **A** za současné oxidace o šest elektronů. Nakreslete látku **A**.



Řešení:

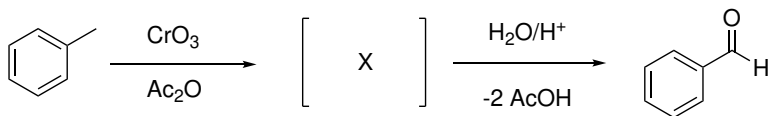
Resveratrol – viz níže. Cis a trans izomery jsou přípustné.



Na první pohled vidíme, že vazba mezi dvěma sedmičlennými cykly spojuje dvě identické části. Ty potřebujeme ale rozpúlit ještě jednou. V každé půlce vidíme dva 4-hydroxyfenylové substituenty a další dvě benzenová jádra substituovaná dvěma kyslíky. Dalším půlením tak získáme dvě benzenová jádra 4-hydroxyfenyl a 3,5-dihydroxyfenyl spojené dvěma uhlíky. Dopočtením vodíků nám vyjde, že tato dvě jádra jsou spojená dvojnou vazbou.

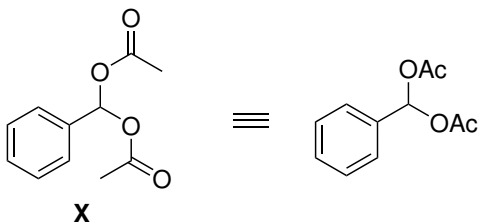
Úloha K.3 (Štěpán Novák)

Jedním ze starších způsobů přípravy benzaldehydů je oxidace příslušných methylbenzenů (toluenů) pomocí oxidu chromového v acetanhydridu. Použitím acetanhydridu totiž nedochází k přeoxydování na příslušnou karboxylovou kyselinu, nýbrž vzniká meziprodukt **X**, který po následné hydrolyze poskytuje námi chtěný benzaldehyd. Nakreslete strukturu látky **X**.

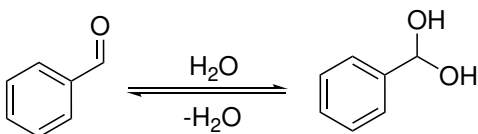


Řešení:

Vzniká fenylmethylen diacetát.

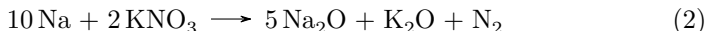
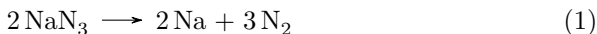


Důvodem oxidace až na kyselinu při reakci v přítomnosti vody je vznik hydrátu benzaldehydu, který se při reakci s oxidem chromovým chová stejně jako jednosytný alkohol. V přítomnosti acetanhydridu dochází k acylaci hydratovaného benzaldehydu za vzniku phenylmethylen diacetátu, který nepodstupuje další oxidaci.



Úloha K.4 (Anh Phung)

V minulosti spočívalo nafouknutí airbagů především v termickém rozkladu azidu sodného (NaN_3), čímž vznikal plynný dusík a kovový sodík (1). Vznikající sodík dále reagoval s dusičnanem draselným za vzniku dalšího plynného dusíku (2) a oxidické vedlejší produkty byly v přítomnosti SiO_2 přeměněny na inertní křemičitany (3).



Předpokládejme, že airbag chránící řidiče vozidla má v nafouknutém stavu tvar elipsoidu s poloosami: $a = b = 30,0 \text{ cm}$, $c = 17,5 \text{ cm}$. V okamžiku nafouknutí dosahuje teplota airbagu teploty $200 \text{ }^\circ\text{C}$ s počátečním tlakem $1,20 \text{ atm}$. V komoře airbagu je $58,88 \text{ g}$ dusičnanu draselného smíchaného s azidem sodným. Za předpokladu, že N_2 se chová jako ideální plyn, a že reakce (1) a (2) jsou ideálně spřažené, vypočítejte minimální množství azidu sodného (zaokrouhleného na nejbližší celé gramy) potřebného k vygenerování množství N_2 dostatečného k úplnému nafouknutí airbagu. (Objem elipsoidu je $\frac{4}{3}\pi abc$.)

Řešení:

Objem N_2 potřebný k nafouknutí airbagu:

$$V = \frac{4}{3}\pi \times 0.30 \times 0.30 \times 0.175 = 0,066 \text{ m}^3 = 66 \ell$$

Použitím stavové rovnice:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.2 \times 101325 \times 0.066}{8.3145 \times (200 + 273)} = 2,0405 \text{ mol N}_2$$

Přichází těžší část: Toto celkové množství dusíku pochází ze dvou reakcí, i když většina z reakce (1). Látkové množství N_2 pocházejícího z reakce (1) je $\frac{3}{2}x$, kde x je látkové množství NaN_3 . Látkové množství N_2 pocházejícího z reakce (2) je však závislé na tom, zda je limitujícím reaktantem sodík z reakce (1), nebo KNO_3 .

$$n_{\text{KNO}_3} = \frac{58,88}{39 + 14 + 3 \times 16} = 0,583 \text{ mol}$$

Jsou zde dva scénáře:

- $\frac{x}{5} > n_{\text{KNO}_3}$ (tedy $x > 2,915 \text{ mol}$) KNO_3 je limitujícím reaktantem a látkové množství N_2 vznikajícího reakcí (2) je vypočteno na základě n_{KNO_3} :

$n_{(\text{N}_2)}^{(2)} = \frac{1}{2}x \times 0,583 = 0,292 \text{ mol}$, takže $\frac{3}{2}x + 0,292 = 2,0405 \text{ mol}$ a $x = 1,166 \text{ mol}$. Tento výsledek ovšem nespĺňuje předpoklad $x > 2,915 \text{ mol}$

⇒ Toto není správné řešení.

