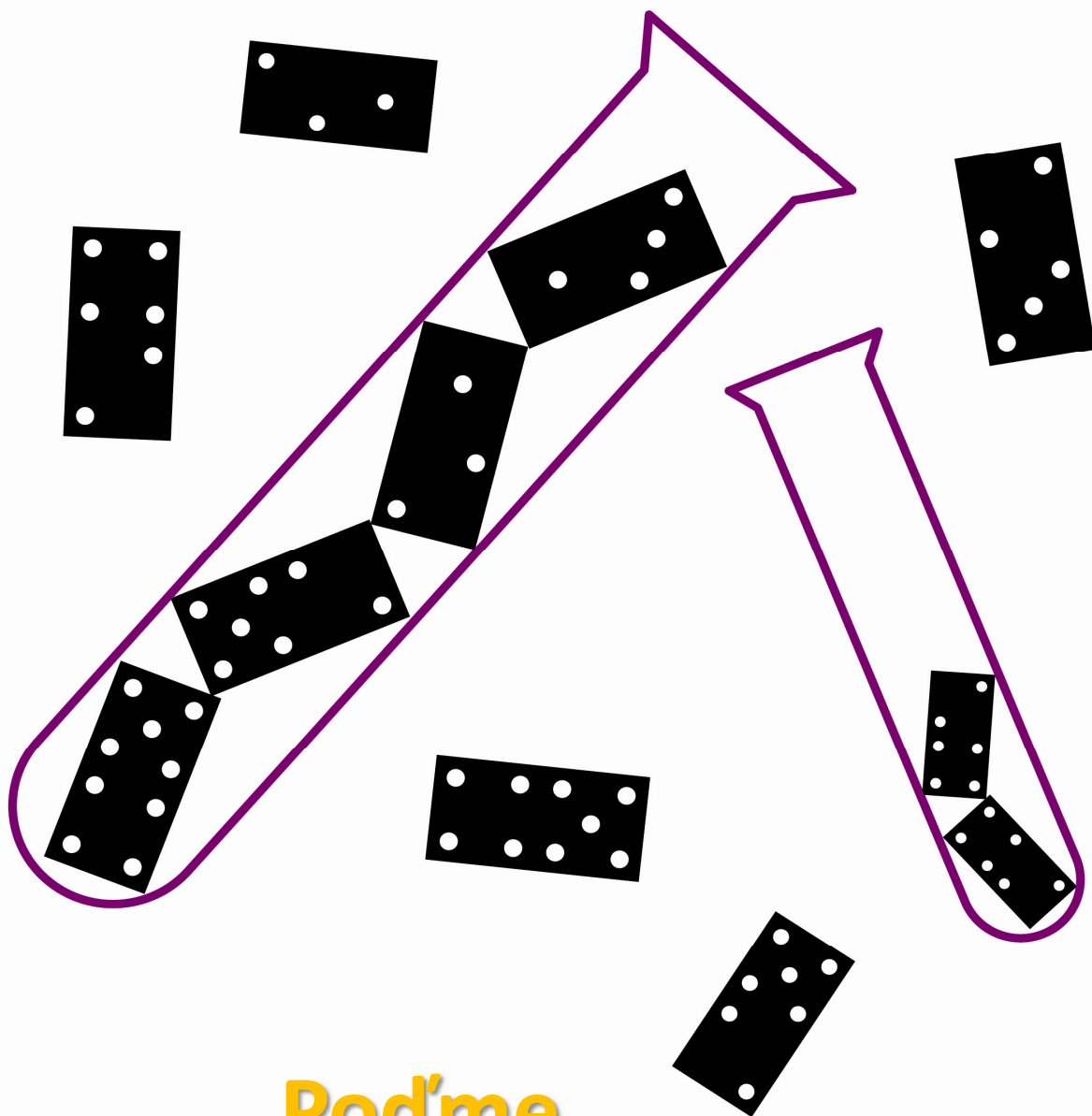




KATEDRA GENETIKY
KATEDRA BIOCHÉMIE
KATEDRA ORGANICKEJ CHÉMIE
PRÍRODOVEDECKEJ FAKULTY UK V BRATISLAVE
OBČIANSKE ZDRUŽENIE NATURA



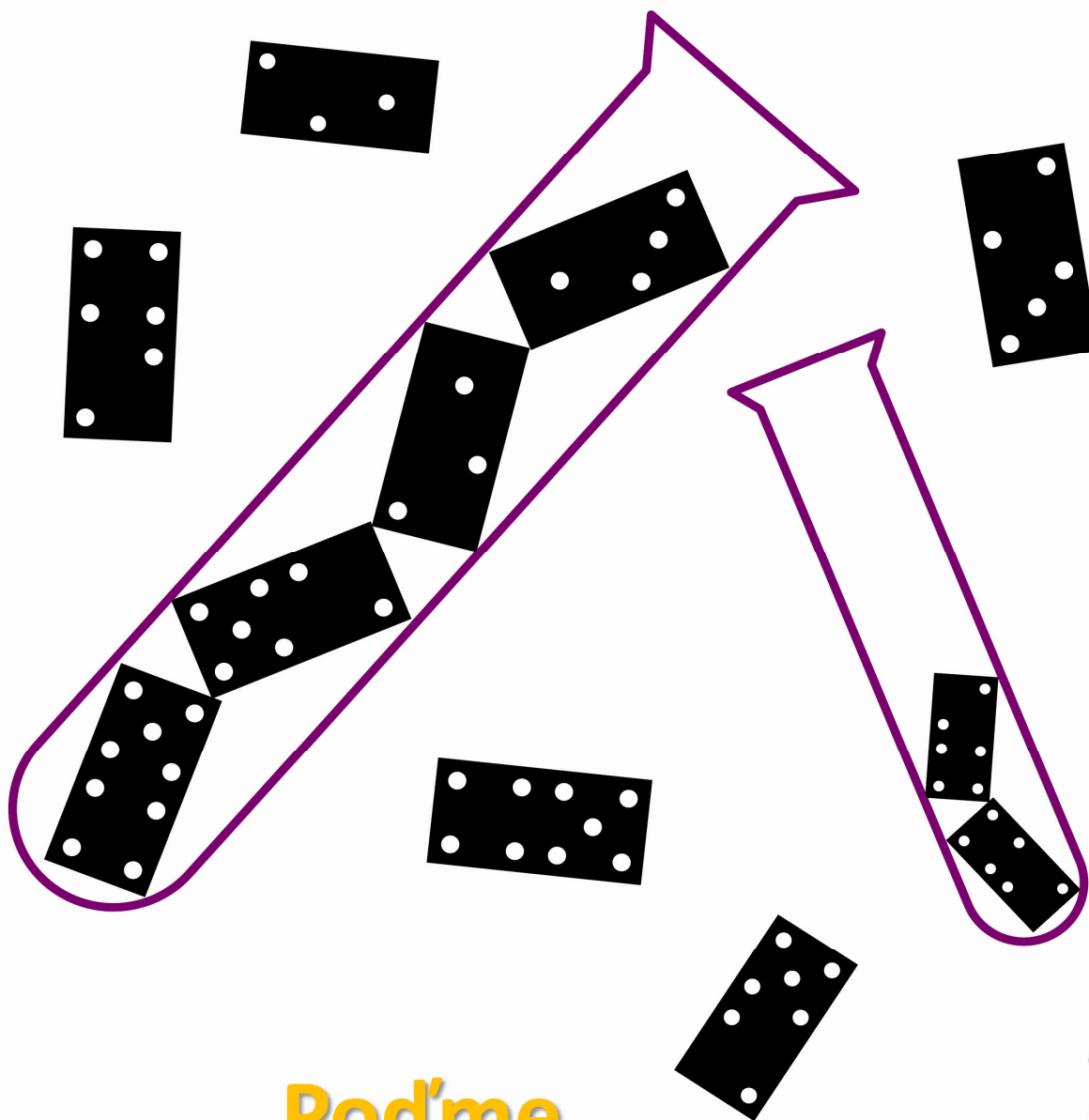
**Pod'me
experimentovať...**

2010
UNIVERZITA KOMENSKÉHO BRATISLAVA

ISBN 978-80-223-2857-9



KATEDRA GENETIKY
KATEDRA BIOCHÉMIE
KATEDRA ORGANICKEJ CHÉMIE
PRÍRODOVEDECKEJ FAKULTY UK V BRATISLAVE
OBČIANSKE ZDRUŽENIE NATURA



Pod'me
experimentovať...

...v chémii

2010
UNIVERZITA KOMENSKÉHO BRATISLAVA

ISBN 978-80-223-2857-9

POĎME EXPERIMENTOVAŤ..., 2010

Druhé, doplnené vydanie

AUTORI:

CHÉMIA: M. MEČIAROVÁ, I. SIGMUNDOVÁ, V. POLÁČKOVÁ, P. MAGDOLEN, I. VALENT,
P. PETROVIČ, E. SMREKOVÁ, J. BENKO, A. BOHÁČ

BIOLÓGIA: E. GÁLOVÁ, I. KIŠŠOVÁ, J. NOSEK, P. POLČIC, M. SLANINOVÁ, A. ŠEVČOVIČOVÁ,
E. TOMÁŠKA

RECENZENT: DOC. RNDR. MARTA SALISOVA, CSC.

PODPORENÉ:

Laboratórne sústredenia *Bio-* a *ChemWorkshop* a ďalšie popularizačné aktivity sú v súčasnosti podporované projektom APVV-LPP-0063-07 LifeSciEdu: *Motivácia stredoškolákov pre štúdium prírodných vied prostredníctvom kombinácie selektívnych a neselektívnych typov popularizačných aktivít.*

POĎME EXPERIMENTOVAŤ..., 2010

GYDALA: UNIVERZITA KOMENSKÉHO BRATISLAVA

EDITORI: ANDREJ BOHÁČ (CHÉMIA) & ANDREA ŠEVČOVIČOVÁ (BIOLÓGIA)

NÁVRH OBÁLKY: ELIŠKA GÁLOVÁ & ELIŠKA GÁLOVÁ ML.

ISBN 978-80-223-2857-9

Obsah

1 Úvod 6

2 Vône a organické zlúčeniny 7

2.1 Úvod k vonným látkam 7

2.2 Kozmetická chémia 11

2.2.1 Vonné látky rastlinného pôvodu 12

- Grapefruit 15
- Enantioméry limonénu a karvónu 16
- Škoricový aldehyd 17
- Káva 18
- Eugenol 20
- Cesnak a cibuľa 21
- Chren 23
- Durian 24

2.2.2 Vonné látky živočíšneho pôvodu 27

- Kastoreum 27
- Cíbet 28
- Mošus 28
- Ambra 29
- Vôňa mora 30

2.2.3 Syntetické vonné látky 30

- Ovocné vonne 31
- Vône zelene 32
- Morské vonne 33
- Kvetinové vonne 34
- Korenisté vonne 37
- Vône dreva 38
- Syntetický Mošus 40
- Vôňa ambry 41

2.2.4 Izoamyl-acetát – banánová aróma, útočný feromón včely medonosnej 42

- Vlastnosti izoamyl-acetátu a iných vonných esterov 42
- Mechanizmus kyslo katalyzovanej prípravy izoamyl-acetátu 42

2.2.5 Wintegreenova silica 43

- Výskyt, vlastnosti a využitie metyl-salicylátu 43
- Mechanizmus syntézy metyl-salicylátu 44

2.2.6 „Hyacinťový alkohol“ – 3-fenylprop-2-én-1-ol 44

- Výskyt a vlastnosti 3-fenyl-prop-2-én-1-olu 44
- Mechanizmus syntézy 3-fenylprop-2-én-1-olu 45

2.2.7	Voňavý nerolín	45
•	Mechanizmus prípravy	45
2.2.8	Vôňa praženej kukurice	46
•	Mechanizmus syntézy	46
2.3	Najhoršie zapáchajúce látky	47
•	Neprijemne zapáchajúce látky živočíšneho pôvodu	47
•	Neprijemne zapáchajúce syntetické látky	47
2.4	Experimentálna časť – vonné látky	48
2.4.1	Syntéza izoamyl-acetátu (banánovej arómy) klasickým zahrievaním reakčnej zmesi	48
2.4.2	Syntéza izoamyl-acetátu v podmienkach mikrovlnného žiarenia	50
2.4.3	Syntéza metyl-salicylátu (arómy ústnej vody)	52
2.4.4	Redukcia škoricového aldehydu na „hyacintový alkohol“	54
2.4.5	Príprava voňavého nerolínu	57
2.4.6	Vôňa praženej kukurice	59
2.5	Experimentálna časť - jednoduché dôkazové reakcie štruktúr rôznych organických zlúčenín	60
2.5.1	Reakcia s Bradyho činidlom - dôkaz karbonylovej skupiny	60
2.5.2	Reakcia s Tollensovým činidlom – dôkaz aldehydov	61
2.5.3	Reakcia s Fehlingovým činidlom – dôkaz alifatických aldehydov	62
2.5.4	Reakcia s Lugolovým činidlom (jodoformová reakcia) – dôkaz metylketónov	63
2.5.5	Reakcia s kyselinou chrómovou – dôkaz aldehydov a alkoholov	64
2.5.6	Dychová skúška na alkohol	65
3	Zaujímavé organické zlúčeniny z prírodných zdrojov	66
3.1	Látky z prírodných zdrojov	66
3.1.1	Rastlinné farbivá	66
•	Delenie pigmentov tenkovrstvovou chromatografiou.	68
•	Izolácia listových pigmentov	69
•	Izolácia β -karoténu a lykopénu z paradajkového pretlaku	69
3.1.2	Látky chuťové	70
•	Kapsaicín (trans-8-metyl-N-vanilyl-6-nonénamid)	70
•	Trimyristín	73
3.1.3	Látky vonné	74
•	Spôsob izolácie silíc	78
•	Pomarančová silica	79
•	Rumančeková silica	80
•	Klinčeková silica	82
•	Zázvorová silica	83
3.1.4	Alkaloidy	86
•	Kofeín	88
•	Teobromín	90
3.2	Anestetiká	91
3.2.1	Benzokaín	91
3.3	Experimentálna časť	94

3.3.1	Syntéza anestetika BENZOKAÍNU, 94
•	BENZOKAÍN - postup A 94
•	BENZOKAÍN - postup B 96
3.3.2	Izolácia zaujímavých prírodných zlúčenín 97
•	Izolácia TRIMYRISTÍNU z muškátového orieška 97
•	Príprava CHAMAZULÉNU z kamiliek 98
•	Izolácia KOFEÍNU z čierneho čaju 100
•	Izolácia TEOBROMÍNU z kaka 103
•	Izolácia VONNÝCH SILÍC z citrusovej kôry 105
•	Izolácia EUGENOLU z klinčekov 107
3.3.3	Syntéza ZINGERÓNU látky s korenistou vôňou 109
•	Syntéza DEHYDROZINGERÓNU 109
•	Syntéza ZINGERÓNU 110
4	Chémia liečiv a hygieny 113
4.1	Úvod k zlúčeninám s liečivým a dezinfekčným účinkom 113
4.1.1	Repelent s tradíciou 113
4.1.2	Acylpyrín 115
4.1.3	Mydlo 120
4.2	Experimentálna časť 125
4.2.1	Syntéza DEET – repelentu voči bodavému hmyzu 125
4.2.2	Syntéza ACYLPYRÍNU – analgetika, antipyretika a antitrombotika 131
4.2.3	Syntéza HYACINTOVEJ ARÓMY (1-bróm-2-fenyletenu) 134
4.2.4	Príprava mydla 140
4.3	Dezinficiencia a antiseptiká 141
4.3.1	História 142
4.3.2	Mechanizmus účinku 142
4.3.3	Amóniové soli 143
4.4	Experimentálna časť 144
4.4.1	Syntéza amóniovej soli decyldimetylbenzylamónium bromidu 144
4.5	Antitusikum GUAJAFENEZÍN 148
4.5.1	Syntéza 3-(2-metoxifyenoxy)-1,2-propándiolu 149
5	Chemické zlúčeniny farieb, svetla a fluorescence 154
5.1	Úvod k farebným a svetloemitujúcim organickým látkam 154
5.1.1	Organické zlúčeniny a farby 155
5.1.2	Organické zlúčeniny a fluorescence 161
5.1.3	Chemiluminiscencia - chemické svetlo 162
5.2	Experimentálna časť 166
5.2.1	Príprava FENOLFTALEÍNU – acidobázický indikátor 166
5.2.2	Príprava FLUORESCEÍNU – detektívna molekula 169
5.2.3	Syntéza LUMINOLU – prekursoru chemického svetla 172
5.2.4	Syntéza METYLORANŽE – acidobázického indikátoru 174
5.2.5	Syntéza METYLČERVENE – acidobázického indikátora 176

5.2.6	Syntéza METYLÉNOVEJ MODREJ – redoxného indikátora	178
5.2.7	Syntéza LUCIGENINU – svietiacej substance	179
6	Organické zlúčeniny a fyzikálna chémia	181
6.1	Úvod k oscilačným reakciám a kryoskopickému určeniu mólovej hmotnosti	181
6.1.1	Štúdium oscilačnej chemickej reakcie a chemických vln	181
6.1.2	Kryoskopické určenie molekulovej hmotnosti zlúčenín	185
6.2	Experimentálna časť	187
6.2.1	Oscilačná Belousovova - Žabotinského reakcia	187
6.2.2	Stanovenie mólovej hmotnosti GÁFRU kryoskopickou metódou	188
6.3	Stanovenie efektu substituenta v redukcii benzochinónu pomocou cyklickej voltametrie a kvantovochemických výpočtov	192
6.3.1	Cyklická voltametria	192
6.4	Experimentálna časť	200
6.4.1	Stanovenie formálnych redukčných potenciálov p-benzochinónu	200
	• Molekulové modelovanie	202
6.5	Fluorescenčná analýza	205
7	Akčné príbehy s fyzikálnou chémiou	214
7.1	Nová interpretácia slovenských ľudových rozprávok	214
7.1.1	Popolvárov princíp elektrochemického čistenia kovov	215
7.1.2	Problém so skvapalňovaním plynov	218
7.1.3	Fázové premeny oxidu uhličitého	224
7.1.4	O Popoluške, entropii a hrstkovej polievke	229
7.1.5	Problém energie a spracovania ropy v Popolvárovom kráľovstve	234
7.1.6	Osmotický tlak a reverzná osmóza	240
7.1.7	Soľ nad zlato	245
7.1.8	Ako Popoluška prekabátila Martinka Klingáča	248
7.1.9	Macov únik balónom	252
7.1.10	Maco Giever – legenda pokračuje	254
7.1.11	Tlmivý roztok, alebo ako Maco Gyver zachránil firmu TGM	256
7.1.12	Maco Giever zasahuje v Rusku	259
7.1.13	Misia Maca Gievera proti drogovej mafii	264
7.1.14	Misia Maca Gievera proti drogovej mafii – pokračovanie	269
7.1.15	Ako bača Ondro Beťár Chromý oklamal hlúpeho krčmára	271
7.1.16	Ako bača Ondro Beťár Chromý zúčtoval s výpalníkmi	275
7.1.17	Bol to Chattušiliš III.?	276
7.1.18	Koľko vody obsahuje šunka, alebo prečo sú morské ľadovce sladké	279
7.1.19	Honba za dedičstvom, alebo ako účinnou extrakciou k dedičstvu firmy JUNGLE PHARMACY prist	281
7.1.20	O zlom domovníkovi	286

1 Úvod

Študijný materiál, ktorý sa Vám dostáva do rúk, vznikol počas riešenia projektu „Inovatívne prístupy v motivácii mladých ľudí pre štúdium prírodovedných disciplín“ **s úmyslom podporiť mladých talentovaných stredoškolských študentov, prehĺbiť ich úprimný záujem o chémiu, ich vnútorné presvedčenie o štúdium prírodovedných disciplín a možnú budúcu profesionálnu orientáciu.** Sme si vedomí nedostatočnej možnosti experimentálnej práce na stredných školách v SR. Príčiny môžu byť rôzne, od finančných a materiálnych, cez obavy s prácou s chemickými zlúčeninami, alebo kvôli neustále rastúcim administratívnym a bezpečnostným nárokom. **Boli by sme radi, keby sa tento text stal pomôckou pre učiteľov chémie na stredných školách a mohli z neho čerpať pri výchove ďalších generácií nadaných študentov.** Domnievame sa, že mnoho úspešných chemikov začínalo svoje prvé experimentálne kontakty s chémiou „vzrušujúco“, za nie ideálnych podmienok v domácich laboratóriách vybavených zle, nelegálne, ale čo bolo podstatné - fungujúcich. Silnou motiváciou bola túžba uskutočniť experimenty. Chemik nemôže vyrastať len na poznatkoch z učebníc a časopisov. Osobná skúsenosť, či stretnutie sa s ozajstnými, možno aj nebezpečnými, či vysoko toxickými zlúčeninami je nevyhnutná. Všetky stretnutia s praktickou chémiou musia prebehnúť bezpečne s dostatočným vedomostným zázemím a dobrým odborným vedením tak, aby nedošlo k žiadnemu vážnemu úrazu. Chemik, ktorý chce riešiť vedecké alebo technické problémy a posúvať poznanie ďalej musí dobre rozumieť mechanizmu reakcií, musí získať skúsenosť a vžiť sa do „pocitov“ zlúčenín, ktoré sa stretávajú v reakčných podmienkach s inými zlúčeninami. **Dobrá chemik by sa mal naučiť „myslieť a cítiť“ tak, ako jeho molekuly.** Toto je cesta, ako môže úspešne navrhnúť alebo zmeniť podmienky reakcie tak, aby dosiahol to, čo si naozaj predsavzal. Nevyhnutným krokom k „ideálnemu“ stavu je dôkladná teoretická príprava a praktická skúsenosť.

V texte študijného materiálu sme vybrali chemické experimenty, ktoré môžu ľahko demonštrovať užitočnosť prepojenia teoretických poznatkov chémie s ich praktickou realizáciou. **Tieto experimenty, okrem uvedeného, umožňujú prípravu chemických látok so zaujímavými a užitočnými vlastnosťami.** V rámci trvania ESF projektu sme mohli demonštrovať vybrané experimenty len malej skupine študentov, hoci sa výzva stretla s pomerne veľkým záujmom.

Tento študijný materiál má však možnosť ovplyvniť viac študentov a učiteľov ako boli kapacity limitované projektom. **Chémia je s našim životom veľmi úzko prepojená a stretávame sa s jej vplyvom takmer všade. Je vzrušujúce dokázať jej porozumieť.**

V Bratislave, 20.05.2010 za kolektív autorov doc. RNDr. Andrej Boháč, PhD.

Autori uvítajú Vaše návrhy, pripomienky, alebo postrehy spojené s textom alebo praktickou realizáciou uvedených experimentov. Aj napriek našej úprimnej snahe môže tento materiál obsahovať chyby alebo nepresnosti. Autori preto nenesú zodpovednosť za žiadne škody spôsobené neodbornou realizáciou uvedených experimentov.

2 Vône a organické zlúčeniny

doc. Ing. Mária Mečiarová, PhD.

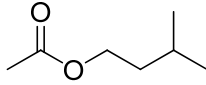
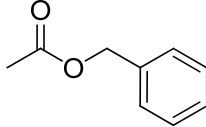
2.1 Úvod k vonným látkam

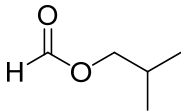
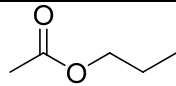
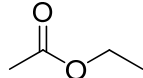
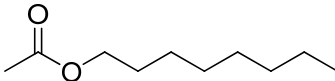
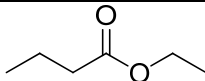
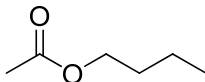
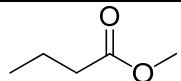
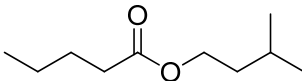
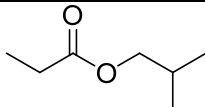
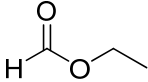
Ľudia už od nepamäti študujú prírodu, svet okolo seba a snažia sa dozvedieť o ňom čo najviac. Otázky typu: „Čo spôsobuje príjemnú vôňu ruží, hyacintov a iných kvetov?“ alebo „Ktorá látka je zodpovedná za príjemnú vôňu banánov, broskýň, pomarančov?“ provokovali bádateľov a nútili ich hľadať odpovede. Z prírodných materiálov boli izolované látky zodpovedné za vôňu kvetov a ovocia a niektoré z nich boli aj syntetizované v laboratóriách.

Vôňa kvetov a ovocia môže byť spôsobená jedinou látkou, často s jednoduchou štruktúrou esteru karboxylovej kyseliny. Častejšie je však vôňa spôsobená zmesou látok, z ktorých je jedna dominantná. Jediná zlúčenina sa dá preto len ťažko použiť ako dobrá imitácia chuti a vône. V laboratóriu pripravená zmes ananásovej esencie, ktorú od prírodnej ťažko rozozná aj profesionálny degustátor, obsahuje tri karboxylové kyseliny a sedem esterov karboxylových kyselín. Okrem toho zmes obsahuje aj vonné oleje izolované z prírodných zdrojov.

Výrobcovia jedál a nápojov používajú mnohé z esterov karboxylových kyselín ako prírodne identické príchute a arómy (Tabuľka 1). Väčšinou sú tieto aditíva pripravené synteticky. Prímesou do ovocných džúsov je napríklad **izopentyl-acetát**, ktorý im dodáva príjemnú ovocnú vôňu. **Rumovú príchúť** dáva pudingom a zákuskom **izobutyl-propionát**.

Tabuľka 1 Prehľad esterov nachádzajúcich sa v známych potravinách

Aróma	Ester	Štruktúra
	izoamyl-acetát	
	benzyl-acetát	

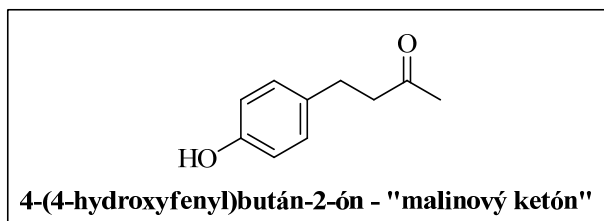
	izobutyl-formiát	
	<i>n</i> -propyl-acetát	
	etyl-acetát	
	oktyl-acetát	
	etyl-butyrát	
	butyl-acetát	
	metyl-butyrát	
	izopentyl-valerát	
	izobutyl-propionát	
	etyl-formiát	

Prírodné vône a chute sa dajú nahradiť len čiastočne, ale väčšina ľudí nerozozná prírodné arómy od syntetických. Často len človek s vysokým stupňom degustátorských schopností a skúseností môže zistiť rozdiel.

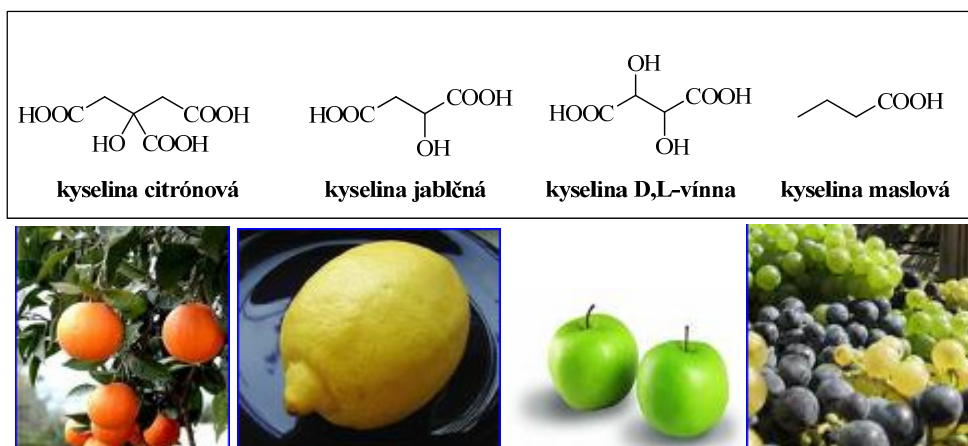
Použitie voňavých esterov v kozmetickom priemysle nie je také jednoduché ako ich použitie v potravinárstve. Estery sa pridávajú len do lacnejších voňaviek, pretože v kontakte s ľudským potom podliehajú hydrolýze a rozkladajú sa na karboxylové kyseliny, ktoré ani zďaleka nemajú príjemnú vôňu, ale práve naopak,

nepríjemne zapáchajú. Ďalšou nevýhodou použitia esterov v kozmetickom priemysle je to, že ich sladká vôňa môže byť lákadlom pre hmyz. Izoamyl-acetát (tiež známy aj ako **izopentyl-acetát**, alebo **banánová aróma**) je napríklad poplach spôsobujúcim feromónom¹ včely medonosnej. Osoba, ktorá použila kozmetický prípravok s obsahom izoamyl-acetátu, sa preto stáva možným terčom útoku včiel. Keď včela bodne, vylúči látku, ktorá pôsobí ako jed a popri nej je vylučovaný aj poplašný feromón, ktorý označí cieľ, rozdráždi ostatné včely a usmerní naň ďalší útok.

Okrem spomenutých organických esterov sa na vôni ovocia podieľajú aj iné organické zlúčeniny. Napríklad **4-(4-hydroxyfenyl)bután-2-ón** je jedným z hlavných komponentov vône malín.

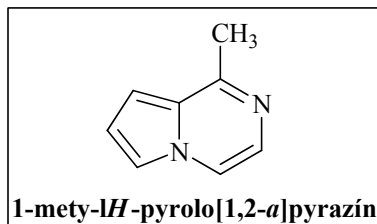


Aj niektoré karboxylové kyseliny, nachádzajúce sa v ovocí, prispievajú k jeho chuti aj napriek tomu, že nemajú výraznú vôňu. Niektoré z nich boli z ovocia izolované: napr. **kyselina citrónová** z citrusových plodov (citrón, limetka, pomaranč...), **kyselina jablčná** z jabĺk, **kyselina vínna** z hroznovej šťavy... Naproti tomu, niektoré karboxylové kyseliny majú veľmi nepríjemný zápach. **Kyselina maslová** má svoje triviálne pomenovanie podľa toho, že sa vyskytuje v zostarnutom masle a spôsobuje jeho nepríjemný zápach.

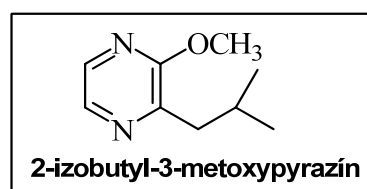


¹ Feromón je názov sekrétu vylučovaného organizmom, ktorý vyvoláva špecifické správanie sa ostatných jedincov daného druhu. Sú to zvyčajne zlúčeniny s nízkou molekulovou hmotnosťou a vysokým stupňom prchavosti, takže chemická správa pretrváva len krátko a zaniká po skončení ohrozenia.

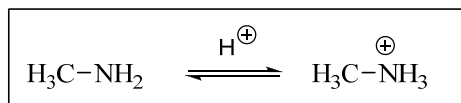
Aj heterocyklické zlúčeniny často spôsobujú výrazné vône potravín. Napr. 1-mety-1*H*-pyrolo[1,2-*a*]pyrazín (na obrázku) je zodpovedný za vôňu pečeného mäsa.



Vôňu zelenej papriky (*Capsicum annuum* var. *grossum*) spôsobuje zmes viacerých zlúčenín. Z korenia bol izolovaný olej v množstve asi 0,0001% (objem.), v ktorom bola dokázaná prítomnosť viacerých zlúčenín zodpovedných za jeho intenzívnu arómu. Hlavnou zložkou voňavého oleja bol **2-izobutyl-3-metoxypyrazín**, ktorý predstavoval asi 30% všetkých zložiek. Zaujímavé je, že keď bola táto látka pripravená v laboratóriu, jej „vôňa“ bola taká intenzívna, že všetci museli laboratórium opustiť. Ľudský čuch dokáže 2-izobutyl-3-metoxypyrazín detegovať aj vtedy, ak sa dve jeho molekuly rozpustia v 10¹² molekulách vody.

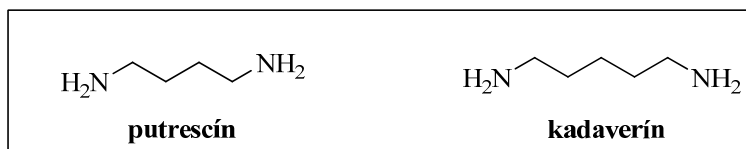


Podobne aj organické amíny sú zlúčeniny s výraznými odorickými vlastnosťami. **Metylamín** je jednou zo zlúčenín, ktoré dávajú rybiemu mäsu jeho typickú vôňu (*pre niekoho zápach*). Ak sa mäso rýb pokvapká citrónovou šťavou, zmierni sa jeho charakteristická vôňa. Dôvodom je to, že metylamín sa v kyslom prostredí protonizuje, čím sa obmedzí jeho prchavosť aj odorické vlastnosti.



Polyamíny sú zase látky, ktoré vznikajú pri hnilobnom rozklade mäsa a spôsobujú jeho nepríjemný zápach. Ako prvé z nich boli izolované **putrescín** a **kadaverín**. Zápach, ktorý spôsobujú tieto látky sa spája s mŕtvymi telami, čo je dôvodom, prečo sa pre tieto zlúčeniny ujalo pomenovanie „**zápach smrti**“. Neskôr sa zistilo, že putrescín spôsobuje len slabý zápach a že zdrojom silného

nepríjemného zápachu sú iné amíny, ktoré vznikajú v dôsledku hnilobného rozkladu bielkovín.²



2.2 Kozmetická chémia³

Kozmetika ako odbor sa od 19. storočia rozvíja ruka v ruke s chémiou a chemickým priemyslom. Výroba kozmetických prípravkov je nemysliteľná bez organickej syntézy, a to aj v prípade tzv. *prírodnej kozmetiky*. Prírodné vonné látky patria medzi najdôležitejšie suroviny kozmetického priemyslu. Ich úlohou je zvýšiť celkový dojem kozmetického výrobku. Vonné látky sa získavajú z prírodných zdrojov rastlinného aj živočíšneho pôvodu, ale vyrábajú sa aj synteticky v laboratóriách. Podľa obsahu vonných látok rozoznáme:⁴

Parfum obsahuje 15 až 30 % vonných esencií v roztoku alkoholu a aquadermu. Vyznačuje sa najintenzívnejšou vôňou, a je určený predovšetkým na večerné a mimoriadne príležitosti.

Eau de parfum (toaletný parfum, resp. parfumovaná voda) ako ľahšia forma parfumu obsahuje od 5 do 15 % vonných esencií v roztoku, je vhodná na používanie v priebehu dňa.

Eau de toilette (toaletná voda) je najbežnejšia forma parfumu, ktorá v roztoku obsahuje 5 až 8 % vonných ingrediencií.

Eau de Cologne (kolínska voda) s obsahom vonných esencií do 5 % má najslabšiu intenzitu vône.

Ťažisko súčasnej produkcie parfumov, voňaviek a ostatných voňavých kozmetických výrobkov spočíva v syntetických vonných látkach. Doteraz bolo pripravených množstvo takýchto látok, no v bežnej praxi sa ich používa len okolo 2000 a z nich približne len 300 sa používa vo veľkom množstve. Komponovanie voní je umenie založené na skúsenosti a znalosti vonných surovín, ktoré poskytuje príroda a chemický priemysel. Vonnú kompozíciu obyčajne tvorí zmes viacerých zložiek (30 až 50 látok). **V každej voňavke sú obsiahnuté tri základné zložky: báza, adjuvans a fixátor.** Báza tvorí základný charakter vône. Adjuvans sú zložky vône, ktoré sa pridávajú v malých dávkach a dopĺňajú charakter hlavnej vône. Fixátory stabilizujú a predlžujú vôňu kompozície, zosilňujú a viažu jej účinok, či spomaľujú odparovanie niektorých zložiek zmesi.

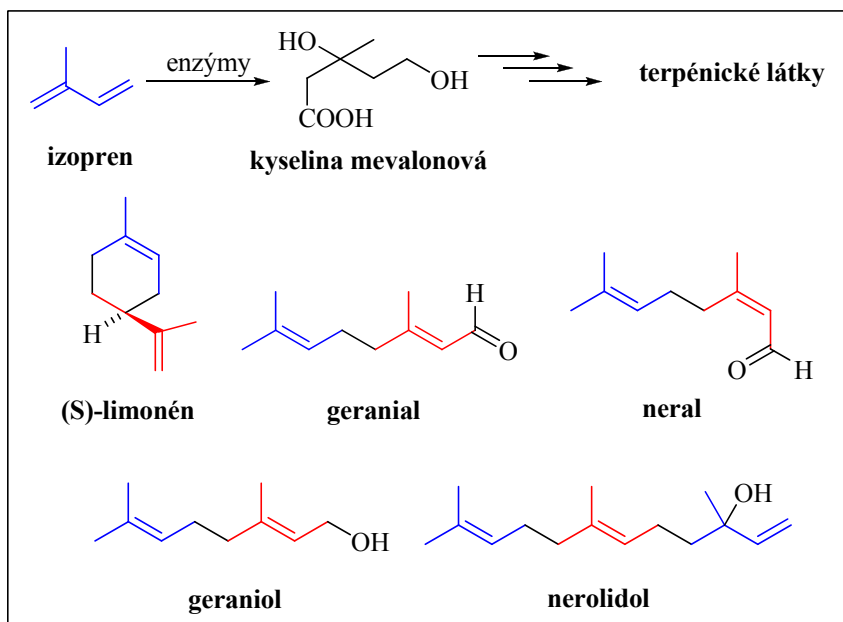
² William H. Brown: *Organic Chemistry*, 1995, Ed. Saunders College Publishing, 925.

³ Miroslava Martinková: Kozmetická chémia,
<http://kekule.science.upjs.sk/chemia/kuch/CHBZ3.html>

⁴ http://www.poruke.sk/informacie/parfumeria/Slovník_ingrediencií_voni.aspx

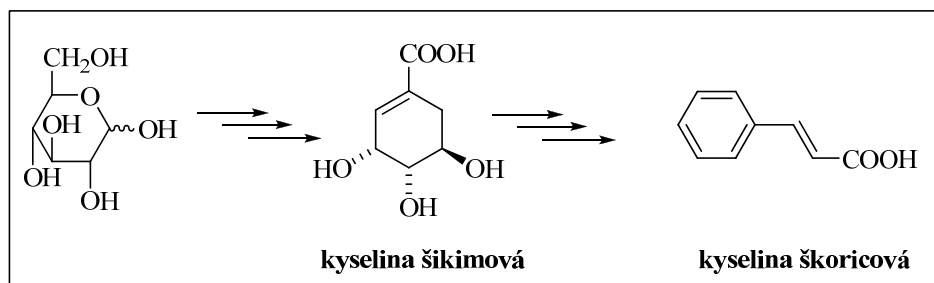
2.2.1 Vonné látky rastlinného pôvodu

Silice (éterické oleje) patria medzi organické látky rastlinného pôvodu. Sú to väčšinou olejovité kvapaliny príjemnej vône, málo rozpustné vo vode, no dobre rozpustné v etanole a iných organických rozpúšťadlách. Nachádzajú sa v špeciálnych siličných bunkách, ktoré sú v rôznych častiach rastliny (napr. kvety, plody, listy alebo koreň rastlín, kôra alebo drevo stromov). Tieto látky vznikajú kondenzáciou izoprénových jednotiek pôsobením špecifických enzýmov. Jedným z medziproduktov ich biosyntézy je kyselina mevalonová, z ktorej vznikajú terpenické látky – napr. **uhl'ovodíky** (limonén), **aldehydy** (geranial, neral), **alkoholy** (geraniol, nerolidol)...



Nerolidol je seskviterpén, ktorý sa vyskytuje v mnohých rastlinách a kvetoč, napríklad v **zázvoře, jazmíne, levanduli**... Používa sa ako vonná látka v parfumérii a v súčasnosti sa tiež testuje vo farmaceutickom výskume ako látka podporujúca penetráciu (prestup) liečiv cez pokožku.

Z glukózy cez viacero medziproduktov, z ktorých najznámejším je kyselina šikimová, vznikne kyselina škoricová. Z nej sa tvoria vonné látky obsahujúce aromatické jadro.



K najstarším spôsobom izolácie vonných organických zlúčenín patrí **extrakcia**. Vonné látky sa absorbujú najskôr do tuku alebo do oleja. Tento spôsob izolácie sa donedávna používal hlavne pre získavanie silíc z kvetov a nazýva sa **anfleráž** (z franc. *enfleurange*). V praxi sa postupovalo tak, že sa čerstvo natrhane kvety poukladali na tenkú vrstvu zmesi viacerých tukov, ktorá bola nanosená na skle. Vrstva tukov potom zachytila silicu, ktorá sa z kvetov vyparovala. Čerstvé kvety sa opakovane ukladali na tuk tak dlho, až bol tento nasýtený. Tuk nasýtený silicou sa nazýva **pomáda**. Táto sa extrahovala etanolom. Extrakt sa vymrazil a prefiltraval. Výsledný produkt sa nazýva **laváž** (z franc. *lavage*). Z laváže sa oddestiloval etanol a zvyšok bola vonná silica. Anfleráž je metóda pomerne náročná a nákladná, a preto sa vždy používala iba pri výrobe najdrahších silíc z kvetov (jasmínová silica, silica z pomarančových kvetov...). Dnes sa koncentrované silice vyrábajú **extrakciou rastlinného materiálu** s nízkovriacimi **organickými rozpúšťadlami** (hlavne rôznymi prchavými hexánmi). Produkt získaný extrakciou a následným oddestilovaním rozpúšťadla je spravidla voskovitá, polotuhá hmota a nazýva sa **konkrétna silica** alebo **konkrét**. Okrem vonných látok obsahuje konkrét aj vosky, ktoré sú pri výrobe vonných látok nežiadúce, a preto sa konkrétna silica rozpustí v etanole, zmes sa vymrazi a odfiltruje. Filtrát sa potom spracuje na absolútnu silicu rovnako ako pri anfleráži.³

Najviac silíc sa však získava **destiláciou s vodnou parou**, pri ktorej sa rastlinný materiál, najčastejšie kvety, zahrieva v destilačnej aparátúre zaliaty vodou, alebo sa vodná para privádza priamo do destilačnej banky z externého zdroja. Vodná para so sebou azeotropicky strháva uvoľňujúcu sa silicu, ktorá sa v destilačnej predlohe oddeľuje ako olejovitá vrstva nemiešateľná s vydestilovanou vodou. Silica sa oddelí od vody, vysuší a ďalej spracuje. Destiláciou vodnou parou sa získava ružová, levandulová, santalová, resp. myrhová silica. Tretím spôsobom izolácie vonných látok je **lisovanie**. Tento postup sa používa pri výrobe silíc z oplodia citrusových plodov. Tak sa získava hlavne pomarančová a citrónová silica.³

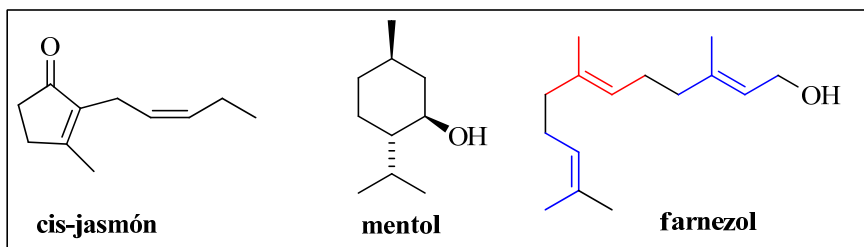
Silice získané destiláciou alebo lisovaním sa ešte ďalej technologicky upravujú. Surové obsahujú vysoký podiel terpenických uhlíkovodíkov (voskov), ktoré pre vôňu silíc nemajú podstatný význam. Tieto sa odstraňujú najčastejšie extrakciou, ale často sa používa napríklad aj destilácia za zníženého tlaku.

Vonné látky prítomné v siliciach a olejoch izolovaných z prírodných zdrojov patria väčšinou do skupiny terpénov. Jedným z kritérií ich delenia je počet izoprénových jednotiek, ktoré sú zabudované v molekule terpénu. Z mäty sa destiláciou získava vonná zložka **mentol** a z jasmínových kvetov **cis-jazmón**. Jazmín sa pestuje vo Francúzsku a existuje ho okolo 200 druhov. Jeho skutočnou

kolískou je Egypt, Alžírsko a Taliansko. Jazmínové kvety sa zbierajú ručne a pred svitaním, inak totiž stratia až 20% svojej vône. Na výrobu 1 kg oleja je potrebných 6 000 kg bielych kvietkov jazmínu.⁴

Ľudia už od nepamäti používajú C₁₀ monoterpén **terpineol**. Získaval sa zo živice, ktorá vyteká z kôry borovic po jej narezaní. Terpineol sa používal ako prísada do farieb, do olejov určených na náboženské účely, do dezinfekčných prípravkov, v medicíne aj kozmetike.⁵

Prijemnú vôňu konvalíniiek spôsobuje seskviterpén (tri izoprénové jednotky 15 atómov uhlíka) **farnezol**.



jazmín



konvalinka

Na Európskom pobreží Stredozemného mora má domov stále zelená rastlina so svetlofialovými kvetmi - **levanduľa**. Vrcholky jej kvetov a stopky sú destilované vodnou parou, čím sa z nich získa svetlá a sladko voňajúca silica. Najkvalitnejšia levanduľa pochádza z južného Francúzska. Sladko a veľmi silno voňajúce kvety **magnólie** sú pri poskytovaní svojho vonného výťažku značne skúpe. Táto esencia sa preto často pripravuje zmiešaním ruže, jazmínu, neroliovkej silice a ylang-ylangu s aromatickými preparátmi. Jedna z najstarších vonných prísad na svete je **myrha (myrtha)**. Bola používaná už roku 2000 pred n.l. Je to žltohnedá aromatická živica, ktorá sa získava z **čechrice voňavej** - stromu rastúceho vo východnej Afrike a Arábii. Silica z listov a stoniek **pelargónie** je jednou z najvýznamnejších silíc používaných do jemných parfumov. Vonným zmesiam dodáva silica z pelargónie sladkoruskú vôňu. Vnáša do zmesi bohatosť a robustnosť. Tejto silice sa každoročne vyprodukuje takmer 100 ton.⁴

⁵ Nicolau K. C., Montagnon T.: Molecules that Changed the World, Wiley-VCh, Weinheim, 2008, pp. 34-39.



levanduľa



magnólia



pelargónia

Ylang-Ylang sa doslova prekladá ako "kvety kvetov". Kvet stromu ylang-ylang, ktorý môže dorásť až do výšky 18 m, sa vyskytuje na Madagaskare a na Filipínach. Kvety sú zelenožlté s červeným stredom a rastú v zhlukoch po troch až štyroch. Silica získavaná z kvetov je silná, sladká a trochu balzamovitá. Je typická pre orientálne typy parfumov. Ylang-ylang zmäkčuje a zaobľuje silné nóty vo vonnej kompozícii a dobre ladí s jazmínom a fialkou. Destilácia jednej várky trvá 24 hodín.

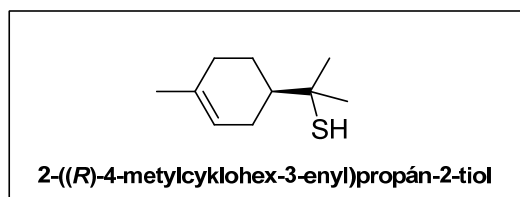


Ylang-ylang



Grapefruit

„Grapefruitový tiol“ chemicky **(R)-2-(4-metylcyklohex-3-enyl)propán-2-tiol** je monoterpenoid, ktorý dáva typickú vôňu grapefruitom.

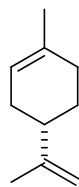


Človek túto látku dokáže rozpoznať už v koncentrácii 5 až 10 ppb („*parts per billion*“ t.j. v zriedení 1 : 10⁹), čo predstavuje niekoľko mg látky v tone inertného materiálu (napr. v 1 000 litroch vody). Nositeľom príjemnej vône je len jej (*R*) enantiomér. Látka sa používa v kozmetickom priemysle a v parfumérii.

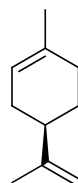


Enantioméry limonénu a karvónu

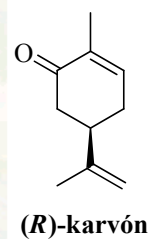
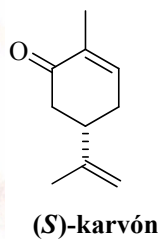
V prírode nie je zriedkavosťou, že rôzne enantioméry (stereoizoméry, ktoré sú navzájom zrkadlové obrazy) majú okrem iných odlišných vlastností aj rôzne vône: napr. (*R*)-**limonén** má vôňu pomarančov, (*S*)-**limonén** je typický pre vôňu citrónov. Ešte výraznejší rozdiel je pozorovaný pri (*S*)-**karvóne**, ktorý je súčasťou spearmintu (mentolovej vône) a (*R*)-**karvóne**, ktorý je jednou zo zlúčenín podieľajúcich sa na vône rasce lúčnej.



(*S*)-limonén

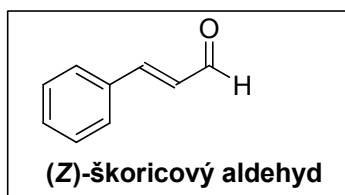


(*R*)-limonén



Škoricový aldehyd

Škoricový aldehyd (3-fenylpropenál) dostal pomenovanie podľa toho, že dáva typickú vôňu škoricí.



Tento aldehyd sa vyskytuje v kôre škoricových stromov ako sú *Cinnamomum camphor*, *Cinnamomum cassia* a iných druhovo podobných stromov.^{6,7} Z kôry stromov sa izoluje éterický olej, ktorý obsahuje až 90% škoricového aldehydu.⁸

⁶ http://www.hear.org/starr/hiplants/images/600max/html/starr_980601_4318_cinnamomum_verum.htm

⁷ <http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Koeh-182.jpg>

⁸ <http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamaldehyde>



Najbežnejšie využitie má škoricový aldehyd ako dochucovadlo. Používa sa na ochutenie žuvačiek, zmrzlín, cukríkov, nápojov... Škoricový aldehyd je známy aj ako prísada do parfumov, kde sa používa v množstve menšom ako 0,5% (objem.). Niektoré prírodné arómy (vôňa mandlí, broskýň ...) tiež obsahujú tento aldehyd ako súčasť ich aromatickej kompozície. Škoricový aldehyd sa používa aj ako fungicid. Jeho nízka toxicita a dôkladne preštudované vlastnosti ho robia ideálnym na využitie v poľnohospodárstve. Zistilo sa tiež, že vôňa škoricového aldehydu odpudzuje mačky a psy.⁹

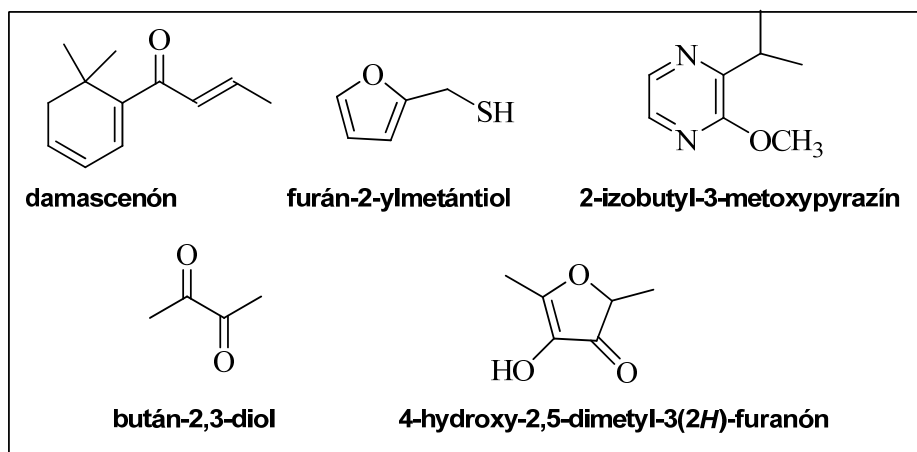


Káva

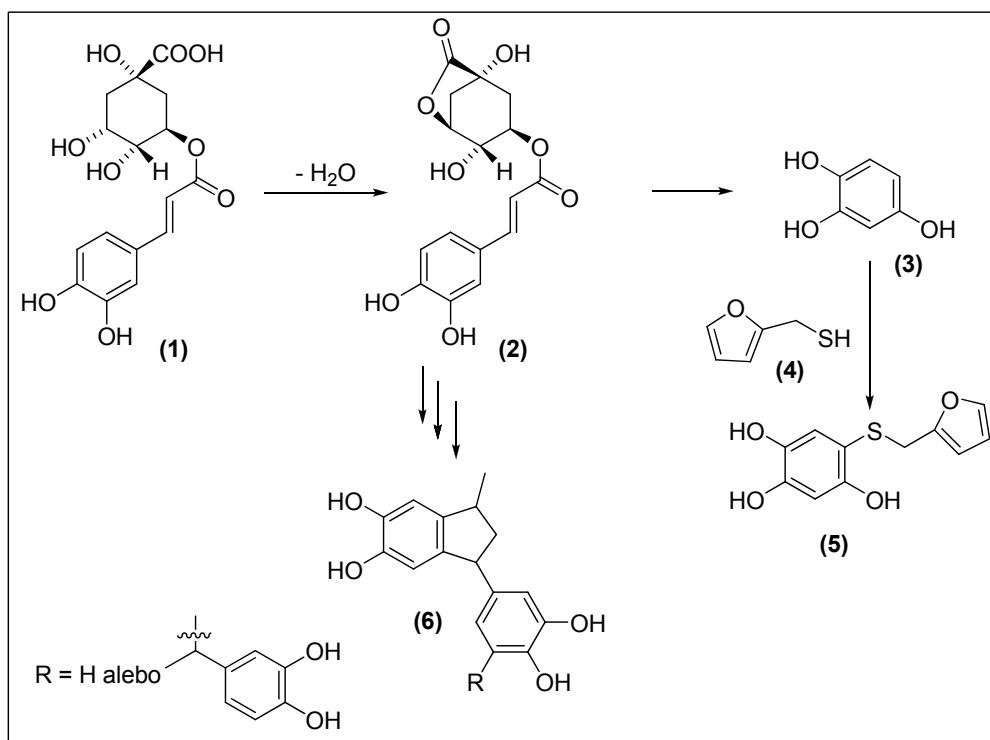
Na vôňu a chuť kávy¹⁰ má okrem odrody a klimatických podmienok veľký vplyv aj spôsob jej spracovania, najmä praženie. Kávové zrná sa pražia 8–12 min, pričom teplota praženia dosahuje 210–225°C. Teplotou praženia sa dá ovplyvniť pomer a zastúpenie látok, ktoré dávajú káve horkú a kyslú chuť. V káve bolo identifikovaných asi 1 000 prechavých látok, ale len približne 40 z nich sa podieľa na príjemnej a lákavej vôni kávy. Za všetky spomenieme napr. **β -damascenón** (vôňa varených jabĺk), **furán-2-ylmetántiol** (vôňa pečeného jedla), **2-izobutyl-3-metoxypyrazín** (zemitá vôňa), **guaiacol** (korenistá vôňa), **bután-2,3-dión** (maslová aróma), **4-hydroxy-2,5-dimetyl-3(2H)-furanón** (karamelová vôňa).

⁹ <http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamomum>, tiež
<http://en.wikipedia.org/wiki/Cinnamaldehyde>

¹⁰ S.L. Rovner *Chem & Eng News*, September 17, 2007, 32-34.



Charakteristická horká chuť kávy vzniká až v procese jej spracovania. Hoci aj samotný kofeín je horký, vzhľadom na nízku koncentráciu sa na horkej chuti kávy podieľa len málo. Príjemnú horkú chuť dáva káve najmä laktón (2), ktorý vzniká dehydratáciou počas praženia kávy z kyseliny (1). Ak praženie trvá dlhšiu dobu, vznikajú z laktónu (2) deriváty indánu (6), ktoré sú zodpovedné za kyslú až trpkú chuť kávy.

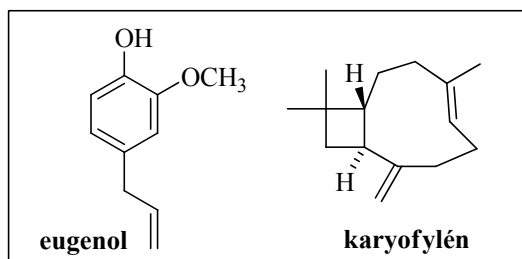


Pražené kávové zrná zostávajú čerstvé aj niekoľko mesiacov, ale mletú kávu je vhodné spotrebovať už do dvoch týždňov po zomletí. Bezprostredne po zaliatí kávy horúcou vodou sa začínajú degradovať molekuly látok, ktoré sú zodpovedné za jej príjemnú chuť a typickú vôňu. Okrem toho horúca voda spôsobí hydrolyzu laktónov na kyseliny, čím sa zvýši kyslosť kávy. Čerstvo zaliata káva má pH v rozmedzí 5,0–5,4. Ak zaliatu kávu necháme stáť pri vysokej teplote 2–3 hodiny, klesne jej pH na hodnotu 4,6. Toto sa negatívne prejaví na chuti a vône. Po zaliatí kávy horúcou vodou sa laktón (2) hydrolyzuje, pričom vzniká okrem iných látok aj hydroxyhydrochinón (3). Tento reaguje s tiolom (4), ktorý dáva čerstvej káve jej typickú chuť a vôňu. Produkt tejto reakcie sa však na príjemnej chuti a vône kávy už nepodieľa. Čím dlhšie sa zaliata káva skladuje pri vysokej teplote (napr. v termoske), tým viac tiolu (4) zreaguje a káva tak stratí viac zo svojej vône a chuti.



Eugenol

Eugenol („hrebíčkový olej“) sa extrahuje z klinčekov a škorice. Má príjemnú vôňu a používa sa vo voňavkárstve a parfumérii. Spolu s oxidom zinočnatým je súčasťou sedatívnych zubných výplní, ktorými sa potláča bolesť a dezinfikujú sa zubné kavity (lokálne antiseptikum a anestetikum). Deriváty eugenolu sa používajú aj ako antioxidanty v gumárskom priemysle a priemysle plastov. Súčasťou oleja získaného z klinčekov je aj seskviterpén **karyofylén**.



Cesnak a cibuľa¹¹

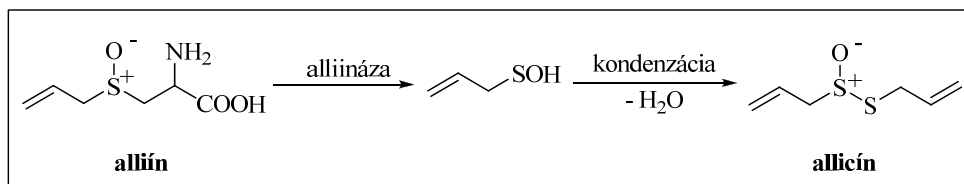
Liečivé účinky cesnaku boli známe už v staroveku. Babylončania, Egypťania, Gréci aj Rimania mu pripisovali nielen liečivé, ale aj magické účinky. Terapeutické využitie cesnaku opísal Hippocrates, Aristofanes, Galen aj Celsus. Louis Pasteur bol prvý, kto v roku 1858 opísal antibakteriálne účinky cesnaku.

Cesnak patrí do čeľade *Liliaceae* (Ľaliovité), rod *Allium*, ktorý zahŕňa okolo 600 druhov cesnaku, cibule, pažítiky, póru, šalotky atď. Pomenovanie „*Allium*“ pochádza z keltského slova „*áll*“, čo znamená *ostroť*, *štipľavosť*. Cesnak (*Allium sativum*) aj cibuľa (*Allium cepa*) sú typické svojím ostrým a prenikavým zápachom, ktorý je daný vysokým obsahom organických zlúčenín s obsahom síry. Obsah takýchto látok v cesnaku a cibuli predstavuje viac ako 1% hmotnosti ich sušiny (v 1 kg vysušeného cesnaku je obsah týchto látok viac ako 10 g).

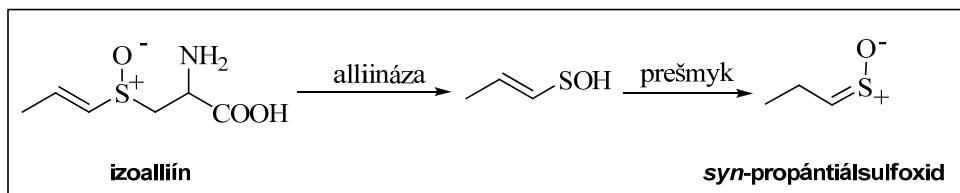
Cesnak má dokázateľnú antibakteriálnu, antivirálnu, antifungálnu aj antiprotazoálnu (proti *prvokom*) aktivitu. Inhibuje rast grampozitívnych aj gramnegatívnych baktérií. Je účinný pri odbúraní cholesterolu, znižovaní celkového množstva lipidov v tele, má antitumorové, antimutagénne účinky a podporné účinky pri liečbe artériosklerózy. Na druhej strane, organické zlúčeniny prítomné v cesnaku a cibuli pri konzumácii v príliš veľkých množstvách, môžu mať na ľudský organizmus aj toxické účinky. Preto sa neodporúča zjesť naraz viac ako 5 strúčikov cesnaku a 3 veľké cibule. (*podľa hesla všetko s mierou a tiež s ohľadom na okolie...*)

Strúčiky cesnaku nemajú typickú ostrú cesnakovú arómu, pokiaľ sa nerozrežu alebo neroztlačia. Len po mechanickom narušení buniek cesnaku sa uvoľní enzým alliináza, ktorá katalyzuje transformáciu alliínu, ktorý je úplne bez zápachu, na ostro zapáchajúci a prchavý allicín.

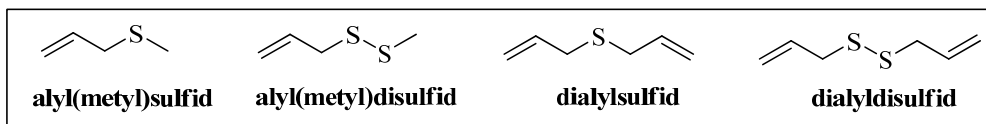
¹¹ D. Rouvray *Chemistry World*, June 2004, 36-40.



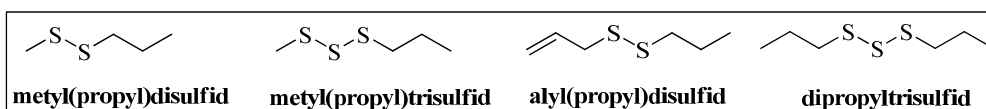
Podobné zmeny prebiehajú aj pri krájaní cibule, čo sa málokedy zaobíde bez slz. Slzenie je vyvolané spravidla niekoľko sekúnd po začatí krájania cibule. Príčinou je tiež premena izoalliínu na *syn*-propantiálsulfoxid, ktorý vyvoláva slzenie. Reakcia je katalyzovaná enzýmom alliinázou.



Neprijemne páchnuci dych po konzumovaní cesnaku spôsobuje prítomnosť rôznych sulfidov a disulfidov, ktoré vznikajú v metabolickom procese a do pľúc a potných žliaz sa dostanú krvou. Všetky obsahujú alylovú skupinu a síru.



Na druhej strane, štruktúrne podobné organické zlúčeniny vyvolávajú pri smažení cibule veľmi príjemnú a typickú vôňu.



Okrem uvedených sírnych zlúčenín sa v cesnaku aj v cibuli vyskytuje ešte približne 100 ďalších organických zlúčenín obsahujúcich síru, ktoré prispievajú k ich celkovej typickej prírodnej vôni.

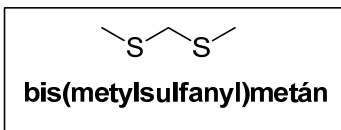
Niektoré sírne zlúčeniny majú veľmi príjemnú vôňu. Napríklad, **bis(metylsulfanyl)-metán** dáva veľmi príjemnú vôňu a chuť obľúbeným hubám **hl'úzovkám** rastúcim pod povrchom zeme.¹² Ich aróma je taká silná, že ošípané, špeciálne cvičené na hľadanie týchto vzácných húb, zacítia ich plodnicu aj meter pod zemou. Chuť a vôňa týchto húb je taká príjemná, že cena oleja z nich lisovaného je vyššia ako cena zlata.

Hľúzovka letná
Tuber aestivum
Lanýž letná

Chránená huba
Pokuta za jednu plodnicu: 2000 Sk
VI. - VIII.



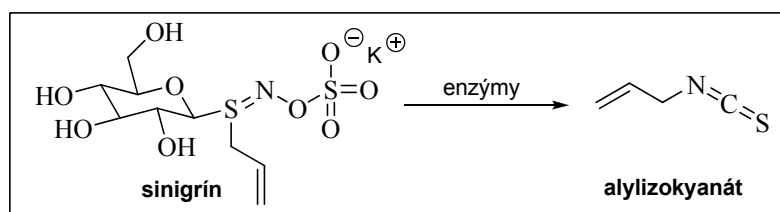
Autor obrázku: Ján Gažo



Chren

K požívatinám s výraznou chuťou a vôňou bezpochyby patrí aj chren. Neporušený koreň chrenu nemá výraznú vôňu. Pri krájaní alebo strúhaní chrenu sa z porušených buniek (podobne ako v prípade cesnaku a cibule) uvoľnia enzýmy, ktoré transformujú glukozinolát **sinigrín** na **alylizokyanát**. Alylizokyanát je látka zodpovedná za ostrú chuť a vôňu chrenu. Dráždi oči a dutiny dýchacích ciest.

¹² http://www.nahuby.sk/sk/sources/atlas_detail.php?id=95



Alylizokyanát sa pripravuje aj synteticky z alyljodidu a draselnej soli tiokyanátu. Synteticky pripravený alylkyanát má veľmi široké uplatnenie. Používa sa ako insekticíd, repelent, prípadne anestetikum. Využívajú sa tiež jeho antibakteriálne a antitumorigénne účinky, používa sa aj na denaturáciu alkoholu.¹³



Durian

Durian¹⁴ je ovocie pochádzajúce z juhovýchodnej Ázie. Jeho názov je odvodený od slova *duri*, čo znamená tŕň alebo osteň. V juhovýchodnej Ázii sa v súčasnosti pestuje okolo 30 druhov durianu, ale na medzinárodné trhy sa dostáva len *Durio zibethinus*. Ostatné druhy je možné kúpiť len v lokalitách ich pestovania.

¹³ <http://en.wikipedia.org/wiki/Horseradish>

¹⁴ <http://en.wikipedia.org/wiki/Durian>



Durio zibethinus



Durio graveolens (Farba dužiny býva oranžová až červená.)



Plody durianu sú dlhé až 30 cm s priemerom 15 cm. Dosahujú hmotnosť 1 až 3 kg. Povrch plodov je husto pokrytý silnými ostrými ostňami, čím pripomínajú naše jedlé gaštany. Dužina plodov býva žltá až oranžovočervená. Konzistenciou pripomína puding alebo vaječný krém, jej chuť je sladko-oriešková. Charakteristický je výrazný veľmi nepríjemný zápach tejto pochúťky. Niektorí cestovatelia a milovníci exotických pochúťok prirovnávajú “vôňu” durianu k zápachu, ktorý pripomína príbytok ošípaných, použité ponožky, zmes cibule a terpentínu, splašky, zvratky, výlučky skunkov a podobne. No i napriek tomu, alebo práve preto, má durian svoj veľký a verný *fun-club*. Jeho konzumácia je však možná len v určitých reštauráciách alebo častiach hotelov a reštaurácií vyhradených špeciálne pre konzumentov tejto pochúťky. Na verejných priestranstvách, v hoteloch, na letiskách v prostriedkoch hromadnej dopravy je konzumovanie surového durianu zakázané.

Rôzne druhy durianu sa odlišujú chuťou aj arómou. Červený durian (*Durio dulcis*) má karamelovú chuť kombinovanú s výrazným terpentínovým zápachom.

Durian s červenou dužinou (*Durio graveolens*) pripomína svojou arómou vôňu pražených mandlí. Zápach, resp. aróma durianu závisí aj od stupňa zrelosti plodov. Plody durianu sa konzumujú buď surové neupravené, alebo sa používajú na prípravu a ochutenie rôznych sladkých jedál a dezertov.



V rokoch 1972, 1980 a 1995 sa tri nezávislé laboratóriá usilovali zistiť, ktoré konkrétne zlúčeniny sú zodpovedné za vôňu durianu. Výsledkom ich analýz boli rôzne zmesi prchavých organických zlúčenín obsahujúce **estery**, **ketóny**, **tioly** a iné **sírne zlúčeniny**. Ani v jednom prípade nebola stanovená zlúčenina, ktorá by sa na aróme podieľala rozhodujúcim spôsobom. Vôňa, resp. zápach durianu bol vždy daný **zmesou** veľkého množstva organických zlúčenín. Okrem lahodnej chuti je durian zaujímavý aj z hľadiska nutričného a medicínskeho. Je zdrojom sacharidov, proteínov, tukov, vitamínov, minerálnych látok a aminokyselín. V 100 g durianu (*Durio zibethinus*) je približne 27 g sacharidov, 4 g vlákniny, 5 g tukov, 1,5 g proteínov, 65 g vody, 20 mg vitamínu C, 436 mg draslíka. Energetická hodnota tohto ovocia je 620 kJ/100 g. V krajinách juhovýchodnej Ázie sa z listov a koreňov durianu pripravujú prostriedky na znižovanie telesnej teploty.

2.2.2 Vonné látky živočíšneho pôvodu

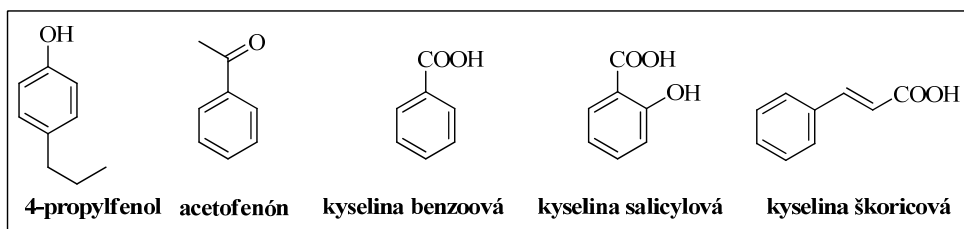


Kastoreum

Kastoreum je tmavohnedý sekrét, ktorý produkuje bobor európsky (*Castor fiber*).¹⁵



V blízkosti pohlavných orgánov má tento živočích dva asi 10 cm dlhé žľazové váčky, kde sa zhromažďuje príslušný sekrét. Váčky sa po izolácii oddelia a vysušia, pričom ich obsah stvrdne a stmavne. Usušené váčky sa extrahujú organickými rozpúšťadlami. Zahustený extrakt sa potom rozpustí v etanole, zmes sa vymrazí, prefiltruje a etanol sa oddestiluje. Takto sa pripraví absolútny *rezinoid kastoreum*. Jeho zloženie je závislé na strave, ktorú zvierat konzumuje a obsahuje **viac ako 60 organických zložiek**. Dôležitými zlúčeninami zodpovednými za charakteristickú vôňu sú **alkylsubstituované fenoly** napr. (**4-propylfenol**), karbonylové zlúčeniny (napr. **acetofenón** spolu s jeho derivátmi) a prítomné sú aj **karboxylové kyseliny** (kyselina benzoová, salicylová, škoricová atď.).



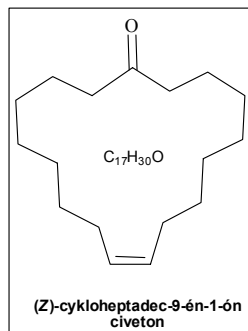
Hlavným dodávateľom surového kastorea je Kanada. Oveľa vzácnejšie je však kastoreum získané zo sibírskeho bobra, pretože má jemnejšiu a príjemnejšiu vôňu.

¹⁵ <http://www.zoznam.sk/obrazky?W=FR&PC=http://enviroportal.sk/ziva-priroda/photos/small/castor-fiber.jpg&UR=http://enviroportal.sk/ziva-priroda/detail.php?id=71>



Cibet

Cibet vytvára mačka cibetová (*Viverra civeta*), ktorá žije buď divoko, alebo sa chová ako domáce zviera v rôznych oblastiach severnej Afriky, v Etiópií a v niektorých častiach Indie a Číny.¹⁶



Obe pohlavia vylučujú silne páchnuci výlučok – **cibet**, ktorý sa ukladá vo váčkoch v blízkosti análneho otvoru a je ho možno vybrať bez toho, aby bolo nutné mačku usmrtiť. Surový cibet je žltá až žltohnedá hmota, ktorá sa spracováva na príslušnú tinktúru, ktorú možno použiť až po dlhodobom dozrievaní ako fixátor vonných kompozícií. Hlavnou zložkou zodpovednou za charakteristickú vôňu je **civeton**, so systémovým názvom (Z)-cykloheptadec-9-én-1-ón.¹⁷



Mošus

Mošus je produkovaný kabárom pižmovým (*Moschus moschiferus*), ktorý je príbuzný ázijským jeleňom a žije vo vysokohorských oblastiach Tibetu a v Mongolsku.¹⁸



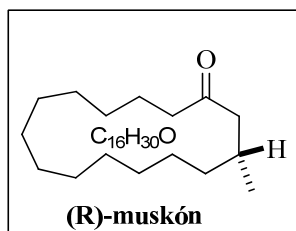
V blízkosti pohlavných orgánov má samec váčok, kde sa zhromažďuje sekrét – **mošus**. Surový mošus je mastná páchnuca hmota. Váčky sa sušia a potom

¹⁶ <http://www.americazoo.com/goto/index/mammals/291.htm>

¹⁷ http://chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp?mol_rel_id=542-46-1

¹⁸ <http://www.traffic.org/news/poaching.html>

sa spracúvajú na tinktúru, ktorá sa po dlhodobom dozrievaní používa podobne ako cibetová tinktúra. Hlavnou zložkou zodpovednou za vôňu je **(R)-muskón**. Chemickú štruktúru muskónu identifikoval Leopold Ružička z ETH Zürich v roku 1926.¹⁹ Z prírodných zdrojov sa získava len **(R)-muskón**, zatiaľ čo syntetickou cestou sa získava racemická zmes. Pretože muskón sa získava až po usmrtení zvierat, v súčasnosti sa používa najmä syntetický.



Ambra

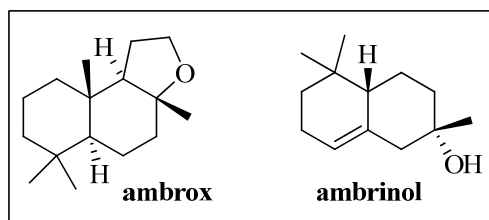
Ambra je produkovaná vorvaňom (*Physeter catodon*) a vzniká v jeho tráviacom trakte po poranení potravou.²⁰ Dlhú dobu sa **ambra** nazývala "čierne morské zlato". Plávala na hladinách oceánov v tropických oblastiach ako voskovitá a lepkavá hmota, ktorá bola vyvrhnutá z veľrybieho žalúdka ako nestrávené zvyšky potravy. Je to jeden z najlepších stabilizátorov vôní.⁴ V dnešnej dobe sa ambra vyrába aj v synteticky laboratóriách.



Hmotnosť ambrových kusov sa pohybuje od desiatok gramov až po niekoľko kilogramov. Zo surovej ambry sa pripravuje ambrová tinktúra, ktorá sa necháva dozrievať niekoľko mesiacov. Počas tejto doby ambra získava svoju typickú jemnú zamatovú vôňu. Používa sa podobne ako cibetová a mošusová tinktúra na zjemnenie a fixáciu parfumov. Najdôležitejšími vonnými látkami zodpovednými za charakteristickú vôňu ambry sú: **ambrox** a **α-ambrinol**.

¹⁹ http://e-collection.ethbib.ethz.ch/ecol-pool/bericht/bericht_181_html.html tiež <http://www.chemie.uni-marburg.de/~ofp/vortrag0405/Macrocyclisierungkorrekt1.pdf>

²⁰ http://www.profumo.it/perfume/aromatherapy/essential_oils/ambergris_1.htm

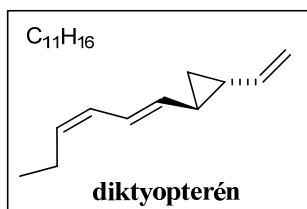


Vôňa mora

Dlho sa predpokladalo, že vôňu dáva moru ozón (O_3) a jód (I_2). Až neskôr sa zistilo, že vôňa mora je spôsobená **prchavými derivátmi cyklopropánu** (napr. **diktyopterénom**), ktoré produkujú samičie hnedé riasy ako feromónový atraktant pre samčie gaméty.²¹



22



2.2.3 Syntetické vonné látky

Dlhodobu sa v parfumérii používalo prakticky len 150 až 200 prírodných vonných látok. V priebehu posledných 200 rokov bol však sortiment vonných látok obohatený o ďalšie, do tej doby neznáme látky. Sú to syntetické vonné zlúčeniny, ktorých dnes poznáme už niekoľko tisíc. Syntetické vonné látky možno rozdeliť na základe ich odorických vlastností na látky, ktoré kozmetickým výrobkom dávajú vôňu **ovocia, mora, zelene, kvetov, korenia, dreva, ambry**, resp. **mošusu**.²³

²¹ <http://www.sci.muni.cz/botany/studium/nr-rasy.htm>

²² http://www.horta.uac.pt/species/Algae/Dictyota_dichotoma/Dictyota_dichotoma.htm

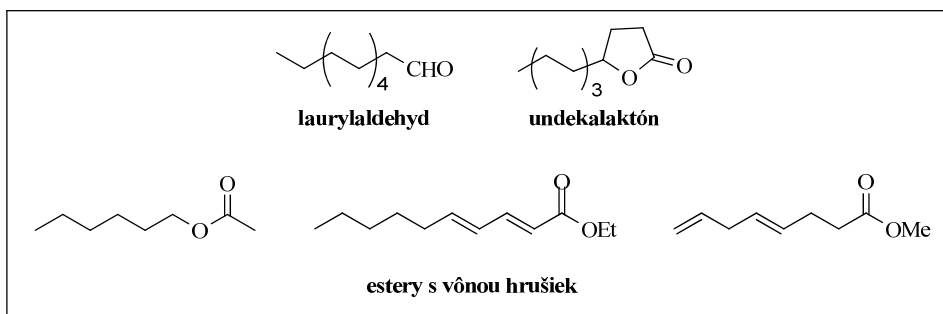
²³ P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2980-3010.



Ovocné vône

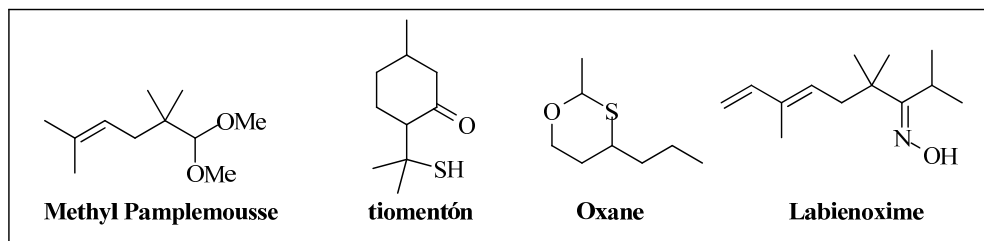


Nositeľmi ovocných vôní sú najmä estery a laktóny. Predovšetkým alifatické estery s minimálne 8 uhlíkmi v molekule majú výrazné ovocné vône. Ovocná vôňa esteru je rovnako ovplyvnená acylovou časťou molekuly aj alkyloxy skupinou. „Voňavosť“ esteru v závislosti od acylu klesá v rade: $C_3-C_5 > C_1, C_2 > C_6-C_8$. Intenzita vône esteru v závislosti od alkyloxy skupiny klesá s rastom počtu uhlíkov: $C_1-C_5 > C_6-C_{10}$. V minulosti sa zlúčeniny s ovocnou vôňou používali predovšetkým pri výrobe parfumov pre ženy, ale v poslednej dobe sa stále častejšie vyskytujú aj v kozmetických prípravkoch pre mužov. **Laurylaldehyd (dodekanál)** s vôňou pomarančov je jednou zo základných zložiek parfumu *Chanel N°5*. V súčasnosti prežíva renesanciu **γ -undekalaktón** s broskyňovou vôňou, ktorý bol už v roku 1919 použitý pri výrobe parfumu *Mitsouko*. Alifatické estery s vôňou hrušiek používajú pri výrobe svojich produktov mnohé známe kozmetické firmy (Dolce&Gabbana, Laura Biagiotti, Courrèges, G. Armani).²⁵



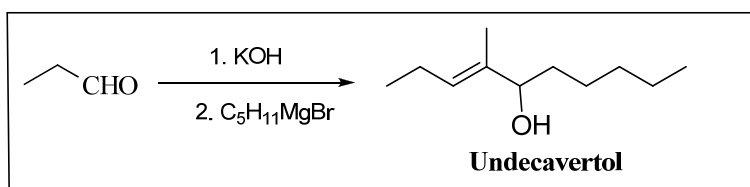
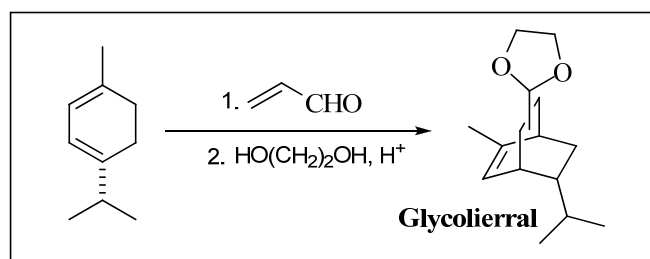
Zlúčenina, známa vo svete parfumov ako **Methyl Pamplemousse®**, je jedným z najčastejšie využívaných nositeľov grapefruitovej arómy. Vôňu čiernych

ríbezli často spôsobujú zlúčeniny obsahujúce vo svojej molekule síru alebo dusík – **tiomentón**, **Oxane®**, **Labienoxime®**.



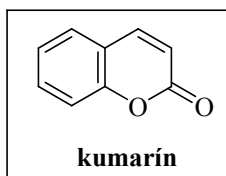
Vône zelene

„Zelenou“ vôňou sa často myslí vôňa pokosenej trávy alebo vôňa listov. Vôňu pripomínajúcu brečtanové listy má zlúčenina známa ako **Glycolierral®**. Vyrába sa Dielsovou-Alderovou reakciou z α -felandrénu a následnou acetalizáciou karbonylovej skupiny v kyslom prostredí. Je súčasťou parfumu *J'adore*, ktorý v roku 1999 uviedla na trh firma C. Dior. Listy fialiek pripomína svojou arómou **Undecavertol®**, ktorý sa vyrába z propanálu aldolovou kondenzáciou v báziickom prostredí a následnou reakciou s pentylmagnézium-bromidom. Táto látka sa vzhľadom k veľmi silnej a prenikavej vôni pridáva do parfumov vo veľmi nízkych koncentráciách (0,1 %). Je zložkou parfumu *Extravagance d'Amarige*, ktorý v roku 1998 vyvinula firma Givenchy.



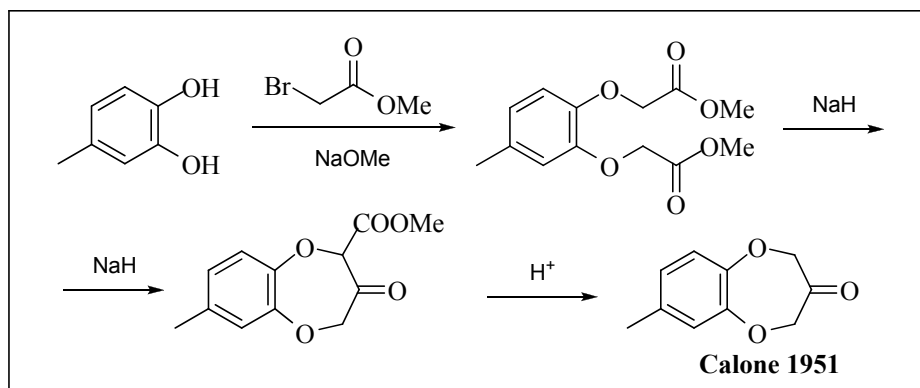
Jednou z prvých syntetických voňavých látok bol **kumarín**. Jeho syntézu navrhol a uskutočnil v roku 1875 *Perkin*. Kumarín je prítomný v mnohých rastlinách, vrátane levandule. Evokuje vôňu čerstvo pokosenej trávy. Už v roku 1876 bol kumarín komerčne dostupný, čo využil Jean-Francois Houbigant a použil ho pri príprave nového parfumu – *Fougère Royal* (1882), ktorý vznikol kombináciou

kumarínu, geránia a bergamotu. Znamenalo to revolučnú zmenu v priemysle parfumov a koniec éry *Eaux de Cologne*.

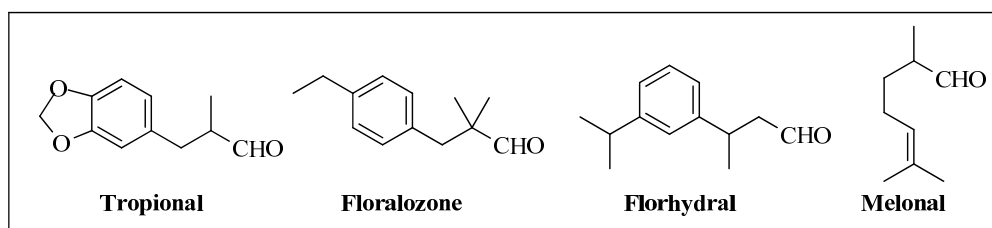


Morské vône

Feromóny viacerých morských rias majú štruktúru lineárnych, resp. alicyklických uhlíkov sumárneho vzorca $C_{11}H_{14} - C_{11}H_{18}$. Zlúčenina, známa ako **Calone 1951**[®], pripomína svojou arómou vôňu morského vánku. Vyrába sa zo 4-metylpyrokatecholu Williamsovou reakciou s metyl-brómacetátom, následnou Dieckmannovou kondenzáciou a kyslou hydrolyzou.

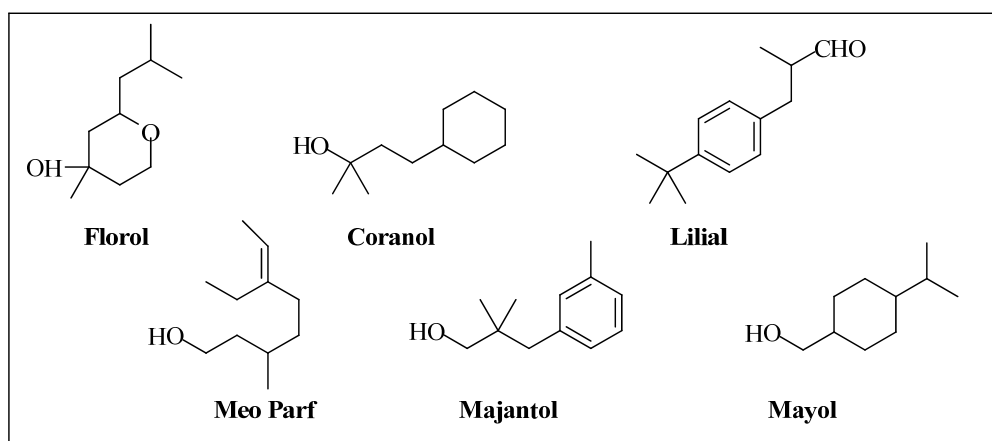


Na morskej vôni kozmetických výrobkov sa podieľajú aj viaceré aldehydy – **Tropional**[®], **Floralozone**[®], **Florhydral**[®], **Melonal**[®].

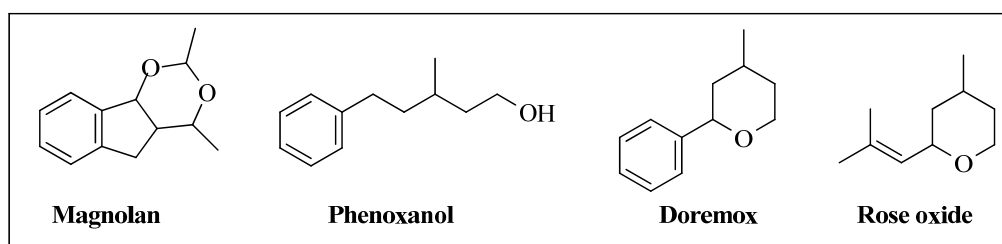


Kvetinové vône

Súčasťou vonných kompozícií kozmetických výrobkov s kvetinovou vôňou sú často alkoholy, resp. karbonylové zlúčeniny, zmesi ktorých pripomínajú vôňu konvaliniek. Takéto zlúčeniny sú v kozmetickej praxi zame ako **Florol[®]**, **Coranol[®]**, **Lilial[®]**, **Meo Parf[®]**, **Majantol[®]**, **Mayol[®]**.



Vzhľadom na veľkú rozmanitosť ruží a ich vône, existuje aj veľké množstvo štruktúrne odlišných zlúčenín, ktoré svojou vôňou pripomínajú vôňu ruží – **Magnolan[®]**, **Phenoxanol[®]**, **Doremox[®]**, **Rose oxide**.



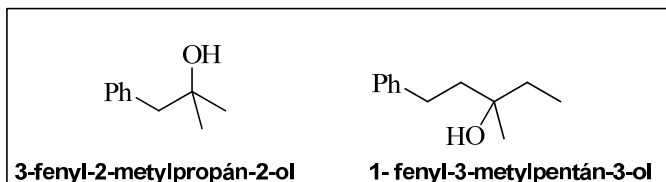


konvalinka



ruža

Aldehydy a ketóny sú v alkalickom prostredí nestabilné, preto sa ako voňavé prísady do mydiel, vyrábaných bázickou hydrolýzou triacylglycerolov, používajú zlúčeniny stabilné v alkalickom prostredí, napríklad alkoholy. Reakciou ketónov s Grignardovými činidlami sa dajú pomerne jednoducho pripraviť alkoholy pripomínajúce vôňu orgovánu (**3-fenyl-2-metylpropán-2-ol**) a pivónie (**1-fenyl-3-metylpentán-3-ol**). Vzhľadom k tomu, že výťažok z kvetov a listov orgovánu nezodpovedá úplne jeho charakteristickej vôni, tvorcovia parfumov si orgovánovú arómu pripravujú sami. Získavajú ju zmiešaním jazmínu, ylang-ylangu, nerolievej silice a vanilky.



