

Podobně jako erythromycin působí i **linkomycin** a **klindamycin**.

Mezi antibiotika lze počítat i nízkomolekulární peptidy a glykoproteiny s baktericidními vlastnostmi. Takovým zástupcem je **bacitracin**, který je součástí známého přípravku *Framykoin*.

Ze skupiny glykoproteinů je nejznámější antibiotikum **vankomycin**, působící inhibicí syntézy buněčné stěny, se silným baktericidním účinkem. Pro svou poměrně vysokou toxicitu se používá jen u velmi těžkých infekcí, kde ostatní antibiotika selhávají. Dá se říci, že je to antibiotikum poslední volby.

O ostatních antibioticích, které mají antifungální vlastnosti si povíme příště v dílu o léčbě onemocnění způsobených houbami, kvasinkami a ostatními eukaryotickými organismy.

Literatura

- František Hampl, Jaroslav Paleček: *Farmakochemie*, Praha (2002)
- Max Wenke et al: *Farmakologie*, Praha (1990)
- Zdeněk Modr et al: *Antibiotika a jejich lékové formy*, Praha (1964)

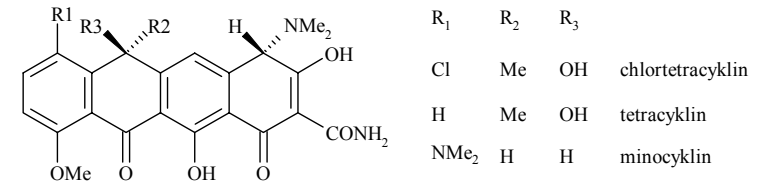


Korespondenční Seminář Inspirovaný CHEmickou Tematikou

Ročník 3 (2004/2005)

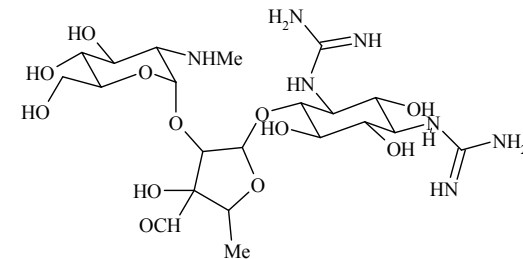
Série 2

tetracykliny vykazují velké množství negativních účinků na organismus (poruchy jater, vývoje zubů a kostí, teratogenita).



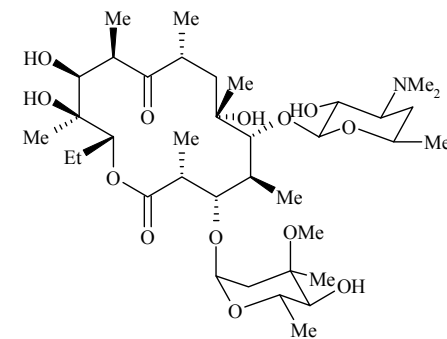
Obrázek 5. Tetracyklinová antibiotika

Z ostatních známých antibiotik je třeba zmínit **streptomycin** (obr. 6), (trisacharid obsahující *N*-methyl-L-glukosamid) produkovaný houbou *Streptomyces griseus*. Jedná se o lék užívaný v boji s bakterií *Mycobacterium tuberculosis*. Do skupiny aminoglykosidů stejně jako streptomycin patří také **gentamycin**, **amikacin** a **spektinomycin**.



Obrázek 6. Streptomycin

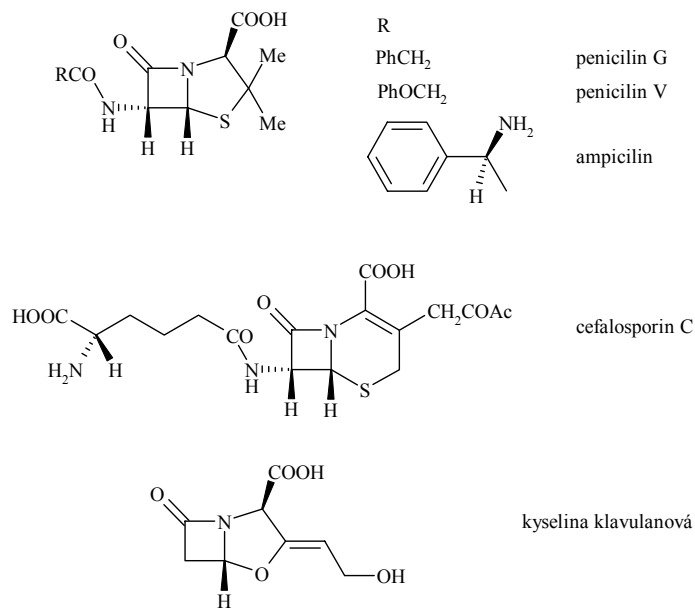
Ze skupiny **makrolidů** (polyfunkční makrocyclický laktonový kruh) je nejznámější **erythromycin** (obr. 7) účinný proti stafylokokovým infekcím. Používají se u pacientů s alergií na penicilin a u infekcí odolávajících penicilinu.



Obrázek 7. Erythromycin A

Přesto trvalo ještě deset let, než byla zvládnuta jeho příprava v technologickém měřítku. Ve 40. a 50. letech byla objevena řada dalších významných antibiotik (streptomycin, chloramfenikol, bacitracin, chlortetracyklin, erythromycin, ...). V současné době se odhaduje, že bylo připraveno na několik set různých antibiotik.

Nejstarší a nejznámější jsou **β -laktamová antibiotika** izolovaná z plísně *Penicillium notatum* nebo *Penicillium chrysogenum*. Účinek těchto antibiotik spočívá v inhibici syntézy mukopolypeptidů buněčné stěny. Základní přehled těchto látek je na obrázku 4. Zajímavými analogy jsou cefalosporiny, které jsou odolné proti β -laktamáze stafylokoků (enzymu, který dokáže rozštěpit β -laktamový kruh, a tím působení antibiotika eliminovat). Zajímavým antibiotikem této skupiny je kyselina klavulanová, která je výborným inhibitorem β -laktamázy. Používá se proto ve směsi s jinými antibiotiky, které jsou k tomuto enzymu citlivé.

Obrázek 4. β -laktamová antibiotika

Další skupinou jsou **tetracyklinová antibiotika** (obr. 5) produkované houbou *Streptomyces*. Tyto látky mají velmi široké spektrum účinku (grampozitivní i gramnegativní bakterie, spirochety, rickettsie, chlamydie). Mechanismus jejich účinku je pravděpodobně v zabránění vazby tRNA na ribosomy. Bohužel



Korespondenční seminář
probíhá pod záštitou
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy
Hlavova 2030
128 43 Praha 2

Vážení a milí!

Velmi nás potěšilo, že se mezi Vámi objevilo mnoho nových řešitelů. Hodně z Vás si ale důkladně nepřečetlo instrukce k psaní řešení. Proto Vás znovu prosím, abyste **každou úlohu vypracovali na zvláštní list papíru a na každý papír** (i když to bude jen pokračování úlohy) **se podepsali**. Své řešení nám také prosím pošlete na formátu papíru alespoň **A5**, u menších papírů hrozí, že se nám někdo zatoulají, a to by byla škoda. Díky.

Ještě než se dostanu k úlohám v této sérii, rád bych vzpomněl příjemně strávený výlet s KSICHTem, který se uskutečnil v Hlinsku od 12. do 14. listopadu. Víkend se myslím vydařil, a to i přes nepřízeň počasí, ke spokojenosti všech zúčastněných. Budiž za to organizátorům dík.

Ale teď už se pojďme věnovat této sérii. Samozřejmě v ní naleznete výsledkovou listinu, jistě již netrpělivě očekávanou. A pokud Vás pořadí nepotěšilo, pamatujte, že máte ještě tři série na to, abyste s tím něco udělali. Třeba právě v této sérii nasbíráte spoustu dalších bodů.

A jaké záludnosti jsme na Vás vymysleli? Na první úlohu si připravte nůžky, budete totiž luštit šifru, kterou jsme Vám do této brožurky vložili. U druhé si procvičíte logické myšlení, u další naopak Vaši badatelskou zručnost. Předposlední úloha je věnovaná neznámému šutru a v té poslední budete potřebovat znalosti ze seriálů.

Kromě dalšího dílu seriálu o léčivech zde také najdete pojednání O tělesech antiprismatických, které je vlastně řešením části úlohy ze čtvrté série z loňského ročníku. Protože je to ale velmi zajímavé téma, autor ho rozpracoval do celé kapitoly.

Nakonec bych chtěl upozornit všechny další zájemce o řešení KSICHTu, že se mohou zapojit kdykoliv během školního roku. Vůbec nevádí, že jste neřešili první sérii.

Těším se na další setkání ve třetí sérii. Za autory a organizátory Vám přeji veselé Vánoce a šťastný nový rok.

Pavel Řezanka

KSICHT na Internetu

Informace o semináři, zadání a řešení úloh všech sérií (samozřejmě ne řešení aktuální série), průběžné výsledky a nejnovější informace (např. i errata tištěné podoby série) můžete nalézt na Internetu na adrese <http://ksicht.iglu.cz>. Zde naleznete i kontakty na nás, autory úloh. Neváhejte se na nás kdykoli obrátit, jsme tu pro Vás. Úlohy na Internetu jsou obohaceny o barevné obrázky a o užitečné odkazy, které se Vám budou při řešení jistě hodit.

Dále na Internetu naleznete diskusní fórum **Nerozpustný křechek**, které je na <http://www.hofyland.cz>, kde se probírají nejrůznější témata nejen z chemie. Neváhejte tedy a zapojte se do diskuze.