- $x/5 < n_{\text{KNO}_3}$ (tedy $x < 2,915 \text{ mol}$) Limitujícím reaktantem je Na a látkové množství N_2 vzniklého při reakci (2) je vypočítáno v závislosti na n_{Na} , které je rovno x). Takže: $n_{(\text{N}_2)}^{(2)} = \frac{1}{10}x$, takže $\frac{3}{2}x + \frac{1}{10}x = \frac{8}{5}x = 2,0405 \text{ mol}$ a $x = 1,275 \text{ mol} < 2,915 \text{ mol}$ Hledané řešení je tedy toto.

Závěrečný výpočet: $m_{\text{NaN}_3} = 1,275 \times (22,99 + 3 \times 14,01) = 82,90 \text{ g} \approx 83 \text{ g}$.

(Při použití $x = 0,166$ vyjde $m_{\text{NaN}_3} = 75,80 \text{ g}$, což není hledané řešení.)

Úloha K.5 (Rostislav Huňa)

Při destilaci domácích pálenek je potřeba si dávat pozor na methanol, který se může v destilátu vyskytovat v nezanedbatelném množství. Jako správní chemici byste si měli umět očekávaný obsah této nebezpečné látky vypočítat, abyste předešli různým nepříjemnostem. Kvašením ovoce vzniká výrazně více methanolu, než například kvašením ječného sladu či jiných obilovin, a to kvůli vysokému obsahu amylopektinu v ovoci. Představte si nyní, že vaše švestky či jablka letos pektinu produkovaly opravdu hodně, a po prvních několika destilacích jste tak získali surovou *mačkadlici*¹ se stejným hmotnostním zastoupením ethanolu a methanolu (obsah vody ignorujte, jste na Zeměploše). Určete, jaké bude rovnovážné molární složení destilátu vzniklého destilací této směsi (teplota varu 69,1 °C při tlaku 100 000 Pa). Pomoci by vám mohly následující vztahy:

Antoineova rovnice je jednou z rovnic vyjadřujících závislost parciálního tlaku látky na teplotě. Pro i -tou složku má obecně tvar:

$$\ln(p_i^s) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T}$$

kam se dosadí teplota v K a vyjde tlak v Pa.

Daltonův zákon $p_{\text{celk}} = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_n$ (kde p_1, p_2 jsou parciální tlaky jednotlivých složek a Raoultův zákon $p_i = x_i \cdot p_i^s$).

Hodnoty pro

methanol: $A = 23,4803$; $B = 3626,55$; $C = -34,29$

ethanol: $A = 23,8047$; $B = 3803,98$; $C = -41,68$

¹PRATCHETT, Terry. Sekáč. Praha: Talpress, 1996. 364 s. ISBN 80-7197-005-0.

Řešení:

Parciální tlaky lze vypočíst dosazením do rovnice

$$p_i^s = e^{A - \frac{B}{C+T}}$$

pro zadanou teplotu, vyjde $p_m^s = 121\,086$ Pa a $p_e^s = 69\,481$ Pa.

Parciální tlak methanolu je

$$p_m = y_m \cdot p$$

kde y_m je molární zlomek methanolu v plynné směsi.

Zároveň pro směs v plynné fázi platí

$$p_m = x_m \cdot p_m^s$$

Před dosazením do konečné rovnice

$$x_m \cdot p_m^s = y_m \cdot p$$

je třeba přepočítat hmotnostní zlomek methanolu ve směsi na molární zlomek:

$$x_m = \frac{w_m/M_m}{w_m/M_m + w_e/M_e} = \frac{0,5/32,04}{0,5/32,04 + 0,5/46,068} = 0,59,$$

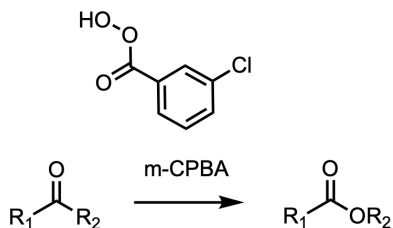
Pak můžeme dosadit:

$$y_m = \frac{0,59 \times 121\,086}{100\,000} = 0,715$$

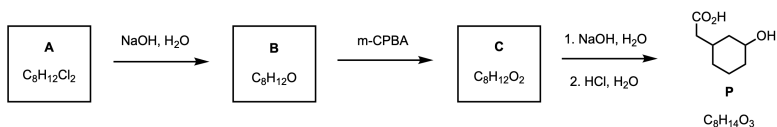
Pro ethanol můžeme postupovat obdobně, ale nemusíme. (Pro kontrolu: vyjde $y_e = 1 - y_m$. Ve skutečnosti by první destilací nebylo možné vodu ze směsi úplně oddělit, úloha by následně vedla na řešení azeotropu.)