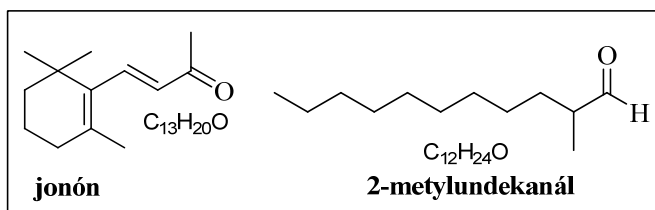
orgován



pivónia

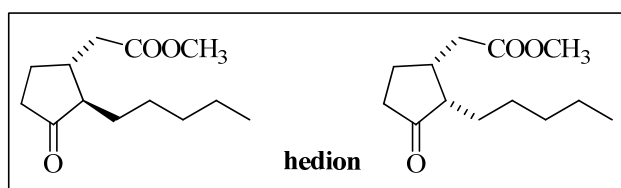


V roku 1893 sa *Krügerovi* a *Tiemannovi* podarilo nasyntetizovali **jonóny**. Ich názov bol odvodený od gréckeho názvu fialky – jonóne. δ -Jonón, okrem toho, že sa podieľa na vôni fialiek, je kľúčovým intermediátom v syntéze vitamínu A.³ V roku 1903 bol syntetizovaný **metylonylacetalddehyd (2-metylundekanál)**, ktorý má tiež výraznú kvetinovú vôňu. V roku 1921 ho s prekvapujúcim úspechom použil *Ernest Beaux* v úspešnom parfíme *Chanel No 5*, ktorého je hlavnou vonnou zložkou.

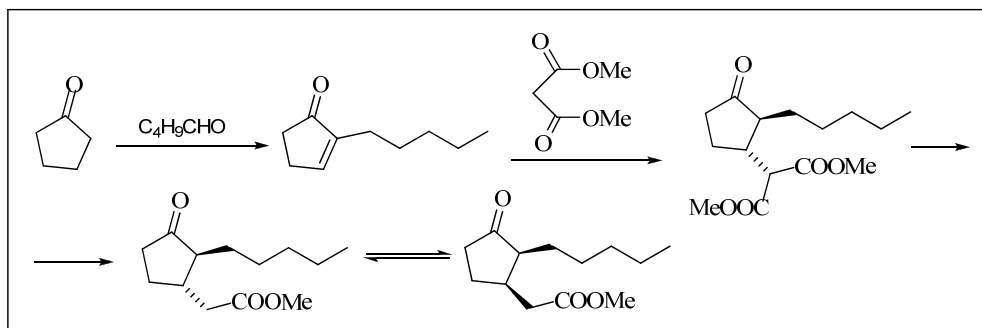


Získanie fialkových silíc z prírodného materiálu je obtiažne a nesmierne nákladné. Z fialkových kvietkov, pestovaných na ploche 0,5 ha v tieni olivovníkov a citrusových stromov v južnom Francúzsku, sa získa len pár voňavých kvapiek. Silica z listov fialky je vzácna pre svoju uhorkovo-korenisto-bylinkovú arómu. Produkciou tejto silice sa preslávila talianska Parma.⁴

V roku 1962 začala švajčiarska firma Firmenich produkovať významnú vonnú látku s komerčným názvom **hedion**. Ide o zmes dvoch diastereoizomérnych dihydrojazmonátov, ktoré sa nachádzajú v prírodnej jazminovej silici.³

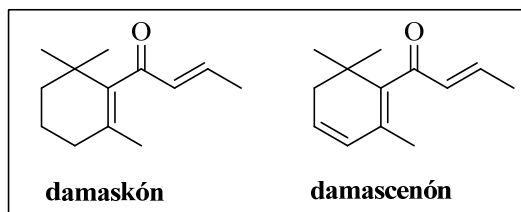


Metyl-dihydrojazmonát debutoval v roku 1966, kedy ho firma Dior použila pri výrobe parfumu *Eau Sauvage*. Po úspechu tohto produktu použila hedion tá istá firma o 6 rokov neskôr v rovnako úspešnom parfume *Diorella*. Priemyselná syntéza hedionu začína skříženou aldolovou kondenzáciou cyklopentanónu s pentanálom, potom nasleduje Michaelova adícia dimetyl-malonátu a dekarboxylácia.



Začiatkom 80. rokov XX. storočia boli syntetizované dve dôležité látky ružovej silice: **damaskón** a **damascenón**. Majú jemnú vôňu, ktorá sa však prejaví len v ich veľmi nízkej koncentrácii. Jedna kvapka čistej látky má veľmi intenzívnu až nepríjemnú arómu pripomínajúcu gáfor alebo terpentín. Ak kvapneme kvapku damaskónu alebo damascenónu na kúsok látky, nasledujúci deň nás prekvapí síce intenzívnu, ale veľmi príjemnou vôňou ruží.³

Najjemnejšia ružová vôňu sa získava z ruží pestovaných v bulharskom Údolí ruží. K získaniu asi 500 g vonného oleja je potrebných približne 4000 okvetných lístkov ruže.⁴

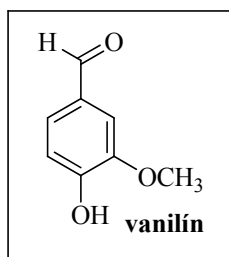


Korenisté vône

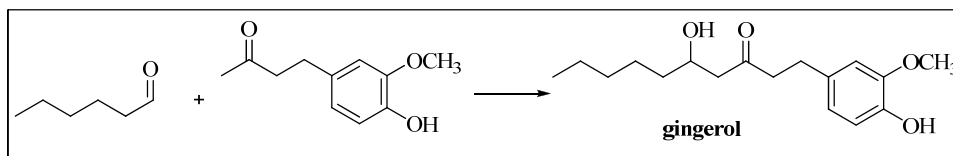
Známy a úspešný parfum *Parfum Sacré* (Caron, 1990) bol charakteristický svojou korenistou vôňou, ktorá bola jedinečnou kombináciou koriandra, muškátového orecha, kardamónu, klinčekov, škoric a oleja z čierneho korenia. Podobná kombinácia voňavých ingrediencií sa objavila v parfume *Les Belles: Délices d'Épices* (N. Ricci, 1999).



Syntéza vanilínu bola jedným z najväčších úspechov v histórii vonných látok. Zaslúžili sa o ňu traja nemeckí chemici *Haarmann, Tiemann a Reimer*. Vanilín sa nachádza vo vanilkových bôboch a je zodpovedná za ich príjemnú vôňu.

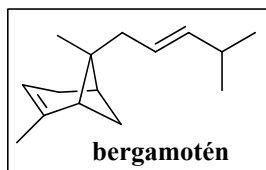


Aj **gingerol**, ktorý je jednou zo zlúčenín spôsobujúcich vôňu a ostrú chuť zázvoru, sa dá syntetizovať v laboratóriu. Nakoľko sa jedná o 3-hydroxyketón, dá sa pripraviť nasledujúcou aldolovou reakciou.



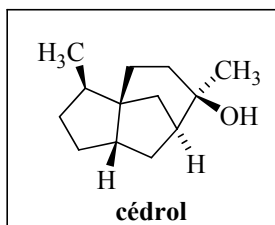
zázvor (alebo aj **d'umbier**)

Bergamotén – základná aromatická zložka čaju Earl Grey sa dnes už tiež dá syntetizovať.



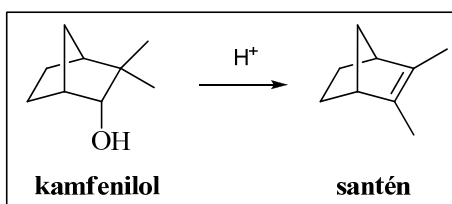
Vône dreva

V priemysle parfumov má veľký význam *Coreyho* syntéza **cédrolu** – látky, ktorá dáva kozmetickým výrobkom vôňu cédrového dreva. Aromatická zmes z libanonských cédrov bola známa už v časoch kráľovnej Cleopatry, ktorá ju mala vo veľkej obľube.

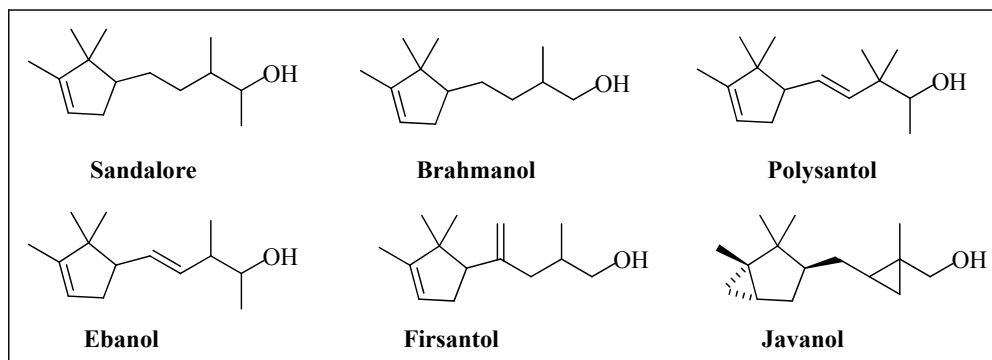


Libanonský céder

Kľúčovým komponentom vonnej kompozície santalového dreva je alkén **santén**, ktorý vzniká kyslo katalyzovanou dehydratáciou prírodného substrátu **kamfenilolu** s následnou migráciou metylovej skupiny.



Dôležitými zložkami vône santalového dreva sú alkoholy (**Sadalore**[®], **Brahmanol**[®], **Polysantol**[®], **Ebanol**[®], **Firsantol**[®], **Javanol**[®] a iné), ktorých hydroxylová skupina zabezpečuje interakciu s čuchovými receptormi.

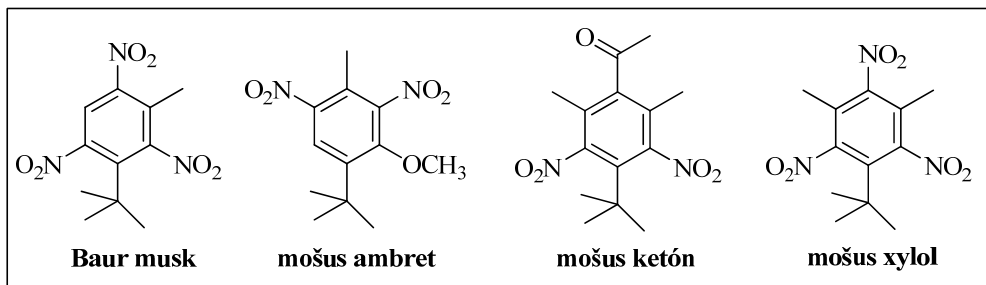


Santalová silica sa destiluje z rozdrveného kmeňa a koreňov malého stromu pestovaného v Indii a Austrálii. V Indii sú tieto stromy zákonom chránené a je zakázané ich rúbať, či už na súkromných pozemkoch alebo pozemkoch, patriacich cirkvi skôr, ako strom dosiahne vek 30 rokov. Už okolo roku 500 pred n. l. bolo santalové drevo používané pri náboženských rituáloch. V súčasnosti je ešte stále súčasťou týchto ceremoniálov v Indii a Číne. Santalové drevo v sebe skrýva drevitú, balzamovitú vôňu a veľkú hodnotu má aj ako stabilizátor.⁴

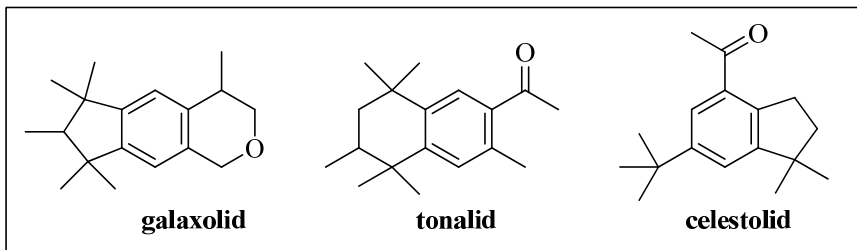


Syntetický Mošus

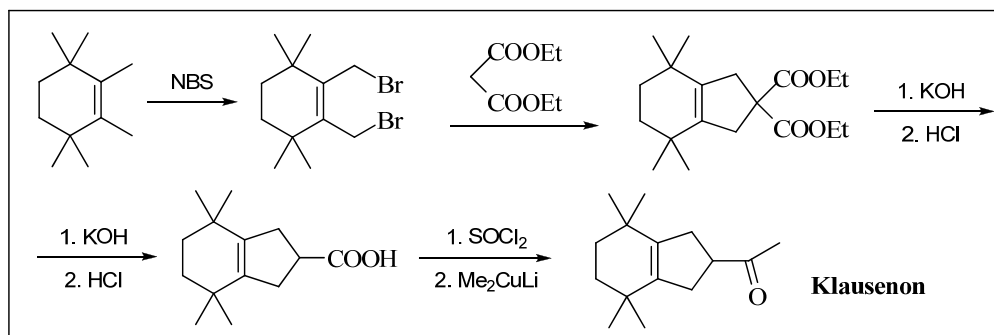
Prvú mošusovo voňajúcu látku syntetizoval *Baur* v rokoch 1888–1891. Ide o zlúčeninu známu ako **Baurovo pižmo** (*Baur musk*). Táto látka bola pripravená reakciou toluénu s 1-bróm-2-metylpropánom a následnou nitráciou vzniknutého medziproduktu. Ešte intenzívnejšiu mošusovú vôňu majú ďalšie tri aromatické nitrozlúčeniny: **mošus ambret**, **mošus ketón** a **mošus xylol**.



V roku 1957 bol syntetizovaný **galaxolid**, ktorý patrí do skupiny izochrómanových mošusov. Ďalšími syntetickými látkami s charakteristickou vôňou mošusu a ambry boli deriváty tetrahydronaftalénu (**tonalid**) a indánu (**celestolid**). Ročná produkcia mošusových látok predstavuje tisíce ton. Pre svoju príjemnú, mäkkú a mimoriadne stabilnú vôňu sú používané okrem parfumérie aj v spotrebiteľskej chémii (voňavé aditíva do mydiel, pracích prostriedkov, aviváží a pod).

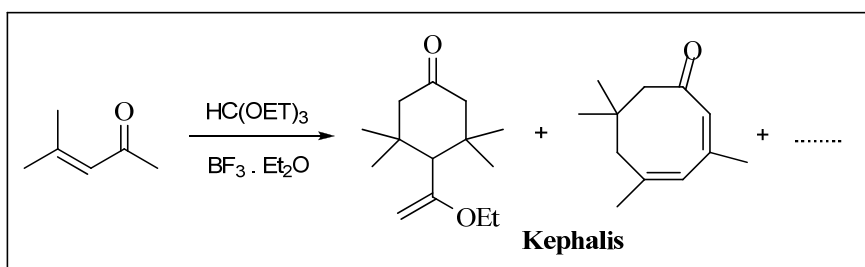


Klausenón – zlúčeninu s výraznou mošusovou arómou náhodne pripravil v roku 1979 *M. Klas*, ktorý pracoval na syntéze aromatických retinoidov. Syntéza začína radikálovou substitúciou derivátu cyklohexanónu s NBS, pokračuje malónesterovou syntézou, dekarboxyláciou vzniknutého diesteru za vzniku karboxylovej kyseliny, chlorid ktorej reakciou s Me_2CuLi dáva klausenón.

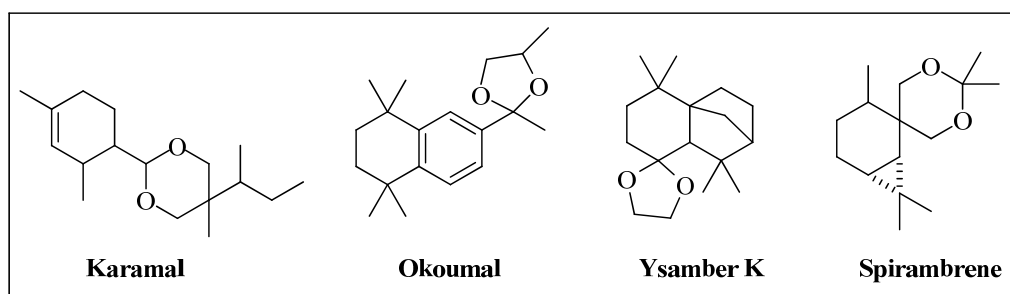


Vôňa ambry

Viacere zlúčeniny pripomínajú svojou arómou vôňu dreva a ambry. Surová zmes rôznych alkoholov, ketónov, esterov a éterov, ktoré vznikajú kyslo katalyzovanou reakciou mezityl-oxidu s etyl-ortoformiátom má výraznú ambrovo-tabakovú vôňu a je známa ako **Kephalis**[®].



V poslednom období nachádzajú v parfumérii stále väčšie uplatnenie ako zdroje ambrovej vône cyklické ketály – **Karamal**[®], **Okoumal**[®], **Ysamber K**[®], **Spirambrene**[®]. **Spirambrene**[®] je veľmi univerzálna a často používaná vonná zložka parfumov. Je súčasťou parfumu *Eden* (Carachel, 1994) s jemne kvetinovou vôňou, ako aj zložkou parfumu pre mužov *Kenzo pour Homme* (Kenzo, 1991).



2.2.4 Izoamyl-acetát – banánová aróma, útočný feromón včely medonosnej



Vlastnosti izoamyl-acetátu a iných vonných esterov

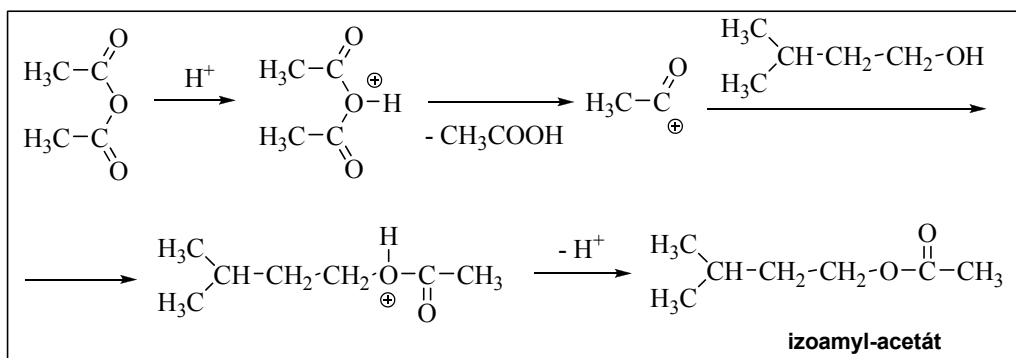
Izoamyl-acetát (tiež známy aj ako **izopentyl-acetát**) silne pripomína vôňu **banánov**. Táto látka je v prírode signalizačným poplašným feromónom včely medonosnej. Osoba, ktorá použila kozmetický prípravok s obsahom izoamyl-acetátu, sa stáva pravdepodobnejším terčom útoku včiel. Keď včela bodne, vylúči látku, ktorá pôsobí ako jed a popri nej je vylučovaný aj poplašný feromón, ktorý označí cieľ, rozdráždi ostatné včely a usmerní na ďalší útok.



Analogicky ako izoamyl-acetát sa dajú pripraviť aj ďalšie estery s charakteristickou ovocnou vôňou.



Mechanizmus kyslo katalyzovanej prípravy izoamyl-acetátu

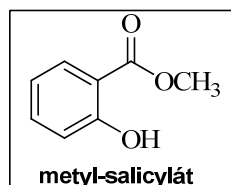


2.2.5 Wintegreenova silica



Výskyt, vlastnosti a využitie metyl-salicylátu

Metyl-salicylát sa nazýva aj „*wintergreenová silica*“, pretože sa vyskytuje v rastlinách, ktoré zostávajú zelené aj v zime. (latinský názov *Gaultheria procumbens*)²⁴



Tieto rastliny sú zástupcovia čeľadí *Pyrolaceae* (rod *Pyrola*), *Ericaceae* (rod *Gaultheria*) a *Betulaceae* (rod *Betula*). Jedným z predstaviteľov stále zelených rastlín je zimolub okolíkátý. Keď listy takýchto rastlín rozdrvíme medzi prstami, zacítíme výraznú vôňu pripomínajúcu mentol alebo gáfor. Získaný olej sa používa ako prísada do žuvačiek a cukríkov ako alternatíva bežne používaných pepermintových a spearmintových olejov. Je tiež zložkou povrchových masťí, ústnych vôd a zubných pást.



25

Metyl-salicylát je zlúčenina štruktúrou príbuzná acylpyrínu. Má, podobne ako acylpyrín, protizápalové účinky. Vzhľadom na uvedené vlastnosti sa používal ako prírodné liečivo na uľahčenie bolesti spôsobených artritídou, pri bolestiach kostí, nachladnutí, bolestiach spojených s menštruáciou a pri liečbe ochorení urinálneho traktu.²⁶ Metyl-salicylát však môže byť pri vyšších koncentráciách toxický najmä u detí. Rastliny, ktoré ho obsahujú, majú takto zabezpečenú obranu proti rastlinným škodcom.

Metyl-salicylát sa v minulosti získaval destiláciou z konárov briez (*Betula lenta*). Dnes sa táto látka vyrába synteticky reakciou kyseliny salicylovej s metanolom v kyslom prostredí.

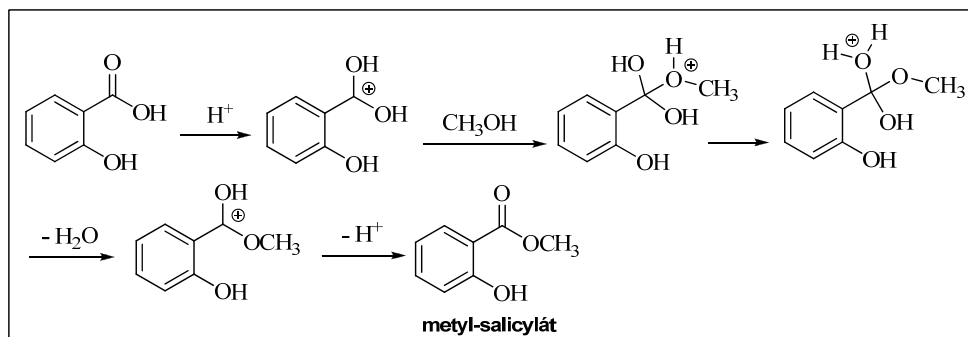
²⁴ <http://classygroundcovers.com/item----1966&affl=overture-gaultheria-procumbens>

²⁵ <http://www.shop.com/op/aprod-p28520431-k24-g4--Wintergreen+silica-nover?sourceid=13>

²⁶ <http://www.herbal-solutions.com/singles/herbs/s967.htm>



Mechanizmus syntézy metyl-salicylátu

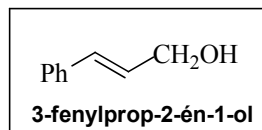


2.2.6 „Hyacintový alkohol“ – 3-fenylprop-2-én-1-ol



Výskyt a vlastnosti 3-fenyl-prop-2-én-1-olu

3-fenylprop-2-én-1-ol je charakteristický svojou balzamickou vôňou, veľmi podobnou vôni hyacintu. Vyskytuje sa v peruánskom balzame a styraxe.²⁷ **Styrax** je aromatická krovina s korenistou vôňou, z ktorej sa získavajú tri rôzne vonné oleje. Z plodov sa získava olej s ostrou gáľovou vôňou, listy vôňou pripomínajú levanduľu a kôra a prútiky poskytujú olej vôňou pripomínajúci wintergreen.⁴ Modré, biele, ružové či fialové kvety hyacintu šíria okolo seba jemnú vôňu hneď ako sa na stonke rozvinie prvý kvietok. Po zriedení získava hyacintová silica hladkú, sladkú, ale pritom silnú vôňu, na ktorej sa podieľa celý rad zlúčenín: okt-3-én-1-ol, benzyl-acetát, benzyl-salicylát, benzyl-formiát, škoricový aldehyd, 3-fenyl-prop-2-én-1-ol, etylester kyseliny škoricovej, etyl-acetát, etyl-salicylát, metyl-salicylát, hexanol, heptanol, indol, metyl-benzoát, 1,2-dimetoxybenzén, benzylalkohol, benzaldehyd, kyselina benzoová, eugenol, geraniol, hydrochinón, benzyl(metyl)éter, myrcén²⁸

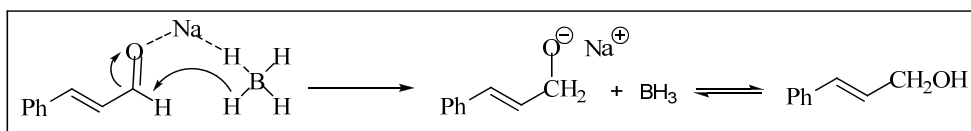


²⁷ <http://www.aroma.cz>

²⁸ <http://www.liberherbarum.com>



Mechanizmus syntézy 3-fenylprop-2-én-1-olu



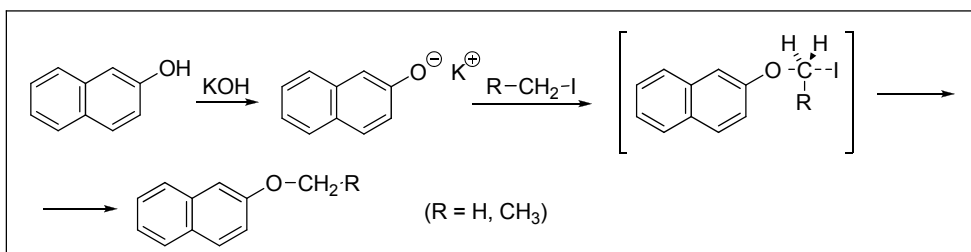
2.2.7 Voňavý nerolín

Alkyl(naftyl)étery majú tiež charakteristickú vôňu, vďaka ktorej sa využívajú v kozmetickom a voňavkárskom priemysle. **Nerolín bromélia (2-etoxynaftalén)** má príjemnú ovocnú vôňu. Pre **nerolín Yara Yara (2-metoxynaftalén)** je charakteristická sladká vôňa pripomínajúca vôňu kvetín alebo jahôd.



Mechanizmus prípravy

Étery sa pripravujú Williamsovou syntézou z alkoholov a príslušných halogénderivátov.



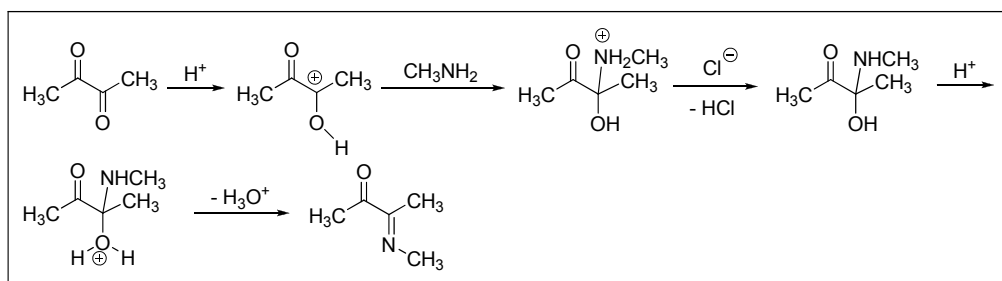
2.2.8 Vôňa praženej kukurice



3-metyliminobután-2-ón bol pripravený v jednej z amerických potravinárskych spoločností (General Food Corporation) a bol patentovaný ako esencia do potravín. Rovnako aj východiskové látky, z ktorých sa pripravuje, našli uplatnenie v potravinárskom priemysle. Bután-2,3-dión sa pridáva do potravín, kde je nositeľom maslovej chuti a vône. Metylamín sa vyskytuje v telách rýb, krabov a iných morských živočíchov a podieľa sa na ich charakteristickej chuti a vône.



Mechanizmus syntézy

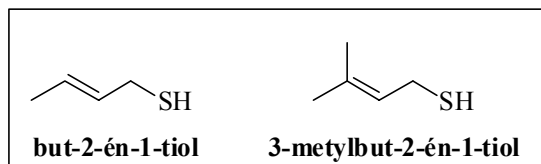


2.3 Najhoršie zapáchajúce látky



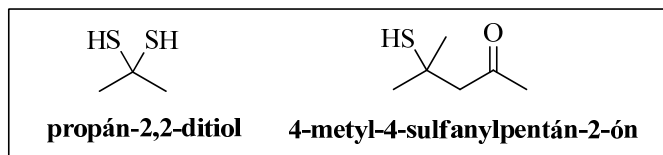
Neprijemne zapáchajúce látky živočíšneho pôvodu

Okrem príjemných vôní dokážu zvieratá produkovať aj veľmi intenzívne a neprijemne zapáchajúce látky. **But-2-én-1-tiol** a **3-metylbut-2-én-1-tiol** sú zodpovedné za zápach, ktorý vypúšťa skunk v ohrození.²⁹



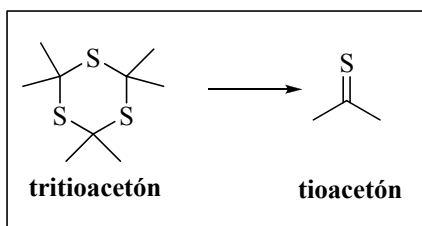
Neprijemne zapáchajúce syntetické látky

Pre úplnosť uvádzame aj štruktúry dvoch látok ktoré patria k najsmradľavejším známym látkam vôbec.

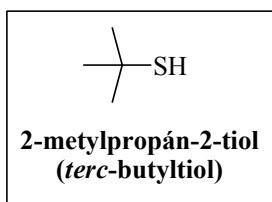


Asi najhorší zápach bol zaznamenaný v roku 1889, keď pri krakovaní **tritioacetónu** na **tioacetón** došlo k jeho náhodnému úniku. Zasiiahnutá bola veľká časť nemeckého mesta *Freiburg*. Ľudia v postihnutých oblastiach trpeli slabosťou, mdlobami a zvracaním. Veľká časť mesta musela byť evakuovaná.

²⁹ <http://www.psydeshow.org/be2/projects/snunk/image-skunk.html>



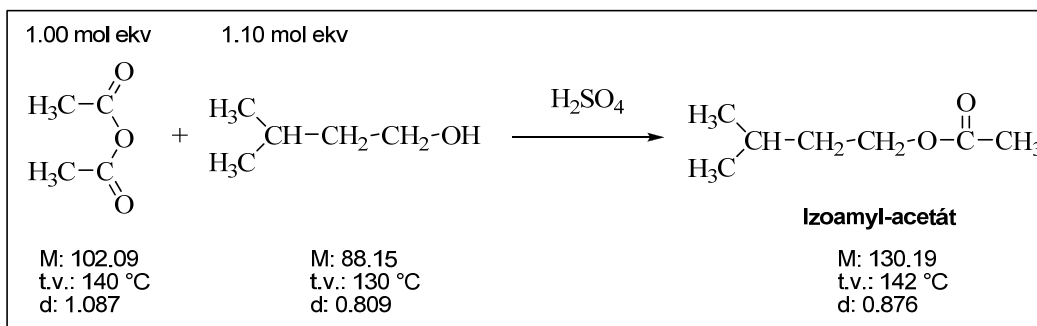
2-Metylpropán-2-ťiol sa pridáva do plynu používaného v domácnostiach na jeho odorizáciu, aby bolo možné identifikovať čuchom jeho neželaný únik. Človek dokáže čuchom zacítiť prítomnosť tejto látky aj vtedy, ak je v plyne prítomná vo veľmi nízkej koncentrácii. V zmesi **2-metylpropán-2-ťiolu** s 25 % dimetylsulfidu je identifikovateľná dokonca už pri zriedení 0,1 ppb (1 / 10 000 000 000).³⁰



2.4 Experimentálna časť – vonné látky

2.4.1 Syntéza izoamyl-acetátu (banánovej arómy) klasickým zahrievaním reakčnej zmesi

Cieľ experimentu: príprava izoamyl-acetátu (banánovej arómy) a overenie jeho odorických vlastností



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, **1998**, 170. (*modifikovaný postup zo syntézy kyseliny acetylsalicylovej*)

³⁰ <http://www.atofinachemicals.com/plants/canada/pdf/ds/1296.PDF>

Experiment:

100 % výtťažok: (106 mmol, 13,8 g, 15,75 ml)

Do suchej 50 ml banky opatrne nalejeme 10 ml (106 mmol, 1,00 mol ekv) acetanhydridu a 12,5 ml (116,5 mmol, 1,10 mol ekv) 3-metylbután-1-olu (izoamylalkoholu). Do reakčnej zmesi opatrne vložíme 3 varné kamienky a pomaly pridáme 5 kvapiek koncentrovanej kyseliny sírovej, čo je sprevádzané jej prudkým zahriatím. Reakčnú zmes zahrievame pod spätným chladičom, v pieskovom kúpeli, 2 hodiny na reflux. Po vychladnutí reakčnej zmesi na laboratórnu teplotu, vylejeme reakčnú zmes do 100 ml ľadovej vody a prelejeme do oddeľovacieho lievika.

V oddeľovacom lieviku oddelíme vodnú (dolnú) od organickej (hornej) vrstvy. Vodnú vrstvu vrátime do oddeľovacieho lievika a extrahujeme ju éterom (3×50 ml). (Spodnú vodnú fázu vypúšťame z oddeľovacieho lievika cez stopku a vrchnú, organickú vylievame cez hrdlo lievika. Vodnú fázu vraciame do lievika a opakovane extrahujeme éterom.) Po poslednej extrakcii vrátime spojené organické extrakty do lievika a premyjeme ich vodou (3×50 ml), potom nasýteným vodným roztokom NaHCO₃ (5×50 ml) na odstránenie zvyškov kyselín a opäť extrahujeme vodou (3×50 ml). (Po každom premývaní vodnú fázu vypustíme cez stopku lievika a k organickej fáze, ktorá zostáva v lieviku pridáme vodu, resp. roztok NaHCO₃.)

Výsledný organický roztok vylejeme do suchej Erlenmeyerovej banky, pridáme bezvodý Na₂SO₄ (chemicky viaže zvyškovú vodu) a roztok necháme stáť 15 min nad sušidlom. Sušidlo odfiltrujeme, premyjeme éterom, pričom filtrát zachytávame do čistej, suchej, odváženej banky s okrúhlym dnom.

Éter z filtrátu odparíme pomocou rotačnej vákuovej odparky. Keďže izoamylalkohol (t.v. 130 °C) a izoamyl-acetát (t.v. 142 °C) majú veľmi podobné teploty varu, nedajú sa spoľahlivo oddeliť ani destiláciou použitím rektifikačnej kolóny. Odvážime teda surový produkt a vypočítame približný výtťažok reakcie (6,2 g, 47,6 mmol, 45 %).

Upozornenie:

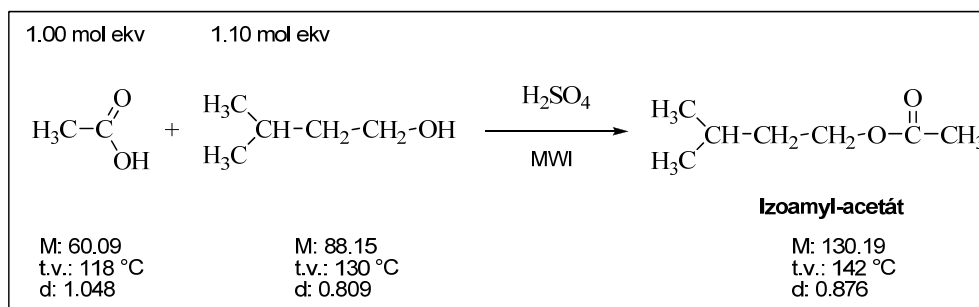
- Počas práce je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare!
- Počas extrakcie vodnej fázy éterom vznikajú emulzie. Aby sme obmedzili vznik emulzií nasýtíme extrahovanú vodnú fázu s NaCl (zvýšením iónovej sily odpudzuje organické zložky z vodnej fázy). Éter premývame roztokom NaHCO₃, aby sme odstránili zvyšky H₂SO₄ a kyseliny octovej. V tejto časti experimentu treba pracovať zvlášť opatrne, pretože pri neutralizácii sa uvoľňuje CO₂ a pri prudkom pretrepávaní a neopatrnej manipulácii s lievikom môže dôjsť k nekontrolovateľnému úniku kvapalín z lievika už počas pretrepávania, ohrozeniu zdravia a zníženiu výtťažku produktu.

Chemikálie: anhydrid kyseliny octovej (acetanhydrid), izoamylalkohol (izopentylalkohol, 4-metylbután-1-ol), kyselina sírová, síran sodný (bezvodý), éter, chlorid sodný

Pomôcky a zariadenia: 50 ml banka s okrúhlym dnom, spätný chladič, špachtľa, lieviky (2 ks), Pasteurova pipeta, oddeľovací lievik (250 ml), Erlenmeyerova banka (250 ml) so zátkou, filtračný papier, banka s okrúhlym dnom (100 ml), 3 ks kadičky (50–250 ml), odmerný valec (50–100 ml), balónik, magnetické miešadlo s ohrevom, rotačná vákuová odparka.

2.4.2 Syntéza izoamyl-acetátu v podmienkach mikrovlnného žiarenia

Cieľ experimentu: príprava izoamyl-acetátu (banánovej arómy) v podmienkach mikrovlnného žiarenia, porovnanie priebehu reakcie s reakciou v klasických podmienkach a overenie odorických vlastností produktu



Literatúra: Katarína Javorová Diplomová práca, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 2008.

Experiment:

100 % výťažok: (80 mmol, 10,41 g, 11,89 ml)

Do reakčnej nádoby opatrne nalejeme kyselinu octovú 98 % (4,7 ml, 80 mmol, 1,00 mol ekv) a 3-metylbután-1-ol (9,6 ml, 88 mmol, 2,00 mol ekv). K reakčnej zmesi opatrne pridáme 5 kvapiek koncentrovanej kyseliny sírovej. Reakčnú zmes vystavíme účinkom mikrovlnného žiarenia počas 10 min, pričom teplotu udržíme na 80 °C.

Keď teplota reakčnej zmesi klesne na 25–30°C vylejeme ju do 70 ml ľadovej vody. Zmes prelejeme do oddeľovacieho lievika, spodnú vodnú vrstvu oddelíme od hornej organickej vrstvy. Vodnú vrstvu vrátime späť do oddeľovacieho lievika a extrahujeme éterom (3×30 ml). Organické vrstvy spojíme, vrátime ich späť do oddeľovacieho lievika a premyjeme 20 % roztokom KOH (3×30 ml) a vodou (3×50 ml).

Získaný organický roztok produktu vysušíme v suchej Erlenmeyerovej banke státím nad bezvodým Na₂SO₄ (15 min). Sušidlo odfiltrujeme a filtrát zachytávame do čistej, suchej, odváženej destilačnej banky. Éter odparíme na rotačnej vákuovej odparke, surový produkt odvážime a vypočítame približný výťažok reakcie (8 g, 61,4 mmol, 77 %).

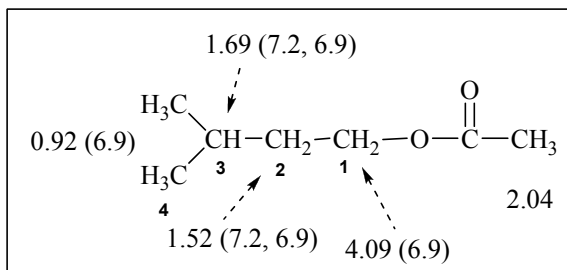
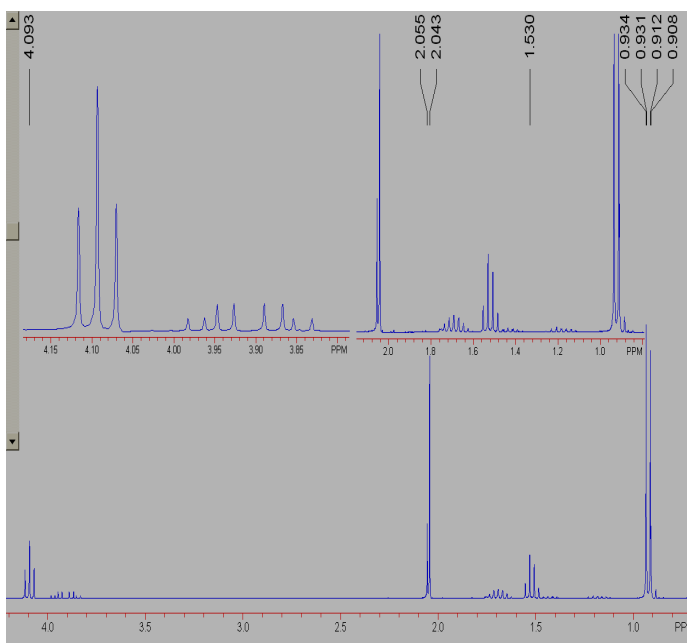
Chemikálie: kyselina octová (kyselina etánová, 98 %), izoamylalkohol (izopentylalkohol, 3-metylbután-1-ol), kyselina sírová (koncentrovaná), síran sodný Na_2SO_4 (bezvodý), éter, hydroxid draselný

Pomôcky a zariadenia: mikrovlnný reaktor, reakčná nádoba do mikrovlnného reaktora, rotačná vákuová odparka (RVO), oddeľovací lievnik (250 ml), zátka, odmerný valec (50–100 ml), pipety, Pasteurove pipety, balónik, lievnik (2 ks), Erlenmeyerova banka (250 ml) so zátkou, 3 ks kadičky (50–250 ml), destilačná banka (100 ml), filtračný papier, váhy, lyžička.

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrum.

Riešené ^1H -NMR spektrum izoamyl-acetátu.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , MEC-BA-03): $\delta = 4.09$ (t, 2H, $J(1,2) = 6.9$ Hz, H-C(1)), 2.04 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{COO-}$), 1.69 (spt, 1H, $J(2,3) = 7.2$ Hz, $J(3,4) = 6.9$ Hz, H-C(3)), 1.52 (dt, 2H, $J(2,3) = 7.2$ Hz, $J(1,2) = 6.9$ Hz, H-C(2)), 0.92 (d, 6H, $J(3,4) = 6.9$ Hz, H-C(4)).

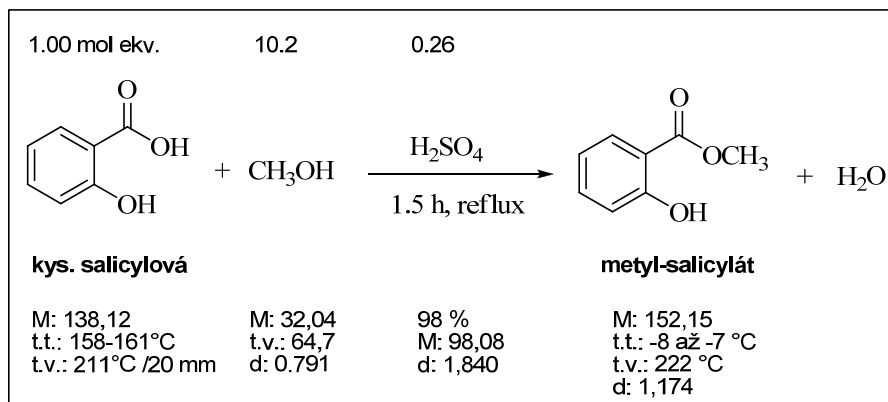


Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

Iné vonné látky (ukážka): vanilín, eugenol, gáfor, mentol, cinamaldehyd, kumarín, R a S limonén, R a S karvón, prírodné rastlinné silice ...

2.4.3 Syntéza metyl-salicylátu (arómy ústnej vody)

Cieľ experimentu: laboratórna syntéza „Wintergreenovej silice“, overenie jej odorických vlastností



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, **1998**, 167.

Experiment:

100 % výťažok: (5.47 g, 4.66 ml, 36,2 mmol)

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom navážime 5.00 g (36,2 mmol; 1,00 mol ekv) kyseliny salicylovej, pridáme 15 ml (370 mmol; 10,2 mol ekv) metanolu a 3 varné kamienky, aby sme predišli vzniku utajeného varu. Reakčnú zmes zahrievame v pieskovom kúpeli pod spätným chladičom do jej úplného rozpustenia. Po ochladení vzniknutého roztoku na laboratórnu teplotu pridávame pomaly, pipetou po kvapkách 0,5 ml (9,4 mmol; 0,26 mol ekv) 98 % H₂SO₄. Po pridaní kyseliny zahrievame reakčnú zmes na reflux 1,5 h.

Po ochladení na laboratórnu teplotu vylejeme reakčnú zmes do 30 ml vody a extrahujeme dichlórmetánom (3×30 ml). Spodnú, organickú fázu, vypúšťame z oddeľovacieho lievika cez stopku a vrchnú vodnú fázu opakovane extrahujeme dichlórmetánom. Po poslednej extrakcii vylejeme vodnú fázu cez hrdlo oddeľovacieho lievika do kadičky. Spojené organické extrakty vrátime do lievika a premyjeme ich vodou (3×30 ml), potom nasýteným vodným roztokom NaHCO₃ (5×30 ml) až do bázičského pH (kontrola pH na Lakmus) a opäť vodou (3×30 ml). Po

každom premývaní musíme organickú fázu vypustiť cez stopku lievika a vodu, resp. vodný roztok NaHCO_3 vyliat' cez hrdlo.

Premytú organickú vrstvu vysušíme 15 min státím v suchej Erlenmeyerovej banke nad bezvodým Na_2SO_4 (chemicky viaže vodu). Sušidlo odfiltrujeme cez filter, premyjeme čistým dichlórmetánom a filtrát zachytávame do čistej, suchej, odváženej destilačnej banky. Rozpúšťadlo oddestilujeme, resp. odparíme na rotačnej vákuovej odparke. Zvyšok je požadovaný produkt v podobe bezfarebného oleja. Banku s produktom odvážime a z rozdielov hmotností zistíme výťažok reakcie (3,45 g, 22,7 mmol, 63 %).

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.
- MeOH je obzvlášť nebezpečný jed, má neurotoxické vlastnosti, jeho požitie môže spôsobiť trvalú slepotu.
- CH_2Cl_2 má narkotické vlastnosti, CH_2Cl_2 vrstvu premývame roztokom NaHCO_3 , aby sme odstránili zvyšky H_2SO_4 a nezureagovanú kyselinu salicylovú. V tejto časti experimentu treba pracovať zvlášť opatrne, pretože pri pretrepávaní sa pri neutralizácii uvoľňuje CO_2 a pri veľmi prudkom pretrepávaní a neopatrnej manipulácii s lievikom môže dôjsť k nekontrolovateľnému úniku kvapalín z lievika.

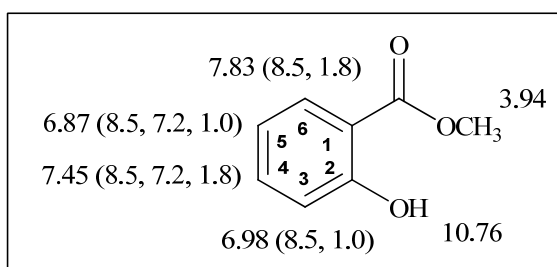
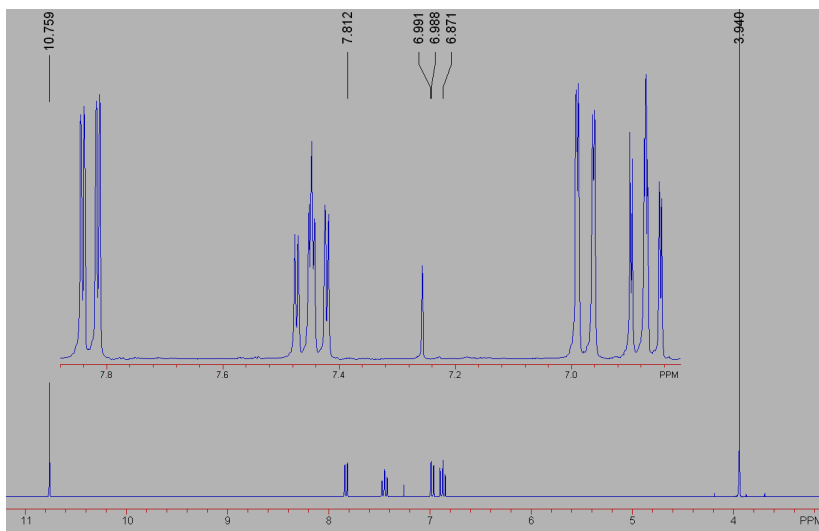
Chemikálie: kyselina salicylová, metanol, kyselina sírová, síran sodný (bezvodý), dichlórmetán

Pomôcky: 50 ml destilačná banka, spätný chladič, špachtľa, lieviky (2 ks), pipeta, oddeľovací lievik (100 ml), Erlenmeyerova banka (250 ml) so zátkou, filtračný papier, destilačná banka (250 ml), 3 ks kadičky (100 ml), odmerný valec (50 ml), magnetické miešadlo s ohrevom

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrum.

Riešené ^1H -NMR spektrum metyl-salicylátu.

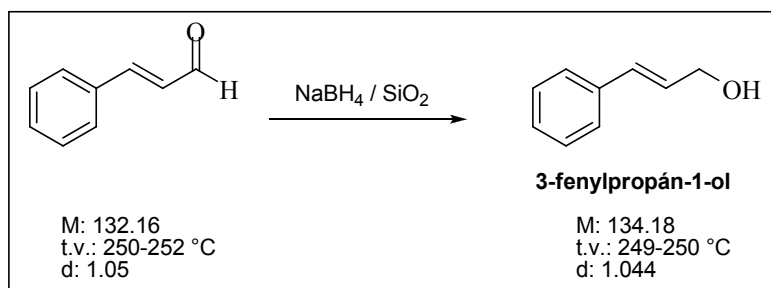
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , MEC-WG-01.fid): δ = 10.76 (s, 1H, -OH), 7.83 (dd, 1H, $J(5,6)$ = 8.5 Hz, $J(4,6)$ = 1.8 Hz, H-C(6)), 7.45 (ddd, 1H, $J(3,4)$ = 8.5 Hz, $J(4,5)$ = 7.2 Hz, $J(4,6)$ = 1.8 Hz, H-C(4)), 6.98 (dd, 1H, $J(3,4)$ = 8.5 Hz, $J(3,5)$ = 1.0 Hz, H-C(3)), 6.87 (ddd, 1H, $J(5,6)$ = 8.5 Hz, $J(4,5)$ = 7.2 Hz, $J(3,5)$ = 1.0 Hz, H-C(5)), 3.94 (s, 3H, - COOCH_3).



Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

2.4.4 Redukcia škoricového aldehydu na „hyacintový alkohol“

Cieľ experimentu: redukcia 3-fenylpropenálu na 3-fenylpropán-1-ol a sledovanie zmeny odorických vlastností



Literatúra: Liu W.-y., Xu Q.-h., Ma Y.-x.: Org. Prep. Proc. Int. **2000**, 32, 596-599.

Experiment:

100 % výťažok: (0,67 g, 5 mmol)

Do tretej misky nasypeme 3 g SiO_2 a 0,375 g NaBH_4 (10 mmol, 2,00 mol ekv.). Po dôkladnom premiešaní a zhomogenizovaní pridáme pipetou 0,63 ml 3-fenylpropenálu (0,66 g, 5 mmol, 1,00 mol ekv.) a reakčnú zmes 15 min intenzívne miešame a roztierame tlčíkom. Počas miešania sledujeme zmenu odorických vlastností reakčnej zmesi. Východisková látka 3-fenylpropenál má typickú škoricovú arómu (vyskytuje sa v kôre škoricovníkov), zatiaľ čo produkt 3-fenylpropán-1-ol má arómu pripomínajúcu vôňu hyacintov.

Po 15 min miešania odoberieme špachľou malé množstvo reakčnej zmesi do liekovky, Pasteurovou pipetou pridáme približne 0,5 ml etyl-acetátu, opatrne premiešame a nerozpustný SiO_2 necháme usadiť. Zastúpenie východiskovej látky a produktu v roztoku stanovíme metódou TLC. Ako elučné činidlo použijeme zmes benzín/etyl-acetát 5 : 1. Vzhľadom k tomu, že východisková látka aj produkt sú bezfarebné aromatické látky, použijeme na ich detekciu UV lampu. Ak je v reakčnej zmesi ešte stále prítomná východisková látka, pokračujeme v miešaní ďalších 15 min a opäť stanovíme zloženie reakčnej zmesi pomocou TLC. Takto postupujeme dovtedy, kým nedosiahneme 100 % konverziu východiskovej látky (všetka východisková látka je zreagovaná a na TLC platničke nie je viditeľná škvrna, ktorá odpovedá štandardu východiskovej látky). Po dosiahnutí 100 % konverzie opatrne presypeme reakčnú zmes do kadičky, pridáme 70 ml etyl-acetátu, premiešame sklenou tyčinkou a roztok prefiltrujeme cez filter do odváženej destilačnej banky.

Rozpúšťadlo odparíme na rotačnej vákuovej odparke. Banku s produktom odvážime a z rozdielu hmotností zistíme výťažok reakcie (0,4 g, 3 mmol, 60 %). Čistý produkt je bezfarebná polotuhá látka.

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.
- S SiO_2 pracujeme veľmi opatrne a vyhýbame sa jeho vdýchnutiu.
- Etyl-acetát a benzín sú horľaviny I. triedy.

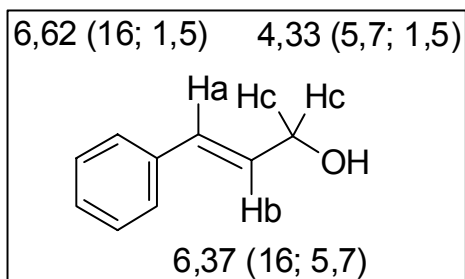
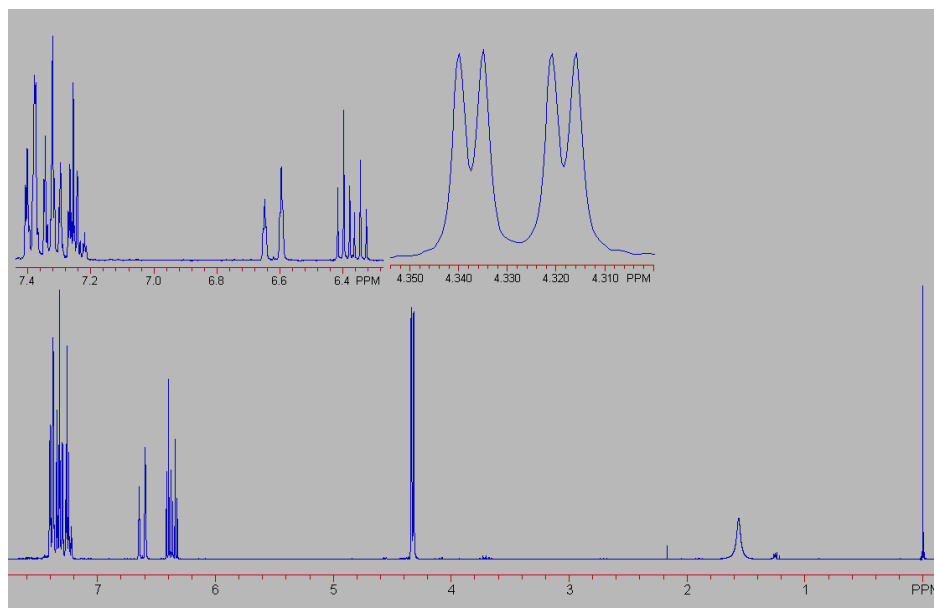
Chemikálie: 3-fenylpropenál, NaBH_4 , SiO_2 , etyl-acetát, elučná zmes benzín/etylacetát 5 : 1

Pomôcky a zariadenia: tretia miska, tlčík, vyvíjacia komôrka, TLC platničky, pinzeta, kapiláry, 100 ml destilačná banka, lievnik, skladaný filtračný papier, pipeta, Pasteurova pipeta, balónik, kadička (100 ml), odmerný valec (100 ml), rotačná vákuová odparka, UV lamp

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrum.

Riešené ^1H -NMR spektrum 3-fenylpropanálu:

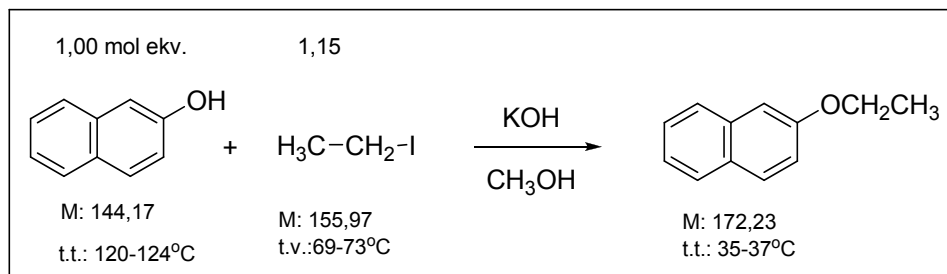
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , MEC-HYA.fid): $\delta = 7,24\text{--}7,41$ (m, 5H), 6,62 (dt, 1H, $J(\text{a,b}) = 16$ Hz, $J(\text{a,c}) = 1,5$ Hz), 6,37 (dt, 1H, $J(\text{a,b}) = 16$ Hz, $J(\text{b,c}) = 5,7$ Hz), 4,33 (dd, 2 H, $J(\text{b,c}) = 5,7$ Hz, $J(\text{a,c}) = 1,5$ Hz), 1,56 (s, 1H, OH)



Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

2.4.5 Príprava voňavého nerolínu

Cieľ experimentu: príprava 2-etoxynaftalénu, resp. 2-metoxynaftalénu nukleofilnou substitúciou a overenie ich odorických vlastností



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1998, 130.

Experiment:

100 % výťažok 2-etoxynaftalénu: (3,44 g, 20 mmol)
100 % výťažok 2-metoxynaftalénu: (3,16 g, 20 mmol)

Do 100 ml banky s okrúhlym dnom navážime 2,9 g naftalén-2-olu (20 mmol, 1 mol ekv), 1,7 g KOH (26 mmol, 1,3 mol ekv) a pridáme 20 ml metanolu. Reakčnú zmes necháme niekoľko minút postáť pri laboratórnej teplote, potom pomaly pridáme 1,8 ml jódetánu (23 mmol, 1,15 mol ekv) a zahrievame na reflux 2 hodiny.

Po ochladení reakčnej zmesi na teplotu miestnosti pridáme 50 ml ľadovej vody. Vzhľadom k nízkej teplote topenia nerolínu (36°C) sa tento môže vylúčiť ako olej. Po ochladení v ľadovom kúpeli (ľad + NaCl), resp. v mrazničke môže nerolín vykryštalizovať. Vypadnuté kryštálky nerolínu odsajeme a prekryštalizujeme z metanolu.

Podobne postupujeme aj pri príprave 2-metoxynaftalénu. Namiesto jódetánu použijeme rovnaké mólové množstvo jódmétánu.

Upozornenie:

Počas práce je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare!

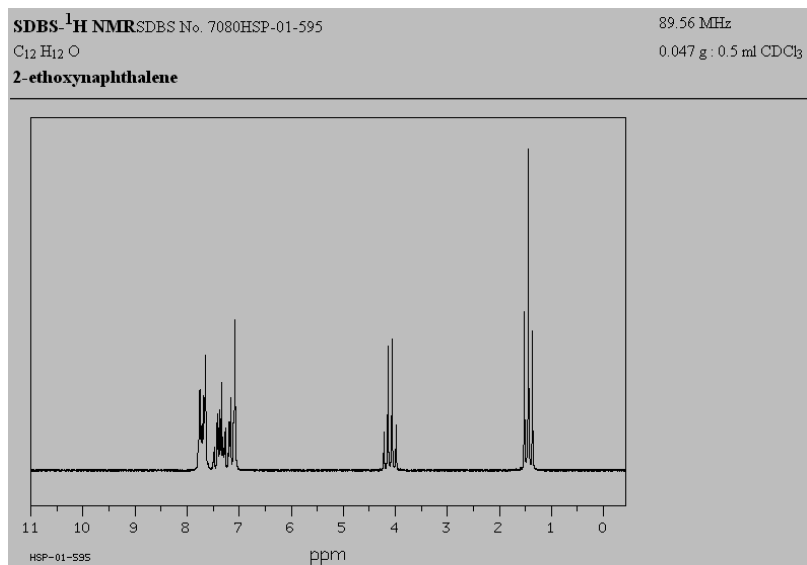
Chemikálie: naftalén-2-ol, etanol, KOH, jódetán, jódmétán, NaCl, metanol, aktívne uhlie

Pomôcky: 100 ml destilačná banka, spätný chladič, odmerný valec, 5 ml pipeta, Büchnerov lievnik, odsávačka, fritá

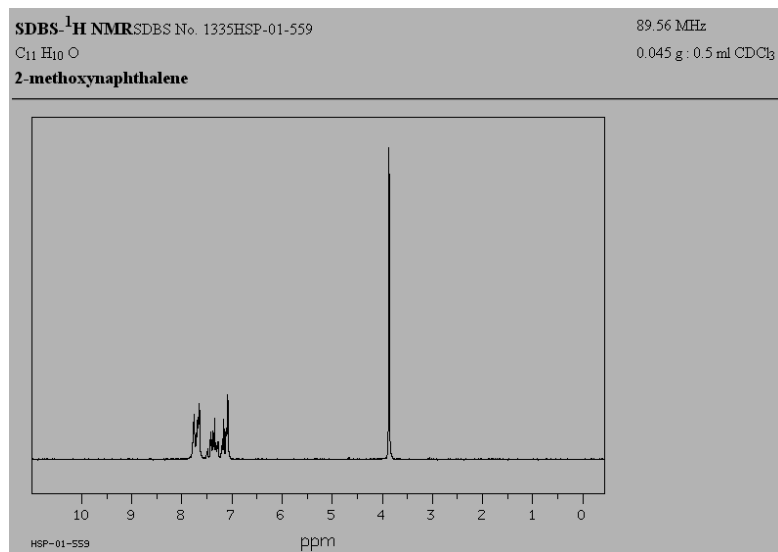
Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrum.

Riešené ^1H -NMR spektrum 2-etoxynaftalénu a 2-metoxynaftalénu:

2-etoxynaftalén: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,74\text{--}7,00$ (m, 3 Har), $7,41\text{--}7,31$ (m, 2 Har), $7,13\text{--}7,10$ (m, 2 Har), $4,10$ (q, 2 H, CH_2 , $J = 6,8$ Hz), $1,45$ (t, 3H, CH_3 , $J = 6,8$ Hz)



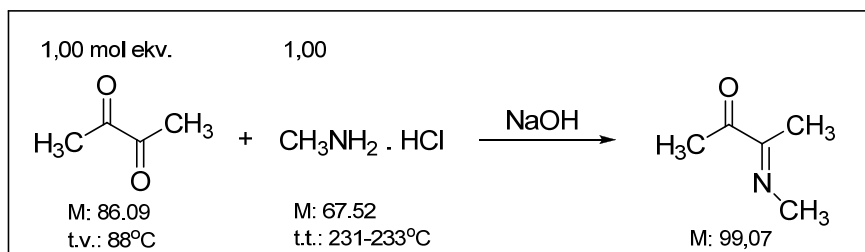
2-metoxynaftalén: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,76\text{--}7,74$ (m, 3 Har), $7,43\text{--}7,33$ (m, 2 Har), $7,14\text{--}7,13$ (m, 2 Har), $3,92$ (s, 3 H, CH_3)



Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

2.4.6 Vôňa praženej kukurice

Cieľ experimentu: Praktické uskutočnenie nukleofilnej adície amínu na karbonylovú zlúčeninu, príprava 3-metyliminobut-2-énu a overenie jeho odorických vlastností.



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1998, 157.

Experiment:

V skúmavke zmiešame 0,43 g (5,0 mmol, 1 ekv.) bután-2,3-diónu s 0,33 g (5,0 mmol, 1 ekv.) metylamín hydrochloridu a zazátkujeme. Po 2 min pomaly pridáme zmes 1 ml 5 M roztoku NaOH a 1 ml 95% etanolu a opäť zazátkujeme. Reakcia je sprevádzaná zmenou farby a vývinom tepla. Reakčnú zmes opatrne miešame 1 min. Potom senzoricky zisťujeme prítomnosť produktu.

Upozornenie:

- Počas práce je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare!
- Vôňu produktu nesmieme zisťovať priamo pri ústí skúmavky, pretože vo vysokých koncentráciách je veľmi ostrá a nepríjemná.

Chemikálie: bután-2,3-dión; metylamín hydrochlorid; NaOH; etanol

Pomôcky: skúmavka, pipeta, odmerný valec

Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

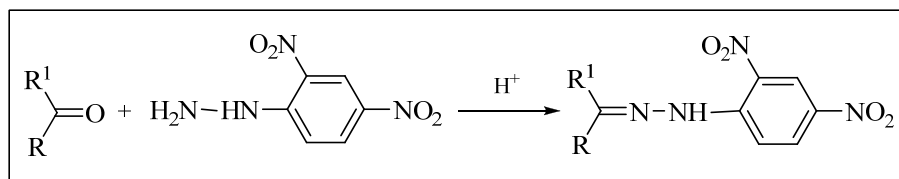
2.5 Experimentálna časť - jednoduché dôkazové reakcie štruktúr rôznych organických zlúčenín

čínidlo zlúčenina	Bradyho čínidlo	Tollensovo čínidlo	Fehlingovo čínidlo	Lugolovo čínidlo	CrO ₃ / H ₂ SO ₄
propán-2-ol	–	–	–	+	+
acetón	+	–	–	+	–
cyklohexanón	+	–	–	–	–
glukóza	+	+	+	–	+
benzaldehyd	+	+	–	–	+

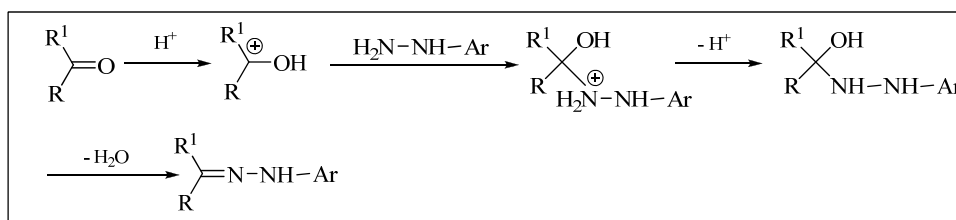
+ pozitívna reakcia, – negatívna reakcia

2.5.1 Reakcia s Bradyho čínidlom - dôkaz karbonylovej skupiny

Bradyho čínidlo je 2,4-dinitrofenylhydrazín (resp. 2,4-dinitrofenyldiazán) v H₂SO₄. Aldehydy a ketóny s ním reagujú za vzniku farebných, kryštalických, vo vode málo rozpustných arylhydrazónov.



Mechanizmus:



Príprava čínidla:

3 g 2,4-dinitrofenylhydrazínu sa rozpustí v 15 ml koncentrovanej H₂SO₄ a tento roztok sa za miešania pridá do roztoku 20 ml vody a 70 ml 95 % etanolu. Po dôkladnom premiešaní sa roztok prefiltruje a filtrát sa používa ako čínidlo.

Postup dôkazu:

K 1–2 kvapkám (0,1 g) skúmanej látky rozpustenej v 2 ml 95 % etanolu sa pridá 1 ml čínidla a zmes sa dobre pretrepe. Ak sa ihneď nevytvorí zrazenina, reakčná zmes

sa nechá 15 min stáť pri laboratórnej teplote. Ak je reakcia pozitívna, čo sa prejaví vznikom zrazeniny, neznáma látka sa podrobí ďalším testovacím reakciám, ktoré ukážu, či sa jedná o aldehyd alebo ketón.

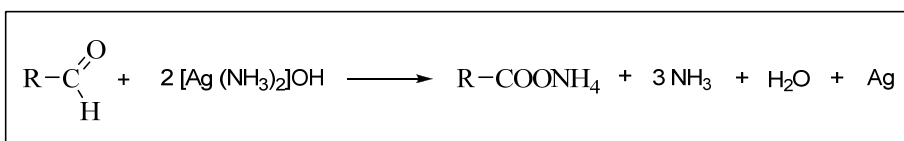
Pozor: S činidlom treba pracovať veľmi opatrne, ako so silnou kyselinou.



Žltlooranžová zrazenina v skúmavke vľavo je arylhydrazón, ktorý vznikol reakciou acetónu s Bradyho činidlom. Podobný vzhľad majú hydrazóny vzniknuté reakciou Bradyho činidla s benzaldehydom, cyklohexanónom a glukózou. Izopropylalkohol, keďže nie je karbonylová zlúčenina, s Bradyho činidlom nereaguje a teda nevzniká žiadna zrazenina (skúmavka vpravo bez zrazeniny).

2.5.2 Reakcia s Tollensovým činidlom – dôkaz aldehydov

Alifatické aj aromatické aldehydy, vrátane sacharidov redukujú z amoniakálneho roztoku hydroxidu strieborného (Tollensovo činidlo) kovové striebro.



Postup:

K niekoľkým ml aldehydu sa pridajú 2 ml Tollensovho činidla a vzniknutý roztok sa nechá niekoľko minút stáť. Kovové striebro sa vylúči ako šedočierna zrazenina alebo ako lesklé zrkadlo na stenách skúmavky (ak je skúmavka dostatočne čistá a premytá roztokom NaOH). Tvorbu strieborného zrkadla možno urýchliť opatrným zahriatím skúmavky s reakčnou zmesou vo vodnom kúpeli.

Príprava činidla:

Roztok A: 3 g AgNO_3 sa rozpustia v 30 ml vody a roztok sa uskladní v tmavej fľaši.
Roztok B: 3 g NaOH sa rozpustia v 30 ml vody.

Tesne pred použitím sa zmiešajú obidva roztoky v pomere 1 : 1, pričom sa vylúči strieborné zrkadlo alebo šedočierna zrazenina Ag_2O . Potom sa pomaly (po kvapkách) pridáva koncentrovaný roztok NH_4OH až kým sa zrazenina nerozpustí.

Pozor:

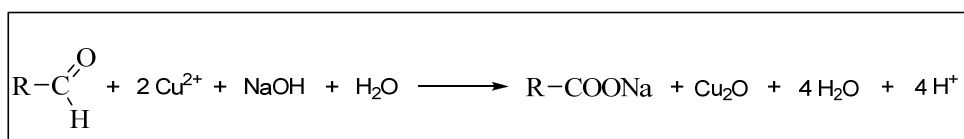
Roztoky A a B a roztok amoniaku sa zmiešajú **tesne pred použitím**, pretože z pripraveného činidla sa môže počas dlhšieho státia vyredukovať *Bertholetovo* traskavé striebro (AgN_3), ktoré samovoľne exploduje. Nepoužitú zmiešanú roztoky sa musia na konci práce zlikvidovať.



Vyredukované striebro, ktoré v skúmavke vľavo vytvorilo strieborné zrkadlo, je dôsledkom oxidácie benzaldehydu *Tollensovým* činidlom. Rovnako reaguje s *Tollensovým* činidlom aj glukóza.

2.5.3 Reakcia s Fehlingovým činidlom – dôkaz alifatických aldehydov

Alifatické aldehydy (nie aromatické!), vrátane sacharidov (aldóz) redukujú za varu *Fehlingovo* skúmadlo (tmavomodrý roztok Cu^{2+} solí) za vzniku tehlovočerveného oxidu meďného.



Postup: K 2 ml činidla sa pridajú 2–3 ml skúmanej látky a reakčná zmes sa zahreje do varu vo vodnom kúpeli. V prípade pozitívnej reakcie sa pri zahrievaní tmavomodrý roztok zakalí a postupne sa vylúči červený Cu_2O .

Príprava činidla:

Roztok A: 35 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sa rozpustí v 500 ml vody.

Roztok B: 175 g vínanu sodnodraselného a 50 g NaOH sa rozpustí v 500 ml vody.

Tesne pred použitím sa zmiešajú obidva roztoky v pomere 1 : 1.

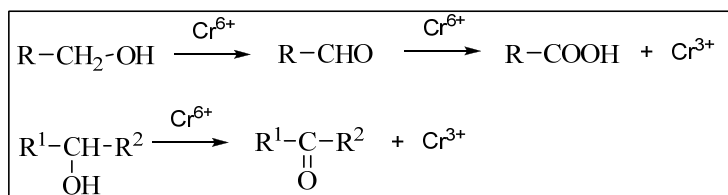
Postup: K 2–3 ml skúmanej látky sa pridajú 2 ml 10 % roztoku NaOH a 3 ml činidla. V prípade pozitívnej reakcie sa hnedý roztok odfarbí a vypadne žltá zrazenina jodoformu. Ak jodoform nevypadne, skúmavka sa zahreje vo vodnom kúpeli na 60 °C a nechá sa postáť.



Žltá zrazenina v skúmavke vľavo je jodoform, ktorý z reakčnej zmesi vypadol po reakcii acetónu s Lugolovým činidlom. Rovnako s Lugolovým činidlom reaguje aj izopropylalkohol, ktorý sa pôsobením jódu najskôr oxiduje na acetón a potom reaguje za vzniku jodoformu. Cyklohexanón s Lugolovým činidlom nereaguje a po zmiešaní testovanej látky, činidla a roztoku NaOH sa získa zriedený slabo zakalený roztok (skúmavka vpravo).

2.5.5 Reakcia s kyselinou chrómovou – dôkaz aldehydov a alkoholov

Kyselina chrómová oxiduje primárne alkoholy a aldehydy až na karboxylové kyseliny a sekundárne alkoholy na ketóny. Terciárne alkoholy sú k miernej oxidácii inertné, čo umožňuje ich odlíšenie. V prípade pozitívnej reakcie sa z červenooranžového roztoku kyseliny chrómovej vytvorí zelená alebo modrá suspenzia chromitej soli.



Príprava činidla: Suspenzia 25 g CrO₃ v 25 ml koncentrovanej H₂SO₄ sa pomaly a za miešania pridá do 75 ml vody. Tmavý červenooranžový roztok sa pred použitím musí ochladiť na teplotu miestnosti.

Postup:

K 1 ml skúmanej látky sa pomaly prikvapáva činidlo a pozoruje sa farebná zmena. V prípade pozitívnej reakcie vzniká zelená alebo modrá suspenzia.

Pozor:

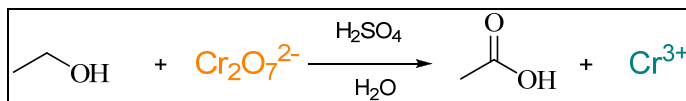
S činidlom treba pracovať veľmi opatrne, ako so silnou kyselinou.



Oxidáciou benzaldehydu na kyselinu benzoovú s CrO_3 / H_2SO_4 sa chróm v oxidačnom činidle zredukoval z Cr^{6+} na Cr^{3+} , čím sa zmenila farba reakčnej zmesi a z oranžového roztoku vznikla modrozelená suspenzia (skúmavka vľavo). Rovnako ako benzaldehyd reaguje aj glukóza a izopropylalkohol. Ketóny (acetón a cyklohexanón) sa v takomto systéme neoxidujú reakčná zmes zostáva oranžová (skúmavka vpravo).

2.5.6 Dychová skúška na alkohol

Schopnosť chrómu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) oxidovať primárne alkoholy až na karboxylové kyseliny, pričom sa mení jeho farba z oranžovej na modrozelenú je aj princípom dychovej skúšky na zistenie obsahu alkoholu v krvi.³¹



V detekčných trubičkách je $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ adsorbovaný na SiO_2 . Ak takéto činidlo príde styku s dychom obsahujúcim alkohol, zmení sa farba náplne detekčnej trubičky z oranžovej na zelenomodrú. Úsek trubičky, na ktorom sa zmení farba, závisí od množstva alkoholu v dychu, resp. v krvi. Zistilo sa, že 2100 ml vydýchnutých plynov obsahuje toľko alkoholu ako 1 ml krvi.

³¹ W. C. Timmer *J. Chem. Edu.* **1986**, 63,897.

3 Zaujímavé organické zlúčeniny z prírodných zdrojov

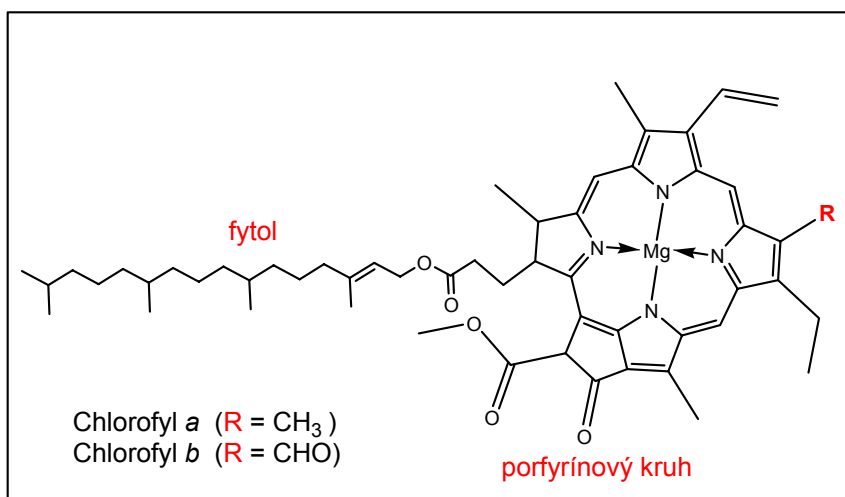
PharmDr. Ivica Sigmundová, PhD.

3.1 Látky z prírodných zdrojov

3.1.1 Rastlinné farbivá

Rastlinné farbivá nachádzajúce sa v zelených listoch rastlín sú fotosynteticky aktívne pigmenty viazané na membránové štruktúry lipoidného charakteru. V zásade ich môžeme rozdeliť na chlorofyly, karotenoidy resp. fykobilíny.

Chlorofyly sú tvorené tetrapyrolovým jadrom (porfyrinom) s komplexne viazaným kationom horčíka Mg^{2+} a nenasýteným alifatickým alkoholom fytolom, ktorý je nositeľom lipofilných vlastností. Rozlišujeme niekoľko druhov spomínaných zelených farbív; najčastejšie môžeme v rastlinách identifikovať chlorofyl *a* a chlorofyl *b*. (Pre zaujímavosť sumárny vzorec **chlorofylu a**: $C_{55}H_{72}MgN_4O_5$ určil Willstätter, ktorý za tento objav získal roku 1915 Nobelovu cenu a jeho syntézu urobil v r. 1960 Woodward). Chlorofyly sú citlivé na vzdušný kyslík a svetlo. Ľahko podliehajú kyslej hydrolýze a degradujú sa na feofytín.

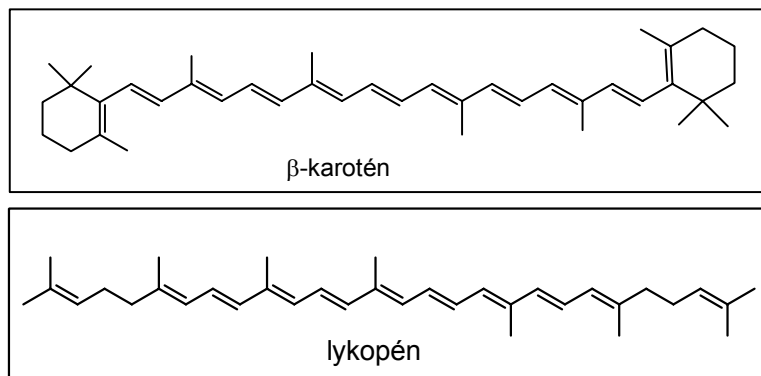


Feofytíny sa v prírode nenachádzajú a líšia sa od chlorofylu tým, že neobsahujú horčík.

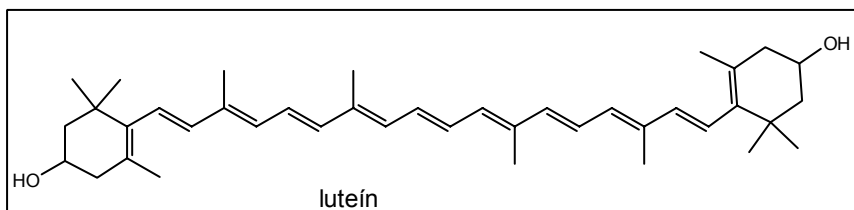
Karotenoidy patria medzi terpény obsahujúce určitý počet izoprénových (izoamylových C5) jednotiek. Delia sa na dve hlavné skupiny:

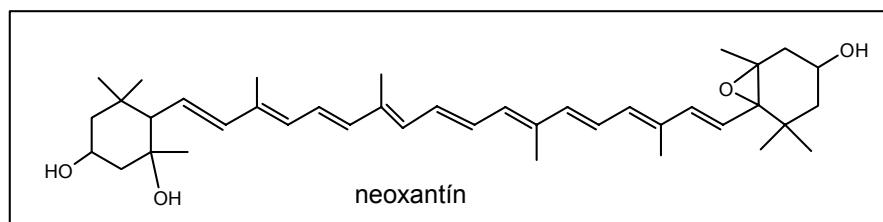
- bezkyslíkaté karotenoidy
- kyslíkaté xantofyly

Hlavným predstaviteľom karotenoidov sú samotné karotény. Svojím zložením sú to uhľovodíky sumárneho vzorca $C_{40}H_{56}$. Najčastejšie sa vyskytuje β -karotén (oranžová farba), známe sú ďalej α -karotén (tmavočervená farba) a γ -karotén. Jednotlivé karotény sa líšia od seba štruktúrnym usporiadaním na konci molekuly. Vysoký obsah karoténu je hlavne v mrkve, odkiaľ boli prvýkrát v roku 1831 izolované. Nachádza sa aj v zelených častiach rastlín, kde je však navonok prekrytý chlorofylom. Medzi karotenoidy patrí i lykopén, ktorý sa svojou štruktúrou najviac podobá γ -karoténu s otvoreným polyénovým reťazcom na jednom konci molekuly. Sumárny vzorec lykopénu je $C_{35}H_{50}$, čiže má o jednu izoprénovú jednotku menej ako karotény. Vysoký obsah červeného lykopénu je napr. v rajčinách alebo v melónoch.



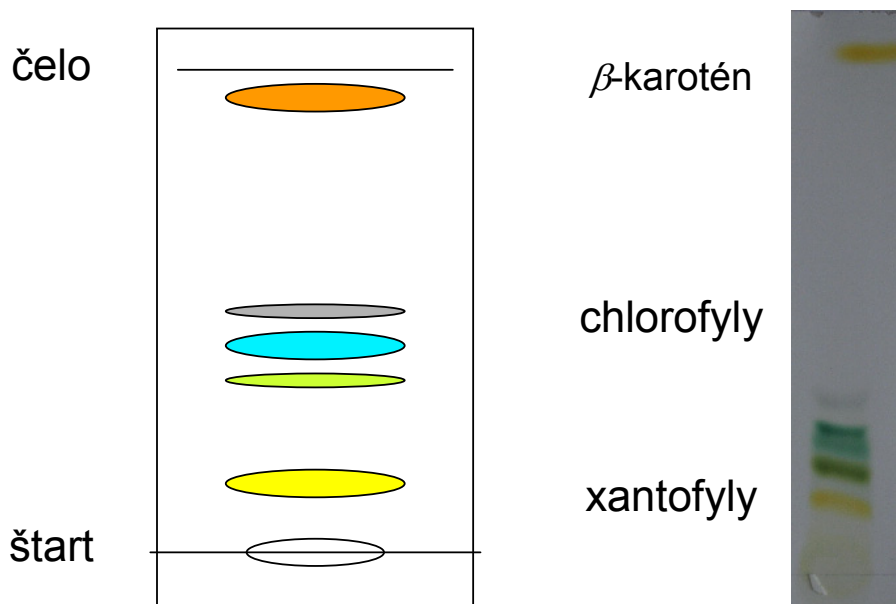
Kyslíkaté xantofyly podľa svojho zloženia môžeme zaradiť medzi alkoholy, aldehydy, ketóny resp. kyseliny. Najrozšírenejší zástupca je žltý **luteín** (β -karoténdiol) nachádzajúci sa vo všetkých zelených častiach rastlín, v kvetoch i v plodoch. **Zeaxantín** je izomér luteínu, má tiež žltú farbu a nachádza sa v kukurici. **Violaxantín** je chemicky 5,6,5',6'-diepoxizeaxantín a nachádza sa okrem vyšších rastlín aj v zelených riasach. Predstaviteľmi xantofylov sú **echinenón**, resp. červený **rodoxantín**.





Delenie pigmentov tenkovrstvovou chromatografiou.

Na kvalitatívne zistenie, aké druhy zo spomínaných rastlinných pigmentov sa nachádzajú napríklad v listoch žihľavy môžeme použiť rozdeľovaciu adsorpčnú metódu – tenkovrstvovú chromatografiu (TLC) na silikagélovom nosiči. Po nanosení vzorky na Silufolovú platničku a jej následnom vyvíjaní za pomoci vhodného elučného činidla môžeme pozorovať nasledovné poradie jednotlivých škvŕn (viď Obr. nižšie). S čelom sa pohybuje najmenej polárny **β -karotén** (oranžový), ktorý na svetle ľahko oxiduje a cez epoxidy sa mení na bezfarebnú látku. Strata jeho farebnosti súvisí s prerušením konjugácie násobných väzieb. Jav je možné pozorovať po istom čase ako vyblednutie pôvodnej bledooranžovej škvŕny. Ďalej možno vidieť spomínaný **feofytín** vznikajúci pri samotnej extrakcii ako nevýraznú sivú škvŕnu nad chlorofylmi. Prvý z chlorofylov sa pohybuje modrozelený **chlorofyl *a*** a za ním nasleduje žltozelený **chlorofyl *b***. Najmenšie R_f hodnoty majú žlté **xantofyly**. Môžu sa tu nachádzať v poradí luteín, zeaxantín, violaxantín, neoxantín.



Obrázok. Chromatogram delenia zmesi rastlinných farbív žihľavy a vpravo fotografia vyvolanej silufolovej platničky.



Izolácia listových pigmentov

Do tretej misky nastriháme na úzke pásiky približne 5 g listov žihľavy (prípadne špenátu), pridáme 3 g jemného piesku a 1 g uhličitanu vápenatého. Uvedenú zmes dôkladne rozotrieme, pridáme 10 ml acetónu a premiešame. Vzniknutú heterogénnu zmes necháme zakrytú stáť 15 minút bez prístupu svetla.

Acetónový roztok izolujeme filtráciou cez filter a hneď použijeme na analýzu. Extrakt obsahujúci zmes rastlinných farbív rozdelíme tenkovrstvovou chromatografiou (TLC). Pomocou tenkej sklenenej kapiláry nanesieme vzorku roztoku na štart TLC platničky vzdialený od spodného okraja cca 1,0 - 1,5 cm. Aby sme získali intenzívnejšie vyfarbenie jednotlivých izolovaných zložiek, nanášame koncentrovanú vzorku, získanú po odparení časti rozpúšťadla, opakovane na rovnaké miesto na štarte. Následne vložíme platničku do vyvíjacej komôrky (v prípade potreby by to mohol byť aj malý zaváraninový pohár), kde do výšky cca 1 cm nalejeme vhodnú elučnú zmes. Potom necháme platničku vyvíjať vzlianim elučnej zmesi do výšky cca 1 cm pod horný okraj. Po vyňatí platničky je možné pozorovať a identifikovať jednotlivé farebné škvrny. Pre každú jednotlivú zložku sa vypočíta jej R_F hodnota. Použitá je trojzložková **elučná zmes**: hexán / propán-2-ol / voda v objemových pomeroch 100,00 : 10,00 : 0,25.



Izolácia β -karoténu a lykopénu z paradajkového pretlaku

Do kadičky navážime 10 g paradajkového pretlaku, pridáme 15 ml etanolu a 10 minút intenzívne miešame. Týmto spôsobom sa dá zbaviť časti vody obsiahnutej v pretlaku. Etanolický roztok odfiltrujeme cez Büchnerov lievik a čiastočne dehydrovanú vzorku spolu s filtračným papierom preniesieme do čistej kadičky. Pridáme 20 - 25 ml chloroformu a opäť niekoľko minút miešame. Dužinu odfiltrujeme cez Büchnerov lievik a získaný chloroformový extrakt zahustíme na rotačnej vákuovej odparke odparením približne polovice rozpúšťadla. Na silufolovú TLC platničku nanesieme vzorku podobne ako v predchádzajúcej úlohe a vyvíjame v **elučnej zmesi** hexán : toluén v objemovom pomere 9 : 1. Na platničke je možné potom identifikovať:

- oranžovočervený **lykopén** ($R_F = 0.70$)
- žltý **β -karotén** ($R_F = 0.40$)

3.1.2 Látky chuťové



Kapsaicín (trans-8-metyl-N-vanilyl-6-nonénamid)

Keď ideme jesť koreňovú papriku, zvyčajne dopredu rozmýšľame, či je štipľavá alebo nie. **Za túto „páľivosť“ je zodpovedný alkaloid kapsaicín,**³² nachádzajúci sa **napr. v žilkách zelených papriek**. Kapsaicín niekomu vyvoláva príjemný, inému nepríjemný pocit na jazyku, prípadne na iných slizniciach. Štipľavá zelená paprika sa dá opatrným vyrezaním tela papriky a pritom neporušením jej žiliek premeniť na neštipľavú. Chce to len trochu zručnosti.

Rod paprika, *Capsicum* L. z čelade Solanaceae (ľuľkovité), má asi 50 druhov pochádzajúcich pôvodne z tropickej Ameriky, prípadne z Východnej Indie. Do Európy ju po prvý raz doviezli Španieli z Mexika. Existuje celá škála papriek od sladkej papriky až po špeciálne ostré druhy ako sú *Capsicum fastigiatum* a *C. frutescens* (cayenský piepor, chillies), prípadne *C. chinense* (habanero).



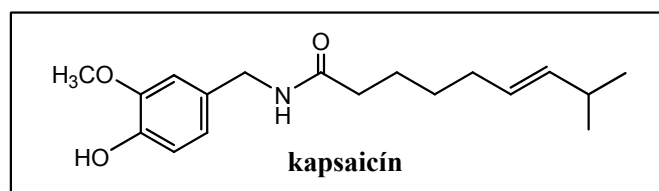
Rôzne štipľavé druhy papriek.^{33,34}

Alkaloid kapsaicín je dusíkatá zlúčenina, ktorú prvý raz izoloval v roku 1816 P.A. Bucholtz. Synteticky bol pripravený v roku 1930. Neskôr boli izolované aj ďalšie podobné príbuzné alkaloidy nazývané aj kapsaicinoidy (dihydrokapsaicín, nordihydrokapsaicín, homokapsaicín a homodihydrokapsaicín), ktoré spolu tvoria asi 30 % zmesi zvyšných štipľavých prímiesí pričom 70 % z páľivej zmesi tvorí spomínaný samotný kapsaicín.

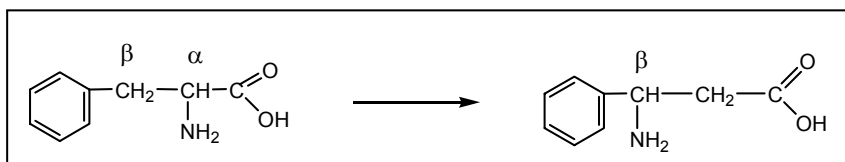
³² Mullin R. *Chemistry & Engineering News*, **2003**, 3. November, str. 41.