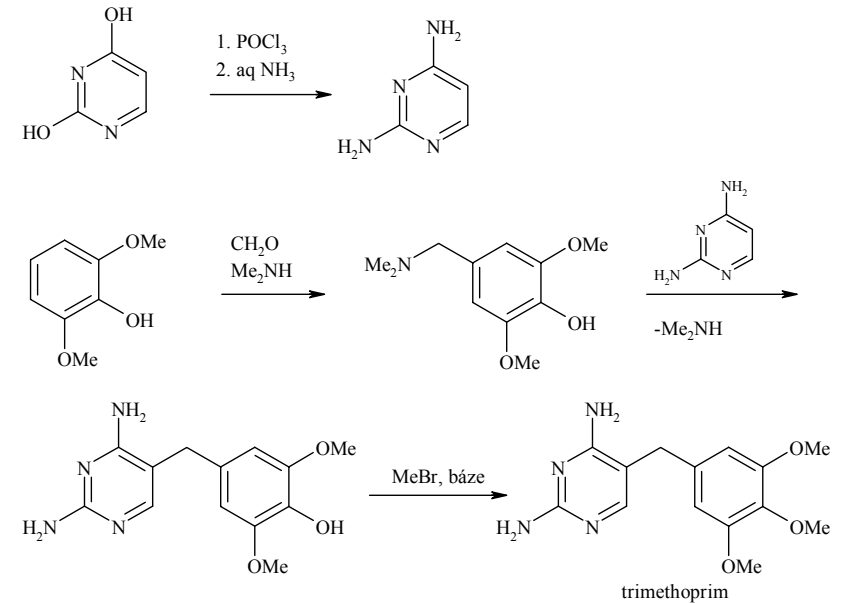


Schéma 3. Příprava trimethoprimu

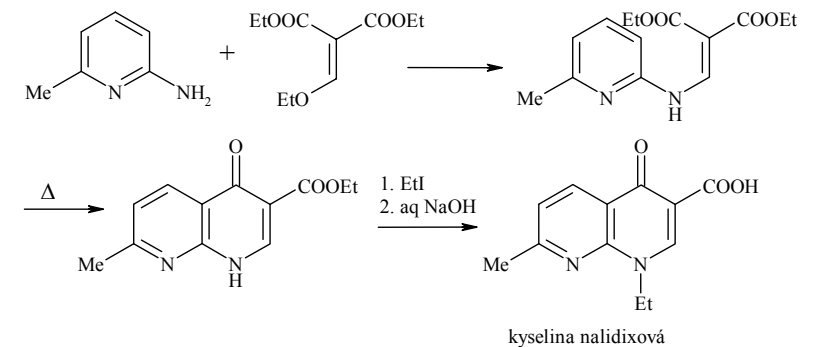
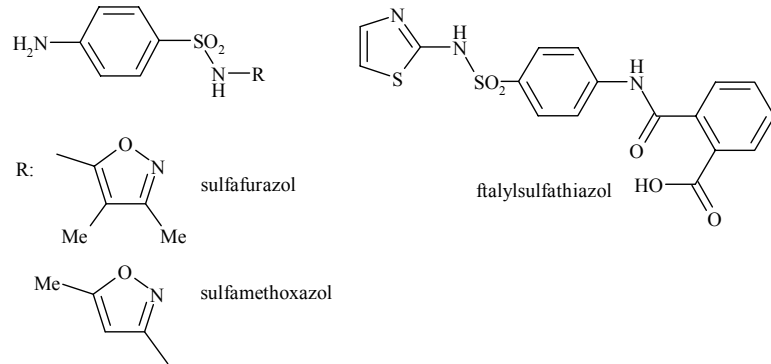


Schéma 4. Příprava kyseliny nalidixové

Antibiotika

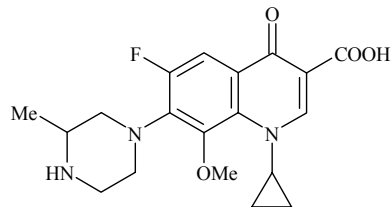
Počátky antibiotik se datují do roku 1877, kdy L. Pasteur popsal působení různých anaerobních bakterií na růst mikrobu *Bacillus anthracis*. Brzy byly objeveny další kmeny produkující antibiotika, nicméně jejich použití bránila vysoká toxicita. Průlom nastal až s objevem penicilinu A. Flemingem (1929).



Obrázek 2. Sulfafurazol, ftalylsulfathiazol a sulfamethoxazol

Dalším zajímavým použitím sulfonamidů je jejich kombinace s **trimethoprimem**. Syntéza trimethoprimu je poměrně zajímavá (schéma 3). Tato látka inhibuje enzym dihydrofolátreduktázu, která katalyzuje další syntetický krok při biosyntéze kyseliny listové. Inhibicí dvou syntetických kroků se značně zesiluje terapeutický efekt léčiva. Jeho směsi s sulfamethoxazolem (obr. 2) se používají v kombinovaných preparátech *Biseptol*, *Bactrim* a *Aposulfatrim*.

Mezi chemoterapeutika nesulfonamidového typu patří inhibitory enzymu DNA-gyrázy (nebo také topoizomerázy, enzymu zajišťujícího správné prostorové uspořádání bakteriální DNA). Tyto látky silně působí na gramnegativní mikroby. Po chemické stránce se jedná o deriváty chinolinu, do klinické praxe byly uvedeny koncem 60. let 20. století. Jako první byla připravena **kyselina nalidixová** (schéma 4). Postupným obměňováním skeletu se zjistilo, že zavedením atomu fluoru do polohy 6 se zvýší terapeutická účinnost. Jedním z nejnovějších analogů je **gatifloxacin** (obr. 3)



Obrázek 3. Gatifloxacin

2. série úloh 3. ročníku KSICHTu

Série bude ukončena **10. 1. 2005**, úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka).

Prosíme Vás, abyste **každou úlohu vypracovali na zvláštní list papíru a na každý papír** (i když to bude jen pokračování úlohy) **se podepsali**. Děkujeme.

Úloha č. 1: Vystřihovaná

(6 bodů)

autor: Pavla Spáčilová, Pavel Řezanka, Michal Řezanka



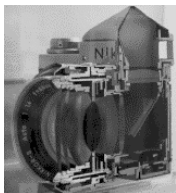
Jak už název úlohy napovídá, bude se stříhat. Připravte si tedy nůžky a s chutí do toho!

V příloze naleznete papír se šifrou, která se skládá ze 30 čtverců. Ty vystřihněte. Vaším úkolem je přiřadit jednotlivé čtverce k sobě tak, aby texty na sousedících hranách spolu souvisely. Tak dostanete opět obdélník 5 x 6. Pozor, odpovídají si všechny hrany, tzn. slovo u horní hrany čtverce, který je v obdélníku úplně nahoře, by mělo patřit ke slovu na dolní hraně čtverce, který je v obdélníku úplně dole. Tím pádem můžete získat obdélník s posunutými sloupci a řádky, ale na zjištění šifry to, jak zjistíte, nemá vliv.

Vyluštěte zašifrovaný text. Pokud se Vám to nepodaří, pošlete nám alespoň všechny dvojice, které jste k sobě přiřadili, určitě nějaký ten bod získáte.

Úloha č. 2: Pravděpodobný příběh

autor: Karel Berka



„Poplach! Poplach!“ znělo celou základnou.

‘Poslední dobou je poplach nějak často, skoro pořád,’ říkal si Ferda o nynější excitované náladě základny, když v takřka nulovém čase nasedal do svého stroje.

Pohledem zkontroloval ovládání. Počkal na energii ke startu a vyletěl. Nebyl sám. Kolem něj a s ním mířily myriády strojů, že byl skoro až zázrak, když si mezi tou spoustou všiml svých přátel Franty a Filipa.

Letěli v naprostém tichu asi 8 minut, až jejich okolí zhoustlo. Stroje byly rozptýlovány a ničeny nárazy ojedinělých šrapnelů, ale hlavní proud letěl stále dál. Jak si Ferda všiml, tak on i jeho přátelé byli stále bez zásahu stroje.

Blížili se k nějakému objektu. Ferda s Frantou se od něj v rychlosti odrazili, ale Filip se bohužel zachytil. Podobně dopadly i další stroje.

Zbytky letky se odrazem ještě více rozptýlily a jen s nemnoha dalšími vletěl Ferda s Frantou do prostředí, které s nimi házelo apertura neapertura.

Než se nadáli, vletěli do jakési tuhé pasty, a když se z ní Ferda konečně dostal, zjistil, že o Frantu taky přišel. V zoufalství jej pak pohltila černočerná tma.

1. Co byli naši hrdinové zač?
2. Co bylo jejich základnou a jak vzdálená byla od objektu?
3. Naši hrdinové to nevěděli, ale my jako správní čtenáři sedíme kousek bokem, zaujímáme stanovisko nezávislého pozorovatele a víme, že objekt byl živý stříbrný smrk a tuhá pasta byla tuhá želatinová pasta s bromidem stříbrným. Taký víme, že všechny odrazy byly dokonale pružné. Myslíte, že mezi naše hrdiny lze rozdělit tyto spektrální barvy: žlutou, modrou a červenou? Pakliže ano, přiřaďte je k nim a určete jejich rodičovský prvek, ze kterého by mohli všichni vylézt.

Co si myslíte, že se stalo s Ferdou, Frantou a Filipem? Přežili pohlcení?

Ne. Musíme si tedy najít jiné hrdiny.

Manželé Angela a Boris spolu v poklidu italské nerozpustné domácnosti sdíleli vazbu. Nicméně Boris byl příliš těkavý a Angela příliš špatná kuchařka, takže se nemůžeme divit, že jejich vazba nepřežila takový oběd, jakým byl chudák Franta. Boris už ten kanibalismus nevydržel a odešel od stolu i od vazby.

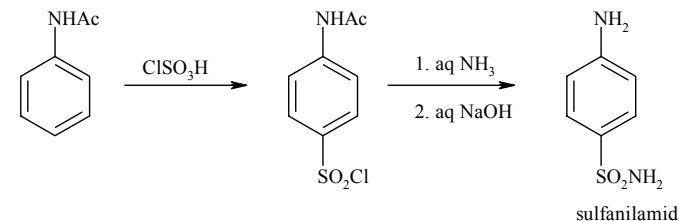
(9 bodů)

Schéma 1. Příprava sulfanilamidu

Všechna další analoga sulfanilamidu byla připravena derivatizací dusíku amino- nebo sulfonamidové skupiny. Mezi dosud používané sulfonamidy patří **sulfathiazol** (obchodně známý jako *Cibazol*) a **sulfadiazin** (*Flamazine*, *Brandiazine*), který se používá při léčbě popálenin a bércových vředů. Jejich syntéza vychází z *p*-acetamidobenzensulfonylchloridu (schéma 2).

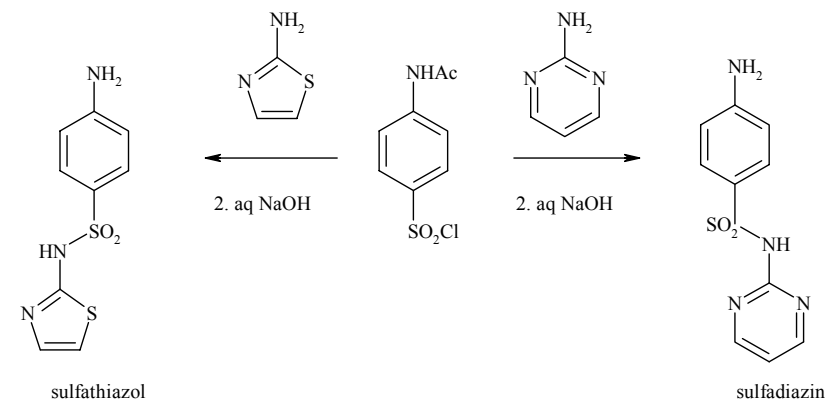


Schéma 2. Příprava sulfathiazolu a sulfadiazinu

Reakcí sulfathiazolu s ftalanhydridem vznikne **ftalylsulfathiazol** (obchodní název *Sulfenteral*), který se používá při léčbě infekcí gastrointestinálního traktu (obr. 2). Při léčbě močových infekcí se jako alternativa k antibiotikům využívá **sulfafurazol** (obchodní název *Gantrisin*, *Sulfagan*) (obr. 2).

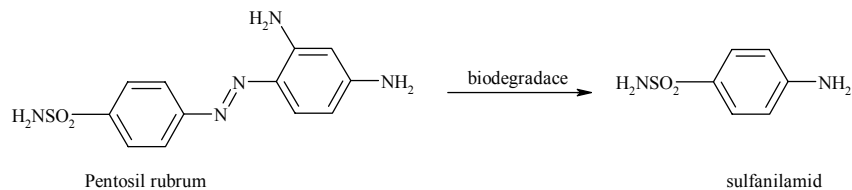
Seriál – Farmakochemie II

autor: Ing. Martin Kuchař

V tomto dílu si povíme o léčbě bakteriálních onemocnění. Z důvodu velkého množství připravených látek se nebudeme zabývat desinfekčními a antiseptickými přípravky. Látky s antibakteriálním působením lze rozdělit do dvou skupin. První skupinou jsou antibiotika, mezi něž dnes počítáme i syntetická a polosyntetická analoga přírodních antibiotik. Druhou skupinou jsou chemoterapeutika, která vzhledem ke vzniku rezistence na antibiotika dnes zaznamenávají určitou renesanci.