Úloha K.6 (Richard Veselý)

Baeyerova-Villigerova oxidace je velmi užitečná syntetická transformace převádějící ketony na estery, a to navázáním atomu kyslíku vedle karbonylové skupiny. Provádí se reakcí ketonu s *meta*-chlorperoxybenzoovou kyselinou (mCPBA), produkty jsou příslušný ester a *meta*-chlorbenzoová kyselina. Obecné schéma reakce je níže.

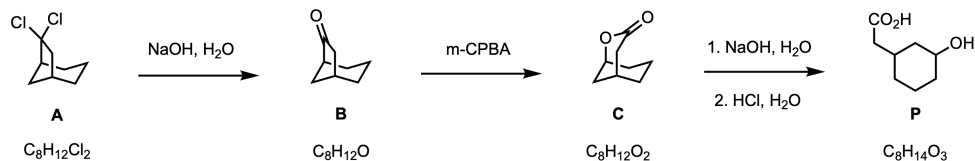


Látka **A** o sumárním vzorci $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ byla hydrolyzovaná v bazickém prostředí za vzniku látky **B** o sumárním vzorci $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$, která byla oxidována *m*-chlorperoxobenzoovou kyselinou na látku **C** o sumárním vzorci $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Hydrolyza látky **C** a následné zpracování v kyselém prostředí poskytlo produkt **P** na obrázku níže. Nakreslete strukturální vzorce látek **A**, **B**, **C**.



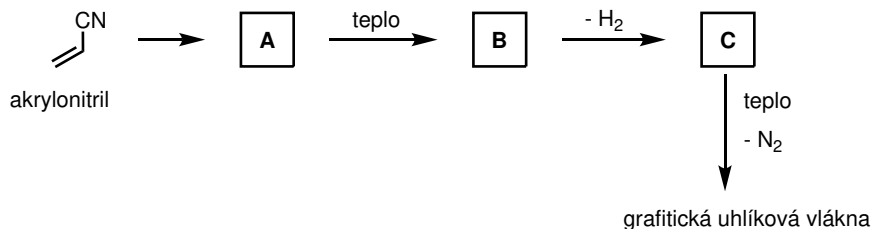
Řešení:

Struktury jsou na obrázku. Při kroku $\text{C} \rightarrow \text{P}$ se přidá molekula vody, to implikuje, že posledním krokem je hydrolyza esteru. Krok $\text{B} \rightarrow \text{C}$: Chemie znalejší ví, že *m*CPBA může dělat buď Bayer Villigerovu oxidaci, nebo epoxidaci dvojně vazby. V tomto případě hydrolyzujeme ester a tedy se zde jedná o Bayer Villigerovu oxidaci a molekula **B** musí být odpovídající keton. I bez znalosti BV oxidace lze přijít na to, že v kroku $\text{A} \rightarrow \text{B}$ vzniká keton místo dvou chloridů, protože v kroku $\text{B} \rightarrow \text{C}$ se nemění DBE, a tedy dvojná vazba $\text{C}=\text{O}$ musí být přítomna už v **B**. Vzhledem k tomu, že **C** je ester, tak si lze domyslet, co se stane v kroku $\text{B} \rightarrow \text{C}$. Víme, že **B** musí být keton a **C** je ten stejný keton, jenom s kyslíkem vmezeřeným mezi sousední uhlík a uhlík karbonylu.

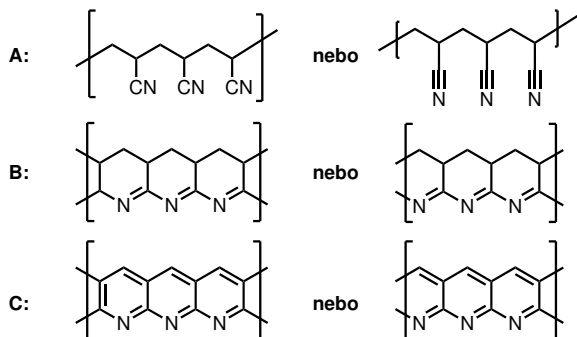


Úloha L.1 (Sam Holmes)

Uhlíková vlákna jsou nesmírně užitečná a kvůli své extrémní pevnosti v tahu se přidávají do mnoha jiných materiálů, aby zlepšila jejich vlastnosti. Obvykle se vyrábějí z akrylonitrilu. Obecné schéma této přípravy je znázorněno níže. Nakreslete struktury A, B a C, přičemž v každém případě znázorníte tři opakující se jednotky.



Řešení:

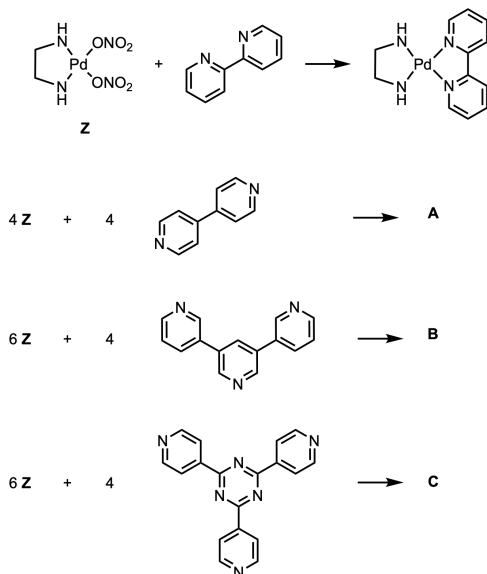


První probíhá radikálová polymerace akrylonitrilu přes dvojnou vazbu C-C (to je jednoduché). Poté cyklizační reakce, při níž vzniká nenasycený řetězec B, který může být oxidován ztrátou vodíku za vzniku polyaromatického řetězce C. Pyrolýza C za vzniku uhlíkových vláken se ztrátou dusíku není pro otázku důležitá.