³³ <http://www.botany.com/capsicum.htm>

³⁴ <http://en.wikipedia.org/wiki/Capsicum>



Ako bolo spomenuté, kapsaicín (*N*-(4-hydroxy-3-metoxibenzyl)amid kyseliny 8-metylnon-6-énovej) patrí medzi alkaloidy (organické dusíkaté bázy) vyskytujúce sa v rastlinách ako sekundárne metabolity.³⁵ Podrobným štúdiom sa odhalil ich biogénny vznik v rastlinách. Štruktúra rôznych alkaloidov sa dá odvodiť skoro vždy od nejakej aminokyseliny. Bolo dokázané, že arylaminová časť molekuly kapsaicínu sa dá odvodiť z fenylalanínu, pri ktorom sa pri biosyntéze aminoskupina prešmykla z α - do β -polohy.



Na kvantifikáciu pálivosti kapsaicínu bola **zavedená jednotka** „jeden **Scoville**“ (skratka SHU) na základe testu, ktorý vypracoval chemik Wilbur L. Scoville v roku **1912**. **Jedna SHU** zodpovedá približne **7 μ g** kapsaicínu **na 100 g paprikovej hmoty**,³⁶ t.j. koncentrácii približne 70 ppb (parts per billion), čiže 70 častíc na miliardu 1 000 000 000 iných častíc. Veľkú rozmanitosť koncentrácie, a tým štipľavosť papriky udáva nasledujúca Tabuľka.

Triedenie papriek podľa sily ich štipľavosti	Obsah kapsaicínu v jednotkách SHU	Množstvo kapsaicínu v 100 g paprikovej hmoty ^a
Sladká paprika	0-100 SHU	do 0.7 mg
Mad'arská paprika	1 000-1 500 SHU	7 mg – 10.5 mg
Tabasco	40 000-50 000 SHU	280 – 350 mg
Habanero	500 000 SHU	3 500 mg
Čistý kapsaicín	14 000 000 SHU	-

^a jedna celá čerstvá zelená paprika má hmotnosť od 50 do 120g

³⁵ Tomko J., Kresánek J., *Farmakognózia II.* **1978**, UK Bratislava, str. 73.

³⁶ 1 SHU = 7×10^{-6} g Kapsaicínu na 100g paprikovej hmoty

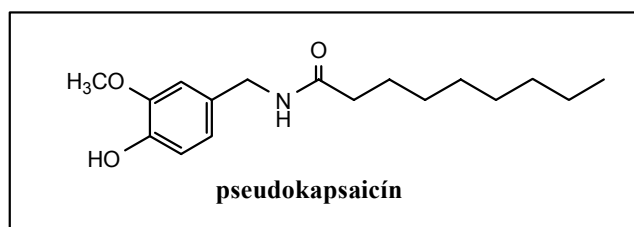


Paprika Habanero (*Capsicum chinense*)³⁷ Tabasco³⁸

Kapsaicín ako obsahová látka z papriky našla svoje **uplatnenie aj v medicíne**. Využíva sa jednak lokálne aplikáciou priamo na kožu pričom dráždi zakončenia nervov registrujúcich teplo, čo má za následok **zosilnenie prietoku krvi v mieste aplikácie**. Komerčne sú vyrábané liečivé prípravky na lokálne použitie: masť (používaná pri kĺbovom a svalovom reumatizme) a tiež lokálne analgetikum proti bolesti. Známe sú aj kapsaicínové náplasti (Capsicolle 392 a Empastrum capsici), ktoré sa dajú bežne kúpiť v lekárni. Kapsaicín je v náplasti kombinovaný s extraktom z ľuľkovca zlomocného. Táto náplast sa používa ako podporný liek pri reumatických alebo poúrazových bolestiach. Kapsaicín má tiež protizápalové účinky.

Pri vnútornom užívaní kapsaicín pôsobí ako stomachikum, čiže zvyšuje chuť do jedenia a podporuje tvorbu žalúdočnej šťavy. Vyššie dávky však môžu pôsobiť dráždivo a vyvolať hnačky.

Existuje aj syntetický „pseudokapsaicín“ (*N*-vanilylnonánamid, vanilylamid kys. pelargónovej).³⁹ Je to látka s jednoduchšou štruktúrou ale podobnými biologickými účinkami.



³⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Habanero>

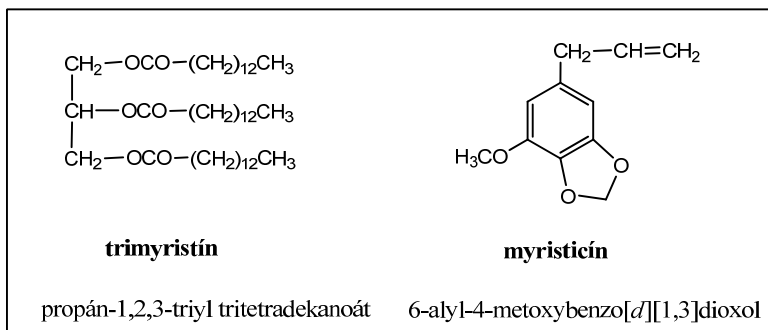
³⁸ <http://www.tabasco.com/main.cfm>

³⁹ <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIGMA/V9130>



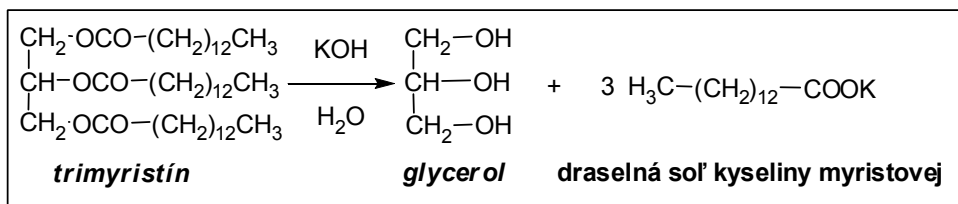
Trimyristín

Trimyristín je **hlavná obsahová látka** nachádzajúca sa v **muškátovom oriešku**, ktorý je plodom tropickej stále zelenej rastliny *Myristica fragrans* z čeľade Myristicaceae.⁴⁰ Plod je po usušení oranžovožltý a nazýva sa muškátový kvet.⁴¹ Plod aj kvet obsahujú muškátovú silicu a používajú sa pri varení ako korenie. **Ďalšou obsahovou látkou v silici je myristicín** (1-allyl-3,4-metyléndioxy-5-metoxybenzén). Tento je však vo veľkom množstve jedovatý, pôsobí narkoticky a hlavne poškodzuje pečeň.



Spomínaný **trimyristín** je **zložením tuk – triglycerid**. Tuky sú prírodné látky, estery mastných kyselín a trojsýtného alkoholu glycerolu. Mnohé rastlinné tuky sú pri teplote miestnosti kvapalné. Spôsobené je to tým, že triglycerid je tvorený rôznymi zvyškami kyselín, často nenasýtenými. Trimyristín je tvorený iba jedným typom kyseliny a to **nasýtenou kyselinou myristovou** (tetradekánovou, C₁₄). **Oriešok obsahuje celkovo 20 - 25 % trimyristínu.**

Priemyselne sa trimyristín získava destiláciou vodou parou z prírodného materiálu a surový produkt sa dočisťuje extrakciou. Bázickou **hydrolyzou sa získa kyselina myristová** a glycerol. Obe zložky sa používajú hlavne v **kozmetickom priemysle, pri výrobe mydiel a saponátov**.



⁴⁰ Riedl V., Vondráček V. *Klinická toxikologie*, 1980, Avicenum Praha, str. 200.

⁴¹ <http://chemistry-schools.dept.shef.ac.uk/docu/labscripts/nutmeg.doc>

Vlastnosti trimyristínu: sumárny vzorec $C_{45}H_{86}O_6$, molekulová hmotnosť: 723.14, hustota: 0.885 g/cm^3 . Je nerozpustný vo vode, dobre sa rozpúšťa v etanole, benzéne, chloroforme a éteri. Pretože kyselina myristová je nasýtená kyselina a neobsahuje žiadne násobné väzby, je na rozdiel od iných rastlinných tukov trimyristín tuhá látka s teplotou topenia $56 - 57^\circ\text{C}$.⁴²

3.1.3 Látky vonné

Silice – čiže éterické oleje – sú zmesi prchavých látok s charakteristickou vôňou.⁴³ V rastlinných siliciach by sme mohli identifikovať až 100 rozličných organických látok, ktoré sú zložené len z uhlíka, vodíka a kyslíka a sú skoro výhradne netoxické. Rastliny s vysokým obsahom silíc sa nazývajú aromatické. Tekuté silice na svetle a vzduchu tuhnú- živičnatejú.

Zistilo sa, že silice **majú široké liečebné uplatnenie**⁴⁴ a sú napríklad účinné **proti kašľu** (tymián), na **podporu chuti do jedla** (koriander, palina), **močopudné** (petržlen), **karminatíva**⁴⁵ (rasca, aníz), **sedatíva** (chmeľ, valeriána), **anestetiká** pri bolesti zubov (klinčekovec)...

Všetky živice **majú dezinfekčné účinky** a hojne sa využívajú v ľudovom liečiteľstve. V nasledujúcej Tabuľke je prehľad niektorých bežne používaných silíc aj s uvedením názvu rastliny, z ktorej sa získavajú, spôsobom izolácie a uvedením hlavných obsahových zložiek silice.⁴⁶

Názov silice	Materská rastlina, čeľad'	Spôsob izolácie	Hlavná zložka
Bazalková silica (Oleum basilici)	Bazalka pravá (Ocimum basilicum) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou vňate vodnou parou.	Linalol, Eugenol Cineol
Bergamotová silica (Oleum bergamottae)	Bergamot (Citrus bergamia) Rutovité (Rutaceae)	Lisovaním šupiek plodov za studena.	α-Pinén, β-Pinén Limonén β-Bisabolén
Borievková silica (Oleum juniperi)	Borievka obyčajná (Juniperus communis) Cyprusovité (Cupressaceae)	Destiláciou sušených bobúľ vodnou parou.	Pinén, Sabinén
Citrónová silica (Oleum citri)	Citrónovník pravý (Citrus limonia) Rutovité (Rutaceae)	Lisovaním čerstvého oplodia za studena.	Limonén, Citral Geranial

⁴² <http://en.wikipedia.org/wiki/Trimyristin>

⁴³ Mika K., *Fytoterapia*, Osveta, Matrin, 1998, str. 55.

⁴⁴ Kresánek J., Krejča J *Atlas liečivých rastlín a lesných plodov* Osveta, Martin, 1982.

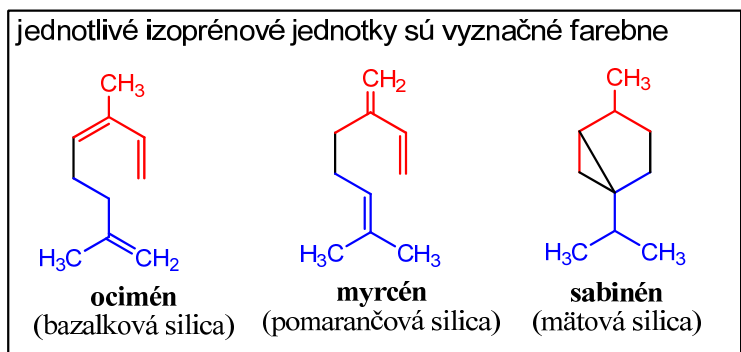
⁴⁵ látky účinné proti plynatosti, nadúvaniu

⁴⁶ <http://www.hanus.sk/sk/popis.php?druh=silice>

Eukalyptová silica (Oleum eucalypti)	Eukalyptus guľatoplodý (Eucalyptus globulus) Myrtovité (Myrtaceae)	Destiláciou čerstvých listov vodnou parou.	Cineol
Feniklová silica (Oleum foeniculi)	Fenikel obyčajný (Foeniculum vulgare) Mrkvovité (Daucaceae)	Destiláciou sušených plodov vodnou parou.	Anetol, Fenchón
Klinčeková silica (Oleum carioophylli)	Klinčekovec voňavý (Syzygium aromaticum) Myrtovité (Myrtaceae)	Destiláciou čerstvých listov vodnou parou.	Eugenol
Rascová silica (Oleum carvi)	Rasca lúčna (Carum carvi) Mrkvovité (Daucaceae)	Destiláciou sušených plodov vodnou parou.	Karvón, Limonén
Levandul'ová silica (Oleum levandulae)	Levandul'a úzkolistá (Lavandula angustifolia) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou čerstvých kvetov a stoniek vodnou parou.	Linalol, Borneol, Gáfor
Mäťová silica (Oleum menthae piperitae)	Mäť pieporná (Mentha piperita) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou kvitnúcej vňate vodnou parou.	Mentol, Sabinén
Medovková-citronelová silica (Oleum citronallae)	Medovka lekárska (Melissa officinalis) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou vňate vodnou parou.	Gerániol, Citronelol, Citral, Linalol Citronelal,
Pomarančová silica (Oleum aurantii)	Citrónovník čínsky (Citrus sinensis) Rutovité (Rutaceae)	Lisovaním čerstvého oplodia za studena.	Limonén, Myrcén Ocimén, Pinén
Rozmarínová silica (Oleum rosmarini)	Rozmarín lekárske (Rosmarinus officinalis) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou kvitnúcej vňate vodnou parou.	Cineol, Gáfor Borneol
Rumančeková silica (Oleum chamomillae)	Rumanček pravý (Matricaria chamomilla) Astrovité (Asteraceae)	Destiláciou sušených kvetov vodnou parou.	α-Bisabolol Chamazulén
Šalviová silica (Oleum salviae officinalis)	Šalvia lekárska (Salvia officinalis) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou vňate vodnou parou.	Tujón

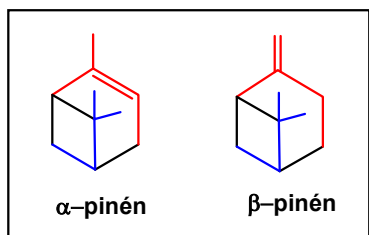
Škoricová silica (Oleum cinnamomi)	Škoricovník cejlónsky (Cinnamomum zeylanicum) Vavrinovité (Lauraceae)	Destiláciou čerstvých listov a výhonkov vodnou parou.	Eugenol
Tymiánová silica (Oleum thymi vulgaris)	Materina dúška- tymián (Thymus vulgaris) Hluchavkovité (Lamiaceae)	Destiláciou čiastočne vysušenej vňate vodnou parou.	Tymol

Podľa chemického zloženia sa dajú mnohé zložky silíc zaradiť medzi **terpény**,⁴⁷ uhľovodíkové zlúčeniny zložené z viacerých rozlične **pospájaných izoprénových jednotiek** (nasýtená, alebo nenasýtená izopentánová jednotka), obsahujúcich 10 (monoterpény), 15 (seskviterpény), 20 (diterpény)... uhľíkových atómov.



Príklady silíc patriacich medzi **monoterpény** (C₁₀).

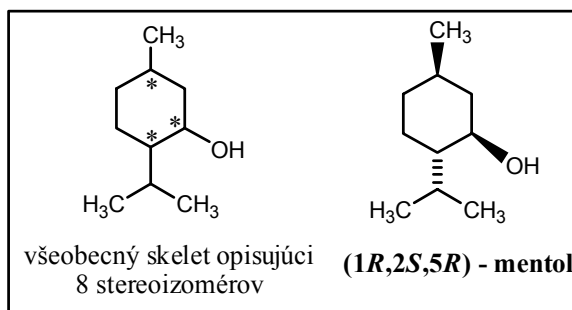
Predstaviteľom bicyklických monoterpénov (C₁₀) je **pinén**, ktorý sa vyskytuje vo forme dvoch regioizomérov.



Silice sú tvorené aj **kyslíkatými derivátmi terpénových uhľovodíkov**, najmä alkoholmi, aldehydmi a ketónmi. Napríklad od uhľovodíka mentánu sa

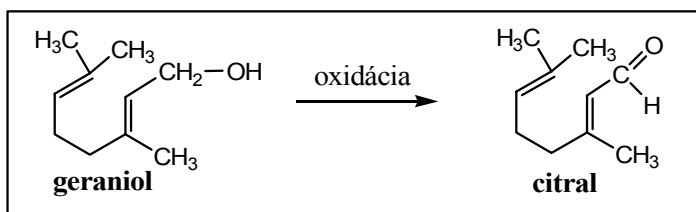
⁴⁷ Hrnčiar P., *Organická chémia*, SPN Bratislava, **1990**, str. 225.

odvodzuje mentol. Pretože skelet má v molekule 3 stereogénne centrá, môže sa vo všeobecnosti vyskytnúť vo forme 8 rozličných stereoizomérov (4 diastereoizomérov). Najbežnejším z nich je **(-)-mentol izolovaný z mäty piepornej**.

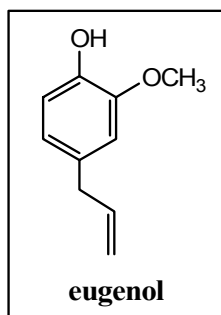


Mäta pieporná.⁴⁸

Alkohol **geraniol** sa nachádza v eukalyptovej a ružovej silici.⁴⁹ Jeho oxidáciou vzniká aldehyd **citral**, ktorý je jednou z krásne voňajúcich **zložiek pomarančovej silice**.



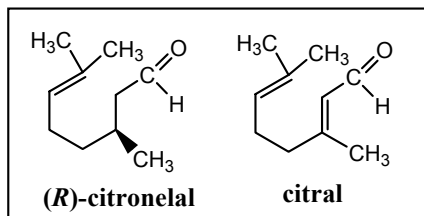
Predstaviteľom aromatického alkoholu je **eugenol** (4-allyl-2-metoxyfenol) nachádzajúci sa v **klinčekovej alebo v škoricovej silici**. Pre svoje overené **dezinfekčné a protizápalové účinky** sa používal v zubnom lekárstve.



⁴⁸ <http://www.gymzv.sk/~julia/mata.html>

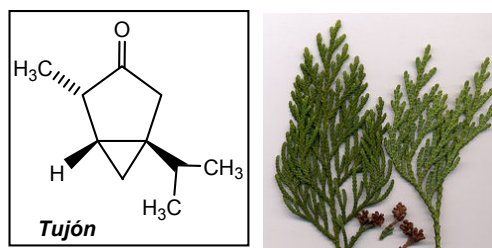
⁴⁹ Škárka B., Ferenčík M., *Biochémi*a, **1983**, Alfa Bratislava, str. 247.

Zo silicových aldehydov sú známe napríklad **citronelal** a spomínaný **citral** (obe sa nachádzajú v medovkovej-citronelovej silici). **Citral** má i technický význam a používa sa ako **východisková látka pri výrobe vitamínu A**.



Medzi **ketonické monoterpény** patrí napr. **tujón**, ktorý sa môže vyskytovať vo forme dvoch stereoizomérov α -tujón a β -tujón. Tujón sa nachádza v zakázanom alkoholickom nápoji známom ako Absint. Absint sa pripravuje extrakciou zmesi rôznych rastlín, hlavne **paliny pravej** (*Artemisia absinthium*).

Hlavnou zložkou silice z paliny je jedovatý tujón. Obsahujú ho i rôzne iné rastliny a je tiež zložkou tujových listov, čo predurčilo meno tejto zlúčenine.⁵⁰



Listy tuje (*Thuja standishii*)



Spôsob izolácie silíc

Najčastejšie sa silica získava **destiláciou prírodného materiálu vodnou parou**. Pri tomto procese sa rastliny alebo ich časti zahrievajú v destilačnej aparátúre zaliate vodou, alebo sa para do destilačnej banky privádza z oddeleného zdroja. Vodná para so sebou strháva uvoľňujúcu sa prchavú silicu, ktorá sa v destilačnej predlohe vylučuje ako olejovitá vrstva. Táto vrstva sa oddelí, vysuší a ďalej spracuje.⁵¹

⁵⁰ <http://en.wikipedia.org/wiki/Thujone>

⁵¹ <http://kekule.science.upjs.sk/chemia/kuch/CHBZ3.html>



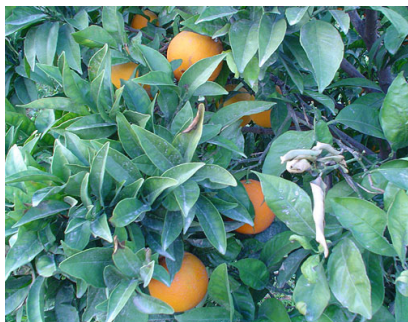
Ilustračná fotografia historickej izolácie silíc.⁵²

Modernou metódou je získavanie silíc z prírodných materiálov pomocou **superkritického CO₂**, nazývaného v literatúre aj ako „**zelené rozpúšťadlo**“ pre jeho netoxickosť. Takto sa dá získať **limonén** z pomarančovej alebo citrónovej kôry, prípadne **eugenol alebo škoricový aldehyd** zo škorice.⁵³ Priemyselne sa využíva na tento účel zariadenie nazývané „superkritický kvapalinový extraktor“^{54, 55}

Pri izolácii silíc z citrusových plodov má stále svoje významné postavenie klasická izolácia, lisovanie čerstvého oplodia za studena.



Pomarančová silica



Pomarančovník pochádza z teplých oblastí Ázie a južnej Číny. Dnes sa však pestuje aj v Afrike, na Floride, v Kalifornii alebo tiež v Stredomorí. Existuje už aspoň 200 druhov - od bežnejších oranžových plodov cez krvavo červené až po bezsemenné pomaranče.⁵⁶ Silica je obsiahnutá v **kôre, listoch aj kvetoch** pomarančovníka. Má **prekrvujúce, antiseptické a zmäkčujúce účinky**, osviežuje a uvoľňuje organizmus. Vôňa pomarančovníka má **povzbudzujúce účinky** pri rôznych druhoch napätia, únave, melanchólii a celkovej vyčerpanosti.

Hlavnými zložkami silice citrusových plodov sú **limonén, myrcén, ocimén a pinén**. Za charakteristickú vôňu citrónu aj pomaranča je zodpovedný limonén. Prečo ale rôzne citrusové plody rôzne voňajú? Zodpovedné za tento jav sú

⁵² http://www.healingtherapies.info/images/Still_5.jpg

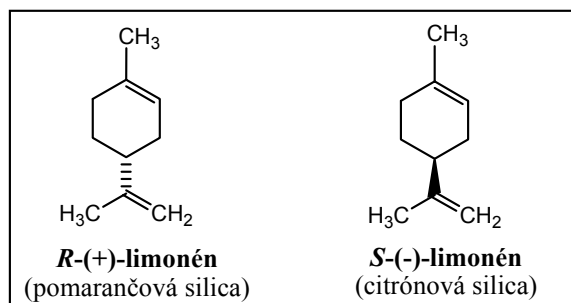
⁵³ <http://faculty.northseattle.edu/jpatterson/chem238/pdf/238co2extraction.pdf>

⁵⁴ http://www.unica.it/~segscchi/ricerca/termodinamica/inglese/Termodinamica_applicata_en.html

⁵⁵ http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid

⁵⁶ <http://www.foto.dravecky.org/fotografia.php?id=632a>

dva rôzne **enantioméry limonénu s rôznymi odorickými vlastnosťami**. V plodoch pomaranča prevažuje R-(+)-limonén a v citrónoch zasa S-(-)-limonén.



Rumančeková silica

Rumančeková silica sa získava z čerstvých alebo suchých kvetov a stopiek rumančeka pravého (*Matricaria chamomilla*)⁵⁷ destiláciou vodnou parou. Rumanček, nazývaný ľudovo harmanček alebo **kamilky** je dobre známa nenáročná bylina rastúca na poliach, lúkach i rumoviskách v celej oblasti Európy. Patrí medzi najznámejšie liečivé rastliny používané od staroveku. Vo svojich prácach ju spomínajú aj historické postavy z oblasti lekárstva Hippocrates i Galen. Široké je jej **medicínske využitie**. Silica má **protizápalové a spazmolytické účinky**, používa sa pri **tlmení reumy, bolestiach, žalúdočných a črevných ochoreniach**. Odvary (čaje) sa používajú zvonka pri zápaloch sliznice, kožných problémoch aj **pri bolestiach zubov**. Vo farmácii sa droga využíva na prípravu tinktúr, extraktov a masť. Veľké množstvo tejto silice sa spotrebúva v **liečebnej kozmetike**.

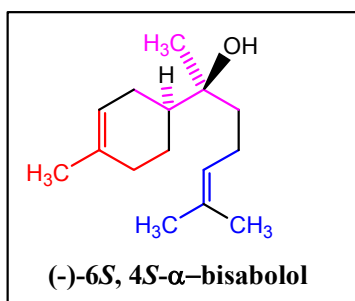


Rumanček pravý

Obsah éterických olejov získaných z rumančeka sa pohybuje medzi 0.35 – 1.5 % (v osobitne pestovaných druhoch až do 3 %).⁵⁸ **Značnú časť izolovanej silice tvorí terpén bisabolol** (ca 30% silice) a **β-farnezén** (do 40%). Ďalej sa dajú nájsť v silici aj **kumaríny a flavonoidy**.

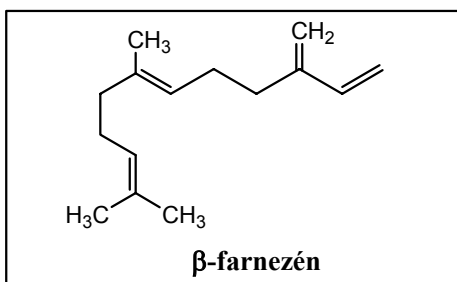
⁵⁷ <http://www.botanika.borec.cz/>

⁵⁸ <http://www.omikron-online.de/naturhaus/angebote/aethoel/monograf/kamioel.htm>

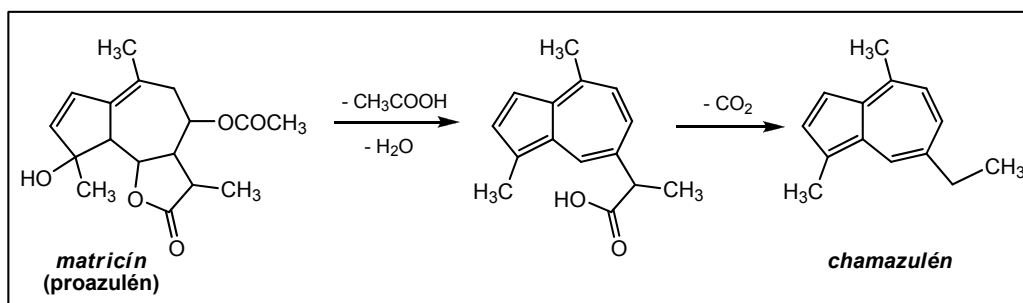


Bisabolol je účinnou zložkou veľkého množstva kozmetických prípravkov, napr. **zubných pást** a **telových krémov**, kde pôsobí hlavne **protizápalovo**. Chemickým zložením sa zaraďuje medzi **seskviterpény (C15)**. Jeho chemický názov je (S)-6-metyl-2-((S)-4-metylcyklohex-3-ényl)hept-5-én-2-ol, čo zodpovedá uvedenej štruktúre s farebne vyznačenými tromi izoprénovými jednotkami.

Spomínaný **β-farnezén** (7,11-dimetyl-3-metyléndodeka-1,6,10-trién) je **totožný s poplašným feromónom vošiek**, ktorý vylučujú v prípade nebezpečenstva, aby varovali ostatné vošky a tie sa potom k tomuto miestu nepriblížia. Preto farnezén nachádzajúci sa v silici rumančeka **funguje ako prírodný repelent voči voškám**.



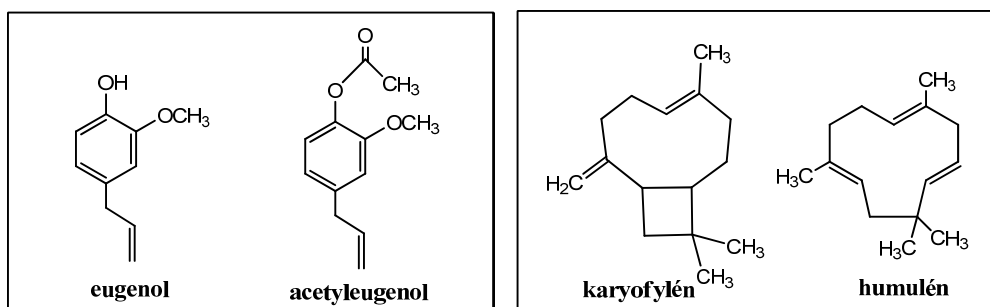
Ďalšou významnou zložkou rumančekovej silice je protizápalová látka **chamazulén** (7-etyl-1,4-dimetylazulén) zodpovedný za **modrú farbu rumančekovej silice**. Samotný **chamazulén vzniká až pri destilácii z jeho prekursoru matricínu** tak, ako je to zrejme z nasledovnej schémy.



Klinčeková silica



Klinčeková silica sa získava zo sušených kvetov **klinčekovca voňavého** (*Syzygium aromaticum*) z čelade Myrtovité. Bežne ho môžeme kúpiť v obchode pod ľudovým názvom „klinček“. Hlavnú obsahovú látku tvorí silica⁵⁹ (15 – 26%), ktorej podstatnú časť tvorí **eugenol** (2-metoxy-4-(prop-2-én-1-yl)fenol, niekedy až 96% z celkového obsahu silice. V menších množstvách potom môžeme identifikovať acetyleugenol, furfural a seskviterpény humulén a karyofylén.



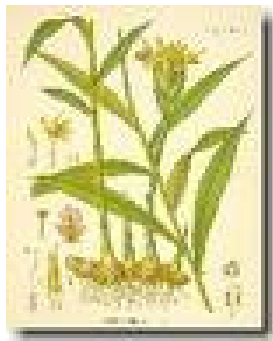
Klinčekovec ľahko rozpoznáme podľa aromatickej vône a korenistej chuti. Často sa používa ako korenina, ktorá zlepšuje chuť do jedla podporou vylučovania tráviacich enzýmov, pričom súčasne pomáha normalizovať črevnú flóru ničením kvasných a hnilobných mikroorganizmov. Hovorí sa, že zvyk "žuvanie klinčeka" pri oslovovaní cisára začal v Číne. Žuvať klinčeky v kráľovnej prítomnosti bolo taktiež vo zvyku počas vlády kráľovny Alžbety I. Dezinfekčné a lokálne

anestetické vlastnosti klinčekovej silice sa využívajú v stomatológii, kde sú súčasťou materiálu používaného ako vložky do kariéznych zubov. Takisto je zložkou rôznych dezinfekčných ústnych vôd.

Posledné výskumy⁶⁰ dokazujú, že klinčeková silica vykazuje synergický efekt a zvyšujú účinok niektorých antibiotík (napr. vankomycínu a β -laktámových antibiotík) v účinnosti proti *gram negatívnym* baktériám.



Zázvorová silica



Zázvor (Ďumbier lekársky, **Zingiber officinale**) je rastlina s dlhými listami, dorastá do výšky asi 1 m. Má malé žltopurpurové kvety podobné kosatcom. Využíva sa však len podzemná časť rastliny, ktorá sa skladá z viacerých hľuzovitých častí. Zbiera sa v jeseni po odumretí listov. Za jeho typickú arómu zodpovedá zázvorová silica v ktorej približne 30% tvorí *zingiberén*, 10% *kurkumén*, 8% β -*bisabolen* a v menších množstvách napríklad *zingerón*, *geranial*, α -*pinén*, *myrcén* a aj vo veľmi malej koncentrácii *kapsaicín*.

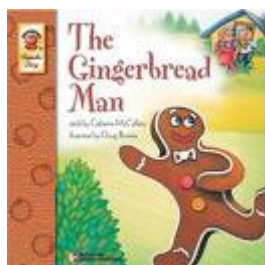
Je to rastlina používaná od dávnoveku, najmä v tradičnej čínskej medicíne. Použitie bolo uprednostňované pri prechladnutí, horúčke, nevoľnosti a proti zvracaniu. Práve posledne spomínané účinky boli študované britskými autormi⁶¹ na veľkej vzorke dobrovoľníkov a vykazovali štatisticky významné pozitívne výsledky v prípade pooperačného zvracania, kinetózy, nevoľnosti pri užívaní chemoterapie. Výskumná skupina VÚP v Bratislave⁶² zasa zistila, že ďumbier má antioxidačné účinky a znižuje tvorbu voľných radikálov pri ožarovaní pokusného média.

Za vlády Henricha VIII bolo veľmi populárne zázvorové pečivo nazývané podľa tradičného tvaru *gingerbread-man* a doporučovaná bola jeho konzumácia ako ochrana pred morom.

⁶⁰ Hemaiswaryz s., Doble M. *Phytomedicine* **2009**, 16, 997-1005.

⁶¹ Ernst E., Pittler M.H.: *British Journal of Anaesthesia* **2000**, 84, 367-371.

⁶² Šuhaj M., Horváthová J. *Journal of Food and Nutrition Research*, **2007**, 46, 112-122.



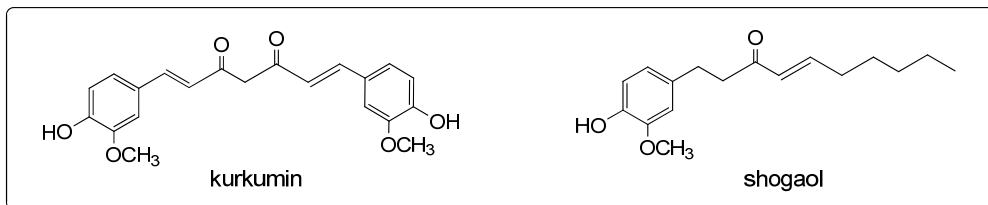
gingerbread-man

Za štiplavo ostrú chuť zodpovedajú predovšetkým *zingerol* (v literatúre uvádzaný aj ako *gingerol*) a *shogaol*. Ich štiplavosť vyjadrená v SHU sa dá hodnotovo porovnať s výrazne štiplavými paprikami, ktoré v určitom množstve obsahujú už spomínaný *kapsaicín*

Zlúčenina	SHU (scoville heat units)
<i>Kapsaicín</i>	14 000 000
<i>Shogaol</i>	160 000
<i>Zingerol</i>	60 000

Práve spomínaný *zingerol* sa považuje za účinnú zložku s terapeutickým účinkom pôsobením na gastrointestinálny transport.

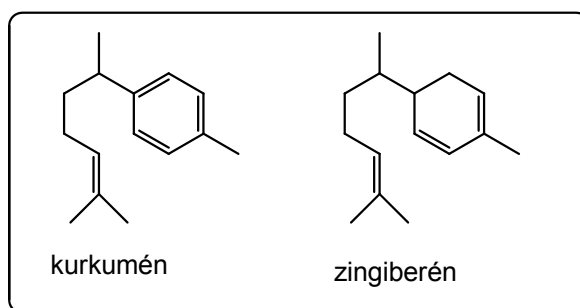
V odbornej literatúre môžeme nájsť, že autori overujú predpokladané biologické účinky jednotlivých obsahových látok d'umbiera a hľadajú ich možné medicínske uplatnenie. Tak napríklad sú známe antihepatotoxické účinky⁶³ *zingerolu* a *shogaolu*. *Kurkumín* sa používa ako žlté potravinárske farbivo (E 100).



Zázvorová silica sa dá izolovať destiláciou vodnou parou. Z 1 kg čerstvého zázvorového koreňa sa dá získať 1,8g oleja⁶⁴. Jednotlivé zložky silice môžeme rozdeliť a identifikovať za pomoci chromatografie na stĺpci silikagélu. Najmenej polárnu zložku predstavuje monocyklický sesquiterpén *kurkumén*. Jeho analóg *zingiberén* sa dá získať priamo extrakciou zázvorového koreňa s dietylétrom.

⁶³ Fox, J.E.; Lipfert, L.; Clark, E.A.; Reynolds, C.C.; Austin, C.D.; Brugge, J.S. *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 25973.

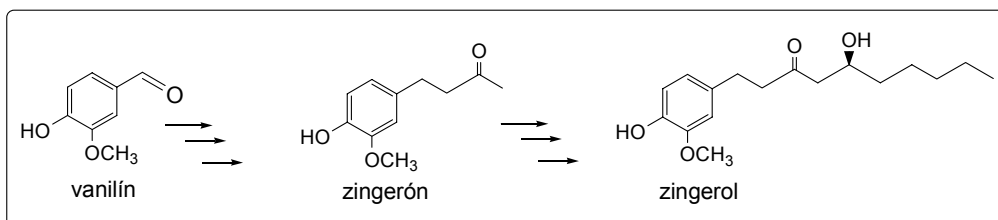
⁶⁴ Agarwal M., Walia S., Dhingra S., Khanbay B.P.S. *Pest Manag. Sci.* **2001**, 57, 289-300.



Ak si všimneme štruktúru významných obsahových látok koreňa d'umbiera vidíme, že sa stále opakuje základná štruktúrna jednotka (4-hydroxy-3-metoxybenzén-1-yl) a jednotlivé zlúčeniny sa líšia dĺžkou reťazca v polohe 1 na benzénovom kruhu.

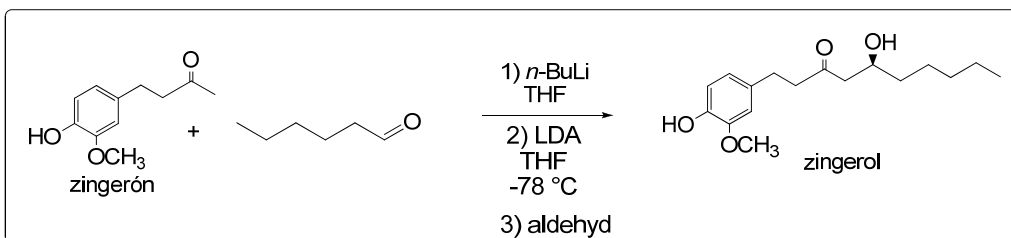
Najjednoduchšiu štruktúru má *vanilín*, z ktorého sa dá synteticky pripraviť aldolovou kondenzáciou v bázičkom prostredí a následnou hydrogenáciou plynným vodíkom *zingerón* a z neho reakciou s hexanálom *zingerol*.

Prvá časť uvedenej syntetickej cesty sa dá uskutočniť v laboratórnych podmienkach pomerne jednoducho. Jeho syntéza je súčasťou tejto publikácie.



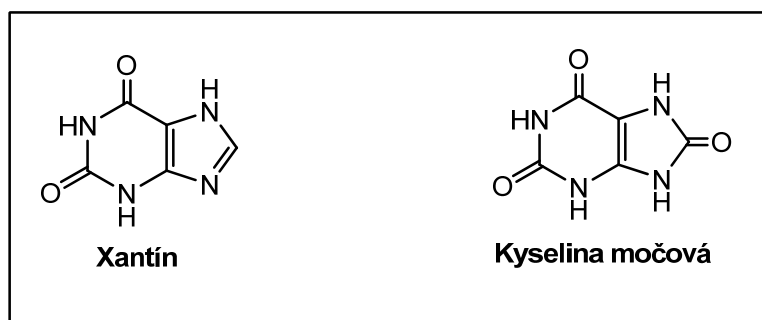
Ďalšia časť vyžaduje extrémnejšie podmienky a syntetické skúsenosti s prácou v bezvodom prostredí a za nízkych laboratórnych teplôt.

Zingerol v racemickej forme sa dá pripraviť reakciou *zingerónu* s hexanálom v 95 % výťažku za podmienok uvedených v nasledovnej schéme. Najprv sa k roztoku zingerónu v THF pri teplote -78°C pridá jeden ekvivalent butyllítia, po 30 minútach sa prikvapká LDA (lítiumdiizopropylamid) silná báza s deprotonizačným účinkom a nakoniec príslušný aldehyd.



3.1.4 Alkaloidy

Medzi purínové alkaloidy patria zlúčeniny odvodené od xantínu a kyseliny močovej.

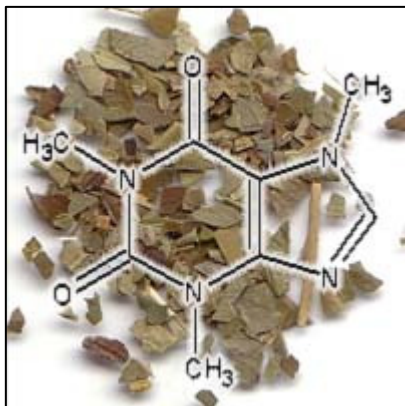


Kyselina močová sa nachádza v organizme ako konečný produkt metabolizmu purínov. Pri poruche látkovej výmeny sa v podobe kryštálikov usádza v kĺboch a vyvoláva zápalové zmeny, ktoré sa prejavia veľmi bolestivým ochorením nazývaným dna (resp. podagra).

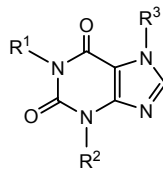
Jeden z derivátov kyseliny močovej je *teakrin* (1,3,7,9-tetrametylmočová kyselina), ktorý sa v zvýšenom množstve (2,8%) nachádza okrem kofeínu v jednom druhu čajovníka a to *Camellia asaamica* var. *kucha*. Takisto môžeme teakrin identifikovať i v jednom druhu Kakaovníku (*Theobroma grandiflorum*).



Obr. Kvet a plod rastliny *Theobroma grandiflorum*, ktorá obsahuje teakrin.



Deriváty **xantínu** sú všeobecne známe, najmä *kofeín* menej už *teofilín* a *teobromín*. Jednotlivé deriváty sa navzájom líšia prítomnosťou, resp. polohou *N*-metylového substituenta.



Xantín: $R^1=R^2=R^3=H$
Kofeín: $R^1=R^2=R^3=CH_3$
Teofilín: $R^1=R^2=CH_3$; $R^3=H$
Teobromín: $R^1=H$; $R^2=R^3=CH_3$

Purínové alkaloidy sú v prírode sa široko vyskytujúce dusíkaté bázičné látky, ktorých **zdrojom sú listy, semená alebo plody viac ako 100 rôznych druhov rastlín** po celom svete. Najznámejšie **prírodné zdroje**⁶⁵ sú **káva** (kávovníkové semeno rodu *Coffea arabica* L.), **čaj** (čajové lístky najčastejšie z druhov *Thea sinensis* L. a *Thea assamica* Mast.), **kakaové bôby** (z kakaového semena rastliny *Theobroma cacao* L., kakaovník pravý), **kola** (usušené **semenné klíčky z *Cola vera***, ktoré sú **hlavnou zložkou nápojov typu Coca-Cola**) a pasta **guarana** (s najvyšším obsahom kofeínu je tvrdá hmota tmavočervenej farby pripravená z usušených, upražených a rozomletých semien *Paullinia cupana* – Paulínia guarána).



Čajovník čínsky⁶⁶

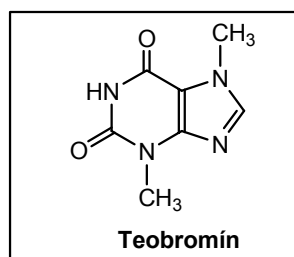
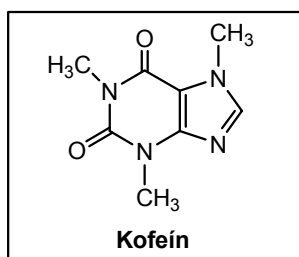


Kola (*Cola vera*; Sterculiaceae)⁶⁷

⁶⁵ Tomko J., Kresánek J. *Farmakognózia II.* 1978, UK Bratislava, str. 118.

⁶⁶ <http://www.vladomartak.sk/caj>

⁶⁷ <http://www.feenkraut.de/herbs/kola.html>



V nasledujúcej Tabuľke je **porovnanie obsahu kofeínu a teobromínu v rôznych rastlinných druhoch**. Uvedené sú priemerné hodnoty obsahu kofeínu a teobromínu, nakoľko ich obsah sa mení v závislosti od miesta pestovania, druhu resp. variety konkrétnej rastliny a kolíše tiež počas vývoja a obdobia zberu.

Tabuľka. Porovnanie priemerného obsahu kofeínu a teobromínu v rôznych pochutinách

	Obsah kofeínu	Obsah teobromínu
Guarana	4,3 %	0,3%
Čajovník (<i>Camellia sinensis</i>)	2,0-4,5 %	0,05%
Kola (<i>Cola vera</i>) ⁶⁸	2,7 %	1,5%
Káva	0,3-2,5 %	stopy
Maté	0,9 %	0,16%
Pomelo (<i>citrus maxima</i>)	0,9 %	stopy
Kakao	0,7 %	2,7%

Kofeín

Kofeín je chemicky 3,7-dihydro-1,3,7-trimetyl-1H-purín-2,6-dión.

Vlastnosti: kryštalický *kofeín* tvorí biele ihlicovité kryštálky. Pri miernom zahriatí sublimuje. Rozpúšťa sa dobre v studenej vode, v horúcej vode je rozpustnosť výborná, podobne aj v chloroforme. Menej sa rozpúšťa v etanole a zlá rozpustnosť je v éteri. T.t. 235 – 239 °C.

Názory na škodlivosť požívania *kofeínu* sa rôznia. Hlavne v populárnej tlači sa objavujú články raz zatracujúce kofeín, inokedy túto zlúčeninu oslavujúce. Jedno je však jasné, každý človek reaguje na prísun *kofeínu* individuálne. Je potvrdené, že denná dávka kofeínu do 300 mg by nemala mať vo všeobecnosti nepriaznivé účinky. **Dávka smrteľná LD₅₀** je pri orálnom užití **150 mg/kg** t.j. cca 12 g *kofeínu* na 80 kg vážiaceho človeka (čo predstavuje **ca 20 L obvyčajnej kávy**). Najvyššia zaznamenaná dávka, ktorú človek prežil bola 24 g *kofeínu*. **Predávkovanie** (napr.

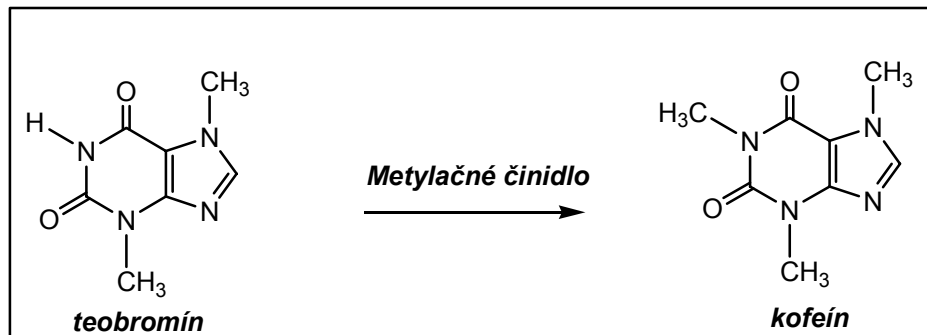
⁶⁸ Burdock G.A., Carabin I.G., Crincoli Ch.M. *Food and Chemical Toxicology*, **2009**, 47, 1725-1732.

skonzumovanie viac ako 300 mg *kofeínu* jednorázovo, ca 0.5 L kávy) sa môže prejavieť **búšením srdca**, pocitmi strachu, bolesťami hlavy, červenou tvárou, poruchami koncentrácie, závratmi a halucináciami, trasom rúk, častým močením, zrýchlením tepu a zvýšením telesnej teploty. Tým, že sa kofeín dobre rozpúšťa vo vode, neusadzuje sa v organizme a je behom niekoľkých hodín z neho vylúčený.

Kofeín sa používa aj vo farmakológii a **je súčasťou niektorých liečiv**. V malých dávkach **stimuluje centrálnu nervovú sústavu**, má bronchodilatačné účinky, v kombinácii s analgetikami sa užíva **pri bolestiach hlavy**, má močopudné účinky. Kofeín zvyšuje odbúravanie vápnika z tela, preto by sa mal súčasne dopĺňať napr. pitím mlieka.

Kofeín sa priemyselne získava z odpadového čajového prachu. Medzi nové technológie patrí získavanie *kofeínu* z kávy pri príprave tzv. bezkofeínovej kávy, kedy sa využíva **extrakcia superkritickým CO₂**. Táto metóda spĺňa trend nových technológií zavádzať také postupy, aby sa znižovalo množstvo používaných toxických a často aj karcinogénnych rozpúšťadiel. V tomto prípade sa využíva tá vlastnosť oxidu uhličitého, že má v určitom rozpätí tlakov a teplôt výborné vlastnosti z hľadiska rozpustnosti (teplota 34 – 37 °C a tlak vyšší ako 10 MPa). Prakticky sa to deje tak, že superkritický CO₂ sa preháňa cez kávu a selektívne rozpúšťa *kofeín*. Po oddelení kvapaliny od tuhej kávy a následnom znížení tlaku sa CO₂ odparí, pričom sa recykluje a používa opakovane. Zvyškom po odparení CO₂ je čistý *kofeín*, bez stôp po toxických organických rozpúšťadlách, ktoré sa používali v minulosti.

Značná časť svetovej spotreby *kofeínu* sa **získava** modifikáciou príbuzného *xantínového* derivátu, alebo metyláciou *teobromínu*, ktorý sa **nachádza v kakaových šupkách**, získaných z odpadu pri výrobe kakaového prášku z bôbov kakaovníka.



Prakticky sa dá *kofeín* v laboratórnych podmienkach dobre izolovať z lístkov čierneho čaju, kde sa nachádza v 2,0 – 4,5 % (závisí od pôvodu a spracovania čaju). Pri izolácii sa volí postup extrakcie kofeínu z vodného odvaru.



Teobromín

Teobromín (3,7-dihydro-3,7-dimetyl-1*H*-purín-2,6-dión)

Vlastnosti: kryštalický *teobromín* tvorí biely alebo žltkastý mikrokryštalický prášok. V studenej vode sa veľmi zle rozpúšťa, vo väčšine organických rozpúšťadiel je tiež slabo rozpustný. Teplota topenia sa uvádza okolo 350°C, presne sa zmerať nedá. Pri opatrnom zahrievaní sublimuje.

Pomenovanie teobromínu pochádza z dvoch gréckych slov, theo-boh a brosi-pokrm,. Takže čokoláda, v ktorej je hlavne teobromín sa oddávna považuje za pokrm bohov. Majitelia psích miláčikov by mali vedieť, že táto ich pochúťka je pre psíkov veľmi škodlivá. Práve teobromín je pre nich toxickou látkou, vyvoláva zvracanie, zvyšuje krvný tlak a negatívne pôsobí na CNS.

Zaujímavé sú výsledky experimentov vedeckého tímu z londýnskeho inštitútu Imperial College⁶⁹ ktorí študovali antitusický (tlmiaci kašeľ) účinok teobromínu. U skupiny dobrovoľníkov vyvolali dráždivý kašeľ podaním už spomínaného kapsaicínu a porovnali tlmiaci účinok bežne používaného antitusika kodeínu a teobromínu. Ukázalo sa, že teobromín bol účinnejší než kodeín, a pri použití dávok nemal žiadne vedľajšie účinky

Teobromín a jeho soli sa v praxi používajú ako mierne diuretiká.



Kakaovník, Malajzia 2006, Kuala Lumpur (foto PharmDr. F. Bittererová, PhD.)

⁶⁹ Usmani O.S., Belvisi M.G., Potel H.J., Crispino N., Birrell M.A. *Federation of American Societies for Experimental Biology Journal*, **2005**, 19, 231-233.

3.2 Anestetiká

3.2.1 Benzokaín

Lokálne anestetiká sú liečivá používané v medicínskej praxi na **znecitlivenie ohraničenej oblasti ľudského tela**. Pôsobia tak, že **dočasne potláčajú šírenie vzruchov** v periférnom nervovom tkanive. Účinok lokálnych anestetík je založený na **blokovaní receptorov bolesti** v blízkosti sodíkových kanálov bunecných membrán, čím sa zabráňuje prestupu Na^+ iónov, a tým aj šíreniu nervového podráždenia.⁷⁰ Pri tomto spôsobe anestézie **chýba bezvedomie** a znecitlivuje sa len časť ľudského tela. Táto ich vlastnosť sa využíva v humánnej i veterinárnej praxi na povrchové znecitlivenie kože či slizníc (napr. **v zubnom lekárstve, pri menších chirurgických zákrokoch**, napr. kožných operáciách...) alebo v prípravkoch, kde sa vyžaduje miestne znecitlivenie (napr. pre športovcov pri bolestivých poraneniach svalov). Lokálne anestetiká sú dostupné v rôznych liekových formách: injekčné roztoky, kvapky, spreje, maste, zäsypy, čapíky...

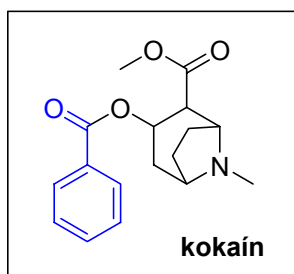
Prvým lokálnym anestetikom v dnešnom poňatí bol **kokaín** – alkaloid nachádzajúci sa v listoch juhoamerického kra Erythroxylon coca.



Kokaínovník obyčajný

Vo forme čistej kryštalickej látky bol kokaín prvýkrát použitý ako lokálne anestetikum pri operácii oka už v roku **1884**. Čoskoro sa však pozorovali i vedľajšie **nepriaznivé účinky** tejto látky ako je **neurotoxicita**, a hlavne jeho **návykovosť** (kokaín sa zneužíva ako droga pre jeho euforizujúci účinok sprevádzaný exhibicionizmom ...). Po určení chemickej štruktúry kokaínu sa ďalším výskumom zistilo, že **pre zachovanie anestetickej aktivity je nutná prítomnosť benzoylovej skupiny** viazanej esterickou väzbou.

⁷⁰ <http://www.fpv.umb.sk/~melicher/lieciva/lieciva.html>

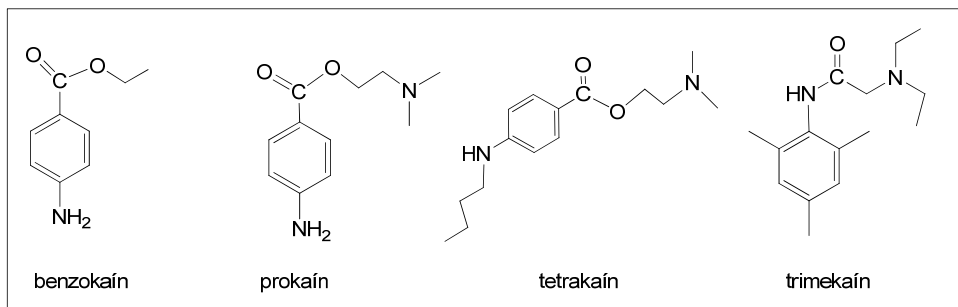


Na základe tohto poznania boli synteticky pripravené rôzne **estery kyseliny 4-aminobenzoovej**. Táto kyselina je známa pod skratkou **PABA (p-aminobenzoic acid)** a zaraďuje sa medzi vo vode rozpustné vitamíny. Používané sú tiež synonymá: bakteriálny faktor P, vitamín Bx. Ako rastový faktor je PABA prítomná v malom množstve v každej bunke. Jej zdrojom sú kvasnice, huby, špargľa, špenát, obilné zrná, pečenie, mäso vo všeobecnosti, mlieko a vajcia.

Lokálne anestetiká sa delia podľa chemickej štruktúry na:

- lokálne anestetiká **esterového typu**
- lokálne anestetiká **amidového a anilidového typu**

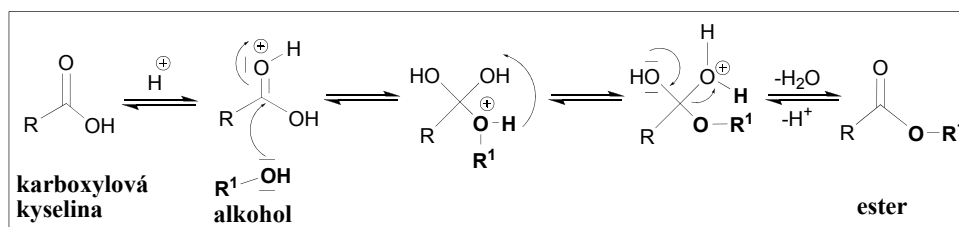
Medzi najstaršie a dodnes v praxi používané lokálne anestetiká zo skupiny esterov kyseliny 4-aminobenzoovej, patria napr.: benzokaín (komerčne sa vyrába pod názvom Hexoraletten), prokaín (Procain), tetrakaín, trimekaín (**Mesocain**) patrí medzi anilidové anestetiká a vyrába sa podľa československého patentu.





Benzokaín sa dá pripraviť z východiskovej kyseliny 4-aminobenzoovej PABA esterifikáciou s etanolom. Reakcia sa musí kyslo katalyzovať. Mechanizmus reakcie uvádzame:

Mechanizmus kyslo katalyzovanej esterifikácie karboxylovej kyseliny (RCOOH) s alkoholom (R^1OH).



Pri reakcii, ktorá je svojou povahou vratná, je výhodné použiť absolútny etanol (t.j. bezvodý) tak, aby nadbytočná voda neposúvala reakciu v späť k východiskovým látkam a neznižovala výťažok reakcie. Často je veľmi výhodné kontinuálne odoberať pri reakcii vznikajúcu vodu a tak posúvať reakciu v prospech produktov napr. azeotropickým oddestilovaním.

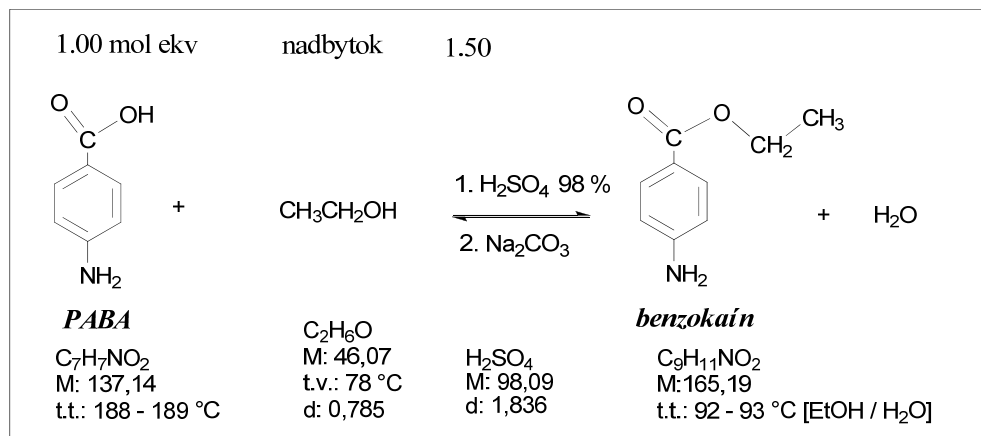
Alternatívne je možné najprv pripraviť z karboxylovej kyseliny jej chlorid pomocou tionylchloridu (SOCl_2). Chloridy karboxylových kyselín sú oveľa reaktívnejšie voči nukleofilnému ataku ako samotné karboxylové kyseliny. Takáto príprava esterov prebieha obyčajne s vyššími výťažkami. Reakcia sa uskutočňuje ako „one pot“ reakcia, čo značí, že oba stupne sa uskutočnia v jednej aparátúre, bez izolácie medziproduktu (chloridu karboxylovej kyseliny RCOCl). V experimentálnej časti (pozri nižšie) uvádzame obidva spôsoby prípravy etyl esteru kyseliny 4-aminobenzoovej (Benzokaínu).

3.3 Experimentálna časť

3.3.1 Syntéza anestetika BENZOKAÍNU,

BENZOKAÍN - postup A

Cieľ experimentu: syntéza lokálneho anestetika **benzokaínu** z kyseliny 4-aminobenzoovej a overenie jeho vlastností



Literatúra: Wilson C.O., Gisvold O., Doerge R.F., Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 6th ed., Philadelphia, 1971, Chap. 22. „Local Anesthetic Agents“.

Experiment Postup A:

100 % výťažok: 3.30 g (20.0 mmol)

V 100ml dvojhrdlovej banke so spätným chladičom a prikvpkávacím lievikom za chladenia v ľadovom kúpeli rozpustíme 2.74 g (20.0 mmol, 1.00 mol ekv) kyseliny 4-aminobenzoovej (PABA) v 40 ml 96 % EtOH. Z prikvpkávacieho lievika pomaly prikvpkáme 5.7 ml (30.0 mmol, 3.57 g, 1.50 mol ekv) konc. 98 % kyseliny sírovej. Počas pridávania sa začne vylučovať tuhá látka. Po pridaní celého množstva kyseliny sírovej chladiaci kúpeľ nahradíme výhrevným hniezdom a reakčnú zmes zahrievame na reflux 1 hod. Po ochladení zmesi kvapalný obsah banky preniesieme do 100 ml jednohrdlovej banky s guľatým dnom a etanol odparíme za pomoci RVO. K tuhému zvyšku pridáme 30 ml H₂O a vzniknutý roztok produktu vo forme arylamónium sulfátu prelejeme do 400 ml kadičky. Na získanie voľnej bázy zmes neutralizujeme. K roztoku v kadičke pomaly pridávame 10 %-ný vodný roztok Na₂CO₃ až do bázeckej reakcie, pH ≥ 8 (sledujeme za pomoci univerzálneho indikátorového pH papierika). Pozor, neutralizácia má

búrľivý priebeh, uvoľňuje sa plynňý CO_2 . Vylúčený produkt vo forme bielej kryštalickej látky izolujeme filtráciou cez Büchnerov lievik. Filtračný koláč premyjeme malým množstvom vody a vysušíme. Suchý produkt odvážíme, vypočítame výťažok, stanovíme teplotu topenia za pomoci Koflerovho prístroja a porovnáme s uvádzanou teplotou v literatúre (t.t.: 92 - 93 °C).

Upozornenie:

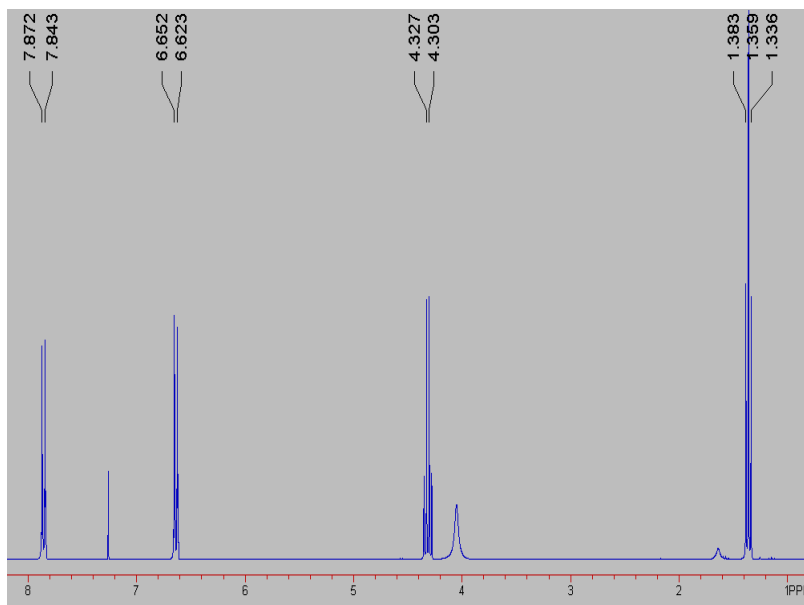
- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami. Koncentrovaná kyselina sírová je silná žieravina tak pre Vaše telo, ako aj pre oblečenie. Práca s ňou vyžaduje veľkú opatrnosť. Nikdy nelejte vodu do kyseliny, ale v prípade potreby vždy kyselinu do nadbytku vody.

Chemikálie: kyselina 4-aminobenzoová PABA, 96 % EtOH, konc. H_2SO_4 , Na_2CO_3

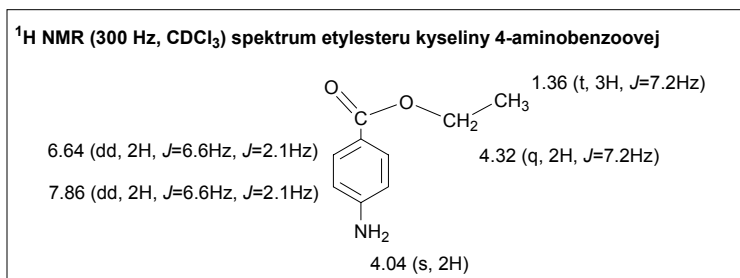
Pomôcky: dvojhrdlová banka, spätný chladič, prikvapkávací lievik, banka s guľatým dnom, Büchnerov lievik, odsávačka, kadička, lakmusový pH papierik

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum benzokaínu (etylésteru kys. 4-aminobenzoovej).⁷¹



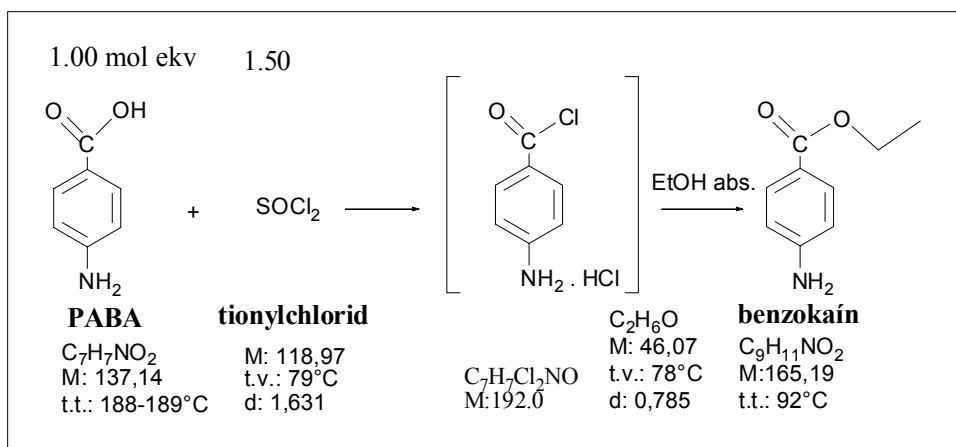
⁷¹ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng



Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.



BENZOKAÍN - postup B



Literatúra: Zafar A., Melendez R., Geib S.J., Hamilton A.D.: Tetrahedron **2002**, 58, 683 - 690.

Experiment Postup B:

100 % výťažok: 3.30g (20.0 mmol)

V 100ml dvojhrdlovej banke rozpustíme 2.74 g (20.0 mmol, 1.00 mol ekv) kyseliny 4-aminobenzoovej (PABA) v 40 ml suchého etanolu. Vzniknutý roztok za miešania na magnetickom miešadle ochladíme v ľadovom kúpeli a z prikvpávacieho lievika opatrne pridáme 2.2 ml tionylchloridu (SOCl₂) (3.57 g, 30.0 mmol, 1.50 mol ekv).

Počas pridávania tionylchloridu prebieha búrlivá reakcia a v reakčnej zmesi vypadáva produkt už vo forme soli (hydrochloridu) pričom sa tvorí hustá heterogénna zmes. Pozor! Počas reakcie vzniká plynný HCl aj SO₂. Túto reakciu treba robiť v digestórii, ktoré zabezpečí odsatie plynných produktov. Po pridání celého množstva tionylchloridu sa chladiaci kúpeľ vymení za olejový (banku treba zvonka dobre poutierať od zvyškov vody, aby sa nedostala do olejového kúpeľa a nezneškodnila ho). Reakčnú zmes za miešania zahrievame na reflux počas 3 h.

V horúcom EtOH sa počas zahrievania veľká časť tuhej látky rozpustí. Po ukončení zahrievania reakčnú zmes ochladíme na laboratórnu teplotu a celú preniesieme do 100 ml guľatej banky. Etanol, prípadne zvyšky tionylchloridu odparíme na RVO (rotačnej vákuovej odparke) a zvyšnú tuhú látku rozpustíme v minimálnom množstve H₂O (cca 10 ml). Tento roztok prelejeme do kadičky a za miešania tyčinkou opatrne pridávame 10 % vodný roztok Na₂CO₃ až do dosiahnutia pH ≥ 8 (sledujeme pomocou univerzálneho indikátorového pH papierika). Týmto spôsobom získame voľnú bázu etylesteru kyseliny 4-aminobenzoovej, ktorá je vo vode nerozpustná a preto sa vylúči z roztoku vo forme tuhej kryštalickej bielej látky. Vzniknutú zrazeninu odsajeme na Büchnerovom lieviku, produkt premyjeme malými dávkami studenej vody a necháme vysušiť. Po dôkladnom vysušení produkt odvážime, vypočítame výťažok a stanovíme teplotu topenia, ktorú porovnáme s teplotou uvádzanou v literatúre (t.t.: 92 - 93 °C).

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami. Tionylchlorid je nebezpečná kvapalina, ktorá reaguje s vodou za vzniku silne korozívnych a dráždivých plynov.

Chemikálie: kyselina 4-aminobenzoová (PABA), 96 % EtOH, SOCl₂, Na₂CO₃

Pomôcky: dvojhrdlová banka, guľčkový refluxný chladič, prikvapkávací lievik, banka s guľatým dnom, Büchnerov lievik, odsávačka, kadička

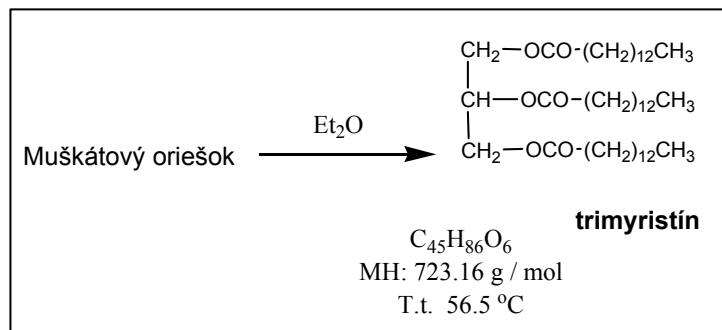
Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

3.3.2 Izolácia zaujímavých prírodných zlúčenín



Izolácia TRIMYRISTÍNU z muškátového orieška

Cieľ experimentu: izolácia Trimyristínu z muškátového orieška



Literatúra:

<http://www.chemistry.mtu.edu/~kmsmith/Organic/Manuals/2411/Tri/Tri-05.pdf>

Experiment:

Do 250 ml varnej banky so spätným chladičom sa dáme 2.0 g nastrúhaného (alebo rozdrveného) muškátového orieška spolu s 50 ml dietyléru (Et_2O) a zmes zahrievame na reflux 1 h na vodnom kúpeli (teplota kúpeľa maximálne do 45°C kvôli nízkej t.v. dietyléru, ktorá je 35°C). Po prefiltrovaní zmesi éter oddestilujeme pomocou RVO a zvyšok rozpustie zahrievaním v 2,5 ml acetónu. Acetónový roztok necháme pomaly ochladiť na laboratórnu teplotu a potom ho dáme do ľadového kúpeľa. Vypadnutý trimyristín odsajeme na Büchnerovom lieviku, necháme vysušiť na vzduchu, produkt odvážime, vypočítame výťažok. Určíme jeho teplotu topenia a porovnáme s údajom z literatúry. Trimyristín (t.t.: 56.5°C).

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.
- Dietylér je silne narkotické rozpúšťadlo s nízkou teplotou varu 35°C . Okrem toho je mimoriadne horľavý a pri práci s ním je potrebná zvýšená opatrnosť.

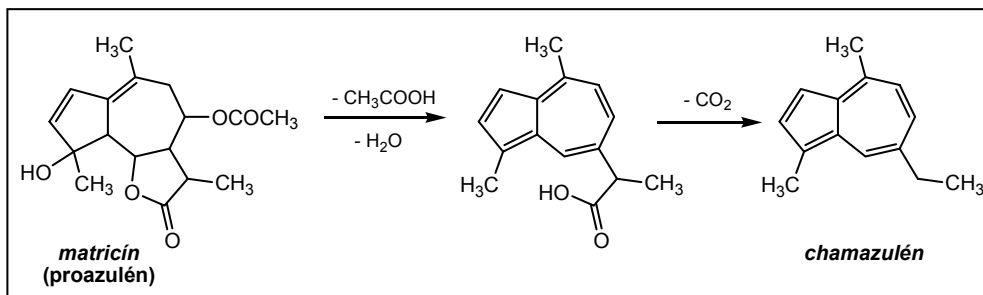
Chemikálie: dietylér, acetón

Pomôcky: muškátový oriešok, varná banka, spätný chladič, Büchnerov lievik, odsávačka

Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

**Príprava CHAMAZULÉNU z kamiliek**

Cieľ experimentu: vznik a izolácia chamazulénu z kamiliek destiláciou vodnou parou a jeho kvalitatívna identifikácia pomocou tenkovrstvovej chromatografie



Literatúra: Bučková A. : Praktické cvičenia z farmakognózie. Chemická časť. Univerzita Komenského, Bratislava, 2000.

Experiment:

Do 500 ml banky navážime 10 g sušených kvetov rumančeka pravého, pridáme 250 ml vody, varné kamienky a banku umiestnime do výhrevného hniezda (alebo do pieskového kúpeľa). Na banku nasadíme nástavec na extrakciu - na zachytávanie vznikajúcej silice (vid' Obr. nižšie). Do nástavca cez bočnú trubicu nalejeme približne 25 ml vody a 10 ml n-hexánu tak, aby hladina organickej fázy v zbernej trubici dosahovala hladinu rovnú výške ohybu spojovacej tenkej trubičky. Bočný otvor nástavca zatvoríme sklenou zátkou, na otvor nad zbernou trubicou pripojíme spätný chladič. Obsah banky zahrievame na reflux počas 3 h. Destilát kondenzovaný v chladiči kvapká do zbernej nádoby pod ním, nadbytočná oddelená voda (dolná číra fáza) sa kontinuálne vracia späť do varnej banky. V hornej, organickej vrstve (n-hexán) sa zachytáva požadovaná silica. Chamazulén vznikajúci počas refluxu postupne sfarbuje organickú vrstvu na modro.



Obr. Aparatúra na prípravu a izoláciu chamazulénu z rumančekovej silice.⁷²

Po 3 hodinách ohrev zmesi odstavíme. Obsah nástavca opatrne prelejeme cez bočný otvor do oddeľovacieho lievika, spodnú vodnú vrstvu vypustíme a hornú, organickú modrú vrstvu s obsahom rumančekovej silice vypustíme do menšej, suchej, vopred odváženej guľatej banky. Rozpúšťadlo odparíme pomocou RVO (rotačnej vákuovej odparky) a v banke zostane izolovaná rumančeková silica. Po odvážení vypočítame percentuálne množstvo silice obsahujúcej chamzulén v danej rastline.

⁷² Foto: RNDr. Dušan Loos, CSc., Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 2006.

TLC - tenkovrstvová chromatografická charakteristika produktu:

Malé množstvo izolovanej silice (asi 2 kvapky) rozpustíme v 0.5 ml n-hexánu a časť takto pripravenej vzorky nanesieme pomocou tenkej kapiláry na silufolovú TLC platničku (s indikátorom pre UV detekciu pri 254 nm). Platničku vložíme do vyvíjacej komory a za pomoci elučnej zmesi (95 % n-hexán s 5 % octanu etylového AcOEt) ju necháme vyvíjať, pokiaľ eluent nevystúpi do výšky ca 0.5 cm pod horný okraj. Rozdelenie zložiek izolovanej silice pozorujeme pod UV svetlom. V zmesi sa najrýchlejšie pohybuje modrý chamazulén, ktorý sa môže pozorovať pre jeho sfarbenie aj voľným okom. Potom je možné identifikovať ďalšie zložky rumančkovkej silice. Jednotlivé látky sa javia pod UV svetlom ako tmavé škvrny. Škvry obkreslíme ceruzkou a vypočítame ich R_F hodnoty.

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: voda, n-hexán, octan etylový

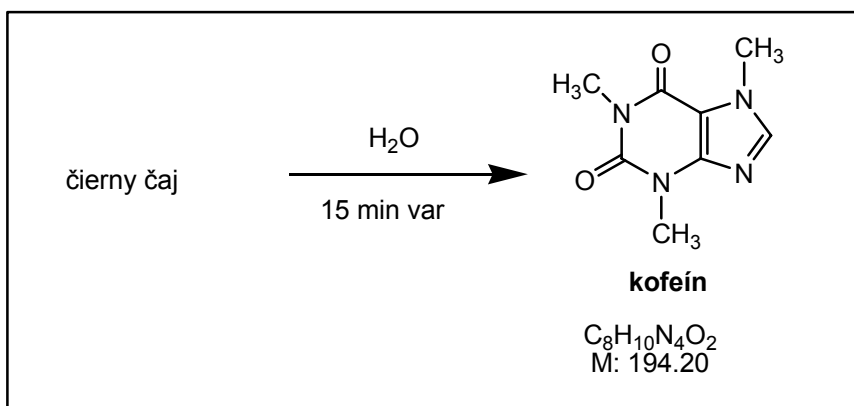
Pomôcky: sušené kvety rumančeka pravého, destilačná banka, spätný chladič, nástavec na zachytávanie silice, oddeľovací lievik, filtračný lievik, banka s guľatým dnom, Erlenmayerova banka, silufolová TLC platnička

Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.



Izolácia KOFEÍNU z čierneho čaju

Cieľ experimentu: izolácia kofeínu z prírodného materiálu



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1998, 170.

Experiment:

Do 500 ml kadičky dáme 125 ml vody, navážime 5,0 g čierneho čaju a varíme sa na variči za použitia sieťky cca 15 min. K horúcemu čaju pridáme za lyžičku kremeliny (zachytí pri filtrácii časť nežiaduceho sprievodného materiálu), zmes premiešame a za horúca rýchlo prefiltrujeme cez Büchnerov lievik. Po ochladení filtrát preniesieme do oddeľovacieho lievika a pridáme k nemu 30 ml chloroformu (CHCl_3) a opatrne extrahujeme. Po oddelení vrstiev, spodnú chloroformovú vrstvu vypustíme a odložíme. Hornú (vodnú vrstvu) ešte dvakrát extrahujeme chloroformom (2 x 30 ml). Organické extrakty spojíme, vysušíme 15 min státím nad Na_2SO_4 . Sušidlo odfiltrujeme a chloroform oddestilujeme pomocou RVO (rotačnej vákuovej odparky). Surový produkt odvážime, stanovíme jeho teplotu topenia a porovnáme s tabuľkovou hodnotou (234-235 °C). Získaný kofeín môžeme prečistiť sublimáciou pri normálnom tlaku a teplote 180 – 200 °C.

Tenkovrstvová chromatografická charakteristika produktu:

Čistotu izolovaného kofeínu môžeme overiť tenkovrstvovou (TLC) chromatografiou porovnaním so štandardom, čistým kofeínom. Jednozložková zmes, čistá látka pri chromatografii na tenkej vrstve vykazuje iba jednu škvrnu.

Malé množstvo izolovaného kofeínu rozpustíme v 0,5 ml chloroformu a časť takto pripravenej vzorky nanesieme pomocou tenkej kapiláry na štart na silufolovú TLC platničku (s indikátorom pre UV detekciu pri 254 nm). Vedľa, vo vzdialenosti cca 0,7 cm podobne nanesieme vzorku štandardu - čistého kofeínu. Platničku dáme do vyvíjacej komory a za pomoci elučnej zmesi (95 % chloroformu s 5 % metanolu) necháme vyvíjať, pokiaľ eluent vystúpi do výšky cca 0,5 cm pod horný okraj platničky. Jednotlivé zložky detegujeme pod UV svetlom ako škvrny. Škvryny obkreslíme ceruzkou a vypočítame ich R_F hodnoty.

Upozornenie:

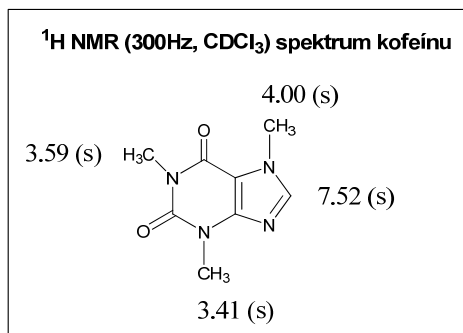
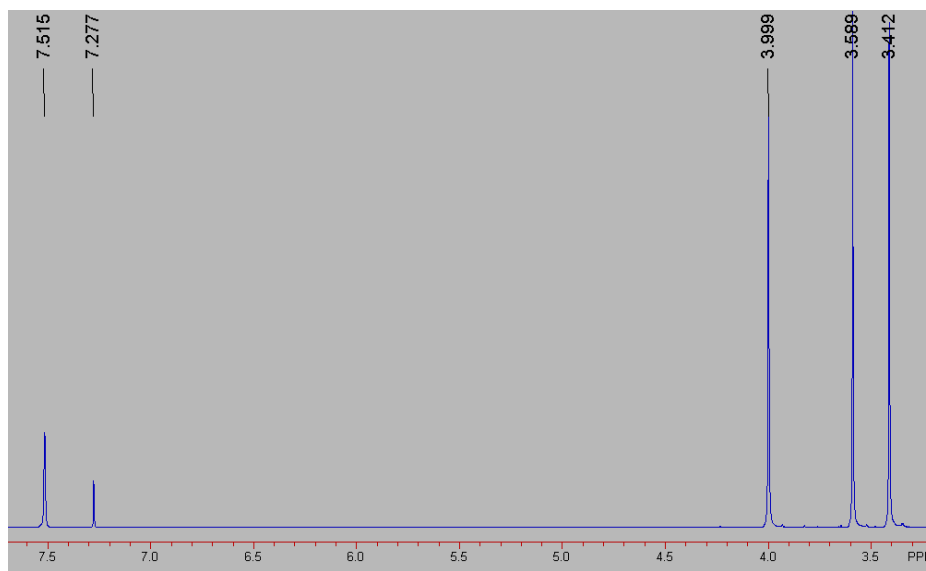
- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.
- Pozor chloroform a metanol sú rozpúšťadlá s vysoko toxickými vlastnosťami
- Pri extrakcii pracujeme opatrne, oddeľovací lievik pri práci odvzdušňujeme, riadime sa pokynmi vyučujúceho. (**Pozor:** pri extrakcii kofeínu zvykne vznikať emulzia).

Chemikálie: CHCl_3 , voda, kremelina, metanol

Pomôcky: čierny čaj, kadička, oddeľovací lievik, Büchnerov lievik, odsávačka, zábrusová banka, silufolová TLC platnička, kapilárky

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrum.

Riešené ^1H -NMR spektrum kofeínu

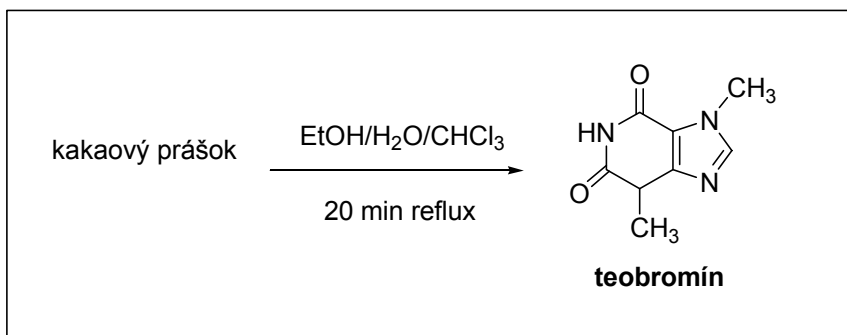


Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.



Izolácia TEOBROMÍNU z kakaa

Cieľ experimentu: izolácia teobromínu z prírodného materiálu



Literatúra: Harwood L.D, Moody Ch., J.: Experimental organic chemistry, Blackwell scientific publications, London 1989, p 659.

Experiment:

Do 500 ml banky opatrenej spätným chladičom navážime 20 g kakaa, 6 g oxidu horečnatého (MgO), pridáme 20 ml etanolu a 40 ml vody. Zmes zahrievame na vodnom kúpeli za miešania, pokiaľ sa nevytvorí polotuhá kašovitá hmota (cca 45 minút). Banku ochladíme na laboratórnu teplotu a pridáme 150 ml chloroformu. Za miešania, najlepšie na magnetickom miešadle s výhevom, zahrievame reakčnú zmes 30 minút na reflux. Ešte za horúca zmes prefiltrujeme - v digestore, cez Büchnerov lievik a tuhý zvyšok na filtri premyjeme cca 25 ml horúceho chloroformu tak, aby nedošlo k strate produktu. Filtrát zahustíme na rotačnej vákuovej odparke, oddestilovaním väčšiny rozpúšťadla a necháme cca 10 ml zvyšok obsahujúci teobromín, ktorý vyzrážame zo zvyšku pridaním 60 ml éteru. Banku s produktom necháme zatvorenú stáť a pozorujeme vylučovanie jemnej kryštalickej látky – teobromínu, ktorý izolujeme filtráciou.

Tenkovrstvová chromatografická charakteristika produktu:

Čistotu izolovaného teobromínu môžeme overiť tenkovrstvovou (TLC) chromatografiou, porovnaním so štandardom.

Malé množstvo izolovaného teobromínu rozpustíme v 0,5 ml chloroformu a časť takto pripravenej vzorky nanesieme pomocou tenkej kapiláry na štart na silufolovú TLC platničku (s indikátorom pre UV detekciu pri 254 nm). Vedľa, vo vzdialenosti cca 0,7 cm nanesieme vzorku štandardu - čistého teobromínu. Platničku dáme do vyvíjacej komory a za pomoci vhodnej elučnej zmesi necháme vyvíjať, pokiaľ eluent vystúpi do výšky cca 0,5 cm pod horný okraj platničky. Jednotlivé zložky detegujeme pod UV svetlom ako škvrny. Škvry obkreslíme ceruzkou a vypočítame ich R_F hodnoty.

Upozornenie:

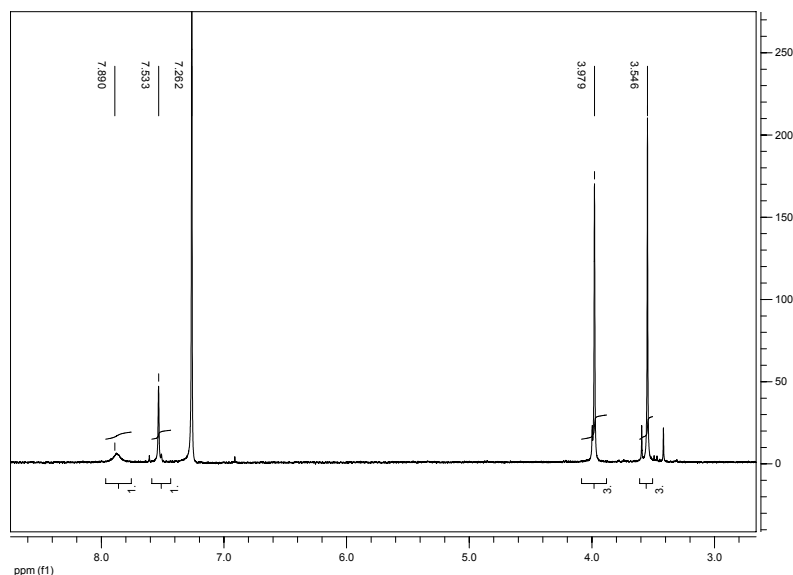
- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávmi a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.
- Pozor chloroform, etanol a éter sú rozpúšťadlá s vysoko toxickými vlastnosťami

Chemikálie: etanol, CHCl_3 , voda, dietyléter, oxid horečnatý

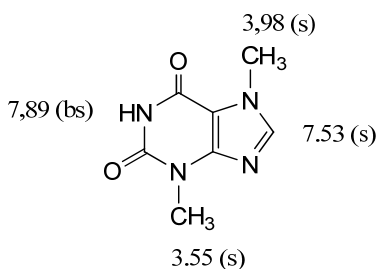
Pomôcky: kakaový prášok, zábrusová banka, spätný chladič, Büchnerov lievik, odsávačka, guľatá banka, silufolová TLC platnička, kapilárky

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrum.

Riešené ^1H -NMR spektrum teobromínu:



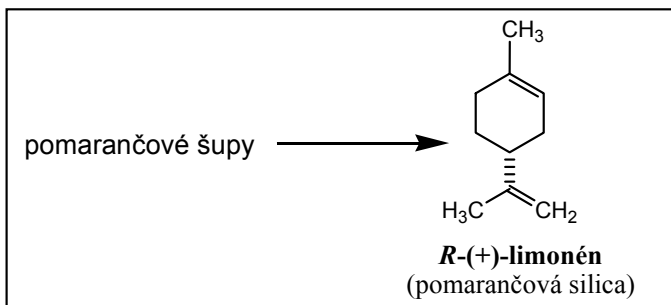
^1H NMR (300Hz, CDCl_3) spektrum teobromínu





Izolácia VONNÝCH SILÍC z citrusovej kôry

Cieľ experimentu: izolácia vonných silíc z pomarančovej kôry



Experiment:

Do 500 ml banky vložíme nadrobno nakrájanú, vopred odváženú kôru z jedného veľkého pomaranča (50 – 70 g) a zalejeme vodou tak, aby hladina siahala do polovice obsahu banky, max do 2/3 banky. Do banky dáme varné kamienky. Na banku nasadíme Liebigov chladič a ako predlohu na zachytávanie destilátu použijeme banku s plochým dnom. Za pomoci pieskového kúpeľa (alebo výhrevného hniezda) zahrievame obsah banky do varu a zachytávame destilát obsahujúci silicu. Pri práci treba dať pozor, aby sme včas ukončili destiláciu, aby nedošlo k pripáleniu oplodia pomaranča v dôsledku nadmerného odparenia vody.

V destiláte sa silica oddelí od vody vo forme olejovitých škvŕn plávajúcich na jej povrchu (najlepšie mastnú silicu uvidíme a jej vôňu zacítíme, ak predlohu budeme chladieť v miske obsahujúcej zmes ľadu a vody). Destilát nasýtime NaCl (čo zvýši iónovú silu vodného roztoku a pomôže vypudiť organickú silicu z vodnej fázy), prelejeme ho do oddeľovacieho lievika a pridáme chloroform (1/3 objemu vodnej fázy).

V oddeľovacom lieviku vyextrahujeme silicu z vodnej fázy do chloroformu (dolná fáza). Extrakciu vodnej fázy opakujeme 3 x menším objemom chloroformu (1/3 objemu vodnej fázy). Organický extrakt prelejeme do suchej Erlenmeyerovej banky a pridáme bezvodý Na₂SO₄. Po 15 min sušidlo odfiltrujeme, premyjeme čistým chloroformom a filtrát zachytávame do čistej, suchej, odváženej destilačnej banky. Chloroform z filtrátu odparíme pomocou RVO (rotačnej vákuovej odparky). Izolovanú silicu (zvyšok po oddestilovaní chloroformu) odvážime a vypočítame percentuálne množstvo silice v danom prírodnom zdroji.