Chemoterapeutika

Historie chemoterapeutik sahá do 30. let 20. století, kdy byla ve firmě Bayer vyvíjena nová azobarviva a současně se zkoušely jejich biologické účinky. Zajímavé protistreptokokové vlastnosti byly objeveny u červeného barviva Pentosil rubrum (obr. 1), a to i přes to, že *in vitro* nebyla prokázána žádná biologická aktivita. Zjistilo se, že se tato látka metabolizuje na účinný sulfanilamid. A tak začala éra sulfonamidů (derivátů kyseliny *p*-aminobenzensulfonové), revoluce v léčbě doposud smrtelných bakteriálních onemocnění. Jejich terapeutický účinek spočívá ve strukturní podobnosti kyseliny *p*-aminobenzensulfonové s kyselinou *p*-aminobenzoovou (PAB), kterou bakterie potřebují k syntéze kyseliny listové. Kompetitivní inhibicí enzymu dihydropteroátsyntetázy (sulfonamidy soutěží o enzym s PAB) vznikají nefunkční analoga kyseliny listové. Protože všechny vyšší organismy kyselinu listovou neumějí syntetizovat a získávají ji z potravy, jsou sulfonamidy pro člověka z tohoto hlediska netoxické. Stejně tak jsou však sulfonamidy neúčinné vůči patogenům, které umí kyselinu listovou získávat z okolního prostředí. Nevýhodou sulfonamidů je jejich nefrotoxicita (poškození ledvin vylučováním krystalů metabolitů, které trhají ledvinový parenchym).



Obrázek 1. První sulfonamid

Synteticky se sulfonamid připravuje chlorsulfonací acetanilidu a následnou amonolýzou (schéma 1).

Angela tedy osaměla a zbyla na výchovu sedmačtyřiceti dětí sama. Aby si udržela pozitivní náhled na svět, pořádala dámské sedánky, začala se věnovat malbě a čekala, jak se věci vyvinou.

V tomto rozpoložení ji nalezla Hydra, pracovnice feministického hnutí. Hydra využila Angelin příklad a rozproudila tak otázku ženského údělu po celém krystalu. Mnoho manželství tehdy padlo na vrub moderní společnosti, než ženy zjistily, že byly Hydrou podvedeny, neboť ta potřebovala provdat své dcery Voděny a za koho by to šlo lépe, než za zhrzené a vyhnané muže, že?

4. Zajímalo by mě, jak se takové feministické hnutí v krystalu chová. Jistě by se dalo popsat chemickou rovnicí. Napište mi ji.
5. Hydra měla ještě dvě sestry – Pyru a Resu, které jí byly velice podobné, a které se snažily o totéž. Udat své dcery Voděny. Ale zatímco Hydře a Pyře se to povedlo, Rese ne. Zkuste přijít na to proč. Pomůže Vám, když si sestry nakreslíte a na obrázcích mi vše vysvětlíte.

Poznámka: Hydra je ve skutečnosti hydrochinon, Pyra pyrokatechol a Resa resorcinol.

Některá manželství vydržela nápor feminismu, ale když se začala situace ustalovat, začaly se bortit i tyto svazky. Nemohl za to nikdo jiný, než štědrý sociální Thiostát. Ženy považoval za anděly, o které je nutno pečovat s velice komplexní péčí a muži dostali šanci v novém státním podniku Sloučenina, s.p.

Jenomže pak přišla velká voda, která celý štědrý Thiostát odplavila a na místě kdysi bohatého krystalu zůstaly jen plačící osamělé ženy, kterým přeci jen dal feminismus jistou dávku usazenosti, takže přečkaly tyto změny. A pokud je vzduch nezoxidoval, jsou tam dodnes.

6. Thiostát by se nedařilo budovat bez thiosíranu sodného. Napište mi vyčíslenou rovnici budování Thiostátu.
7. Pokud se dnes podíváme na tuhou pastu, co uvidíme na místě, kde byl pohlcen chudák Franta?

Zbývá nám ta tuhá pasta. Jde o pozitiv, nebo negativ obrazu smrku? A v jakých barvách bude vyvedena?

8. A nakonec mírně spekulativní otázka: Pokud by se v krystalu neobjevila Hydra ani jiná podobná dáma, myslíte, že by existovaly nějaké podmínky, za nichž bychom viděli obraz smrku?

Úloha č. 3: Podzimní hýření**(12 bodů)**

autor: Jiří Kysilka



Podzim skýtá lidskému oku, toužícímu po kráse, opravdové potěšení. Vše, co bylo doposud zelené, konečně přiznává svou pravou barvu. Celá příroda se náhle na několik týdnů pokryje takřka celou paletou barev.

Jeremyho toto barevné hýření velice zaujalo. Jelikož je to chlapec zvědavý, rozhodl se, že na otázky, které mu v hlavě vyvstaly, najde odpověď sám. Rozhodl se provést několik pokusů.

Ke svému prvnímu pokusu si Jeremy nasbíral pestře zbarvené listy a zelené listy. Oba vzorky nakrájel na malé kousky a ještě je v misce podrtil s trochou písku. Vzniklou pískolistovou kaši přelil 100 až 200 ml lihu, promíchal a nechal ustát. Po usazení suspenze odlil čirý roztok do kádinky. Získal tak dva lihové roztoky barviv.

Vzal dva archy filtračního papíru. Ve vzdálenosti asi 2 až 3 cm od okraje nakreslil na jeden papír jedním ze vzniklých roztoků pomocí štětce barevnou čáru. Když papír uschnul, nakreslil přes ni další čáru. Toto zopakoval několikrát, aby na papír nanesl co největší množství barviva. Totéž provedl i s druhým roztokem a druhým filtračním papírem. Takto Jeremy získal pro další práci 2 upravené filtrační papíry: jeden s naneseným extraktem ze zelených listů, druhý s naneseným extraktem z barevných listů.

Pak Jeremy našel dvě zavařovací sklenice. Na dno obou sklenic nalil asi 1 cm vysokou vrstvu lihu. Do sklenic upevnil stočené filtrační papíry tak, aby se vespuďu namočily do lihu, ale aby barevná čára byla aspoň 1 cm nad hladinou. Nechal líh volně vzlínat. Asi po čtvrt hodině (kdy se již barviva blížila ke konci papíru) papíry vyndal a nechal je osušit. Jak vypadaly po osušení, vidíte na obrázku.

Nyní byl již Jeremy schopen odpovědět na otázky, které si před pokusem kladl. My jsme ovšem ještě zvědavější a několik dalších otázek a úkolů si přidáme.

1. Jak se nazývá metoda, kterou Jeremy v tomto amatérském pokusu použil? Kdy vznikla a kdo je jejím objevitelem? Odkud pochází název této metody? K čemu se používá? Jaký je její princip? Nezapomeňte se zmínit o funkci papíru a o funkci lihu. Vyjmenujte alespoň tři typy experimentálního uspořádání této metody – název a princip popsany několika slovy (co v daném uspořádání zastupuje papír a co líh).

$$\lim_{n \rightarrow \infty} V = \frac{2}{3} r^2 v * \lim_{n \rightarrow \infty} \left(n \sin \frac{3\pi}{2} \frac{1}{n} \right) * \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\cos \frac{\pi}{2} \frac{1}{n} \right) =$$

$$= \frac{2}{3} r^2 v * \lim_{1/n \rightarrow 0} \frac{\sin \frac{3\pi}{2} \frac{1}{n}}{\frac{1}{n}} * 1 = \frac{2}{3} r^2 v * \frac{3\pi}{2} = \pi r^2 v$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = r^2 * \lim_{1/n \rightarrow 0} \frac{\sin 2\pi \frac{1}{n}}{\frac{1}{n}} + 2r * \lim_{(r-\rho) \rightarrow 0} \sqrt{v^2 + (r-\rho)^2} * \lim_{1/n \rightarrow 0} \frac{\sin \pi \frac{1}{n}}{\frac{1}{n}} = 2\pi r^2 + 2\pi r v$$

Co dodat?

3. Dodatek na závěr

Autoři (zejména ZR) Vám, milí soutěžící, srdečně děkují, že si na stará kolena tak zábavnou formou mohli zopakovat téměř celou středoškolskou matematiku a ještě jednou v životě mohli prožít extázi z úspěšného matematického zápolení. V literatuře, kterou jsme měli k dispozici (Internet to nebyl), se o antiprismatech stěží najde zmínka, o nějakých vztazích ani nemluvě, což nepochybně svědčí o tom, že výpočet jejich objemů a ploch je zcela zbytečný. To nám ovšem radost z výsledku nekazí, nějaká ta úloha nás časem určitě napadne. Ostatně, antiprismatická dutina se přímo nabízí...

P.S.: Kdyby někoho zajímalo, jak se spočtou parametry „nedotočeného“ antiprismatu (podstavy vzájemně otočíme o úhel $\mathcal{G}' < \mathcal{G}$), je to prosté: pohlédneme na takové těleso jako na část antiprismatu o výšce

$$v' = \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{G}'} v$$

a podle článku 2.1

$$V = \int_0^v S(x) dx, \text{ přičemž } \xi' = \frac{x}{v'}.$$

Ale to už je opravdu všechno.

dosazením $x = v\zeta$, integrací od 0 do v a úpravami získáme vztahy

$$V = \frac{nav}{6}(2\rho + r) = \frac{na^2v}{12} \left(\frac{1 + 2\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \right) = \frac{2}{3} nr^2 v \sin \frac{3}{2} \vartheta \cos \frac{1}{2} \vartheta$$

2.2 Řešení podle 1.2

Elegantně lze tentýž problém vyřešit i rozkladem: libovolné antiprisma s n -úhelníkovou podstavou můžeme rozdělit na dva n -boké jehlany s výškou $v/2$ a $2n$ trojbokých jehlanů, jejichž hlavním vrcholem je opět těžiště T $[0, 0, 0]$ a podstavné vrcholy mají souřadnice A $[\rho, -a/2, -v/2]$; B $[\rho, a/2, -v/2]$; C $[r, 0, v/2]$. Dosazením a úpravou dostaneme opět

$$V = \frac{nav}{6}(2\rho + r)$$

Pro poměr objemu antiprismatu a jemu odpovídajícího prismatu (hranolu) můžeme teď odvodit obecný vztah

$$\frac{V_{\text{antiprisma}}}{V_{\text{prisma}}} = \frac{\frac{na^2v}{12} \left(\frac{1 + 2\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \right)}{\frac{na^2v}{4} \left(\frac{\cos\vartheta}{\sin\vartheta} \right)} = \frac{1 + 2\cos\vartheta}{3\cos\vartheta}$$

2.3 Povrch antiprismatu

Bylo by hříchem nedotáhnout celou věc do konce, výpočet povrchu antiprismatu s n -úhelníkovou podstavou při našich znalostech o tomto tělese již nemůže činit problémy. Zřejmě se povrch skládá ze dvou n -úhelníků a $2n$ trojúhelníků, a tedy

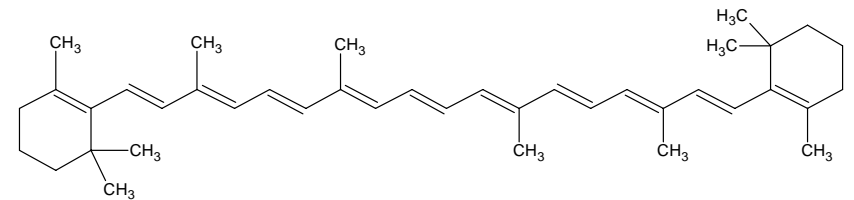
$$\begin{aligned} S_{\text{antiprisma}} &= 2 * S_n + 2n * S_t = 2 * \frac{na\rho}{2} + 2n * \frac{1}{2} a\sqrt{v^2 + (r - \rho)^2} = \\ &= na\rho + na\sqrt{v^2 + (r - \rho)^2} = nr^2 \sin 2\vartheta + 2nr\sqrt{v^2 + (r - \rho)^2} \sin \vartheta \end{aligned}$$

Zvědavého čtenáře však právě napadla všetečná myšlenka – budeme-li zvětšovat počet stěn podstavného mnohoúhelníku, objem antiprismatu bude čím dál tím podobnější objemu odpovídajícího hranolu! A navíc se bude antiprisma čím dál tím více podobat válci!