Zanedbali jsme v této úloze možnost křížového propojení jednotlivých lineárních řetězců. Cyklizační krok A → B může probíhat mezi nesousedícími skupinami CN a vytvářet smyčky a vazby mezi různými řetězci polymeru, které materiál zpevňují.

Úloha L.2 (Sam Holmes)

Komplex kovu Z může reagovat s ligandy na bázi pyridinu a vytvářet zajímavé struktury. Jednoduchý „chelatační“ ligand (název je odvozen z řeckého výrazu pro dráp) reaguje se Z v poměru 1:1, jak je znázorněno na obrázku, a vytváří nový komplex kovu. Pokud atomy dusíku v (poly)pyridinovém ligandu nechelatují, mohou vznikat velmi zajímavé struktury. Zapište/nakreslete tvar molekuly, která vznikne při reakci těchto ligandů s látkou Z v uvedených stechiometriích. Organické ligandy nemusíte kreslit celé. Náповěda: ve všech případech si palladium zachovává čtvercovou rovinnou geometrii s úhly (blízkými) 90 stupňů mezi koordinačními místy.



Řešení:

Jedním ze způsobů, jak se k této otázce postavit, je nakreslit si zjednodušené diagramy ligandů s vyznačením polohy atomů dusíku, vystříhnout je a pokusit se je uspořádat tak, aby se dva atomy dusíku vždy sbíhaly pod úhlem 90 stupňů (nebo aspoň podobnou operaci udělat v hlavě). To může být pro mnohé velmi náročný problém na prostorovou představivost. Více se o něm můžete dočíst v tomto článku: doi.org/10.1039/B008684N.

A je čtverec: bipyridinové ligandy tvoří rovné hrany a atomy palladia sedí v rozích. B je pravoúhlý hranol (přijměte i trubku, protože to je název, který uvedli autoři) – každý ligand „vyplňuje“ jednu ze stěn a atomy palladia sedí na hranách (příčemž protilehlé dvojice hran mají jeden, resp. dva atomy palladia). C je osmistěn. Tento trojúhelníkový ligand tvoří čtyři stěny osmistěny, přičemž šest atomů palladia se nachází v rozích.

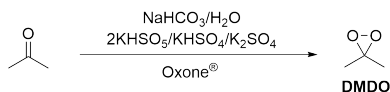
Úloha L.3 (Ladislav Prener)

Murrayův reagent (dimethyldioxiran, DMDO), což je silný, ale stále selektivní oxidant, může být připraven oxidací acetonu oxonem. Sára chtěla v průběhu syntézy hexacyklických pyrazinochinazolinových alkaloidů epoxidovat substituovaný indol, a proto připravila DMDO zmíněnou metodou.

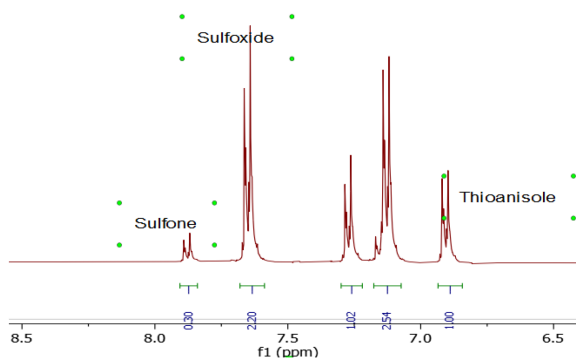
Aby stanovila jeho koncentraci, provedla následující NMR titraci: V 1 ml volumetrické zkumavce připravila 0,7 M roztok *p*-methoxythioanisolu (97 μl) v acetonu- d_6 (903 μl) o celkovém objemu 1 ml. 0,6 ml připraveného roztoku *p*-methoxythioanisolu přenesla do 18 ml zkumavky a zchladila jej na 0 °C. Následně do zkumavky k odebranému roztoku přidala 3,3 ml roztoku DMDO a míchala vzniklý roztok po dobu 10 min. Poté přenesla část roztoku do NMR kyvety. Integrace fenylových signálů vzniklého sulfoxidu a sulfonu (viz přiložené NMR spektrum) umožnila určení poměru oxidovaných produktů k přebytku *p*-methoxythioanisolu.

Za měsíc (30 dní) chtěla znovu použít roztok DMDO, který skladovala při -20 °C. Jakožto pečlivá vědkyně znovu provedla titraci (viz druhé NMR spektrum).