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

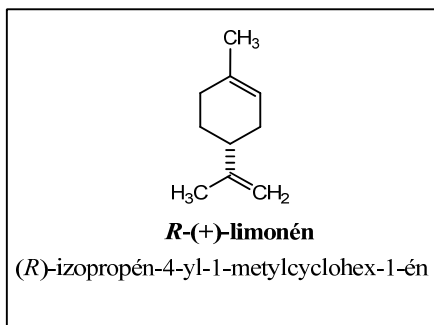
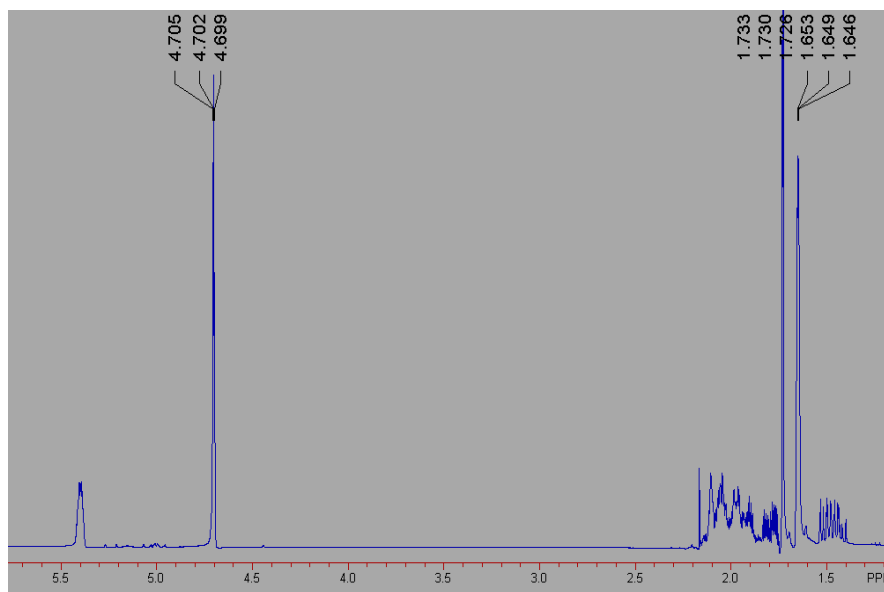
Chemikálie: chloroform (toxické rozpúšťadlo), bezvodý síran sodný, voda, NaCl

Pomôcky: kôra z pomaranča, destilačná banka, Liebigov chladič, oddeľovací lievik, filtračný lievik, banka s guľatým dnom, Erlenmayerova banka

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Optická čistota izoméru R-(+)-limonénu je charakterizovaná hodnotou špecifickej otáčavosti čistého produktu. Tabuľková hodnota, udávaná ako $[\alpha]^{20}_{\text{D}(546\text{nm})} = +115.5 \pm 1$, c = 10 % v EtOH.⁷³

Riešené ^1H -NMR spektrum komerčne dostupného R-(+)-limonénu.



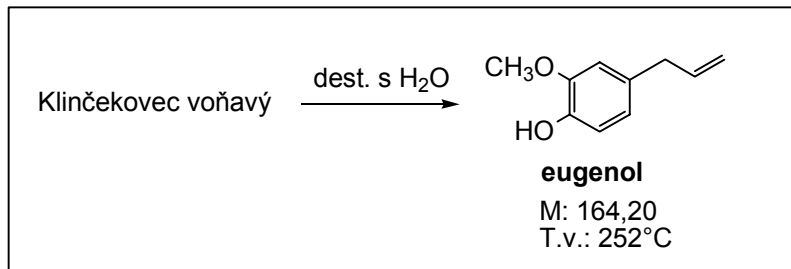
Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

⁷³ <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/62118>



Izolácia EUGENOLU z klinčekov

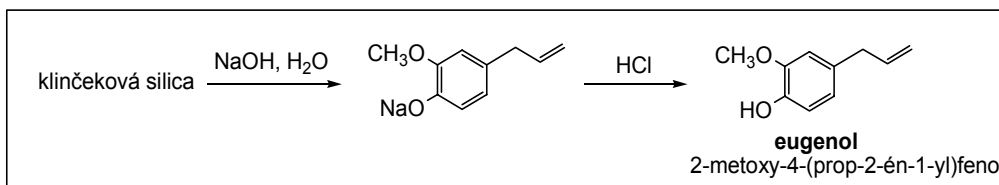
Cieľ experimentu: z „klinčekov“ izolovať klinčekovú silicu a z nej acido-bázickou extrakciou získať eugenol. Čistotu overiť tenkovrstvovou chromatografiou, prípadne spektrálnymi charakteristikami.



Literatúra: Harwood L.D, Moody Ch., J.: Experimental organic chemistry, Blackwell scientific publications, London 1989, p 652.

Experiment:

Do 250 ml guľatej banky nasypeme 5g roztlčených klinčekov (v trecej miske) a pridáme 150 ml vody. Na banku nasadíme *Liebigov* chladič s predlohou na zachytávanie destilátu. Obsah banky zahrievame do varu a zachytávame destilát obsahujúci silicu. Zahrievať možno za pomoci výhrevného hniezda (vtedy sa nesmie zabudnúť pridať varný kamienok) alebo zahrievame destilačnú banku v olejovom kúpeli za pomoci výhrevného magnetického miešadla (vtedy sa použije na miešanie teflonové miešadielko). Získaný destilát preniesieme do oddeľovacieho lievika a silicu extrahujeme do dichlórmetánu (extrahujeme 2 x 15ml). Keďže je dichlórmetán ťažší ako voda, bude silica rozpustená v spodnej fáze.



Spojené organické fázy následne extrahujeme 2 x 20 ml 3M roztoku NaOH. Požadovaný **eugenol** prejde vo forme sodnej soli z organickej do vodnej fázy. Vodnú fázu neutralizujeme pridávaním koncentrovanej HCl až do dosiahnutia pH < 9. **Eugenol** nie je rozpustný vo vode a po okyslení sa vylúči, vytvorí sa mliečne zakalená emulzia.

Opakovane sa izoluje čistý eugenol zo vzniknutej emulzie extrakciou do čistého dichlórmetánu (2 x 15 ml). Organickú fázu vysušíme státím nad bezvodým síranom sodným. Sušidlo odfiltrujeme a rozpúšťadlo oddestilujeme za pomoci RVO. Po odvážení získanej olejovitej látky vypočítame výťažok.

Čistotu získaného eugenolu (2-metoxy-4-(prop-2-én-1-yl)fenol) overíme tenkovrstvovou chromatografiou (**eluent** dietyléter/petroléter 2 : 1), porovnaním so štandardom, alebo spektrálnymi charakteristikami (UV-VIS, ^1H NMR).

Upozornenie:

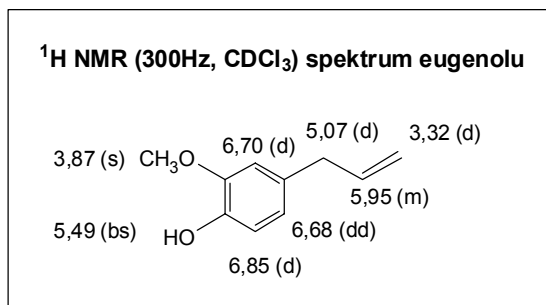
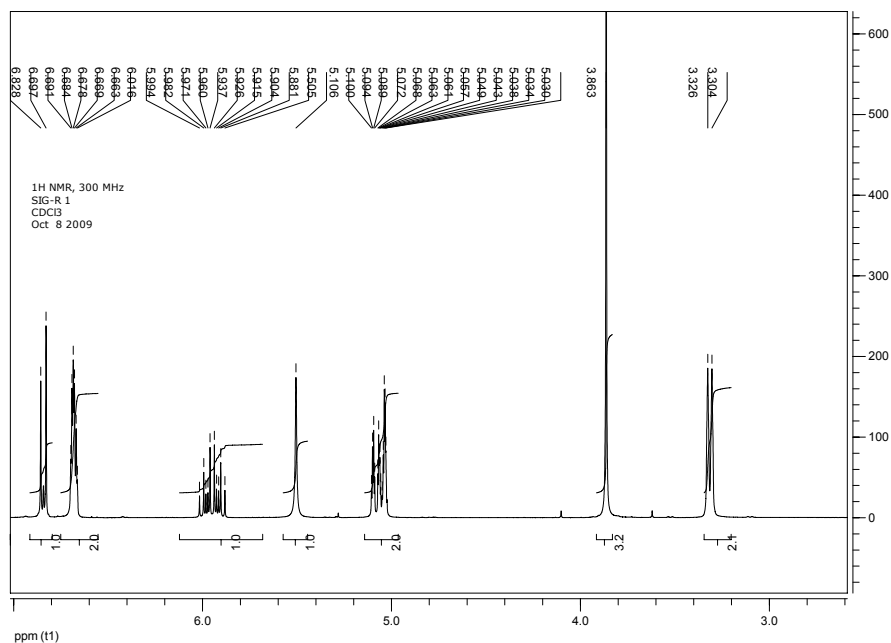
Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať potrava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: dichlórmetan (toxické rozpúšťadlo), 3M roztok NaOH, 36% HCl, bezvodý síran sodný, voda, Silufol, dietyléter, petroléter

Pomôcky: klinčeky, destilačná banka, Liebigov chladič, oddeľovací lievik, filtračný lievik, banka s guľatým dnom, kadička, pipetky na nanášanie vzoriek.

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum eugenolu



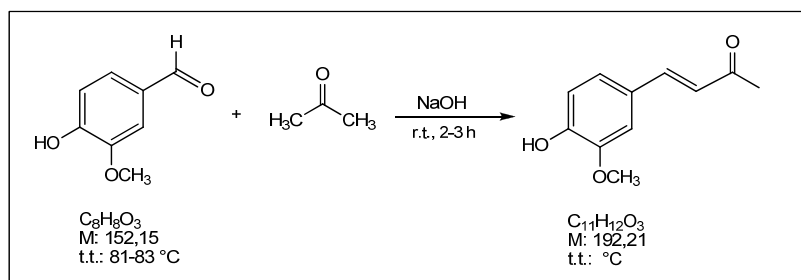
3.3.3 Syntéza ZINGERÓNU látky s korenistou vôňou

Príprava prírodnej zlúčeniny syntetickou cestou.



Syntéza DEHYDROZINGERÓNU

Cieľ experimentu: Príprava 4-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl-1-yl)-but-3-én-2-ónu, medziproduktu pri syntéze zingerónu.



Literatúra: Agarwal M., Walia S., Dhingra S., Khanbay B.P.S. Pest Manag. Sci. **2001**, *57*, 289-300.

Experiment:

100 % výťažok: 1,27 g (6,6 mmol)

V banke s plochým dnom, opatrenej magnetickým miešadlom rozpustíme 1,00 g (6,6 mmol; 1,00 mol ekv) vanilínu v 5 ml acetónu a pomaly prilejeme 4 ml 10 % roztoku NaOH vo vode (0,4 g NaOH, 10 mmol; 1,50 mol ekv). Reakčnú zmes miešame pri laboratórnej teplote počas **16 - 24 hodín**. Pôvodne bezfarebný roztok sa spočiatku sfarbí na žltú a neskôr tmavne až do červena. Po uvedenom čase pridáme 20 ml 10% HCl a reakčnú zmes miešame 5 minút. Po chvíli sa vylúči kryštalická látka, ktorú odsajeme cez Büchnerov lievnik a premyje opakovane malým množstvom studenej vody. Izolovanú kryštalickú látku (zvyčajne dostatočne čistú) necháme pred ďalším použitím vysušiť, prípadne ju prečistíme kryštalizáciou.

V prípade ak sa nezačnú dostatočne rýchlo vylučovať kryštáliky 4-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl-1-yl)but-3-én-2-ónu je možné extrahovať produkt do octanu etylvého. Je to výhodné i vtedy, ak chceme hneď uskutočniť následnú redukciu.

Kryštalizáciu uskutočníme tak, že v banke so spätným chladičom pridáme k surovému produktu približne 5-10 ml rozpúšťadla (50% etanolu) a zmes zahrejeme do varu. Ak sa kryštalická látka úplne nerozpustí prilievame rozpúšťadlo v malých dávkach cez chladič. Vzniknutý roztok za horúca prefiltrujeme cez filter a ochladíme. Po čase sa začne vylučovať kryštalická látka, ktorú odfiltrujeme. (Ak nezačnú spontánne vznikať kryštáliky, môžeme matečný lúh naočkovať čistým produktom alebo môžeme po kvapkách pridávať vodu až do zákalu).

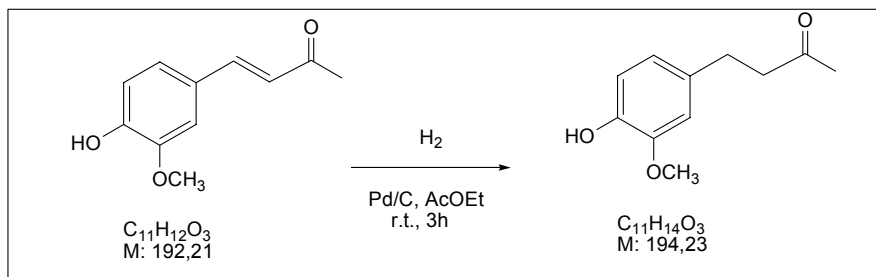
Chemikálie: vanilín (4-hydroxy-3-metoxybenzaldehyd), acetón, NaOH, HCl, etanol.

Pomôcky: magnetické miešadlo, teflónové miešadielko, 2 ks banky s plochým dnom, kadička, Büchnerov lievnik, odsávačka,



Syntéza ZINGERÓNU

Cieľ experimentu: syntéza zingerónu (4-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl-1-yl)bután-2-ón)



Literatúra: Plourde G.L. Tetrahedron Lett. **2002**, 43, 3597-3599.

Experiment:

100 % výťažok: 0,64 g (3,3 mmol)

V banke s plochým dnom rozpustíme 0,63 g (3,3 mmol; 1,00 mol ekv) 4-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl-1-yl)but-3-én-2-ónu v 15 ml octanu etylového. Do takto pripraveného roztoku pridáme katalyzátor - 10 % Pd/C (paládium nanesené na aktívnom uhlí) v katalytickom množstve (5 % t.j. 0,03 g, 0,05 hmotnostného ekv.). Na banku dáme nástavec s dvoma zábrusovými kohútikmi (vid'. Obr. nižšie). Jeden sa použije na evakuáciu vzduchu z aparatury pomocou vodnej vývevy a na druhý kohútik je napojený balónik naplnený vodíkom. Nasýtenie priestoru vodíkovou atmosférou sa docieli opakovaným (3-5x) odsávaním vzduchu a napúšťaním vodíkom, t.j. striedavým otváraním a zatváraním príslušných kohútikov.

Reakčnú zmes potom miešame na magnetickom miešadle, pri laboratórnej teplote 3 hodiny. Po ukončení reakcie odstránime katalyzátor filtráciou cez fritu č.4. (katalyzátor má veľmi jemnú štruktúru a prechádza cez obyčajný filtračný papier). Po odparení rozpúšťadla za pomoci RVO získame požadovaný produkt zingerón vo forme oleja v kvantitatívnom výťažku. Na získanie zingerónu v analytickej čistote je potrebné surový produkt prečistiť chromatograficky na stĺpci silikagélu za pomoci elučného činidla hexán: octan etylový = 7 : 3.



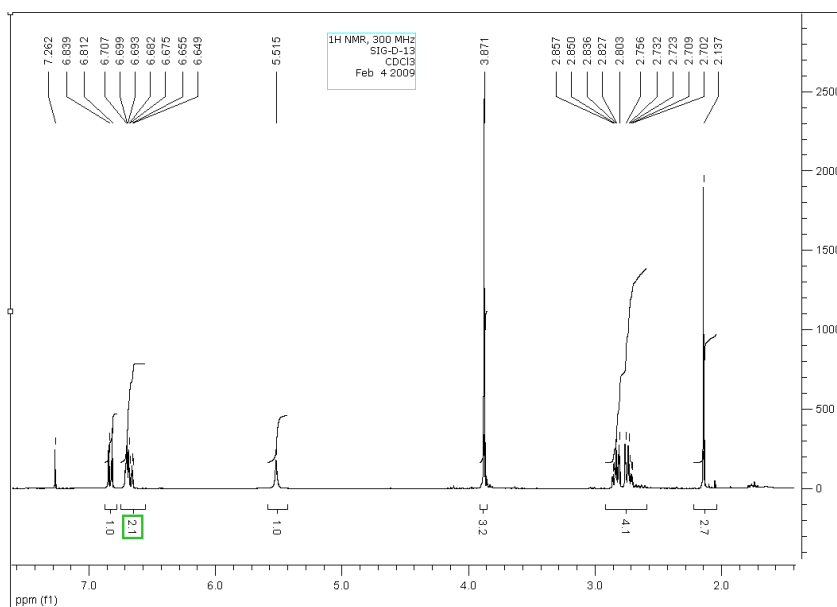
Aparatúra na hydrogenáciu⁷⁴

Chemikálie: 4-(4-hydroxy-3-metoxyfenyl-1-yl)but-3-én-2-ón (pripravený v predchádzajúcej reakcii), plynny H_2 , 10% Pd/C, octan etylový, hexán, silikagél.

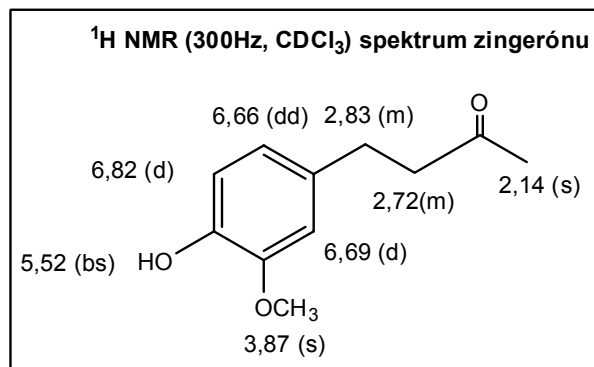
Pomôcky: magnetické miešadlo, teflónové miešadielko, banka s plochým dnom a zábrusom NZ 19/23, nástavec so zábrusom NZ 14/23 a 2 kohútikmi, guľatá banka, odsávací frita č.4, odsávačka, RVO, chromatografická trubica, skúmavky.

Spektrálna charakteristika: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme 1H -NMR spektrá.

Riešené 1H -NMR spektrum zingerónu.



⁷⁴ Foto Jakub Sigmund

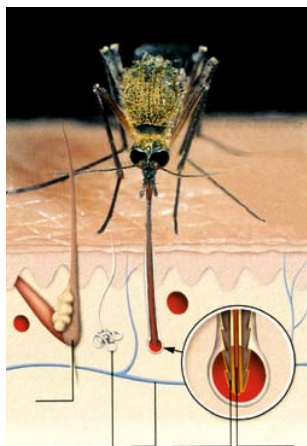


4 Chémia liečiv a hygieny

RNDr. Viera Poláčková, PhD.

4.1 Úvod k zlúčeninám s liečivým a dezinfekčným účinkom

4.1.1 Repelent s tradíciou



Možno tiež patríte k ľuďom, ktorí leto čo leto podstupujú dobrovoľný odber krvi komármi a podchvíľou sa zúfalo oháňajú, aby ich tieto malé tvory nepremohli. Podľa najnovších zistení si tieto malé parazity vyberajú svoje obete cielene - vraj vycítia, že majú vysokú hladinu cholesterolu. Niektorí odborníci sa zasa domnievajú, že ich zrejme priťahujú určité typy krvných skupín. Avšak viacerí tvrdia: „Nevieme, prečo si komáre vyberajú iba niektorých ľudí. Najdôležitejšiu úlohu podľa všetkého zohráva pach, respektíve vôňa toho ktorého jedinca.“ S rezervou treba podľa nich brať aj informáciu, že komáre nikdy nebodajú len tak, vždy si vyberú najoslabenejšie miesto na tele, ktoré treba liečiť. Husté siete na oknách alebo elektronické odpudzovače hmyzu majú len obmedzené použitie. Najosvedčenejším a najrozšírenejším prostriedkom však stále ostávajú **repelenty – odpudzovače hmyzu**.



RADŠEJ CESNAK AKO REPELENT

V obchodoch je široká ponuka rozličných repelentných prípravkov, ale ľudia akoby im veľmi neverili. Používajú ich menej, hoci tieto dokážu účinne ochrániť nielen pred komármi, ale aj pred plošticami, blechami, kliešťami, ovadmi, mravcami a včelami. Ľudia sa rozhodujú skôr pre overené ľudové recepty – jedia cesnak, vitamíny B alebo pivovarské kvasnice. Telo ich potom vylúči a pach, ktorý sa pritom produkuje, odpudzuje komáre a iný hmyz. Niektorí ľudia radi **zaháňajú hmyz aj rastlinnými výťažkami** zo škoricovníka čínskeho či mäty piepornej alebo rozmarínu s octom. Zatiaľ žiadna klinická štúdia nepotvrdila, či sú tieto recepty spoľahlivé.

POZOR NA OČI

Repelent by teda nemal chýbať, keď idete do prírody alebo na kúpalisko. Môžete si vybrať spomedzi rozličných repelentných krémov, olejov, emulzií, telových mliek, sprejov alebo gélov. Na pokožku sú vo všeobecnosti najvhodnejšie repelenty vo forme krému alebo mlieka. Nie sú mastné a na pokožke vytvárajú

jemný film, ktorý jej umožňuje dýchať. **Repellent je prchavý a hmyz odpudí zvyčajne na 4 – 6 hodín.** Nespoliehajte sa na dlhodobý účinok, nikdy ho nepoužívajte na podráždenú kožu a odreniny alebo na otvorené rany. Repellent správne patrí na odhalenú kožu alebo na oblečenie. Dávajte pozor, aby sa vám nedostal do očí, na sliznice nosa alebo do jedla.

ZRIEDKAVÁ ALERGIA

Dôkazom, že repellenty naozaj splňajú svoje poslanie, sú špeciálne testy. Desiatky dobrovoľníkov musia vložiť ruku natretú repellentným prípravkom do uzavretého boxu s päťdesiatkou komárov a vyčkať na prvé štipnutie. Až po takejto skúške sa repellent dostane na trh. Alergie naň sa nemusíte veľmi obávať, ľudia s červenými svrbiacimi fľakmi sa v ambulanciách kožných lekárov neobjavujú často. Nepriaznivo reagujú iba mimoriadne citliví ľudia. Opuchnuté miesta po štipancoch od komárov je vhodné natrieť napríklad Fenistil gélom alebo iným antihistaminikom z lekárne. Pri väčších štipancoch, ktoré neobvykle sčervenajú a bolia, treba navštíviť kožného lekára. Môžu byť signálom toho, že vás uštipol infikovaný hmyz.

Niekoľko druhov hmyzu predstavuje vážnych škodcov, spôsobujúcich veľké škody na plodinách, lesných porastoch a v neposlednom rade i na ľudskom zdraví. Dôležitým prístupom k riešeniu neraz neľahkej situácie je práve prevencia pri premnožení bacionosičov. Z toho dôvodu veľmi dôležité miesto v chemickom výskume má i vývoj repellentov proti škodcom.

DEET

DEET (N,N-dietyl-m-toluamid) je majoritnou zložkou mnohých repellentov proti komárom. V súčasnej dobe sa predpokladá, že **komáre nájdu svoju obeť predovšetkým ich citlivosťou na CO₂ vydýchnutý teplokrvnými živočíchmi.** Úspešné repellenty, ako sa zdá, **pracujú na princípe rušenia citlivosti hmyzu práve na vydýchnutý CO₂.** Okrem toho musia byť účinné aj niekoľko hodín, netoxické, nedráždivé na pokožku, **nesmú mať nepríjemný zápach a taktiež nesmú poškodzovať odev.**

DEET bol vyvinutý v roku 1946 na ochranu amerických vojakov v hmyzom a komármi zamorenom prostredí. V decembri roku 1980 bola vydaná registrácia DEET s ohľadom na bezpečnosť a toxicitu Úradom pre ochranu životného prostredia (EPA) v USA. V súčasnej dobe je zaregistrovaných viac ako 225 komerčných produktov obsahujúcich DEET cez EPA USA.

TOXICITA

Štúdie na zvieratách ukázali len nízku akútnu toxicitu. Skúšky na potkanoch ukázali nepatrnú toxicitu pri prehltnutí alebo pri priamom kontakte na koži. **DEET je zaradený podľa toxicity do Kategórie III určenej pre látky s nízkou toxicitou** (celá škála je Kat. I až IV, pričom Kat. I predstavuje vysoko toxické látky). DEET nemohol byť zaradený do skupiny netoxických látok Kat. IV, pretože **vykazuje nízku toxicitu najmä na oči, pokožku alebo pri orálnom požití.** Použitie

prípravkov s obsahom DEET je **pre dospelých bezpečné**, avšak neodporúča sa používať **prípravky s vyššou koncentráciou ako je 30 – 35 %**. Použitie **pre deti** je tiež klasifikované ako bezpečné s doporučenou koncentráciou nie vyššou ako **10 – 15 %**. Opatrnejší experti neodporúčajú používať prípravky obsahujúce DEET pre deti mladšie ako 2 roky.

Repelenty obsahujú rôzne koncentrácie DEET od 4 % až po vysoké koncentrácie, či dokonca čistý 100 % DEET. Zistilo sa, že **už 10 % produkt s DEET ochráni pred komárom podobne efektívne ako 40 % prípravok**. Rozdiel je zrejmý iba v **aktívnej dĺžke pôsobenia** prípravku. Produkt s **24 % DEET ochráni pred komármi počas 5 hodín**, zatiaľ čo prípravok **7 % DEET je účinný len 2 hodiny**. Prípravky **nad 50 %** môžu u citlivých ľudí spôsobiť **podráždenie pokožky alebo očí**.

Insect Repellent 100% Deet



- Ultimate insect repellent
- Long lasting up to 10 hours
- Contains DEET one of the most effective insect repellents today
- Total protection against mosquitoes, gnats, midges, horse flies, ticks, tsetse fly and most other biting insects
- 75ml pump spray
- Highly concentrated formula

Insect Repellent 100% Deet £6.99 Inc. VAT (INSECT-100-DEET)
Quantity : [Order](#)

Použitie repelentov podľa priložených návodov je bezpečnou a **efektívnou ochranou pred uštipnutím komármi alebo iným hmyzom (moskytmí, komármi, blchami, muškami, ovadmi, kliešťami, muchami Tse-tse a iným štípucim hmyzom)**.

4.1.2 Acylpyrín

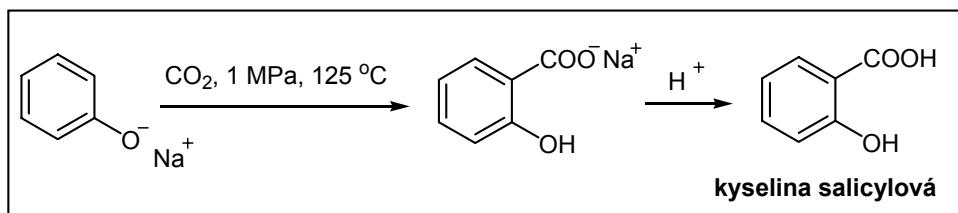
Už Hippokrates (460 – 377 p. n. l.) ordinoval šťavu z vrbovej kôry na utíšenie reumatických bolestí. Odvar z vrbovej kôry sa používal tiež na zníženie teploty. Kôra vrby, ktorá sa žuvala, bola obľúbeným liečivom rímskych vojakov na



dlhých pochodoch. Dubová kôra slúžila na utíšenie zápalov. **Veľa druhov rastlín si vytvára vlastnú kyselinu salicylovú ako ochranu proti parazitom. Vrbová kôra jej obsahuje pravdepodobne najviac.** Vedci študovali obsah kyseliny salicylovej v prirodzene rastúcich rastlinách a v rastlinách umelo pestovaných. Zistili, že rastliny si vytvárajú kyselinu salicylovú na obranu proti chorobám a škodcom. V prirodzene rastúcich rastlinách je jej obsah vyšší ako v rastlinách pestovaných umelo (s

použitím pesticídov, herbicídov). Tieto štúdie nasvedčujú tomu, že salicylany sú jedny z najprirodzenejších ochranných látok, ktoré sa vytvárajú v prírode.

Vrba, ľudovo nazývaná belica je strom, ktorý najčastejšie rastie na brehoch potokov a riek. Môžeme z neho zbierať listy, jahňady a to, čo je na strome najliečivejšie, mladú kôru, ktorá je vhodná hlavne pri chrípkových ochoreniach. **Kyselina salicylová (Salix = vrba) je chemicky kyselina 2-hydroxybenzoová a jej deriváty sú účinné antipyretiká s miernymi analgetickými⁷⁵ a protizápalovými účinkami. Kyselina salicylová patrí medzi nesteroidné protizápalové látky (NSAIDs).⁷⁶ Použitie kyseliny salicylovej a jej derivátov v širšom meradle umožnila až Kolbeho-Schmittova syntéza (r. 1874, vid' Schéma).⁷⁷**



Samotná kyselina salicylová sa v dnešnej dobe používa len v menšej miere, a to väčšinou vo forme jej solí. **Najrozšírenejším derivátom kyseliny salicylovej je kyselina acetylsalicylová (tiež známa ako kyselina 2-acetoxybenzoová, acylpyrín, alebo aspirín).** Kyselina acetylsalicylová je syntetický derivát kyseliny salicylovej, ktorý bol vyvinutý na to, aby sa znížila lokálna dráždivosť samotnej kyseliny salicylovej. **Kyselina acetylsalicylová v tabletách sa dostáva do organizmu a už v sliznici gastrointestinálneho traktu⁷⁸ a v pečeni sa rýchlo mení deacetyláciou na účinnú zložku, samotnú kyselinu salicylovú.**

Mechanizmus účinku kyseliny acetylsalicylovej spočíva v znižovaní tvorby prostaglandínov, ktoré vznikajú v každom zápalovom tkanive. Salicyláty (aj kyselina acetylsalicylová ako aj ostatné NSAIDs) majú **inhibičný účinok na cyklooxygenázu (COX-1,2) - najdôležitejší enzým syntézy prostaglandínov. Prostaglandíny sú tiež mediátory bolesti v zapálenom tkanive. Znižovanie ich zastúpenia salicylátmi spôsobuje aj tlmenie samotnej bolesti.** Priamy efekt salicylátov na centrálny nervový systém spočíva v ich priamom pôsobení na hypotalamus, čo má **tiež analgetický účinok.** Pri perorálnom podaní⁷⁹ sa salicyláty po absorpcii rýchlo distribuujú do telových tkanív a mnohých transcelulárnych tekutín.

Acylpyrín jej generický názov kyseliny acetylsalicylovej. V anglosaskej literatúre je jej názov **aspirín.** Štatisticky je to **jeden z najčastejšie predpisovaných liekov.** Bežne sa ordinuje **na zvládnutie horúčkovitých stavov,**

⁷⁵ antipyretiká: lieky proti horúčke, analgetiká: lieky utišujúce bolesť

⁷⁶ Non Steroid Anti-Inflammatory Agents napr. *Acylpyrín, Ibuprofén, Brufén, Diclofenac*

⁷⁷ Deák, G. *Menné reakcie v organickej chémii*, Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava, 1967, 229.

⁷⁸ žalúdok a črevá

⁷⁹ per-os: ústne, alebo do konečníka napr. tabletky, tobolky, olej, suspenzia, čípky...

napríklad u infekcií horných dýchacích ciest. Ide ale o látku, ktorá má širšie využitie. Podľa zistení vedcov, látky ako acylpyrín blokujú syntézu prostaglandínu E2. Pred érou iných nesteroidných antireumatík sa táto kyselina bohato využívala **k potlačeniu bolesti** kĺbového a svalového pôvodu, ale aj **na liečbu závažných zápalových ochorení** typu reumatická horúčka (postihnutie srdca a kĺbov po angíne) alebo reumatoidná artritída (deštruktívny zápal kĺbov). Dnes v tejto oblasti síce dominujú už účinnejšie preparáty, ale v ľahších prípadoch nie je na škodu siahnuť po osvedčenom acylpyríne.

Jednou z dominantných využití kyseliny acetylsalicylovej v dnešnej dobe je jej **účinnok proti zrážanlivosti krvi (antiagregačný, antikoagulačný účinok)**. Zistilo sa, že táto kyselina zhoršuje agregáciu krvných doštičiek, čo je jeden z predpokladov pre vytvorenie krvnej zrazeniny (trombus). Zrazenina môže znepríehodniť cievne riečisko, čo sa môže stať podkladom veľmi vážnych zdravotných stavov ako sú: infarkt myokardu, cievna mozgová príhoda alebo trombóza hlbokého žilného riečiska dolných končatín s možnosťou vyvinutia sa pľúcnej embólie.

Dlhodobé užívanie kyseliny acetylsalicylovej (**100 mg denne**) **preukázateľne znižuje riziko kardiovaskulárnych ochorení**. Každodenné nízke dávky aspirínu zabraňujú zápalom ďasien, ktorými trpí celých desať percent svetovej populácie. Tieto zápaly ničia aj kosti v zubnej čeľusti a vedú neskôr aj k stratám zubov. Podľa austrálskych vedcov, ktorí objavili tento ďalší liečivý účinok aspirínu, stačí užívanie asi šesťkrát nižších dávok, než aké sa užívajú v prípade akútnej bolesti hlavy. Aspirín blokuje prostaglandín E2, ktorý podporuje zápal ďasien a kostí. Pacient aj lekár musia mať vždy na zreteli **možné nežiadúce účinky**. Ide predovšetkým o **poškodenie žalúdočnej sliznice, eventuálne až vznik a rozvoj vredu žalúdka**. Možnosť tejto komplikácie sa zvyšuje, ak pacient zároveň užíva iné nesteroidné antireumatiká (NSAID, ako napr. Ibuprofén). Lekári tiež radia poraneným osobám, aby proti bolesti namiesto acylpyrínu užili radšej **paralen** čo je **N-(4-hydroxyfenyl)acetamid**. Acylpyrín totiž znižuje zrážanlivosť krvi a môže sťažiť zastavenie krvácania, čo sa prejaví v ľahkých prípadoch napr. vznikom modrín. **Acylpyrín tiež spomaľuje vylučovanie kyseliny močovej z organizmu**, a tak môže zosilniť ťažkosti spôsobené napríklad ochorením, ktoré ľudovo nazývame „Dna“.⁸⁰ **Paracetamol** ako náhradné antipyretikum sa používa ak treba nahradiť acylpyrín. Táto látka je **šetrnejšia voči sliznici žalúdka** a nespôsobuje jej dráždenie a vznik vredov, nakoľko **má oproti acylpyrínu len slabé protizápalové účinky**.

Syntetické liečivá



Synteticky pripravené liečivá sa ako lieky začali používať na rozhraní 19. a 20. storočia. V roku **1897 bol pripravený prvý syntetický liek acylpyrín**. V roku 1941 sa vo svete objavilo prvé moderné antibiotikum a v roku 1943 bolo na trh uvedené prvé komerčné antimalarikum. Rok nato bolo pripravené prvé

⁸⁰ zvýšená hladina kys. močovej vznikajúcej metabolizmom purínov zo stravy spôsobuje ukladanie sa kryštálikov soli tejto kyseliny v kĺboch, čo môže byť mimoriadne bolestivé a deštruktívne

antituberkulózum. V roku 1950 sa po prvý raz začali používať perorálne kontraceptíva, diabetiká a lieky na liečbu psychických chorôb. Nasledoval prudký vývoj liečiv zameraných na liečbu infekčných, kardiovaskulárnych a ďalších ochorení.

Niečo z histórie acylpyrínu



Felix Hoffman

Acylpyrín alebo aspirín sa v Európe a na celom svete používa už viac ako sto rokov. Protizápalové a utlmujúce účinky kyseliny salicylovej boli známe vedcom a lekárom už dávno pred objavom aspirínu. Až dôsledný výskum francúzskych a nemeckých vedcov v druhej polovici 19. storočia dokázal odstrániť nežiaduce vedľajšie účinky tejto látky vo forme kyseliny, ktorá je dnes známa predovšetkým v lisovanej podobe - ako aspirín. V roku 1853 vyvinul kyselinu acetylsalicylovú Francúz Charles Gerhardt, o pár rokov neskôr Nemec Carl J. Kraut, ale ich produkty neboli dostatočne čisté. Tento liek patentovali pred 107 rokmi (6. 3. 1899).



Podľa údajov nemeckej firmy **Bayer** sa prvú, úplne čistú kyselinu acetylsalicylovú podarilo syntetizovať 10. augusta 1897. Bolo to však až roku 1971, keď sa britskému vedcovi sirovi Johnovi Vaneovi podarilo zistiť, na akom princípe aspirín vlastne funguje. Vane prišiel ako prvý na to, že kyselina acetylsalicylová **spomaľuje v tele človeka produkciu hormónu prostaglandínu, ktorý zohráva dôležitú úlohu pri zápale a vnímaní bolesti**. Za posledných 40 rokov objasnili ďalší vedci množstvo ďalších účinkov aspirínu.

Liek s kyselinou acetylsalicylovou prvý raz uzrel svetlo sveta v Nemecku. Okolo mena skutočného objaviteľa originálneho zloženia aspirínu sa vedú vážne spory. Farmaceutický koncern **Bayer pripisuje toto prvenstvo na základe platného patentového listu Felixovi Hoffmanovi**. Hoffman sa skutočne osobne podieľal na vývoji tohto lieku, ale ako tvrdí škótsky historik Walter Sneader, ktorý sa podrobne zaoberal celou kauzou, bol iba členom výskumného tímu, na čele ktorého stál **vedec židovského pôvodu Arthur Eichengrün**. Príbeh skromného, ale pracovitého nemeckého vedca Felixa Hoffmana hľadajúceho liek na reumatické ochorenie svojho otca, sa po prvý raz objavil v roku 1934 krátko po nástupe nacistov k moci. Celá pravda okolo lieku však Hitlerovým propagandistom nevyhovovala, a tak iba niektoré historické anály uvádzajú pri Hoffmanovom mene aj meno Eichengrüna.

Firma Bayer sa až do roku 1896 zaoberala iba chemickou výrobou. Na podnet vtedajšieho šéfa výskumu Carla Duisberga vybudoval v tomto roku Arthur Eichengrün prvé farmaceutické oddelenie podniku. Jedným z jeho prvých projektov bol **vývoj nových zlúčenín z kyseliny salicylovej. Vedľajšie účinky tejto látky boli prekážkou pre jej široké použitie v lekárskej praxi. Člen Eichengrünovho tímu Felix Hoffman dokázal napokon ako prvý syntetickou cestou vyvinúť dnes už svetoznámu kyselinu acetylsalicylovú - hlavnú účinnú zložku aspirínu**.

Hoffman si však podľa historika Sneadera svoj objav ani neuvedomil a v podstate iba plnil príkazy šéfa výskumu. Eichengrün, konštatuje Sneader, mal aj rozhodujúci podiel na presadení ďalšieho vývoja lieku. Vtedajší šéf skúšobného oddelenia Heinrich Dresser jeho návrh vetoval, ale Eichengrün ho obišiel a zaslal výsledky testov reprezentantovi firmy v Berlíne Felixovi Goldmanovi. Ten dal liek posúdiť lekárom a farmaceutom, ktorí ho schválili. Aspirín sa dostal do výroby a na jeho predaji napokon najviac profitoval (vďaka licenčným právam) šéf laboratórií - Heinrich Dresser. Eichengrün z koncernu odišiel, neskôr si založil firmu a v roku 1934, keď sa prvý raz objavil príbeh o starom Hoffmanovi a jeho geniálnom synovi, sa ako rasovo nespoľahlivý musel zaoberať celkom inými problémami. Keď v roku 1945 Eichengrün prežil útrapy koncentračného tábora v Terezíne, začal o svoje autorské práva bojovať. Bolo už neskoro. V roku 1949, krátko po podaní žaloby, zomrel. Hoffman odišiel do dôchodku už v roku 1928 - ako vedúci obchodno-farmaceutického oddelenia firmy Bayer. Až do svojej smrti v roku 1946 žil v ústraní vo Švajčiarsku.

Kyselina acetylsalicylová, známa u nás ako acylpyrín a inde ako aspirín, je dodnes liekom, ktorého účinky prekvapujú nielen pacientov, ale aj expertov. Popri **zmierňovaní bolesti a liečení zápalov** sa mu pripisujú aj ďalšie skvelé vlastnosti: **znižovanie rizika infarktu či mozgovej porážky, zastavenie šírenia jedného z najrozšírenejších vírusov - vírusu cytomegálie či dokonca spomalenie rastu rakovinových nádorov**. V Berlíne sa každoročne udeľuje cena "International Aspirin Award", sponzorovaná firmou Bayer za najlepšie objavy pri výskume účinkov a klinického použitia aspirínu. Toto ocenenie získal aj mladý čínsky lekár Minšeng Juan, ktorý objasnil mechanizmus zníženia úrovne glukózy v krvi pomocou kyseliny acetylsalicylovej.

Aká je budúcnosť acylpyrínovej rezistencie

Acylpyrín je z hľadiska histórie jeho uplatnenia výnimočné liečivo. Napriek tomu, že jeho **gastrotoxický potenciál predstavuje pomerne významné riziko, patrí k najpoužívanejším farmakám v indikácii analgetika, antipyretika a antiflogistika**.⁸¹ Objav **antikoagulačných vlastností aspirínu daných inhibíciou tvorby tromboxánu** otvoril nové možnosti uplatnenia tejto vyše sto rokov používanej látky. Okrem priaznivých výsledkov štúdií hodnotiacich význam acylpyrínu v prevencii kardiovaskulárnych ochorení podporuje široké používanie aj jeho nízka cena. Preventívny význam acylpyrínu sa neustále prehodnocuje.

Dávkovanie kys. acetylsalicylovej u ľudí je veľmi variabilné. Pri antikoagulačnej liečbe stačí niekoľko mg (30 – 75 mg /deň), pri analgetickej, antipyretickej a antireumatickej indikácii až niekoľko gramov denne (napr. 500 mg každých 8 hodín).

Lokálne a celkové účinky kyseliny acetylsalicylovej

Z **toxických vlastností** treba spomenúť dráždenie dýchacích ciest, dráždenie kože a očí. Kyselina acetylsalicylová môže u citlivých ľudí vyvolať

⁸¹ Antiflogistiká sú látky s protizápalovými účinkami

alergické reakcie. Nežiaducim účinkom u ľudí manipulujúcich s kyselinou acetylsalicylovou a jej prípravkami môže byť hypersenzitivita. **Asi u 0.2 % ľudskej populácie** sa môžu vyskytnúť **alergické reakcie**: žihľavka, angioneurotický edém, začervenanie kože, pustulárna psoriáza, nádcha, astma, opuch laryngu, angina pectoris, opuch očných viečok, jazyka, tváre... U hemofilikov a pacientov s nedostatočným obsahom vitamínu K má byť používanie kyseliny acetylsalicylovej opatrné.

Kyselina acetylsalicylová nepodporuje rast nádorov, nemá mutagénne vlastnosti, naopak potenciálne sa môže uplatniť ako **inhibitor nádorového rastu**.

Teratogénne vlastnosti kyseliny acetylsalicylovej boli študované u potkanov pri podávaní salicylátu sodného v potrave v čase 6. až 15. dňa gravidity v dávkach 30, 90 a 180 mg/kg živej hmotnosti. Zistilo sa, že v závislosti na veľkosti dávky sa znižovala hmotnosť plodov a zvyšoval sa výskyt porúch osifikácie kostí pri dávke 90 a 180 mg/kg. Pri dávke 180 mg/kg sa u 30 % plodov vyskytli malformácie. Dávka 30 mg/kg nemala teratogénne ani fetotoxické účinky.⁸²

Kyselina acetylsalicylová našla široké uplatnenie aj vo veterinárnej medicíne, s úspechom sa používa v prevencii aj v liečbe chorôb hydiny, psov, teliat, ošípaných a koní.

4.1.3 Mydlo



Mydlo je zmes aktívnych organických látok v pevnej alebo kvapalnej forme **pôsobiacich ako aniónový tenzid, ktorý znižuje povrchové napätie vodných roztokov**. Mydlo sa používa ako prostriedok osobnej hygieny, pre čistenie povrchov (hlavne odmasťovanie) a na pranie. Chemicky sú to **hydratované alkalické soli vyšších alifatických (mastných) karboxylových kyselín prírodného pôvodu**. Vzhľadom na ich niektoré nepriaznivé vlastnosti sú tieto chemické látky v moderných detergentoch čiastočne alebo úplne nahradené syntetickými saponátmi (tenzidmi), predovšetkým na báze najrôznejších sulfonátov.

História mydla

Zistiť, kedy bolo vyrobené prvé mydlo je nemožné. Prvé záznamy o výrobe mydla pochádzajú z Babylónskej ríše. Najstarším dôkazom o používaní mydla môže byť archeologický nález babylonských keramických nádob, obsahujúcich látku podobnú mydlu a sa datuje do obdobia okolo roku 2 800 p. n. l. Vieme, že

⁸² Vestník Ministerstva Zdravotníctva Slovenskej republiky, Bratislava, 2002, Ročník 50.

mydlo bolo známe aj Feníčanom okolo roku 600 p. n. l. V týchto prípadoch sa však mydlo používalo len na čistenie surovín potrebných k výrobe látok (napr. vlny).

Mydlo poznali aj Rimania: Plinius starší opisuje výrobu mydla z kozieho loja a popola. Na osobnú hygienu však Rimania mydlo nepoužívali. Kúpele navštevovali veľmi často (otroci iba 1× za týždeň). Nečistotu a pot Rimania odstraňovali tak, že sa nechali natierať olejom, ktorý vstrebal nečistoty. Olej potom zoškrabali z pokožky a išli do kúpeľa.

Neskôr, keď v 2. stor. n. l. slávny rímsky lekár Galenos upozornil na očistné vlastnosti mydla, začalo sa mydlo používať aj na osobnú hygienu a mydlárstvo sa stalo remeslom.

Významní obchodníci boli byzantskí mydlári, ktorí už v 7. stor. zásobovali mydlom celý svet. Drahocenný tovar nepôsobil lákavo. Mydlo vyrábali z olivového oleja, vápna (oxidu vápenatého) a lúhu (hydroxidu draselného), ktorý získavali z dreveného popola. Mydlo bolo mazľavé, nie veľmi voňavé, čierne, hnedé alebo nazelenalé. Ale jeho dobré vlastnosti prevládali a oceňovali ich králi aj veľmoži.

Taktiež **Arabi**, v dávnoweku veľkí znalci chémie, pripravovali mydlo hlavne z olivového oleja, ale taktiež aj z aromatických olejov, ako napr. tymiánového. **Prvýkrát použili pri výrobe mydla nimi objavený a dodnes k tomu účelu používaný hydroxid sodný. Od začiatku 7. stor. mydlo vyrábali v Nabaluse (Palestína) a v Basre (Irak). Už vtedy mydlá farbili a parfumovali,** poznali a používali okrem kusového mydla i mydlo tekuté. Vyrábali tiež špeciálne mydlo na holenie. Svojimi produktmi zásobovali celú vtedajšiu južnú Európu a tiež Orient.

V 14. stor. prenikli na trh výrobky lepšej kvality mydlárov zo Španielska a z Talianska. Z južných oblastí sa postupne výroba mydla šírila na sever Európy, ale keďže tam výrobcovia (v Anglicku a v severnom Francúzsku) používali namiesto olivového oleja zvierací (rybí) tuk, bola kvalita ich mydiel horšia.



náhod, šťastia a skúšok. Až v **polovici 18. stor. ľudia objavili proces, ktorému hovoríme zmydlenie**, a tak položili výrobu dokonalého mydla. Na obrázkoch dole je v poradí zľava doprava: tradičná výroba mydla pôvodných amerických osadníkov⁸³ a najväčšie mydlo vyrobené na juhu Francúzska.⁸⁴



Po celý čas bola však výroba mydla otázkou

druhej podstaty

základy na

⁸³ <http://www.greycounty.on.ca/museum/spk%26bstl.html>

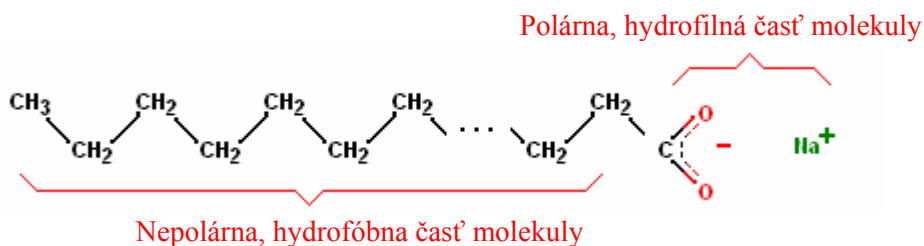
⁸⁴ <http://www.aroma-tours.com/soap-tour.htm>





Chemická podstata mydla

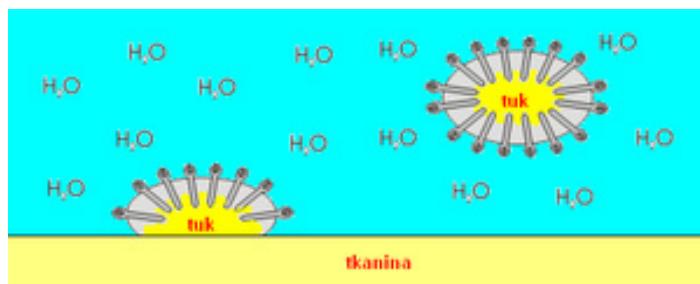
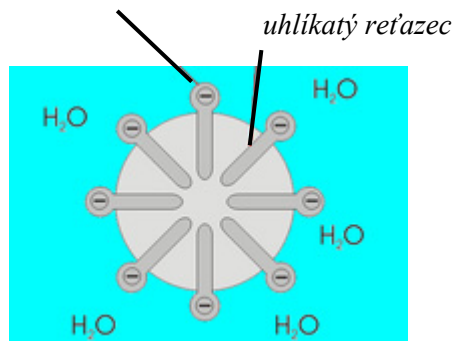
Podstatou mydla sú hydratované sodné alebo draselné soli vyšších karboxylových kyselín. Molekuly týchto solí obsahujú nerozvetvený reťazec obsahujúci 10 až 22 atómov uhlíka. Z tohto dôvodu jedna molekula obsahuje dve časti s veľmi rozdielnymi fyzikálno-chemickými vlastnosťami (hydrofilnú - COONa , alebo $-\text{COOK}$ a hydrofóbnu uhľovodíkové zvyšky s $\text{C}_{10} - \text{C}_{22}$).



Táto dvojaká povaha molekuly mydla vytvára “spojovací mostík” medzi čiastočkami hydrofóbných látok (napr. tukov a olejov) a hydrofilným prostredím (vodou). Tým sa umožní rozpustenie tukov a mastných nečistôt vo vode formou nepravého koloidného roztoku, čo je hlavným princípom čistiaceho účinku mydiel.

V nepravom roztoku sa vytvárajú “mydlové micely”, v ktorých sú zoskupené molekuly hydrofóbnymi koncami do stredu guľovitého útvaru a hydrofilnými karboxylovými skupinami k povrchu micely plávajúcej vo vodnom prostredí. Pri kontakte s tukom pohltí micela tuk dovnútra Van der Waalsovými interakciami (viac-menej masťnotu celú obalí a tuk sa efektívne preniesie „rozpustí“ do vody).

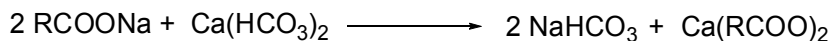
polárna karboxylová skupina



Micela vo vodnom roztoku mydla. Obalenie tuku a jeho prenesenie „rozpušťanie“ do vody.

Prečo mydlo nepení vždy rovnako?

Príčina nie je v mydle, ale v použitej vode. Ak sa v používanej vode nachádza väčšie množstvo rozpustených vápenatých alebo horečnatých solí (**tvrdá voda**), napr. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, **mydlo sa vyzráža vo forme nerozpustných vápenatých solí**. V mäkkej vode (voda so zníženým obsahom vápenatých alebo horečnatých solí) sa tvorí bohatšia pena ako v tvrdej vode.



Proti zníženiu účinnosti mydla v tvrdej vode sa používajú zmäkčovadlá vody. Moderné zmäkčovadlá obsahujú väčšinou komplexotvorné látky, ktoré viažu kationy dvojmocných alkalických zemín (Ca^{2+} , Mg^{2+}) do chelátových komplexov a zabraňujú tak výmene kationov v mydle, a tým aj zníženiu jeho rozpustnosti. **Taktiež v morskej vode vzhľadom na vysoký obsah solí je znížená účinnosť mydla** a dochádza k čiastočnému alebo úplnému rozpadu mydlových miciel.

Ako sa vyrába mydlo

Proces výroby mydla sa nazýva hydrolýza esterov (dávnejší názov je tiež **zmydelňovanie**). Používajú sa najmä **rastlinné oleje a tuky, ale využíva sa aj**

odpadový tuk zvierat. Tuk sa potom **varí (niekoľko hodín) v nádobe s hydroxidom**, zvyčajne s hydroxidom sodným (NaOH) alebo draselným (KOH). Reakčná zmes sa zahrieva na teplotu 80 až 100 °C v otvorených kotloch. Vyhrievanie zabezpečuje napr. zavádzanie horúcej vodnej pary, ktorá zároveň zmes mieša alebo sa zmydelnenie robí v uzavretých tlakových nádobách – autoklávoch s mechanickými miešadlami.

Tuky sú prírodné estery glycerolu a vyšších mastných karboxylových kyselín. Tieto sa vodou a hydroxidom štiepia na soli mastných kyselín a glycerol. **Glycerol** ako vedľajší produkt výroby mydla je **cennou surovinou** na ďalšie spracovanie **pre kozmetický priemysel.** Mastné kyseliny s hydroxidmi tvoria draselné alebo sodné soli, teda mydlá. **V závislosti od katiónu mydla sa menia aj jeho vlastnosti.** Sodné mydlá sú tuhé a draselné sú mazľavé. **Do základného mydla výrobcovia pridávajú** aj rôzne **farbivá, parfémy a vitamíny vyživujúce pokožku.** Známe sú mydlá s rôznou vôňou, **mydlá odstraňujúce rôzne pachy** atď. Podľa kvality rozlišujeme **luxusné mydlá** s kvalitnými vonnými zložkami a kvalitnými olejmi, výberové a prvotriedne mydlá. Tieto sú menej parfumované so zníženým obsahom aditív. Existujú aj **detské mydlá**, ktoré chránia citlivú detskú pokožku. Špeciálnym druhom mydiel sú **mydlá s prídavkom účinných látok podporujúcich liečbu kožných ochorení**, napríklad s prídavkom tetraboritanu sodného (boraxu) alebo síry a sírnych zlúčenín. Taktiež sú známe i mydlá s prídavkom baktericídnych a fungicídnych látok **s antibakteriálnym a protipliesňovým účinkom.**⁸⁵



Syntéza mydla

Karboxylové kyseliny v tukoch majú prevažne nerozvetvený uhlíkatý reťazec a párny počet atómov uhlíka. Môžu byť nasýtené, nenasýtené, prípadne hydroxykyseliny a ketokyseliny. Z nasýtených kyselín sa v tukoch vyskytujú takmer všetky od C₄ po C₂₆ s párnym počtom atómov uhlíka: kyselina maslová,

⁸⁵ <http://www.papermart.com/janitorial/soap.htm>

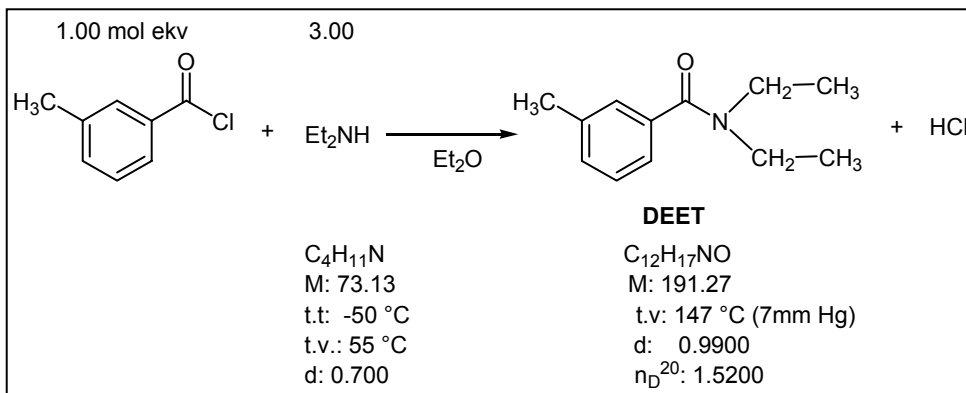
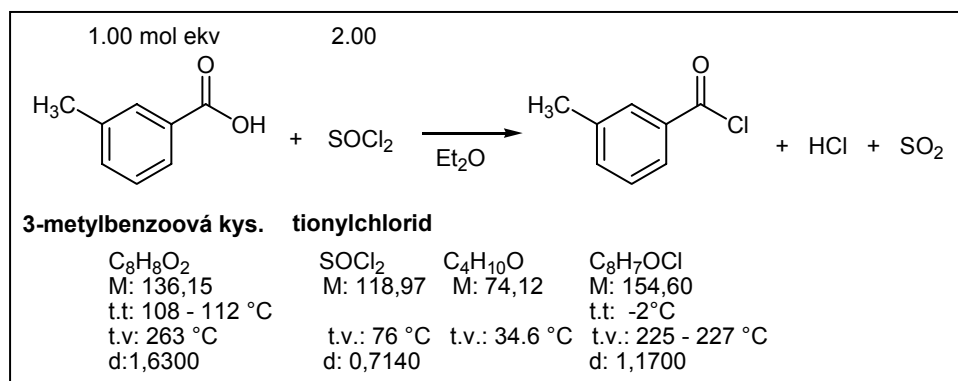
kaprónová, kaprylová, kaprinová, laurová, myristová, palmitová, stearová. **Najrozšírenejšie sú kyselina palmitová a stearová.**

Tuky, ktoré obsahujú nasýtené kyseliny, sú obyčajne tuhé. Tuky, ktoré majú zväčša kyseliny nenasýtené, sú tekuté. **Veľký priemyselný význam má stužovanie (hydrogenácia) tukov a olejov. Hydrogenáciou sa z tekutých a polotekutých tukov získavajú tuky tuhé.** Pri hydrogenácii sa na dvojitú väzbu nenasýtených kyselín aduje vodík a získavajú sa glyceridy nasýtených mastných kyselín.

4.2 Experimentálna časť

4.2.1 Syntéza DEET – repelentu voči bodavému hmyzu

Cieľ experimentu: príprava účinného insekticídu DEET



Literatúra: Wang, B. J. Chem. Educ. 1974, 51, 631 - 631.

Experiment Metóda A:

Dvojstupňová syntéza DEET pozostáva z chlorácie karboxylovej kyseliny tionylchloridom, pričom vzniká oveľa reaktívnejší chlorid karboxylovej kyseliny, ktorý v prítomnosti dietylaminu poskytuje N,N-dietylamid kyseliny 3-metylbenzoovej (DEET).

100 % výťažok: (0.021mol) 3.10g

1. stupeň: príprava 3-metylbenzoyl chloridu:

Do 100 ml trojhrdlovej banky so spätným chladičom a chlóralkiovým uzáverom navážime 2.80 g (0.021 mol, 1.00 mol ekv) kyseliny 3-metylbenzoovej (tiež kys. m-toluénová) a k nej opatrne v digestóriu pridáme 3.00 ml (4.89 g, 2.00 mol ekv) SOCl_2 . Zmes zahrievame na reflux, pokiaľ neprestane vývoj plynov (ca 20 min). Opakovane testujeme uvoľňované výpary HCl a SO_2 na konci chladiča vlhkým lakmusovým pH papierikom.

100 % výťažok: (0.021mol) 4.00g

2. stupeň: príprava N,N-dietyl-3-metylbenzamid (DEET)

Počas refluxu reakčnej zmesi v 1. stupni pripravíme roztok 7.0 ml (0.6 mol; 3.00 mol ekv) suchého dietylaminu v 20 ml dietyléteru v uzavretej Erlenmayerovej banke.

Po skončení refluxu v 1. kroku reakčnú banku necháme ochladiť na laboratórnu teplotu vo vodnom kúpeli a pridáme do reakčnej zmesi 25 ml dietyléteru počas intenzívneho miešania. Potom odstránime chladič a za miešania pomaly (na začiatku len po kvapkách) pridávame k reakčnej zmesi roztok dietylaminu v éteri cez injekčnú striekačku. Po pridaní celého množstva miešame reakčnú zmes ešte 5 min, prelejeme do oddeľovacieho lievika a postupne premývame 10 % NaOH (2×30 ml), 10 % HCl (2×30 ml) a vodou (2×30 ml). Premytý éterický roztok, ktorý obsahuje požadovaný produkt, dáme do Erlenmayerovej banky, pridáme Na_2SO_4 na vysušenie a necháme stáť 10 minút.

Sušidlo odfiltrujeme, premyjeme čistým éterom a filtrát zachytávame do odváženej, čistej 100 ml banky. Rozpúšťadlo oddestilujeme pomocou vákuovej rotačnej odparky. Získaný olejovitý produkt (DEET) odvážime a jeho štruktúru potvrdíme indexom lomu a zmeraním ^1H -NMR spektra. DEET odložíme do fľašky označenej štítkom.

Poznámky:

Tionylchlorid (SOCl_2) je chloračným činidlom, ktoré poskytuje reakciou s karboxylovou kyselinou vysoké výťažky požadovaných chloridov kyselín RCOCl . Vedľajšie produkty reakcie sú plyny SO_2 a HCl, ktoré sa uvoľňujú z reakčnej zmesi v priebehu reakcie, čo pomáha posúvať rovnováhu na stranu žiadaného produktu RCOCl . Prchavé vedľajšie produkty sú toxické a dráždivé, preto je potrebné uskutočniť tento stupeň v digestóriu. Samotný SOCl_2 je toxický a dráždivý, pretože

toto činidlo sa rozkladá aj v prítomnosti vzdušnej vlhkosti či vlhkosti obsiahnutej v pokožke alebo na slizniciach.

Reakcia chloridu kyseliny s dietylamiénom je exotermická nukleofilná substitúcia. Amín pridávame pomaly, pričom reakčnú zmes intenzívne miešame. Reakciu uskutočňujeme v suchom dietyléteri.

Izolácia DEET prebieha viacnásobnou extrakciou reakčnej zmesi roztokom NaOH (uvoľní soľ amínu, odstráni nezreagovanú kyselinu, aj chlorid RCOCl a tiež odstráni všetky kyslé rozpustené plyny). Následným premývaním reakčnej zmesi 10 % HCl dochádza k protonizácii nezreagovaného dietylamiínu, čím sa zvýši jeho rozpustnosť vo vode. DEET je odolný voči kyslému premývaniu, lebo neväzbový elektrónový pár na dusíku je delokalizovaný na dvojitej väzbe C=O skupiny. Nakoniec extrahujeme organickú fázu vodou na odstránenie stôp HCl z predošlej extrakcie. V éterickom roztoku (horná fáza) zostáva len požadovaný produkt DEET.

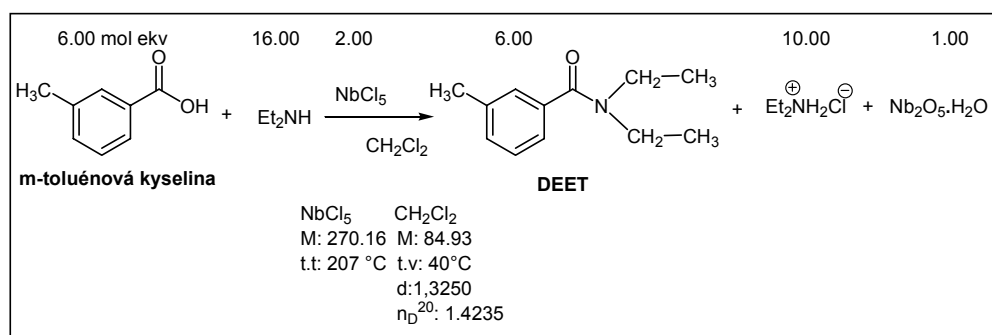
Upozornenie:

1. SOCl_2 je extrémne korozívna a slzotvorná látka. Rýchlo reaguje so vzdušnou vlhkosťou pričom sa uvoľňuje SO_2 a HCl. Pracujte v rukaviciach a v digestóriu. Ak ste prišli do kontaktu s činidlom, postihnuté miesto obmyte značným množstvom vody.
2. Dietylamin je zápachajúca a dráždivá látka. Pracujte v rukaviciach.
3. Dietyléter je horľavina. Nepracujte pri otvorenom ohni.

Experiment Metóda B:

Výhodou tohto postupu oproti predošlej metóde je to, že sa uskutočňuje pomocou NbCl_5 v jednom stupni vo vysokom výťažku. Vznikajúci HCl sa zachytí vo forme amóniovej soli a vedľajší produkt Nb_2O_5 je možné na konci reakcie recyklovať.

Cieľ: príprava N,N-dietylamiidu kyseliny-3 metylbenzoovej pomocou NbCl_5



Literatúra: Nery, M.S.; Ribeiro, R.P.; Lopes C.C. Synthesis **2003**, 2, 272 - 276.

Experiment:

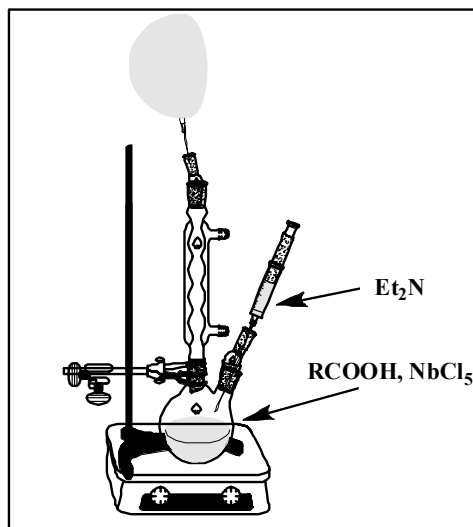
100 % výťažok: (14.13 mmol) 2.70 g

Pripravíme magnetické miešadlo a upevníme na stojan suchú 100 ml dvojhrdlovú banku vybavenú spätným chladičom a balónikom naplneným argónom. Do pripravenej banky navážime 1.92 g (14.13 mmol; 6.00 mol ekv) kyseliny 3-metylbenzoovej a pridáme 30 ml suchého CH_2Cl_2 . Potom pridáme k roztoku 1.27 g (4.71 mmol; 2.00 mol ekv) NbCl_5 . Na bočné hrdlo banky nasadíme septum a reakčnú zmes v argónovej atmosfére intenzívne miešame cca 10 min, pričom sa vytvorí suspenzia. Do injekčnej striekačky pripravíme suchý dietylamin (2.75 g; 3.92 ml; 37.68 mmol; 16.00 mol ekv), ktorý pomaly cez septum prikvpkávame do vytvorenej suspenzie. Na začiatku pridávame opatrne, reakcia je silne exotermická. Reakčná zmes sa postupne samovoľne zahreje na 45 – 50 °C. Po pridaní celého objemu dietylaminu necháme reakčnú zmes miešať ešte 2.5 hod na reflux. Reakčnú zmes ochladíme v kúpeli so studenou vodou. Vylúčenú tuhú látku odfiltrujeme. Filtrát premyjeme 5% roztokom NaHCO_3 (2×60 ml) a potom nasýteným roztokom NaCl (2×60 ml). Dichlórmetánový roztok nakoniec prelejeme do Erlenmayerovej banky, pridáme sušidlo (Na_2SO_4) a necháme stáť 15 minút.

Sušidlo odfiltrujeme, premyjeme dichlórmetánom a filtrát zachytávame do predváženej 100 ml banky. Dichlórmetán oddestilujeme pomocou vákuovej rotačnej odparky. Získaný olejovitý produkt (DEET) odvážeme a jeho štruktúru potvrdíme indexom lomu a nameraním $^1\text{H-NMR}$ spektra. DEET odložíme do fľašky označenej štítkom.

Chemikálie: kyselina 3-metylbenzoová 1.92 g, CH_2Cl_2 30 ml, NbCl_5 1.27 g, Et_2NH 3.92 ml, 5% vodný NaHCO_3 , nasýtený roztok NaCl

Náčrt aparatury:



Pomôcky: stojan, lapák, svorka, kruh, magnetické miešadlo, 2 x septum, injekčná striekačka, balónik naplnený argónom, TLC platničky, deliaci lievik, okrúhla

banka, chladič, 2 x Erlenmayerova banka so zábrusom, zátka, kadička, odsávačka, frita, jednoduchý lievik, filtračný papier, navažovačka, okuliare, rukavice

Poznámky:

NbCl_5 je žltý prášok, ktorý sa vzdušnou vlhkosťou hydrolyzuje a vodou sa rozkladá na $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (biela látka nerozpustná vo vode). Pri práci je preto nutné použiť navažovačku naplnenú inertným plynom - argónom. V reakcii slúži NbCl_5 najskôr ako donor chloridových aniónov a neskôr ako katalyzátor reakcie medzi kyselinou a dietylaminom. Počas reakcie sa tvorí biela zrazenina $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a zároveň tiež biela zrazenina dietylammónium chloridu. Nadbytočné množstvo dietylaminu slúži aj ako "lapač" HCl , ktorý sa uvoľňuje počas reakcie. Amóniová soľ je nerozpustná v organickom rozpúšťadle. Týmto sa odstráni z reakčnej zmesi HCl v podobe tuhej látky a zároveň i nadbytočné nezreagované množstvo dietylaminu. Premývaním organickej fázy roztokom NaHCO_3 odstránime nezreagované zvyšky kyseliny 3-metylbenzoovej. Státím organickej vrstvy so síranom horečnatým (sodným) dochádza k vysušeniu organickej vrstvy od stôp vlhkosti zanesených extrakciami s vodnými roztokmi.

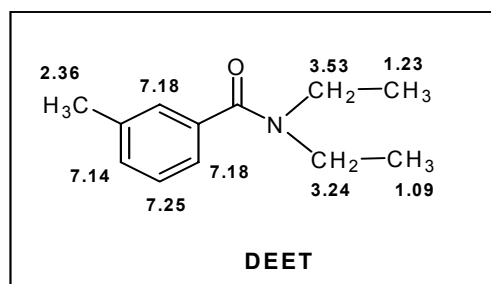
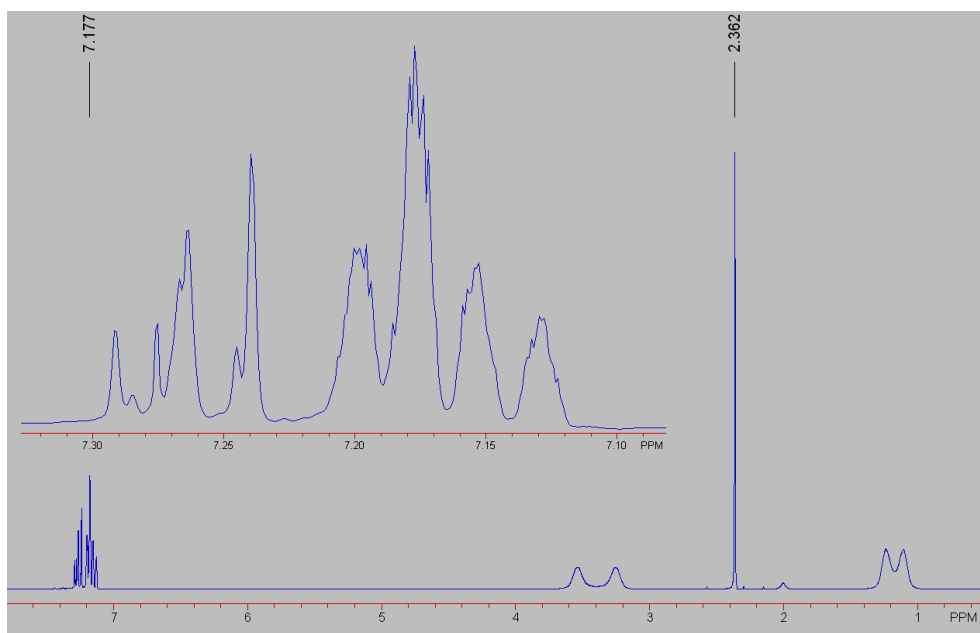
Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Spektrálna charakteristika produktu: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum DEET:

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , pol-100.fid) spektrum pripraveného DEET je identické so spektrom z japonskej databázy.⁸⁶ Spektrum je spektrom vyššieho poriadku, čo vysvetľuje neobvyklé štiepenie signálov napr. etylových skupín.

⁸⁶ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi



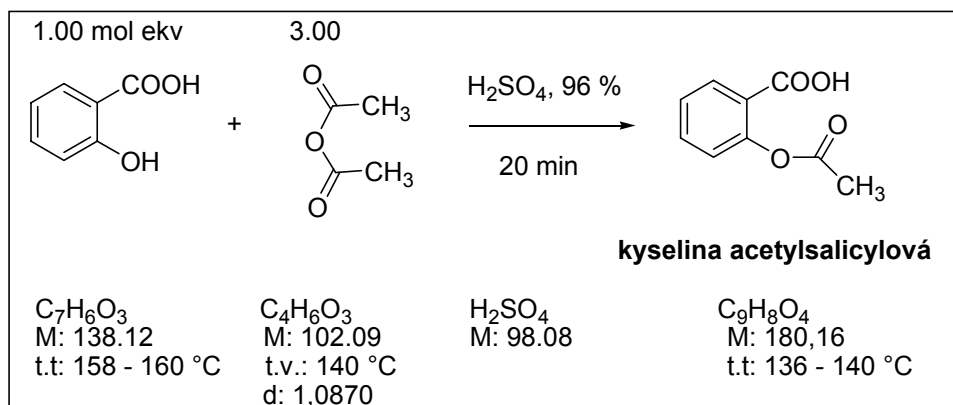
Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

4.2.2 Syntéza ACYLPYRÍNU – analgetika, antipyretika a antitrombotika

Cieľ experimentu: syntéza známeho liečiva acylpyrínu

Metóda A:

Syntéza acylpyrínu sa uskutočňuje reakciou anhydridu kyseliny octovej s hydroxylovou skupinou kyseliny salicylovej pomocou kyslej katalýzy. Výsledkom je príslušný ester kyseliny octovej (kyselina acetylsalicylová).



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1998, 170.

Experiment metóda A:

100 % výtťažok: (0,018mol) 3.25g

Do 100 ml Erlenmeyerovej banky dáme 5.0 ml (5.43 g, 0.054 mol, 3.00 mol ekv) acetanhydridu a 1,5 ml koncentrovanej kyseliny sírovej. Obsah banky sa pridaním kyseliny samovoľne zahreje, preto jej obsah opatrne zamiešame a mierne ochladíme pod tečúcou vodou. Potom navážime 2.50 g (0.018 mol, 1.00 mol ekv) kyseliny salicylovej. Postupne v 3 dávkach prisypeme za stáleho miešania kyselinu salicylovú do reakčnej zmesi.

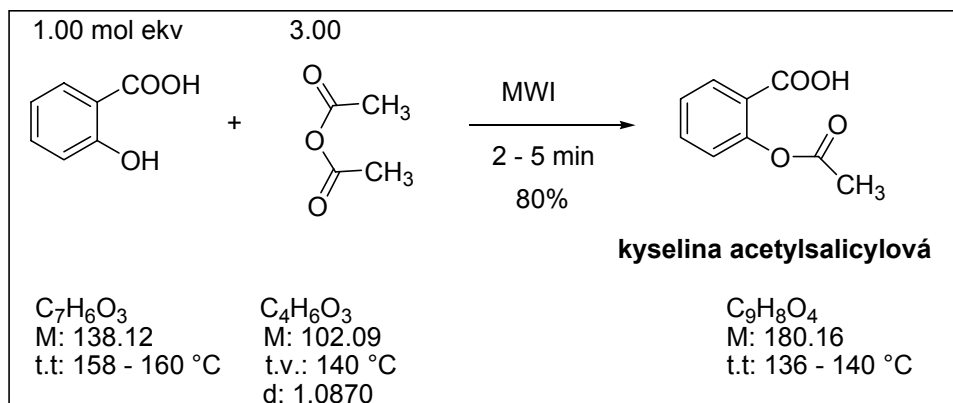
Kyselina sa v banke postupne rozpustí a teplota reakčnej zmesi samovoľne stúpne na 70 – 80 °C. Teplotu zmesi kontrolujeme teplomerom. Po 15 – 20 minútach sa reakčná zmes samovoľne ochladí a obsah banky stuhne. K reakčnej zmesi následne pridáme 25 ml vody a dôkladne premiešame. Tuhý produkt odsajeme na Büchnerovom lieviku, dôkladne vysušíme, stanovíme hmotnosť, výtťažok a teplotu topenia produktu. Uskutočníme tiež TLC analýzu získanej surovej látky. Na pripravenú TLC platničku naznačíme ceruzkou štart a nanesieme mikropipetou acetónový roztok východiskovej kyseliny salicylovej a získaného produktu. Platničku necháme vyvíjať v chromatografickej nádobe eluentom hexol :

etyl-acetát v pomere 3 : 1. Štruktúru produktu môžeme potvrdiť zmeraním $^1\text{H-NMR}$ spektra.

Upozornenie: Pri práci používame ochranné pomôcky, okuliare a rukavice.

Metóda B: Syntézu acylpyrínu je možno uskutočniť aj moderným spôsobom, a to urýchlením pomocou mikrovlnného žiarenia.

Cieľ: príprava kyseliny acetylsalicylovej v podmienkach mikrovlnného žiarenia



Literatúra: Bose, A.K.; Manhas, M.S.; Ganguly, S.N; Sharma, A.H.; Banik, B.K. *Synthesis* **2002**, 11, 1578 - 1591. (autori uvádzajú rýchlu metódu, pri ktorej získali 80 % výťažok produktu bez optimalizácie reakčných podmienok. Použili komerčný mikrovlnný reaktor Milestone Ethos Plus a Prolabo Synthrowave 1000)

Experiment Metóda B:

100 % výťažok: (0.018 mol) 3.25 g

Do 100 ml banky dáme 5.0 ml (5.43 g, 0.054 mol, 3.00 mol ekv) acetanhydridu a navážime 2.50 g (0.018 mol, 1.00 mol ekv) kyseliny salicylovej, ktorú postupne prisypeme za stáleho miešania k acetanhydridu v reakčnej banke. Banku vložíme do mikrovlnného reaktora, nasadíme chladič a reakčnú zmes necháme ožarovať 2 – 5 minút (400 W). Priebeh reakcie sledujeme pomocou TLC. Reakciu ukončíme, keď sa škvrna východiskovej látky v reakčnej zmesi nepozoruje. K zmesi potom pridáme 25 ml vody a dôkladne premiešame.

Tuhý produkt odsajeme na Büchnerovom lieviku, dôkladne vysušíme, stanovíme hmotnosť a teplotu topenia. Na pripravenú TLC platničku si naznačíme štart a nanesieme mikropipetou acetónový roztok východiskovej kyseliny salicylovej a získaného produktu. Platničku necháme vyvíjať v chromatografickej nádobe eluentom hexol : etyl-acetát v pomere 3 : 1. Štruktúru produktu môžeme potvrdiť nameraním $^1\text{H-NMR}$ spektra.

Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami, rukavice a ochranné laboratórne okuliare!

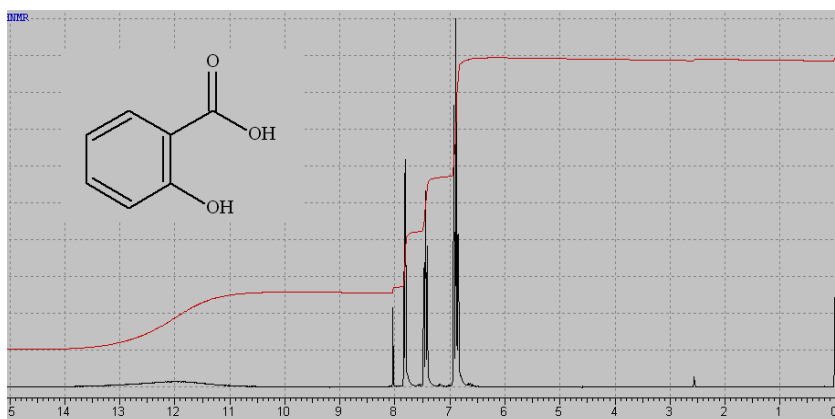
V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: acetanhydrid 5.0 ml, H_2SO_4 1.5 ml, kyselina salicylová 2.5 g (0.018 mol) , acetón, zmes hexol : etyl-acetát 3 : 1, TLC platničky

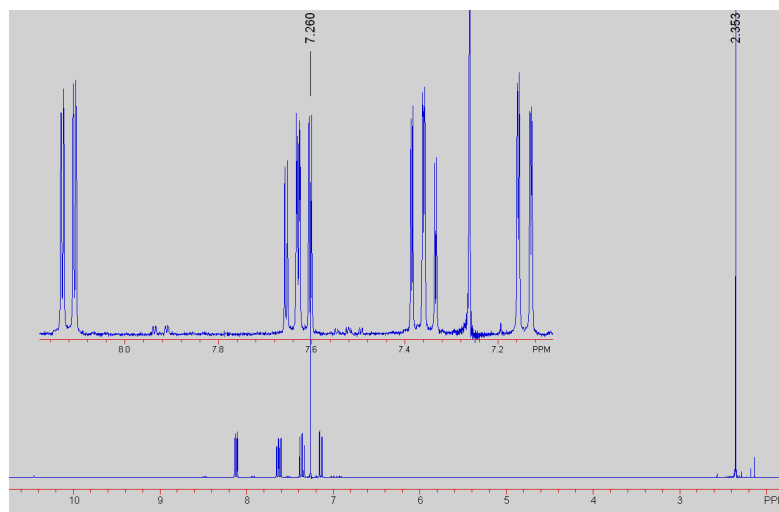
Pomôcky: stojan, lapák, svorka, špachtľa, TLC platničky, 100 ml banka s plochým dnom, odmerný valec, pipeta 5 ml, pipeta 2 ml, teplomer, chladič, odsávačka, Büchnerov lievik, jednoduchý lievik, filtračný papier, okuliare, rukavice

Spektrálna charakteristika východiskovej látky a produktu:

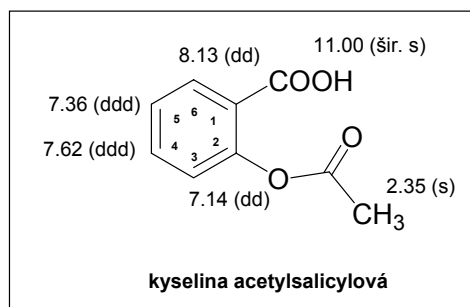
^1H -NMR spektrum kyseliny salicylovej z databázy spektier firmy Aldrich



Riešené ^1H -NMR⁸⁷ spektrum acylpyrínu



⁸⁷ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi

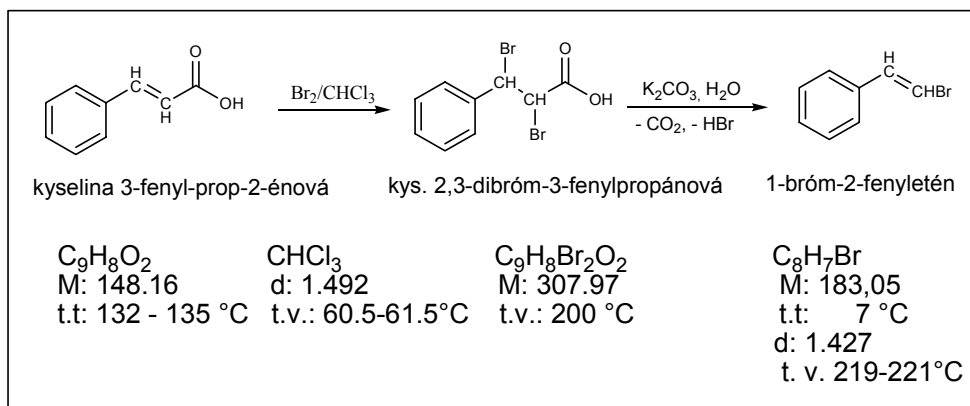


Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

4.2.3 Syntéza HYACINTOVEJ ARÓMY (1-bróm-2-fenyleténu)

Cieľ experimentu: príprava vonnej prísady do mydiel (hyacintová aróma)

1-Bróm-2-fenyletén sa pripravuje zahrievaním kyseliny 2,3-dibróm-3-fenylpropánovej (elimináciou HBr a dekarboxyláciou) v prítomnosti slabej bázy, napríklad alkalického uhličitanu. Kyselina 2,3-dibróm-3-fenylpropánová sa získa bromáciou kyseliny škoricovej (kyselina 3-fenyl-prop-2-énová).



Literatúra: Guy C. Lloyd-Jones, Craig P Butts, Tetrahedron 54, **1998**, 901-914.

Experiment:

Príprava kyseliny 2,3-dibróm-3-fenylpropánovej

100% výťažok: 1.00 g (3.24 mmol)

Do 100 ml banky s okrúhlym dnom navážime 0,5 g (0.0035 mol) kyseliny škoricovej. Banku uchytíme do lapáku nad magnetické miešadlo a pridáme 7 ml

chloroformu (CHCl_3). Pripravíme si roztok brómu v chloroforme (k 10 ml chloroformu pridáme 0,427 ml (0,559g, 3.5 mol, 1,1 mol ekv.) brómu). Cez oddeľovací lievnik postupne prikľapávame (za stáleho miešania pri laboratórnej teplote) roztok brómu k roztoku kyseliny škoricovej. Vznikne tmavočervený roztok, ktorý miešame ešte 30 minút.

Chloroform oddestilujeme (jednoduchou destiláciou) z reakčnej zmesi na vodnom kúpeli. K zvyšku v banke pridáme 30 ml ľadovej vody. Vzniknuté kryštály odsajeme na Büchnerovom lieviku a premyjeme 2×15 ml ľadovej vody. Produkt (kyselinu 2,3-dibróm-3-fenylpropánovú) necháme dostatočne vysušiť, odvážeme a vypočítame výťažok reakcie (0.87 g, 2.82 mmol, 87 %).

Priprava 1-bróm-2-fenyletenu

100% výťažok: 0.296g (1.62 mmol)

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom navážime 0.5 g (1,62 mmol) kyseliny 2,3-dibróm-3-fenylpropánovej. Banku uchytime do lapáku umiestneného v svorke na stojane. Ku kyseline v banke pridáme cez malý lievnik 10 ml 5 % vodného roztoku K_2CO_3 . Do banky vhodíme varný kameň a na banku nasadíme spätný chladič, zapojíme chladenie veľmi miernym prúdom vody (s prietokom vody vzostupne: prúdenie zdola nahor). Banku ponoríme do olejového kúpeľa a reakčnú zmes zahrievame na reflux 15 minút. Následne banku vyberieme z kúpeľa, utrieme olej savým papierom a obsah banky ochladíme pod tečúcou vodou.

Kohút oddeľovacieho lievika jemne namažeme vazelínou (pozor, aby sa otvor v kohúte neupchal) a tesnosť kohúta overíme malým množstvom vody. Obsah banky prelejeme do oddeľovacieho lievika (upevneného v kruhu na stojane, s podloženou 100 ml kadičkou). Banku vypláchneme 15 ml chloroformu, ktorý prilejeme do lievika k reakčnej zmesi. Lievnik zatvoríme zátkou, otočíme a opatrne uvoľníme pretlak v lieviku pootvorením kohútika. Stopka lievika musí pritom smerovať do priestoru, kde sa nenachádzajú ľudia! Kohútik uzavrieme a obsah opatrne pretrepeme (pozor na pretlak v lieviku, uvoľňuje sa CO_2 !). Po ustálení dvoch vrstiev spodnú, chloroformovú vrstvu vypustíme do kadičky. Vodnú vrstvu premyjeme ešte 2 x 10 ml chloroformu. Spojené organické vrstvy prelejeme do lievika a pretrepeme ešte 10 ml vody. Spodnú chloroformovú vrstvu vypustíme do Erlenmayerovej banky a pridáme bezvodý síran sodný alebo horečnatý (asi polovicu kávovej lyžičky, do vyčistenia roztoku). Roztok opatrne zamiešame a v uzavretej banke necháme postáť 10 minút. Následne sušidlo odfiltrujeme a premyjeme malým množstvom chloroformu (do 5 ml).

Filtrát zachytávame do vopred odváženej 100 ml banky. Banku upevníme do stojana, nasadíme Liebigov destilačný chladič so 100 ml bankou ako predlohou na zachytávanie destilátu. Do chladiča privedieme mierny prúd vody (vzostupne). Banku ponoríme do olejového kúpeľa a oddestilujeme chloroform (t.v. 61°C, teplota kúpeľa by sa mala pohybovať v rozmedzí 80-100 °C). Po oddestilovaní chloroformu necháme vychladnúť otvorenú banku s produktom v digestore.

Produkt odvážeme, vypočítame výťažok (0.24g, 1.34 mmol, 83%). Arómu overíme opatrným vdychovaním pár zriedených vzduchom (nie priamo nad ústím banky). Štruktúru pripravenej zlúčeniny potvrdíme ^1H -NMR spektrom.

Chemikálie: kyselina 2,3-dibróm-3-fenylpropánová, 5 % vodný roztok uhličitanu draselného, chloroform, bezvodý síran sodný alebo horečnatý

Pomôcky: 2 banky s okrúhlym dnom (100 ml) so zábrusom, Erlenmeyerova banka 50 ml so zátkou, kadičky 50 a 100 ml, spätný a destilačný (Liebigov) chladič, prikvapávací lievik, oddeľovací lievik 50 ml so zátkou, odmerný valec 10 ml, malý a stredný filtračný lievik, filtračný papier, vazelína, stojan, 2 lapáky, 2 svorky, olejový kúpeľ, varič, 1 laboratórny teplomer so zábrusom, 1 laboratórny teplomer bez zábrusu.