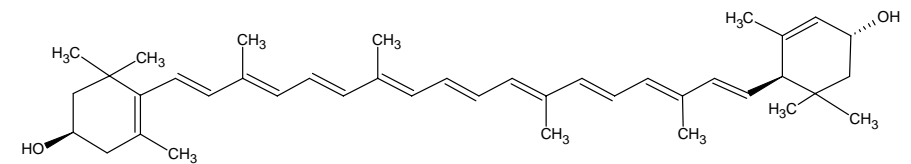
Vskutku, pohled'te:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{V_{\text{antiprisma}}}{V_{\text{prisma}}} = \lim_{\vartheta \rightarrow 0} \frac{1 + 2\cos\vartheta}{3\cos\vartheta} = 1$$

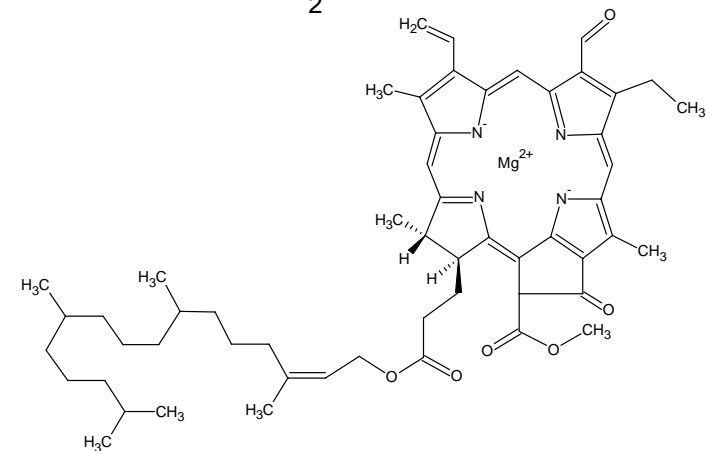
2. Na obrázku 1 jsou vzorce tří nejdůležitějších barviv, které se v listech vyskytují. Jedná se o chlorofyl, β -karoten a lutein. Podívejte se na jejich vzorce a rozhodněte, které barvivo je zelené, které žluté a které oranžové. Přiřaďte vzorce k názvům a vysvětlete, z čeho názvy jednotlivých barviv pocházejí. Co způsobuje barevnost jednotlivých barviv? U β -karotenu a luteinu se zamyslete nad tím, který strukturální prvek způsobil rozdílnost v jejich barvě.



1

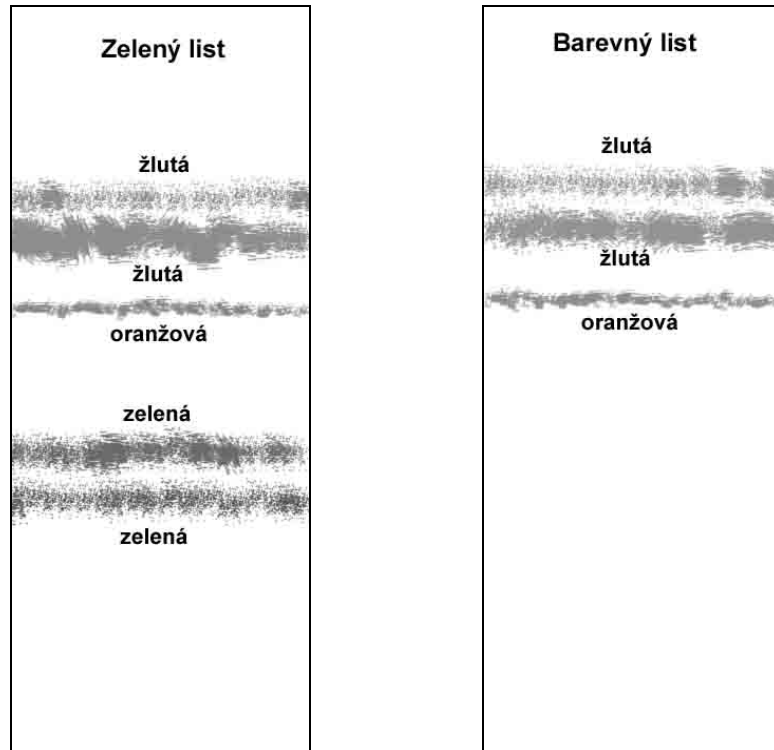


2



3

Obrázek 1. Listová barviva



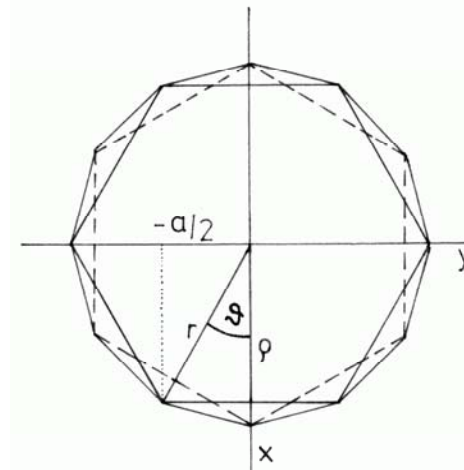
Obrázek 2. Výsledky Jeremyho práce

3. Jak se odborně nazývá arch papíru, který Jeremy získal? Podívejte se na výsledky jeho práce (obrázek 2). Kolik barviv je přítomno v zeleném listu a kolik v barevném? Pomůžete Jeremymu odpovědět na otázku, zda jsou nezelená barviva přítomna v listech i v létě, nebo zda vznikají až na podzim nějakou přeměnou chlorofylu? Pokud by byla přítomna už v létě, jak je možné, že nejsou vidět, pokud by vznikala až na podzim, popište mechanismus jejich vzniku z chlorofylu. Jaký je význam těchto nezelených barviv v listech?
4. Zamyslete se nad tím, proč se barviva rozdělila právě tímto způsobem (bonusová úvaha). Napište tři nejdůležitější faktory, které při dělení barviv hrály významnou roli.

Každému normálnímu člověku by toto rozuzlení záhady stačilo. Vzhledem k tomu, že menší polovina autorského kolektivu je na hlavu padlá, podlela a sledujíc bludičku, počala se brodit močalem geometrickým dále.

2. Pravidelné n -úhelníkové antiprisma

Naším cílem se nyní stalo odvodit vzorec pro obecné antiprisma o výšce v s podstavami tvořenými pravidelným n -úhelníkem. V dalších úvahách se nám budou hodit tyto veličiny (Obrázek 3):



Obrázek 3. Půdorys šestiúhelníkového antiprismatu

$$\vartheta = \frac{\pi}{n} = \frac{180^\circ}{n}, \quad \text{tj. polovina středového úhlu nad stranou } a,$$

$$r = \frac{a}{2 \tan \vartheta}, \quad \text{tj. poloměr kružnice } n\text{-úhelníku opsané,}$$

$$\rho = \frac{a}{2 \sin \vartheta}, \quad \text{tj. poloměr kružnice } n\text{-úhelníku vepsané a}$$

$$\xi = \frac{x}{v}, \quad \text{tedy relativní výška nabývající hodnoty od nuly do jedné.}$$

2.1 Řešení podle 1.3

Snadno odvodíme, že řezem rovnoběžným s podstavou ve výšce ξ je $2n$ -úhelník, pro $\xi = \frac{1}{2}$ pravidelný. Uvážíme-li, že pro čtvercové antiprisma

$$\vartheta = 45^\circ, \quad r = \frac{\sqrt{2}}{2}a, \quad \rho = \frac{a}{2}$$

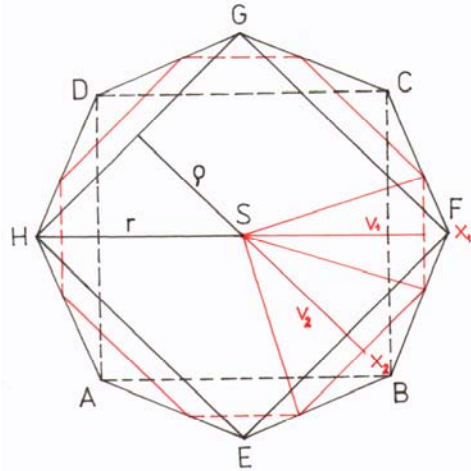
napišeme snadno

$$x_1 = a\xi, \quad x_2 = a(1-\xi), \quad v_1 = r - (r-\rho)\xi \quad \text{a} \quad v_2 = \rho + (r-\rho)\xi.$$

Potom pro plochu řezu platí

$$S(\xi) = \frac{na}{2} [2(\rho - r)\xi^2 + 2(\rho - r)\xi + \rho]$$

kde P_1 a P_2 jsou plochy podstav a P_s je plocha řezu tělesem rovnoběžného s podstavami v polovině výšky.



Obrázek 2. Půdorys antiprismatu, řez a jeho rozklad

Pravidlo ovšem platí jen tehdy, je-li závislost plochy řezu rovnoběžného s podstavami na výšce x (x od 0 do v) nejvýše třetího řádu v x . Je tedy nutno najít tuto závislost.