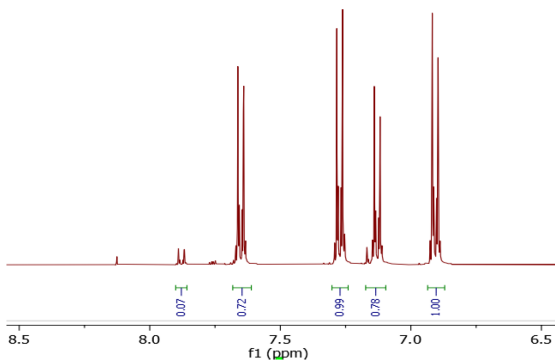
Spočtete jak původní tak finální koncentraci DMDO. S použitím Arrheniovy rovnice a aktivační energie 39,3 kJ mol⁻¹ určete finální koncentraci, pokud by Sára byla líná a skladovala DMDO při 20 °C. Rozklad DMDO probíhá kinetikou prvního řádu. Ná-pověď: IUPAC jméno *p*-methoxythioanisolu je 1-methoxy-4-methylsulfanyl-benzen.



První spektrum:



Druhé spektrum:



Řešení:

Nejprve si spočítáme látkové množství p-methoxysthioanisolu v titrovaném objemu:

$$n = c \times V = 0,7 \times 0,0006 = 0,00042 \text{ mol} = 0,42 \text{ mmol}$$

Tohle látkové množství musí být stejné jako součet látkových množství zbylého p-methoxythioanisolu, a příslušného sulfoxidu a sulfonu vzniklých po přidání DMDO dohromady:

$$n_{\text{p-methoxythioanisol}} + n_{\text{sulfoxid}} + n_{\text{sulfon}} = 0,42 \text{ mmol}$$

Po první titraci je poměr látkových množství těchto látek 1 : 2,2 : 0,3 jak lze odečíst z relativních integrálních intenzit v NMR spektru. Molární zlomky jednotlivých látek jsou tedy:

$$x_{\text{p-methoxythioanisol}} = 0,2857 \quad (1)$$

$$x_{\text{sulfoxid}} = 0,6286 \quad (2)$$

$$x_{\text{sulfon}} = 0,0857 \quad (3)$$

A jejich látková množství jsou pak:

$$n_{\text{sulfoxid}} = 0,42 \times x_{\text{sulfoxid}} = 0,42 \times 0,6286 = 0,264012 \text{ mmol} \quad (4)$$

$$n_{\text{sulfon}} = 0,42 \times x_{\text{sulfon}} = 0,42 \times 0,0857 = 0,035994 \text{ mmol} \quad (5)$$

Na oxidaci p-methoxythioanisolu na sulfoxid je potřeba 1 ekvivalent DMDO a dva ekvivalenty jsou potřeba pro oxidaci na sulfon. Celkové látkové množství DMDO

v odměřených 3,3 ml roztoku je tedy:

$$n_{DMDO_0} = n_{\text{sulfoxid}} + 2 \times n_{\text{sulfon}} = 0,264012 + 2 \times 0,035994 = 0,336 \text{ mmol}$$

Koncentrace čerstvě připraveného roztoku DMDO je pak:

$$c_0 = \frac{n_{DMDO_0}}{V} = \frac{0,336}{3,3} = 0,1018 \text{ mol } \ell^{-1}$$

Analogickým výpočtem s použitím relativních integrálních intenzit z druhého NMR spektra měřeného po 30 dnech v mrazáku získáme:

$$c_{30}(-20 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,06115 \text{ mol } \ell^{-1}$$

Z těchto dvou koncentrací a informace, že se DMDO rozkládá kinetikou prvního řádu můžeme spočítat rychlostní konstantu rozkladu DMDO při $-20 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$c_{30}(-20 \text{ }^\circ\text{C}) = c_0 \times \exp -k(-20 \text{ }^\circ\text{C}) \times t$$

Což lze upravit na:

$$k(-20 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{-\ln\left(\frac{c_{30}(-20 \text{ }^\circ\text{C})}{c_0}\right)}{t} = \frac{-\ln\left(\frac{0,06115}{0,1018}\right)}{30} = 0,017056 \text{ den}^{-1}$$

Tuto rychlostní konstantu spolu se zadanou aktivační energií můžeme poté použít pro výpočet předexponenciálního faktoru v Arrheniově rovnici:

$$k(-20 \text{ }^\circ\text{C}) = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{R \times 253,15}\right)$$

$$A = \frac{k(-20 \text{ }^\circ\text{C})}{\exp\left(\frac{-E_A}{R \times 253,15}\right)} = \frac{0,017056}{\exp\left(\frac{-39300}{R \times 253,15}\right)} = 2\,191\,941,889 \text{ den}^{-1}$$

Teď můžeme A vložit zpět do Arrheniovy rovnice a použít vyšší teplotu kterou by mohla líná verze Sáry chtít použít pro skladování roztoku DMDO, a spočítat tak rychlostní konstantu rozkladu DMDO při $+20 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$k(+20 \text{ }^\circ\text{C}) = A \times \exp\left(\frac{-E_A}{R \times 293,15}\right) = 2\,191\,941,889 \times \exp\left(\frac{-39300}{R \times 293,15}\right) = 0,21794 \text{ den}^{-1}$$

A nakonec můžeme tuto rychlostní konstantu použít pro výpočet koncentrace nerozloženého DMDO které by v roztoku po 30 dnech při $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ vydrželo:

$$c_{30}(+20 \text{ }^\circ\text{C}) = c_0 \times \exp(-k(+20 \text{ }^\circ\text{C}) \times t) = 0,1018 \times \exp(-0,21794 \times 30)$$