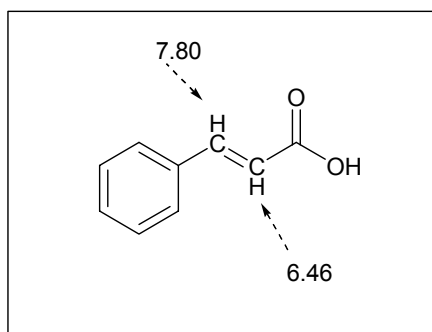
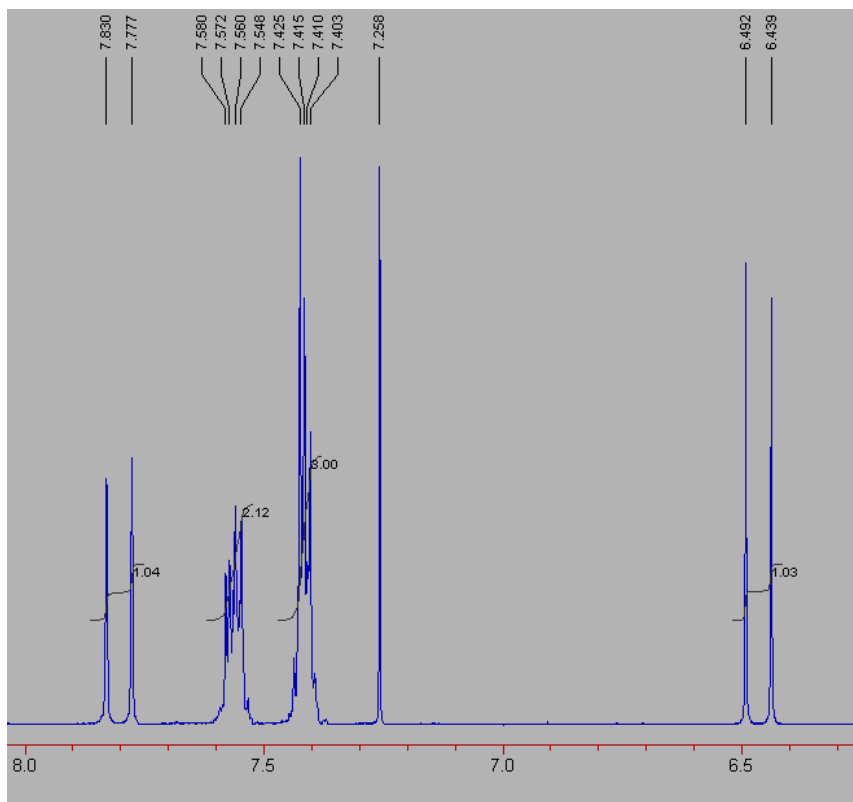
Poznámky: Všetky zábrusy pred použitím jemne namažte vazelínou. Pred prelievaním obsahu z banky zábrus dôkladne zbavte zvyškov vazelíny.

Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávmi a ochranné okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

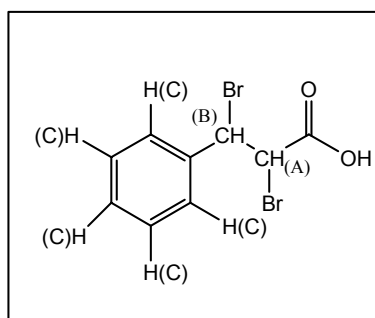
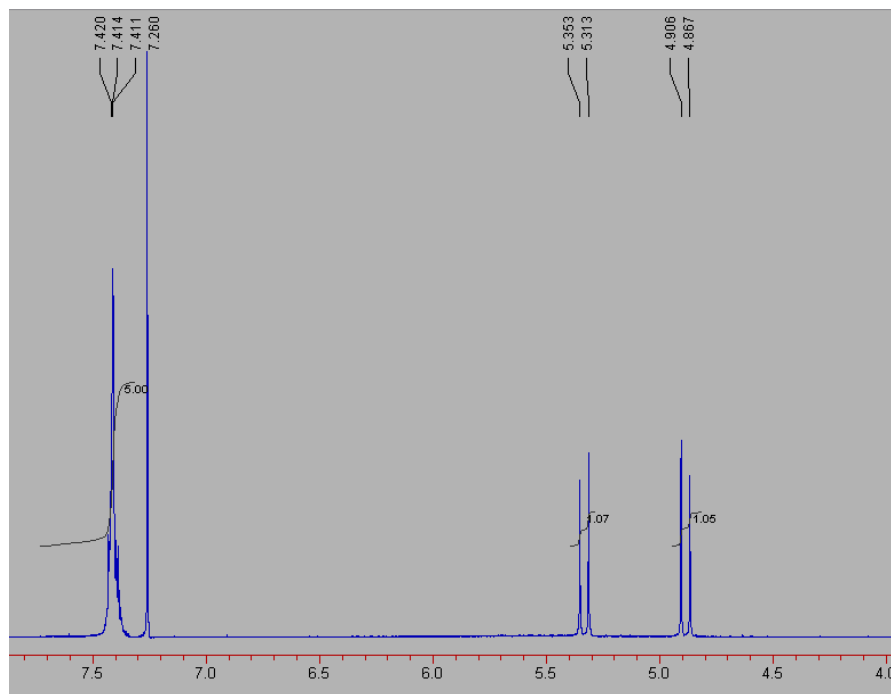
Riešené ^1H -NMR spektrum kyseliny 3-fenyl-prop-2-énovej (škoricovej)

^1H NMR (CDCl_3) δ : 6,46 (d, $J=15,9$ 1H); 7,25 – 7,425 (m, 3H Ar); 7,54 – 7,56 (m, 2H Ar); 7,80 (d, $J= 15,9$ 1H);



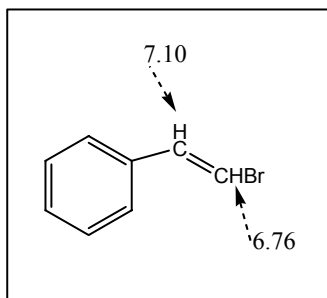
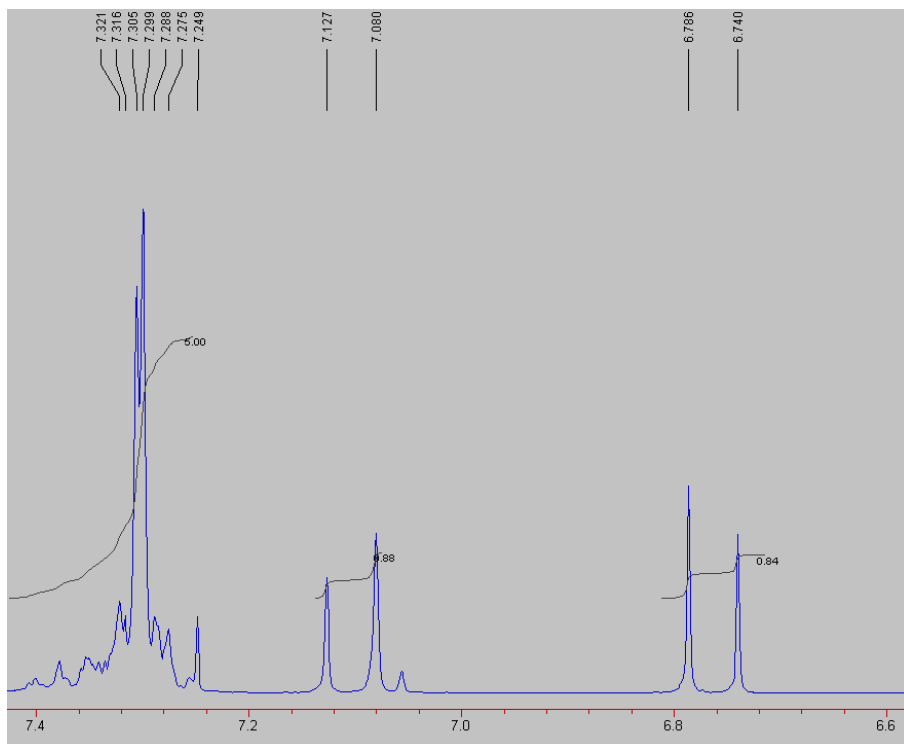
Riešené ^1H -NMR spektrum kyseliny 2,3-dibróm-3-fenylpropánovej

^1H NMR (CDCl_3) δ : 4,89 (d, $J=12$ 1H A); 5,33 (d, $J=12$ 1H B); 7,35 – 7,47 (m, 5H C)



Riešené ^1H -NMR spektrum 1-bróm-2-fenyletényu

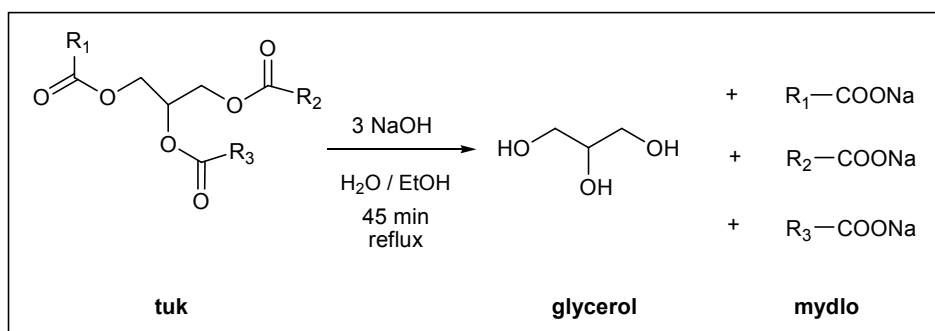
^1H NMR (CDCl_3) δ : 6,76 (d, $J=13,8$ 1H); 7,10 (d, $J=13,8$ 1H); 7.24 – 7,37 (m, 5H Ar)



Vyhodnotenie experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu

4.2.4 Príprava mydla

Cieľ experimentu: príprava mydla z tuku, alebo oleja



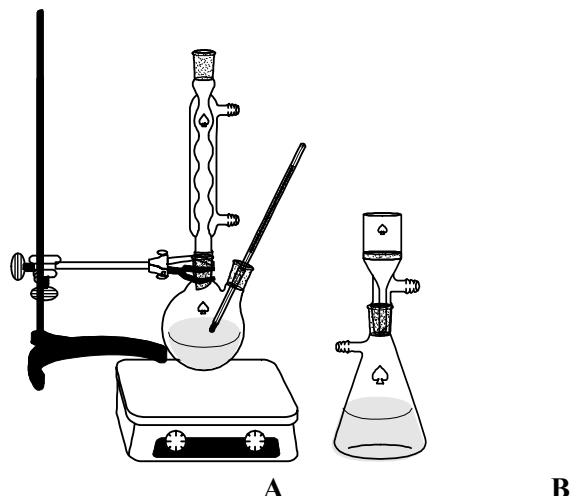
Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, **1998**, 170.

Pavel Hrnčiar, Organická chémia, SPN Bratislava 1990, str. 518 – 519.

Experiment: V kadičke pripravíme roztok 2.5 g NaOH v zmesi s 10 ml H₂O a 10 ml 95 % etanolu. Do 100 ml banky s guľatým dnom dáme 3.0 g tuku (masť, olej, alebo hovädzí loj) a prilejeme pripravený roztok hydroxidu sodného. Na banku nasadíme spätný chladič, pripojíme hadice s vodou a reakčnú zmes zahrievame na reflux 30 - 45 min.

V druhej kadičke pripravíme roztok 15 g NaCl v 50 ml vody. Ak sa nerozpustí celé množstvo NaCl, môžeme zmes zahriať, ale pred použitím takto pripravený roztok ochladíme v ľadovom kúpeli. Reakčnú zmes mydla nalejeme na konci reakcie do vychladeného roztoku NaCl a intenzívne miešame tyčinkou niekoľko minút. Vyzrážané mydlo odsajeme na Büchnerovom lieviku a premyjeme malým množstvom ľadovej vody. Produkt necháme vysušiť na vzdušnom kúpeli.

Náčrt aparatury:



Obr. A reflux reakčnej zmesi pri hydrolýze tukov s NaOH
B filtrácia pripraveného stuhnutého mydla

Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: NaOH, voda, etanol, tuk, NaCl

Pomôcky: stojan, lapák, svorka, kruh, varič, pieskový kúpeľ, 100 ml banka s guľatým dnom, chladič, kadička, sklenená tyčinka, Büchnerov lievnik, odsávačka, filtračný papier, okuliare, rukavice

Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

4.3 Dezinficiencia a antiseptiká

Dezinficiencia a antiseptiká hrajú dôležitú úlohu v boji proti infekčným chorobám. Dezinficiencia sú nešpecificky pôsobiace chemické látky, ktoré usmrcujú choroboplodné zárodky mimo ľudský, zvierací alebo rastlinný organizmus. Keďže pôsobia na patogénne mikroorganizmy vo vonkajšom prostredí, plnia skôr preventívnu funkciu v predchádzaní možnosti vzniku infekčných ochorení.

Antiseptiká sú zlúčeniny, ktoré zastavujú rozmnožovanie patogénnych i nepatogénnych zárodkov ako na povrchu, tak i vo vnútri živého organizmu (ktoré napr. vnikli do rany, alebo sa zachytili na povrchu slizníc, kože). Keďže sa aplikujú na živé organizmy, je nutné brať do úvahy aj ich toxicitu.

Úplné zničenie všetkých prítomných mikroorganizmov dosiahneme sterilizáciou. Látky, ktoré sa pre svoju nízku toxicitu používajú pri konzervácii liekových prípravkov sa nazývajú konzervanciai.

4.3.1 História

K dezinfekčným a antiseptickým účelom oddávna patrí používanie rôznych silíc, balzamov a pod. Vedomé používanie chemických látok na dezinfekciu spadá až do polovice 19. storočia. Impulzom boli skúsenosti s chlorovým vápnom (1847) a používanie fenolu v chirurgickej praxi (1865). Pre dráždivosť oboch látok sa ich používanie obmedzilo, ich štruktúra však bola východiskom k príprave dokonalejších zlúčenín a taktiež fenol sa naďalej používa na porovnanie účinku nových pripravovaných látok (fenolový koeficient). Z anorganických látok sa uplatnili soli striebra, zlata, ortuti alebo peroxidy. Z organických látok to boli niektoré jednoduché zlúčeniny napr. etanol, formaldehyd a zlúčeniny na báze fenolu. Postupne sa zavádzali nové dezinficiencie s výhodnejšími vlastnosťami, nižšou toxicitou a väčšou stálosťou.

4.3.2 Mechanizmus účinku

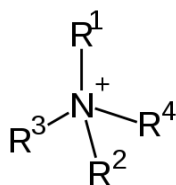
Dezinficiencia a antiseptiká majú schopnosť reagovať s bielkovinami mikroorganizmov a tým ich denaturovať. Môžu zasahovať rôzne enzýmy ako látky bielkovinovej podstaty, pretože metabolizmus a rozmnožovanie mikroorganizmov sú podmienené enzymatickými dejmi. Ak bol poškodený enzým nevyhnutný pre život mikroorganizmov, dochádza k jeho ireverzibilnému poškodeniu a tým i k zániku. V dôsledku rôznej štruktúry mikroorganizmov je aj pôsobenie dezinficiencií a antiseptík rôzne. Niektoré zlúčeniny majú široké spektrum účinnosti, to znamená, že môžu usmrtiť i baktérie, ich spóry, huby aj vírusy. Niektoré látky však pôsobia špecificky a môžu ničiť len niektoré druhy mikroorganizmov.

Rozdielna aktivita jednotlivých dezinficiencií a antiseptík je spôsobená ich odlišnou chemickou štruktúrou, ktorá ovplyvňuje predovšetkým reakciu s proteínmi, prípadne adsorpciu zlúčeniny na bunkovú stenu.

Základné dezinficiencia a antiseptiká môžeme rozdeliť do skupín:

- dezinficiencia a antiseptiká oxidačného typu
- dezinficiencia a antiseptiká zo skupiny ťažkých kovov
- dezinficiencia a antiseptiká odvodené od bóru
- dezinficiencia a antiseptiká odvodené od rôznych organických zlúčenín

4.3.3 Amóniové soli



Patria k dezinficienciám a antiseptikám odvodených od organických zlúčenín – kvartérnych amóniových solí. Základom štruktúry ja atóm dusíka, na ktorý sú kovalentne naviazané štyri uhlíkové substituenty. Amóniové soli vytvárajú kladne nabitý ión na dusíku, ktorý môže byť substituovaný alkylom, arylom, heterocyklickým zvyškom alebo je súčasťou kvartérnej heterocyklickej zlúčeniny. Podobné zlúčeniny ako dusík tvorí i fosfor a bolo zistené, že i dodecyltrifénylfosfóniumbromid má antibakteriálne účinky. Aniónom môže byť halogenidový, síranový alebo aj iný iónom.

Najúčinnejšie amóniové zlúčeniny by mali mať určitú veľkosť molekuly. Optimálne aktívne látky by mali mať 18 – 23 uhlíkových atómov a ich účinok je podmienený i veľkosťou jednotlivých substituentov. Všetky zlúčeniny majú v molekule vždy jeden vyšší alkyl od C10 – C18. Ďalšie dva alkyly sú spravidla alkyly s malým počtom uhlíkov. Štvrtý substituent v molekule amóniových solí býva metyl alebo väčší zvyšok napríklad benzyl.

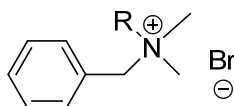
Amóniové soli patria k povrchovo aktívnym látkam, avšak na rozdiel od ostatných saponátov nemajú detergentné vlastnosti. Od klasických mydiel sa líšia tým, že aktívnou časťou molekuly je kation. Nazývajú sa tiež inverzné mydlá.

Amóniové soli možno pripraviť z terciárnych amínov, pričom získame látky dobre rozpustné vo vode.

Mechanizmus účinku amoniových solí sa zakladá pravdepodobne na bakteriolyze. Kation je adsorbovaný stenami mikroorganizmov, denaturuje ich životne dôležité bielkoviny tým, že vytvárajú s negatívne nabitými iónmi bielkovín slabo rozpustné soli. Pôsobia i na bielkoviny niektorých vírusov.

V súčasnej dobe sa stáva problémom fenomén bakteriálnej rezistencie, čiže schopnosti baktérií prežiť pôsobenie inhibičnej koncentrácie príslušného liečiva. Ku vzniku rezistencie môže dôjsť genetickou mutáciou, infekciou bunky bakteriofágom alebo prenosom génov rezistencie. Jav prenosnej rezistencie pomocou R-plazmidov spôsobuje vznik bakteriálnych kmeňov s prenosnou multirezistenciou, to znamená rezistenciu voči viacerým liečivám súčasne. Preto je nevyhnutné, na jednej strane, doceliť reguláciou spotreby zamedzenie šíreniu rezistencie baktérií, aby sa zachovala trvalá účinnosť antimikrobiálnych liečiv, a na strane druhej, výskumom a vývojom nových antibakteriálnych účinných látok pripravovať nové liečivá.

Ajatín (ochranná známka tiež Benzalkónium, Roccal, Zephirol)



R alkylový zvyšok, zmes C₈ až C₁₈

Prvou amóniovou zlúčeninou používanou v terapii bola v roku 1935 zlúčenina benzododecíniumbromid nazývaná tiež Zephirol . Vyrábala sa alkyláciou dimetylalkylamínov benzylbromidom pri 80°C. Výsledný produkt je zmesou bromidov, pričom alkyl R je zmesou C₈ – C₁₈.

Benzododecíniumbromid je amorfna tuhá látka až rôsolovitá hmota. Ľahko sa rozpúšťa vo vode, etanole a acetóne. Je nerozpustná v éteri. Vodný roztok silno pení, má emulgačné vlastnosti. Používa sa na dezinfekciu povrchov, k dezinfekcii predmetov, na uchovávanie sterilných nástrojov a striekačiek, k príprave operačných priestorov, k dezinfekcii rúk, k vyplachovaniu.

Ajatin je obchodný názov 1 % vodný roztok účinnej látky a Ajatín tinktúra je 1 % etanolický roztok.

LIT: B. Melichar a kol. Chemická léčiva, Avicenum, Zdravotnícké nakladatelství n.p., Praha, 1987

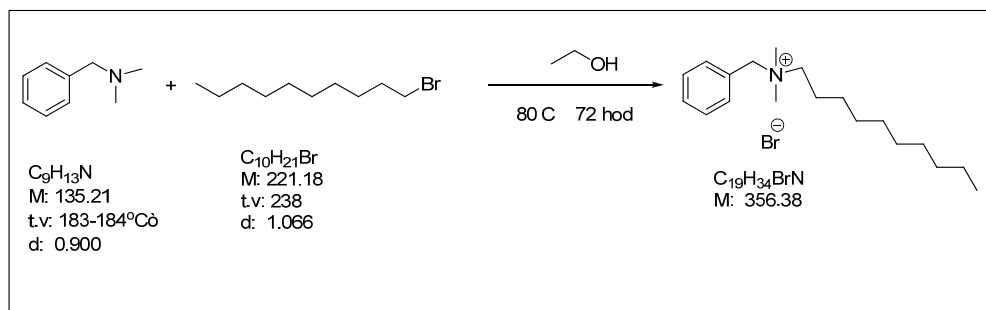
4.4 Experimentálna časť

4.4.1 Syntéza amóniovej soli decyldimetylbenzylamónium bromidu

Cieľ experimentu: syntéza amóniovej soli

Metóda A:

Syntéza decyldimetylbenzylamónium bromidu sa pripravuje kvarternizáciou *N,N*-dimetylbenzylamínu s decylbromidom v etanole. Reakcia vyžaduje dlhý reakčný čas a zvýšenú teplotu. Keďže surový produkt tvorí rôsolovitú látku, jeho prítomnosť dokážeme metódou TLC porovnaním so štandardom. Štruktúru produktu dokážeme pomocou ¹H NMR spektrálnych meraní.



Lit: González-Pérez A., Ruso J. M., Nimo J., Rodríguez J. R.: J. Chem. Thermodynamics 35, **2003**, 1983-1992.

Experiment metóda A:

100% výtazok: (1 mmol) 0.36g

Do 50 ml banky s okrúhlym dnom navážime 0,135 g (1 mmol) *N,N*-dimetylbenzylamínu, 0,221 g (1 mmol) 1-brómdekánu a pridáme dvojnásobné váhové množstvo etanolu, vzhľadom na hmotnosť reaktantov (približne 0,712 g).

Banku upevníme do lapáku a pripevníme na stojan. Na banku nasadíme spätný chladič, zapojíme prívod a odvod vody do chladiča. Banku ponoríme do olejového kúpeľa vyhriateho na 80 °C. Reakčnú zmes necháme zahrievať na reflux 72 hodín.

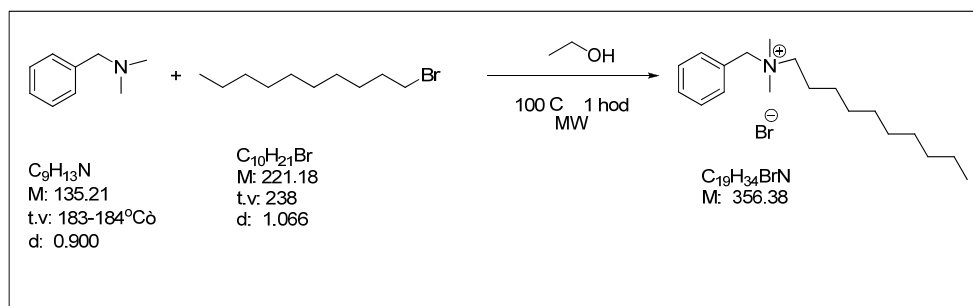
Po skončení reakcie banku s reakčnou zmesou ochladíme, pridáme bezvodý K_2CO_3 a zmes dobre pretrepeme. Tuhý podiel odfiltrujeme. Z filtrátu oddestilujeme rozpúšťadlo na vákuovej rotačnej odparke. Na kvalitatívnu analýzu surovej reakčnej zmesi použijeme metódu tenkovrstvovej chromatografie. Na pripravenú TLC platničku naznačíme ceruzkou štart a nanesieme mikropipetkou postupne malé množstvo východiskových látok a získaného produktu rozpusteného v etanole. (produkt môžeme porovnať aj s farmaceutickým produktom kúpeným v lekárni). Platničku necháme vyvíjať v chromatografickej nádobe s eluentom zloženia hexol : etyl-acetát v pomere 1:1. (R_F východiskového decylbromidu je 0.89, R_F hodnota N,N -benzyl dimetylaminu je 0.31, R_F hodnota produktu je 0.11).

Štruktúru surového produktu potvrdíme zmeraním 1H NMR spektrier. Spektrum produktu je zhodné so spektrom uvedeným v literatúre: Kuča K., Marek J., Stodulka P., Musílek K., Hanusova P., Hrabínova M., Jun D.: Molecules **2007**, 12, 2341-2347.

Metóda B:

Syntéza decyldimetylbenzylamónium bromidu sa pripravuje kvarternizáciou N,N -dimetylbenzylaminu s 1-brómdekánom. Reakcia vyžaduje dlhý reakčný čas a zvýšenú teplotu, z toho dôvodu použijeme mikrovlnný reaktor – Biotage Initiator (max. 300W). Reakciou v prostredí mikrovlnného žiarenia možno skrátiť reakčný čas na 1 hod.

Cieľ: príprava amóniovej soli v podmienkach mikrovlnného žiarenia



Do kyvetky určenej pre reakcie v mikrovlnnom reaktore navážime 0,135 g (1 mmol) N,N -dimetylbenzylaminu, 0,221 g (1 mmol) 1-brómdekánu a pridáme dvojnásobné váhové množstvo etanolu, vzhľadom na hmotnosť reaktantov (približne 0,712 g). Kyvetku vložíme do mikrovlnného reaktora a reakciu necháme prebiehať 1 hod pri nastavenej teplote 100 °C. Po skončení reakcie obsah kyvety pretrepeme s tuhým bezvodým K_2CO_3 a tuhý podiel odfiltrujeme. Z filtrátu oddestilujeme rozpúšťadlo na vákuovej rotačnej odparke.

Na kvalitatívnu analýzu surovej reakčnej zmesi použijeme metódu tenkovrstvovej chromatografie. Na pripravenú TLC platničku naznačíme ceruzkou štart a nanesieme mikropipetkou postupne malé množstvo východiskových látok a

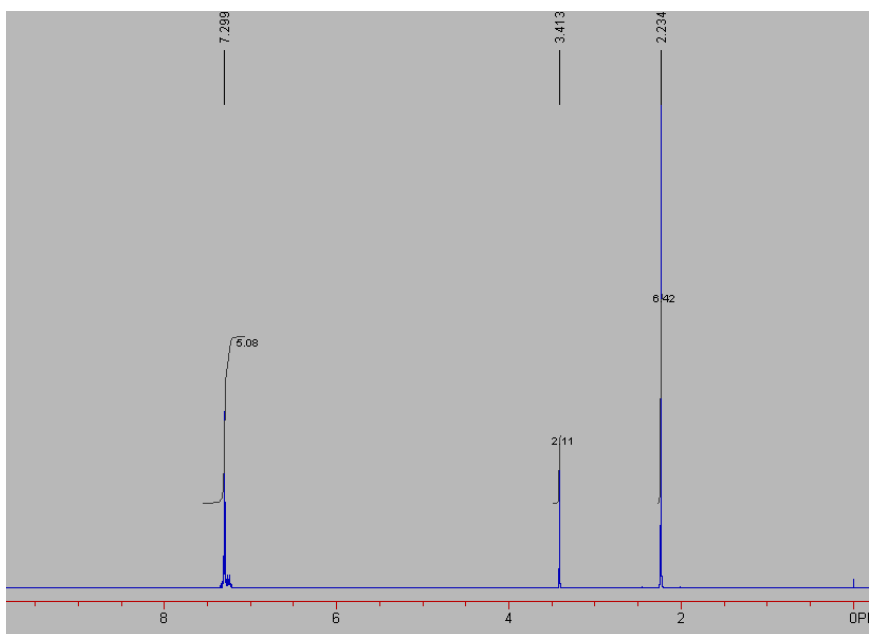
získaného produktu rozpusteného v etanole. (produkt môžeme porovnať aj s farmaceutickým produktom kúpeným v lekární). Platničku necháme vyvíjať v chromatografickej nádobe s eluentom zloženia hexol : etyl-acetát v pomere 1:1. (R_F východiskového decylbromidu je 0.89, R_F hodnota *N,N*-benzyldimetylamínu je 0.31, R_F hodnota produktu je 0.11).

Štruktúru surového produktu potvrdíme zmeraním $^1\text{H-NMR}$ spektier. Spektrum produktu je zhodné so spektrom uvedeným v literatúre: Kuča K., Marek J., Stodulka P., Musílek K., Hanusova P., Hrabínova M., Jun D.: *Molecules* **2007**, 12, 2341-2347.

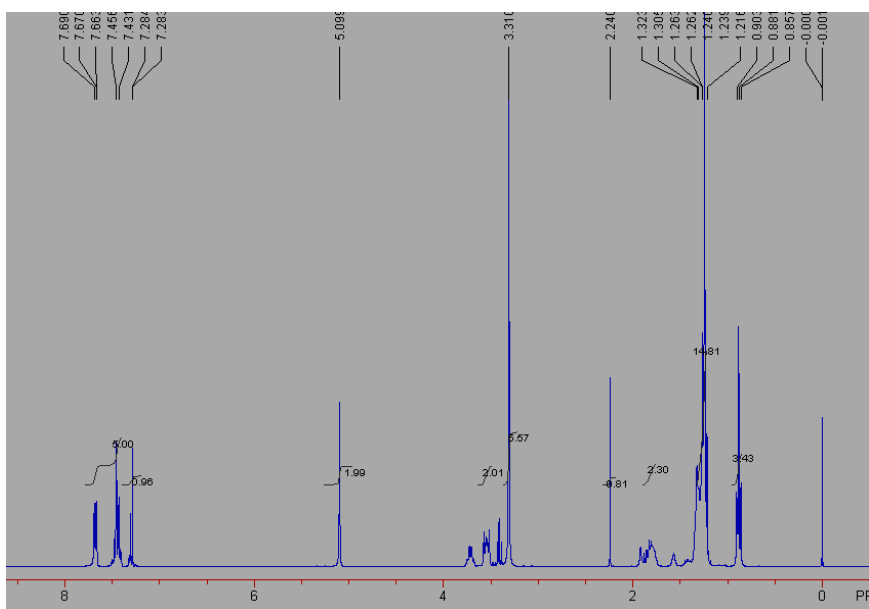
Poznámka: Experiment je možné uskutočniť aj bez rozpúšťadla navážením oboch reaktantov do kyvetky a vložením do mikrovlnného reaktora. Po prebehnutí reakcie sa získa produkt vo forme priehľadnej rôsolovitej látky, ktorú analyzujeme TLC a $^1\text{H-NMR}$ spektrom.

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme $^1\text{H-NMR}$ spektrá.

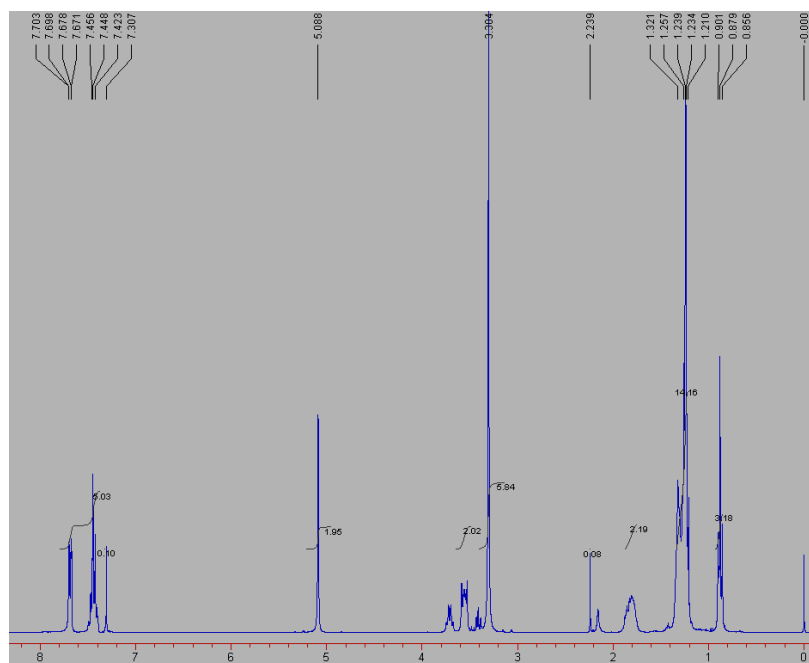
^1H -NMR spektrum východiskovej látky - *N,N*-dimetylbenzylamínu:



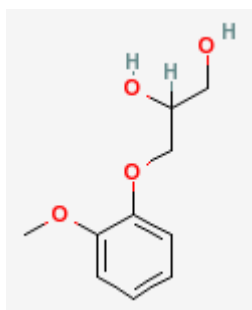
**^1H -NMR spektrum produktu (reakčný čas 40 minút v MW reaktore -
prítomné sú i zvyšky východiskového amínu)**



¹H-NMR spektrum produktu (reakčný čas 60 minút v MW)



4.5 Antitusikum GUAJAFENEZÍN



Guajfenezín, 3-(2-metoxyfenoxy)-1,2-propándiol, patrí do skupiny centrálnych myorelaxancií odvodených od propándiolu. Tvorí drobné kryštálky s t. top. 79-80°C. Dobre sa rozpúšťa vo vode a etanole, taktiež v chloroforme, propylénglykole a glycerole. V medicíne sa používa ako expektorans, antiseptikum i analgetikum. Používa sa i na prípravu eugenolu a vanilínu. Vďaka schopnosti meniť prirodzenú farbu sa niekedy používa ako indikátorový roztok v rôznych experimentoch s enzýmami.

Východisková látka z ktorej možno guajfenezín pripraviť - 2-methoxyfenol (Guajakol) je organická zlúčenina, ktorá patrí medzi fenoly vyskytujúce sa v prírode, používa sa v medicíne tiež ako expektorans, antiseptikum a lokálne anestetikum. Používa sa i na prípravu eugenolu (C. F. H. Allen and J. W. Gates, Jr. (1955). "o-Eugenol". *Organic Syntheses*) a vanilínu (Esposito, Lawrence J.; K. Formanek, G. Kientz, F. Mauger, V. Maureaux, G. Robert, and F. Truchet (1997). "Vanillin", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition 24. New York: John Wiley & Sons, 812-825).

Fenoly a ich deriváty sa prejavujú hlavne dezinfekčnými a antiseptickými účinkami. Sú aktívne voči baktériám a hubám. Účinok fenolov na mikroorganizmy a ich toxicita je závislá na charaktere a počte substituentov na aromatickom jadre. Fenoly s hydrofilnými skupinami ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) sú rozpustnejšie a menej toxické avšak aj s menším účinkom. Lipofilné substituenty (alkyly, halogény, menej často $-\text{NO}_2$) zvyšujú toxicitu i účinok.

Guajfenezín patrí k farmakoterapeutickej skupine liečiv ako anxiolytikum a centrálne myorelaxans. Anxiolytický efekt guajfenezínu je slabý, zato pôsobí analgeticky a má minimálnu toxicitu. Znižuje psychické i emočné napätie s pocitom úzkosti, má mierne sedatívne účinky. Používa sa k liečeniu ľahších neuróz, podráždení a depresí. (obchodný názov Guajakuran)



Guajfenezín taktiež pôsobí ako expektorans, ktorý sa nachádza liekoch predajných bez lekárskeho predpisu a liekoch na prechladnutie ako Robitussin, Stoptussin a pod. Používa sa hlavne pri liečbe vlhkého kašľa s tvorbou hlienu a úpornou sekréciou v dolných dýchacích cestách. Znižuje viskozitu hlienu.



Taktiež silný bojovník proti bolesti rôzneho pôvodu - staré známe analgetikum **Ataralgin** obsahuje guajafenezín. Spolu s paracetamolom a kofeínom

tvorí unikátnu trojkombináciu. Dávky jednotlivých látok sú nižšie, ale vzájomne sa umocňujú, takže efekt je vyšší, ale prípadné nežiaduce účinky sú minimalizované. Používa sa u dospelých k rýchlej a účinnej úľave pri bolestiach hlavy, zubov, pohybového ústrojenstva, ale použit sa môže tiež pri chrípkových ochoreniach

Nežiaduce účinky guajafenezínu sú minimálne, zriedkavo nauzea, vomitus, ospalosť, ľahká svalová slabosť a únava, závraty, ojedinele ľahké dermatózy; prechodné zníženie agregácie trombocytov. Liek môže nepriaznivo ovplyvniť činnosť vyžadujúcu zvýšenú pozornosť, motorickú koordináciu a rýchle rozhodovanie (napr. vedenie motorových vozidiel, ovládanie strojov, práca vo výškach).

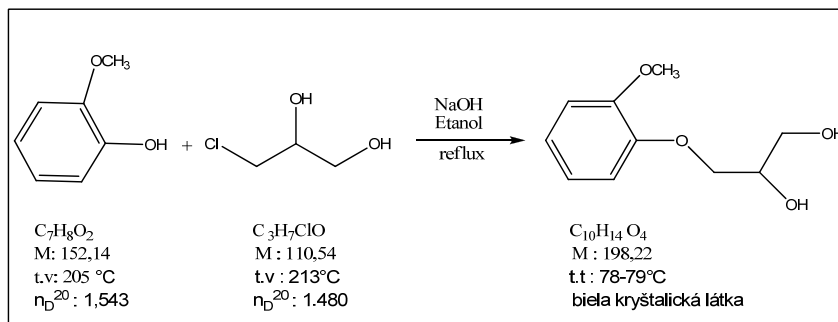
Guajfenezín sa nepatrne viaže na bielkoviny krvnej plazmy. Efekt látky sa pri dlhodobom používaní postupne znižuje. Guajfenezín sa rýchle vstrebáva z gastrointestinálneho traktu, metabolizuje sa v pečeni konjugáciou s kyselinou glukurónovou a vylučuje sa vo forme inaktívnych metabolitov z väčšej časti močom. Biologický polčas je približne 1 hodina.

4.5.1 Syntéza 3-(2-metoxyfenoxy)-1,2-propándiolu

Cieľ experimentu: syntéza známej účinnej látky – Guajafenezínu

Syntéza guajafenezínu prebieha v podmienkach nukleofilnej substitúcie. NaOH odtrhne kyslý vodík z hydroxylovej skupiny 2-metoxyfenolu. Produkt vzniká

následnou nukleofilnou substitúciou chlóru v 3-chlórpropán-1,2-diole pripraveným fenoxidovým aniónom.



Literatúra: 1. Gabriella Egri, Attila Kolbert, József Bálint, Elemér Fogassy, Lajos Novák, László Poppe: *Tetrahedron Asymetry* 9, **1998**, 271-283.
 2. Zemfira A. Bredikhina, Victorina G. Novikova, Dmitry V. Zakharychev, Alexander A. Bredikhin: *Tetrahedron Asymetry* 17, **2006**, 3015-3020.

Experiment:

výtťažok podľa lit. 2 (8 hod) : 61%
 výtťažok po 4 hod: (0,003 mol)0,615 g 38%

V kadičke pripravíme roztok 0,4 g (0,01 mol) NaOH a 4 ml vody. Do 50 ml banky s okrúhlym dnom navážime 1,0 g (0,008 mol) 2-metoxifenolu, pridáme 7 ml etanolu a pripravený roztok NaOH. Banku pripevníme na stojan, nasadíme spätný chladič a reakčnú zmes zahrievame na reflux počas 10 minút, za miešania na magnetickom miešadle.

Do kadičky navážime 3-chlórpropán-1,2-diol a pridáme 4 ml etanolu. Pripravený roztok prikvapkáme počas 5 minút Pasterovou pipetou cez chladič do reakčnej zmesi a v zahrievaní na reflux pokračujeme ďalšie 4 hodiny. Priebeh reakcie sledujeme pomocou TLC. (R_F východiskového fenolu = 0,67. R_F produktu 0,2). Po skončení zahrievania reakčnú zmes ochladíme, vylejeme do vody a extrahujeme 3x20 ml etylesteru kyseliny octovej. Spojené organické vrstvy vysušíme Na_2SO_4 . Po odfiltrovaní sušidla a jeho premytia čistým etyacetátom zahustíme filtrát na rotačnej vákuovej odparke a produkt necháme vykryštalizovať. Získame 0,615 g bielej kryštalickej látky s teplotou topenia 79-90°C. Štruktúru produktu môžeme potvrdiť nameraním $^1\text{H-NMR}$ spektra.

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami, rukavice a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie:

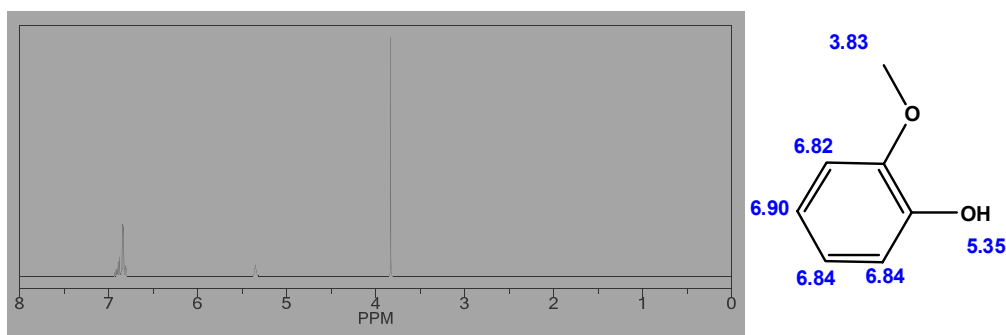
2-metoxyfenol 1 g (0,008 mol), NaOH 0,4 g (0,01 mol), 3-chlórpropán-1,2-diol 1,06 g (0,01 mol), Etylester kyseliny octovej, TLC platničky

Pomôcky:

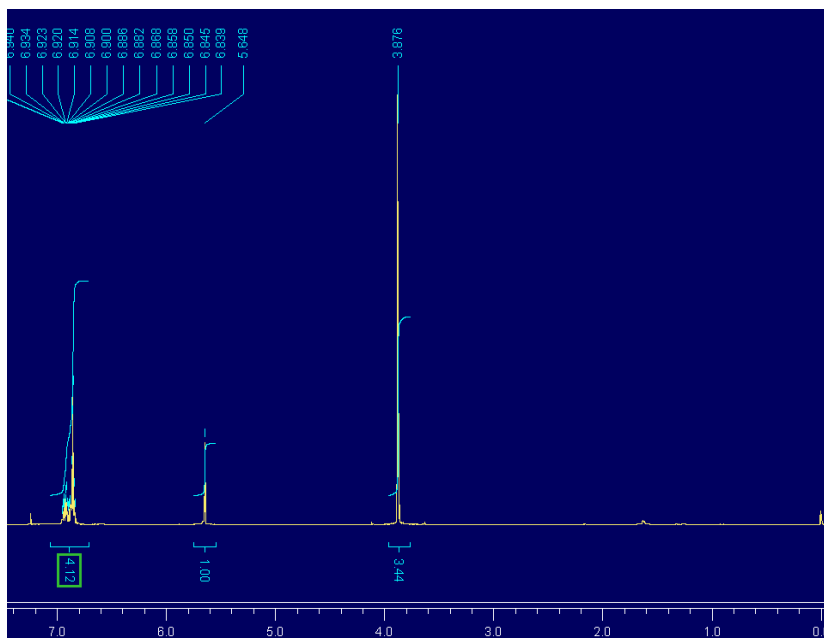
stojan, lapák, svorka, špachtľa, TLC platničky, 50 ml banka s okrúhlym dnom, kadička, deliaci lievnik, pasterova pipeta, teplomer, chladič, odsávačka, Büchnerov lievnik, jednoduchý lievnik, filtračný papier, okuliare, rukavice, varič, kúpeľ

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

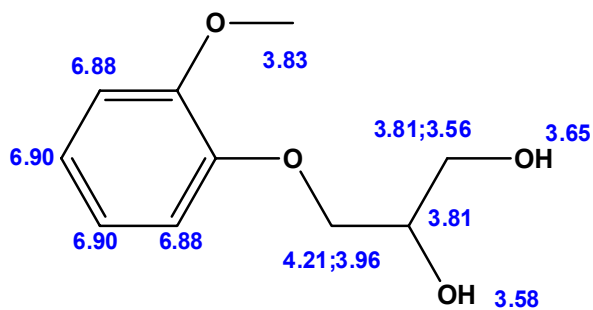
Riešené ^1H -NMR spektrum východiskového 2-metoxyfenolu (teoretické):



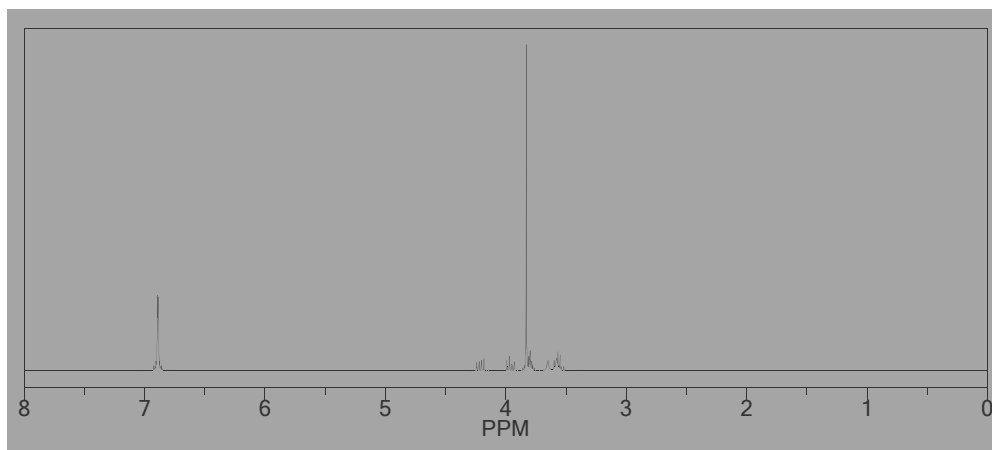
Riešené ^1H NMR spektrum východiskového 2-metoxyfenolu (z experimentu):



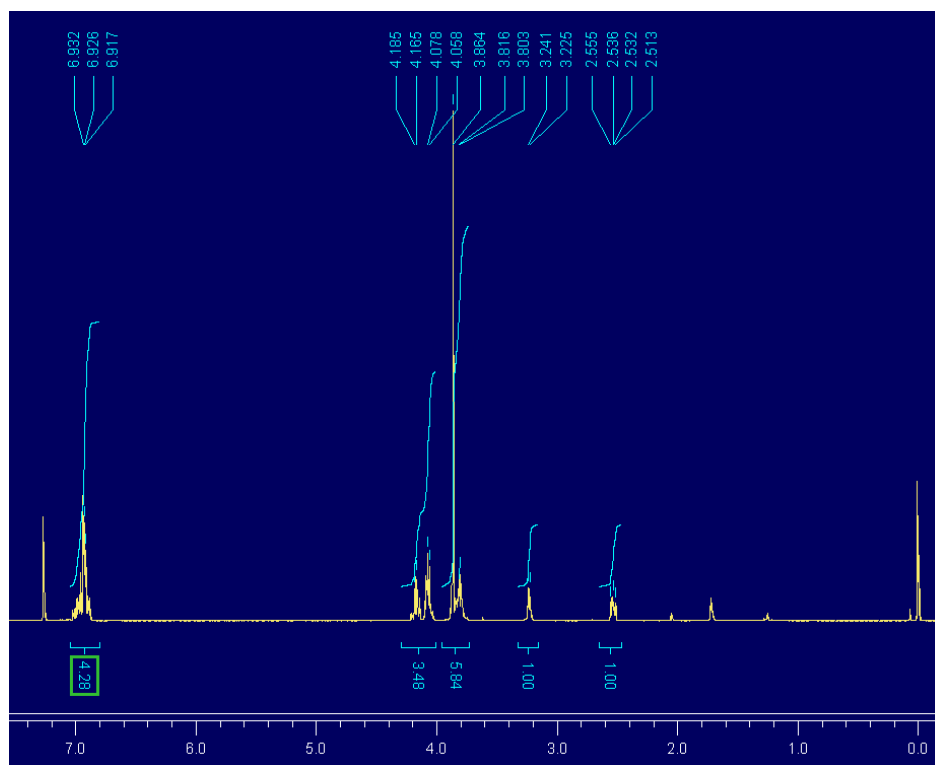
Riešené ^1H -NMR spektrum produktu - 3-(2-metoxyfenoxy)-1,2-propándiolu



Teoretické ^1H -NMR spektrum 3-(2-metoxyfenoxy)-1,2-propándiolu



^1H -NMR spektrum 3-(2-metoxyfenoxy)-1,2-propándiolu (z experimentu)



Záver: postupom podľa literatúry sa nám pri skrátenom reakčnom čase podarilo pripraviť produkt, ktorý sme dokázali aj pomocou TLC platničky v komerčnom produkte Stoptussin.

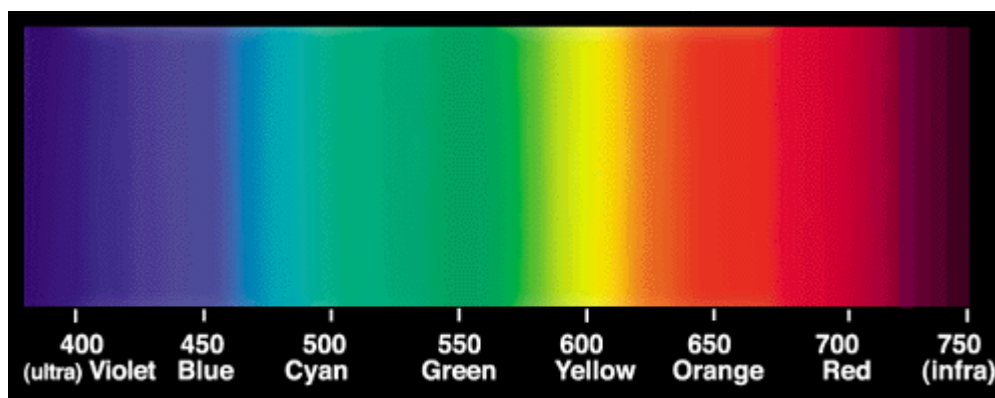
5 Chemické zlúčeniny farieb, svetla a fluorescence

doc. RNDr. Peter Magdolen, PhD.

Cieľ: syntéza a fluorescence luminolu (luminol – chemické svetlo, fluoresceín - speleologická značka, luciferín - komunikácia svätajánskych mušiek, metylčerveň, tymolftaleín – tajný atrament,...)

5.1 Úvod k farebným a svetloemitujúcim organickým látkam

Pomocou svetla a ľudského zraku získavame z okolitého sveta množstvo potrebných informácií. Z fyzikálneho hľadiska je **viditeľné svetlo elektromagnetické vlnenie s vlnovou dĺžkou λ (lambda) od 380 do 750 nm**. Konkrétnou vlnovou dĺžkou je určená farba svetla. **Biele svetlo vzniká súčtom všetkých farieb a dá sa naspäť na jednotlivé farby rozložiť**. Toto rozložené svetlo sa nazýva spektrum, jednotlivé farby sú podľa stúpajúcej vlnovej dĺžky: **fialová, modrá, zelená, žltá, oranžová, červená**. Ľudské oko je najcitlivejšie na **zelené svetlo s $\lambda = 550$ nm**. Elektromagnetické vlnenie pokračuje aj mimo viditeľnú oblasť, za červenou farbou sa nachádza infračervené žiarenie (IR oblasť) a pred fialovou farbou ultrafialové (UV oblasť).



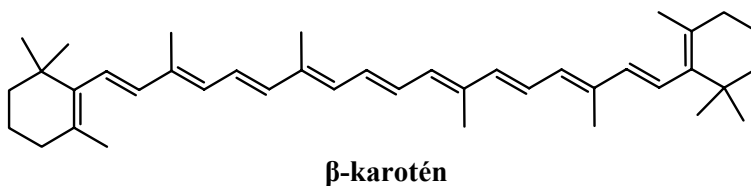
Prirodzené denné svetlo vzniká na slnku pri termojadrových reakciách, vyžaruje ho slnečný povrch s teplotou 5 800 K. Všeobecne **každé teleso zahriate nad ca 800 K (> 500 °C) svieti**. Podľa teploty má takéto tepelné žiarenie svoju farbu. **Predmety s teplotou nižšou ako 800 K vydávajú infračervené žiarenie**. Okrem tepelných procesov môže svetlo vzniknúť aj pri priamej premene elektrickej energie v polovodičoch (svetelné diódy – LED, light emitting diode), ale tiež pri niektorých chemických reakciách. Takéto svetlo má iné spektrum, a aj keď je biele, máme pocit, že je studené.

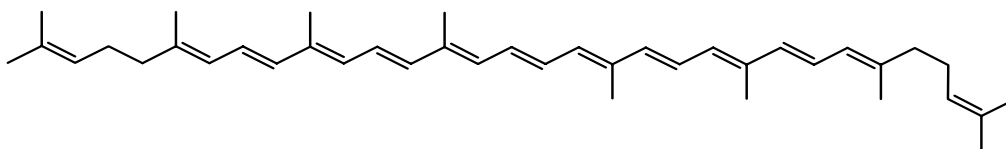
5.1.1 Organické zlúčeniny a farby

Predmety, látky a aj **zlúčeniny** sú farebné vtedy, keď absorbujú časť spektra bieleho svetla. Podľa toho, v akom rozsahu vlnových dĺžok je **pohlčované svetlo**, **doplnkové vlnové dĺžky vytvárajú farebný dojem**. Tak napr. **zlúčeniny absorbujúce vo fialovej oblasti** ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) **budú žlté** a v modrej oblasti ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$) budú oranžové.

Vlnová dĺžka (nm)	Absorbovaná farba	Výsledná farba
400	fialová	svetlo-žltá
425	indigová	žltá
450	modrá	oranžová
490	modro-zelená	červená
510	zelená	purpurová
530	žlto-zelená	fialová
550	žltá	indigová
590	oranžová	modrá
640	červená	modro-zelená
730	purpurová	zelená

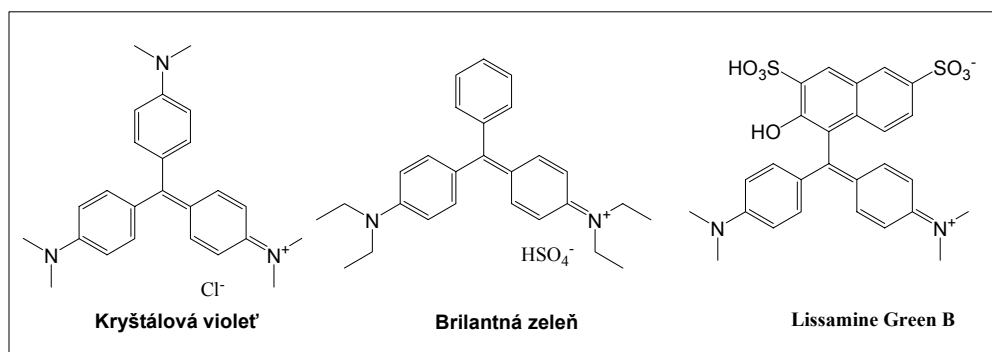
Absorpcia UV a viditeľného žiarenia je pri organických látkach **vyvolaná prechodmi elektrónov do neobsadených molekulových orbitálov s vyššími energiami**. Energetický rozdiel medzi hladinami vo vzbudenom a základnom stave určuje vlnovú dĺžku absorbovaného svetla. Elektróny v orbitáloch, ktoré tvoria **jednoduché σ väzby** pri prechode do energeticky vyššieho orbitálu, absorbujú žiarenie v ďalekej UV oblasti (pod 200 nm), a preto zlúčeniny len s takýmito väzbami sú **bezfarebné**. Elektróny v dvojitej C=C väzbe už absorbujú žiarenie pri 220 nm. Energia najbližšieho neobsadeného molekulového orbitálu sa znižuje, ak je **násobná väzba konjugovaná** s ďalšou alebo s voľným elektrónovým párom a absorbovaná vlnová dĺžka sa tak posúva k vyšším hodnotám. **Aby konjugované C=C väzby absorbovali vo viditeľnej oblasti, musí ich byť aspoň 8**. Zlúčeniny tohto typu sa nachádzajú aj v prírode. Spomenieme **karotén**, ktorý zodpovedá za **oranžovú farbu mrkvy** a **lykopen**, ktorý **dáva farbu zrelým paradajkám**.



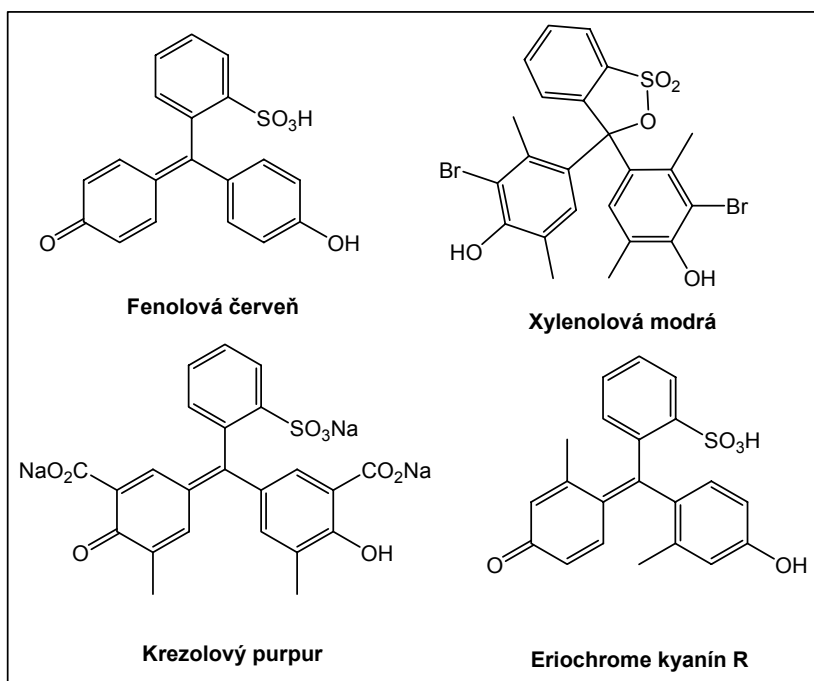


lykopén

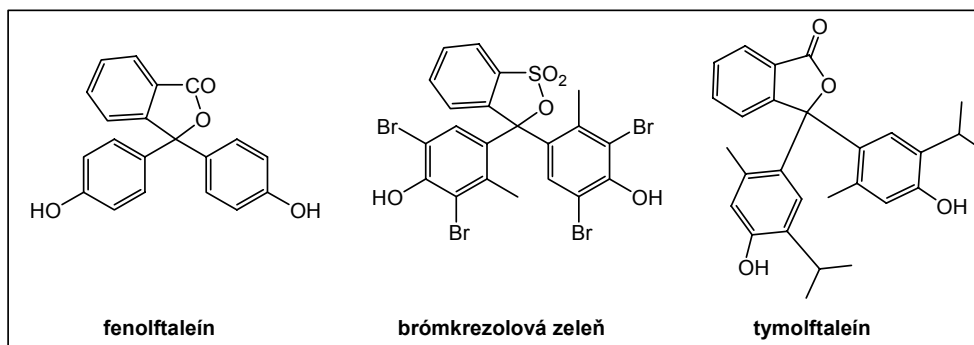
Ako priemyselné farbivá nemajú takéto polyénové zlúčeniny význam. **Konjugované polyény** sa ľahko oxidujú vzdušným kyslíkom, a teda **nie sú stále**. Iná je situácia, ak sú konjugované väzby v cykle. **Aromatické zlúčeniny sú mimoriadne stabilné** a v tejto skupine nachádzame veľké množstvo syntetických farbív. Aromatické kruhy **sú zvyčajne substituované** amínovými skupinami, ktoré vďaka voľným elektrónovým párom na dusíkoch ešte viac posúvajú vlnovú dĺžku absorbovaného svetla. Základnou skupinou sú **trifenylmetánové farbivá**, z nich spomenieme **kryštalovú violet', brilantnú zeleň a farbivo Lissamine green**.



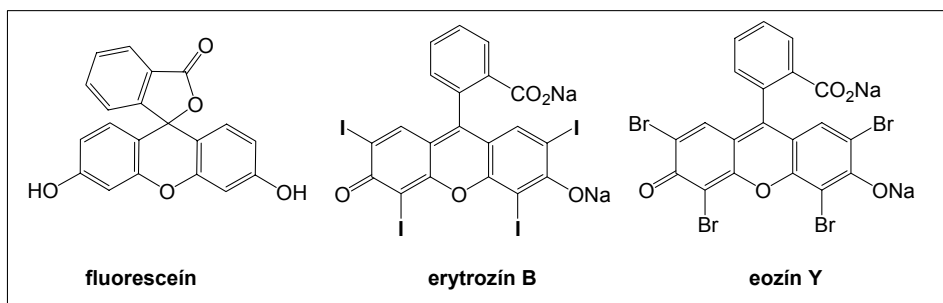
Kryštalová, alebo tiež genciánová violet' sa používa v **medicíne**, farbía sa ňou tinktúry na vonkajšie použitie, tiež sa používa ako nezmývateľná farba na kožu. **Lissamine green** alebo **tiež Zeleň S** sa používa aj na **prifarbovanie potravín** a nájdeme ju pri vymenúvaní zloženia **pod kódom E-142**. K triarylmethánovým farbivám patrí tiež veľká **skupina ftaleínových a sulfoftaleínových látok**, ktoré vznikajú reakciou ftaleínanhydridu, resp. anhydridu kyseliny 2-sulfobenzoovej s fenolmi, prípadne anilínmi. Prvotný produkt reakcie je bezfarebný alebo len slabobarebný a **až otvorenie laktónového cyklu pôsobením bázy poskytne farebné triarylmethánové zoskupenie**. Táto vlastnosť nachádza uplatnenie pri stanovení pH roztokov a tieto farbivá sa **používajú aj ako indikátory**. Niektoré farbivá z tejto skupiny sú tu uvedené:



Ako indikátory sa využívajú fenolftaleín, brómkrezolová zeleň, tymolftaleín.



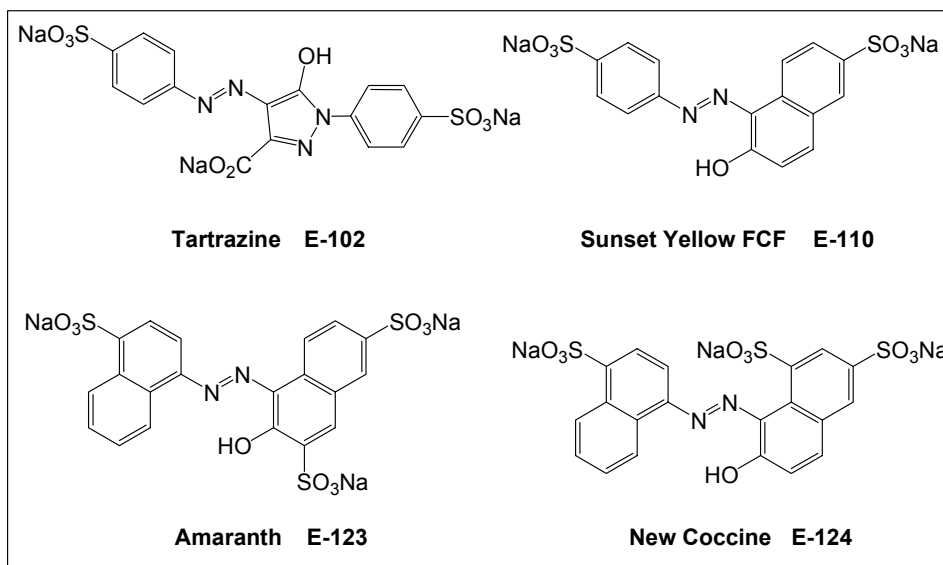
Fenolové kruhy môžu byť prepojené kyslíkom, intenzita farebnosti sa potom zvyšuje, látky sú farebné aj v kyslej oblasti a často vykazujú fluorescenciu. Tieto farbivá sa zaraďujú do skupiny xanténov podľa základného skeletu. Patrí sem fluoresceín, erytrozín a eozíny.



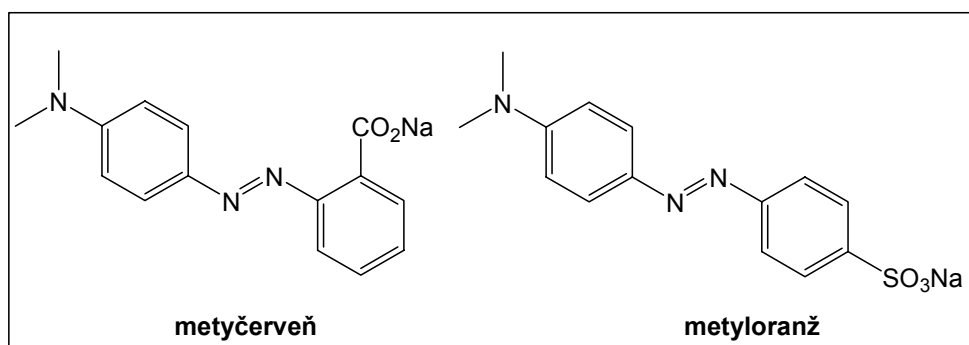
Erytrozín je tetrajódderivátom fluoresceínu, má krásnu červenú farbu a v potravinách je pod označením E-127.

Silnou absorpciou vo viditeľnom svetle sa vyznačuje väzba N=N. Už aj alifatické diazoslúčeniny sú žlté, či oranžové. **Farebnosť sa zintenzívňuje pri aromatických azolátkach.** Tie sa aj ľahšie pripravujú. Najdôležitejšia **syntetická reakcia**, ktorá k nim vedie, je reakcia medzi diazóniovou soľou a aktivovaným arénom, tzv. **kopulácia**. Pretože diazóniové soli sa pripravujú z anilínov, takéto farby sa niekedy nazývajú aj anilínové. **Vďaka ich výrobe vznikli** v druhej polovici 19. storočia prvé chemické továrne, dnes giganty ako **Bayer a BASF**.

V tejto skupine nachádzame aj **veľa potravinárskych farieb**, ktoré denne konzumujeme. **Prítomnosť viacerých sulfonylových či karboxylových skupín umožňuje dobrú rozpustnosť vo vode**, **naftalénové a heteroaromatické cykly** **vplývajú na vysokú stabilitu**, a teda aj relatívnu inertnosť molekuly.

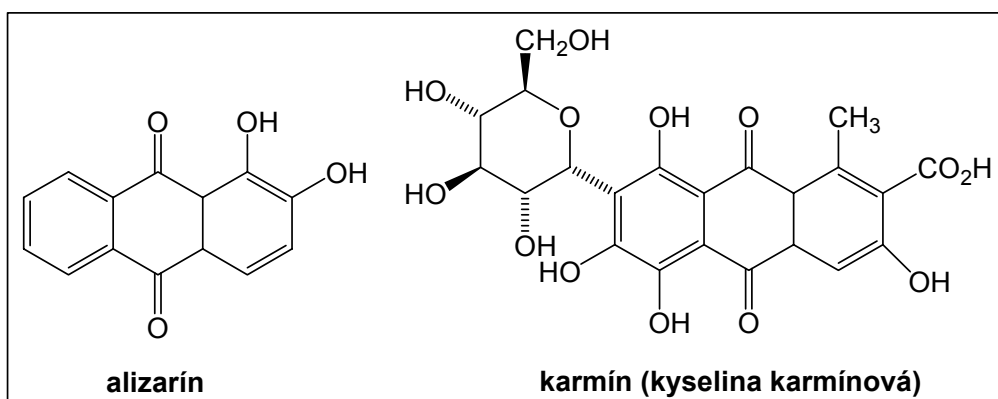


Tým, že niektoré azofarbivá majú funkčnú skupinu schopnú tvoriť soľ, mení sa podľa okolitého pH ich farba a dajú sa preto použiť ako indikátory. **Známe indikátory sú napr. metyloranž a metylčerven.**

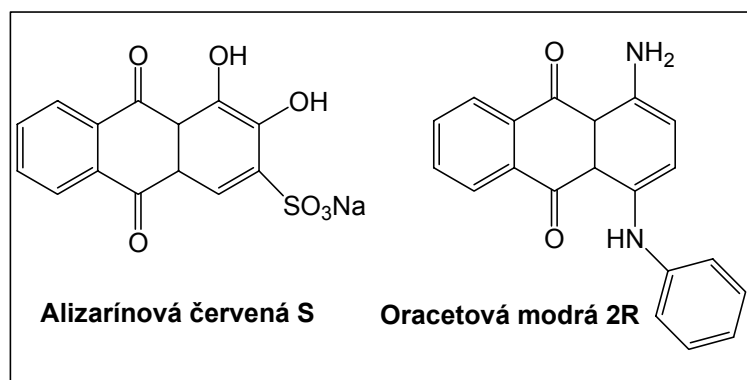


Historicky dôležitou skupinou sú **antrachinónové farbivá**. Patrí sem samotný **alizarín**, ktorý sa **získaval z koreňov rastliny marena farbiarska** (*Rubia tinctorum* L.). Dnes sa **vyrába synteticky**. Iné prírodné farbivo s antrachinónovou štruktúrou je **karmín**, alebo tiež košenila. Toto farbivo **je v tele červca** (*Dactylopius coccus* Costa), ktorý žije na opunciovitých kaktusoch v Latinskej Amerike. Neskôr sa dostal aj do Španielska, hlavne na Kanárske ostrovy. Dodnes sa karmín z neho získava a používa na prifarbovanie cukrovínok, jogurtov i červeného martini **pod kódom E-120**.

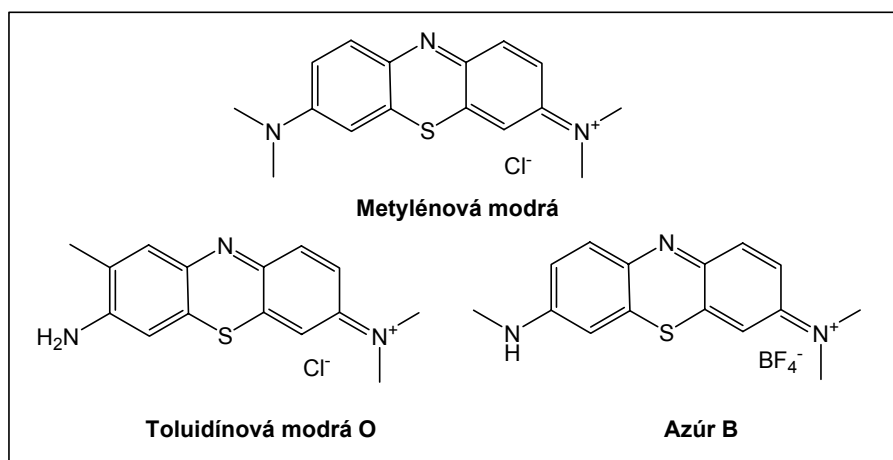




Obmieňaním štruktúry a následnou syntézou sa pripravili umelé antrachinónové farbivá ako napríklad **alizarínová červená S** a **oracetová modrá 2R**.



Priemyselne dôležité sú aj **fenotiazínové farbivá**, kam patrí **metylénová modrá**, **toluidínová modrá** a **azúr B**.

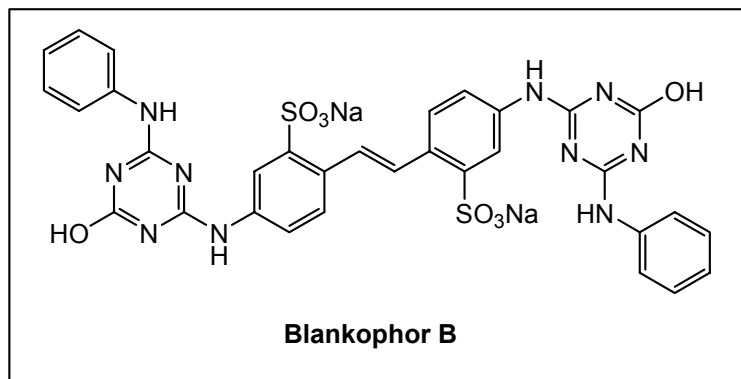


Na záver spomenieme **ftalokyanínové farbivá**. Je to relatívne nová skupina látok, tieto farby sú **veľmi stále** a používajú sa v **polygrafickom priemysle**. Ich farebnosť je daná **kovovým iónom (dvojmocná meď)**. Farebnými látkami s podobnou štruktúrou sú prírodné látky hemín v krvi a chlorofyl v rastlinách.

5.1.2 Organické zlúčeniny a fluorescencia⁸⁸

Časť svetelného žiarenia, ktoré látka absorbuje, sa vyžiari naspäť. Niekedy však **molekula vo vzbudenom stave prejde ešte pred emisiou na energeticky nižšiu úroveň a vyžiarené svetlo má potom väčšiu vlnovú dĺžku** (menšiu energiu, $E = hc/\lambda$) než pôvodne absorbované svetlo. Hovoríme o fluorescencii. **Fluoreskujúce organické zlúčeniny majú tiež systém konjugovaných väzieb**. Fluorescencia sa dá **dobre pozorovať, ak látku ožiarime ľudským okom neviditeľným ultrafialovým žiarením** a tá emituje vo viditeľnej oblasti. **Typickými látkami, ktoré svietia pod UV zdrojom, sú kondenzované aromatické uhl'ovodíky**. Používajú sa ako aktívna zložka v scintilátoroch, ktoré slúžia na **detekciu neviditeľného ionizujúceho žiarenia**.

V dennom živote sa s fluorescenčnými látkami **stretávame ako s tzv. svietiacimi farbami**, typické je ich použitie v **zvýrazňovačoch**. Tým, že takéto zlúčeniny v určitej oblasti spektra **vydávajú viac svetla, než absorbujú**, zdá sa nám, že svietia. Z prírodných látok vykazuje fluorescenciu **chinín**. Absorbuje v ultrafialovej oblasti ($\lambda_{\text{abs}} = 335 \text{ nm}$) a na dennom svetle fluoreskuje slabo modro ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, časť až po 460 nm). Na tomto princípe fungujú aj **optické zjasňovače bielizne**. Príkladom je zlúčenina **Blankophor B** pridávaná do pracích práškov.



Charakteristickou a široko využívanou syntetickou látkou je **fluoresceín**. Fluorescencia sa pozoruje pri fluorescencii **aj pri vysokom zriedení** – okom až do 10^{-7} a v špeciálnych prístrojoch – fluorimetroch až do koncentrácie 10^{-9} (ppb, t.j. $1 \text{ mg} / 1\,000 \text{ L}$). Táto vlastnosť sa **využíva** v hydrogeológii **pri zisťovaní**

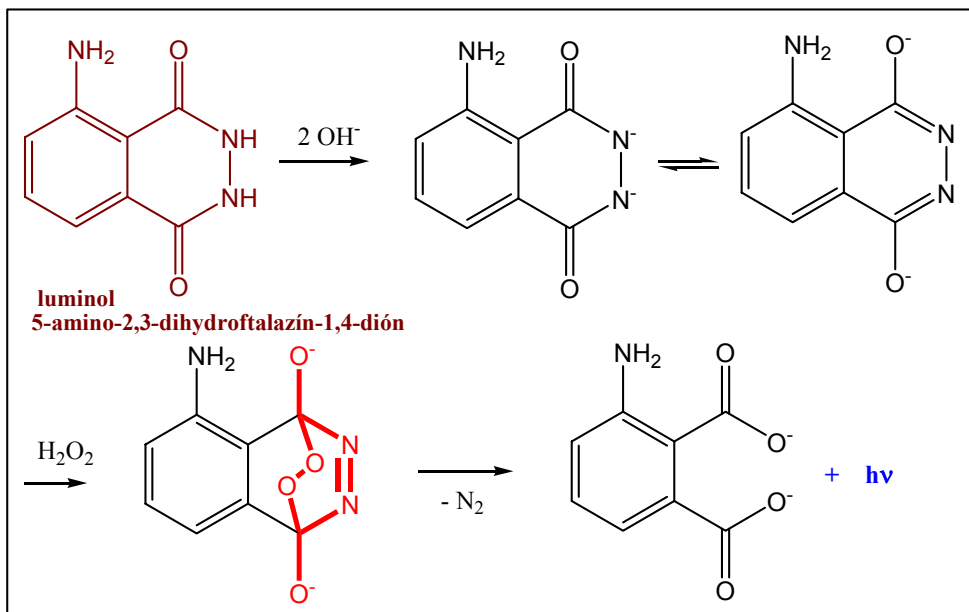
⁸⁸ http://www.chemistry.wustl.edu/~courses/spring_06/ch_257/06_L9_Fluorescence.pdf

podzemného prúdenia vôd v krasových oblastiach. Často je treba určiť, ktoré ponárajúce sa vodné toky súvisia s krasovými prameňmi, zvyčajne využívanými ako zdroj pitnej vody. Hoci zriedený roztok fluoresceínu je neškodný, v súčasnosti sa viac podzemné prúdenie zisťuje obyčajnou kuchynskou soľou. Chloridu sodného treba však rozpustiť aspoň stonásobne viac, detekcia sa potom robí meraním elektrickej vodivosti.

Deriváty fluoresceínu sa široko používajú **aj v molekulárnej biológii.** Fluoresceín s reaktívnou skupinou sa naviaže na niektoré bunkové štruktúry, ktoré sa takto zviditeľnia. Takéto značenie sa využíva aj pri sekvenovaní DNA v sekvenátoroch, keď sa modifikovaný fluoresceín naviaže na voľný koniec DNA a špecificky rozštiepené fragmenty sa potom po elektroforéze **fluorescenčne detegujú.**

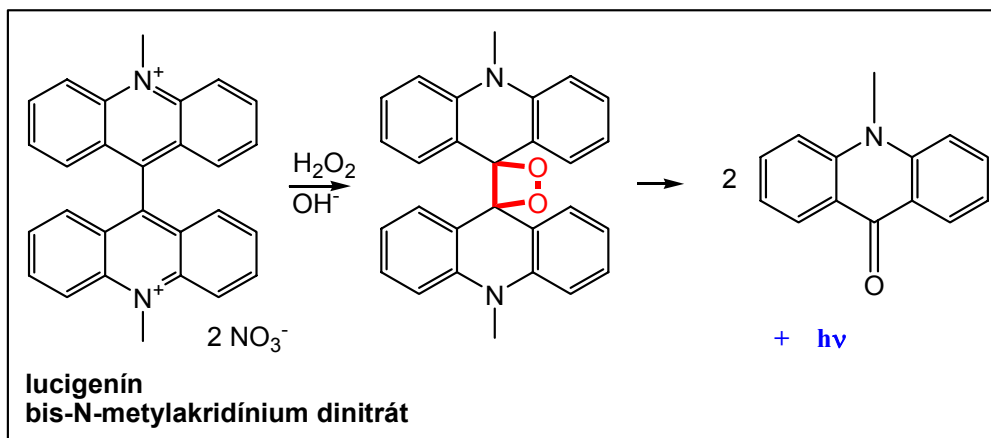
5.1.3 Chemiluminiscencia - chemické svetlo

Svetlo sa uvoľňuje aj pri niektorých oxidačných reakciách, ktoré prebiehajú pri bežných teplotách. Vzniká pri nich **energeticky bohatý peroxidický medziprodukt, ktorý pri rozpade emituje svetelné kvantum.** Vyššiu produkciu svetla dávajú pri oxidácii tri typy zlúčenín – **ftalazindióny, akridíniové soli a difenylloxaláty.** Predstaviteľom prvého typu je **luminol (5-amino-2,3-dihydroftalazín-1,4-dión).** Pri oxidácii peroxidom alebo vzdušným kyslíkom v bázičkom prostredí sa vytvorí tricyklický intermediát, z ktorého sa eliminuje molekula dusíka za súčasnej svetelnej emisie.

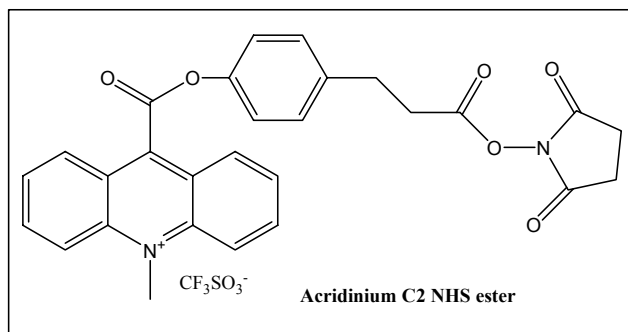


Reakcia **prebieha dobre len za katalýzy soľami niektorých prechodných kovov** (Fe, Cu, Co, Cr). Toto sa dá využiť v kriminalistike pri zisťovaní napr. stôp po krvi, ktoré obsahujú železo z hemoglobínu.

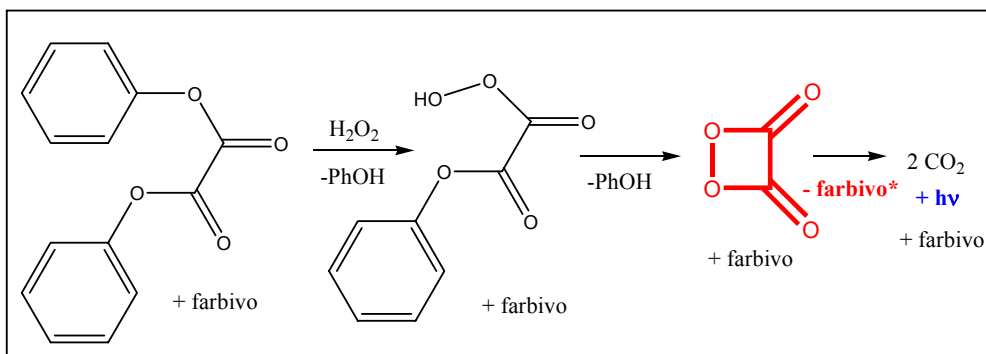
Druhý typ chemiluminiscentných zlúčenín reprezentuje **lucigenín** (bis-N-metylakridínium dinitrát). Oxidáciou peroxidom vodíka v alkalickom prostredí vzniká **štvorčlenný dioxetánový cyklus**, ktorý pri rozpade emituje **modrobielu svetlo**.



Deriváty metylakridíniových soľí s reaktívnou funkčnou skupinou sa používajú na **značenie biomolekúl**. Cieľové štruktúry sa dajú zobrazit' po oxidácii pomocou citlivých fotografických techník.



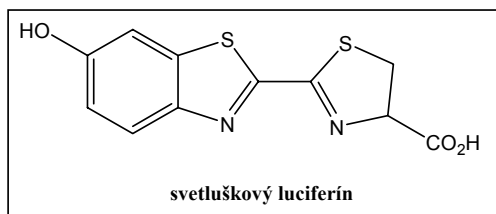
Skupina **difenyloxalátov** má **komerčné využitie v komerčných svietiacich tyčinkách** (bezpečnostnom svetle, safety light). Tieto plastové tyčinky obsahujú dve izolované zložky a to: **roztok oxalátu s fluorescenčným farbivom** a **roztok peroxidu vodíka**. Pri ohnutí tyčinky sklenená ampulka v tyčinke praskne, **roztoky sa premiešajú, nastane chemická reakcia a podľa farbiva sa emituje svetlo určitej farby**. Pri oxidácii fenyloxalátu vznikne 1,2-dioxetán-3,4-dión, ten sa rozpadá na oxid uhličitý, pričom sa emituje svetlo.



Komerčné výrobky využívajúce chemické svetlo sú dostupné aj v SR (firma RETECOM). Sortiment je na Internete. <http://www.retecom.sk/> Je tam napr. sekcia Chemické svetlá pre zábavu šport a reklamu.



Chemické reakcie spojené s uvoľňovaním svetelného žiarenia sú známe aj v živých organizmoch. Vtedy hovoríme o bioluminiscencii. Rozdiel oproti vyššie opísaným reakciám je ten, že na produkciu svetla je **nutný enzým, ktorý reakciu katalyzuje**. Enzým sa nazýva **luciferáza**, katalyzuje oxidáciu substrátu, ktorým je **luciferín**. V našich končinách je najznámejším organizmom **svätojánska muška** (svetluška). **Luciferín** obsiahnutý v svetlo-produkujúcich bunkách je derivátom benzotiazolu.

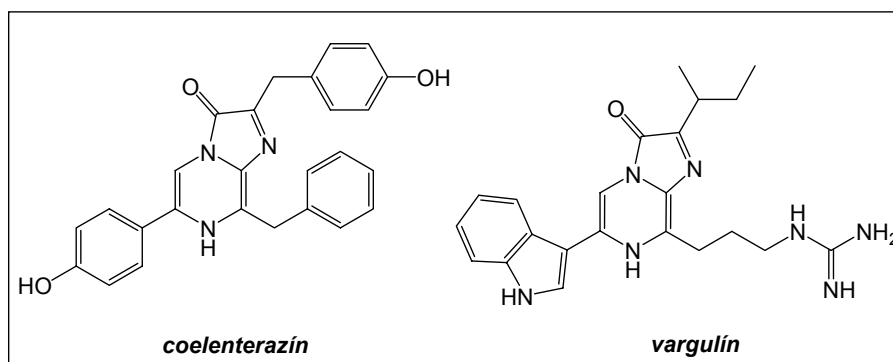


Bioluminiscencia je rozšírená pri organizmoch žijúcich v hĺbkach oceánov, kde neprenikne denné svetlo. Živočíchy tu bioluminiscenciu využívajú na hľadanie potravy, lákanie koristi i vyhľadávanie partnera. Takmer všetky

oceánske organizmy **produkujú modré svetlo, ktoré sa vo vode najmenej pohlcuje**, a preto majú aj uspôsobený zrak na vnímanie modrého svetla. Pri morských organizmoch uplatňujú iné typy zlúčenín, najznámejšie sú **coelenterazín** a **vargulín**.



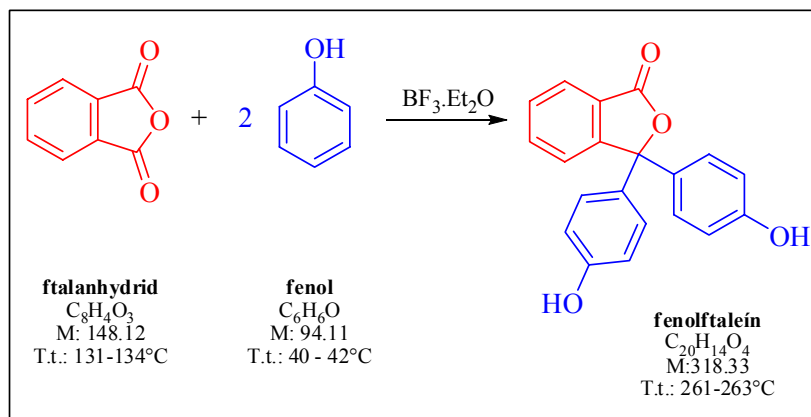
Svietiaca hlbokomorská ryba Svetiaca medúza Aequorea



5.2 Experimentálna časť

5.2.1 Príprava FENOLFTALEÍNU – acidobázický indikátor

Cieľ experimentu: Príprava fenolftaleínu, ukážka zmeny farby pri zmene pH



Literatúra: McKenna, J. F., Sowa, J. F., J. Amer. Chem. Soc., **1938**, 60, 124.

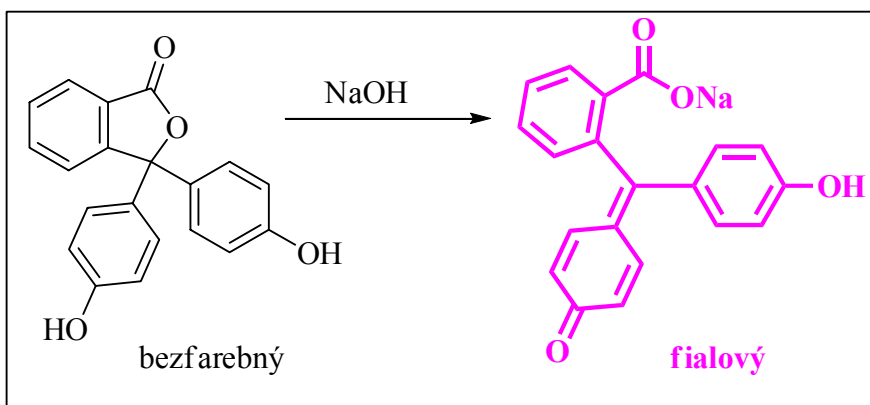
Experiment:

100% výtťažok je 1,59 g (5.00 mmol)

Do 10 ml kadičky alebo *Erlenmeyerovej* banky navážime 0.74 g (5.00 mmol, 1.00 mol ekv) ftalanhydridu (anhydrid kyseliny benzén-1,2-dikarboxylovej), pridáme 0,98 g (10.00 mmol, 2.00 mol ekv) fenolu a 0,5 ml eterátu fluoridu boritého. Reakčnú zmes zahrievame 30 min za občasného miešania, ponorenú v olejovom kúpeli, ktorého teplota je 200 - 220 °C. Tuhé látky sa pri tejto teplote roztopia a počas reakcie uniká voda ako vedľajší produkt.

Reakciu uskutočňujeme v digestóriu. Na reakciu nepoužívame spätný chladič, lebo kondenzujúca voda by spôsobovala prskanie reakčnej zmesi zahriatej na vysokú teplotu. Po 30 min ohrevu necháme reakčnú zmes vychladnúť, pridáme k nej 5 ml vody a zahrievame tak, aby voda vrela 5 min. Po ochladení vodu z tuhých podielov zlejeme, pridáme nových 5 ml vody, tuhú látku zoškriabeme zo stien špachtľou, odfiltrujeme na filtri (*prípadne na frite*) a vysušíme. Tuhú čiernu látku dáme do 25 ml 50% etanolu, povaríme a prefiltrujeme. Zahustením filtrátu dostaneme asi 0,5 g fenolftaleínu. Ak potrebujeme čistý fenolftaleín, prekryštalizujeme ho ešte raz zo zriedeného etanolu.

Na pozorovanie zmeny farby rozpustíme malé množstvo fenolftaleínu (prášok na hrote špachtle, asi 10 mg) v 5 ml 50% etanolu (môžeme použiť aj filtrát po zriedení) a po kvapkách pridávame 5 % vodný roztok NaOH. Roztok zmení farbu na červenofialovú.



Podobne sa mení z bezfarebnej zlúčeniny na tmavomodrú aj tymolftaleín. Táto jeho vlastnosť sa dá použiť vo forme tajného atramentu. Pripravíme si roztok 0,1 g tymolftaleínu v 5 ml 50% etanolu. Pridáme k nemu 2-4 kvapky 10% NaOH, až je roztok tmavomodrý. S týmto roztokom napíšeme vetu na papier. Po vyschnutí a dlhšom státi na vzduchu písmo vplyvom vzdušného CO_2 zmizne. Keď sa nám nechce čakať, zmiznutie docielime vystavením papiera parám HCl nad otvorenou fľašou s koncentrovanou kyselinou chlór vodíkovou. Písmo spätne vyvoláme pretrením papiera vatou namočenou v 10% roztoku NaOH.