Řez antiprismatem je pro $x \neq 0$ a v (potažmo a) osmiúhelník, pro $x = a/2$ pravidelný o straně $a/2$. Plochu osmiúhelníku dostaneme součtem ploch trojúhelníků, na něž jej můžeme rozdělit (Obrázek 2):

$$S = 4 * S_1 + 4 * S_2 = \\ = 2 * x_1 v_1 + 2 * x_2 v_2$$

Snadno zjistíme, že

$$x_1 = x, \quad x_2 = a(1 - \frac{x}{a}), \quad v_1 = \frac{a}{2} \left[\sqrt{2} - (\sqrt{2} - 1) \frac{x}{a} \right] \quad \text{a} \quad v_2 = \frac{a}{2} \left[1 + (\sqrt{2} - 1) \frac{x}{a} \right]$$

Dosazením získáváme závislost

$$S(x) = -2(\sqrt{2} - 1)x^2 + 2a(\sqrt{2} - 1)x + a^2,$$

což je kvadratická funkce x , Simpsonovo pravidlo tedy lze použít:

$$V_{\text{antiprisma}} = \frac{v}{6} (P_1 + P_2 + 4 * P_s) = \frac{a}{6} \left[2a^2 + 4 * 2 * \left(\frac{a}{2} \right)^2 (\sqrt{2} + 1) \right] = \frac{\sqrt{2} + 2}{3} a^3$$

Všimavý čtenář navíc poznamená, že

$$V_{\text{antiprisma}} = \int_0^a S(x) dx = \left[-\frac{2}{3} (\sqrt{2} - 1) x^3 + a(\sqrt{2} - 1) x^2 + a^2 x \right]_0^a = \frac{\sqrt{2} + 2}{3} a^3.$$

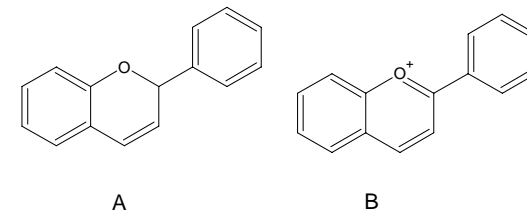
Dobrali jsme se tedy ke čtyřem shodným výsledkům a můžeme tedy určit poměr objemu krychle a antiprismatu za daných podmínek:

$$\frac{V_{\text{antiprisma}}}{V_{\text{krychle}}} = \frac{\sqrt{2} + 2}{3} = 1,138$$

- Podívejte se na vzorce látek a vysvětlete, proč Jeremy k extrakci barviv z listů použil líh a ne třeba vodu.
- Opatřete si nějakou barevnou přírodninu ať už zelenou nebo nezelenou (tráva, listy např. břechťanu, plod šípku, kopřivy, zmražený špenát... fantazii se meze nekladou) a proveďte obdobný pokus jako Jeremy. Líh lze zakoupit v drogerii, nemáte-li filtrační papír, nezoufejte – stejným způsobem lze využít i savý papír, který naleznete v sešitech pro první stupeň. Dejte pozor, abyste se nepotřísnil, rostlinná barviva se špatně perou! Vysušený (!) výsledek vaší práce nám zašlete s řešením. Připište, z jaké přírodniny jste vycházeli (rostlinný druh) a krátce popište výsledky svého pozorování (např. počet nalezených barviv). Barevné skvrny obtáhněte tužkou a popište jejich barvu (některé skvrny po vysušení vyblednou).

Na podzim se však nejen barví listy, ale též dozrávají různé plody. Venku zrovna přišlo, a tak se Jeremymu nechtělo pro zkoumání ve vodě rozpustných barviv hledat bezinky. Zašel do sklepa a přinesl si láhev červené řepy. K zředěnému červenému nálevu přidal roztok jedlé sody (hydrogenuhlíčan sodný) a pozoroval, jak se barva nálevu mění na modrou. Tu si vzpomněl, že když oheďky v létě omylem ponořil květ chrpy do kyseliny chlorovodíkové, květ zčervenal.

- Na obrázku 3 jsou vzorce obou forem základní struktury barviva přítomného v červené řepě i v květu chrpy. Rozhodněte, která z forem se vyskytuje v kyselém prostředí a která v zásaditém prostředí. Jakou má která forma barvu? Rozdíl v barevnosti ukažte na rozdílné struktuře.



Obrázek 3. Barviva

Úloha č. 4: Úloha štrologická**(9 bodů)**

autor: Michal Kačenka



Minerály (nerosty) jsou chemické sloučeniny (nebo prvky) nacházející se v přírodě. K jejich studiu a určování se používá nejrůznějších metod, jak fyzikálních, tak chemických. My se samozřejmě budeme zabývat převážně metodami založenými na chemických postupech. Z historických i praktických důvodů mají však mineralogové občas trochu jiné postupy než běžní analytičtí chemikové.

Náš vzorek byl nalezen na blíže neurčené haldě neznámého rudného dolu. Byla to velká hrouda šedobílého hrubě krystalického materiálu (nerost A) s velkými štěpnými plochami. Asi třetina hroudy byla ale tvořena jiným minerálem (nerost B) – šlo o růžovofialovou krystalickou hmotu, taktéž s velkými štěpnými plochami. Opačnou stranu hroudy tvořil další minerál (nerost C) – hnědočerný materiál diamantového lesku, také s velkými štěpnými plochami. A aby toho nebylo málo, tak v šedobílém nerostu bylo několik dutin vyplněných ocelově šedými jehlicovitými krystaly (nerost D).

Z každého minerálu na našem vzorku bylo odštipnuto několik úlomků (nebo jehliček) pro potřeby naší analýzy. Žádný z našich nerostů není rozpustný ve vodě.

Všechny zkoušky a reakce jsou uvedeny tak, jak by byly prováděny za sebou.

Úlomek nerostu A

– se po vhození do studené zředěné kyseliny chlorovodíkové prudce rozkládá za uvolnění neznámého plynu bez chuti a zápachu (reakce s HCl je snad nejdůležitější zkouškou v mineralogii)

– ponořený do bromoformu plave na hladině

– ovlhčený kyselinou chlorovodíkovou barví plamen cihlově červeně

– rozdrcený na prášek a vařený ve zkumavce 2 minuty s kobaltovou solucí zůstal nezbarven. Teprve po čtvrt hodině varu se lehce zbarvil domodra (Meigenova zkouška).

1. Určete nerost A a zdůvodněte, jak jste k výsledku dospěli. Jaký plyn se uvolňuje při reakci nerostu s kyselinou chlorovodíkovou?
2. Napište ještě alespoň jednu těžkou organickou kapalinu, která se používá k zjišťování hustoty minerálů. Můžeme k této zkoušce použít jodoform?

že

$$|XY| = a(\sqrt{2} - 1), |YZ| = |XY| \text{ a } |OE| = \frac{a}{2}(\sqrt{2} - 1),$$

můžeme pomoci vztahů pro povrch trojúhelníka, čtverce a lichoběžníka a objem jehlanu psát:

$$V_{\text{antiprisma}} = a^3 - 4 * V_{\text{troj}} + 4 * V_{\text{lich}} = a^3 - \frac{a}{3} [a(\sqrt{2} - 1)]^2 + \frac{a^3}{3} (2 - \sqrt{2}) = \frac{\sqrt{2} + 2}{3} a^3$$

1.2 Řešení na základě rozkladu antiprismatu

Těžiště diskutovaného tělesa leží v polovině jeho výšky na čtyřčetné ose. V těžišti mají přítom hlavní vrchol dva shodné čtyřboké jehlany ABCDT a EFGHT o výšce $a/2$ a ploše podstavy a^2 (objem $V_{\text{čtyř}}$). Zbytek tělesa je pak rozložitelný na osm shodných trojbokých jehlanů (jeden z nich je ABET, objem V_{troj2}). Umístíme-li těžiště do počátku kartézské soustavy souřadné tak, aby vrcholy E a G ležely v rovině xz a úsečka EG byla rovnoběžná s osou x, jsou souřadnice bodů A, B, E, T takoveto: A [$a/2, -a/2, -a/2$]; B [$a/2, a/2, -a/2$]; C [$(a\sqrt{2})/2, 0, a/2$] a T [0, 0, 0]. Pro objem takto rozloženého antiprismatu lze psát

$$V_{\text{antiprisma}} = 2 * V_{\text{čtyř}} + 8 * V_{\text{troj2}} = 2 * \frac{1}{3} a^2 \frac{a}{2} + 8 * \frac{1}{6} * \det \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{a^3}{3} + \frac{\sqrt{2} + 1}{3} a^3 = \frac{\sqrt{2} + 2}{3} a^3,$$

kde $\det \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$ je determinant matice souřadnic bodů A, B a C (jeden z elegantních

vzorů pro výpočet objemu trojbokého jehlanu). Všimněte si potěšující shody v obou výsledných vztazích pro objem. Autoři ovšem při výpočtu druhou metodou udělali drobnou chybu a vyšel jim nepatrně odlišný výsledek $a^3(\sqrt{2}+1)/3$, což je přinutilo zvolit třetí metodu:

1.3 Řešení pomocí Simpsonova pravidla

Simpsonovo pravidlo říká, že objem tělesa majícího dvě rovnoběžné podstavy o vzdálenosti v lze spočítat podle vztahu

$$V = \frac{v}{6} (P_1 + P_2 + 4 * P_s),$$

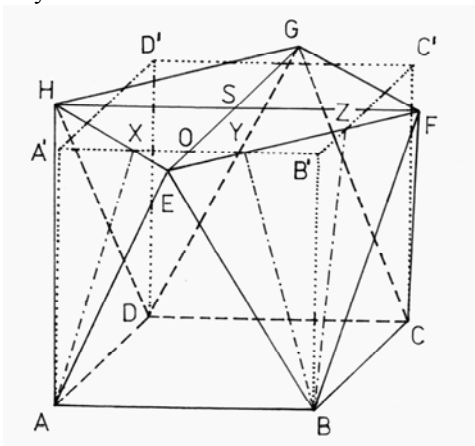
O tělesech antiprismatických

Přátelé, kolegové!

Předpokládám, že již netrpělivě očekáváte řešení problému nastoleného v nenápadné podotázce naší úlohy v poslední loňské sérii, jak se liší objem krychle o hraně a od objemu čtvercového antiprismatu o podstavné hraně a a výšce a . Ani my autoři jsme si nebyli zpočátku vědomi závažnosti tohoto úkolu zejména pro nás samotné – nejasný pocit nutnosti dodat včas řešení úlohy pronikl do našich myslí až posléze. Prvních šest pokusů o nalezení hledaného poměru skončilo šesti *různými* výsledky, k nimž jsme se dobrali na základě správných úvah pomocí scestných výpočtů. Odklad problému výrazně prospěl; osvěžení splněním studijních povinností spojených s dosažením titulů Mgr. (ZR) a PhD. (JK), účastí na konferenci a pobytem na Běstvině, zhostili jsme se výpočtů jaksepatří (prvá osoba množného čísla použitá ku dosažení zamýšleného stylistického efektu nás nutí zdůraznit, že tím „zhostili jsme se“ je myšleno „Zbyněk Rohlík se zhostil...“). Po více méně plodných debatách v rámci autorského kolektivu i mimo něj, užívající (užívaje) dostupné matematické literatury, dobrali jsme se (dobral jsem se) k výsledku takto:

1. Čtvercové antiprisma

Čtvercové antiprisma je těleso se dvěma rovnoběžnými čtvercovými podstavami pootočenými navzájem o 45° , jeho plášť je tedy tvořen osmi trojúhelníky. Na přiloženém Obrázku 1 je to těleso ABCDEFGH. Pro další úvahy je na tomto obrázku i krychle ABCDA'B'C'D' (tečkovaně) a některé významné body.



Obrázek 1. Čtvercové antiprisma a krychle

1.1 Řešení na základě průniku krychle a antiprismatu

Objem krychle o hraně a je jak známo:

$$V_{\text{krychle}} = a^3$$

Podle Obrázku 1 je zřejmé, že antiprismatu o podstavné hraně a a výšce rovné a oproti krychli „přebývají“ čtyři jehlany s lichoběžníkovou podstavou (jeden z nich je ABXYE, objem V_{lich}) a „nedostávají“ se mu čtyři trojboké jehlany (jeden z nich je YZB'B, objem V_{troj}). Uvážíme-li,

3. Které dva nerosty rozlišuje Meigenova zkouška? Vysvětlete, jak zkouška funguje. Co je to kobaltová soluce?

Úlomek nerostu B

– viditelně nereaguje s horkou koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (ani když je rozdrčený na prach)

– nerost sám o sobě nebarví plamen. Po vyžhání redukčním plamenem na dřevěném uhlí a ovlhčení produktu kyselinou chlorovodíkovou barví plamen žlutozeleně.