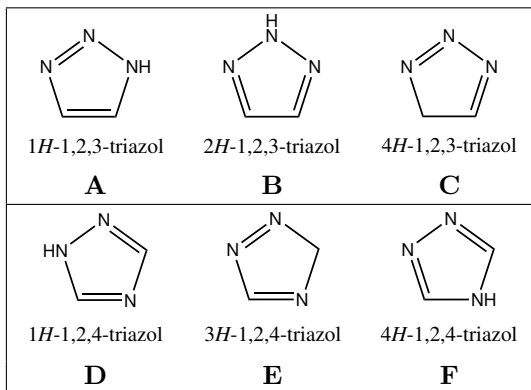
$$= 1,476 \times 10^{-4} \text{ mol } \ell^{-1} = 0,1476 \text{ mM}$$

Což nám ukazuje, že skladovat tento oxidant v mrazáku je opravdu potřeba.

Úloha L.4 (Adam Tywoniak)

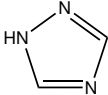

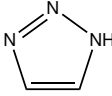
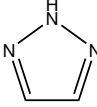


Triazol je název heterocyklické sloučeniny se dvěma konstitučními izomery, z nichž každý má tři tautomerní formy. Seřadte uvedené molekuly podle jejich relativní stability (měřené Gibbsovou energií) vyplněním symbolů **A** – **F** do tabulky níže. Molekuly uvažujte izolované či v plynné fázi.

Dvě nejstabilnější		≈	
Další dvě stabilní		≈	
Druhá nejméně stabilní			
Nejméně stabilní			



Řešení:

Pro celkovou energii takovýchto sloučenin je nejvíce určující aromaticita. U obou forem obsahujících sp^3 atom uhlíku nenajdeme rezonanční strukturu splňující Hückelovo pravidlo. Z těchto dvou je energeticky méně výhodné, a tedy termodynamicky méně stabilní, molekula **C**, obsahující navíc dvojnou vazbu mezi dvěma atomy dusíku, a více volných elektronových párů na atomech dusíku, jejichž vzájemné odpuzování přispívá k vyšší energii. Vyplněná tabulka následuje níže.

Dvě nejstabilnější	 1H-1,2,4-triazol	≈	 4H-1,2,4-triazol
Další dvě stabilní	 1H-1,2,3-triazol	≈	 2H-1,2,3-triazol
Druhá nejméně stabilní	 3H-1,2,4-triazol		
Nejméně stabilní	 4H-1,2,3-triazol		

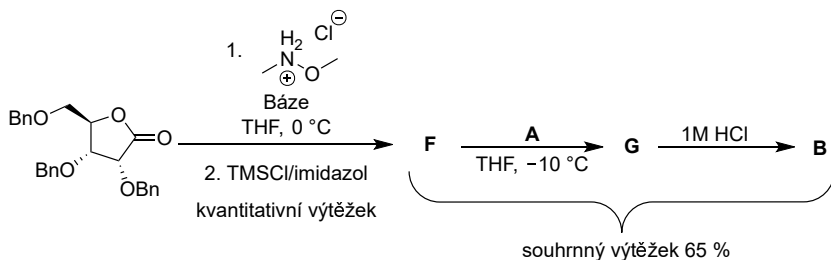
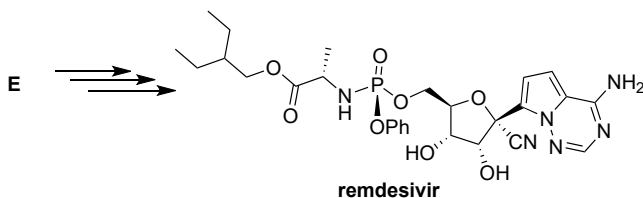
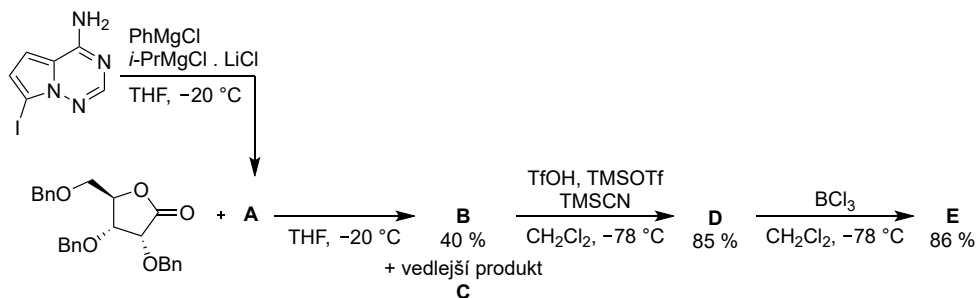
Úloha L.5 (Ondřej Daněk)

Remdesivir je antivirotikum původně vyvinuté společností Gilead Sciences pro léčbu infekcí virem Ebola a Marburg. Později se ukázalo, že je účinný i proti jiným RNA virům, včetně jeho širokého použití během pandemie SARS-CoV-2 v posledních letech. V této otázce se podíváme na syntézu remdesivir, některé její nevýhody a možná zlepšení.