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

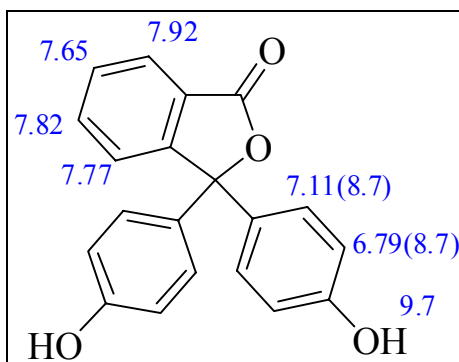
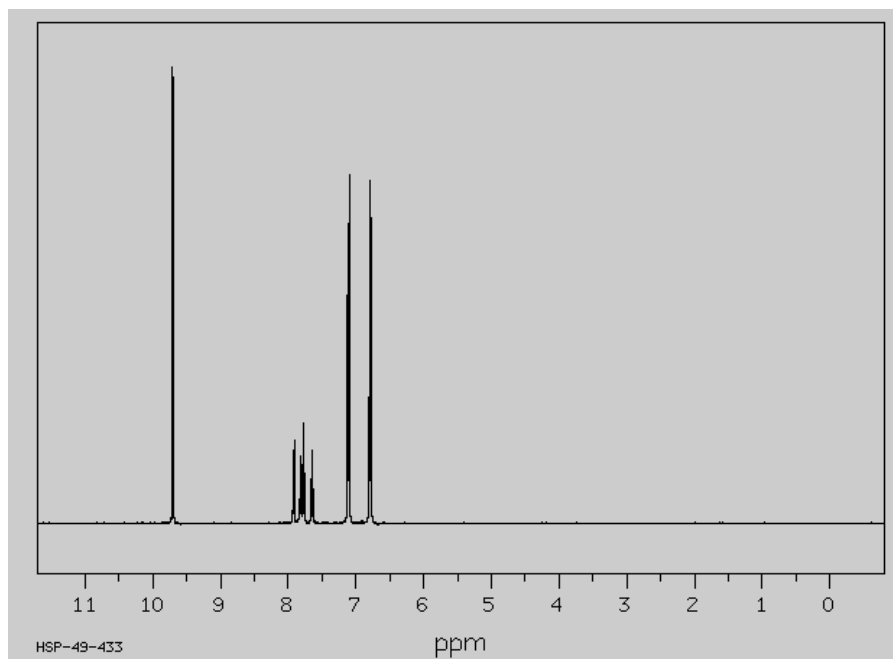
Chemikálie: ftalanhydrid, fenol, eterát fluoridu boritého, etanol, hydroxid sodný, tymolftaleín, kyselina chlór vodíková

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum fenolftaleínu:

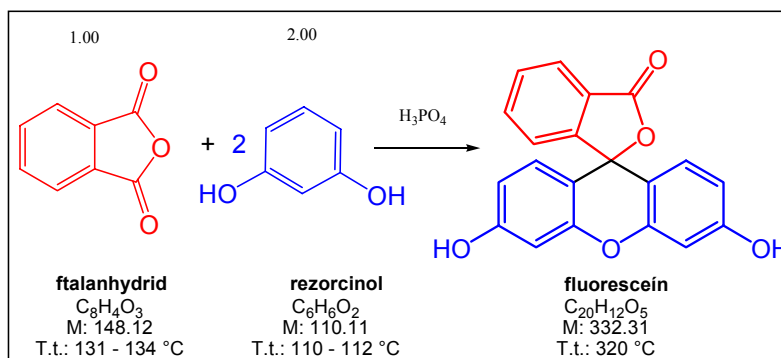
^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , TMS): 9.70 (s, 2H, OH), 7.92 (m, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.77 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H)

Fenolftaleín:



5.2.2 Príprava FLUORESCÉINU – detektívna molekula

Cieľ experimentu: príprava flouresceínu, ukážka jeho fluorescenčných vlastností



Literatúra Cihelník, S., Stibor, I., Lhoták, P., Coll. Czech. Chem. Commun., **2002**, 67, 1779 - 1789.

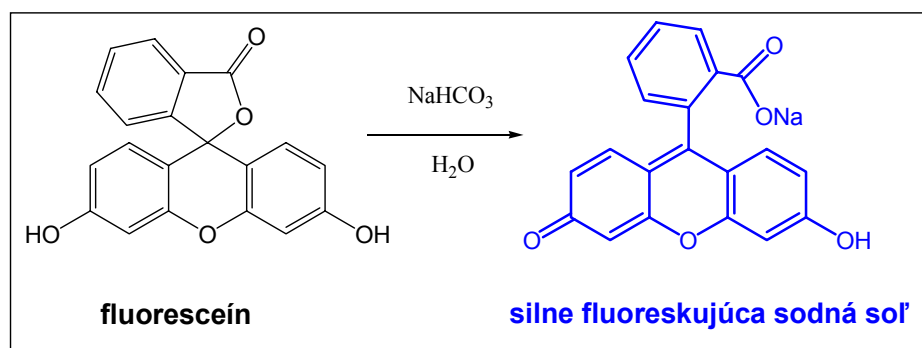
Experiment:

100% výtťažok je 1.66 g (5.00 mmol)

Do 10 ml kadičky alebo Erlenmayerovej banky navážime 0.74 g (5.00 mmol, 1.00 mol ekv) ftalanhydridu (anhydrid kyseliny benzén-1,2-dikarboxylovej), pridáme 1.10 g (10.00 mmol, 2.00 mol ekv) rezorcinolu (benzén-1,3-diolu) a 2 kvapky konc. kyseliny fosforečnej. (Ak nie sú východiskové tuhé látky práškové, tak sa pred vážením rozotrujú na prášok v tretej miske.) Do kadičky alebo banky dáme magnetické miešadielko a reakčnú zmes zahrievame ca 25 min za miešania ponorenú v olejovom kúpeli, ktorého teplota je 220 °C. Tuhé látky sa pri tejto teplote roztopia a počas reakcie uniká voda ako vedľajší produkt. Táto čiastočne kondenzuje na stenách banky.

Na reakciu nepoužívame spätný chladič, lebo kondenzujúca voda by spôsobovala prskanie reakčnej zmesi zahriatej na vysokú teplotu. Po 20 – 25 min ohrevu zmes necháme vychladnúť a pridáme k nej 5 ml vody, potom zmes zahrievame 5 min tak, aby voda vrela. Po ochladení vodu z tuhých podielov zlejeme, pridáme nových 5 ml vody, tuhú látku zoškriabeme zo stien špachtľou, odfiltrujeme na filtri (prípadne na frite) a vysušíme. Ak potrebujeme čistý fluoresceín, prekryštalizujeme zmes z EtOH. Po kryštalizácii získame 0.76 g fluoresceínu v podobe tuhej červenej látky (čo predstavuje 46 % výtťažok).

Na pozorovanie fluorescence rozpustíme malé množstvo fluoresceínu (prášok na hrote špachtle) v 5 ml acetónu a tento roztok vylejeme do 500 ml 1 % roztoku $NaHCO_3$. Fluoreskuje sodná soľ fluoresceínu, ktorá sa z neho vytvorí vplyvom bázičného prostredia.



V odrazenom svetle je vidieť intenzívne zelené sfarbenie spôsobené fluorescenciou. Ešte výraznejšiu fluorescenciu môžeme pozorovať aj pod ultrafialovým svetlom, najlepšie tak, ak malé množstvo vodného fluoreskujúceho bázičného roztoku dáme na hliníkovú fóliu alebo do bieleho porcelánového téglíka a vsunieme pod UV lampu. V sklených nádobách a v skúmavkách možno fluorescenciu pod UV pozorovať len na povrchu alebo tesne pod ním, nakoľko sklo a aj voda UV lúče pohlcujú.

Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

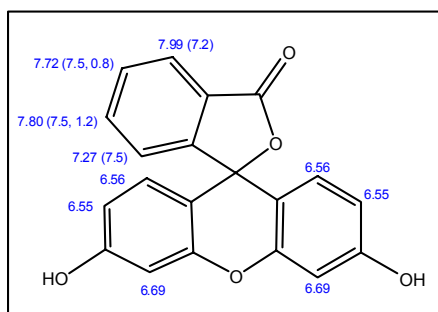
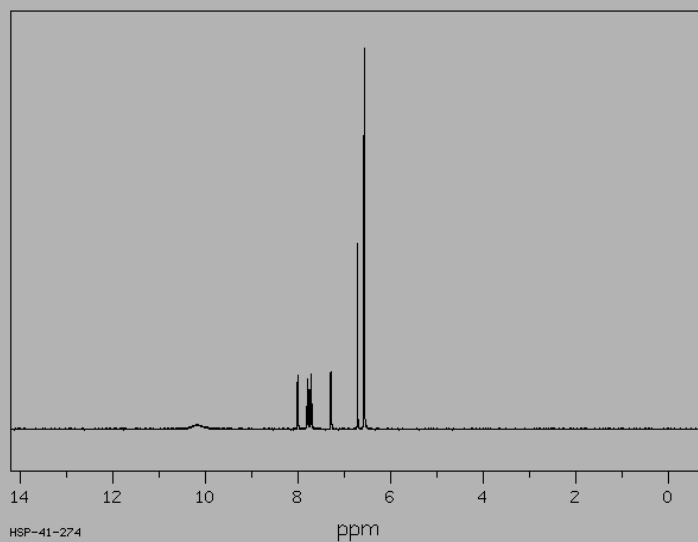
Chemikálie: ftalanhydrid, rezorcinol, kyselina fosforečná, etanol, hydrogénuhličitan sodný, acetón

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum fluoresceínu:

^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS): δ = 7.99 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.80 (td, 1H, J = 7.5 a 1.2 Hz), 7.72 (td, 1H, J = 7.5 a 0.8 Hz), 7.27 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 6.69 (m, 2H), 6.56 (m, 2H), 6.66 (m, 2H).⁸⁶

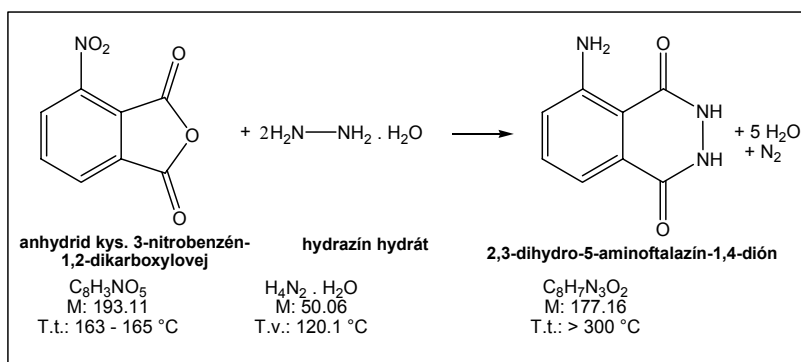
fluorescein



Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

5.2.3 Syntéza LUMINOLU – prekursoru chemického svetla

Cieľ: Príprava luminolu, ukážka chemiluminiscencie



Literatúra: Redemann, C.T., Redemann, C.E., Org. Synthesis, Coll. Vol.3, New York, 656 - 657 a 69 -70.

Experiment:

Do 10 ml kadičky alebo Erlenmeyerovej banky s magnetickým miešadlom navážime 0.97 g (5.00 mmol, 1.00 mol ekv) anhydridu kyseliny 3-nitrobenzén-1,2-dikarboxylovej, pridáme 3.0 ml trietylénglykolu a za miešania 0.75 ml (15.00 mmol) čistého hydrazín hydrátu.

Reakčná zmes sa pritom samovoľne zahreje na 40 – 50°C. Banku s reakčnou zmesou ponoríme do olejového kúpeľa a za miešania zahrievame tak, aby teplota v olejovom kúpeli bola 170 - 220 °C. Tuhá látka sa v priebehu reakcie rozpustí a odparuje sa vzniknutá voda.

Nepoužívame spätný chladič, lebo potrebujeme, aby vznikajúca voda unikla. Reakciu uskutočňujeme v digestóriu, lebo hydrazín je jedovatá látka. Zahrievanie ukončíme po 20 min., keď začne vypadávať tuhý produkt. Zmes necháme vychladnúť a potom reakčnú zmes vylejeme do 75 ml vody. Žltý kryštalický produkt odfiltrujeme na Büchnerovom lieviku a vysušíme pod infračervenou lampou.

Pozorovanie chemiluminiscencie: A, Do 100 ml banky dáme 1 g KOH, 50 ml dimetylsulfoxidu, 1 ml vody a miešame, kým sa KOH nerozpustí. Potom dáme na hrot špachtle luminol, banku uzavrieme, pretrepeme a pozorujeme luminiscenciu. B, Pripravíme si roztok I z 0,1 g luminolu, 5 ml 5% NaOH a 100 ml vody a roztok II z 0,25 g K₃Fe(CN)₆, 5 ml 30% H₂O₂ a 100 ml vody. Roztoky I a II zmiešame v tmavej komore a pozorujeme emisiu svetla.

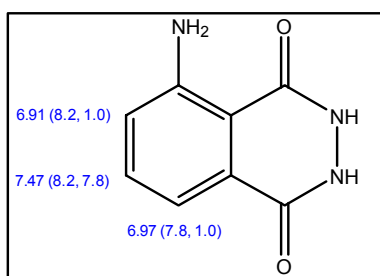
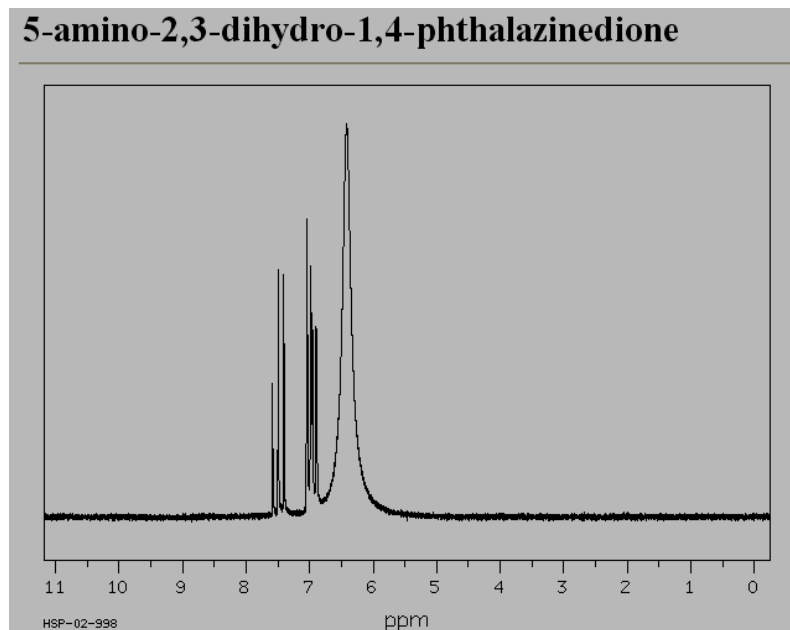
Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: anhydrid kyseliny 3-nitrobenzén-1,2-dikarboxylovej, hydrazín hydrát, trietylénglykol, dimetylsulfoxid, KOH, NaOH, $K_3Fe(CN)_6$.

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme 1H -NMR spektrá.

Riešené 1H -NMR spektrum luminolu:

1H -NMR: (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): δ = 7.47 (dd, 1H, J = 8.2 a 7.8 Hz), 6.97 (dd, 1H, J = 7.8 a 1.0 Hz), 6.91 (dd, 1H, J = 8.2 a 1.0 Hz). Ďalšie signály patria vodíkom na dusíkoch.⁸⁹

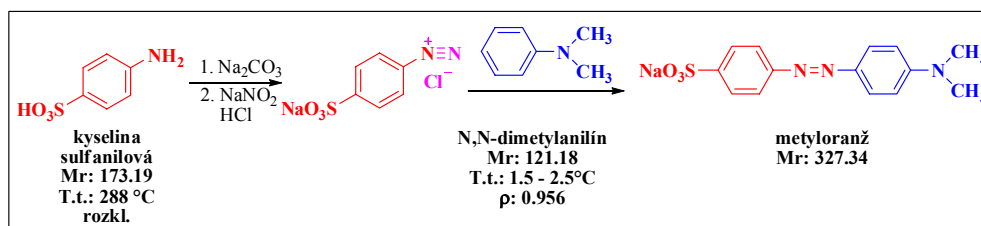


Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

⁸⁹ http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/direct_frame_top.cgi?lang=eng

5.2.4 Syntéza METYLORANŽE – acidobazického indikátoru

Cieľ: Príprava metyloranže, ukážka zmeny farby pri zmene pH



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1998, 144.

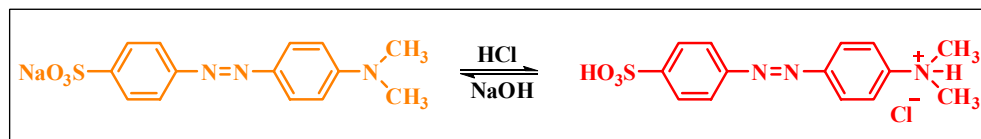
Experiment:

100% výtťažok je 2.58 g (7.89 mmol)

Do 250 ml kadičky dáme 0,71 g (6,7 mmol) uhličitanu sodného, pridáme 1,73 g (10 mmol) kyseliny sulfanilovej (4-aminobenzénsulónovej) a tuhé látky rozpustíme v 30 ml vody. Do roztoku sa pridáme 50 ml ľadu a roztok 0,69 (10 mmol) dusitanu sodného v 5 ml vody. Potom pomaly pridáme roztok kyseliny chlór vodíkovej (1,5 ml koncentrovanej HCl v 8,5 ml studenej vody). V druhej 25 ml kadičke rozpustíme 1 ml (7.89 mmol) N,N-dimetylanilínu v roztoku kyseliny chlór vodíkovej (1,7 ml koncentrovanej HCl v 5 ml studenej vody).

Roztok ochladíme v ľadovom kúpeli a za stáleho miešania tyčinkou ho pomaly prilejeme do diazotovanej kyseliny sulfanilovej v prvej kadičke. Potom pridáme do reakčnej zmesi 15 ml 10% roztoku NaOH a 10 g NaCl. Reakčnú zmes miešame, aby sa NaCl rozpustil, vypadnutú oranžovú zrazeninu odsajeme na Büchnerovom lieviku, vysušíme na vzduchu, odvážime a vypočítame výtťažok. Teplotu topenia nestanovujeme, lebo produkt sa pri zahrievaní rozkladá. Kryštalický produkt získame kryštalizáciou z metanolu, alebo 80% etanolu.

Pozorovanie farebnej zmeny: Na hrot špachtle (asi 10 mg) naberieme metyloranž, rozpustíme ju v 50 ml vody. Po kvapkách pridávame 20% kyselinu chlór vodíkovú. Farba roztoku prejde do červenej. Keď potom pridáme 20% roztok NaOH, farba sa zmení na pôvodnú svetlooranžovú.



Pri reakcii s HCl sa sodná soľ zmení na voľnú kyselinu, resp. hydrochlorid odvodený od anilínu, ktorý absorbuje pri vyšších vlnových dĺžkach.

Upozornenie:

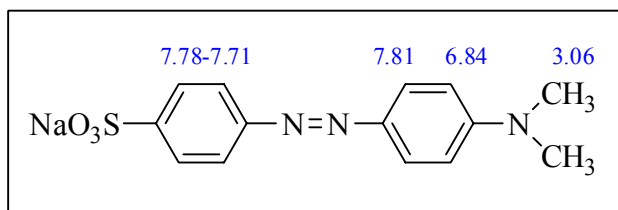
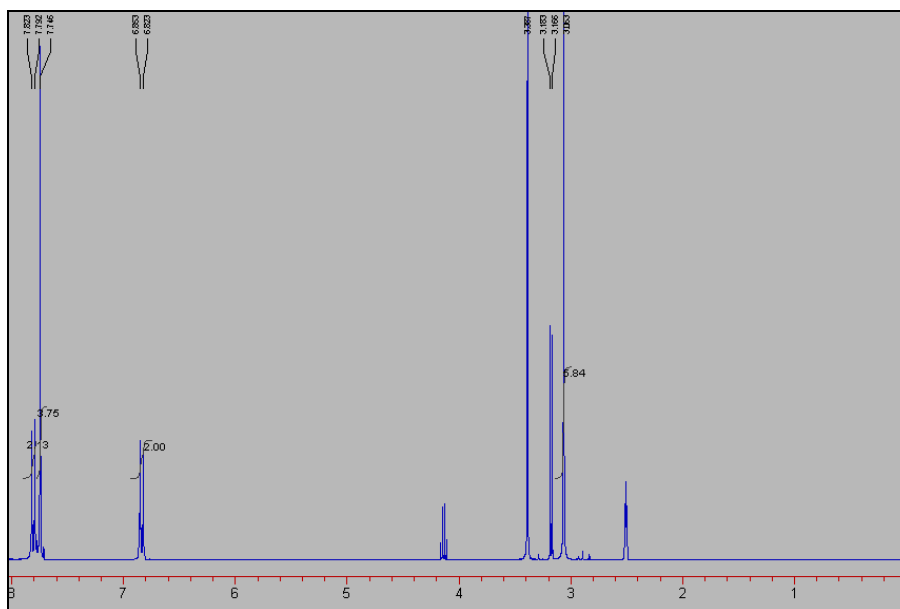
- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: kyselina sulfanilová, *N,N*-dimetylanilín, uhličitan sodný, dusitan sodný, kyselina chlór vodíková, hydroxid sodný, chlorid sodný, etanol

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

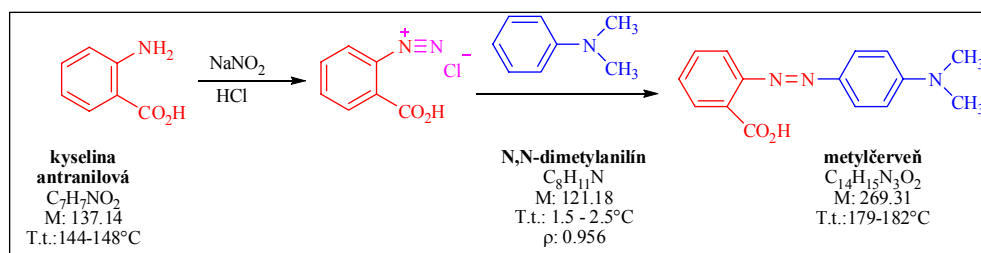
Riešené ^1H -NMR spektrum metyloranže:

^1H NMR: (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS): 7.81 (d, $J = 9.1\text{Hz}$, 2H), 7.78 – 7.71 (m, 4H), 6.84 (d, $J = 9.2\text{Hz}$, 2H), 3.06(s, 6H, NMe_2).



5.2.5 Syntéza METYLČERVENE – acidobázického indikátora

Cieľ: Príprava metylčervene, ukážka zmeny farby pri zmene pH



Literatúra: Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová a Ján Šraga, Laboratórne cvičenie z organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Bratislava, 1998, 142.

Experiment:

100% výťažok je 5.39 g (20 mmol)

Do 25 ml kadičky dáme 2,75 g (20 mmol) kyseliny antranilovej, 6 ml vody a 2 ml koncentrovanej kyseliny chlór vodíkovej. Obsah kadičky miešame a mierne zahrejeme, aby sa tuhá látka rozpustila. Roztok prelejeme do 100 ml kadičky ponorenej do ľadového kúpeľa a za stáleho miešania pridáme zmes 10 g drveného ľadu a 3 ml koncentrovanej HCl . Keď teplota v reakčnej zmesi klesne pod $3^\circ C$, pridávame pomaly roztok 1,4 g (20 mmol) dusitanu sodného v 3 ml vody.

K pripravenému roztoku diazóniovej soli pridávame za stáleho miešania 3 ml (25 mmol) N,N -dimetylanilínu. Teplotu reakčnej zmesi po celý čas udržiavame v rozmedzí $3 - 5^\circ C$. Potom pridáme 35 mmol octanu sodného v 4 ml vody a reakčnú zmes necháme za občasného miešania stáť 1 hod. Teplotu necháme vystúpiť na $20^\circ C$ (teplotu miestnosti).

Vylúčený produkt odsajeme, premyjeme 5 ml 10% kyseliny octovej a vodou. Tuhú látku z filtra suspendujeme v 20 ml metanolu a zahrievame na var 10 min. Po ochladení farbivo odsajeme, premyjeme 15 ml studeného metanolu a prípadne prekryštalizujeme z toluénu. Čistý produkt vysušíme, stanovíme hmotnosť, teplotu topenia a výťažok.

Vodný roztok metylčervene je v kyslej oblasti červený a v alkalickej žltý. Zmenu farby pozorujeme rovnako ako pri metyloranži, postupným prikvapkávaním roztoku $NaOH$, resp. HCl .

Upozornenie:

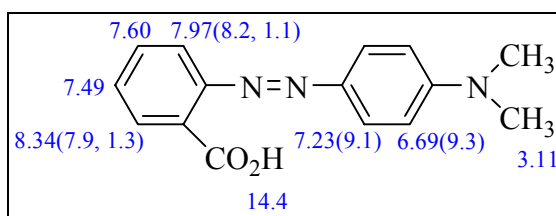
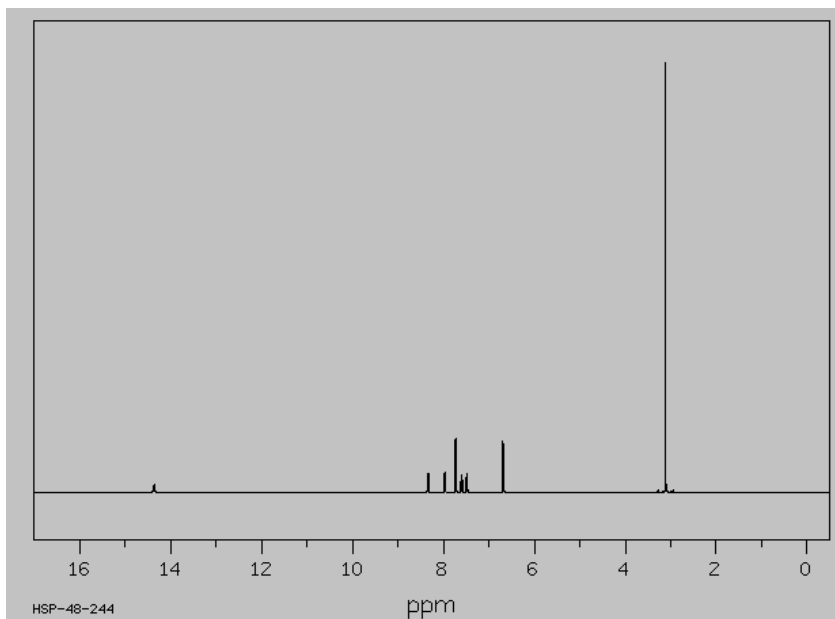
- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: kyselina antranilová, dusitan sodný, *N,N*-dimetylanilín, octan sodný, kyselina chlorovodíková, kyselina octová, metanol, toluén

Spektrálna charakteristika: Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum metylčervene:

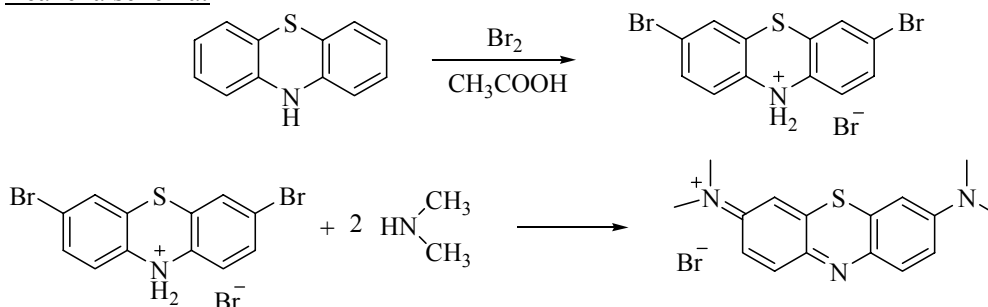
^1H NMR: (400 MHz, DMSO- d_6 , TMS): 14.4 (s, 1H, COOH), 8.34 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H), 7.97 (dd, $J = 8.2, 1.1$ Hz, 1H), 7.60 (m, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.23 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 6.69 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 3.11 (s, 6H, NMe_2)



5.2.6 Syntéza METYLÉNOVEJ MODREJ – redoxného indikátora

Cieľ: Príprava farbiva metylénová modrá, zmena sfarbenia pri redoxnej reakcii

Reakčná schéma:



Literatúra: Leventis, N., Chen, M., Sotiriou-Leventis, C., Tetrahedron, **1997**, 53, 10083-10092.

Experiment:

I. Do 100 ml Erlenmeyerovej banky navážime 0,2 g (1 mmol) fenotiazínu (biela, resp. šedá tuhá látka), pridáme 10 ml ľadovej kyseliny octovej, v ktorej sa za zahrievania rozpustí. Po ochladení na laboratórnu teplotu pridáme naraz, za intenzívneho miešania na magnetickom miešadle 10 ml roztoku brómu v kyseline octovej (1 ml Br_2 , 19,5 mmol). Reakčnú zmes necháme miešať 1 minútu, potom do nej za miešania vlejeme 50 ml vody. Po 30 min miešania odsajeme na Büchnerovom lieviku tmavú tuhú látku - dibrómfenotiazíniumbromid, ktorý na filtri premyjeme vodou, dietyléterom a necháme vysušiť.

II. Do 50 ml banky sa dáme 25 ml chloroformu, 2 ml 2 M roztoku dimetylamínu v metanole (4 mmol) a 0,1 g 3,7-dibrómfenotiazíniumbromidu (0,23 mmol). Reakčnú zmes necháme intenzívne miešať v atmosfére dusíka 2 hod, potom rozpúšťadlá odparíme a zvyšok chromatografujeme na stĺpci silikagél, pričom eluentom je zmes chloroform/ metanol 95 : 5. Výtlačok produktu je 0,07 g (85 %).

Pozorovanie zmeny sfarbenia metylénovej modrej pri redukcii a oxidácii. Pripravenú metylénovú modrú (10 mg) rozpustíme v 50 % etanole (10 ml). Do roztoku 5 g glukózy a 0,5 g hydroxidu sodného v 50 ml vody pridáme 0,5 ml roztoku metylénovej modrej. Modrý roztok sa v uzavretej 100 ml banke do 10 min odfarbí vplyvom redukčných vlastností glukózy. Po zatrasení bankou roztok opäť zmodrie. Redukovanú formu metylénovej modrej oxiduje vzdušný kyslík na farebnú oxidovanú formu. Farebný prechod sa dá niekoľkokrát zopakovať.

Vypadnutú kryštalickú zrazeninu odfiltrujeme. Ešte vlhkú zrazeninu suspendujeme v 10 ml 2M kyseliny chlorovodíkovej, povaríme 5 min a za horúca prefiltrujeme. Po vysušení pod infračervenou lampou získame 0.14 g (30 %) 10,10'-dimetyl-9,9'-diakridénu, ktorý sa dá prekryštalizovať z pyridínu. Surový produkt rozpustíme v 3 ml horúcej zriedenej kyseline dusičnej (25 %) a po ochladení vypadnú z kyseliny žlté lístky lucigenínu, ktoré odfiltrujeme a vysušíme.

Pozorovanie luminiscencie:

V 10 ml sklenenej nádobke zmiešame 2 ml 10% roztoku peroxidu vodíka, 2 ml 1% roztoku KOH a 1 ml 1% roztoku lucigenínu (stačí dať na hrot špachtle produktu). Nádobku pretrepeme a v tmavej komore pozorujeme intenzívne zelené svetlo.

Upozornenie:

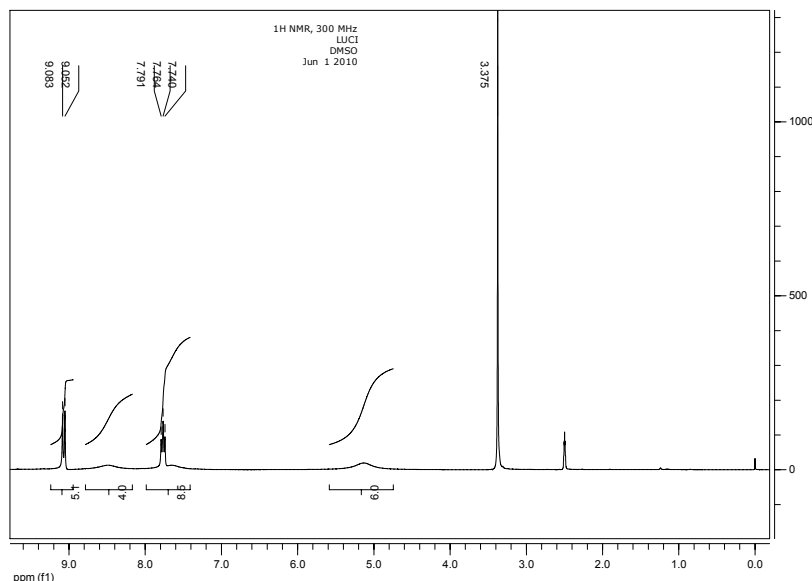
- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Chemikálie: N-metylakridón, kyselina octová, práškový zinok, kyselina dusičná, peroxid vodíka, hydroxid draselný.

Spektrálna charakteristika : Na potvrdenie štruktúry pripravenej organickej zlúčeniny použijeme ^1H -NMR spektrá.

Riešené ^1H -NMR spektrum lucigeninu:

^1H NMR: (300 MHz, DMSO- d_6 , TMS, ppm): 9.07(d, $J=9.3$ Hz, 4H), 8.49 (br. s, 4H), 7.76 (t, $J=7.8$ Hz, 4H), 7.64 (br. s, 4H), 5.14 (br. s, 6H).



6 Organické zlúčeniny a fyzikálna chémia

6.1 Úvod k oscilačným reakciám a kryoskopickému určeniu mólovej hmotnosti

doc. RNDr. Ivan Valent, CSc.

Cieľ: štúdium oscilačnej oxidácie kyseliny malónovej a stanovenie mólovej hmotnosti organických látok a jej určenie kryoskopickou metódou

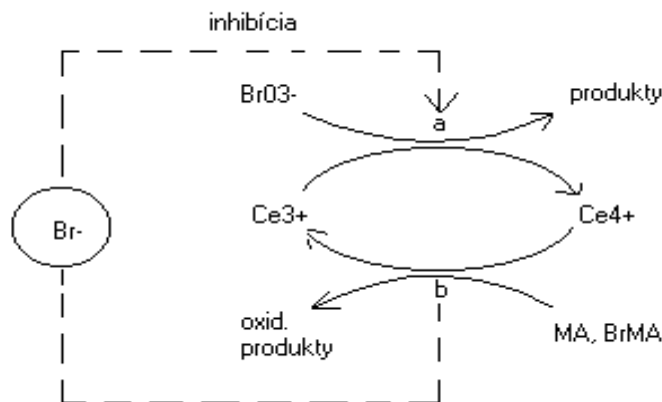
6.1.1 Štúdium oscilačnej chemickej reakcie a chemických vln

Nelineárna dynamika je univerzálnou medziodborovou vedeckou disciplínou, ktorá dnes svojimi výsledkami prispieva do mnohých oblastí života. Predmetom jej skúmania je zložitý časový a časovo-priestorový dynamický správanie sa najrôznejších sústav od relatívne jednoduchých fyzikálnych modelov cez zložitejšie systémy chemické až po vysokoorganizované biologické, ekologické, či dokonca ekonomické a sociologické sústavy. Objekty takýchto sústav môžu byť chemické zlúčeniny, živé organizmy, ale aj napr. ekonomické veličiny ako hrubý domáci produkt, úroveň nezamestnanosti, ceny akcií a pod. Nelineárna dynamika má v súčasnosti rozvinutý rozsiahly teoretický aparát založený na matematickom základe, najmä teórii **sústav diferenciálnych rovníc**. Spomínané objekty vstupujú v rámci daného dynamického systému do vzájomných vzťahov, ktoré možno opísať jednou alebo oveľa častejšie viacerými diferenčnými alebo diferenciálnymi rovnicami. Tieto rovnice, ako nasvedčuje názov disciplíny, sú spravidla nelineárne. Práve táto nelinearita spôsobuje zložitý nemonotónny časový vývoj celej sústavy s fascinujúcou a často veľmi prekvapujúcou a na prvý pohľad ťažko predpovedateľnou dynamikou. Príkladmi takéhoto správania môžu byť pulzujúce elektrické obvody a turbulencia vo fyzike, prudké zmeny počasia v meteorológii, oscilačné reakcie v chémii, populačná dynamika v rôznych biodisciplínach, ale aj striedanie konjunktúry a recesie v ekonomických systémoch a obmieňanie pravicových a ľavicových vlád v politike.

Medzi najdôležitejšie a najlepšie preskúmané chemické nelineárne dynamické systémy patria reakcie typu **Belousovova – Žabotinského**. Tieto reakcie poskytujú celý rad fascinujúcich javov – od bistability, cez periodické oscilácie medzi produktmi, až po zložitú osciláciu a chaos. Samotná Belousovova – Žabotinského (BŽ) reakcia bola publikovaná v roku **1958 Belousovom ako oxidácia kyseliny citrónovej bromičnanovými iónmi za prítomnosti ceričitých iónov**. Reakcia bola **zaujímavá svojim vizuálnym efektom**, kde sa **oscilačne menila farba sústavy medzi žltým a bezfarebným roztokom**. Neskôr sa ďalšími experimentmi ukázalo, že je možné nahradiť niektoré komponenty, napríklad kyselinu citrónovú za kyselinu malónovú či jej deriváty. Podobne aj redoxný katalyzátor $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ sa dá nahradiť iným, napr. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Často sa ako

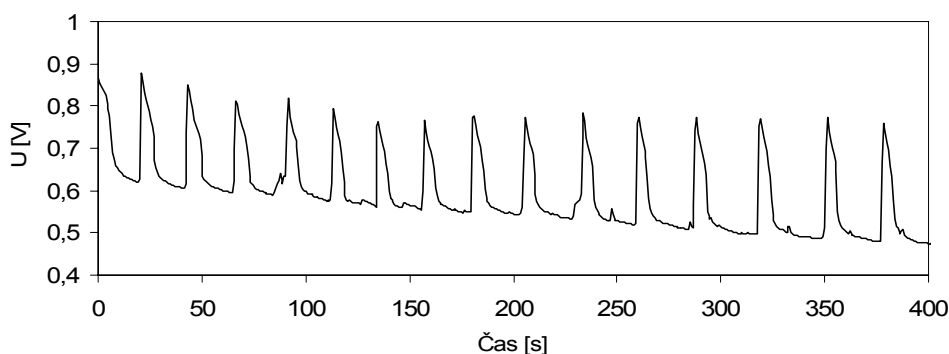
katalyzátor používa **feroín (komplex Fe^{2+} s 1,10-fenantrolínom)**, ktorý zároveň **plní funkciu farebného indikátora s efektným striedaním modrej a červenej formy**. Dnes rozumieme pod pojmom Belousovova – Žabotinského reakcia systém, v ktorom dochádza k oxidácii substrátu bromičnanovými aniónmi za prítomnosti redox katalyzátora a uvoľňujú sa Br^- ióny. Dôležitosť tejto reakcie spočíva v tom, že jej systematické skúmanie pomohlo nielen objasniť zákonitosti oscilačných systémov, ale aj etablovalo chemické oscilátory ako dôležitú oblasť v chemickej kinetike, čo podnietilo ďalší výskum týchto javov.

Princíp mechanizmu Belousovovej – Žabotinského reakcie je možné opísať ako systém dvoch do seba zapadajúcich „kolies“ (Obr. 1.).



Obr. 1 Schéma Belousovovej – Žabotinského oscilačnej reakcie.
MA je kyselina malónová, BrMA je kys. brómmalónová

V procese (a) prebieha autokatalytická oxidácia Ce^{3+} iónov bromičnanom za vzniku medziproduktu HBrO_2 . Oxidovaná forma katalyzátora reaguje so zmesou kyseliny malónovej (MA) a brómmalónovej (BrMA) v procese (b), za vzniku redukovanej formy a bromidových iónov. Práve Br^- ióny hrajú v oscilačnom mechanizme kľúčovú úlohu. Majú totiž schopnosť inhibovať autokatalytický proces (a). Ak sa ich koncentrácia zvýši až na kritickú hodnotu, dôjde k „prepnutiu“ procesu (a) na reakciu HBrO_2 s bromidovými iónmi za vzniku Br_2 , ktorý následne brómuje organický substrát. Autokatalytická tvorba Ce^{4+} je zablokovaná a dominantný je proces (b). Po vyčerpaní inhibítora Br^- sa opäť začína zvyšovať rýchlosť procesu (a) a koncentrácia redukovanej formy katalyzátora (Ce^{3+}) začína opäť klesať. Pomer rýchlostí procesov (a) a (b) sa takto periodicky mení, čoho dôsledkom sú koncentračné oscilácie redukovanej a oxidovanej formy katalyzátora prejavujúce sa pulzujúcimi zmenami potenciálu platínovej elektródy (Obr. 2), prípadne farebnými zmenami reakčného roztoku.



Obr. 2. Závislosť potenciálu Pt-elektrody od času pri B-Ž reakcie s kyselinou citrónovou katalyzovanou Mn iónmi.

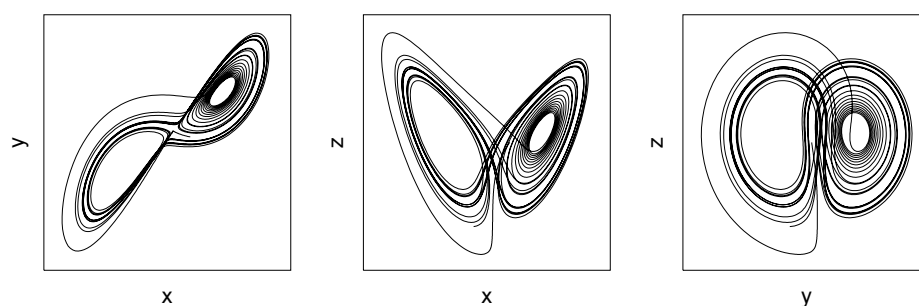
Možno ukázať, že oscilujú aj koncentrácie ďalších medziproduktov, napr. bromidy alebo kyselina bromitá HBrO_2 . Hlavnými produktmi Belousovovej – Žabotinského reakcie sú brómderiváty kyseliny malónovej a oxid uhličitý.

Ak by sme do grafu zobrazovali priebeh koncentrácie jednej oscilujúcej zložky (napr. Ce^{3+} iónov) oproti druhej (napr. Br^- iónov) dostali by sme tzv. **fázový portrét** sústavy (v tomto prípade presnejšie povedané priemet fázového portréту do roviny x-y). Pre periodicky oscilujúce sústavy je fázovým portrétom uzavretá trajektória, stabilná voči poruchám (napr. náhodným koncentračným fluktuáciám alebo malým zmenám vonkajších parametrov, napr. teploty). Stabilnú trajektóriu fázového portréту vo všeobecnosti nazývame **atraktorom**, pre atraktor v podobe uzavretej trajektórie sa zaužíval pojem **limitný cyklus**. Ak nemáme k dispozícii merania časových závislostí pre viaceré zložky sústavy, možno fázový portrét zrekonštruovať aj zo záznamu priebehu jednej zložky alebo jedného signálu (redox-potenciálu) tak, že na os x vynášame hodnotu signálu v čase t, $S(t)$, kým na os y hodnotu signálu posunutú v čase o určitý interval τ , $S(t+\tau)$. Okrem tejto **metódy časového oneskorenia**, možno použiť aj derivačnú metódu a vynášať $S'(t)$ oproti $S(t)$ v zaznamenaných časoch.

Okrem Belousovovej – Žabotinského reakcie je dnes známy už veľký počet chemických oscilátorov na báze bromičnanov, aj iných halogén obsahujúcich zlúčenín, ale i nehalogénové oscilátory založené na zložitej chémii prechodných kovov, ako sú napr. mangán a chróm. Veľký význam majú oscilácie pozorované v živých organizmoch. Dobre preštudované sú **glykolytické oscilácie** v kvasinkách a zvláštnu pozornosť venuje súčasná fyziológia **vápnikovej dynamike** prítomnej v bunkách najrôznejšieho typu. Zaujímavým oscilačným javom sú tzv. **cirkadiálne rytmy**, ktoré kontrolujú s periódou 24 hodín rôzne životné funkcie, napr. spánok, u mnohých organizmov vrátane človeka. Hoci tieto rytmy ovplyvňuje denné svetlo, zistilo sa, že sú riadené vlastným vnútorným oscilátorom (podobne ako BŽ reakcia), ktorý funguje bez ohľadu na striedanie dňa a noci.

Pozoruhodným fenoménom nelineárnej dynamiky je **deterministický chaos**. Je to príklad veľmi zložitého oscilačného správania, ktoré nemá periódu, respektíve, perióda je nekonečne veľká. Za určitých podmienok možno chaos pozorovať aj v BŽ reakcii. Od deterministického chaosu treba odlišiť stochastický

šum, keď oscilácie sú spôsobené náhodnými zmenami parametrov (napr. teploty) – fluktuáciami. Vývoj chaotického systému vo svojej podstate nie je náhodný, ale riadi sa vnútornou nelineárnou dynamikou systému, (napr. mechanizmom chemickej kinetiky ako pri BŽ reakcii) a možno ho opísať pomocou už spomínaného fázového portréту – atraktora. Fázovým portrétom však už nie je jednoduchá trajektória, ale nekonečne zložitý útvar s fraktálnou geometriou nazvaný **podivný atraktor** (strange attractor). Na Obr. 3 je znázornený známy **Lorenzov atraktor** opisujúci atmosferickú turbulenciu. Napriek tomu, že správanie chaotického systému je deterministické, t. j. jednoznačne určené, nemožno jeho časový vývoj dlhodobo predpovedať. Je to preto, že takéto systémy sú mimoriadne citlivé k začiatočným podmienkam a náhodným poruchám. Lorenz to vyjadril slovami: „Zamávanie motýlím krídlom v Brazílii sa môže prejaviť ako tornádo nad Texasom.“ Tieto veľmi prekvapujúce vlastnosti chaotických sústav významne zasiahli do prírodovedného poznania a chápania sveta a dokonca podnietili zmeny mnohých filozofických postojov.



Obr. 3. Priemety Lorenzovho atraktora (trojrozmerného objektu) do jednotlivých rovín.

Ďalším zaujímavým nelineárnym javom je tvorba **priestorových štruktúr**. Ak by sme pôvodne homogénny roztok BŽ reakcie s feroínom vyliali na Petriho misku, po chvíli by sa v červeno zafarbenom prostredí začali s náhodne vznikajúcich centier šíriť modré krúžky – **chemické vlny**, ako je to zrejmé z Obr. 4. Tento jav vzniká kombináciou nelineárnej oscilačnej kinetiky BŽ reakcie a transportných procesov ako difúzia a prúdenie. Predpokladá sa, že podobným mechanizmom sa tvoria štruktúry v živých organizmoch ako napr. povrchové zafarbenie (zebra, motýle), ale aj morfogénéza zložitých organel či celých orgánov.



Obr. 4 Vývoj chemických vln v Belousovovej-Žabotinského reakcii.

6.1.2 Kryoskopické určenie molekulovej hmotnosti zlúčenín

Kryoskopia je metóda na stanovenia mólovej hmotnosti látok založená na znížení teploty tuhnutia roztoku voči čistému rozpúšťadlu (**kryoskopické zníženie**). Zníženie teploty tuhnutia závisí od koncentrácie rozpustenej látky (vzťah 1), presnejšie od počtu častíc v roztoku, ide o tzv. koligatívnu vlastnosť roztokov:

$$\Delta T_K = K_{kr} \tilde{m}$$

kde K_{kr} je **kryoskopická konštanta** [$\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$], $\tilde{m}$ je **molalita** rozpustenej látky [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$], t.j. látkové množstvo látky rozpustené v 1 kg rozpúšťadla. Kryoskopická konštanta je charakteristickou veličinou pre dané rozpúšťadlo. Dá sa určiť experimentálne alebo vypočítať z tepla topenia čistého rozpúšťadla, jeho teploty topenia/tuhnutia (T) a mólovej hmotnosti

$$K_{kr} = \frac{RT^2 M_{roz}}{\Delta H_{top}}$$

kde M_{roz} je mólová hmotnosť rozpúšťadla a ΔH_{top} skupenské teplo topenia. Kryoskopická konštanta nadobúda hodnoty napr. $1.855 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ pre vodu, $4.31 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ pre p-xylén a $5.12 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ pre benzén.

Ak máme k dispozícii sériu meraní ΔT_K pre rôzne koncentrované roztoky so zvyšujúcim sa návažkom rozpustenej látky (m), možno jej mólovú hmotnosť (M) určiť zo závislosti ΔT_K od m , ktorá je podľa vzťahu (1) lineárna:

$$\Delta T_K = \frac{K_{kr}}{M m_{roz}} m = a m$$

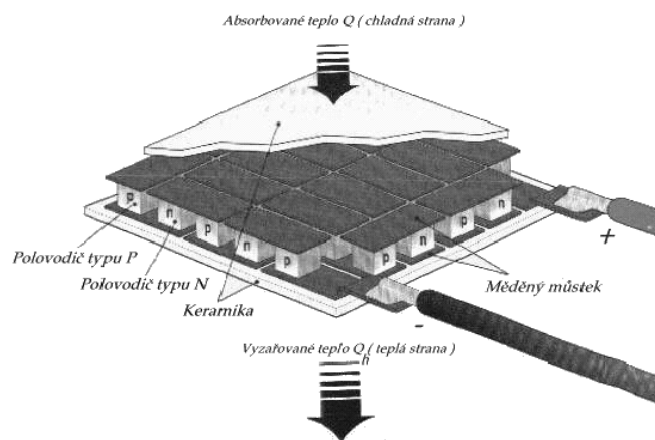
kde m_{roz} je hmotnosť rozpúšťadla a a smernica tejto závislosti. Smernicu a určíme lineárnou regresiou experimentálnej závislosti ΔT_K od m a hľadanú hodnotu mólovej hmotnosti potom jednoducho vypočítame vzhľadom na vzťah (3):

$$M = \frac{K_{kr}}{a m_{roz}}$$

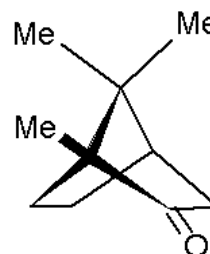
Pri stanovení mólovej hmotnosti kryoskopickou metódou je dôležité presné meranie teploty a účinné chladenie. V minulosti sa používal na meranie rozdielu teplôt do 5 K s presnosťou 0.005 K dômyselne skonštruovaný **Beckmannov**

teplomer. Tento teplomer má dva zásobníky s ortuťou, takže po adjustácii sa môže používať pri nižších teplotách (kryoskopia), ale aj na meranie rozdielov teplôt varu (ebulioskopia). Súčasná elektronika nám ponúka niekoľko možností ako nahradiť zraniteľný a trochu nepohodlný Beckmannov teplomer. Na presné meranie teploty možno použiť **termistory**, **platinové odporové teplomery** (Pt100, Pt1000) alebo **teplotné prevodníky** na báze integrovaných obvodov (napr. AD590).

Podobne aj pôvodné chladenie meraných roztokov v termoske s ľadom sa dá efektívne nahradiť chladiacim modulom s využitím **Peltiéhoeho článku**. Táto súčiastka (Obr. 5) je tvorená kaskádou striedavo prepojených polovodičových teliesok typu P a N a je schopná pri prechode prúdu vytvárať teplotný rozdiel medzi jej okrajovými plochami (tzv. **Peltiéhoeho efekt**), pričom sa jedna strana ochladzuje a druhá zohrieva. Pre dosiahnutie optimálnej účinnosti chladenia je nutné odpadové teplo z teplej strany Peltiéhoeho článku odvádzať napr. pomocou chladiča na procesory osobných počítačov.



Obr. 5. Schéma Peltiéhoeho článku⁸¹.



Obr. 6. Štruktúrny vzorec gáfru.

V tejto práci sa kryoskopia aplikuje na stanovenie mólovej hmotnosti gáfru v rozpúšťadle p-xyléne (1,4-dimetylbenzéne). **Gáfor** je terpenoid so sumárnym vzorcom $C_{10}H_{16}O$ a štruktúrou znázornenou na Obr. 6. Určenie mólovej hmotnosti známej látky nám umožní porovnať získanú hodnotu M s presnou hodnotou a urobiť tak závery o presnosti použitej metódy.

S javmi spojenými s kryoskopiou sa môžeme stretnúť aj v bežnom živote. Predchádzanie námrazy ciest pomocou **soľného posypu** je azda najznámejším príkladom kryoskopického efektu, keď soľný roztok zamrza pri nižšej teplote ako „čistá“ voda. Ďalším príkladom praktického využitia kryoskopie sú prístroje na meranie osmotického tlaku, **osmometre**, ktoré pracujú na princípe merania teploty tuhnutia meranej vzorky.

6.2 Experimentálna časť

6.2.1 Oscilačná Belousovova - Žabotinského reakcia

Úlohy a ciele experimentu:

1. Potenciometricky zaznamenajte oscilačný priebeh BŽ-reakcie. Určte dĺžku periódy a polovičnú šírku pulzu.
2. Metódou časového oneskorenia zrekonštruujte pre vybraný časový úsek fázový portrét tejto sústavy.
3. Preskúmajte vplyv bromidových iónov na dynamiku študovanej reakcie.
4. Sledujte tvorbu chemických vln v BŽ systéme na Petriho miske.

Použitá literatúra je uvedená v dolnej časti strany.^{90, 91, 92}

Experiment:

a) Do temperovateľnej nádoby napipetujeme za stáleho miešania (~100 ot/min) roztoky v poradí: 11.3 ml H₂O, 4.7 ml 5 M H₂SO₄, 5.0 ml 0,5 M kyseliny malónovej, 1.5 ml 0,05 M Ce⁴⁺ v 1 M H₂SO₄ a 5 kvapiek feroínu. Referenčnú elektródu umiestnime do samostatnej nádoby s nasýteným roztokom KNO₃ a spojíme s reakčným roztokom agarovým mostíkom, vytemperujeme na teplotu 25 °C, nakoniec pridáme 2.5 ml 1 M NaBrO₃, ponoríme Pt-elektrodu a spustíme meranie (softvér – program „nld“). Reakciu necháme prebiehať cca 30 minút.

b) Znovu pripravíme reakčnú zmes a po 5 - 10 minútach oscilačného priebehu pridáme 200 µl 0.1 M roztoku KBr a sledujeme vplyv na reakciu. Po odznení efektu pozorovanie opakujeme s 1 M KBr. Zaznamenáme presný čas každého prídavku.

c) Chemické vlny. Pripravíme si zásobné roztoky:

č.1: 67 ml H₂O + 5 g NaBrO₃ + 2 ml 96 % H₂SO₄ (nakoniec)

č.2: 1 g NaBr + 10 ml H₂O

č.3: 1 g kyseliny malónovej + 10 ml H₂O

K 6 ml roztoku č. 1 v kadičke pridáme 0.5 ml roztoku č. 2 a 1 ml roztoku č. 3. Dobre premiešame a počkáme, kým vyprchá bróm. Potom pridáme 1 ml koncentrovaného feroínu, premiešame a vylejeme na Petriho misku. Po niekoľkých minútach sa začnú tvoriť priestorové štruktúry. Po premiešaní roztoku v Petriho miske sa štruktúry strácajú, ale po istom čase sa začnú opäť vytvárať.

Upozornenie: Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V

⁹⁰ Atkins P.W.: *Fyzikálna chémia (Časť 3)*, Slovenská technická univerzita, 1999, 98 - 103.

⁹¹ Valent I.: <http://www.fns.uniba.sk/~valent/kap9.doc>

⁹² Dupuis G., Berland N.: <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/oscil.htm>

laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.

Vyhodnotenie experimentu:

1. Priebeh BŽ reakcie – závislosť potenciálu od času (cca 30 min) zobrazíme do grafu.
2. Do podobrázku vyberieme typickú osciláciu s celou periódou. Určíme dĺžku periódy a polovičnú šírku pulzu.
3. Do ďalšieho obrázku znázorníme metódou časového oneskorenia fázový portrét reakcie pozostávajúci z typického úseku s piatimi osciláciami. Pre hodnotu posunu τ zvolíme polovičnú šírku pulzu.
4. Vplyv bromidových iónov na skúmanú reakciu dokumentujeme obrázkom, kde šípkami naznačíme časy jednotlivých prídavkov. V diskusii navrhne možné vysvetlenie pozorovaných javov.
5. Pomocou milimetrového papiera a stopiek sa pokúsime odhadnúť rýchlosť pohybu chemickej vlny v danom prostredí (v mm/s).

Chemikálie: kyselina malónová, H_2SO_4 , NaBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{o-Phen})_3]$, KBr , KNO_3 .

Pomôcky: termostat, temperovateľná nádobka, platínová elektróda, kalomelová elektróda, agarový mostík s KNO_3 , miešačka, pipety, digitálny multimeter, počítač (softvér), Petriho miska – priemer 90 mm, milimetrový papier, stopky.

Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

6.2.2 Stanovenie mólovej hmotnosti GÁFRU kryoskopickou metódou

doc. I. Valent, Mgr. M. Matejdes, doc. J. Benko

Úlohy a ciele experimentu:

1. Zmerajte teplotu tuhnutia p-xylénu a piatich roztokov s rôznou hmotnosťou pridaného gáfru.
2. Zostrojte graf závislosti kryoskopického zníženia roztokov od hmotnosti gáfru.
3. Určite smernicu nameranej závislosti a vypočítajte mólovú hmotnosť gáfru. Porovnajte ju so skutočnou hodnotou a stanovte relatívnu chybu merania.

Použitá literatúra je uvedená v dolnej časti strany.^{93, 94, 95}

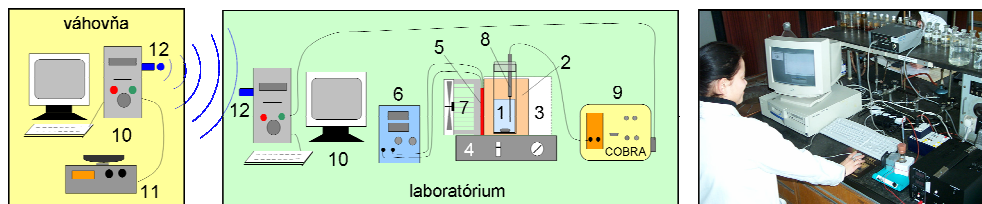
⁹³ Kellö V., Tkáč A.: *Fyzikálna chémia*, Alfa, Bratislava, 1977, s. 348.

⁹⁴ <http://www.leybold-didactic.de/ga/6/667/6674971/6674971e.pdf>

⁹⁵ Dřínek M.: <http://www.hw.cz/Teorie-a-praxe/Dokumentace/ART652-Peltierovy-termobaterie.html>

Experiment:

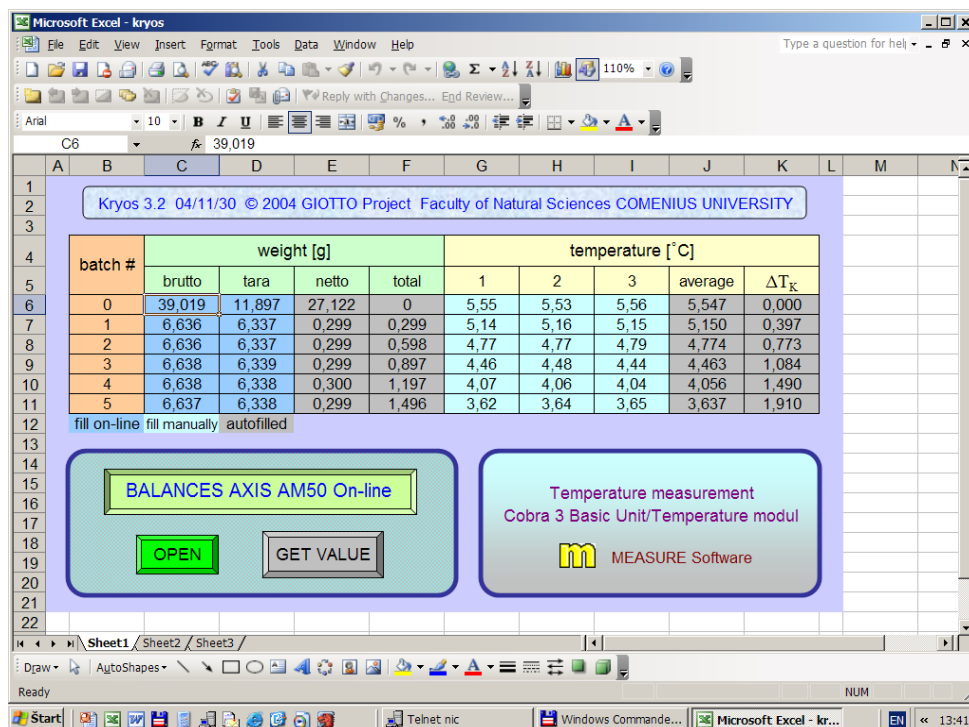
Aparatúra: COBRA3 Basic Unit + Temperature Modul (PHYWE), odporový teplomer Pt100, mosadzný blok, elektromagnetické miešadlo MR 1000 (Heidolph), Peltierov článok TEC1 12708 (72 W), zdroj jednosmerného prúdu NP-9615 (HADEX), chladič na procesory, digitálne váhy AM50 (Axis), BlueTooth (MSI) 2 ks, osobný počítač.



Obr. 7. Schéma kryoskopickej aparatury. 1 – skúmaná kvapalina, 2 – mosadzný blok, BlueTooth, 3 – polystyrénová izolácia, 4 – elektromagnetická miešačka, 5 – Peltierov článok, 6 – DC zdroj, 7 – chladič, 8 – odporový teplomer Pt100, 9 – Cobra3 (základná jednotka s teplotným modulom), 10 – osobný počítač, 11 – digitálne váhy, 12 – prenosové kľúče BlueTooth.

Schéma aparatury je na Obr. 7. Peltierov článok je s mosadzným blokom a chladičom spojený prostredníctvom vodivej pasty. Ostatné steny bloku sú od okolia izolované polystyrénom. Merania teploty prebiehajú na prístroji COBRA3, ktorý je spojený s laboratórnym osobným počítačom cez sériový port a ovládaný pomocou programu Measure. Druhý osobný počítač je vo váhovni spojený s digitálnymi váhami taktiež sériovým portom a pomocou prenosových kľúčov Bluetooth (USB port) zabezpečuje bezdrôtovú komunikáciu medzi váhami a osobným počítačom v laboratóriu pomocou programu Charon.

Softvér: Windows 98 (Microsoft), Excel 2003 (Microsoft), Kryos 3.2 (aplikácia Excel, I. Valent), Measure 4.0.1.0 (PHYWE), Charon (I. Valent).



Obr. 8. Aplikácia Kryos na ovládanie kryoskopických meraní.

Meranie a spracovávanie dát je organizované excelovskou aplikáciou Kryos (Obr. 8), v rámci ktorej je možné získavať a automaticky spracovávať údaje z váhovne a spúšťať program Measure na meranie teploty. Hodnoty teplôt sa automaticky spremerujú a vypočíta sa kryoskopické zníženie. Aplikácia využíva tzv. makrá v programovacom jazyku VBA (Visual Basic for Applications).

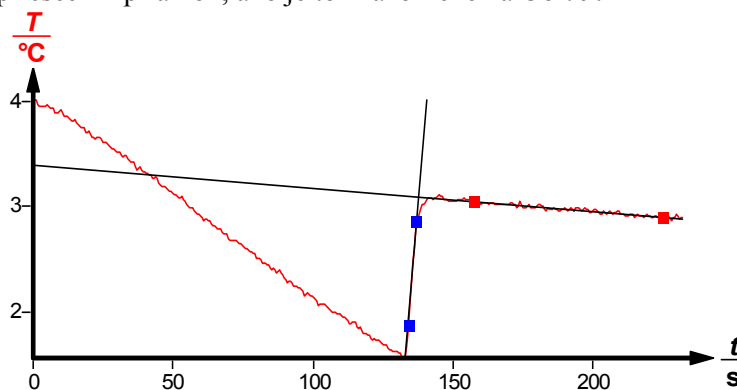
Experimentálny postup:

Do skúmavky s plochým dnom diferenčne odvážime ~30 ml p-xylénu. S p-xylénom pracujeme len v digestóriu! Skúmavku s miešadlom vložíme do chladiaceho bloku a uzavrieme zátkou s odporovým teplomerom. Pre zvýšenie tepelnej vodivosti medzeru medzi vonkajším plášťom skúmavky a mosadzným blokom opatrne vyplníme destilovanou vodou. Spustíme miešanie a napájanie Peltiérovoho článku nastavíme na prúd ~3 A pri napätí ~6 V. Spustíme aplikáciu Kryos a program Measure. Ak teplota v skúmavke poklesne na ~16 °C, začneme registráciu teploty od času. Teplota spravidla klesá až pod bod tuhnutia, potom náhle stúpne v dôsledku uvoľnenia kryštalizačného tepla. Tento efekt sa dá pozorovať aj voľným okom, keď sa číra kvapalina náhle zakalí. Po ~40 s od kryštalizácie záznam teploty zastavíme a vyhodnotíme teplotu tuhnutia ako priesečník priamok stúpajúcej a klesajúcej (ustálenej) fázy teplotnej závislosti od času. Po roztopení vzorky (ak treba, skúmavku zahrejeme spustením napájania Peltiérovoho článku s opačnou polaritou), meranie opakujeme. Každú hodnotu teploty tuhnutia získame ako priemer troch meraní. Potom do p-xylénu pridáme

diferenčne odvážený (presne) gáfor (~0.3 g) a proces merania teploty tuhnutia znovu trikrát opakujeme. Pridáme ďalších presne odvážených ~0.3 g gáfru atď. Takto získame priemerné teploty tuhnutia piatich roztokov gáfru v p-xyléne. Medzi jednotlivými váženiami gáfru lodičku odložíme do exsikátora vo váhovni. Po skončení meraní pinzetou vyberieme miešadielko, roztok zo skúmavky vylejeme v digestóriu do nádoby s organickým odpadom a skúmavku aj s miešadielkom dôkladne vypláchneme prúdom vody v umývadle.

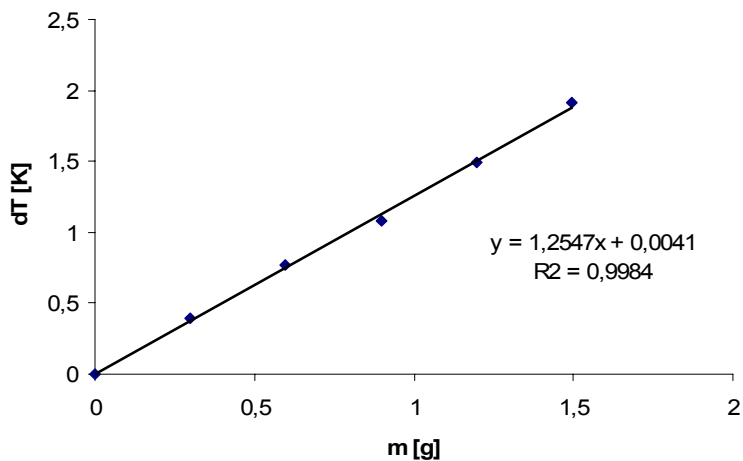
Vyhodnotenie experimentu:

Teplota tuhnutia roztokov sa na rozdiel od čistého rozpúšťadla počas ochladzovania mení (klesá). Príčinou je vymŕzanie rozpúšťadla a tým zakonzentrovávanie roztoku. Preto je potrebné správnu teplotu tuhnutia roztoku určiť ako priesečník priamok, ako je to znázornené na Obr. 9.



Obr. 9. Vyhodnotenie teploty tuhnutia roztoku.

Lineárnou regresiou (metódou najmenších štvorcov; najlepšie priamo v Exceli) určíme smernicu závislosti ΔT_K od m (Obr. 10). Hľadanú hodnotu mólovej hmotnosti M vypočítame z hodnoty smernice podľa vzťahu (4).



Obr. 10. Lineárna regresia závislosti kryoskopického zníženia od hmotnosti rozpustenej látky.

Upozornenie:

- Počas celej práce v laboratóriu je nevyhnutné mať oblečený zapnutý biely bavlnený plášť s dlhými rukávami a ochranné laboratórne okuliare! V laboratóriu sa nesmie konzumovať strava ani piť nápoje. Pred prácou budete oboznámení so štandardnými bezpečnostnými pravidlami.
- Ako rozpúšťadlo možno použiť aj benzén, ktorý je však zaradený do zoznamu karcinogénov a práca s ním vyžaduje maximálnu opatrnosť.

Chemikálie: p-xylén, gáfor

Pomôcky: skúmavka s plochým dnom (priemer 35 mm), magnetické miešadielko, pinzeta, odmerný valec, lodička, nádobka na váženie kvapalín, exsikátor.

Záver experimentu: vyhodnotenie pokusu z hľadiska cieľa experimentu.

6.3 Stanovenie efektu substituenta v redukcii benzochinónu pomocou cyklickej voltametrie a kvantovochemických výpočtov

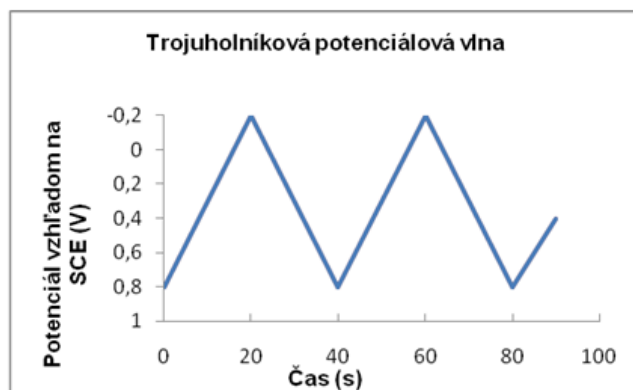
Mgr. Pavol Petrovič, Mgr. Eva Smreková

Cieľ: Štúdium p-benzochinónu a jeho redučného potenciálu

6.3.1 Cyklická voltametria

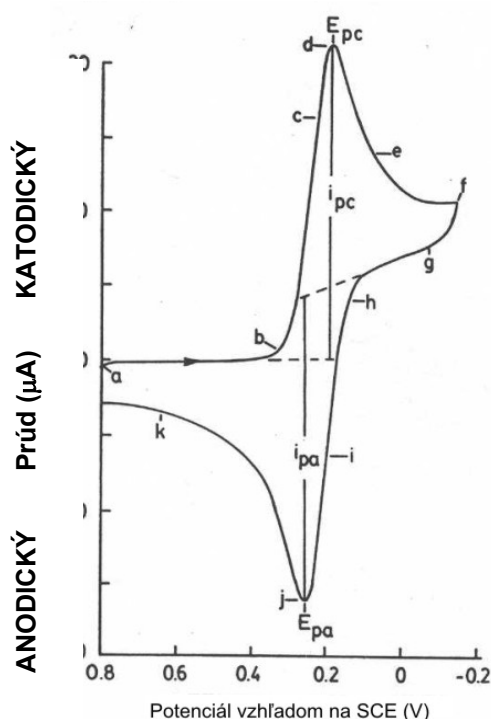
Cyklická voltametria je elektrochemická metóda, ktorá sa používa na charakterizáciu elektroaktívnych látok. Je možné ňou sledovať redoxné správanie v širokom rozmedzí elektrických potenciálov. Cyklická voltametria pozostáva z merania výsledného prúdu vyvolaného cyklickou zmenou potenciálu na pracovnej elektróde, ktorá je ponorená v nemiešanom roztoku. Táto cyklická zmena potenciálu sa tiež nazýva trojuholníková potenciálová vlna, z toho vyplýva, že potenciál sa mení medzi dvomi hodnotami potenciálov (Obr. 1) na pracovnej elektróde (napríklad platinovej) a je kontrolovaný cez referenčnú elektródu (napríklad saturovanú kalomelovú - SCE alebo argentochloridovú elektródu)⁹⁶.

⁹⁶ Kissinger, Peter T. J. Chem. Educ. **1983**, 60, 702-706.



Obr. 1: Cyklická zmena potenciálu

Potenciál pracovnej elektródy klesá napríklad od kladnej k zápornej hodnote, pri ktorej sa scan otočí a spôsobí tak pozitívny scan od zápornej ku kladnej hodnote potenciálu. Rýchlosť scanu je vyjadrený smernicou trojuholníkovej vlny. Maximálna a minimálna hodnota potenciálu ako aj rýchlosť scanu je variabilná. Je taktiež možné aplikovať na skúmaný systém jeden alebo aj viacero cyklov. Výsledkom takéhoto merania je voltamogram – závislosť prúdu (vertikálna os) od potenciálu (horizontálna os). Vzhľadom na to, že potenciál je lineárne závislý od času horizontálnou osou môže byť aj časová os. Pre systém s jedným vymieňaným elektrónom je typický jednoduchý voltamogram na obrázku 2.



Obr. 1: Cyklický voltamogram $6\text{mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ v 1M KNO_3 ⁹⁶

Prúdy na elektródach sa menia v závislosti od meneného potenciálu a závisia od difúzie iónov na povrchu elektród. Cyklický voltamogram na obrázku 2 je záznam merania elektroaktívneho $6,0\text{ mM K}_3\text{Fe(CN)}_6$ v $1,0\text{ M KNO}_3$ vo vode ako pomocnom elektrolyte. Počiatočný potenciál je aplikovaný v bode (a), pri ktorom nedochádza k žiadnej elektrolyze oxidovanej formy (Fe(CN)_6^{3-}). Ďalej je potenciál znižovaný a prevádza sa tzv. **priamy sken**. Keď je potenciál dostatočne negatívny, bod (b), indukuje sa tzv. **katodický prúd**, začína sa redukcia oxidovanej formy (Fe(CN)_6^{3-}) na redukovanú formu (Fe(CN)_6^{4-}) a rapídne sa zvyšuje katodický prúd až po bod (d).



V bode (d) je voľný povrch elektródy v podstate umenšený natoľko, že prúd prudko klesá až po bod (g). To je spôsobené ochudobňovaním roztoku v okolí elektródy o ióny oxidovanej formy (Fe(CN)_6^{3-}), z toho vyplýva, že sa už nemá čo redukovať. Počas tohto procesu dosiahne potenciál svoje minimum a v bode (f) začne opäť narastať až po krajnú kladnú hodnotu. Táto časť sa nazýva **reverzný sken**. Potenciál je stále dostatočne negatívny na redukciu oxidovanej formy (Fe(CN)_6^{3-}), preto sa katodický prúd stále znižuje, aj keď sa potenciál už začína zväčšovať. Tento dej prebieha, až kým nie je elektróda dostatočne silným oxidantom, aby oxidovala redukovanú formu (Fe(CN)_6^{4-}) späť na oxidovanú formu (Fe(CN)_6^{3-}).



To spôsobuje tzv. **anodický prúd**, ktorý rastie (smerom k záporným hodnotám - zvyšuje sa jeho absolútna hodnota), až kým sa koncentrácia redukovanej formy (Fe(CN)_6^{4-}) na povrchu elektródy nezníži na minimum v bode (**j**). Anodický prúd ďalej slabne (jeho hodnota sa mení smerom ku kladným hodnotám), až do bodu (**k**). Počas toho sa koncentrácia redukovanej formy (Fe(CN)_6^{4-}) v okolí elektródy znižuje až úplne vymizne a už sa nemá čo oxidovať. Prvý cyklus je ukončený, keď potenciál dosiahne opäť hodnotu štartovacieho potenciálu.

Dôležité parametre z cyklického voltamogramu sú amplitúda katodického a anodického prúdu (i_{pa} a i_{pc}) potenciál anodického a katodického píku (E_{pa} a E_{pc}). Redoxný pár, ktorý je schopný si rýchlo vzájomne vymieňať elektróny cez pracovnú elektródu sa **nazýva elektrochemicky reverzibilná dvojica**. Prúd v píku (i_p) pre reverzibilný systém je popísaný Randles-Ševčíkovou rovnicou¹:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3)$$

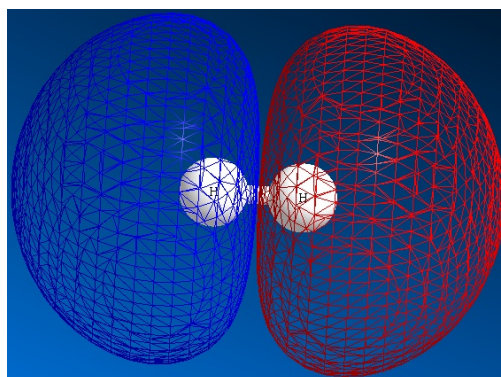
kde n je elektrónová stechiometria, A je povrch elektródy (cm^2), D je difúzny koeficient (cm^2/s), C je koncentrácia (mol/cm^3) a v je rýchlosť skenu (V/s)⁹⁶. Vzťah medzi anodickým a katodickým prúdom v píku a koncentráciou je obzvlášť dôležitý pre analytické aplikácie a štúdie elektródových mechanizmov. Hodnoty i_{pa} a i_{pc} by mali byť identické pre jednoduchý reverzibilný (rýchly) pár¹.

$$i_{pa}/i_{pc} = 1 \quad (4)$$

Cyklická voltametria je široko rozšírená metóda pre štúdium redoxných stavov komplexných anorganických či organických látok. Jedinou podmienkou je ich elektroaktivita, t.j. schopnosť prenášať elektróny, ako napríklad konjugované systémy chinón či substituovaný chinón, ktoré obsahujú pohyblivé π elektróny.

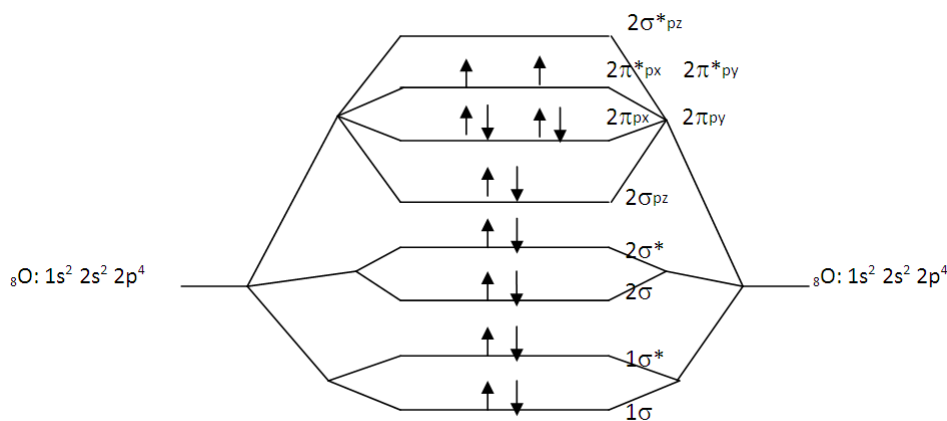
Molekulové orbitály

Pre molekuly v konjugovanom systéme, chinóne, nie je efektívne používať teóriu valenčných orbitálov, ktorá neinterpretuje dostatočne redoxné efekty na substituovaných chinónoch. Používa sa tzv. teória molekulových orbitálov. Pri tvorbe väzby sa elektrón jedného atómu pohybujúci sa v atómovom orbitáli dostáva pod vplyv jadra druhého atómu. Tým sa mení priestor, v ktorom sa daný elektrón vyskytuje s nenulovou pravdepodobnosťou. Tento priestor nazývame molekulový orbitál, ktorý je zdieľaný elektrónmi tvoriacimi väzbu (Obr. 3).

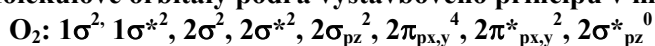


Obr. 2: Molekula H₂, modro - červený molekulový orbital

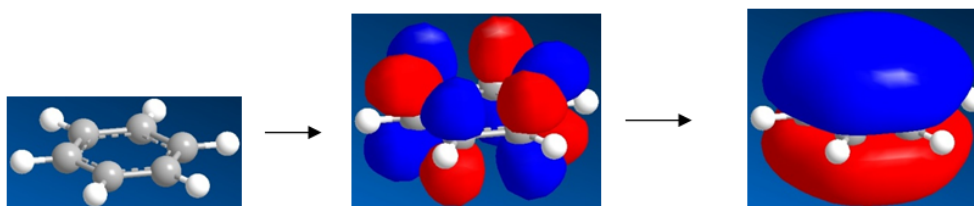
Elektróny tvoriace σ -väzby sa nachádzajú v σ -orbitáloch (tzv. väzbových) a σ^* -orbitáloch (tzv. neväzbových). Elektróny tvoriace π -väzbu sa nachádzajú v π -orbitáloch (tzv. väzbových) a π^* -orbitáloch (tzv. neväzbových). V teórii molekulových orbitálov existuje podobný výstavbový princíp ako v teórii valenčných orbitálov, tento však zahŕňa všetky elektróny atómov tvoriacich väzbu. Napríklad pre molekulu kyslíka, ktorá obsahuje 16 elektrónov ($\uparrow$ alebo $\downarrow$) sa usporiada do molekulových orbitálov π , σ , π^* alebo σ^* , ktoré vznikli z atómových orbitálov s a p podľa schémy na Obr.4.



Obr. 4: Molekulové orbitály podľa výstavbového princípu v molekule O₂



V tomto rade rastie energia molekulových orbitálov od 1σ nahor. Teória molekulových orbitálov jednoducho vysvetľuje aj delokalizáciu π väzby napríklad v benzéne alebo chinóne. Napríklad p-orbitály tvoriace násobnú väzbu v benzéne sa zmenia na molekulový π orbitál. (Obr. 5)



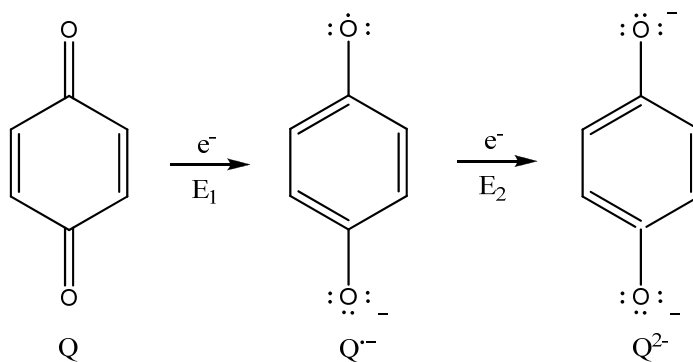
Obr. 5: Benzen, p orbitály benzénu, delokalizovaný molekulový orbitál benzénu

Najvyšší obsadený molekulový orbitál (Highest Occupied Molecular Orbital) sa nazýva HOMO a najnižší neobsadený molekulový orbitál (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sa nazýva LUMO. Každou zmenou v molekule sa molekulové orbitály menia, resp. sa mení ich energia. Energetická medzera medzi HOMO a LUMO orbitálom definuje schopnosť atómu prijať ďalší elektrón a stať sa tak aniónom v prípade, že je HOMO orbitál plne obsadený.

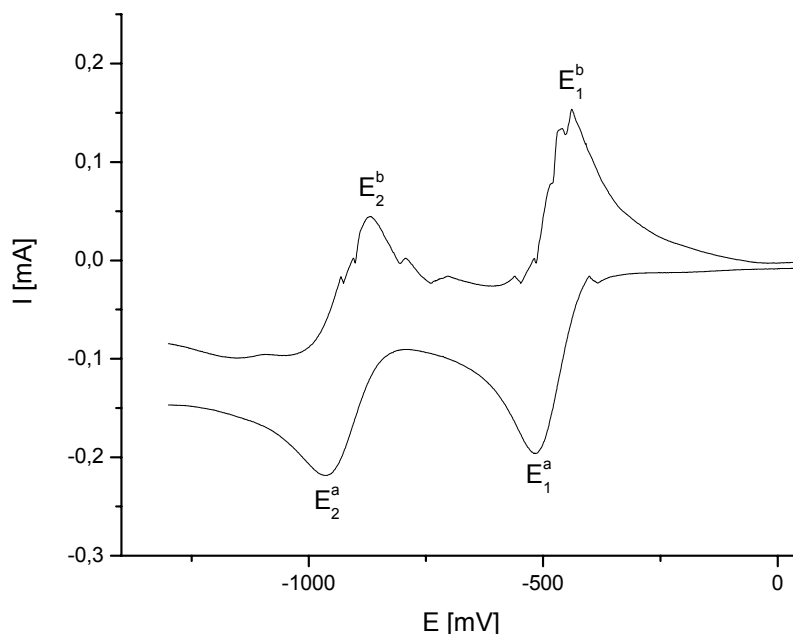
Chinóny

Chinóny sú zlúčeniny, ktoré majú rozsiahly význam v biológii a chémii. Zohrávajú dôležitú úlohu napr. pri bunkovej respirácii, fotosyntéze a pri zrážaní krvi. Ich pôsobenie v biologických dejoch je determinované ich schopnosťou rýchlo preniesť elektrón a ich redox potenciálom.

Redox páry chinón/hydrochinón sa extenzívne používajú pri elektrochemických štúdiách, pretože sú ľahko dostupné a ich vlastnosti sú elektrochemicky ľahko preukázateľné. V aprotických rozpúšťadlách sú chinóny redukované v dvoch jedoelektrónových krokoch. V prvom kroku na radikálový anión ($Q^{\cdot -}$) a v druhom na hydrochinónový dianión (Q^{2-}). Cyklický voltamogram na obrázku 6. ukazuje dva za sebou idúce prenosi elektrónu pre p-benzochinón v acetonitrile⁹⁷. Pri skene z +300 mV do -1300 mV môžeme pozorovať katodickú vlnu prislúchajúcu redukcii chinónu. Pri spätnom skene naopak môžeme pozorovať oxidačnú anodickú vlnu.



⁹⁷ Heffner, Janell E.; Raber, Jeffrey C.; Moe, Owen A., Jr.; Wigal, Carl T. J. Chem. Educ. 1998 75 365.



Obr. 6 Cyklický voltamogram p-benzochinónu v acetonirile.

Formálny redukčný potenciál (E°) pre každý krok sa dá stanoviť z anodického (E^a) a katodického (E^c) píkoveho potenciálu. Pre E_1 a E_2 kroky potom platí rovnica

$$E_1^{\circ} = \frac{E_1^a + E_1^c}{2} \quad \text{a} \quad E_2^{\circ} = \frac{E_2^a + E_2^c}{2}. \quad (5)$$

Pre substituované chinóny, hodnota redukčného potenciálu závisí na elektronických vlastnostiach substituentov. Substituenty s vysokou elektronegativitou, odčerpávajú elektróny z chinónového jadra a redukčný potenciál sa tým posúva k pozitívnejším hodnotám a to v dôsledku stabilizovania $Q^{\cdot-}$ a Q^{2-} produktov. Substituenty, ktoré majú charakter donorov elektrónov majú opačný efekt. Cyklické voltamogramy pre chinónové systémy sú lepšie reverzibilné reprodukovateľné pre krok E_1 ako pre krok E_2 .

Na určenie elektronického efektu substituenta na arylový systém sa dá použiť Hammettova rovnica

$$\log K - \log K_0 = \log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho, \quad (6)$$

kde K je rovnovážna konštanta reakcie zahrňujúca substituovaný arylový systém a K_0 je rovnovážna konštanta pre nesubstituovaný pôvodný systém. Hammettova konštanta substituenta σ charakterizuje jeho elektronický efekt. Pre elektrón

akceptorové skupiny σ nadobúda kladné hodnoty a pre elektrón donorové skupiny záporné hodnoty. Reakčná konštanta ρ je charakteristická pre citlivosť reakcie s elektronickým efektom substituenta. Kladné hodnoty ρ indikujú, že reakcia lepšie prebieha, keď je arylový systém substituovaný elektrón akceptorovými skupinami. Naopak je záporná pre elektrón donorové skupiny. Magnitúda ρ potom indikuje, či je reakcia viac alebo menej senzitívna na elektronický efekt substituenta než disociácia kyseliny benzoovej.

Rovnovážna konštanta reakcie môže byť vyjadrená v zmysle štandardného elektrochemického potenciálu (E°) ako

$$\log K = \frac{nFE^\circ}{2,303 RT}, \quad (7)$$

kde n je počet prenesených elektrónov, F je Faradayova konštanta, R je univerzálna plynová konštanta a T je absolútna teplota. Kombináciou rovníc 6 a 7 potom dostávame ň

$$\log K - \log K_0 = \frac{nFE^\circ}{2,303 RT} - \frac{nFE_0^\circ}{2,303 RT} \quad (8a)$$

$$\log \frac{K}{K_0} = \frac{nF}{2,303 RT} \Delta E^\circ = \sigma \rho, \quad (8b)$$

kde E° je štandardný potenciál substituovaného systému a E_0° štandardný potenciál nesubstituovaného pôvodného systému.

Substituované benzochinóny často obsahujú rôzne substituenty, ktoré majú rôzny elektronický efekt. Výsledný efekt môžeme potom vyjadriť ako $\sum \sigma$. Keď predpokladáme, že formálny redukčný potenciál, ktorý stanovíme pomocou CV (E°), je dobrou aproximáciou štandardného redukčného potenciálu (E°), potom pre jednolektrónovú elektrochemickú redukciu môžeme rovnicu 8 napísať ako

$$E^{o'} - E_0^{o'} = \Delta E^{o'} = [0,0592\rho]\sum\sigma \quad (9)$$

Rovnica 5 predikuje lineárnu Hammettovu závislosť $\Delta E^{o'} = f(\sum \sigma)$. Reakčná konštanta ρ sa dá priamo stanoviť zo smernice priamky.

6.4 Experimentálna časť

6.4.1 Stanovenie formálnych redukčných potenciálov p-benzochinónu

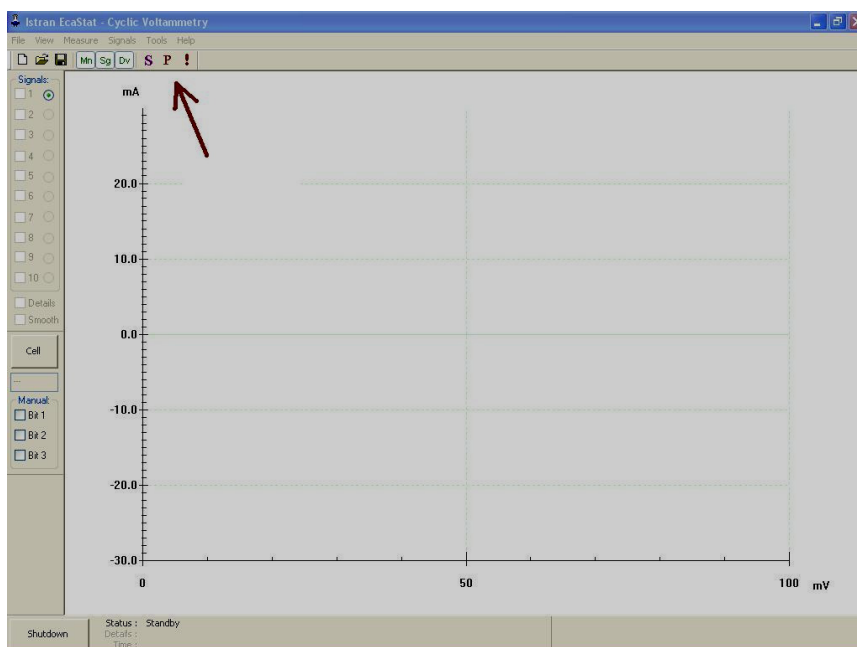
Úlohy a ciele experimentu:

1. Zostrojte cyklický voltamogram p-benzochinónu v acetonitrile.
2. Stanovte katodický prúd, anodický prúd, oxidačný potenciál, redukčný potenciál, a formálny redukčný potenciál pre oba oxidačno-redukčné kroky.
3. Zostrojte cyklický voltamogram pre substituované benzochinóny a určte elektronický efekt substituenta pomocou Hammettových funkcií. Zostrojte Hammettovu závislosť $\Delta E^{\circ} = f(\sum \sigma)$.