– při žhání na uhlí se neobjevuje žádný nálet

– ponořen do bromoformu klesá ke dnu

– rozdrčený na prach byl žhán s trojnásobným množstvím sody v důlku na dřevěném uhlí tak dlouho, až se roztavil. Stavenou strusku jsme rychle přemístili na stříbrný plíšek a pokapali destilovanou vodou. Na plíšku se objevila černá skvrna.

1. Určete nerost B a zdůvodněte, jak jste k výsledku dospěli. Jaký je starší český název tohoto minerálu?

2. Jak se nazývá zkouška popsaná v posledním bodě určování? Vysvětlete její princip. Jaký prvek se takto dokazuje? Čím je způsobena černá skvrna na plíšku? Jak je možné, že zkouška prokáže prvek v různých oxidačních číslech stejně?

Úlomek nerostu C

– v horké kyselině chlorovodíkové se rozkládá za uvolnění neznámého plynu zapáchajícího po zkažených vejcích

– ponořen do bromoformu klesá ke dnu

– žhán na dřevěném uhlí dává bílý nálet. Pokud tento nálet pokapeme kobaltovou solucí a opět vyžháme, změní se barva na zelenou (nápověda: vzniklé sloučenině se říká Rinmanova zeleň)

1. Určete nerost C a zdůvodněte, jak jste k výsledku dospěli. Jaký plyn se uvolňuje při reakci nerostu s kyselinou chlorovodíkovou? Jaké složení má Rinmanova zeleň a k čemu se užívá?

2. Nerost C má velmi často mnoho příměsí jiných prvků. Jeden kov, který se v nerostu C vyskytuje často jako příměs, se z něj dokonce získává průmyslově (nápověda – tento kov velmi často najdeme v akumulátorech). Jaký je to kov? Tento kov má též svůj vlastní minerál analogický nerostu C. Jak se tento

minerál jmenuje a jakou má barvu a chemické složení? K čemu všemu se používá látka stejného složení jako tento minerál?

Úlomek nerostu D

– v horké kyselině chlorovodíkové ze rozkládá za uvolnění neznámého plynu zápachajícího po zkažených vejcích. Ze získaného ochlazeného roztoku se po přidání další kyseliny chlorovodíkové nic nesráží.

– při žíhání na dřevěném uhlí se velmi snadno taví. Roztavená kulička vylitá na papír se rozstříkne na malé kuličky a ty poskakují po papíře a zanechávají po sobě tečkovanou stopu. Dává bílý nálet, který pokropen kobaltovou solucí a znovu vyžíhán NEZEZELENÁ.

– ponořen do bromoformu klesá ke dnu

– rozložený v kyselině chlorovodíkové dává při neutralizaci amoniakem bílou sraženinu, která je nerozpustná v přebytku amoniaku

– ponoříme-li do roztoku minerálu v horké HCl železný drát, vyloučí se černá vločkovitá sraženina

– ovlhčený kyselinou chlorovodíkovou barví plamen slabě zeleně

1. Určete nerost D a zdůvodněte, jak jste k výsledku dospěli. Z jakého materiálu jsou tvořeny kuličky poskakující po papíře a proč tyto kuličky poskakují?
2. Tento nerost velmi často obsahuje příměs jednoho prvku, který je součástí pigmentu zvaného Cassiův purpur. Jaký je to prvek, jaké je chemické složení tohoto pigmentu a jakou reakcí vzniká?

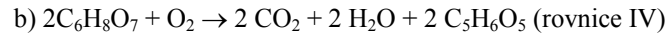
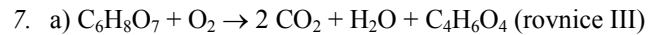
Poznámka: Existuje zde částečná reoxidace koenzymů v anaerobním metabolismu, ale je daleko méně účinná, než je dýchací řetězec.

10. Ke kondenzaci oxalacetátu a acetyl-CoA není třeba žádný redox přenašeč, reakce je nezávislá na kyslíku a může tedy probíhat (je enzymaticky katalyzována). Vznik oxalacetátu a všechny předcházející reakce ale NAD^+ (resp. NAD^+ a FAD) vyžadují.

11. Močovinový nebo také ornithinový cyklus, jeho objevitelé byli Krebs a Henseleit (rok 1932).

Otázka 1 – 1 bod, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,4 bodu, 4 – 0,4 bodu, 5 – 2,6 bodu, 6 – 1 bod, 7 – 1 bod, 8 – 4 body, 9 – 1,5 bodu, 10 – 1 bod, 11 – 0,6 bodu. Celkem 14 bodů.

Zde bylo v zadání chybně uvedeno oxidační číslo – místo arseničnanu byl v původním experimentu použit arsenitan.



Rovnice jsou v souladu s výsledky experimentu.

V přítomnosti malonátu proběhne oxidace citrátu až na sukcinát, na 1 mol citrátu se spotřebuje 1 mol kyslíku.

Arsenitan inhibuje oxidaci citrátu daleko dříve – na úrovni sukcinyl-CoA synthasy. Oxidaci 1 mol citrátu na 2-oxoglutarát odpovídá spotřeba 0,5 mol kyslíku, tedy množství přesně 2krát nižší, než v reakci (IV).

8. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln X$, kde $X = [ox^{2-}] \cdot [NADH] \cdot (10^{-pH}) / ([mal^{2-}] \cdot [NAD^+])$

V hranatých závorkách jsou molární koncentrace produktů, resp. reaktantů, člen $(10^{-pH}) = [H^+] / [H^+]_{std}$ je roven jedné. Zadané neutrální pH odpovídá $[H^+] = 10^{-7} M$ a je současně rovno pH standardních biochemických podmínek ($[H^+]_{std}$). Není tedy třeba žádné korekce na pH.

V rovnováze (reakce neběží žádným směrem) je $\Delta G = 0$, pro poměr $[mal^{2-}] / [ox^{2-}]$ platí:

$$\Delta G^\circ / RT = \ln [mal^{2-}] / [ox^{2-}] + \ln [NAD^+] / [NADH]$$

Po úpravě a odlogaritmování dostaneme

$$[mal^{2-}] / [ox^{2-}] = \exp \{ \Delta G^\circ / RT - \ln [NAD^+] / [NADH] \}$$

Aby reakce probíhala ve prospěch oxalacetátu, musí být poměr $[mal^{2-}] / [ox^{2-}]$ vyšší než tato hodnota. Číselně:

$$[mal^{2-}] / [ox^{2-}] > 1,1 \cdot 10^{-4}$$

Pokud jste počítali se standardními elektrodoovými potenciály reakce, platila v rovnováze rovnost potenciálů.

Po úpravě a dosazení vyšel trochu odlišný výsledek $[mal^{2-}] / [ox^{2-}]$, ale to je dáno tím, že konstanty ΔG° a ΔE° pocházejí z různých zdrojů.

9. Meziprodukty cyklu oxidují koenzymy NAD^+ a FAD , které jsou vázané na bílkovinný přenašeč (apoenzym). Jejich redukované formy ($NADH + H^+$, resp. $FADH_2$) se zpětně oxidují v dýchacím řetězci, akceptorem vodíkových atomů a elektronů je O_2 . Za anaerobních podmínek se koenzymy nemohou regenerovat, jejich zdroje se brzy vyčerpají a cyklus se zastaví.

Úloha č. 5: Honzíkovo trápení

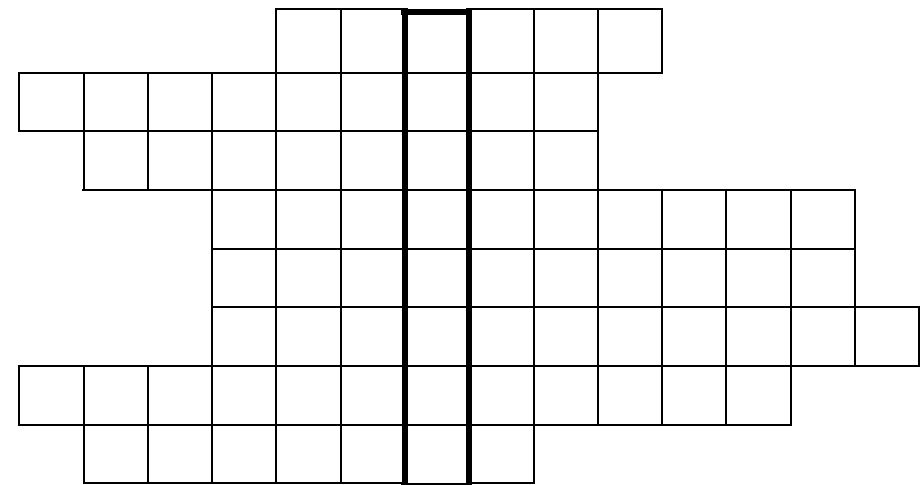
(10 bodů)

autor: Martin Kuchař



Honzík byl docela normální kluk, který měl rád sladkosti ve všech podobách. Nejraději měl však dorty s vaječnými krémy a šlehačkou. Jednoho letního odpoledne Honzu zase honila mlsná, a tak si zašel pro pořádnou dávku do cukrárny. Druhý den ráno mu však nebylo dobře a i čas strávený na toaletě byl povážlivě dlouhý. Dále si stěžoval na bolesti břicha a zvracel. Maminka mu naměřila teplotu přes $38^\circ C$. Protože se to Honzovi nestalo poprvé, věděla hned, co mu má naordinovat z domácí lékárničky.

1. Vaším úkolem bude zjistit jaký zázračný lék to maminka Honzovi podala.



Řádek:

- 1 – Chorvatský nositel Nobelovy ceny za organickou chemii (absolvent VŠCHT)
- 2 – Fosfonalkanový inhibitor DNA-polymerázy
- 3 – Rod bakteriálního původce zápalu plic
- 4 – Jedno z antibiotik ve framykoinové masti
- 5 – Jediné sexuální přenosné virové onemocnění s existujícím očkováním

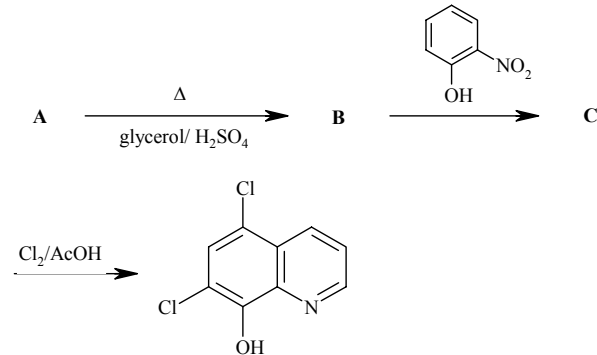
6 – Antibiotikum, u kterého je prokázána souvislost s hnědnutím zubů a s podezřením na teratogenitu

7 – Rod houby produkující erythromycinová antibiotika

8 – Objevitel prvních prakticky použitelných antibiotik

Poznámka: Křížovku si překreslete a přiložte k Vašemu řešení.

2. Doplňte reakční schéma výše zmíněného léčiva.



Obrázek 1. Reakční schéma

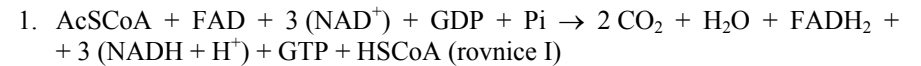
3. Doplňující otázky

- Jak se nazývá reakce vedoucí k produktu B?
- Proč se při reakci látky B používá jako oxidační činidlo *o*-nitrofenol?
- Zamyslete se nad posledním stupněm syntézy a vysvětlete regiosektivitu chlorace.
- Do jaké skupiny léčiv tento lék patří?
- Jakou chorobou Honzík trpěl?