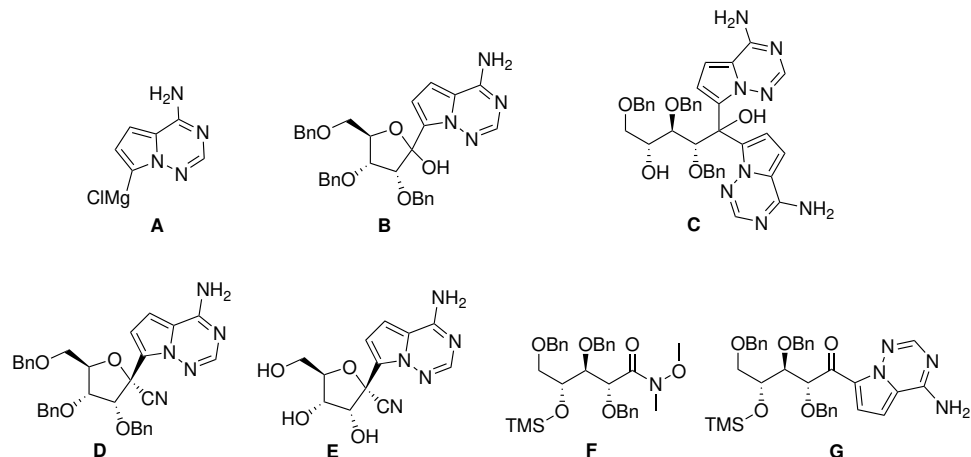
Metoda vyráběná společností Gilead je znázorněna ve schématu níže. Nejprve je provedena reakce benzylovaného gama-laktonu odvozeného od D-ribosy s činidlem **A**, které vzniká in situ. Tento krok syntézy je poměrně neefektivní a požadovaný produkt **B** je získán pouze ve 40% výtěžku. Hlavní vedlejší produkt **C** vzniklý při této reakci se při LCMS ESI+ analýze projeví jako jedenkrát nabitý ion s $m/z = 687,30$. Produkt **B** se pak reakcí s trimethylsilylkyanidem v přítomnosti kyseliny trifluormethansulfonové a trimethylsilyltriflátu přemění na látku **D**, která se následně podrobí působení chloridu boritého a po následné hydrolyze je získána sloučenina **E**. Sérií reakcí se pak **E** převede na konečný remdesivir.

Vylepšená syntéza látky **B** byla zveřejněna v roce 2021. Stejný výchozí benzylovaný D-(+)-ribonový gama-lakton nejprve reaguje s *N*-methoxymethylaminohydrochloridem v přítomnosti silné báze za vzniku látky **F** v kvantitativním výtěžku. **F** poté reaguje s in situ generovaným činidlem **A** v přítomnosti trimethylsilylchloridu za vzniku produktu **G**, který je následně podroben působení 1M kyseliny chlorovodíkové bez předchozího čištění. Použitím této „one-pot“ syntézy se autorům článku podařilo zvýšit výtěžek **B** o 25 %.

Nakreslete strukturální vzorce látek **A-G** se správnou stereochemií všude, kde je jasně určena.



Řešení:

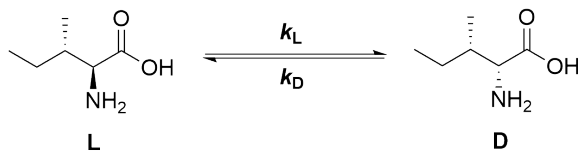


A vzniká výměnou halogenu za kov mezi tzv. *turbo*-Grignardovým činidlem (komplex $i\text{-PrMgCl}$ s LiCl), následuje normální Grignardova adice na lakton. Požadovaný laktol **B** může decyklizací přecházet na keton podobný **G**, který je pak atakován druhou molekulou grignardova činidla **A**. Z tohoto důvodu je hlavní vedlejší produkt **C** produktem dvojnásobné Grignardovy adice. Stereochemie **B** není jednoznačně určena, protože grignardovo činidlo může přistupovat k planárnímu karbonylu z obou stran, i když atak z jedné strany může být pravděpodobnější, vznikne směs diastereomerů. V dalším kroku reakce probíhá přes planární oxokarbeniový intermediát, který vzniká po přidání Lewisovy kyseliny (TMSOTf), a kyanidový ion z TMSCN pak může útočit ze stericky méně bráněné strany. Určit, která strana to je, by bylo na papíře velmi obtížné, ale stereochemie musí být stejná jako v konečném remdesiviru, takže v této úloze to lze vyřešit zpětně. Následuje debenzylace pomocí BCl_3 . Stojí za zmínku že uživatelsky přívětivější postup debenzylace hydrogenolýzou katalyzovanou palladiem na uhlí zde nelze použít kvůli nitrilové skupině, která by se za těchto podmínek také mohla redukovat.

Při alternativní syntéze **B** se z laktonu nejprve vytvoří Weinrebův amid a nyní volná OH skupina se chrání skupinou TMS , aby neinterferovala s následující grignardovou reakcí. Weinrebův amid zajišťuje, že se reakce zastaví po první grignardově adici a že vznikne požadovaný keton **G**. Skupina TMS se pak odstraní kyselinou chlorovodíkovou a rychle probíhá cyklizace na požadovaný laktol **B**.