Experiment:

Pripravte si 50 ml 0,1M roztoku TBAPC (tetrabutylammonium perchlorate) v acetonitrile. Tento roztok bude slúžiť ako pomocný elektrolyt. Do 250 ml odmernej banky si pripravte roztok 10 mM p-benzochinónu rozpusteného rovnako v acetonitrile. Pre meranie je postačujúca koncentrácia p-benzochinónu 2 mM, preto do 25 ml odmernej banky odpipetujte 5 ml 10 mM p-benzochinónu a po rysku doplňte elektrolytom TBAPC. Takto pripravený roztok prelejte do Kalouskovej nádoby a nechajte 2 minúty prebublávať dusíkom na odstránenie kyslíka z roztoku. Ten by sa mohol redukovať na pracovnej elektróde a tým spôsobovať vznik prúdov, ktoré sú pre meranie neželané.

Zapnite EcaFlow 150 GLP a zapojte elektródy. Referenčná elektróda je kalomelová, pracovná a pomocná elektróda sú platinové. Spustite program EcaStat a zvolte cyklickú voltametriu. Nastavte *Standby Potencial* na 300 mV (Options-S na hornom paneli, obrázok 2). *Start Potencial* nastavte na 300 mV a *Potencial I* (End Potencial) na -1300 mV, Delay ponechajte na 0mV (Cyclic Voltammetry Properties- P). *Step* zvolte 2 mV a *Scan rate* 25 mV/s. Zapnite celu s elektródami (tlačidlo *Cell*- rozsvieti sa na zeleno) a stlačte štart (F5 alebo !). Spustí sa meranie, na obrazovke môžete pozorovať tvorbu katodickej a anodickej vlny. Dáta z cyklického voltamogramu si vyexportujte do textového súboru.



Obr. 7: Program EcaStat.

Pri meraní efektu substituenta si rovnakým spôsobom ako pri p-benzochinóne pripravte 2mM roztoky MPBQ (2-methyl-6-phytylbenzoquinone) a DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone) a zmerajte cyklický voltamogram.

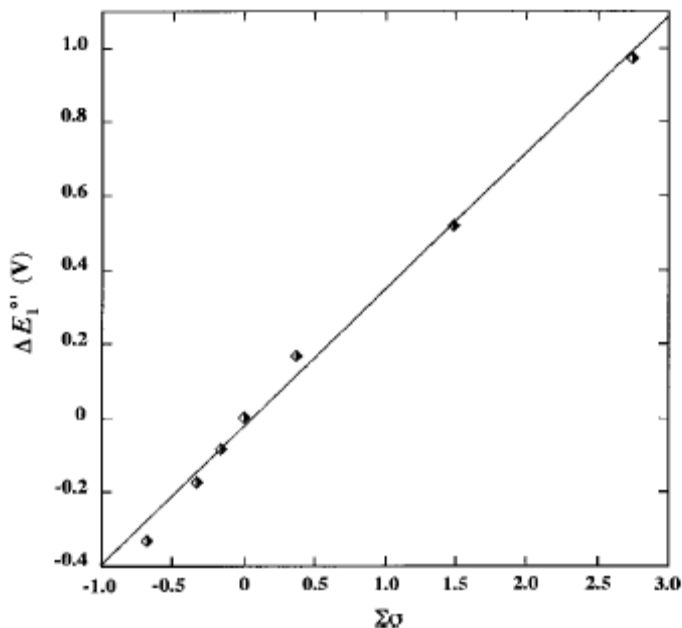
Vyhodnotenie experimentu:

Katodický prúd, anodický prúd, oxidačný potenciál, redukčný potenciál, formálny redukčný potenciál určíte z cyklického voltamogramu p-benzochinónu. Prvý redukčný potenciál (E_1) pre každý chinón vypočítajte z rovnice 1. Elektronický efekt substituenta vypočítajte podľa rovnice 9. Niektoré elektrochemické a Hammettove dáta nájdete v Tabuľke 1.

Tabuľka 1. Elektrochemické a Hammettove dáta pre 1,4-chinóny.

Quinone	$E^{o'}$	$\Delta E^{o'}$	$\Sigma\sigma$
1,4-Benzoquinone	-0.2586	0.0000	0.00
2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone	0.7121	0.9707	2.74
2,6-Dimethyl-1,4-benzoquinone	-0.4282	-0.1696	-0.34
2-Chloro-1,4-benzoquinone	-0.0885	0.1701	0.37
2-Methyl-1,4-benzoquinone	-0.3430	-0.0844	-0.17
2-Phenyl-1,4-benzoquinone	-0.2545	0.0041	0.05
Tetrachloro-1,4-benzoquinone	0.2572	0.5158	1.48
Tetramethyl-1,4-benzoquinone	-0.5909	-0.3323	-0.68

Z nameraných a vypočítaných hodnôt zostrojte Hammettovu závislosť $\Delta E^{ox} = f(\sum \sigma)$ (Obrázok 8.) a zo smernice priamky určite reakčnú konštantu. Reakčná konštantu pre p-benzochinón v acetonitrile by mala mať hodnotu $\rho = 6,68^{98}$.



Obr. 8 Hammettovu závislosť $\Delta E^{ox} = f(\sum \sigma)$ pre substituované p-benzochinóny.

Analyzátor: Istran EcaFlow 150 GLP

Chemikálie a pomôcky: p-benzochinón, TBAPC, acetonitril, DDQ, MPBQ, odmerné banky, Kalouskova nádoba, analytické váhy.



Molekulové modelovanie

Kombináciou elektrochemických experimentov a molekulárneho modelovania môžeme získať komplexný súhrn informácií o študovanom systéme.

Úlohy modelovania:

1. Vytvorte vstupný súbor pre program MOPAC, ktorý bude obsahovať vzájomné súradnice atómov v p-benzochinóne.
2. Pomocou programu MOPAC optimalizujte štruktúru p-benzochinónu, vypočítajte metódou PM6 jeho ionizačný potenciál a energiu HOMO a LUMO.

⁹⁸ Heffner, J. E.; Wigal, C. T.; Moe, O. A. *Electroanalysis*. **1997**, 9,629–632.

3. Zistite energie LUMO substituovaných benzochinónov, ktorých formálny redukčný potenciál ste stanovili cyklickou voltametriadou. Zostrojte graf závislosti E_1^{red} od energie LUMO.

Softvér: MOPAC2009 (Version: 9.103W)- program na semiempirické kvantovo-chemické výpočty.⁹⁹

Modelovanie:

Vstupný súbor pre MOPAC vytvoríte v textovom editore a uložíte s koncovkou “.mod“. Prvý riadok súboru obsahuje kľúčové slovo výpočtu a špecifikuje metódu výpočtu. Pre náš prípad stačí výpočet symetrie molekuly (“SYMMETRY”). Nasledujúce dva riadky sú komentované, teda slúžia len pre užívateľove informácie. Nasledujúce riadky špecifikujú atómy a väzbové dĺžky.

Vstupný súbor pre p-benzochinón bude vyzeráť potom takto (Obr. 9):

```

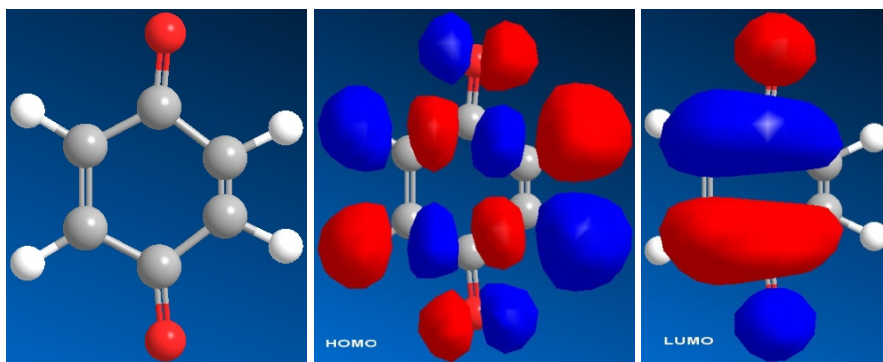
SYMMETRY
p-Benzoquinone
C      0.00000000  0  0.00000000  0  0.00000000  0
0.5089
C      1.47700000  1  0.00000000  0  0.00000000  0  1  0  0
-0.2327
C      1.32200000  1  121.1000000  1  0.00000000  0  2  1  0
-0.2320
C      1.49870248  0  121.8426960  0  0.00000000  0  3  2  1
0.5090
C      1.49870248  0  116.3230295  1  0.00000000  0  4  3  2
-0.2322
C      1.33351855  0  121.8426960  0  0.00000000  0  5  4  3
-0.2313
O      1.22200000  1  121.8102408  1  180.0000000  0  1  6  5
-0.4205
O      1.09359664  1  123.2536472  1  180.0000000  0  5  6  1
0.1878
H      1.09359664  0  114.8907497  1  180.0000000  0  2  1  6
0.1878
H      1.09359664  0  114.8907497  0  180.0000000  0  6  1  2
0.1878
H      1.09359664  0  123.2536472  0  180.0000000  0  3  2  1
0.1879
O      1.20911931  0  121.4463520  0  180.0000000  0  4  3  2
-0.4206

2  1  4  5
3  1  6
3  2  4  6
7  1  12
8  1  9  10  11
8  2  11
9  2  10
|
  
```

Obr. 9 Vstupný súbor p-benzochinónu pre MOPAC.

Spustíte program “MOPAC2009.exe“ (C:\Program Files\MOPAC\), zadajte cestu ku vstupnému súboru a potvrdíte. Ak bol Váš vstupný súbor dobre napísaný, program prevedie výpočty a výstup uloží do dvoch súborov s koncovkami “.arc” a “.out”. Preštudujte súbory a zistite ionizačný potenciál a energiu HOMO a LUMO (Obr. 10)

⁹⁹ MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2008).

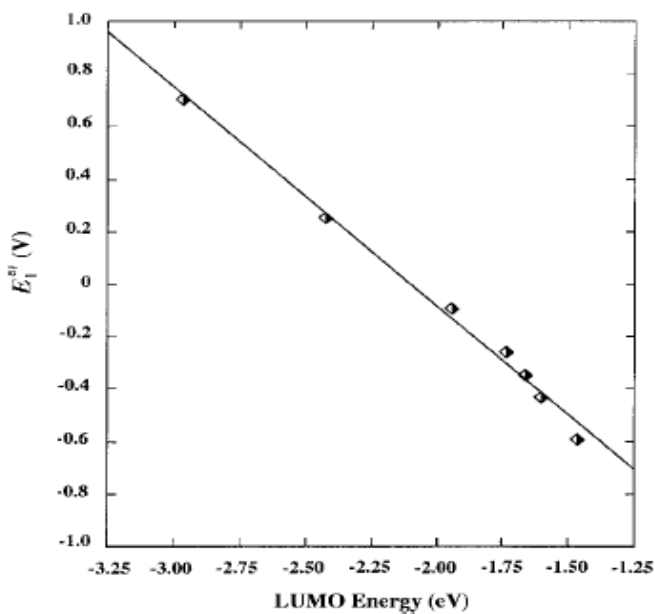


Obr. 10: 3D vizualizácia p-benzochinónu a jeho HOMO a LUMO orbitálov.

Takto isto postupujete aj pri výpočtoch pre substituované benzochinóny a preštudujte aký má vplyv elektronický efekt substituenta na energiu molekulových orbitálov arylového systému.

Vyhodnotenie:

Substituenty s elektrón-donorovými vlastnosťami majú pri redukcii chinónov priaznivý vplyv na stabilizáciu energie LUMO (majú nižšiu energiu), čo má asociáciu s vyšším redukčným potenciálom. Zostrojte závislosť formálneho redukčného potenciálu E_1^{red} od energie LUMO a overte aký vplyv majú rôzne substituenty na stabilizáciu LUMO (Obr. 11).



Obr. 11: Závislosť formálneho redukčného potenciálu od energie LUMO.

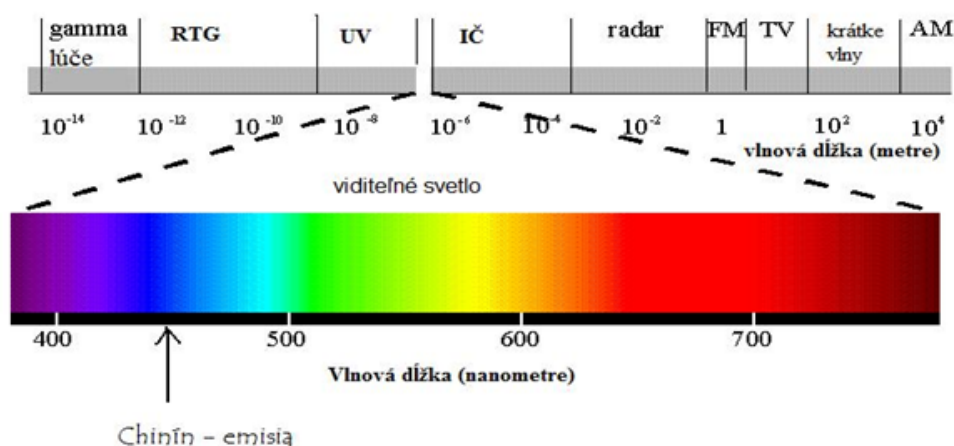
6.5 Fluorescenčná analýza

Mgr. Eva Smreková

Cieľ: Štúdium rôznych látok fluorescenčnou metódou

Fluorescencia

Fluorescencia je emisia, vyžiarenie, svetla z ľubovoľnej látky, ktorá sa nachádza v excitovanom stave. Fosforescencia a fluorescencia sú podobné deje, v oboch prípadoch ide o emisiu svetla, rozdiel je medzi typom excitovaného stavu danej látky. Excitovaný stav látky je spôsobený predchádzajúcou absorpciou svetla určitej vlnovej dĺžky látkou. Fotochémia sa zaoberá rôznymi výsekmi zo svetelného spektra (vis Obr. 1) a fluorescenčná chémia spadá do oblasti ultrafialového (UV) až viditeľného svetla, čiže v oblasti 200 nm až 400 nm – blízka UV oblasť a 400 nm až 700 nm – viditeľná oblasť.



Obr. 1. Svetelné spektrum

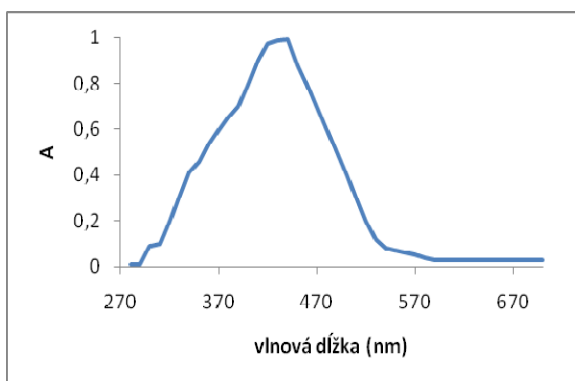
Emisia či absorpcia svetla látkou je spojená s prechodom elektrónu danej látky na inú hladinu (do vyššieho orbitálu). Tento prechod je samozrejme spojený so stratou resp. získaním energie. Pre túto zmenu energiu ΔE platí tzv. Bohrova frekvenčná podmienka¹⁰⁰:

$$\Delta E = E_i - E_f = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

kde E_i a E_f sú energie hladín, $h = 6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J·s je Planckova konštanta, ν je frekvencia svetla, c je rýchlosť svetla 299,792,458 m/s, λ je vlnová dĺžka svetla.

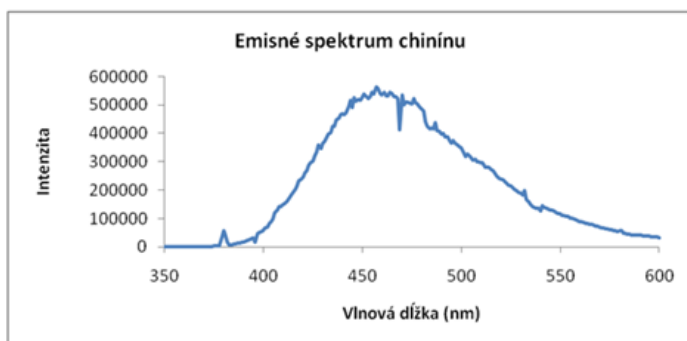
¹⁰⁰ Lakowicz, J. R. (1999) Principles of Fluorescence Spectroscopy Second Edition, Kluwer academic/ Plenum Publishers

Vďaka tomuto vzťahu vieme vypočítať potrebnú energiu na excitáciu elektrónov, v prípade, že vieme pri akej vlnovej dĺžke k tomu dochádza.



Obr. 2: Absorpčné spektrum

Závislosť absorbovaného svetla od vlnovej dĺžky nazývame absorpčné spektrum (vis Obr.2). Kde A je absorbcia a je to podiel absorbovaného svetla k svetlu, ktoré prichádza na vzorku. Podobná závislosť je aj excitačné spektrum, ktoré zobrazuje závislosť intenzity prichádzajúceho svetla od vlnovej dĺžky. Z tejto závislosti vidíme pri akej vlnovej dĺžke sa excituje najviac elektrónov. Intenzita svetla v excitačnom spektre nám poukazuje na počet excitovaných elektrónov. Emisné spektrum (viď. Obr. 3) je tiež závislosť intenzity svetla od vlnovej dĺžky, ale v tomto prípade ide o svetlo vyžiarené látkou. Intenzita svetla v tomto spektre nám určuje počet elektrónov, ktoré sa vrátili do základného stavu.



Obr. 3. Emisné spektrum roztoku chinínu

Pravidlo zrkadlového obrazu platí pri fluorescencii rovnako, ako pri iných spektroskopických metódach a hovorí, že emisné spektrum je zrkadlovým obrazom absorpčného spektra. Pri fluorescencii však nájdeme mnohé výnimky. V emisnom

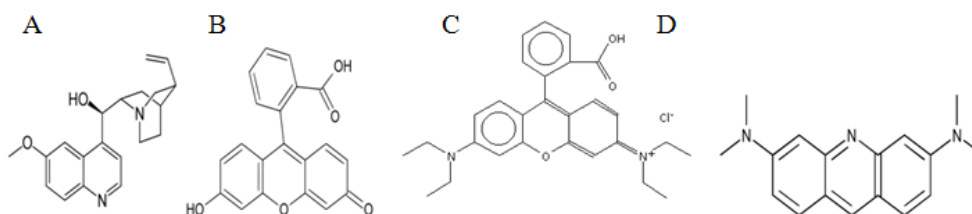
spektre môžeme pozorovať hlbšiu štruktúru, ktorá sa v absorpčom spektre neobjaví. Tieto výnimky sú možné vďaka tomu, že v excitovanom stave môžu byť jadrá látky usporiadané mierne odlišne ako v základnom stave.

Skupina atómov v látke, resp. látka, ktorá absorbuje žiarenie a následne emituje fluorescenčný signál – žiarenie sa nazýva fluorofór.

Fluorofór môže byť v excitovanom stave asi 10^{-9} s. Tento časový úsek nazývame doba života fluorofóru. Rýchlosť emisie je 10^8 s^{-1} , čiže je veľmi rýchla, na rozdiel od fosforescencie, ktorej rýchlosť je 10^3 až 10^0 s^{-1} , a doba života fluorofóru

je teda od tisícín sekundy až po niekoľko sekúnd. Medzi najdôležitejšie fluorscenené charakteristiky fluorofóru patrí doba života excitovaného stavu a kvantový výťažok. Doba života fluorofóru je daná priemerným časom, ktorý sú molekuly jednej látky v excitovanom stave a závisí od rýchlosti absorpcie a fluorescencie ako aj všetkých žiarivých a nežiarivých premien do základného stavu. Kvantový výťažok je daný pomerom rýchlosti fluorescencie k rýchlosti absorpcie.

Typické fluorescenčné látky (fluorofóry) sú rigidné cyklické alebo dlhé π -systémy, teda molekuly s aromatickými jadrami, ktorých elektróny sú schopné excitovať alebo striedavými násobnými väzbami. Pevná štruktúra neposkytuje veľa vibračných stavov, a preto je menej pravdepodobné vylúčenie energie nesvetelným procesom a viac pravdepodobný bude svetelný. Medzi fluorofóry patrí napríklad (vis Obr. 4) chinín, ktorý sa nachádza v tonic-u, fluoresceín, rodamín B, ktorý sa používa pre označovanie vody a štúdium jej toku, alebo akridínová oranžová slúži ako značka DNA. Viacjadrové aromatické uhľovodíky, ako napríklad antracén sa používajú pre ich fluorescenciu pri monitorovaní znečistenia životného prostredia ropou¹. Medzi fluorofóry patria tiež niektoré aminokyseliny (fenylalanín, tyrozín a tryptofán), vďaka ktorým je možné sledovať rôzne biochemické problémy týkajúce sa DNA a bielkovín.



Obr. 4: Štruktúrne vzorce A) Chinín, B) Fluoresceín, C) Rodamín B, D) Akridínová oranžová, prebraté z Wikipedia a NIST

Chinín

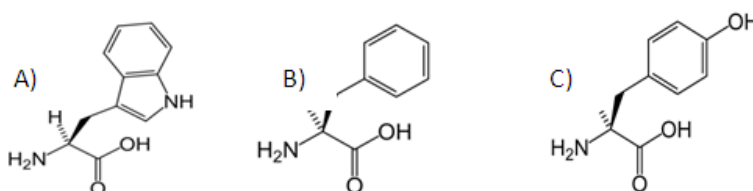
Chinín emituje svetlo modrej farby s vlnovou dĺžkou 450 nm¹, čo je už v oblasti viditeľného svetla. Jeho fluorescencia bola príčinou pre výrobu prvých spektrofluorimetrov v 50-tych rokoch minulého storočia. Fluorescencia sa typicky objavuje pri nižších energiách, a teda väčších vlnových dĺžkach. Energia emisného svetla fluorescencie je menšia ako energia absorbovaného svetla. Tento jav študoval a prvý krát zaznamenal sir. G. G. Stokes v roku 1852 na Univerzite v Cambrige práve na chiníne.

Zdroj svetla pre excitáciu π -elektrónov v chiníne tvorilo slnečné svetlo prechádzajúce cez modrý filter, ktorý bol časťou ozdobného okna, a selektívne prepúšťal len svetlo pod 400 nm. Chinín toto svetlo absorboval a elektróny sa excitovali. Počas ich návratu do základného stavu sa vyžiarilo (emitovalo) svetlo, ktorému v ceste do detektora (oka pozorovateľa) bránil žltý filter (pohár)¹. Ako uvádza pôvodný text: „Roztok chinínu, ktorý sa zdal byť úplne priesvitný a bezfarebný, ako voda, keď cez ňu prechádza svetlo, vykazuje v určitých podmienkach pri určitom výskyte svetla, krásnu nadpozemskú modrú farbu. Z experimentov sir. Johna Herschel sa dá usúdiť, že modrá farba pochádza len

z vrstvy kvapaliny s malou ale konečnou hrúbkou priláhej k povrchu, ktorým vstupuje svetlo. Po prechode neoslabeného nezafarbeného svetla touto vrstvou, stratí silu vykázat rovnaký efekt, a preto je možné ho považovať za kvalitatívne odlišné od vstupujúceho svetla¹⁰¹.

Aminokyseliny

Fluorofóry tryptofán, tyrozín a fenylalanín (viď. Obr. 5) sa nachádzajú v bielkovinách a sú značným absorbentom UV svetla. Z tohto dôvodu sú používané ako prirodzená značka pri študovaní proteínov a DNA fluorescenčnou metódou. Tyrozín a tryptofán majú podobné kvantové výťažky, ale tyrozín má užší pík (menší rozsah, v ktorom sa objavuje fluorescenčný signál). Jeho fluorescencia sa často stráca, lebo absorbovaná energia sa presunie na tryptofán, ak sú spolu v zmesi alebo bielkovine. Denaturácia bielkoviny jeho fluorescenciu zvyšuje. Emisia fenylalanínu je viditeľná len v prípade, že proteín neobsahuje ani tyrozín ani tryptofán.



Obr. 5: Štruktúrne vzorce A) tryptofán, B) fenylalanín, C) tyrozín

Fluorescencia tryptofánu je citlivá na prostredie, ako aj interakcie proteín s iným proteínom či ligandom. V Tabuľke 1 môžeme vidieť všetky fluorescenčné charakteristiky všetkých troch aminokyselín.

Tab 1.: Fluorescenčné charakteristiky tryptofánu, fenylalanínu a tyrozínu ¹, * viacero autorov uvádza, že excitačná vlnová dĺžka pre tryptofánový zvyšok v proteínoch je 280 nm (¹⁰², ¹⁰³, ¹⁰⁴ ai.)

¹⁰¹ Stokes GG. 1852. On the change of refrangibility of light. *Phil Trans R Soc (London)* **142**:463–562.

¹⁰² <http://en.wikipedia.org/wiki/Tryptophan#Fluorescence>

¹⁰³ Tiao-te Co, Maki, A. H. (1978) Effect of Stacking Interactions with Poly(riboadenylic acid) on the Triplet State Properties of Tryptophan?, *Biochemistry*.

¹⁰⁴ Yamamoto, T., Lamoureux, J., Ryan, R. O. (2006) Characterization of low density lipoprotein receptor ligand interactions by fluorescence resonance energy transfer, *Journal of Lipid Research* **47**, 1091 - 1096

<i>Parametre aminokyselín vo vode pri pH = 7.0</i>	Tryptofán ^a	Fenylalanín ^a	Tyrozín ^a
Excitačná vlnová dĺžka	295 nm (280* nm)	260 nm	275 nm
Emisná vlnová dĺžka	353 nm	282 nm	304 nm
Šírka pásu	60 nm	-	34 nm
Kvantový výťažok	0.13	0.02	0.14
Doba života	3.1 ns	6.8 ns	3.6 ns

Experimentálna časť

Úlohy a ciele experimentu:

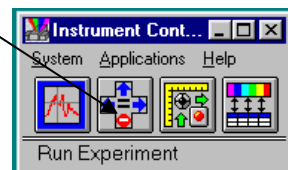
1. Nameraj absorpčné spektrum Tonic-u (roztoku chinínu) a vypočítaj energiu potrebnú na excitáciu jeho elektrónov.
2. Nameraj emisné spektrum a excitačné spektrum Tonic-u a porovnaj ho s absorpčným spektrom – emitovala sa menšia energia ako sa absorbovala?
3. Nameraj emisné spektrum chinínu v zmesi s alkoholom a porovnaj ho s emisným spektrom čistého chinínu. Ovpľyňuje alkohol fluorescenciu chinínu?
4. Nameraj excitačné a emisné spektrum tryptofánu a porovnaj ho s excitačným a emisným spektrom proteínu. Ovpľyňujú iné aminokyseliny fluorescenciu tryptofánu?

Experiment s Tonic-om

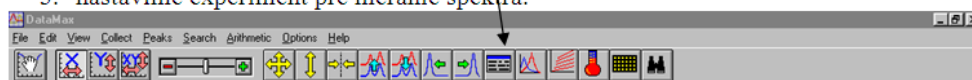
Pre meranie spektier chinínu, ktorý sa nachádza v Tonicu je potrebné vzorky upraviť a odstrániť z nej CO₂, ktoré by výrazne skresľovalo výsledky meraní. Preto 50 ml Tonicu necháme prebublávať dusíkom, ktorý odstráni rozpustený kyslík ako aj sýtením dodané CO₂.

Na prístroji Biochrom LibraS 11 odmeriame absorpčné spektrum čistého etanolu ako blank (slepý pokus). Do kyvety dáme 1ml etanolu a postupujeme podľa pokynov na prístroji. Kyvetu osušíme, fénom odparíme zvyšný etanol a do kyvety nalejeme 1ml upraveného Tonicu a odmeriame absorpčné spektrum. Určíme vlnovú dĺžku, pri ktorej je absorbancia maximálna. Z tejto vlnovej dĺžky vypočítame pomocou Bohrovej frekvenčnej podmienky energiu svetla, ktoré sa absorbovalo látkou.

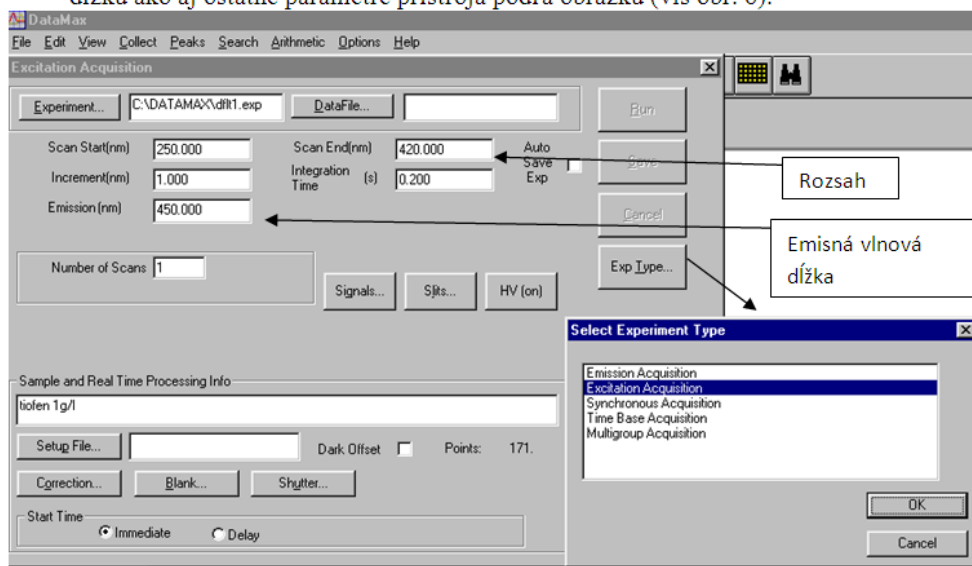
1. Na spektrofotometri FL3-11 spustíme software instrument controle center,
2. nastavíme mód merania spektier pomocou,



3. nastavíme experiment pre meranie spektra.

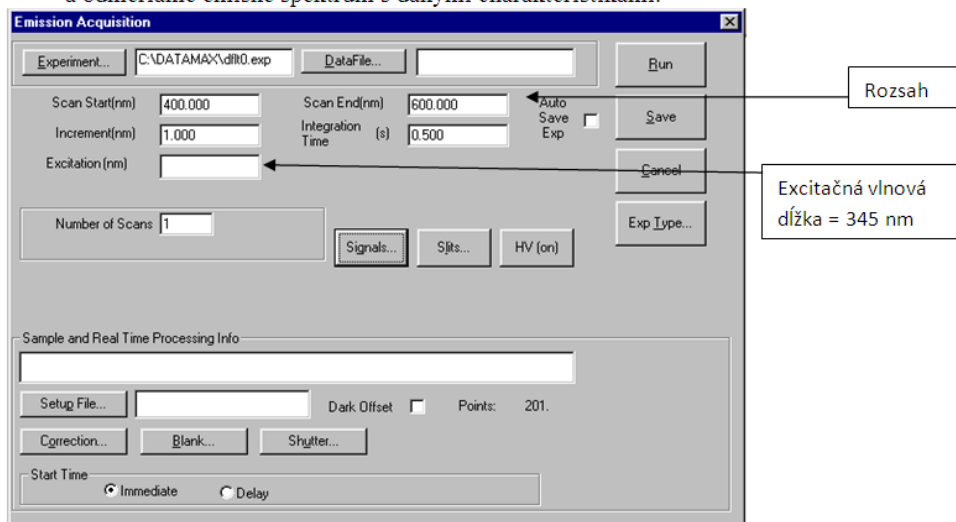


4. Pre meranie excitačného spektra chinínu zadáme excitačný typ, rozsah a emisnú vlnovú dĺžku ako aj ostatné parametre prístroja podľa obrázku (vis obr. 6).



Obr. 6: Zadanie pre meranie excitačného spektra chinínu

5. Kyvetu s tonicom vložíme do cely a odmeriame excitačné spektrum stlačením „Run“.
6. Rovnakým postupom nastavíme experiment na meranie emisného spektra (vis obr. 7) a odmeriame emisné spektrum s danými charakteristikami.

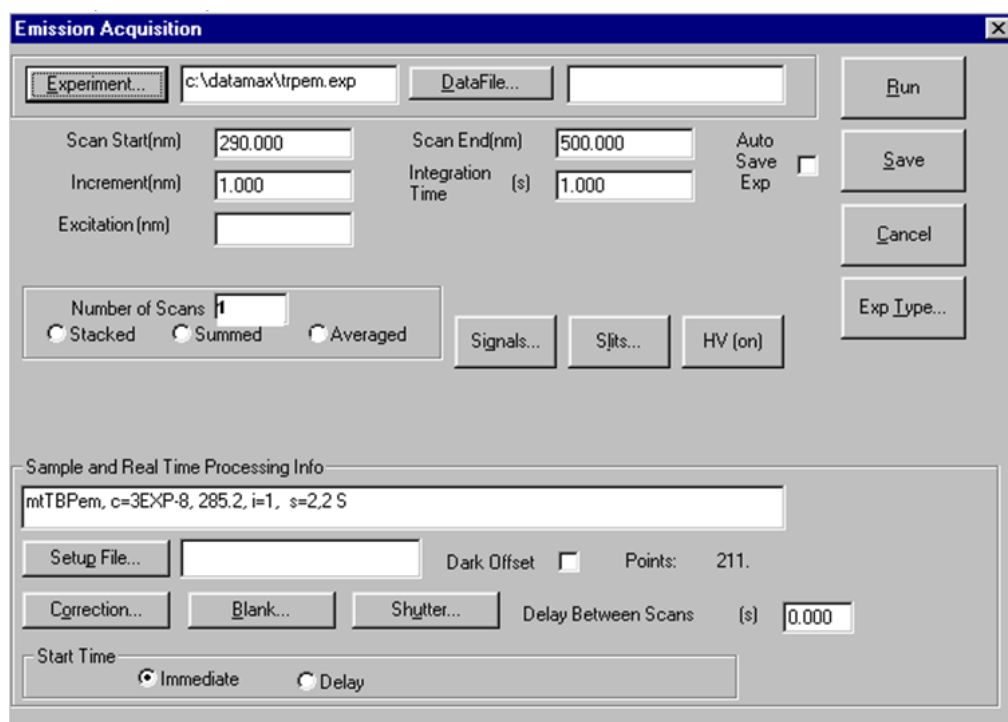


Obr. 7: Zadanie pre meranie emisného spektra chinínu

7. Odmeriame emisné spektrum stlačením „Run“.
8. Určíme vlnovú dĺžku pri ktorej bolo emisné maximum a vypočítame pomocou Bohrovej frekvenčnej podmienky energiu emitovaného svetla. Porovnáme ju s energiou absorbovaného svetla.
9. Kyvetu vyberieme a miesto čistého tonicu do nej dáme 1ml Tonic-u a 50 μ l etanolu. Kyvetu opäť vložíme do cely a rovnakým emisným experimentom (vis obr. 7) odmeriame emisné spektrum. Porovnáme ako sa zmenila intenzita emitovaného svetla, vlnová dĺžka emisného maxima a energia emitovaného svetla oproti experimentu s čistým Tonic-om.

Experiment s tryptofánom

1. Pripravíme si 10 ml vodného roztoku L-tryptofánu ($M_r = 204,23$) s koncentráciou 0.05 mol/dm^3 . Podľa uvedených fluorescenčných charakteristík zmeriame emisné spektrum v intervale 290 nm až 500 nm s excitačnou vlnovou dĺžkou 282 nm (viď. Obr. 8)



Obr. 8: Nastavenia pre meranie emisného spectra tryptofánu

2. Zmeriame aj excitačné spektrum. V rozsahu 200 nm až 320 nm. (Obr. 9)

Excitation Acquisition

Experiment... c:\datamax\trpex.exp DataFile... Run

Scan Start(nm) 200.000 Scan End(nm) 320.000 Auto Save Exp ☐

Increment(nm) 1.000 Integration Time (s) 1.000 Save

Emission (nm) 364.000 Cancel

Number of Scans Exp Type...

☐ Stacked ☐ Summed ☐ Averaged Signals... Slits... HV (on)

Sample and Real Time Processing Info

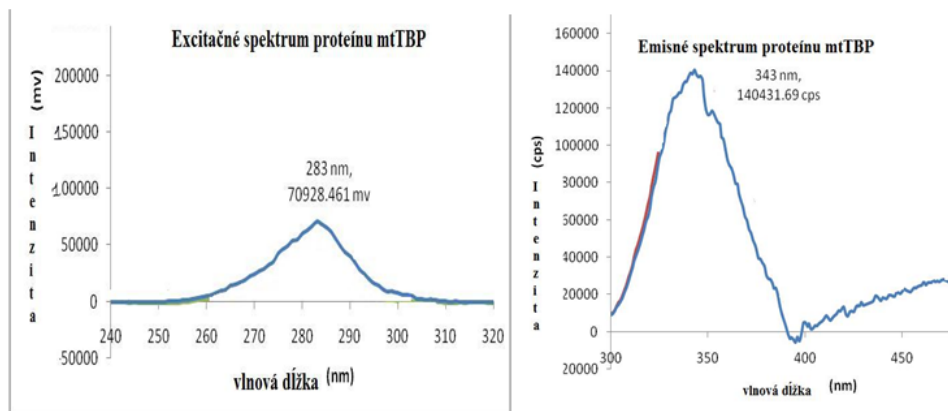
Setup File... Dark Offset ☐ Points: 121.

Correction... Blank... Shutter... Delay Between Scans (s) 0.000

Start Time ☐ Immediate ☐ Delay

Obr. 9: Nastavenia pre meranie excitačného spektra tryptofánu

3. Porovnáme vlnovú dĺžku a energiu uvoľnenú pri emisii v prípade čistého tryptofánu a v prípade proteínu obsahujúceho tryptofán, ktorého excitačné aj emisné spektrum je na Obr. 10.



Obr. 10: Emisné a excitačné spektrum proteín, ktorý obsahuje dva tryptofánové zvyšky a aj tyrozín a fenylalanín a iné aminokyseliny

Vyhodnotenie experimentu

Pre vyhodnotenie experimentu s Tonic-om je potrebné uviesť výpočty excitačnej energie z vlnovej dĺžky maxima, v Tabuľke aj slovne zhodnotiť, ako sa

zmenila energia pri absorbčnom a emisnom spektre chinínu. Uviesť obrázky spektier. Platí v prípade chinínu pravidlo zrkadlového obrazu? A je viditeľný Stokesov posun – rozdiel energie absorbovanej a emitovanej? Porovnanie emisných spektier čistého Tonic-u a Tonic-u v zmesi s alkoholom stanoví aký vplyv má alkohol na jas svetla a na farbu svetla, ktoré sa po absorpcii emituje z tejto zmesi.

Pre vyhodnotenie pokusu s tryptofánom treba stanoviť posun vlnovej dĺžky vo fluorescenčnom maxime v prípade, že sa tryptofán nachádza viazaný v proteíne. A zhodnotiť presné fluorescenčné charakteristiky pre čistý tryptofán.

Analyzátory

pektrofluorimeter Fluorolog FL3-11 Jobin-Yvon, spektrometer Biochrom LibraS 11
Ficher scientific.

Chemikálie a pomôcky

etanol (96%), Tonic, roztok tryptofánu (0.05M), dusík – na prebublanie roztoku, kadička (100ml), odmerná banka (10ml), kremenná kyveta, mikropipety (1000µl a 20-200 µl).

7 Akčné príbehy s fyzikálnou chémiou

doc. RNDr. Ján Benko, CSc.

7.1 Nová interpretácia slovenských ľudových rozprávok

Okrem Maca Gievera, ktorý pochádzal zo Slovenska, a vo svete sa stal známym pod menom Mc Gyver, Slovensko dalo svetu ďalšiu významnú osobnosť. Ide o RNDr. Popolvára, DrSc. o ktorom kolujú rôzne historky. Podľa literárneho zdroja Popolvár patril medzi akčných hrdinov. Je pravda, že bol zo svojich bratov najšikovnejší, no rozhodne nebol akčným hrdinom. Pravdou nie je ani to, že sa dostal až k Zlatej Hore a vyslobodil tri kráľovské dcéry susedného kráľa z dračieho zajatia. Nezabil ani trojhlavého, šesťhlavého a dvanásťhlavého draka, ani Železného Mnicha. Popolvár prakticky celý život strávil na peci. No nebola to obyčajná pec a Popolvár sa vôbec na nej nevyvaloval. Pod pecou, v tomto prípade rozumieme prvé termodynamické laboratórium na Slovensku, ktoré Popolvár založil. Popolvár opúšťal svoje laboratórium len zriedka, a to hlavne vtedy, keď potreboval prekonzultovať niektorý problém s významným teoretickým chemikom Prof. RNDr. Ing. Dedom Vševedom, DrSc. (v ďalšom texte nebudeme tituly používať)

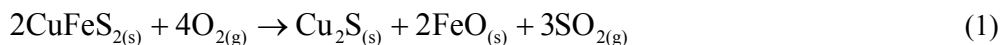
Popolvárov otec bol dosť múdry na to, aby si uvedomil význam vedeckých experimentov a Popolvárove pokusy štedro sponzoroval. V spomenutom literárnom zdroji sa spomína tátoš, ktorého Popolvár krmil ovsom a ohňom, pravdepodobne išlo o dopravný prostriedok poháňaný parou alebo benzínom. Paloš, ktorý údajne rúbal na rozkaz a mal hlavnú zásluhu na fyzickej likvidácii drakov, bolo pravdepodobne bezpečnostné zariadenie, ktorým si Popolvár chránil svoje laboratórium. Popolvár už od ranného detstva robil na peci zásadné experimenty. Napríklad určil výparné teplo vody, keď v peci striedavo kúril mokrým a suchým drevom, meral spalné a reakčné teplá rôznych látok a podobne. Popolvár urobil veľa vynálezov, o ktorých budeme ešte hovoriť. Jeho chybou bolo, že si svoje vynálezy nedal patentovať. Okamžite, ako vyriešil nejaký problém, prestal sa oň ďalej zaujímať a vrhol sa na riešenie ďalšej záhady. Jeho bratia si občas z neho utáhovali, no v podstate vychádzali dobre. Popolvárovi bratia sa naozaj dostali k Medenej Hore, Striebornej Hore a Zlatej Hore. Uvedomili si, aké bohatstvo tu leží, no zároveň pochopili, že vzhľadom na ťažko prístupný terén budú potrebovať kapitál na vybudovanie ciest, budov a technologických zariadení. Ten mohli získať z nadkráľovských koncernov predaním 49 percent podielu z Medenej Hory a Striebornej Hory. Odolali však ich tlaku a potrebný „štartovací“ kapitál získali z domácich zdrojov, a to výrobou a predajom nehaseného vápna. Vápencovú Horu mali v tesnej blízkosti kráľovského mesta. Bratia postavili pec na pálenie vápna a začali s pálením. Ako palivo použili drevo z Drevene Hory. No boli veľmi prekvapení, keď sa im pálenie nedarilo, vápenec sa nechcel rozložiť na oxid vápenatý (pálené vápno) a oxid uhličitý. Nakoniec sa pobrli poradiť s Popolvárom. Brat sa ich spýtal, čím v peci kúria a aká je v peci teplota. Keď mu povedali, že drevom, ani nemusel ísť k vápenke a vedel, v čom je chyba. Bratia si dali poradiť od

Popolvára a namiesto dreva začali používať ako palivo metán. Na to vybudovali plynovod z Metánovej Hory. Z dreva z Drevenej Hory začali vyrábať drevné uhlie. Popolvár však nebol úplne spokojný. Nepáčilo sa mu, že druhý produkt rozkladu vápenca – oxid uhličitý – uniká len tak do vzduchu. Pri vápenke zriadil manufaktúru, v ktorej sa plnili hasiace prístroje, a sódovkáreň. Zisky z týchto výrobov venovali do stavby železnice z Medenej Hory a Striebornej Hory do kráľovského mesta. Tu postavili zariadenia na výrobu a čistenie týchto kovov. Peniaze investovali aj do geologického prieskumu a našli ďalšie náleziská farebných kovov, Olovenú Horu, Cínovú Horu, Zinkovú Horu. Takto bol založený prvý priemyslový park na Slovensku.

7.1.1 Popolvárov princíp elektrochemického čistenia kovov

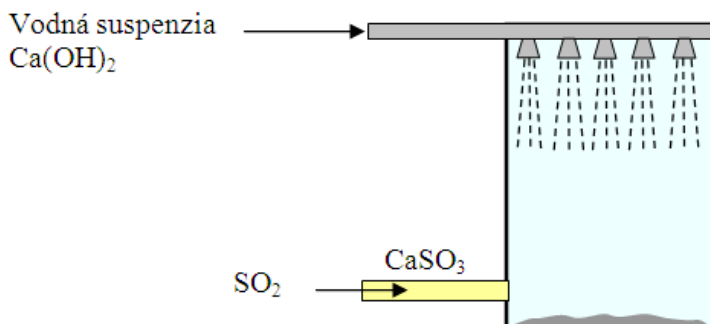
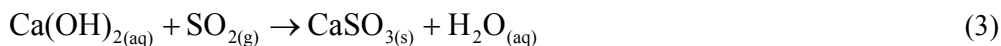
Keď Popolvárovi bratia nazhromaždili dostatočný kapitál postavili železnicu k medenej hore a do kráľovstva začali dovážať medenú rudu. Medená Hora nebola z čistej medi ako sa o tom píše v rozprávke, ale z medenej rudy, čo v tomto bol prípade chalkopyrit, z ktorého med' vyrábali. O med' bol záujem v susedných kráľovstvách a Popolvárovi bratia ju s dobrým ziskom predávali. To im umožnilo predĺžiť železnicu až k Striebornej a neskôr až k Zlatej Hore. Po čase sa však vyskytol problém. Laktibrada, ktorý žil v Kráľovskom Rudohorí, im začal závidieť prosperujúci podnik. Robiť sa mu nechcelo, no rád by sa podieľal na zisku. Laktibrada nemal žiadne morálne zábrany a začal bratov vydierať. Najal si trojhlavého, šesťhlavého a deväťhlavého draka a zablokoval železnice, ktoré viedli z Kráľovského Rudohoria. Chcel od bratov vyberať mýto za ochranu železníc (dnes by sme povedali, že to bol obyčajný výpalník). Bratia sa pobrali za svojim otcom, kráľom, po radu. Ten si vypočul čo trápi jeho synov a takto im poradil „Klin sa klinom vybija“. Tí pochopili čo tým otec myslí a zo susedného kráľovstva si zavolali na pomoc, Lomidreva, Valivrcha a Miesiželeza, čím založili základy súkromnej bezpečnostnej služby. Títo traja hrdinovia sa s drakmi ľahko vysporiadali. Podľa uvedeného literárneho zdroja v rytierskom boji drakov postupne pozabíjali, pričom oslobodili princezné. Podľa novších výskumov, si Lomidrevo, Valivrch a Miesiželezo počkali na drakov v jednej krčme, kde sa večer schádzali a tam ich zlikvidovali nástražným výbušným systémom. Laktibradovi dali ultimátum aby do 24 hodín opustil kráľovstvo, ten pochopil, že prehral a z kráľovstva ušiel skôr ako vypršala stanovená lehota. Bratia mali už potom pokoj a pokračovali v zveľadovaní kráľovstva.

Popolvár vypracoval technológiu na získanie kovov z príslušných rúd. Med' získavali dvojstupňovou oxidáciou chalkopyritu podľa reakcií (1, 2).



Vedľajším a nepríjemným produktom tejto technológie bol oxid siričitý. Do ovzdušia ho vypúšťať nemohli, lebo by zakrátko zničili životné prostredie v celom

kráľovstve, tak sa ho rozhodli likvidovať pomocou vápna z vápenky v špeciálnej komore (Obr. 1). V tejto komore vznikol pevný siričitan vápenatý podľa reakcie (3). Tento spôsob odstraňovania oxidu siričitého bol však neekonomický, jednak naň spotrebovali značnú časť vypáleného vápna a jednak sa im zhromažďovali haldy siričitanu vápenatého, ktorý momentálne nevedeli využiť.

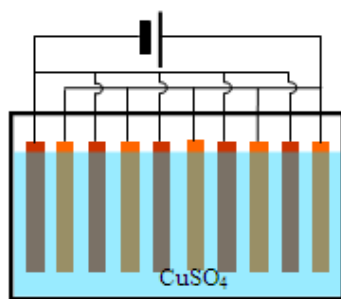


Obr. 1 Komora na zachytávanie oxidu siričitého vo forme siričitanu vápenatého.

Popolvár sa preto rozhodol, že oxid siričitý bude ďalej oxidovať na oxid sírový a z toho vyrábať kyselinu sírovú, o ktorú bol v susedných kráľovstvách záujem.

Ako vo svete postupovala vedecko-technická revolúcia, začali rásť aj nároky na čistotu medi. Cena surovej medi, ktorú vyrábali v Popolvárovom kráľovstve uvedeným postupom, prudko klesala. Popolvár spolu s Dedom Vševedom začali na tomto probléme intenzívne pracovať. Po vyskúšaní niekoľkých chemických procesov, ktoré sa ukázali málo efektívne sa rozhodli čistiť meď elektrolyticky, týmto postupom získali meď vysokej čistoty 99.9%. V metalurgickom kombináte postavili batériu elektrolyzérovo a vodnú elektrárňu. Zisky z výroby takto vyčistenej medi opäť začali rásť. Neskôr začali skupovať medený odpad aj zo susedných kráľovstiev, ktorý elektrochemicky čistili. Svoj kapitál postupne investovali aj v susedných kráľovstvách a položili základ nadkráľovským spoločnostiam.

Ročná produkcia elektrolyticky vyčistenej medi bola 1000 ton. Koľko elektrolyzérovo bolo potrebné postaviť, pri tejto produkcii medi, ak prúd pri elektrolýze bol 1000 A? Elektrolýza prebiehala nepretržite celý rok, no údržba a výmena platní v elektrolyzére zaberala asi 10% z celkového času. Aký výkon musela mať elektrárňu, ktorá dodávala energiu pre elektrolyzéry, ak počítame s 20% stratami? Schéma elektrolyzéra je na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma elektrolýzera surová meď, čistá meď

Riešenie

Napätie pre túto elektrolýzu stačí veľmi malé, pretože rozkladné napätie je tu nulové a potrebné napätie je dané ohmickým odporom elektrolytu, $U=0.3\text{ V}$.

Podľa druhého Faradayovho zákona množstvo elektrochemicky zmeny látky je úmerné množstvu prejdeného náboja a ekvivalentovej hmotnosti príslušných iónov. Na elektrochemickú zmenu jedného gramekvivalent je potrebný náboj 96500 Coulombov. Medený ión má náboj $2+$, preto na vylúčenie 1 molu medi z roztoku CuSO_4 je potrebný náboj $96500 \times 2 = 193000\text{ C}$. Molová hmotnosť medi je 63.54 g mol^{-1} .

1000 ton medi je 10^9 g , alebo $n = \frac{10^9}{63.54} = 1.574 \times 10^7$ molov. Ak na vylúčenie jedného molu medi je potrebné 193000 C na vylúčenie uvedeného počtu molov je potrebný náboj

$$Q = 1.574 \times 10^7 \times 1.93 \times 10^5 = 3.04 \times 10^{12}\text{ C}$$

Náboj, ktorý prejde cez elektrolyt môžeme vyjadriť aj pomocou vzťahu (1)

$$Q = It \quad (1)$$

Kde I je intenzita prúdu a t je čas v s

Elektrolytické čistenie medi prebieha nepretržite po celý rok, pričom výmena dosiek v elektrolýze a jeho údržba zaberie 10% celkového času. Na vlastnú elektrolýzu pripadá čas asi 328 dní za rok. Pri prúde $I=1000\text{ A}$ prejde jedným elektrolýzom za tento čas náboj

$$Q = 10^3 \times 328 \times 24 \times 60 \times 60 = 2.83 \times 10^{10}\text{ C}$$

Ak náboj, potrebný na vylúčenie 1000 ton medi, je $2.05 \times 10^{12}\text{ C}$ a jedným elektrolýzom prejde za rok náboj $2.83 \times 10^{10}\text{ C}$, potom treba postaviť

$$\frac{3.04 \times 10^{12}}{2.83 \times 10^{10}} = 108 \text{ elektrolýzov.}$$

Elektrický výkon je daný vzťahom (2)

$$P=UI$$

(2)

Pri napätí 0.3 V a prúde 1000 A je potrebný výkon pre jeden elektrolyzér rovný $P=300$ W, pre 108 elektrolyzérov je to výkon $P=32.4$ kW a pri 20% stratách musí byť minimálny výkon elektrárne $P = \frac{32.4 \times 100}{80} = 40.5$ kW .

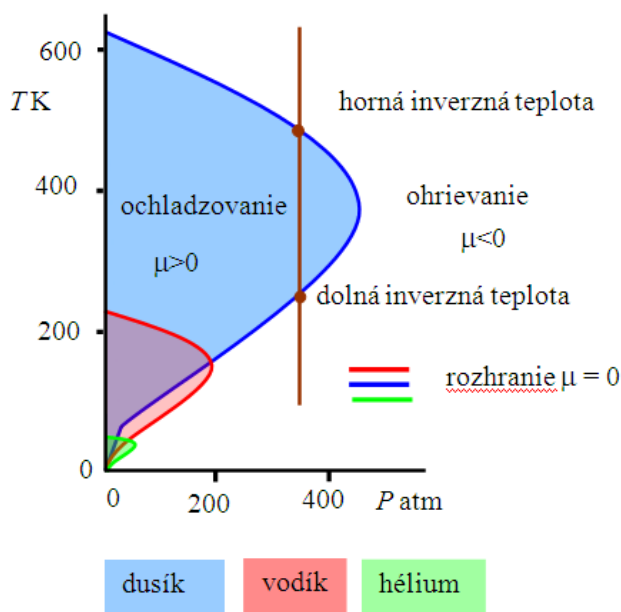
7.1.2 Problém so skvapalňovaním plynov

S rozvojom priemyslu a zavádzaním nových technológií vznikol v Popolvárovom kráľovstve problém s nedostatkom skvapalnených plynov dusíka, kyslíka, hélia, argónu. Popolvár práve riešil problém elektrochemického čistenia kovov, preto vývojom zariadenia na skvapalňovanie vzduchu poveril svojho asistenta a PhD študenta Radúza, ktorý mal už určité skúsenosti so skvapalňovaním propánu, butánu a oxidu uhličitého. Tieto plyny sa dajú skvapalniť pri normálnej teplote, 25 °C, vysokým tlakom. Napr. propán a bután skvapalňoval do fliaš pre plynové variče pri tlaku 3 MPa (cca 30 atmosfér). Radúz práve prežíval veľkú lásku k Mahulien, a preto tomuto problému nevenoval dostatočnú teoretickú prípravu. Mechanicky predpokladal, že na skvapalnenie vzduchu bude stačiť zvýšiť tlak a prípadne systém trochu ochladiť. Postavil zariadenie, ktoré dosahovalo tlak 10 MPa, no vzduch sa mu ani pri takomto tlaku nepodarilo skvapalniť. Preto sa rozhodol postaviť ešte výkonnejšie zariadenie s tlakmi 100 MPa, našťastie len v laboratórnom merítke. Zariadenie stálo kráľovskú pokladnicu hodne dukátov, ale nefungovalo. Zúfalý Radúz skúšal prístroj chladiť zmesou oxidu uhličitého a acetónu, dosiahol síce teplotu -86 °C, no vzduch ostával v plynnom skupenstve. Keď zvýšil tlak nad 110 Mpa, odtrhol sa bezpečnostný ventil a kolegovi zničil destilačnú kolónu, čím sa oneskorili experimenty s frakčnou destiláciou ropy.

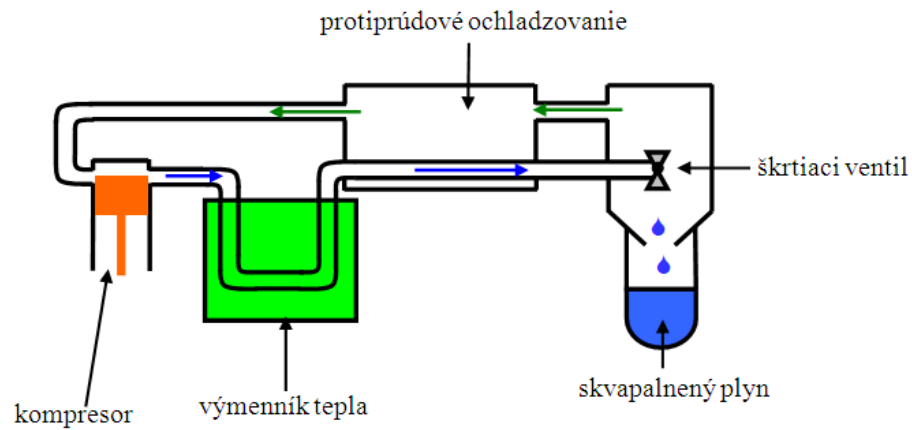
Popolvára Radúzov prístup k výskumnej práci veľmi rozčúľil. Najprv ho chcel vyhodiť, no Mahulien uprosila Popolvára, aby mu dal ešte jednu šancu a Radúzovi poradila, aby zašiel na odbornú konzultáciu za Dedom Vševedom. Radúz poslušne poslúchol Mahulien a vyrozprával Dedovi Vševedovi o svojich problémoch. Dedo Vševedo mal veľmi dobrú chemickú intuíciu a ešte pred tým, ako sa pustil do riešenia problému, poradil Radúzovi aby sa sústredil na znižovanie teploty a nie na zvyšovanie tlaku. No Radúz nevedel ako znížiť teplotu nižšie ako -86 °C. Tu mu prišla opäť na pomoc Mahulien. Spomenula si, že v Kráľovstve Sklený vrch žije Ing. Kováč, ktorý sa okrem svojho remesla, zaoberá aj výskumom expanzie plynov do vákua. Radúz požiadal o grand na študijný pobyt do tohto kráľovstva a strávil u Kováča tri mesiace. Spolu sa venovali meraniu zmeny teploty pri expanzii dusíka, vodíka a hélia do vákua pri rôznych tlakoch a teplotách. Získali veľmi veľa experimentálnych výsledkov, na základe ktorých zostrojili graf na **Obr. 1**. Na tomto obrázku vidieť, že existuje oblasť tlakov a teplôt pri ktorých sa plyn pri expanzii ochladzuje¹ Takto ochladený plyn sa vedie proti prúdu cez chladič, proti plynu, ktorý ide na expanziu. Uzavretým cyklom sa plyn postupne ochladí tak, že dosiahne teplotu, pri ktorej sa dá skvapalniť. Radúz vyzbrojený týmito poznatkami skonštruoval po svojom návrate do Popolvárovho kráľovstva zariadenie na skvapalňovanie plynov. Jeho schéma je na **Obr. 2**. Ako vidieť z Obr. 1 inverzná

teplota²¹ pre dusík je pomerne vysoká a spomenutým cyklom možno dusík ľahko skvapalniť. Na skvapalnenie vodíka však treba dosiahnuť oveľa nižšiu teplotu. Aby ju dosiahli, na chladenie použili kvapalný dusík. Inverzná teplota pre hélium je ešte nižšia, preto na chladenie pri skvapalňovaní hélia použili kvapalný vodík. Okrem efektu ochladzovania plynov pri ich expanzii sa Radúz sústredil aj na podrobnejšie štúdium závislosti objemu od tlaku pre oxid uhličitý pri rôznych teplotách. Tieto závislosti sú na **Obr. 3**³. Na obrázku vidieť, že nad určitou teplotou sa už oxid uhličitý nedá skvapalniť. Ide o kritickú teplotu T_k a aby Radúz mohol plyn skvapalniť zvýšením tlaku, musel ochladiť plyn minimálne na túto teplotu. Minimálny tlak, pri ktorom sa dá plyn skvapalniť, je kritický tlak P_k . Dedo Vševedo zozbieral experimentálne výsledky a na ich základe zaviedol pre stavové správanie reálnych plynov novú rovnicu, neskôr známu ako Van der Waalsova rovnica.

Prečo sa dá propán skvapalniť pri obvyčajnej teplote a dusík nie?



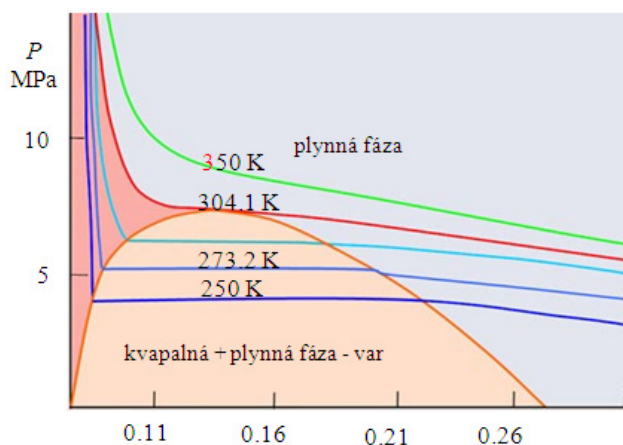
Obr. 1: Závislosť inverznej teploty od tlaku pre dusík, vodík a hélium



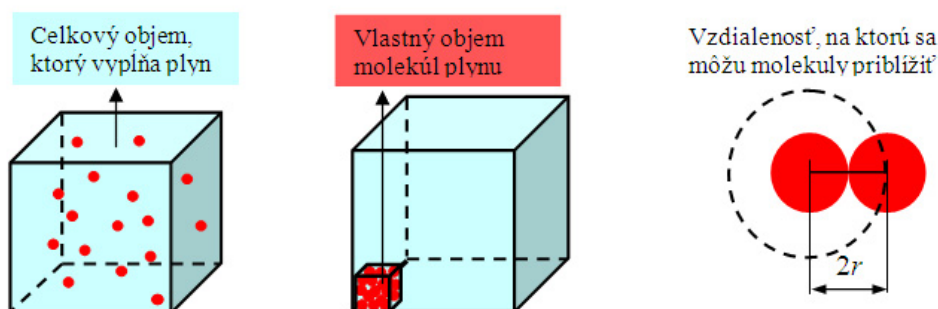
Obr. 2: Schéma zariadenia na skvapalňovanie plynov na princípe Jouleovho – Thomsonovho efektu

Riešenie

Stavová rovnica ideálneho plynu je založená na dvoch základných predpokladoch: neuvažujú sa vzájomné interakcie medzi atómami resp. molekulami plynu a zanedbáva sa ich vlastný objem. Najrozšírenejšia rovnica, ktorá zohľadňuje aj vzájomné interakcie molekúl a ich vlastný objem, je Van der Waalsova rovnica. Dobro vyhovuje pre stredné tlaky. V tejto rovnici sa objem koriguje parametrom b , čo je asi štvornásobok vlastného objemu molekuly. Túto situáciu ilustruje **Obr. 4**. Celkový objem, ktorý vyplňa plyn, bude menší o vlastný objem molekúl $V^* = V - b$. Druhá korekcia súvisí so vzájomnými interakciami medzi molekulami plynu, ktoré sa prejavajú hlavne pri vyšších tlakoch. Interakcie molekúl vo vnútri nádoby, v ktorej je plyn, sa navzájom kompenzujú. Molekuly v blízkosti stien nádoby sú ostatnými molekulami vtáňované do vnútra nádoby. Tlak na steny nádoby je potom o tento vnútorný alebo kohézny tlak menší (**Obr. 4**).



Obr. 3: Experimentálna závislosť tlaku od objemu pre CO_2 pri rôznych



Obr. 4: Princíp korekcie objemu plynu na vlastný objem molekúl

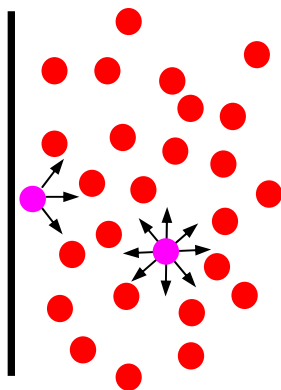
Celkový objem, ktorý vyplňa plyn, bude menší o vlastný objem molekúl $V^* = V - b$. Druhá korekcia súvisí so vzájomnými interakciami medzi molekulami plynu, ktoré sa prejavujú hlavne pri vyšších tlakoch. Interakcie molekúl vo vnútri nádoby, v ktorej je plyn, sa navzájom kompenzujú. Molekuly v blízkosti stien nádoby sú ostatnými molekulami vtáňované do vnútra nádoby. Tlak na steny nádoby je potom o tento vnútorný alebo kohézny tlak menší (**Obr. 4**). Preto k nameranému tlaku P treba pripočítať vnútorný tlak π , $P^* = P + \pi$. Vnútorný tlak je úmerný hustote plynu ρ a tiež počet molekúl, ktoré narazia na stenu nádoby je úmerný hustote plynu. Hustota plynu je nepriamo úmerná objemu preto korekcia na vnútorný tlak sa dá vyjadriť rovnicou (1)

$$\pi = \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

a je konštanta, ktorá závisí od charakteru plynu

Zohľadnením uvedených korekcií možno Van der Waalsovu rovnicu pre n molov plynu vyjadriť v tvare (2)

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \quad (2)$$

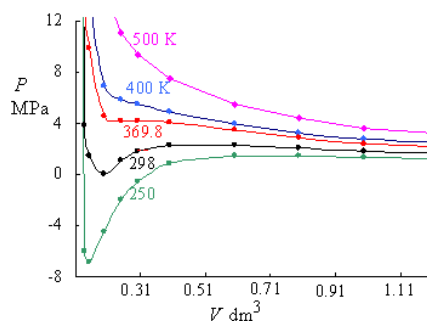


Obr. 5: Princíp uplatnenia kohéznych síl

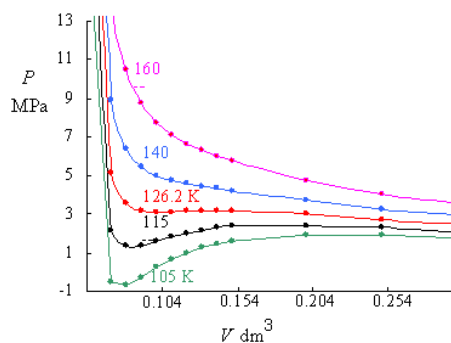
Dedo Vševedo hľadal súvis medzi parametrami a , b v rovnici (2) a kritickým tlakom, kritickou teplotou a kritickým objemom. Rovnicu (3) upravíme na tvar (4), pričom uvažujeme 1 mol plynu.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

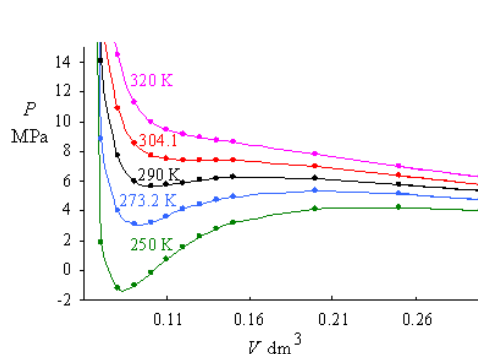
Parametre a a b pre dusík, kyslík, propán a oxid uhličitý sú v Tabuľke 1. Závislosti $P = f(V)$ pre tieto plyny pri rôznych teplotách sú na **Obr. 6** a **7**.



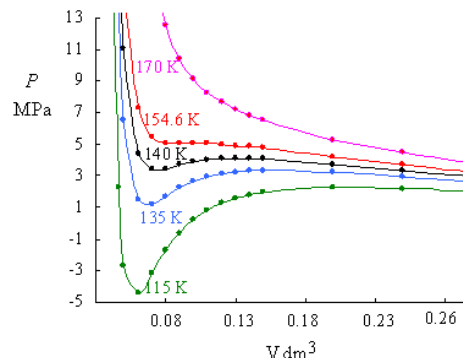
Obr. 6: Závislosť tlaku od objemu pri rôznych teplotách vypočítaná podľa Van der Waalsovej rovnice pre *propán*



Obr. 7: Závislosť tlaku od objemu pri rôznych teplotách vypočítaná podľa Van der Waalsovej rovnice pre *dusík*



Obr. 8: Závislosť tlaku od objemu pri rôznych teplotách vypočítaná podľa Van der Waalsovej rovnice pre *oxid uhličitý*



Obr. 9: Závislosť tlaku od objemu pri rôznych teplotách vypočítaná podľa Van der Waalsovej rovnice pre *kyslík*

Ako vidieť z **Obr. 6** a **7** s rastúcou teplotou sa maximá a minimá stávajú plytkejšími a pri kritickej teplote platí, že dotyčnica v tomto bode má nulovú smernicu. To znamená, že prvá aj druhá derivácia tlaku podľa objemu musí byť v kritickom bode rovná 0, rovnice (4), (5).

$$\frac{dP}{dV} = 0 = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} \quad (4)$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 0 = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} \quad (5)$$

Riešením rovníc (3 až 5) dostaneme vzťahy medzi konštantami a , b , R a kritickými veličinami P_k , V_k a T_k vzťahy (6 až 8).

$$P_k = \frac{a}{27b^2} \quad (6)$$

$$V_k = 3b \quad (7)$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (8)$$

Dosadením príslušných hodnôt a a b do rovníc (6 až 8) dostaneme príslušné kritické veličiny pre dusík, propán a oxid uhličitý (Tabuľka 1).

Tabuľka 1 Hodnoty kritických veličín T_k , P_k a V_k a parametrov a a b vo Van der Waalsovej rovnici pre dusík, kyslík, propán a oxid uhličitý

látka	T_k / K	P_k / MPa	V_k / dm^3	$a / \text{m}^6 \text{mol}^{-2}$	$b \times 10^5 / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
dusík	126.2	3.394	0.0895	0.1368	3.864
kyslík	154.6	5.043	0.0734	0.1382	3.184
propán	369.8	4.249	0.203	0.3657	4.285
oxid uhličitý	304.1	7.375	0.0940	0.9386	9.045

Z uvedených grafov a hodnôt kritických veličín je teda, jasné prečo sa propán dá skvapalniť tlakom pri normálnej teplote a dusík sa musí ochladiť pod 126.2 K. Z **Obr. 6** vidieť, že na skvapalnenie propánu pri 298 K stačí tlak cca 2.5 MPa (cca 25 atm), čo v technickej praxi sú relatívne nízke tlaky. Kritické tlaky väčšiny látok sa pohybujú v rozpätí 3 – 7 MPa, jednou z výnimiek je voda $P_k = 22.06 \text{ MPa}$ a $T_k = 647.1 \text{ K}$. Naproti tomu pre hélium $P_k = 0.24 \text{ MPa}$ a $T_k = 5.25 \text{ K}$. Na základe rozdielných kritických veličín možno pri skvapalňovaní vzduchu oddeliť kyslík od dusíka, frakčná kondenzácia vzduchu.

Z **Obr. 6** až **9** vidieť, že v určitej oblasti objemov sa teoretická závislosť V - P správa proti fyzikálnym zákonom – s klesajúcim objemom klesá tlak. V tejto oblasti dochádza k skvapalňovaniu plynu, je to určitá „snaha“ Van der Waalsovej rovnice zachytiť túto skutočnosť. Na experimentálnej závislosti sa to prejaví platóm (porovnaj Obr. 2 s Obr. 8).

Poznámky:

- 1 Radúz s kováčom tento objav nepublikovali, neskôr sa stal známy ako Jouleov – Thomsonov efekt
- 2 Inverzná teplota – teplota, pri ktorej sa namiesto ochladzovania začne plyn pri expanzii zohrievať
- 3 Neskôr tie isté závislosti namerlal T. Andrews

7.1.3 Fázové premeny oxidu uhličitého

Popolvár, napriek nesúhlasu z niektorých politických kruhov, sa rozhodol investovať veľké finančné prostriedky do vedy a základného výskumu. V Kráľovskej rade presadil zákon, že priemyselné podniky museli časť zisku odvádzať do Fondu pre trvale udržateľný rozvoj vedy. Popolvárovo termodynamické laboratórium (PTL) sa týmto spôsobom veľmi rýchlo rozrástlo o ďalšie oddelenia a vo vedeckom svete sa dostalo na prvé miesto. Popolvár založil tajné oddelenie, ktoré sa zaoberalo hľadaním nadaných mladých ľudí zo susedných kráľovstiev. (Dnes sa tomu hovorí „brain hunting“). Týmto mladým talentom vytvoril veľmi dobré podmienky pre ich výskumnú prácu a zároveň im dal pomerne voľný priestor pri výbere problémov. (Tento postup neskôr použil vo svojom kráľovstve aj istý Baťa). Jedným zo zahraničných pracovníkov PTL bol aj princ Ba-Ja-Ja, PhD. z kráľovstva Ďaleký Orient. Tento sa začal zaoberať vlastnosťami oxidu uhličitého. Ba-Ja-Ja chcel využiť kvapalnú oxid uhličitý ako inertné a lacné rozpúšťadlo pre extrakcie organických látok, alebo ako prostredie, v ktorom by študoval niektoré chemické reakcie. Oxid uhličitý už pred ním skvapalnil Radúz, no tento pracoval s vysokými tlakmi. Ba-Ja-Ja chcel skvapalniť oxid uhličitý pri atmosferickom tlaku. Na jeho

veľké prekvapenie sa plynný oxid uhličitý pri $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ menil nie na kvapalnú ale priamo na pevné skupenstvo a naopak, pri zohrievaní prechádzal priamo z pevného do plynného skupenstva – sublimoval, preto pevný oxid uhličitý nazval „suchý ľad“. Ba-Ja-Ja vedel, že v hasiacom prístroji je oxid uhličitý v kvapalnom stave, no pod vysokým tlakom. Preto pri ochladzovaní oxidu uhličitého postupne zvyšoval tlak. Nakoniec sa mu podarilo oxid uhličitý skvapalniť, pri tlaku vyššom ako 530 kPa a teplote $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ba-Ja-Ja sa samozrejme neuspokojil s takýmito jednoduchými experimentmi. Uvažoval o fázových premenách oxidu uhličitého nasledovným spôsobom. Sústava je tvorená jednou zložkou – oxidom uhličitým, budem uvažovať stav termodynamickej rovnováhy. Ak je oxid uhličitý v plynnom stave, môžem meniť v určitom intervale tlak aj teplotu, dve premenné, bez toho, že by dochádzalo k fázovej zmene, sústava má dva stupne voľnosti. Ak pri normálnom tlaku ochladím sústavu oxidu uhličitého na teplotu nižšiu ako $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, začne vypadávať z plynnej fázy pevný oxid uhličitý. V takejto jednozložkovej dvojfázovej sústave, ktorá je v termodynamickej rovnováhe, je tlak nasýtených pár nad pevným oxidom uhličitým daný teplotou. Sústava má jeden stupeň voľnosti. Ak začnem zvyšovať tlak nad pevným oxidom uhličitým, tento sa začne topiť pri 530 kPa a teplote cca $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dostanem oxid uhličitý súčasne v troch fázach, pevnej kvapalnej aj plynnej. Ak znížim teplotu alebo tlak zmizne kvapalná fáza, ak zvýšim teplotu zmizne pevná fáza. Systém sa dostal do stavu, v ktorom zmena, tlaku alebo teploty vedie k zmene počtu fáz. Takýto stav nemá žiaden stupeň voľnosti a pomenoval ho trojným bodom. Ba-Ja-Ja si preštudoval Popolvárovu prácu o tlakovom hrnci a urobil merania tlaku nasýtených pár oxidu uhličitého od teploty v pevnom aj kvapalnom skupenstve. Z týchto závislostí určil polohu trojného bodu, vypočítal výparné teplo, sublimačné teplo a teplo topenia oxidu uhličitého.

Princ Ba-Ja-Ja ďalej zistil, že pevný oxid uhličitý je výborné chladiace médium, z pevného sa mení hneď na plynné skupenstvo, neostávajú po ňom „kaluže“ ako pri chladení normálnym ľadom, nie je korozívny. Ďalej vyvinul metódu získavania pevného oxidu uhličitého bez ochladzovania na nízke teploty. Z tlakovej fľaše nechal oxid uhličitý prudko expandovať do pláteneho vrečka. Pri náhlej expanzii na normálny tlak, sa oxid uhličitý ochladil tak, že skondenzoval na pevné skupenstvo. Popolvár využil tieto Ba-Ja-Jove výsledky a popri sódovkárni a výrobe hasiacich prístrojov zaviedol aj výrobu suchého ľadu v priemyselnom merítku.

No Ba-Ja-Ja sa neuspokojil len s týmito výsledkami. Nadviazal na Radúzove práce a začal študovať vlastnosti oxidu uhličitého pri teplotách a tlakoch vyšších ako je kritický stav. Z Radúzových údajov vypočítal, že hustota v kritickom bode (teplota a tlak nad ktorými sa nedá plyn skvapalniť, $T_k=304.1\text{ K}$, $P_k=7.375\text{ MPa}$), je $\rho=0.468\text{ kg dm}^{-3}$. Je to hustota, ktorá sa svojou hodnotou blíži ku kvapalinám. Ba-Ja-Ja ďalej zistil, že hodnoty viskozity a difúzneho koeficientu, v tomto nadkritickom (superkritickom) stave, sú blízke hodnotám pre plynný stav. No hlavným Ba-Ja-Jovým objavom bolo zistenie, že veľa látok sa veľmi dobre rozpúšťa v oxide uhličitom, ktorý je v superkritickom stave. Látku ktorá je v superkritickom stave nazval superkritickou kvapalinou. Prvým praktickým využitím oxidu uhličitého v superkritickom stave bola extrakcia kofeínu z kávy. Je to veľmi elegantná separácia, lebo po extrakcii sa zníži tlak a oxid uhličitý sa ľahko odparí. Popolvár bezkofeínovú kávu vyvážal do okolitých kráľovstiev, na čom dobre zarobil. Použitie

superkritických kvapalín našlo v Popolvárovom kráľovstve uplatnenie aj pri ďalších extrakciách, v materiálovej chémii, ako reakčné prostredie atď. Popolvárova investícia do Ba-Ja-Ju je ukážkovým príkladom dobrej investície do intelektu.

Zo závislosti tlaku nasýtených pár vypočítajte výparné, sublimačné teplo a teplo topenia oxidu uhličitého. Teplotu a tlak trojného bodu. Teplotu pri ktorej tlak nasýtených pár nad oxidom uhličitým dosiahne hodnotu atmosferického tlaku 101.3 kPa. Zostrojte príslušné fázové diagramy.

Riešenie:

Tlaky nasýtených pár nad pevným a kvapalným oxidom uhličitým pri rôznych teplotách sú v Tabuľke 1.

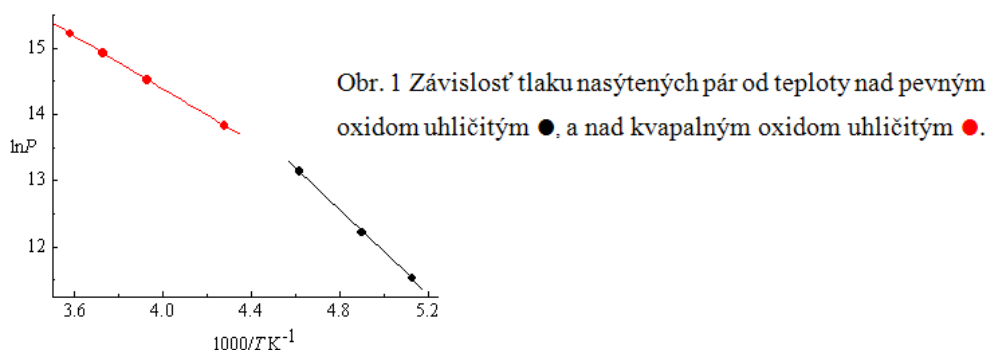
Tabuľka 1 Závislosť tlaku nasýtených pár oxidu uhličitého od teploty

Tlak nasýtených pár nad pevným CO ₂				Tlak nasýtených pár nad kvapalným CO ₂			
t °C	P atm	T K	P kPa	t °C	P atm	T K	P kPa
-78.2	1	194.95	101300	-39.5	10	233.65	1013000
-69.1	2	204.05	202600	-18.9	20	254.25	2026000
-56.7	5	216.45	506500	-5.3	30	267.85	3039000
				5.9	40	279.05	4052000

Závislosť tlaku nasýtených pár od teploty vyjadruje Clausiova – Clapeyronova rovnica (1)

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT} + C \quad (1)$$

kde ΔH_{vyp} je výparné resp. sublimačné teplo, R je plynová konštanta, T je teplota v K a C je integračná konštanta. Podľa rovnice (1) závislosť $\ln P = f(1/T)$ lineárna, zo smernice tejto závislosti sa dá vypočítať skupenské alebo výparné teplo. Príslušné závislosti pre oxid uhličitý sú na Obr. 1.



Zo závislosti na Obr. 1 sa určili rovnice, ktoré vyjadrujú tlak nasýtených pár nad pevným (2) a kvapalným skupenstvom (3) oxidu uhličitého

$$\ln P_s = -\frac{3162.7}{T} + 27.738 \quad (2)$$

$$\ln P_l = -\frac{1996.2}{T} + 22.373 \quad (3)$$

Z porovnania rovnice (1) s rovnicami (2) a (3) vyplýva, že smernice závislosti na Obr. 1 $\text{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R}$. Sublimačné teplo sa vypočíta z rovnice (2), výparné teplo z rovnice (3) $\Delta H_{\text{sub}} = 26.29 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{vyp}} = 16.60 \text{ kJ mol}^{-1}$

Vzhľadom na to, že platí zákon zachovania energie sublimačné teplo je súčtom tepla topenia a výparného tepla, rovnica (4)

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{vyp}} + \Delta H_{\text{top}} \quad (4)$$

Skupenské teplo topenia $\Delta H_{\text{top}} = 9.69 \text{ kJ mol}^{-1}$

V trojnóm bode, kde sú v rovnováhe všetky tri fázy, platia rovnice (2) a (3) súčasne. Takto dostaneme systém dvoch rovníc o dvoch neznámych, z ktorých sa vypočíta teplota a tlak v trojnóm bode.

$$T_{\text{tr.b}} = \frac{3162.7 - 1996.2}{27.738 - 22.373} = 217.4 \text{ K alebo } 55.8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Tlak v trojnóm bode vypočítame napr. z rovnice (2)

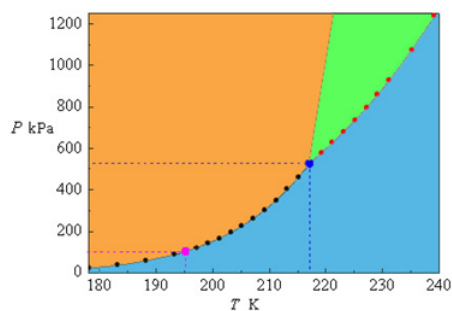
$$P_{\text{tr.b}} = e^{\left(-\frac{3162.7}{217.4} + 27.738\right)} = 535441 \text{ Pa alebo } 535.4 \text{ kPa}$$

Závislosť tlaku nasýtených pár od teploty znázorňuje fázový diagram na Obr. 2. Z tohto diagramu vidno, že tlak pár nad oxidom uhličitým dosiahne atmosférického tlaku (101.3 kPa) pri teplote, kedy je oxid uhličitý v pevnom stave. Pre porovnanie je na Obr. 3 fázový diagram vody. Záporná smernica fázového rozhrania medzi pevným a kvapalným skupenstvom vody vyjadruje skutočnosť, že ľad má väčší objem ako voda v kvapalnom stave. Na Obr. 4 a 5 sú úplné fázové diagramy oxidu uhličitého a vody, v ktorých je vyznačená aj oblasť superkritického stavu. Je zaujímavé, že kritický tlak vody je až 22 MPa, čo je oproti iným látkam niekoľko násobne vyššia hodnota.

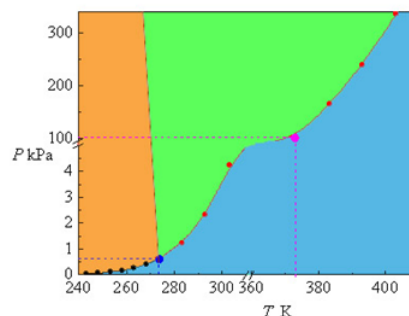
Do superkritického stavu sa môže oxid uhličitý dostať aj v hasiacom prístroji, v ktorom je jeho hustota $\rho = 0.75 \text{ kg dm}^{-3}$, kritická teplota oxidu uhličitého je $31 \text{ } ^\circ\text{C}$, táto sa môže v lete ľahko dosiahnuť. Ďalšia výhoda oxidu uhličitého, ako superkritickej kvapaliny, je nízka hodnota teploty pri ktorej prechádza do superkritického stavu.

V uvedených výpočtoch sa predpokladalo, že skupenské teplo látok je nezávislé od teploty. Pri presných výpočtoch je treba brať do úvahy závislosť

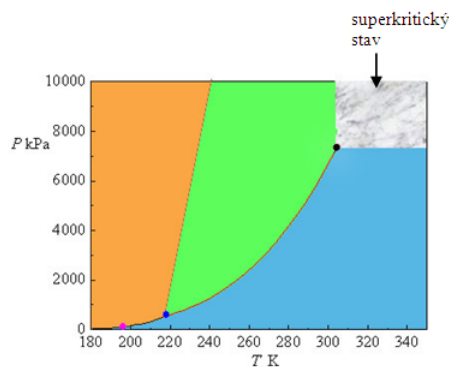
skupenského tepla od teploty a tlaku. Napr. výparné teplo vody pri 100 °C je $\Delta H_{\text{vyp}}=40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ pri nízkych teplotách v intervale 0-20 °C $\Delta H_{\text{vyp}}=44.48 \text{ kJ mol}^{-1}$.



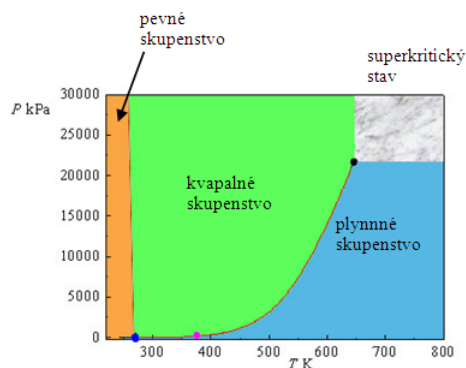
Obr. 2 Závislosť tlaku nasýtených pár nad pevným ● a kvapalným ● oxidom uhličitým
● teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár oxidu uhličitého atmosferický tlak
● trojný bod oxidu uhličitého



Obr. 3 Závislosť tlaku nasýtených pár nad ľadom ● a kvapalnou ● vodou
● teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár vody atmosferický tlak
● trojný bod vody



Obr. 4 Závislosť tlaku nasýtených pár nad oxidom uhličitým, ktorá zobrazuje aj oblasť superníckého stavu, ● teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár oxidu uhličitého atmosferický tlak ● trojný bod oxidu uhličitého ● kritický stav



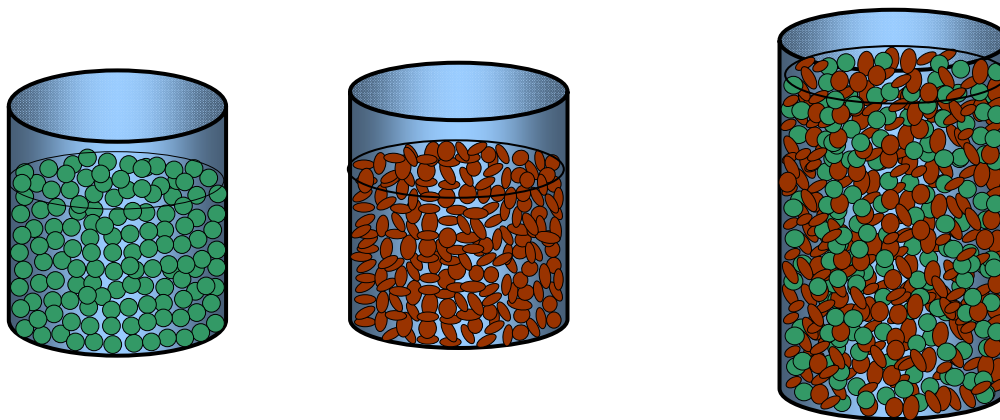
Obr. 5 Závislosť tlaku nasýtených pár nad vodou, ktorá zobrazuje aj oblasť superníckého stavu, ● teplota pri ktorej dosiahne tlak nasýtených pár oxidu uhličitého atmosferický tlak ● trojný bod oxidu uhličitého ● kritický stav

7.1.4 O Popoluške, entropii a hrstkovej polievke

V Popolvárovom kráľovstve žila chudobná sirota, Popoluška. Jej otec sa druhý krát oženil a jeho nová žena, Popoluškina macocha, preferovala hlavne svoju vlastnú dcéru z prvého manželstva. Popoluškin otec bol hlavným majstrom v bani Strieborná Hora a domov sa vracal len na víkend. Z toho dôvodu si nevšimol, že jeho prvorodená dcéra trpí pod macochiným šikanovaním. O tom, že v tej dobe macochy zvykli šikanovať svoje nevlastné dcéry svedčí aj príbeh o dvanástich mesiačikoch. Vzhľadom na to, že v tomto príbehu Maruška úlohu splnila a v januári doniesla macochu jahody sa dá usudzovať, že naši predkovia poznali buď cestovanie v čase, alebo mali vyvinuté rozsiahle skleníkové poľnohospodárstvo.

Podobne to bolo aj v príbehu o Popoluške. Popoluška dostávala v domácnosti tie najťažšie práce, musela variť, upratovať, starať sa o statok, no jest nemohla s nevlastnou sestrou a macochou pri jednom stole, zjedla len to čo ostalo po druhých a nebolo toho veľa. Napriek tomu, na rozdiel do svojej nevlastnej sestry, bola Popoluška pekná, múdra, šarmantná, skromná a pracovitá dievča a o nápadníkov nemala núdzu. Toto macochu strašne škrelo. Raz keď chcela ísť Popoluška na diskotéku, zlá, závistlivá, pomstychtivá a zákerná macocha zmiešala 10 litrov šošovice a 10 litrov hrachu a Popoluške rozkázala oddeliť hrach od šošovice a pokiaľ to neurobí, z domu sa nepohne. Podľa rozprávky prišlo Popoluške na pomoc vtáctvo, ktoré šošovicu a hrach roztriedili. V skutočnosti Popoluške nikto nepomohol, vtáky síce prileteli, no namiesto triedenia začali strukoviny žrať, preto ich Popoluška odohnala. Pohár Popoluškinej trpezlivosti týmto pretiekol. Zmes hrachu a šošovice odložila do komory a napriek macochinmu zákazu sa vybrala na diskotéku. Na druhý deň sa zašla poradiť so svojím právnikom Dr. Paragrafiom. Tento zažaloval macochu z týrania zverenej osoby. Súd rozhodol, že macochu Popolušku odoberie. Dedo Vševedo si už dávno všimol Popoluškinu nadpriemernú inteligenciu a požiadal súd aby mu ju zveril do učenia. Súd tejto požiadavke vyhovel a ako odškodné dostala Popoluška zmes hrachu a šošovice, ktoré jej namiešala macocha.