Úloha č. 5: Objev citrátového cyklu

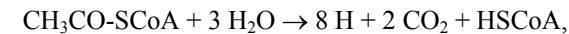
(14 bodů)

autor: Helena Handrková



(AcSCoA = acetyl koenzym A, HSCoA = volný koenzym A)

některé učebnice uvádějí tuto rovnici v různých zkrácených verzích, např.:



za tuto neúplnou rovnici bylo uděleno 0,5 bodu.

- Jakákoliv buňka, která nemá mitochondrie, např. parazitické prvoci (Trichomonas, Giardia), nebo erythrocyt.
- Mitochondrie, matrix. (U prokaryot probíhá na plasmatické membráně.)
- Redoxní reakce.
- $2 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 9 \text{O}_2 \rightarrow 12 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (rovnice II)

$$1 \text{ mol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \quad 4,5 \text{ mol O}_2$$

$$3 \text{ mmol C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \quad 3,4,5 \text{ mmol} = 13,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol O}_2$$

$$V = nRT/p, \text{ kde } n = 13,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, T = 298 \text{ K a } p = 101 \text{ 325 Pa.}$$

$$V = 330,1 \cdot 10^{-6} \text{ l} = 330,1 \text{ ml}$$

Poznámka: Bylo možné řešit také pomocí molárního objemu kyslíku nebo jeho hustoty.

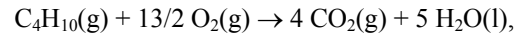
Přidaný citrát se za aerobních podmínek a enzymové katalýsy neodbourává podle výše uvedené rovnice (II), ale toliko na oxalacetát (rovnice I). Oxalacetát kondensuje s dvojhlíkatým fragmentem acetyl-CoA a vzniká opět citrát. Ten se v další otáčce Krebsova cyklu opět odbourá na oxalacetát a tak stále dokola, což vede k oxidaci velkého množství molekul acetyl-CoA. Kyslík se spotřebuje na oxidaci koenzymů FADH₂, NADH+H⁺ v dýchacím řetězci a počet otáček Krebsova cyklu je úměrný jeho spotřebě. Přídavek citrátu katalysoval odbourání mnoha dalších dvojhlíkatých fragmentů acetyl-CoA.

6. a) Malonát: kompetitivní inhibice, blokuje sukcinát-dehydrogenasu (vznik fumarátu).

b) Arsenitan: nekompetitivní inhibice, kovalentně se váže na enzymy obsahující SH skupiny (zde sukcinyl koenzym A syntetasu), blokuje sukcinyl-CoA-synthasu (vznik sukcinyl-CoA).

Reakčnou entalpiu zasa možno vyjadriť pomocou spaľovacích entalpií látok v danej reakcii.

Keďže sa jedná o reakciu



jej reakčná entalpia bude

$$\Delta_r H^0 = -\sum \nu_j \Delta_c H^0_j = \Delta_c H^0(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{g}) = -2878.10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (22)$$

Tento záver sa dal očakávať aj bez príslušného výpočtu.

Teraz už ľahko určíme látkové množstvo butánu potrebného na generovanie tepla (23).

$$n = q_c / |\Delta_r H^0| = 2,66 \cdot 10^6 / 2878.10^3 = 0,924 \text{ mol} \quad (23)$$

Pre hmotnosť butánu ($M = 58,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dostaneme rovnicu (24).

$$m = Mn = 58,12 \cdot 0,924 = 54 \text{ g} \quad (24)$$

$$5. \theta_2 = 96,0 \text{ }^\circ\text{C}, T_2 = 369,2 \text{ K}, \Delta_{\text{vap}} H^0 = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, T_{\text{sur}} = 298,2 \text{ K}$$

Z teploty varu vody pri danom tlaku možno tento tlak ľahko určiť podľa Clausiovej – Clapeyronovej rovnice (9) (pre vodu možno znova použiť $p_1 = 101\,325 \text{ Pa}$ a $T_1 = 373,15 \text{ K}$)

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}} H^0 / R)(1/T_1 - 1/T_2), \quad (9)$$

ktorú sme si upravili na tvar (25).

$$\ln p_2 = \ln p_1 + (\Delta_{\text{vap}} H^0 / R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad (25)$$

$$\ln p_2 = \ln 101325 + (40,7 \cdot 10^3 / 8,314)(1/373,15 - 1/369,2) = 11,38$$

$$p_2 = 87,9 \text{ kPa}$$

Poznáme teplotu okolitého vzduchu, a tak možno nadmorskú výšku vypočítať z barometrického vzorca (1), z ktorého pre h po drobnej úprave dostaneme

$$h = \left(\frac{RT_{\text{sur}}}{Mg} \right) \ln \left(\frac{p_0}{p_2} \right) = \left(\frac{8,314 \cdot 298,2}{28,95 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} \right) \ln \left(\frac{101325}{87,9 \cdot 10^3} \right) \quad (26)$$

$$h = 1,24 \text{ km n.m.}$$

Otázka 1 – 1 bod, 2 – 5 bodů, 3 – 2 body, 4 – 3 body, 5 – 2 body. Celkem 13 bodů.

Autorské řešení úloh 1. série

Úloha č. 1: Baron Krohneman

(5 bodů)

autor: Michal Řezanka, Pavel Řezanka

1. Co je to alchymie? To je velice základní otázka, protože se na ni nedá jednoduše odpovědět. Odpověď by vydala možná i na víc než jednu knížku, proto bychom vám doporučili (pokud vás to zajímá), abyste si přečetli nějakou knížku o alchymii. Pro ostatní se pokusíme definici shrnout do několika vět.

Alchymie byla neexaktní předchůdkyně chemie, nejednalo se v ní pouze o výrobu zlata, elixíru nesmrtnosti, všeléku apod., ale měla i svou duchovní a mystickou stránku (duchovní vývoj, hledání moudrosti, sebezdokonalování ...). Alchymie se snažila o přeměnu něčeho nedokonalého v dokonalejší (ať už se jednalo o přeměnu obecných kovů ve zlato nebo přeměnu člověka samotného).

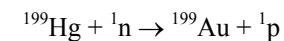
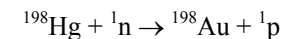
Pokud se nám z vašeho řešení zdálo, že přibližně víte, o co jde, dostali jste plný počet bodů.

2. Význam symbolu zjevně vychází z pozorování, že hadi svlékají kůži, takřkajíc se v časových intervalech „obnovují“. Pro jeho pochopení je zásadní vědět, že „obnova“ hada byla kladena do souvislosti a každodenní smrti a znovuzrozením slunce. Vyjadřuje se tím věčný koloběh všeho dění, v němž život a smrt, plození a zánik jsou jen stádia věčného pohybu, v němž se nic neztrácí a v němž se věčnost uskutečňuje jako věčný návrat.

Uroboros v alchymii značí praktické alchymistické dílo s jeho cyklickými procedurami podle principu „*solve et coagula*“. Toto heslo, prikazující rozdělit a sloučit v dokonalejší podobě, se opírá o základní představy, že svět tvoří jednotu (známé heslo „všechno je jedno“ – „*hen to pan*“). Alchymisté se na základě představ, že se hmota skládá ze stejných látek, pokoušeli například o transmutaci. Chtěli připravit primární materii, ze které je složeno všechno, a posléze z ní připravit zlato.

Uroboros měl i konkrétní význam sloučenin. Mohl být zelený, kupodivu se tím minil červený oxid železitý, mohl se vyskytnout i had moudrosti a kdo ho ochutnal a přežil to, věděl nadosmrti, že není vhodné ochutnávat neznámé sloučeniny. Byl to prudce jedovatý sublimát, chlorid rtuťnatý.

3. Jako prvním se to podařilo fyzikům Harvardské univerzity R. Sherrovi a K. T. Bainbridgeovi v roce 1941.



4. Ano, i v dnešní době jsou lidé, kteří věří, že dokážou vyrobit kámen mudrců. Jako příklad jmenujme knihu, která se nám nedávno dostala do ruky: Albertus, F.: Příručka alchymisty. VOLVOX GLOBATOR, Praha 2000.
5. Obrázků se nám sešlo opravdu hodně, za což Vám děkujeme. Ty nejhezčí vyvěsíme na naši nástěnku na Přírodovědecké fakultě, takže pokud se k nám přijdete podívat na den otevřených dveří, který bude 13. 12., určitě je uvidíte.

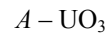
Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 1 bod, 4 – 0,25 bodu, 5 – 2,25 bodu. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 2: Exkurze

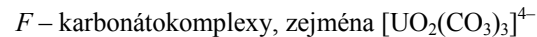
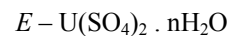
(10 bodů)

autor: Jan Kotek, Zbyněk Rohlík

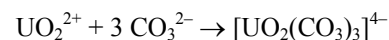
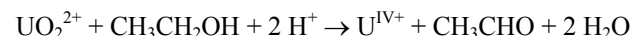
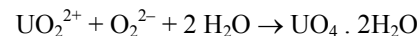
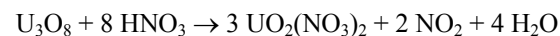
1. Identifikace jednotlivých látek a rovnice popisující jednotlivé chemické procesy jsou uvedeny níže.



$D - \text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ („kyselinu peruranovou“ jsem neuznával, jako produkt je v relevantní literatuře uváděn jen $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ty dvě vody nejsou hydrátové, UO_4 bezvodý neexistuje.)



Za každý správný vzorec 0,5 bodu, celkem 3,5 bodu.



Za každou správně vyčíslenou rovnicí 0,7 bodu, celkem 4,2 bodu.

3. Na základě údajů v zadání úlohy víeme, že

$$t_1 = \text{const}/k(T_1) \quad (12)$$

$$t_2 = \text{const}/k(T_2) \quad (13)$$

Kombinací rovnic (12) a (13) dostaneme rovnici (14).

$$t_2 = t_1 \cdot k(T_1)/k(T_2) \quad (14)$$

Rýchlostné konstanty řáhko určíme z Arrheniovej rovnice (15).

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (15)$$

A je predexponenciálny faktor, ktorý nezávisí od teploty. Kombináciou (14) a (15) dostaneme ($t_1 = 3 \text{ min}$) $t_2 = t_1 \cdot e^\xi$, kde

$$\xi = (E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1) = (75 \cdot 10^3 / 8,314)(1/366,8 - 1/373,2) = 0,422 \quad (16)$$

a pre reakčný čas z (16) dostaneme $t_2 = 3 \cdot e^{0,422} = 4,6 \text{ min}$.