Úloha L.6 (Agustín Lorusso)

V archeologii se stáří vzorků kostí dá určovat na základě znalosti průběhu izomerizace aminokyselin. Živé organismy uchovávají většinu aminokyselin pouze v konfiguraci L. Po smrti z nich začnou vratnou racemizací prvního řádu vznikat D-aminokyseliny. Častou volbou pro studium je reakce L-isoleucinu na D-allo-isoleucin.



V Tichém oceánu byl v jádru konkrce oxidu železitého silné 8 mm, vzniklé nahromaděním na mořském dně, nalezen žraločí obratel. Vzorek chrupavky byl z konkrce vyjmut, promyt a hydrolyzován. Byl zjištěn „diastereomerní přebytek“ (*de*, z angl. *diastereomeric excess*) isoleucinu 12,4 %. Je známo, že starobylé vzorky, které dosáhly rovnováhy, mají $de = -16,0 \%$.

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100 \%$$

Vypočítejte rychlost ukládání oxidů železa a manganu kolem žraločích obratlů v nm/rok. Víme, že $k_L = 9,3 \times 10^{-8} \text{ rok}^{-1}$ při teplotě 276 K, která je na mořském dně.

Řešení:

Z reakčního schématu,

$$\frac{d[L]}{dt} = -k_L[L] + k_D[D]$$

protože původně je $[D] = 0$, a platí, že $[L] + [D] = \text{konstanta}$. Můžeme odvodit, že

$$-\frac{d[L]}{dt} = [L](k_L + k_D) - k_D \times \text{konstanta}$$

Integrací a zjednodušením získáme:

$$\ln \left(\frac{k_L[L] - k_D[D]}{k_L[L] + k_L[D]} \right) = -t \times (k_L + k_D)$$

Dalším zjednodušením pak

$$\ln\left(\frac{1 - K \times g}{1 + g}\right) = -tk_L(1 + K)$$

spolu s $g = \frac{[D]}{[L]}$ a $K = \frac{k_D}{k_L}$ z

$$de = \frac{1 - g}{1 + g} \times 100$$

Upravíme na

$$g = \frac{1 - \left(\frac{de}{100}\right)}{1 + \left(\frac{de}{100}\right)}.$$

Vzorek má $g = 0,779$ a v rovnováze je $g = 1,38$. Při t blíží se k nekonečnu, $K = \frac{1}{g} = \frac{1}{1,38} = 0,724$ Pro vzorek, $tk_L = 0,816$, tedy $t = 8,8 \times 10^6$ let Rychlost ukládání je tedy $\frac{8 \times 10^6}{8,8 \times 10^6} = 0,91$ nm za rok.

Poznámky:

Úlohy vytvořili, sepsali, recenzovali a editovali:

Alexandru Ichert	Miroslava Novoveská
Achudha Sathish	Ondřej Daněk
Adam Jaroš	Peter Rukovanský
Adam Přáda	Petr Linhart
Adam Tywoniak	Richard Veselý
Agustin Lorusso	Rostislav Huňa
Anh Phung	Rowan Mould
Daniel Čičovský	Samuel Holmes
Dylan Cleveland	Samuel Brown
Filip Hůlek	Supatpong Juntarawatt
Gaurav Achawal	Štěpán Novák
Irina Edu	Tadeáš Grabic
Jakub Sochor	Tatiana Nemirovich
Jakub Štěpánek	Tomáš Heger
Jaroslav Cerman	Terezie Císařová
Jiří Ledvinka	Tom Peretz
Kaijia Liu	Vít Turčín
Ladislav Prener	Yeha Lee
Lucie Peterková	Yejoon Park
Malcolm Lim	Yizhe Lou
Marie Grunová	Ziyou Lu
Martin Balouch	Zuzana Hybnerová

Na přání většiny spoluautorů nejsou uvedeny jejich akademické tituly.

Sázeno s pomocí $\text{X}_{\text{L}}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ za použití balíčku `natsci` od Adama Přády:
<https://github.com/adamprada/natsci>

Poděkování

Devátý ročník soutěže Chemiklání byl pořádán:

- Fakultou chemicko-technologickou Univerzity Pardubice,
- Yusuf Hamied Department of Chemistry, University of Cambridge,
- Department of Chemistry, University of Oxford
- a zapsaným spolek Alumni scientie bohemiae

s podporou RSC Local Section Thames Valley, Explosia, a.s., a Oxford Nanopore Technologies plc.



<https://fcht.upce.cz/>



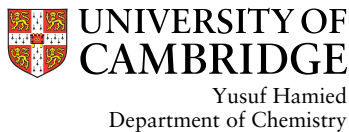
<http://www.czechscience.cz/>



<http://chemistryrace.com/>



<https://www.rsc.org/>



<https://www.ch.cam.ac.uk/>



<https://www.chem.ox.ac.uk/>



<https://explosia.cz/>



<https://nanoporetech.com/>

Případné chyby hlašte prosím na chemiklani@chemiklani.cz.

Pro více informací navštivte
<http://chemiklani.cz/>

Úlohy jsou publikovány pod licencí Creative Commons Uvedte původ-Neužívejte dílo komerčně-Zachovejte licenci 4.0 Česká republika (CC BY-NC-SA 4.0 CZ).

<http://chemiklani.cz/>