4. $\rho = 0,98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $V = 9,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$, $c = 3,77 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\theta_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\theta_2 = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 1/2$

Hmotnosť vína bude

$$m = \rho V = 0,98 \cdot 9,0 \cdot 10^3 = 8,82 \cdot 10^3 \text{ g} \quad (17)$$

Mernú tepelnú kapacitu považujeme za konštantnú, preto pre teplo prijaté vínom možno napísať rovnicu (18).

$$q_p = mc\Delta T = mc(\theta_2 - \theta_1) = 8,82 \cdot 10^3 \cdot 3,77 \cdot (65 - 25) = 1,33 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (18)$$

Za účinnosť ($\varepsilon = 1/2$) možno považovať podiel tepla prijatého vínom q_p a tepla vzniknutého dokonalým spálením butánu q_c (19).

$$\varepsilon = q_p/q_c \quad (19)$$

A z (19) pre teplo vzniknuté spálením butánu dostaneme rovnicu (20).

$$q_c = q_p/\varepsilon = 1,33 \cdot 10^6 / (1/2) = 2,66 \cdot 10^6 \text{ J} \quad (20)$$

Toto teplo ale možno napísať aj ako súčin molárnej reakčnej entalpie a látkového množstva n (21).

$$q_c = n |\Delta_r H^0| \quad (21)$$

Teraz už z (5) ľahko zistíme, že

$$dp/p = -Mgdh/RT, \quad (6)$$

predpokladáme, že teplota sa nemení.

Pri integrovaní rovnice (6) si musíme uvedomiť, že $p = p_0$ ak $h = 0$, a konštantu v rovnici Cauchyovej úlohy

$$\ln p = \text{const} - Mgh/RT \quad (7)$$

možno určiť z počiatočných podmienok: $\ln p_0 = \text{const}$. Rovnica (7) dáva závislosť

$$\ln p = \ln p_0 - Mgh/RT \quad (8)$$

ekvivalentnú s barometrickým vzorcom (1).

2. $\Delta_{\text{vap}}H^0 = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (hodnota pre $100 \text{ }^\circ\text{C}$, v danom teplotnom intervale takmer nezávisí od teploty), $p_2 = 80,6 \text{ kPa}$

Teplotu varu vody pri tomto tlaku vypočítame na základe známych údajov pre vodu ($T_1 = 373,2 \text{ K}$, $p_1 = 101\,325 \text{ Pa}$) a Clausiovej-Clapeyronovej rovnice (9)

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}}H^0/R)(1/T_1 - 1/T_2) \quad (9)$$

ktorú si pre naše potreby upravíme na tvar (10).

$$1/T_2 = 1/T_1 + (R/\Delta_{\text{vap}}H^0)\ln(p_1/p_2) \quad (10)$$

$$1/T_2 = 1/373,2 + (8,314/40,7 \cdot 10^3) \ln(101325/80,6 \cdot 10^3) = 2,727 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1},$$

a teda $T_2 = 366,8 \text{ K}$, čiže $\theta_2 = 93,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Troutonovo pravidlo hovorí, že kvapaliny s dostatočne ľažkými molekulami (v štruktúrach ich kvapalného skupenstva nesmú existovať vodíkové väzby) majú pri svojom normálnom bode varu rovnakú molárnu entropiu vyparovania (číselne je to asi $85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Výpočet pre vodu dáva však hodnotu

$$\Delta_{\text{vap}}S^0 = \Delta_{\text{vap}}H^0/T_b = 40,7 \cdot 10^3 / 373,15 = 109 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad (11)$$

Vodíkové mostíky hrajú svoju rolu aj tesne pod bodom varu vody, čo silne znižuje entropiu kvapalnej vody. Výparná entropia vody je preto vyššia ako by sme očakávali podľa tohto pravidla [11]. Troutonovo pravidlo takisto neplatí pre MetOH , EtOH ($\Delta_{\text{vap}}S^0 > 85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, vodíkové mostíky) alebo pre H_2 , CH_4 , N_2 ($\Delta_{\text{vap}}S^0 < 85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ich molekuly sú príliš ľahké).

2. Františka zrak nešálil, krystaly dusičnanu uranylu jeví triboluminiscenci – čož je emise svetla provázající destrukci. krystalové mřížky. Perlička v UV žltozeleně fluoreskuje.
3. Státní podnik DIAMO, Stráž pod Ralskem (mimoходом mimořádně odpudivé město).
4. Technologie získávání uranu v DIAMO je zhruba takováto: do podzemí se soustavou vrtů pumpuje směs H_2SO_4 (rozpuštění rudy a tvorba sulfatokomplexů uranylu – hlavně $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$), HNO_3 (rozpuštění rudy a oxidace U^{n+} na $\text{U}^{\text{VI}+}$) a HF (rozpuštění a rozrušování podloží, aby roztok snadněji protékal). Sulfatokomplexy uranu se pak zachytí na anexu (kyselé roztoky po doplnění obsahu kyselin putují zpátky pod zem) a po eluci se amoniakem sráží diuranan amonný – tzv. žlutý koláč. Ten představuje hlavní produkt závodu, který se snadno (žiháním) přepracovává na oxidy používané v jaderné technologii. (Spousta z vás zdůvodňovala přítomnost HF výrobou UF_4 apod. V DIAMO se výroba kovového uranu neprováděla.) V současné době je těžba zastavena a probíhá sanace zamořeného podzemí (časový plán 30–40 let). Loužičí roztoky jsou neutralizovány, zahušřovány a přepracovávány na kamenec hlinito-amonný (který byl nutně i odpadním produktem při výrobě – hliníku je v zemské kůře mnoho a amoniak se v technologii používal na neutralizace).
5. Ekologický tento postup rozhodně přijatelný není; o zahájení těžby rozhodly politické důvody. K rozsáhlé kontaminaci spodních vod nedošlo spíše náhodou a díky včasnému zřízení hydrobariéry. Nyní je nutno skladovat obtížně zpracovatelný kamenec a navíc je třeba sanovat i vylouhovaná překvapení – beryllium, radium, thallium etc. Na povrchu ovšem bují vegetace, pobíhají srnky a rostou houby (hříby), a to díky tomu, že obrovský areál závodu byl oplocen a přísně hlídán (srovnej vojenské prostory).

Pro zájemce o podrobnější informace doporučuji:

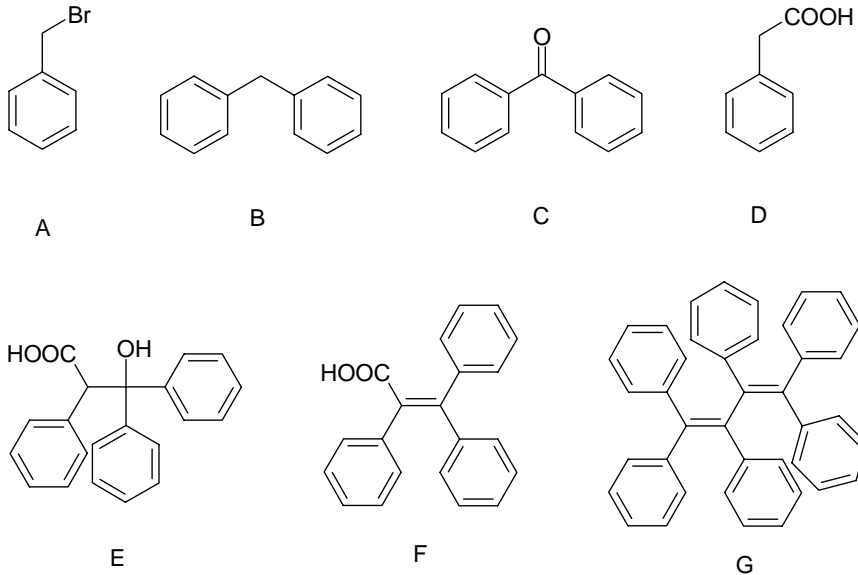
- http://www.volny.cz/casopis.energetika/e_0903_4.html
- <http://www.diamo.cz/tuu/tuu/index.htm>

Otázka 1 – 7,7 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 0,5 bodu, 4 – 1,3 bodu. Celkem 10 bodů.

Úloha č. 3: Menší organická syntéza**(7 bodů)**

autor: Ondřej Kundrát

Vzorce sloučenin jsou uvedeny na obrázku 1, jejich názvy přímo v příslušném textu.



Obrázek 1. Vzorce sloučenin A – H

Za každý správný vzorec 0,5 bodu, za název po 0,2 bodu, celkem 4,9 bodu.

1. Radikálová substituce na uhlíku sousedícím s násobnými vazbami. Látkou *A* je benzylbromid (případně benzylchlorid).
2. Jedná se o reakci organolithného činidla – dojde k nukleofilní substituci bromu, vzniká difenylmethan *B*. Činidlo se připraví bromací benzenu a následnou reakcí s Li v prostředí THF (tetrahydrofuran).
3. Oxidací např. pomocí chromsirové směsi se připraví benzofenon (*C*).
4. Benzylbromid se reakcí s Mg v THF převede na Grignardovo činidlo benzylmagnesiumbromid, který poté atakuje elektrofilní uhlík v CO₂. Vzniká fenyloctová kyselina (*D*), která je ve srovnání se známější octovou kyselinou (pK_a = 4,76) silnější kyselinou (pK_a = 4,31) díky indukčnímu efektu elektronegativní fenylové skupiny, která tímto svým působením oslabuje vazbu O–H v karboxylové skupině. Tím je usnadněno štěpení této vazby.

5. Ester fenyloctové kyseliny poskytuje v prostředí NaOH a C₂H₅ONa enolát (podobně jako ethylacetoacetát), který dále reaguje s elektrofilním uhlíkem karboxylové skupiny benzofenonu. Po kyselé hydrolyze vznikne sloučenina *E* (2,3,3-trifenyl-3-hydroxypropanová kyselina).
6. Tato hydroxykyselina snadno dehydratuje – důvodem je výhodnost konjugovaného systému. Vzniká 2,3,3-trifenylakrylová kyselina (*F*), která nejeví žádnou geometrickou izomerii.
7. Po převedení na sodnou sůl a působením elektrického proudu (Kolbeho elektrosyntéza) dochází k dekarboxylaci a spojení vniklých radikálů na sloučeninu *G* – 1,1,2,3,4,4-hexafenylbuta-1,3-dien (nebo též perfenylbutadien).

Reakce 2 – 0,8 bodu, 4 – 0,8 bodu a 6 – 0,5 bodu. Za vzorce 4,9 bodu Celkem 7 bodů.

Úloha č. 4: Ako použít teplomer namiesto buzoly**(13 bodů)**

autor: Viliam Kolivoška

1. $p_0 = 101\,325\text{ Pa}$, $T_{\text{sur}} = 298,2\text{ K}$, $h = 2000\text{ m n.m.}$, $M = 0,02895\text{ kg.mol}^{-1}$, $g = 9,81\text{ m.s}^{-2}$

Hodnotu aktuálního atmosferického tlaku vypočítame jednoducho dosadením hodnôt do barometrického vzorca (1).

$$p = p_0 \cdot e^{-Mgh/RT_{\text{sur}}} = 101325 \cdot e^{-0,02895 \cdot 9,81 \cdot 2000 / (8,314 \cdot 298,2)} = 80,6\text{ kPa} \quad (1)$$

Pri odvodzovaní barometrického vzorca (1) si najprv treba uvedomiť diferenciálnu závislosť zmeny tlaku s nadmorskou výškou (tlak s rastúcou nadmorskou výškou klesá) (2).

$$dp = -\rho g dh \quad (2)$$

Predpokladajme teraz, že vzduch sa správa ako ideálny plyn, preto pre jeho správanie možno použiť stavovú rovnicu pre ideálny plyn a do (2) dosadiť.

$$pV = mRT/M \quad (3)$$

Rovnicu (3) možno pre naše potreby upraviť na tvar (4).

$$pM = \rho RT \quad (4)$$

A teda

$$\rho = pM/RT \quad (5)$$