U Dedo Vševeda začala Popoluška študovať prírodné vedy. Dedo Vševedo, ako teoretický chemik a fyzik, zasvätil Popolušku v prvom rade do základov termodynamiky. Pri jednej z konzultácií Popoluška poznamenala, že zmiešať hrach a šošovicu je veľmi ľahké, no oddeliť ich od seba dá veľkú prácu. Ďalej uvažovala o tom, že keď boli šošovica a hrach od seba oddelené išlo o dva usporiadané systémy Obr. 1. V prípade ich zmiešania vznikne jeden systém no usporiadanie tohto systému je menšie ako v prípade oddelených strukovín Obr.2.



Obr. 1 Hrach a šošovica sú oddelené – dva usporiadané systémy Obr. 2 Hrach a šošovica sú pomiešané – jeden neusporiadaný systém

Ak siahneme do nádoby s hrachom vytiahneme z nej len hrach podobne z nádoby so šošovicou len šošovicu. Ak siahneme do nádoby so zmesou hrachu a šošovice, môžeme vytiahnuť hrach alebo šošovicu (za predpokladu, že hmatom nerozoznáme šošovicu od hrachu, vyberať môžeme v silných rukaviciach). Dedo Vševedo s Popoluškou riešil problém koľko možných stavov môže nastať pri zmiešaní hrachu a šošovice, pričom každé zrnko hrachu aj šošovice považoval za samostatnú časticu od iných rozlíšiteľnú. Svoju úvahu začali najprv s malým súborom 2 hrachy (N_h) a 3 šošovice (N_s), čo spolu dáva 5 navzájom rozlíšiteľných častíc. Počet všetkých možných spôsobov akým je možné usporiadať 5 prvkov je $5!$. Tento počet sa však zredukuje $2!3!$ násobne, pretože v jednotlivých priehradkách situácia 123, 132, 213, 231, 312, 321 pre šošovicu a 12 a 21 pre hrach sú identické, Obr. 3.

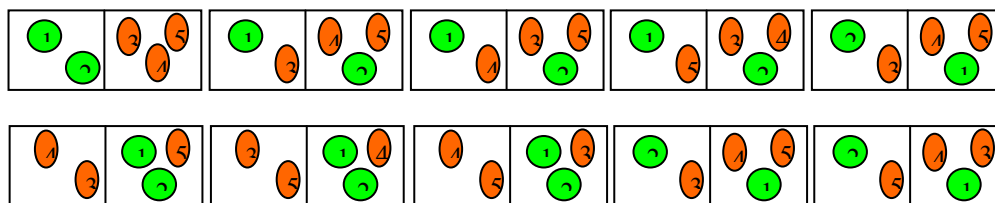
Pravdepodobnosť uvažovanej sústavy W je daná vzťahom (1)

$$W = \frac{(N_h + N_s)!}{(N_h)!(N_s)!} = \frac{5!}{2!3!} = \frac{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{2 \times 1 \times 3 \times 2 \times 1} = 10 \quad (1)$$

V prípade rozloženie 1 častica a 4 častice je pravdepodobnosť menšia

$$W = \frac{5!}{1!4!} = \frac{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{4 \times 3 \times 2 \times 1} = 5$$

Možno predpokladať, že Dedo Vševedo zaviedol novú termodynamickú stavovú funkciu, ktorá súvisí s mierou usporiadania systému a so samovoľnosťou deja, dnes ju poznáme pod názvom entropia S . Ďalej sa týmto problémom už nezaoberal a v odborných kruhoch sa naň zabudlo.¹



Obr. 3 Počet možných stavov rozdelenie hrachu a šošovice do dvoch priehradiek.

Po takejto intelektuálnej práci Dedo Vševedo a Popoluška vyhladli a nakoľko bola už neskorá večerná hodina do obchodu sa im nechcelo. Popoluška sa rozhodla, že uvarí hrachovú alebo šošovicovú polievku a začal oddeľovať hrach od šošovice. Dedo Vševedo ju zastavil a povedal „Nezdržuj sa s triedením. Strukovina ako strukovina, zober za dve hrste zmesi hrachu so šošovicou, pridaj hrst fazule, hrst sóje, hrst krúp, trochu koreňovej zeleniny, údeninu a uvar z toho polievku“. Takto vznikol recept na hrstkovú polievku. Popoluške sa mimoriadne vydarila a preslávila sa ňou po celom kráľovstve.

S príbehom o Popoluške sa spája aj príbeh s pomenovaním prvého mikrobota. Dedo Vševedo rád organizoval neformálne stretnutia vedcov, vynálezcov a umelcov (Dnes to voláme vedecké konferencie, work shop a pod). Na jednom stretnutí sa zúčastnil aj mladý kybernetik a konštruktér robotov Mišo Mudrc. Ten na tomto stretnutí predviedol schopnosti svojho miniatúrneho robota a hľadal pre neho vhodné meno. Keď si vypočul Popoluškin príbeh, tak sa rozhodol, že svojho robota pomenuje Jankom Hraškom. A toto je skutočná pravda o Jankovi Hraškovi. Naši predkovia, dávno pred Japoncami, konštruovali miniroboty.

Úloha: Odvodte vzťah pre zmiešavaciu entropiu z klasickej termodynamiky a zo štatistickej termodynamiky. Vypočítajte zmiešavaciu entropiu ak sa zmiešajú 2 moly argónu s 3 molmi hélia pri konštantnom tlaku a konštantnej teplote.

Riešenie:

Po Dedovi vševedovi sa tomuto problému venoval R. J. E. Clausius v roku 1854, keď pri detailnej analýze Carnotovho cyklu, opäť zaviedol entropiu ako termodynamickú stavovú funkciu vzťah (2)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

kde Q je tepelný efekt termodynamického deja. Clausius ukázal, že druhý zákon termodynamiky vyjadruje experimentálnu skutočnosť, ktorú nemožno odvodiť zo všeobecných princípov. V skutočnosti má druhý zákon termodynamiky štatistický charakter a nemožno ho aplikovať pre malý súbor častíc (Vid' polemiku o platnosti druhého zákona termodynamiky Quark č. 1, 5, 7, 9 r. 2003). Pre sústavy, zložené z

veľkých počtov častíc možno aplikovať zákony teórie pravdepodobnosti. V tomto prípade sa uvažuje každá častica ako samostatná, od ostatných odlišiteľná. Termodynamický stav sústavy môže byť realizovaný rozličným rozložením energie na jednotlivé častice. Daný makrostav sústavy možno realizovať rôznym počtom mikrostavov. Za zrod štatistickej termodynamiky možno považovať r. 1871, keď Boltzman publikoval významnú prácu o distribučnej funkcii, ktorá umožňuje vypočítať pravdepodobnosť rôznych stavov sústavy. Nakoľko sústava speje do stavu s najvyššou možnou pravdepodobnosťou, možno entropiu S vyjadriť ako funkciu termodynamickej pravdepodobnosti W , ktorá je daná počtom mikrostavov, ktorými sa môže realizovať daný makrostav. Boltzman pre entropiu sústavy odvodil vzťah (3).

$$S = k \ln W \quad (3)$$

kde k je Boltzmanova konštanta rovná podielu plynovej konštanty R a Avogadrovej konštanty N_A . Boltzman je pochovaný na Centrálnom cintoríne vo Viedni (Zentralfriedhof Wien) a vzťah (3) je vyrytý na jeho náhrobku Obr. 4.

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Termodynamika zmiešania

Zmiešanie dvoch plynov v jednej nádobe je samovoľný proces. Spočiatku sú plyny v nádobe oddelené prepážkou, po jej odstránení expanduje plyn A aj plyn B do celého objemu nádoby Obr. 5. Zmena entropie pri konštantnej teplote a tlaku pre oba plyny je daná vzťahmi (4) a (5)

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} \quad (4)$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \quad (5)$$

n_A a n_B je počet molov plynu A a plynu B , a V_A a V_B sú počiatočné objemy plynu A a plynu B , R je plynová konštanta.

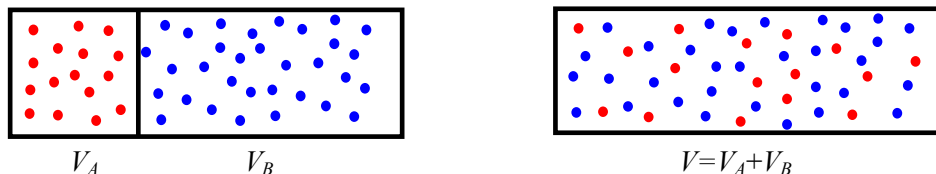
Pri konštantnej teplote a tlaku platí vzťah (6)

$$\left(\frac{n_A}{V_A} = \frac{n_B}{V_B} \right)_{T; P = \text{konšt}} \quad (6)$$

Koncentráciu plynov po zmiešaní možno vyjadriť pomocou molových zlomkov, vzťahy (7) a (8)

$$x_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (7)$$

$$x_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (8)$$



Obr. 4 Situácia pred a po odstránení prepážky medzi dvoma plynmi

Celková zmena entropie sústavy je daná súčtom vzťahov (4) a (5). Po Pre zmiešavaciu entropiu dostaneme rovnicu (9)

$$\Delta_{mix} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (9)$$

Ak vychádzame z Boltzmanovho vzťahu pre entropiu (9) možno zmiešavaciu entropiu vyjadriť rovnicou (10)

$$\Delta_{mix} S = S_k - S_p = k \ln \frac{W_k}{W_p} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = k \ln \frac{(N)!}{(x_A N)! (x_B N)!} \quad (10)$$

N_A N_B je počet atómov (molekúl) plynu A resp. B , N je celkový počet častíc. Podľa Stirlingovho vzťahu (11) možno rovnicu (10) upraviť na tvar (12) za predpokladu že $N \gg 1$, čo je v tomto prípade splnené.

$$\ln N! = N \ln N - N + 1 \quad (11)$$

$$\Delta_{mix} S = k [N \ln N - N - (x_A N \ln x_A N - x_A N) - (x_B N \ln x_B N - x_B N)] \quad (12)$$

nakoľko $x_A N + x_B N = N$, $(x_A N + x_B N) \ln N = N \ln N$ dostaneme rovnicu (13)

$$\Delta_{mix} S = k (-x_A N \ln x_A - x_B N \ln x_B) \quad (13)$$

jej ďalšou úpravou, dosadením za $k = \frac{R}{N_A}$ a $n = \frac{N}{N_A}$ dostaneme vzťah (14), ktorý je identický so vzťahom (14), ktorý bol odvodený zo zákonov klasickej termodynamiky.

$$\Delta_{mix}S = -nR(x_A \ln x_A + x_A \ln x_A) \quad (14)$$

Ak máme 2 moly argónu a 3 moly hélia celkový počet molov plynu $n=5$, mólový zlomok hélia $x_{He}=0.6$ a mólový zlomok argónu $x_{Ar}=0.4$, dosadením týchto hodnôt do vzťahu (14) dostaneme hodnotu zmiešavacej entropie

$$\Delta_{mix}S = -5 \times 8.314 \times (0.4 \times \ln 0.4 + 0.6 \times \ln 0.6) = 27.98 \text{ J K}^{-1}$$

Poznámka

1. Na patavedeckom seminári 1. 4. 2004 sa diskutovalo o tom, prečo Popolvár a Dedo Vševedo nepublikovali svoje výsledky. Najpravdepodobnejší dôvod je ten, že vtedy sa skúsenosti a vedomosti šírili len ústnym podaním.

7.1.5 Problém energie a spracovania ropy v Popolvárovom kráľovstve

V mnohých slovenských rozprávkach sa vyskytuje sociálny problém, mládenec z obyčajnej rodiny sa zamiluje do kráľovskej dcéry, alebo naopak, princ si chce vziať za manželku chudobné dievča. Kráľovstvo za siedmimi horami nebolo v tomto prípade výnimkou. Jeho kráľ mal jedinú dcéru, do ktorej sa zaľúbil chudobný šuhaj Jakub. Na kráľovskom dvore bol záhradníkom a s princeznou sa hrávali už ako deti. Princezná jeho náklonnosť opätovala a Jakub sa rozhodol, že požiadá kráľa o princezninu ruku. V takýchto prípadoch sa kráľ obyčajne veľmi rozčúli a požiadá o radu svojich, obyčajne zákerných, radcov. Tí poradia kráľovi, aby mládenca poslal splniť nejakú veľmi náročnú úlohu a dúfajú, že pri jej plnení mládenec biedne zahynie. Tak sa to stalo aj nášmu Jakubovi. Kráľ poslal Jakuba za slnkom, aby sa ho spýtal prečo je ráno slabé, potom mocnie a popoludní opäť jeho sila postupne slabne, keď to zistí môže sa s princeznou oženiť. Z rozprávok vieme, že na ceste za slnkom mládenca stretnú rôzne dobrodružstvá, no úlohu nakoniec splní.

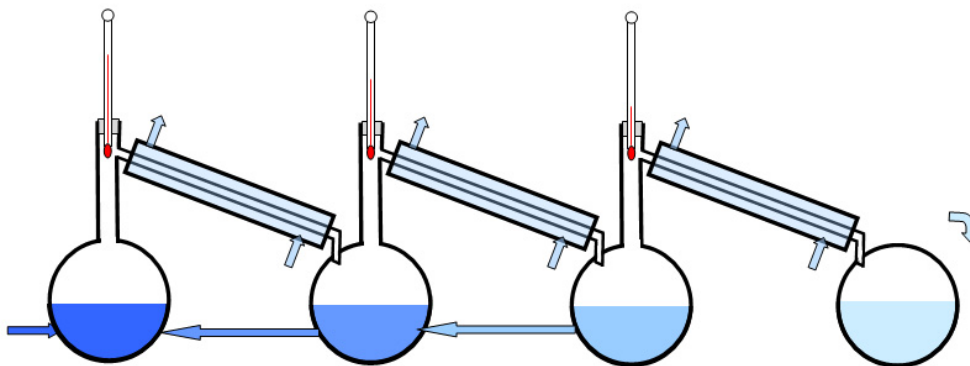
Ako to bolo v skutočnosti. V Kráľovstve za siedmimi horami sa začala priemyslová revolúcia a rozvíjajúce sa trhové hospodárstvo začalo trpieť nedostatkom energie. Jakuba, po jeho žiadosti o princezninu ruku, poslala kráľovská rada hľadať nové zdroje energie a navrhnúť možnosti jej prepravy a spracovania. V rozprávke ide o symbol, slnko tu predstavuje zdroj energie. Podľa literárnych zdrojov sa mládenec pobral za slnkom na západ, no Jakub sa vybral na východ, lebo západné kráľovstvá si na svojom území energetické zdroje dobre chránili. Jakub po dlhej ceste prišiel na okraj púšte. Tu bývala jedna starenka a tá sa práve trápila s opravou chalupy. Jakub jej pomohol s opravou a porozprával starenke o svojich problémoch. Starenka, s čiastočnými čarodejníckymi schopnosťami, mu za pomoc

darovala čarovný prútik. Keď pošíbe zem, ukáže mu ložiská ropy. Je jasné, že išlo o virgulu. Pomocou nej našiel Jakub ložiská kvalitnej ropy. Jakub sa hneď nevrátil do kráľovstva, vedel, že by mu namiesto princeznej dali ďalšiu ťažkú úlohu. Rozhodol sa, že na rope najprv zbohatne a potom si bude klásť podmienky on. Vlastný kapitál nemal, preto sa pobral na druhú stranu púšte, kde sa nachádzalo Popolvárovo kráľovstvo. Navštívil Popolvára a navrhol mu investovať kapitál do novoobjaveného ložiska ropy. Popolvár nebol len dobrý vedec ale aj dobrý ekonóm a šikovný obchodník, pochopil význam Jakubovho objavu a okamžite založili STSR (Spoločnosť pre ťažbu a spracovanie ropy). Jakub sa venoval ťažbe a preprave ropy, čo si v podmienkach púšte vyžadovalo dobrodružnú povahu. Popolvár s Dedom Vševedom sa venovali spracovaniu ropy, čo si vyžadovalo väčší intelekt. Jakub na rope tak odporne zbohatol, že v Kráľovstve za siedmimi horami kúpil všetky strategické podniky a potom kráľovi nič iné neostalo, len vydať svoju dcéru za Jakuba a odísť do penzie. Kráľovskí radcovia pred Jakubovým hnevom odišli do exilu.

Väčší problém ako ťažba a preprava ropy sa ukázalo jej spracovanie. Ako vieme ropa je zmes uhlíkov s rôznymi vlastnosťami a jednotlivé zložky v čistom stave sa nedajú získať jednoduchým procesom. Po náročných Popolvárových experimentoch a výpočtoch Deda Vševeda vyvinuli zariadenie na frakčnú destiláciu ropy.

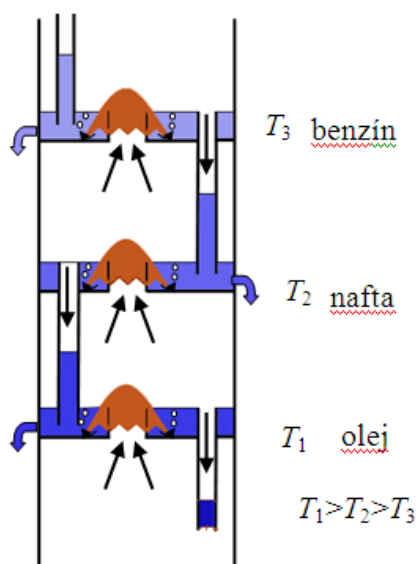
Riešenie

Popolvár pochopil, že najprv treba začať experimenty s jednoduchším systémom ako je ropa. Zvolil si zmes dvoch uhlíkov n-heptán a n-hexán, ktoré sa miešajú v každom pomere. N-hexán je prchavejší, to znamená, že ak zmes začneme destilovať budú pary obohatené o prchavejšiu zložku, vzhľadom ku kvapalnému stavu. Keď parnú fázu skondenzujeme dostaneme kvapalinu obohatenú o prchavejšiu zložku, túto opäť destilujeme a opäť skondenzujeme, takouto viacnásobnou destiláciou môžeme od seba dve kvapaliny oddeliť. Tento postup by bol veľmi neekonomický, pretože výťažok čistej látky v poslednom destilačnom stupni by bol veľmi malý. Popolvár, v prvej fáze, spojil batériu destilačných prístrojov tak, že do prvého destilačného prístroja privádzal pôvodnú zmes a destilačný zvyšok z druhého prístroja, obohatený o menej prchavú zložku. Z tretieho prístroja vrátil destilačný zvyšok do druhého atď. Takto mohol dosiahnuť konštantné zloženie kvapalnej a plynnej fáze v každom prístroji Obr. 1.



Obr. 1. Batéria destilačných prístrojov na frakčnú destiláciu

Takéto usporiadanie destilačných prístrojov bolo dosť ťažkopádne, preto sa v Popolvár rozhodol postaviť batériu destilačných prístrojov nad sebou a vyvinul prvú destilačnú kolónu, Obr. 2. Každé poschodie malo určitú teplotu a určité zloženie zmesi. Pričom najmenej prchavé látky boli v spodných poschodiach kolóny a najprchavejšie vo vrchných častiach kolóny.



Obr. 2 Schéma destilačnej kolóny

Na základe Popolvárových experimentov Dedo Vševedo, začal pracovať na teoretickom výpočte počtu poschodí v destilačnej kolóne, aby sa dosiahla potrebná čistota jednotlivých frakcií. Najprv sa zaoberal rovnováhou medzi čistou kvapalinou – parou. Podmienkou termodynamickej rovnováhy je rovnosť chemických potenciálov oboch fáz. Z tejto podmienky odvodil vzťah, ktorý vyjadruje závislosť

tlaku nasýtených pár od teploty, rovnica (1). Neskôr túto rovnicu odvodili Clausius a Clapeyron, podľa ktorých dostala meno.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT^2} \quad (1)$$

kde ΔH_{vyp} je výparné teplo kvapaliny, P je tlak a T je teplota v K.
Po integrácii dostaneme vzťah (2)

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT} + C \quad (2)$$

kde C je integračná konštanta. Závislosť bodu varu od teploty pre n-hexán a n-heptán namerlal Popolvár, Tabuľka 1.

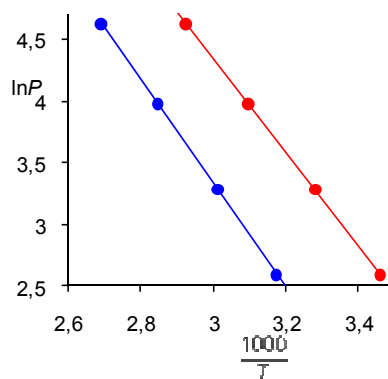
Zo závislosti $\ln P = f(1/T)$, Obr. 3, vypočítal hodnoty výparného tepla a integračnej konštanty. Závislosť tlaku nasýtených pár od teploty vyjadrujú rovnice (3) pre n-hexán a (4) pre n-heptán. Z týchto rovníc sa dá pre danú teplotu vypočítať tlak nasýtených pár, alebo bod varu pri danom tlaku.

$$\ln P = -\frac{31500}{RT} + 22.607 \quad (3)$$

$$\ln P = -\frac{34868}{RT} + 22.812 \quad (4)$$

Tabuľka 1 Teploty varu pri rôznych tlakoch pre n-hexán a n-heptán.

P / Pa	T / K	
	n-hexán	n-heptán
101300	341.90	371.60
53320	322.80	351.20
26650	304.80	331.90
13330	289.00	315.00



Obr. 3. Závislosť $\ln P = f(1000/T)$

N-heptán a n-hexán sú neobmedzene miešateľné kvapaliny. Dedo Vševedo predpokladal, že sa chovajú ideálne, interakcie medzi n-heptánom a n-hexánom považoval za rovnaké ako interakcie n-hexán - n-hexán a n-heptán - n-heptán. Parciálny tlak jednotlivých zložiek nad ich kvapalnou zmesou je daný vzťahmi (5) a (6), (Dedo Vševedo opäť nepublikoval svoje výsledky. Neskôr, nezávisle na ňom, k

tým istým záverom sa dopracoval Raoult, dnes sú známe pod názvom Raoultov zákon).

$$P_1 = P_1^o x_1 \quad (5)$$

$$P_2 = P_2^o x_2 \quad (6)$$

Kde P_1 , P_2 sú parciálne tlaky zložiek 1 a 2 nad kvapalnou zmesou, x_1 a x_2 sú mólové zlomky látok v kvapalnom stave P_1^o a P_2^o sú tlaky nasýtených pár pre čistú zložku (pre náš prípad označíme n-hexán indexom 1 a n-heptán indexom 2).

Celkový tlak nasýtených pár nad zmesou kvapalín je daný súčtom ich parciálnych tlakov (Daltonov zákon), rovnica (7).

$$P = P_1^o x_1 + P_2^o x_2 = P_1^o x_1 + P_2^o (1 - x_1) = x_1 (P_1^o - P_2^o) + P_2^o \quad (7)$$

koncentrácia $x_2 = 1 - x_1$.

Závislosť celkového tlaku od zloženia, vyjadreného v molových zlomkoch, je lineárna. Nakoľko je počet molov zložky v plynnej fáze, pri konštantnom objeme, úmerný jej tlaku možno napísať rovnicu (8)

$$n_1 : n_2 = y_1 : y_2 = P_1 : P_2 = P_1^o x_1 : P_2^o x_2 \quad (8)$$

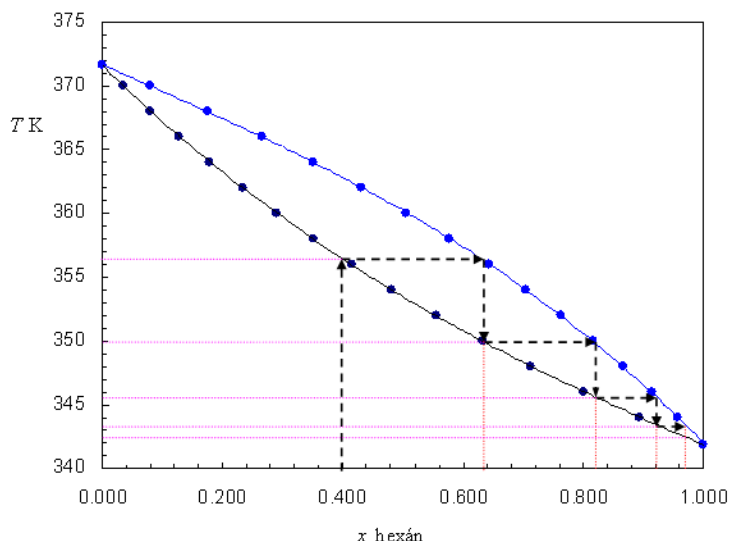
kde y_1 a y_2 sú mólové zlomky oboch zložiek v plynnej fáze.

Úpravou rovníc (7) a (8) dostaneme rovnice (9) a (10), ktoré vyjadrujú závislosť zloženie plynnej fázy od zloženia kvapalnej fázy.

$$y_1 = \frac{P_1^o x_1}{P_2^o + (P_1^o - P_2^o)x_1} \quad (9)$$

$$y_2 = \frac{P_2^o x_2}{P_2^o + (P_2^o - P_1^o)x_2} \quad (10)$$

Aby sme mohli zostrojiť izobarický fázový diagram potrebujeme vypočítať body varu pri konštantnom tlaku pre rôzne pomery n-hexánu a n-heptánu. Zvolíme si určitý počet teplôt medzi bodmi varu čistých zložiek oboch kvapalín a pre každú vypočítame tlak nasýtených pár oboch zložiek, vzťahy (3) a (4). Pre každú teplotu vypočítame zo vzťahov (7), (9) a (10) zákona príslušné zloženie kvapalnej aj plynnej fázy. Výsledkom je izobarický fázový diagram na Obr. 4.



Obr. 4 Izobarický fázový diagram. Závislosť bodu varu zmesi n-hexán – n-heptán od zloženia, • zloženie kvapalnej fázy, • zloženie plynnej fázy.

Ak poznáme zloženie kvapalnej fázy, môžeme z grafu odčítať jeho bod varu a tiež zloženie plynnej fázy. Ako vidno z fázového diagramu plyná fáza je obohatená o prchavejšiu zložku, n-hexán. Po jej skondenzovaní dostaneme kvapalnú fázu obohatenú o túto zložku. Kondenzát opäť privedieme do varu a opäť necháme skondenzovať, takto postupne oddelíme obe zložky od seba. Pomocou fázového diagramu môžeme odhadnúť počet poschodí frakčnej kolóny ak chceme dostať výslednú látku určitej čistoty. Presnejšie to môžeme urobiť výpočtom. Pomocou programu EXCEL sa našiel polynóm, vyjadrujúci závislosť bodu varu zmesi od zloženia, vzťah (11)

$$T = -6.5510x^3 + 22.7731x^2 - 45.9136x + 371.5678 \quad (11)$$

Uvažujme, že máme počiatočnú koncentráciu zmesi $x(\text{n-hexán})=0.4$. Z rovnice (11) vypočítame bod varu zmesi. Pomocou rovníc (7), (9) a (10) vypočítame príslušné tlaky nasýtených pár a zloženie plynnej fázy. Toto zloženie považujeme za východiskové v druhom stupni destilácie, takto postupujeme, kým nedostaneme požadovanú čistotu kondenzátu. Ak chceme dosiahnuť obsah n-hexánu 99.9% potrebujeme kolónu s minimálne ôsmimi poschodiami. Situáciu na jednotlivých poschodiach vyjadruje Tabuľka 2.

Vzťah (9) môžeme zjednodušiť zavedením relatívnej prchavosti (reparačného faktora) $\alpha = \frac{P_1^o}{P_2^o}$. Reparačný faktor je pre mnohé zmesi približne konštantný,

(Tabuľka 3). Ak Platí Raoultov zákon, pomery na prvom poschodí kolóny možno vyjadriť vzťahom (12)

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1^o x_1}{P_2^o x_2} = \alpha \frac{x_1}{x_2} \quad (12)$$

kde x_1 a x_2 sú koncentrácie zložiek v prvom kondenzáte
Po druhej destilácii platí pre zloženie destilátu vzťah (13)

$$\frac{P_1''}{P_2''} = \frac{x_1''}{x_2''} = \frac{y_1''}{y_2''} = \frac{P_1^o x_1''}{P_2^o x_2''} = \alpha^2 \frac{x_1}{x_2} \quad (13)$$

Pre n destilácií pre teoretický počet poschodí platí vzťah (14)

$$\frac{y_1}{y_2} = \alpha^n \frac{x_1}{x_2} \quad (14)$$

Ak dosadíme do rovnice (13) za $\frac{y_1}{y_2} = \frac{0.999}{0.001}$, za $\frac{x_1}{x_2} = \frac{0.4}{0.6}$ a priemernú hodnotu

$\alpha = 2.629$ dostaneme pre počet poschodí hodnotu

$$n = \frac{\log\left(\frac{0.999 \times 0.6}{0.001 \times 0.4}\right)}{\log 2.629} = 7.54 \approx 8$$

Tabuľka 2 Hodnoty zloženia, teploty varu, parciálnych tlakov a koeficientu α na jednotlivých poschodiach destilačnej kolóny

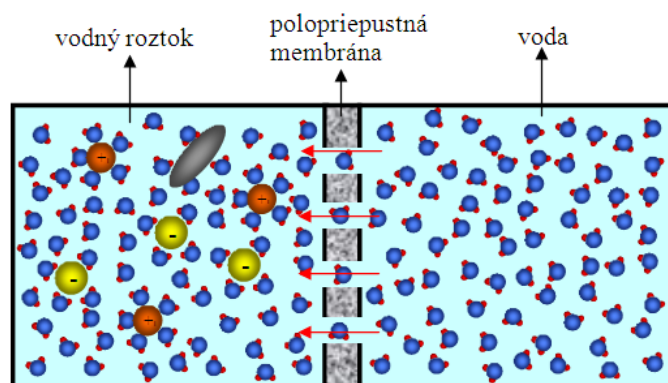
poschodie č.	x heptán	T/K varu	P Pa hexán	P Pa heptán	y hexán	α
1	0.4	356.4	159137	62661	0.629	2.540
2	0.629	350.1	131191	50601	0.815	2.593
3	0.815	345.7	114525	43536	0.92	2.631
4	0.92	343.5	106660	40239	0.968	2.651
5	0.968	342.5	103347	38857	0.988	2.660
6	0.988	342.1	101953	38278	0.996	2.664
7	0.996	341.9	101459	38072	0.999	2.665
8	0.999					

7.1.6 Osmotický tlak a reverzná osmóza

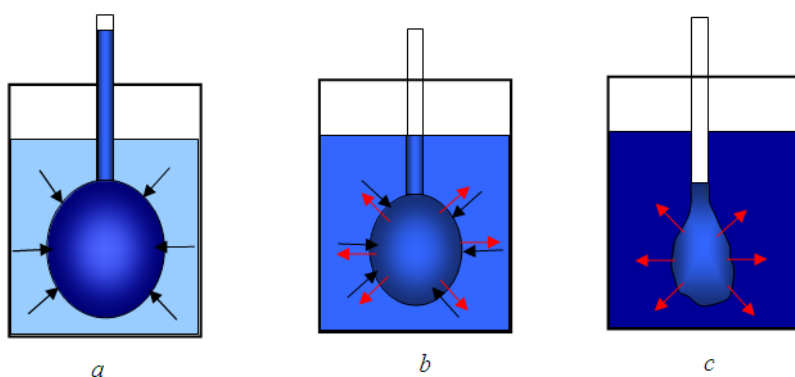
Dedo Vševedo mal v Popolvárovom kráľovstve osobitné miesto. Žil v ústraní, mimo priemyslového parku (viď mapa) a zaoberal sa hlavne pozorovaním prírody a teoretickými štúdiami, najmä v oblasti chémie a fyziky. Na svojich prechádzkach po prírode ale aj po kráľovstve si všimol, že po daždi praskajú slivky a čerešne. Tiež si všimol, že robotný ľud pred odchodom na pole, namočí hrable,

motyky, sekery na pol hodiny do vody, potom železné náradie lepšie drží na porisku alebo rúčke. Tento jav ho veľmi zaujal a začal sa ním podrobnejšie zaoberať. V Popolvárovom kráľovstve žil aj Dr. Bystrozraký (skonštruoval prvý mikroskop a ďalekohľad), ktorý svoj výskum zamerlal hlavne na živé organizmy. Zistil, že každý živý organizmus rastliny aj zvieratá sa skladajú z buniek. Bunka je veľmi zložitý útvar, od okolia je oddelená bunečnou stenou, ktorá má zaujímavé vlastnosti. Bunečná stena je schopná prepúšťať niektoré látky, medzi ne patrí aj molekula vody. Vo vnútri bunky je roztok rôznych látok. Dedo Vševedo ovládal zákony termodynamiky (väčšinu z nich sám objavil) a vedel, že sústava má snahu dostať sa do termodynamickej rovnováhy. Na jednom odbornom seminári Kráľovskej akadémie predniesol nasledujúcu úvahu, ak sústavu tvoria bunky ponorené do vody, potom sústava bude v termodynamickej rovnováhe keď koncentrácia látok vo vnútri bunky bude rovnaká ako v jej okolí. Vzhľadom na to, že bunečná membrána nie je schopná prepúšťať veľké ióny alebo molekuly zo svojo vnútra, bude voda z okolia prenikať do vnútra bunky (snaha po zriedení roztoku), v bunke začne rásť tlak a bunka začne zväčšovať svoj objem, ak je vnútrobunkový tlak dosť, vysoký bunka praskne a to je príčinou praskania ovocia po daždi. Tento jav nazval Dedo Vševedo osmóza a tlak, ktorý pri nej vzniká je osmotický tlak. Správne postrehol, že ide o koligatívnu vlastnosť roztoku, t.j. že závisí od počtu častíc v roztoku. Princíp osmóza na molekulovej úrovni ilustroval dedo Vševedo obrázkom 1. Teóriu Deda Vševeda okamžite začali experimentálne overovať. V Popolvárovom laboratóriu sa tohoto problému ujal Dr. Široký. No nezačal skúmať jav na bunkovej úrovni, (nemal k dispozícii mikroskop), preto si vyrobil polopriepustnú membránu z celofánu. Bunku simuloval balónikom naplneným roztokom soli a ponoril do čistej vody a tiež do vodných roztokov solí s rôznou koncentráciou. Potvrdil teóriu Deda Vševeda, molekuly vody sa pohybujú cez membránu z priestoru s nižšou koncentráciou do priestoru s vyššou koncentráciou soli, Obr. 2. Neskôr, keď dostal kvalitný mikroskop, presvedčil sa o tom aj na bunkovej úrovni. Pripravil si sériu roztokov chloridu sodného vo vode a skúmal, čo sa deje s bunkami v týchto roztokoch. Zistil, že pri koncentrácii $\text{NaCl } 9 \text{ g dm}^{-3}$ sa objem buniek nemenil. Takýto roztok nazval *izotonickým roztokom*. Roztok, ktorý má vyšší osmotický tlak ako je v bunke je *hypertonický roztok* a roztok, ktorý má nižší osmotický tlak je *hypotonický roztok*.

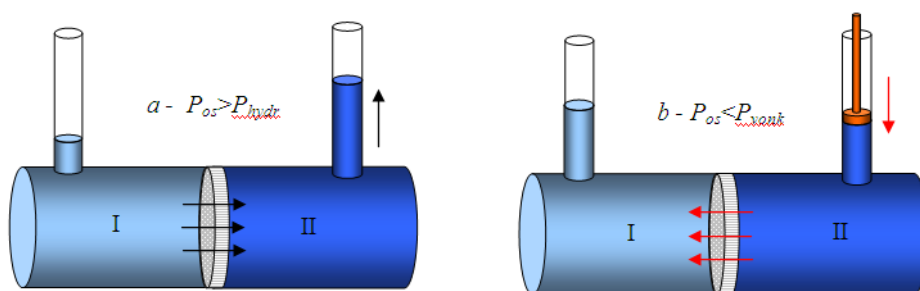
V Popolvárovom kráľovstve pracovali aj schopní inžinieri, ktorí sledovali výsledky základného výskumu a snažili sa ich okamžite využiť v praxi. Tak to bolo aj v tomto prípade. Ing. Valibuk zostrojil zariadenie na Obr. 3. Polopriepustná membrána bola zhotovená z pevného materiálu. Ak boli oba valce otvorené Obr. 3a, voda prechádzala cez membránu z priestoru I do priestoru II a vo valci vystúpila voda do takej výšky, že sa hydrostatický tlak vyrovnal s tlakom osmotickým. Potom Valibuk v priestore II zvýšil tlak, tak že vonkajší tlak bol väčší ako osmotický tlak a voda prúdila opačným smerom, z priestoru II do priestoru I Obr. 3b. Tento jav sa nazýva *reverzná osmóza*. Vzhľadom na to, že Popolvárovo kráľovstvo nemalo more, neuvedomili si význam tohto efektu. Valibukov vynález využili neskôr v susednom kráľovstve, ktoré malo rozvinutú moreplavbu, na odsolovanie morskej vody



Obr. 1 Princíp osmózy.  - molekula vody,  - hydratovaný anión,  - hydratovaný kation,  - neutrálna molekula



Obr. 2. Smer pohybu molekúl vody pri rôznych koncentráciách roztokov soli vo vnútri balónika – bunky, *a* koncentrácia soli vo vnútri balónika je väčšia ako v okolí, *b* koncentrácie soli vo vnútri balónika aj v okolí sú rovnaké, *c* koncentrácia soli vo vnútri balónika je menšia ako v okolí.



Obr. 3 Valibukovo zariadenie na ktorom študoval reverznú osmózu

V tom čase, keď sa robili experimenty s osmotickým tlakom, objavili vo Vápencovej hore ložisko veľmi kvalitného mramoru. Mramor začala ťažiť firma Ježi-Baba s.r.o. Do mramorovej skaly navŕtali diery a pomocou pušného prachu odstrelovali jednotlivé bloky mramoru. Táto ťažba bola jednak nebezpečná a jednak

sa mramorový blok pri odstrele často rozpadol na viac kusov. Valibuk aj v tomto prípade našiel elegantne riešenie. Navrhol, aby namiesto pušného prachu, do navŕtaných dier zatĺkli drevené koly a tieto polievali vodou. Voda, vďaka osmotickému tlaku, prenikala cez bunčné membrány a objem drevených kolov sa začal zväčšovať, pričom vznikol dostatočný tlak aby roztrhol mramorový blok. V tom čase bol v popolvárovom kráľovstve aj jeden majster – kamenár z Carrary a tento spôsob ťažby preniesol aj do svojho kráľovstva.

Ako sa dá vypočítať osmotický tlak, aký je osmotický tlak morskej vody, akú je osmotický tlak v bunke.

Riešenie

Osmotickým tlakom sa zoberal J. H. Van't Hoff (1886) a zistil, že osmotický tlak Π , ideálnych roztokov sa riadi tými istými zákonitosťami ako ideálny plyn rovnica (1)

$$\Pi V = nRT \quad (1)$$

ak koncentráciu vyjadríme ako $c = \frac{n}{V}$, vzťah (1) prejde na tvar (2)

$$\Pi = cRT \quad (2)$$

Túto rovnicu možno odvodiť z podmienky termodynamickej rovnováhy. Ak je systém v termodynamickej rovnováhe, potom musia byť chemické potenciály μ na oboch stranách membrány rovnaké rovnica (3)

$$\mu_{(T,P)}^o = \mu_{(T,P+\Pi,x_1)}^o \quad (3)$$

kde $\mu_{(T,P)}^o$ je chemický potenciál čistého rozpúšťadla, $\mu_{(T,P+\Pi,x_1)}^o$ je chemický potenciál roztoku a x_1 je koncentrácia rozpúšťadla, vyjadrená v molových zlomkoch. Rovnicu (3) možno prepísať do tvaru (4)

$$\mu_{(T,P)}^o = \mu_{(T,P+\Pi)}^o + RT \ln x_1 \quad (4)$$

Z jednej z Maxvelových rovníc môžeme vyjadriť chemický potenciál ako funkciu tlaku pri konštantnom zložení a konštantnej teplote, rovnica (5)

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial P} \right)_{T,n} = V_1 \quad (5)$$

ak $G_1 = \mu$, potom platí vzťah (6)

$$\mu^o = V_1^o dP \quad (6)$$

kde V_1^o je molárny objem čistého rozpúšťadla. Integráciu v intervale P a $P+\Pi$ dostaneme vzťah (7)

$$\mu_{(T,P+\Pi)}^o - \mu_{(T,P)}^o = \int_P^{P+\Pi} V_1^o dP \quad (7)$$

Substitúciou rovnice (7) do rovnice (4) dostaneme rovnicu (8)

$$\int_P^{P+\Pi} V_1^o dP = -RT \ln x_1 \quad (8)$$

Za predpokladu, že rozpúšťadlo je prakticky nestlačiteľné a nezávisí od tlaku rovnica (8) prejde na tvar (9)

$$V_1^o \Pi = -RT \ln x_1 \quad (9)$$

koncentráciu rozpúšťadla môžeme vyjadriť pomocou koncentrácie rozpustenej látky $x_1=1-x_2$ a dosadením do vzťahu (9) dostaneme vzťah (10)

$$V_1^o \Pi = -RT \ln(1-x_2) \quad (10)$$

V prípade, že $x_2 \ll 1$ platí $\ln(1-x_2) = -x_2$, zároveň platí $-x_2 = -\frac{n_2}{n_2 + n_1}$ ak

$n_2 \ll n_1$ potom $-x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$, n_2 je počet molov rozpustenej látky a n_1 je počet molov rozpúšťadla. Rovnicu (10) môžeme prepísať do tvaru (11)

$$\Pi = \frac{n_2 RT}{n_1 V_1^o} \quad (11)$$

Ak $n_2 \ll n_1$ potom $n_1 V_1^o \approx V$ a vzťah (11) môžeme upraviť na vzťah (12)

$$\Pi = \frac{n_2 RT}{V} = cRT \quad (12)$$

približné zloženie morskej vody je v Tabuľke 1

Tabuľka 1 Zloženie morskej vody

katióny	$c \text{ mol dm}^{-3}$	anióny	$c \text{ mol dm}^{-3}$
Na	0.457	Cl^-	0.536
K^+	0.0097	Br^-	0.00081
Ca^{2+}	0.01	SO_4^{2-}	0.0276
Mg^{2+}	0.0555	CO_3^{2-}	0.002845

Koncentrácia všetkých iónov silu je $1.0996 \text{ mol dm}^{-3}$. Osmotický tlak morskej vody pri teplote 20°C vypočítame zo vzťahu (12)

$$\Pi = \frac{1.0996 \times 8.314 \times 293.2}{0.001} = 2.68 \text{ MPa}$$

Osmotický tlak morskej vody je 2.68 MPa t.j. asi 26.5 atmosfér.

Izotonický roztok obsahuje 9 g NaCl na 1 dm^3 , $M_{\text{w(NaCl)}}=58.44 \text{ g mol}^{-1}$, v 1 dm^3 roztoku NaCl bude koncentrácia iónov $c = 2 \times \frac{9}{58.44} = 0.308 \text{ mol dm}^{-3}$, pri 37°C

bude osmotický tlak izotonického roztoku

$$\Pi_{\text{izot}} = \frac{0.308 \times 8.314 \times 310.2}{0.001} = 794 \text{ kPa čo je } 7.84 \text{ atmosfér}$$

Meranie osmotického tlaku roztoku vysokomolekulárnych látok sa často využíva na stanovenie ich molovej hmotnosti.

Poznámka 1 Pre výraz $\ln(1-x_1)$ môžeme použiť Taylorov rozvoj

$\ln(1-x_1) = -x_2 - \frac{1}{2}x_2^2 - \frac{1}{3}x_2^3 - \dots$ vzhľadom na $x_2 \ll 1$, vyššie členy rozvoja zanedbáme

7.1.7 Sol' nad zlato

Kde bolo tam bolo v jednom kráľovstve žil kráľ so svojimi troma dcérami. Keď sa už cítil dosť starý a nechcelo sa mu vládnuť, rozhodol sa, že kráľovstvo odovzdá tej dcére, ktorá ho má najradšej. Všetky tri si zavolať a takto k nim prehovoril: „Dcéry moje, dni sa mi krátia a vládnuť už nevládzem, kráľovstvo odovzdám tej, ktorej odpoveď na otázku - Ako ma máš rada dcéra moja? bude sa mi najviac pozdávať“

Najstaršia dcéra pristúpila k otcovmu trónu a takto vyznala svoju lásku: „Tatko môj najdrahší, ja ťa mám rada ako môj mobil zlatom a drahými kameňmi vybíjaný“. Kráľova odpoveď aj potešila aj zarmutila, lebo vedel, že sa jeho najstaršia ratolesť bez mobilu nepohne ani na krok, no cítil sa aj dotknutý, že sa v očiach dcéry dostal na úroveň mobilu.

Prostredná dcéra pristúpila k otcovi a rečie:

„Tatko môj najdrahší, ja ťa mám rada ako moje PC s najvýkonnejším procesorom, super grafikou a všetkými akčnými hrami nainštalovanými“.

Kráľ a ani táto odpoveď nepotešila a poslednú nádej vkladal do najmladšej dcéry. No jej odpoveď:

„Tatko môj najmilší, ja ťa mám rada ako soľ, presnejšie chlorid sodný chemickou formulou NaCl označený“

Kráľ takúto odpoveď považoval, celkom oprávnene, za provokáciu. Rozprávku soľ nad zlato už dávno poznal a navyše mal neslanú diétu. Najmladšiu dcéru okamžite vyhnal z domu s tým, že sa smie vrátiť až ten prekliaty chlorid sodný bude naozaj potrebovať. Hneď na to dal všetky zásoby soli vo svojom kráľovstve na burze pod cenu predat’.



Dom v ktorom žila najmladšia princezná počas svojho vyhnanstva

Najmladšia dcéra sa vybrala do sveta, získala štipendium na univerzite Deda Vševeda, v Popolvárovom kráľovstve a začala študovať chémiu. Kráľ neodovzdal kráľovstvo žiadnej zo zvyšných dcér a kraľoval znechutený ďalej. Po dvoch rokoch však udrela zlá zima, dážď sa striedal s mrazom a na cestách jeho kráľovstva sa veľmi často tvorila poľadovica. Doprava, a tým aj život v kráľovstve, začal viaznuť. Poddani reptali a čakali, že ich pán kráľ aj so svojou najvyššou radou situáciu vyrieši. Zvolal najvyššiu a najtajnejšiu radu, aby sa z tej šlamastiky dostal. Radcov mal však lenivých a hlúpych a ako sa dalo očakávať nič múdre nevymysleli. Keď sa situácia stávala kritickou a hrozili pouličné nepokoje objavil sa v kráľovstve tovariš na vandrovke (v skutočnosti to nebol tovariš ale, doktorand a zároveň tajný snúbenec najmladšej princeznej, ktorá ho poslala na rekognoskáciu terénu v kráľovstve). Ten sa začudoval, čo je to za zaostané kráľovstvo, keď v takej situácii cesty nesolia a spýtal sa na to aj v miestnej krčme. Tam to počul jeden z menej dementných kráľovských radcov a okamžite bežal za kráľom aby mu zvestoval novinu so solením ciest. Kráľ okamžite vyslal svojich radcov pre technické a ekonomické otázky do sveta aby nakúpili potrebné množstvo soli. Hneď v susednom kráľovstve mali na predaj 200 000 funtov chloridu sodného po 10 zlatých za funt, alebo 200000 funtov chloridu vápenatého po 9 zlatých za funt. Radcovia samozrejme kúpili lacnejší tovar, lebo naozaj neoplývali inteligenciou. Sú to pomerne vysoké ceny, no už v tej dobe bola veľmi veľká inflácia.

Pán kráľ pochopil svoj omyl a najmladšiu dcéru pozval naspäť do kráľovstva. Vyrozpáral jej ako situáciu s poľadovicou vyriešil. Najmladšia dcéra zobrala kalkulačku a niečo počítala a potom takto riekla otcovi:

„Tatko môj konzervatívny, zlý obchod tvoji radcovia urobili, drahší chlorid sodný mali kúpiť, lebo tento má väčšiu účinnosť pri solení ciest“ a reklamou pokazená ešte dodala

„Naš chlorid sodný, super sila, Vám pri kúpe 100 funtov, po 10 zlatých za funt, ušetrí 109 zlatých v porovnaní s bežným a lacnejším soliacim prostriedkom“

Kráľ už nečakal na vysvetlenie, prečo bolo výhodnejšie kúpiť chlorid sodný, svojej najmladšej dcére uveril, odovzdal jej celé kráľovstvo a keď sa jej tajný snúbenec vrátil z doktorandského pobytu, z kráľovstva za siedmimi horami, vystrojil im kráľovskú svadbu.

Dokážte, že pre solenie ciest pri daných cenách je výhodnejšie kúpiť chlorid sodný a reklamný slogan bol napodiv pravdivý!

Ak $M_w(\text{NaCl}) = 58.46 \text{ g mol}^{-1}$ a $M_w(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ g mol}^{-1}$



Princezná so svojim tajným
snúbencom po návrate do kráľovstva

Riešenie

Zníženie bodu tuhnutia roztokov patrí medzi koligatívne vlastnosti. Efekt závisí od počtu častíc v roztoku. Zníženie bodu topenia roztoku je dané kryoskopickou konštantou rozpúšťadla a koncentráciou rozpustenej látky podľa rovnice (1)

$$\Delta T = c_m \times K \times n \quad (1)$$

kde c_m je koncentrácia v molalite, K je kryoskopická konštanta rozpúšťadla a n je počet častíc na ktoré rozpustená látka disociuje. Koncentráciu rozpustenej látky vyjadríme rovnicou (2)

$$c_m = \frac{m_{\text{sol}} \times 1000}{M_w(\text{sol}) \times m_{\text{roz}}} \quad (2)$$

kde m_{sol} , je hmotnosť rozpustenej soli, $M_w(\text{sol})$ je mólová hmotnosť soli a m_{roz} je hmotnosť rozpúšťadla.

Rovnaké zníženie bodu tuhnutia pre dve rozličné soli A a B v rovnakom množstve rozpúšťadla môžeme vyjadriť rovnicou (3)

$$\Delta T = \frac{m_{\text{sol}}(A) \times 1000}{M_{\text{w(sol)}}(A) \times m_{\text{roz}}} \times K \times n(A) = \frac{m_{\text{sol}}(B) \times 1000}{M_{\text{w(sol)}}(B) \times m_{\text{roz}}} \times K \times n(B) \quad (3)$$

Po dosadení konkrétnych hodnôt do rovnice (3) dostaneme pomer hmotnosti Chloridu sodného a chloridu vápenatého, ktorý má na zníženie bodu tuhnutia rovnaký efekt.

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M_{\text{w}}(\text{NaCl})} \times 2 = \frac{m_{\text{sol}}(\text{CaCl}_2)}{M_{\text{w}}(\text{CaCl}_2)} \times 3 \text{ po úprave}$$

$$\frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{CaCl}_2)} = \frac{M_{\text{w}}(\text{NaCl})}{M_{\text{w}}(\text{CaCl}_2)} \times \frac{3}{2} = \frac{58.46 \times 3}{111 \times 2} = 0.791$$

to znamená že rovnaký účinok ako jedna váhová jednotka CaCl_2 , (napr. funt) má 0.791 rovnakých váhových jednotiek NaCl.

200 000 funtov CaCl_2 má ten istý účinok ako $200\,000 \times 0.791 = 158\,200$ funtov NaCl.

Za 200 000 funtov CaCl_2 Neslané kráľovstvo zaplatilo 1 800 000 zlatých za 158 200 funtov soli by kráľovstvo zaplatilo len 1 582 000 zlatých čo by bola úspora 218 000 zlatých. Kráľ si z toho ťažkú hlavu nerobil, zvýšil poplatky za mýto a takto na úkor daňových poplatníkov vyrovnal deficit, čo bolo štandardné riešenie takýchto situácií, na ktoré boli poddaní už dávno zvyknutí.

Príklad možno riešiť aj nasledovnou úvahou:

NaCl po rozpustení tento disociuje na 2 častice, CaCl_2 na 3 častice, z čoho vyplýva že, v rovnakom objeme rozpúšťadla bude mať 1 mól NaCl ten istý účinok

ako $\frac{2}{3}$ mólu CaCl_2 . Po vynásobení mólovou hmotnosťou, má 58.46 g NaCl ten istý

účinok ako 74 g CaCl_2 . Dostaneme rovnaký pomer hmotností ako v rovnici (3).

A na konci bol zvonec a príkladu je koniec.



7.1.8 Ako Popoluška prekabátila Martinka Klingáča

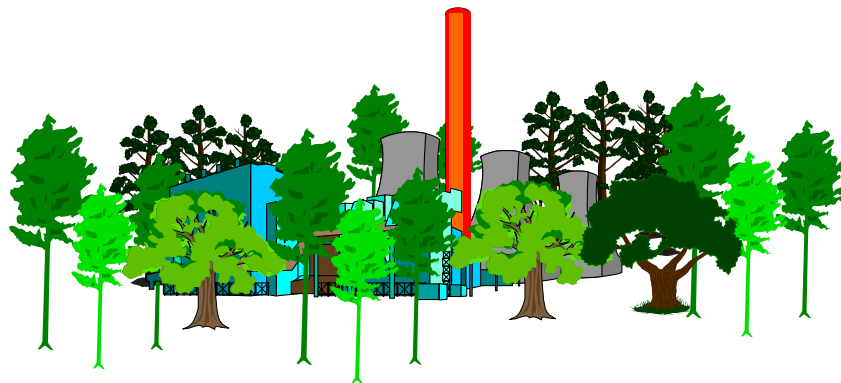
V dobe Popolvárovho kráľovstva bola zem ešte pomerne riedko osídlená a existovali veľké územia, ktoré nepatrili žiadnemu kráľovstvu. Na takýchto miestach obyčajne žili víly, škriatkovia, ježibaby, draci, vodníci, zbojníci a iné zázraky. Jedným z nich bol aj Martinko Klingáč. Bol to malý zákerný človečik. Mal prírodovedné a technické vzdelanie a pracoval hlavne na vynálezoch, pomocou

ktorých chcel ovládnuť svet. V lese mal postavené tajné laboratóriá (Obr. 1) a v nich nedobrovoľne pracovali ľudia, ktorých Martinko Klingáč zajal na ich ceste za prácou do Popolvárovho kráľovstva. Obyčajne ich zlákal do svojej chalupy, kde im sľúbil oddych a pohostenie. No keď mu takýto pocestný uveril, zle pochodil. Martinko Klingáč ho zatvoril do svojej tajnej pracovne a do rána mu dal vyriešiť ťažkú úlohu. Ak ju pocestný nevyrieši, čo sa zatiaľ vždy stalo, musel u neho zostať pracovať. Napriek takémuto netradičnému náboru pracovných síl, Martinkovi Klingáčovi chýbali vysoko kvalifikovaní odborníci. Preto mu prišlo veľmi vhod, keď jedného dňa sa u neho zastavila Popoluška, cestou na Medzikráľovskú konferenciu o nerovnovážnej termodynamike. Už sa tešil ako Popoluška posunie dopredu jeho výskum v oblasti laserových zbraní. K Popoluške bol veľmi pozorný a milý, dobre ju pohostil a rozprával jej o svojich experimentoch v oblasti termodynamiky. Po večeri ju pozval na prehliadku svojho laboratória, kde sa ale jeho správanie náhle zmenilo. Popoluške oznámil, že sa stala jeho zajatkyňou a keď do rána nevyrieši jednu úlohu, zostane u neho pracovať navždy. Úloha znela nasledovne: *Vypočítaj, ako dlho má tuhnúť lepidlo pri 80 °C. Aby si nepovedala, že sa to nedá tak Ti prikladám Tabuľku závislosti doby tuhnutia od teploty*

Tabuľka 1. závislosť doby tuhnutia epoxidového lepidla od teploty.

teplota °C	čas/hod
50	10
100	2
25	24

Popoluška sa zasmiala, vytiahla kalkulačku a povedala, že mu to môže vypočítať za niekoľko minút. No Martinko Klingáč je kalkulačku zobral, chvíľu sa diabolicky

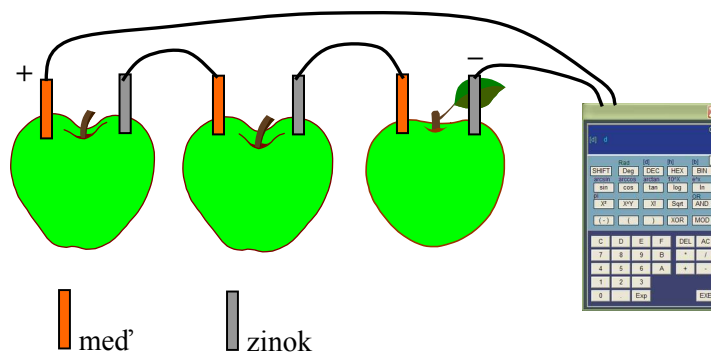


Obr. 1 Tajné laboratória Martinka Klingáča ukryté v lese

uškŕňal a kalkulačku Popoluške vrátil, no vybral z nej batérie, Popolušku zamkol v laboratóriu a s poznámkou „A teraz buď múdra“ pobral sa spať.

Popoluška vôbec nestratila hlavu a rozvahu. Ako vieme, mala veľmi dobré vzdelanie z fyzikálnej chémie, ktorej súčasťou je aj elektrochémia. Vedela, že v

laboratóriu určite nájde také predmety, z ktorých bude schopná zostrojiť galvanický článok. Pri zbežnej prehliadke laboratória našla kúsky medených a zinkových drôtov. Vo svojej taške mala svoje obľúbené jablká a to jej stačilo na zostrojenie galvanického článku, ktorý bol schopný dodávať kalkulačke potrebnú energiu. Schéma zapojenia je na Obr. 2



Obr. 2 Galvanický článok na napájanie kalkulačky

V takomto galvanickom článku je katódou meď a anódou zinok. Elektromotorické napätie takéhoto článku je dané rovnicou (1)

$$EMN = \left(E_{Cu/Cu^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \right) - \left(E_{Zn/Zn^{2+}}^o + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} \right) \quad (1)$$

V rade napätia je štandardný potenciál $E_{Cu/Cu^{2+}}^o = +0.34 \text{ V}$ a $E_{Zn/Zn^{2+}}^o = -0.763 \text{ V}$, to znamená, že takýto monočlánok by mal napätie v štandardnom stave ($a_{Cu^{2+}}=1$, $a_{Zn^{2+}}=1$, $T=298.2\text{K}$) by mal elektromotorické napätie $EMN = 0.34 + 0.763 = 1.103 \text{ V}$. Koncentrácie Cu^{2+} Zn^{2+} v takto zostrojenom článku nie sú známe. Experiment ukázal, že napätie takéto „elektrochemického ovocného článku“ $U \approx 0.9 \text{ V}$. Tri takéto články, dajú v sériovom zapojení napätie $U=2.7 \text{ V}$, čo stačí na napájanie kalkulačky. Takýto článok by sa nedal použiť v baterke, lebo vnútorný odpor tohto článku je príliš veľký, aby dodával dostatočný prúd pre žiarovku ($I \approx 0.1\text{-}1\text{A}$). Pre kalkulačku stačia rádovo nižšie prúdy ($I \approx 10^{-3} \text{ A}$).

Keď si Popoluška zostrojila potrebný zdroj energie, napojila naň kalkulačku a príklad za niekoľko minút vypočítala. Jablká potom zjedla a spokojne zaspala na laboratórnom stole. Keď ráno Popoluška odovzdala Martinkovi Klingáčovi správne riešenie, nič mu neostávalo, len popolušku prepustiť. Zároveň ho to tak rozčúlilo, že 4 týždne strávil v nemocnici na psychiatrickom oddelení a do smrti si lámal hlavu nad tým, ako Popoluška dokázala vyriešiť príklad bez kalkulačky.

Riešenie

Na riešenie tohto problému potrebujeme vedieť aktivačnú energiu procesu tuhnutia epoxidového lepidla. Tú možno vypočítať z údajov v Tabuľke 1.

Predpokladajme, že proces tuhnutia prebieha ako reakcia prvého poriadku. Pre rýchlostnú konštantu takejto reakcie platí vzťah (1), ktorý vyjadruje závislosť medzi koncentráciou produktov a časom, zároveň platí aj vzťah (2), vyjadrujúci závislosť rýchlostnej konštanty od teploty.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_t} \quad (1)$$

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

kde k je rýchlostná konštantá, c_0 je počiatočná koncentrácia látky, c_t je koncentrácia látky v čase t , E je aktivačná energia, T je teplota v K a A je frekvenčný faktor.

Na to, aby sme vypočítali aktivačnú energiu, stačí poznať doby tuhnutia pri rôznych teplotách. Kombináciou rovnice (1) a (2) dostaneme rovnicu (3), ktorá vyjadruje závislosť času, za ktorý vytvrdne potrebné množstvo látky, od teploty.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_t} = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

Pretože podiel východiskovej koncentrácie a koncentrácie v čase t je pre každú teplotu konštantný, môžeme vzťah (3) ďalej upraviť na vzťah (4), ktorý priamo vyjadruje závislosť času, za ktorý stvrdne rovnaký podiel lepidla od teploty.

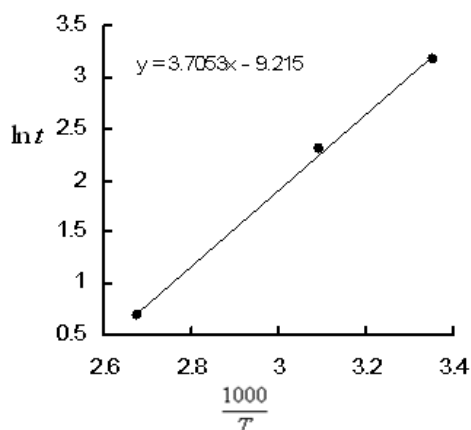
$$t = A' e^{\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

zo smernice závislosti $\ln t = f(1/T)$ (Tabuľka 2) vypočítame aktivačnú energiu (Obr. 1). V Tabuľke 2 sú potrebné hodnoty na tento výpočet.

Hodnota aktivačnej energie, vypočítaná zo smernice závislosti na Obr. 3, $E = 30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, keď poznáme aktivačnú energiu, môžeme, po dosadení do vzťahu (4), vypočítať „frekvenčný faktor“ $A' = 1.05 \times 10^{-4}$ hod.

Tabuľka 2. závislosť doby tuhnutia epoxidového lepidla od teploty a hodnoty potrebné na výpočet aktivačnej energie.

teplota C	teplota K	1000/T	čas/hod	ln t
50	323.2	3.0941	10	2.303
100	373.2	2.680	2	0.6933
25	298.2	3.353	24	3.1783



Obr. 3 Závislosť $\ln t$ od $1000/T$ pre tuhnutie epoxidového lepidla

$$t = 1.05 \times 10^{-4} e^{\frac{30800}{8.314 \times T}} \quad (5)$$

dosadením do tejto rovnice vyjde doba tvrdnutia lepidla pri 80 °C 3.8 hod.

Príbehy Maca Gievera

Mc Gyver, pôvodným menom Maco Giever, pochádzal, zo Slovenska z Malaciek. Bol nadpriemerne inteligentným mladým mužom. Počas štúdia na strednej škole vyhrával, chemické, fyzikálne a matematické olympiády. O takéhoto úspešného študenta sa zaujímali aj manažéri špičkových univerzít. Najlepšiu ponuku mu urobil MIT (Massachusetts Institute of Technology), ktorú Maco vyštudoval s vyznamenaním. Maco okrem mimoriadnej inteligencie mal aj dobrodružnú povahu, preto začal pracovať pre nadáciu FENIX, ktorá riešila rôzne kriminálne a špionážne prípady. Maco bol odporca strelných zbraní, jeho jedinou zbraňou bol švajčiarsky dôstojnícky nož, ktorý nebudeme menovať no dobre vieme, že ide o WIKTORINOX. Tento bojovník proti kriminalite, špionáži a prírodným zákonom, si po určitom čase skrátil meno, ako je to u amíkov zvykom, na Mc Gyver, (ale my o ňom budeme hovoriť ako o Macovi).

7.1.9 Macov únik balónom

Maco si na jednej misii, v ktorej vyšetroval krádeže luxusných áut, nedal pozor a padol do nastraženej mafiánskej pasce. Ako to v takýchto príbehoch býva mafiáni sa ho nezbavili hneď a jednoducho ho na mieste neodbachli. Zavreli ho do dobre zabezpečeného veľkoskladu pašovaných náhradných dielov pre automobily, že ho tam umoria smädom. V areáli skladu sa nachádzali, pneumatiky, plechy, ložiská, autolekárnicky, žiarovky, rôzne tesnenia, káble akumulátory, hadice, lepidlá atď. Ako sa podarilo Macovi Gieverovi uniknúť?

Riešenie

Povinnou výbavou autolekárnicky je aj jemná fólia slúžiaca ako prikrývka v prípade zranenia proti podchladeniu. Náš hrdina si z nej zlepil balón, sieť urobil z káblov a kôš z pneumatík. Hmotnosť balónu spolu s Macom Gieverom bola 100 kg. Vodík do balónu si vyrobil z kyseliny sírovej, ktorá je súčasťou akumulátorov, a železných plechov, schéma A. Koncentrácia kyseliny sírovej v akumulátore je 40% hmotnostných. Jeden akumulátor obsahuje 3kg kyseliny sírovej. Hustota vzduchu $\rho = 1.25 \text{ kg m}^{-3}$. Teplota je 300 K, tlak 101300 Pa, $M_w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$. $M_w(\text{H}_2) = 2 \text{ g mol}^{-1}$. V sklade bolo 300 akumulátorov. Stačili Macovi Gieverovi na únik zo zajatia?



Maco si spomenul na Archimedov zákon a začal uvažovať „potrebujem vytlačiť hmotnosť vzduchu, ktorá sa rovná mojej hmotnosti + hmotnosť balóna + hmotnosť vodíka v balóne, hustota vzduchu je oveľa väčšia ako hustota vodíka za rovnakých podmienok $\rho_{\text{H}_2} \ll \rho_{\text{vzduchu}}$, objem balónu môžem vypočítavať zo vzťahov (1) a (2)

$$V_{\text{bal}} \times \rho_{\text{vzd}} = 100 + V_{\text{bal}} \times \rho_{\text{H}_2} \quad (1)$$

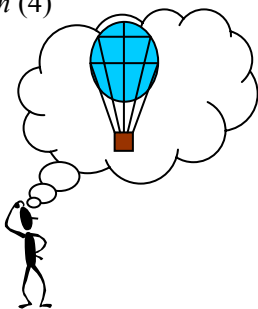
$$V_{\text{bal}} = \frac{100}{\rho_{\text{vzd}} - \rho_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

ρ_{H_2} vypočítam zo stavovej rovnice 1 mol vodíka váži 0.002 kg.

V mojej situácii 1 mol ideálneho plynu zaoberá objem, ktorý vypočítam zo vzťahu (3)

$$V_{\text{mol}} = \frac{8.314 \times 300}{100000} = 0.0249 \text{ m}^3 \quad (3)$$

keď týmto objemom vydám hmotnosťou 1 mólu vodíka 0.002 kg dostanem hustotu vodíka vzťah (4)



$$\rho_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{V_{\text{mol}}} = \frac{0.002}{0.0249} = 0.0803 \text{ kg m}^{-3} \quad (4)$$

po dosadení do vzťahu (2) dostanem pre objem balónu hodnotu 85.5 m^3

$$V_{\text{bal}} = \frac{100}{1.25 = 0.0803} = 85.5 \text{ m}^3$$

a na ďalší výpočet mi stačí trojčlenka.“

na jeden mol H_2 treba 1 mol H_2SO_4 t.j. 0.098 kg 100%

85.5 m^3 je n mólov

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100000 \times 85.5}{8.314 \times 300} = 3430 \text{ mólov}$$

počet kg $\text{H}_2\text{SO}_4(100\%) = 6430 \times 0.098 = 336.1 \text{ kg}$

$$\text{počet kg } \text{H}_2\text{SO}_4(40\%) = \frac{336.1}{0.4} = 840 \text{ kg}$$

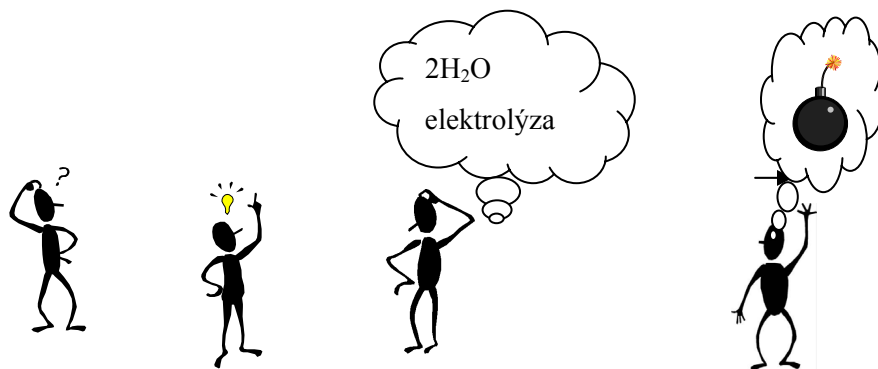
jeden akumulátor má 3 kg 40% H_2SO_4 na naplnenie balóna mi stačí $840:3 = \mathbf{280}$ akumulátorov!!!

7.1.10 Maco Giever – legenda pokračuje

Po prvom úniku z pazúrov nemilosrdnej mafie sa Macovi Gyverovi v balóne spočiatku darilo. No zrazu prišla hmla, zmenil sa smer vetra a náš hrdina, stratil orientáciu, výšku aj šancu, že sa dostane na svoju materskú základňu, ktorá vystupovala pod názvom nadácia FENIX. Ani sa nenazdal a pristál na pozemku bossa mafie. Tu ho opäť zlapali. Pretože čakali práve nové dodávky kradnutého materiálu, nemali sa s ním času hrať a opäť ho zavreli do skladu náhradných dielov na automobily, pričom jeden z odporných gangstrov v stredoslovenskom nárečí jedovato poznamenal:

„Skoro všetky akumulátory aj fólie z auto-lekárničiek si použiu, a aby si sa odtiaľto znovu dostau potrebuješ aspoň pou kila nitráku a na to ty nemáš čo si i ten MIT vyštuduvau.“ (nitrák – trinitroglycerín).

Toto nemal hovoriť lebo Maca napadlo hneď riešenie vid' obrázky.



Maco nelenil, zistil že v sklade sa nachádza ešte 20 akumulátorov s kapacitou po **50 A** hodín. Aj keď sa v sklade nenachádzala pitná voda, ako bolo poznamenané v prvom diely seriálu, našiel asi 1 liter vody v ostrekovačoch práve ukradnutého auta. Maco z rezervných pneumatík zlepil menší balón, ktorý vydržal tlak **500 kPa**. Elektrolýzou vyrobil z vody traskavý plyn a kompresorom ho natlačil do pripraveného balónu. Takúto improvizovanú bombu priložil k bráne skladu, na usmernenie explózie ju ešte obložil opotrebovanými akumulátormi a odpálil. Výbuch rozmetol bránu a kým sa mafiáni stačili spamätať Maco zavolať svojim mobilným telefónom, ktorý mu predtým mafiáni nenašli, políciu.

Tento príbeh je netypický tým, že v ňom nevystupuje žiadna sex bomba, ktorá by na záver obdarila dlhým a sladkým bozkom nášho hrdinu.

Koľko traskavého plynu sa Macovi podarilo vyrobiť z 20-tich akumulátorov? Koľko litrov vody na to spotreboval? Aký priemer mal balón do ktorého natlačil traskavý plyn pri teplote 300 K? Koľkým kg trinitroglycerínu odpovedala Macova bomba, keď jeden gram trinitroglycerínu pri explózii uvoľní 6.22 kJ a spalné teplo H_2 je 240 kJ mol⁻¹? Za aký čas prebehne reakcia, ak rýchlosť šírenia výbuchu je 2000 m s⁻¹, predpokladajme, že výbuch bol iniciovaný v strede bomby.

Riešenie

Najprv treba vypočítať elektrickú kapacitu akumulátorov. Jeden akumulátor je schopný dodávať 1 ampér počas 50 hodín. Jeho kapacita je

$$50 \times 3600 = 180000 \text{ C}$$

$$\text{Kapacita 20 akumulátorov je } 1.8 \times 10^5 \times 20 = 3.6 \times 10^6 \text{ C}$$

Elektrolýza vody prebieha podľa schémy (A)



Náboj 96500 C odpovedá jednému mólu elektrónov. Na elektrolýzu jedného mólu vody treba dvojnásobné množstvo elektrónov ako to vyplýva zo schémy (A). Náboj

$$3.6 \times 10^6 \text{ C vystačí na rozloženie } \frac{3.6 \times 10^6}{96500 \times 2} = \mathbf{18.65 \text{ mólov vody}}$$

jeden mól vody v kvapalnom stave má približne objem 18 ml 18.65 mólov bude mať objem približne **336 ml**, to znamená, že v ostrekovači bolo dosť vody na výrobu bomby.

Objem, ktorý zaberá traskavý plyn, sa vypočíta zo stavovej rovnice (1). Pričom 1 mól vody sa rozloží na 1 mól vodíka a 0.5 mólu kyslíka.

$$pV = nRT \quad (1)$$

$$V = \frac{18.65 \times 1.5 \times 300 \times 8.314}{500000} = 0.140 \text{ m}^3 = \mathbf{140 \text{ dm}^3}$$

polomer balónu sa vypočíta zo známeho vzťahu pre objem gule (2).

$$r = \sqrt[3]{\frac{140 \times 3}{4 \times \pi}} = 3.22 \text{ dm} \quad (2)$$

Pri spálení 1 mólu H_2 sa uvoľní energia 240 kJ pre 18.65 mólu H_2 sa uvoľní energia **4476 kJ** čo odpovedá **720 g** nitráku. Macovi to na vyslobodenie stačí.

Výbuch prebehne za čas **1.6×10^{-5} s**.

Pre zaujímavosť 10 g trinitroglycerínu urobí v olovenom bloku dutinu objemu 0.59 dm^3 .

7.1.11 Tlmivý roztok, alebo ako Maco Gyver zachránil firmu TGM

Keď si niekoľko mladých a dravých chemikov, biológov a manažérov založilo firmu TGM (technológia génových manipulácií) na vývoj a výrobu liečiv v istom nemenovanom regióne istej nemenovanej krajiny, silné medzinárodné farmaceutické firmy ako Herba-Mountains a Jungle Pharmacy (ktoré pohltili domáce farmaceutické firmy) ich nebrali vážne. No neuplynulo veľa času a na trhu sa objavili nové nádejné druhy liečiv firmy TGM, ktoré svojou cenou a účinkom začali konkurovať liečivám z uvedených farmaceutických gigantov. Bossovia Herba-Mountains a Jungle Pharmacy si okamžite uvedomili nebezpečenstvo a do firmy TGM nasadili svojho agenta, ktorý sa dostal k niektorým dokumentom a už jeho prvá správa vyvolala v konkurenčných firmách zdesenie. Ukázalo sa, že mladí a draví chemici, biológovia a manažéri sú v záverečnom štádiu vývoja super lieku, ktorý produkujú geneticky zmanipulované baktérie Colo-Colo Mlynske. Ďalej zistili, že baktérie sú citlivé na pH. Pri $\text{pH} = 3$ sa produkcia zázračnej látky zastaví a pri $\text{pH} = 2$ baktérie zahynú. Pokus prebieha vo vodnom prostredí a pracuje sa s objemom 9 litrov. Po tejto správe zvolali firmy Herba-Mountains a Jungle Pharmacy tajnú poradu, na ktorej si najali profesionálneho likvidátora baktérií, ktorý mal pod krycím menom Šakal preniknúť do laboratórií firmy TGM, a tam zničiť násadu Colo-Colo Mlynske tak, aby sa na prvý pohľad nič nezistilo. Šakal mal základné vzdelanie z chémie a vypočítal si, že na likvidáciu mu stačí 25 ml 70% kyseliny chloristej (táto má hustotu 1.65 kg dm^{-3} , $M_w(\text{HClO}_4) = 100.6 \text{ g mol}^{-1}$). No ani mladí chemici, biológovia a manažéri z firmy TGM neboli mechom udretí. Tiež mali svojich agentov v konkurenčných firmách. Títo ich informovali, čo sa na nich chystá. O pomoc požiadali svojho priateľa Maca Gievera, ktorý bol práve vtedy na návšteve u svojich rodičov v malackách, aby im pomohol šošovičku mlátiť. Fyzická likvidácia Šakala bola proti Macovým zásadám, preto na lest' šiel ľst'ou a jednal okamžite. Z rodičovského domu zobral liter 10% octu ($M_w(\text{HAc}) = 60.05 \text{ g mol}^{-1}$) nasypal do neho patričné množstvo sódy bicarbóny ($M_w(\text{NaHCO}_3) = 84.01 \text{ g mol}^{-1}$), čím si pripravil tlmivý roztok (disociačná konštanta kyseliny octovej $K_{\text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). V poslednej chvíli sa mu podarilo predbehnúť Šakala a vyliat' liter tohto roztoku do reaktora. Len čo Maco zmizol, už sa tam objavil Šakal, ktorý s diabolským úškrnom vylial do reaktora 25 ml spomínanej kyseliny chloristej. No zničiť baktérie sa už šakalovi nepodarilo. Takto Maco svojim umom zachránil firmu

TGM, za čo sa mu ušla pozornosť mladej krásavice z firmy TGM. Um a láska opäť zvíťazili nad ľžou a nenávisťou.

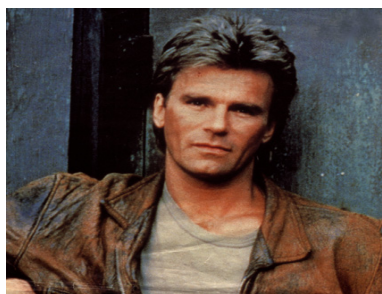
Vašou úlohou je vypočítať a dokázať:

1. Aké pH bolo v reaktore po tom čo Maco do neho nalial tlmivý roztok ak pomer kyseliny octovej a sódy bicarbóny bol v mólovom pomere 1:1?
2. ako sa zmenilo pH v reaktore, keď do neho Šakal vliat 25 ml koncentrovanej kyseliny chloristej?
3. Aké pH by bolo v reaktore bez tlmivého roztoku?

Riešenie

Zmes kyseliny octovej a octanu sodného vo vodnom roztoku je typická tlmivá zmes. V roztoku sa nachádzajú ióny Na^+ , CH_3COO^- a nedisociovaná forma kyseliny octovej CH_3COOH . Ak k takémuto roztoku pridáme silnú kyselinu napr. HClO_4 , ktorá je dobre disociovaná, H^+ ióny z tejto kyseliny zreagujú s CH_3COO^- iónmi pričom vznikne CH_3COOH a pH sa zmení len veľmi málo, podobne ak pridáme do tlmivého roztoku silnú zásadu napr. NaOH . OH^- ióny zreagujú s CH_3COOH za vzniku vody a octanu sodného. pH tlmivej zmesi možno vypočítať z disociačnej konštanty kyseliny octovej podľa známeho vzťahu (1)

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{kys}} + \log \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (1)$$



Maco Giever v období keď



Správna rada firmy TGM pri práci

korekciu na aktivitné koeficienty v tomto prípade zanedbáme (Maco musel jednať tak rýchlo, že tieto korekcie nestačil urobiť, no aj tak by podstatne neovplyvnili výsledné hodnoty pH).

Čo by sa stalo keby Maco neprišiel včas, Šakal by vliat do 9 l roztoku 25 ml HClO_4 uvedenej koncentrácie? V 25 ml 70% HClO_4 je n molov kyseliny (2)

$$n_{\text{HClO}_4} = \frac{V \times \rho \times \%}{M_w} = \frac{25 \times 1.65 \times 0.7}{100.46} = \mathbf{0.287} \quad (2)$$

ak toto množstvo vlejeme do 9 l roztoku bude koncentrácia HClO_4 daná vzťahom (3), pričom objem HClO_4 (25 ml môžeme zanedbať)

$$c_{\text{HClO}_4} = \frac{0.287}{9} = 0.0319 \quad (3)$$

záporný log c_{HClO_4} udáva pH roztoku, v tomto prípade by bolo pH = 1.5
V druhom prípade, keď bude v reaktore tlmivý roztok, pH sa zmení nepatrne. Najprv vypočítame koľko mólov kyseliny octovej obsahuje 1 l 10% octu (4). V tomto prípade sa takou maličkosťou ako je hustota 10% octu nemusíme zaoberať ($\rho_{\text{HAc}10\%} = 1.012$).

$$n_{\text{HAc}} = \frac{V \times \%}{M_w} = \frac{100 \times 0.1}{60.05} = 1.685 \quad (4)$$

aby bola tlmivá kapacita roztoku maximálna treba pridať také množstvo NaHCO_3 aby zneutralizoval polovicu kyseliny octovej t.j. $n_{\text{NaHCO}_3} = 0.842$ čo odpovedá 70.7 g NaHCO_3 , ktoré Maco odvážil na domácich váhach fy. SOENHLE (ich presnosť je ± 1 g, čo je v našom prípade postačujúce).

Keď Maco nalial tento roztok do reaktora, baktérie Colo-Colo Mlynske sa potešili, lebo boli zachránené a tiež preto, že sa aspoň trochu zvýšil objem roztoku v ktorom sa nachádzali, lebo tak dobre sa množili, že im začalo byť príliš tesno. Pridaním 1 l tlmivého roztoku sa objem zvýšil na 10 l. Koncentrácia kyseliny octovej a octanu sodného bola (5)

$$c_{\text{HAc}} = c_{\text{NaAc}} = \frac{0.842}{10} = 0.0842 \quad (5)$$

dosadením týchto koncentrácií a pK_{HAc} do vzťahu (1) dostaneme pH v reaktore (počítať tu nič netreba, pretože pomer koncentrácie CH_3COONa ku CH_3COOH je rovný 1 a $\log 1 = 0$ teda $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAc}} = 4.74$

Ak do tejto zmesi Šakal nalial 25 ml koncentrovanej HClO_4 , čo odpovedá koncentrácii v 10 l roztoku $0.0285 \text{ mol l}^{-1}$. V roztoku sa zmenili koncentračné pomery nasledovne. Koncentrácia CH_3COONa sa znížila o $0.0285 \text{ mol l}^{-1}$ (6)

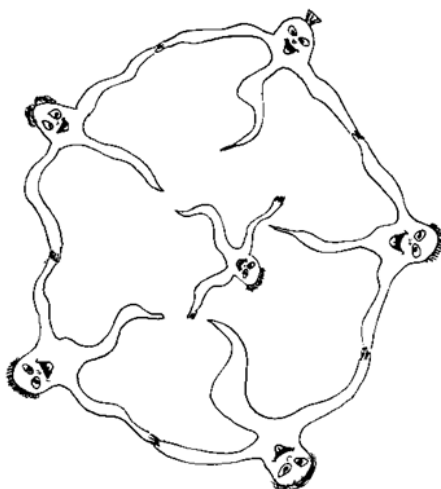
$$c_{\text{NaAc}} = 0.0842 - 0.0285 = 0.0547 \quad (6)$$

a koncentrácia CH_3COOH sa zvýšila o $0.0285 \text{ mol l}^{-1}$ (7)

$$c_{\text{HAc}} = 0.0842 + 0.0285 = 0.1117 \quad (7)$$

Dosadením týchto hodnôt do vzťahu (1) dostaneme pH po Šakalovom nehodnom čine (8).

$$\text{pH} = 4.47 + \log \frac{0.0547}{0.1117} = 4.43 \quad (8)$$



Zachránené baktérie Colo-Colo Mlynske si nakoniec od radosti zatancovali, zväčšené 10000x

7.1.12 Maco Giever zasahuje v Rusku

Po rozpade Sovietskeho zväzu sa policajný aparát v Rusku značne oslabil. To okamžite využilo ruské podsvetie. Spojením metód socialistického a kapitalistického podsvetia vznikol nový veľmi životaschopný druh mafie. Medzi najnebezpečnejšiu, najkrutejšiu a najzákernejšiu patrila „rodina“ v Tule pod vedením Ivana Ivanoviča Kuzneca, prezývaného Ivan Hrozný.² Táto skupina ovládla pašovanie samovarov a samopalov (Obr. 1)



Obr. 1: Vzorky pašovaného tovaru gangu Ivana Hrozného

do krajín blízkeho aj ďalekého východu. Veľmi rýchlo sa stala silným a nebezpečným konkurentom obchodníkov so zbraňami z demokratických krajín, ktorí mali už obdobie mafiánskych metód za sebou a stali sa serióznymi občanmi. Vlády demokratických krajín poslali *aide meomoire* na Ruské ministerstvo vnútra, aby s Ivanom Hrozným urobili poriadok. Minister zvolal okamžite tajnú poradu, na ktorej sa zúčastnili aj bývalí členovia KGB. Po krátkej diskusii prišli k záveru, že ich

policajné a kriminálne zložky na Ivana Hrozného nestačia. Nakoniec jeden z mladších policajných veliteľov povedal významnú vetu: „*Eto smožet toľka Maco Gajver*“. Niektorí účastníci o Macovi nemali ani potuchy, no keď im mladý policajt premietol niekoľko dielov zo seriálu o Macovi Gieverovi, ktoré si nahrával na videokazety, uznali, že je to najlepšie riešenie. Ministerstvo vnútra poslalo do agentúry FENIX tajnú depešu, v ktorej požiadali Maca o pomoc. Ten práve nemal čo robiť, tak sa rozhodol že ruským kolegom pomôže. Zopakoval si kurz ruštiny a v prestrojení za obchodníka so samovarom pricestoval do Tuly. Ubytoval sa v najdrahšom hoteli a po svojom okolí nenápadne rozšíril informáciu, že má záujem o nákup väčšieho množstva samovarov pre istého bohatého a extravagantného šejka, ktorý si vymyslel, že každá jeho manželka musí mať svoj samovar. Informácia sa dostala aj k Ivanovi Hroznému, tento tušiace dobrý kšeft pozval Maca na návštevu do svojej rezidencie. Treba podotknúť, že Ivan si bol tak istý svojou mocou, že stratil opatrnosť a Maca si nedal preveriť. Maco sa na návšteve u Ivana choval nenútené, nevzbudil žiadne podozrenie. Jednali sa niekoľko hodín, ako sa na orientálnych obchodníkov patrí, nakoniec Maco dohodol kúpu päťdesiatich luxusných samovarov zn. *Šeherezáda* pričom mu Ivan ako províziu sľúbil jeden Kalašnikov so strieborne vybijanou pažbou. Ivan netušil, že Maco si podrobne všimol zabezpečovacie zariadenie rezidencie, rozmiestnenie stráží a počítač, na ktorom si Ivan evidoval svoje obchody. Maco sa rozhodol, že použije podobný trik ako daňový úradník, ktorý nachytal Al Caponeho na nepriznaných daniach. V noci sa Maco šikovne vyhol bezpečnostnému systému a Ivanovej ochranke, prenikol do bossovej pracovne, svojím dekódovacím programom prenikol do Ivanovho počítača, z ktorého si skopíroval najdôležitejšie údaje. Ivan zatiaľ spokojne spal v hornom poschodí svojej rezidencie.

Keď bol Maco so všetkým hotový, elektronickým systémom zablokoval všetky dvere tak, že sa nikto nemohol dostať von ani do miestnosti, v ktorej sa nachádzal. Potom zavolať, ako sa dohodol, OSN (Otrjady Special'no Nasadenia). Tieto jednotky boli na mieste veľmi rýchlo a útokom obsadili budovu. No kým sa dostali do posledného poschodia, Ivan stihol ujsť na strechu, kde mal pripravený balón. Sadol do balóna v panike sa naraz zbavil celej záťaže a balón začal prudko stúpať. Táto nerozvážnosť spôsobila jeho koniec. Napriek tomu, že mal tri životy ako to v akčných príbehoch býva, všetky postupne stratil. V určitej výške začal pociťovať nedostatok kyslíka. Nepodarilo sa mu uvoľniť záklopku, aby vypustil z balóna časť nosného plynu a prvý život stratil zadusením. S výškou klesá aj teplota, Ivan v určitej výške zamrzol, prišiel o druhý život. Balón nemal silnú konštrukciu a keď vonkajší tlak poklesol na 1/4 vnútorného tlaku v balóne, ten praskol a Ivan pri prudkom páde na matičku Rus stratil tretí život. Padol do stepi, kde už číhali šelmy. Tieto počkali kým sa Ivan rozmrazil a s chuťou ho zožrali (Obr. 2).



Obr. 2: Definitívny koniec
Ivana Hrozného

Úloha pre vás

1. Vypočítajte zloženie zmesi v balóne a jeho nosnosť,
2. vypočítajte v akej výške sa Ivan zadusil, ak na prežitie potrebuje aby minimálny tlak kyslíka bol 9 kPa,
3. v akej výške zamrzol, ak neprežil mráz $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,
4. v akej výške balón praskol,
5. aká by bola teoretická výška do ktorej balón mohol vystúpiť

ak poznáme nasledovné údaje:

1. Balón bol naplnený zmesou hélia a vodíka, s hustotou 3/25 hustoty vzduchu pri 300 K a 100 kPa,
2. priemer balóna bol 20 m,
3. $M_{\text{H}_2} = 0.002016\text{ kg mol}^{-1}$ a $M_{\text{He}} = 0.004003\text{ kg mol}^{-1}$.
4. Predpokladáme nasledovné zloženie vzduchu: 78 % dusíka ($M = 0.028014\text{ kg mol}^{-1}$) a 22 % kyslíka ($M = 0.032000\text{ kg mol}^{-1}$), údaje sú v molových percentách.
5. Hmotnosť balónu s Ivanom bola 350 kg.
6. Teplota vzduchu klesala lineárne s výškou a každých 1000 m klesla o 8°C .

Riešenie

V prvom rade treba vypočítať hustotu vzduchu. Pri tom využijeme stavovú rovnicu ideálneho plynu (1)

$$PV = nRT \quad (1)$$

dosadením za $n = \frac{m}{M_{\text{vzd}}}$ a za $V = \frac{m}{\rho_{\text{vzd}}}$ do rovnice (1) a jej úpravou dostaneme rovnicu (2)

$$\rho_{\text{vzd}} = \frac{PM_{\text{vzd}}}{RT} = \frac{P(x_{\text{N}_2}M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2})}{RT} \quad (2)$$

kde výraz $(x_{\text{N}_2}M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2})$ vyjadruje priemernú mólovú hmotnosť vzduchu $\bar{M}_{\text{vzd}} = 0.02889\text{ kg mol}^{-1}$.

$$\rho_{\text{vzd}} = \frac{100000 \times (0.78 \times 28.014 + 0.22 \times 32.000) \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} = 1.158\text{ kg m}^{-3}$$

Hustota plynu v balóne je 3/25 hustoty vzduchu t.j. $\rho_{\text{plyn}} = 0.139\text{ kg m}^{-3}$.

Ak je hustota plynu v balóne 3/25 hustoty vzduchu bude aj priemerná mólová hmotnosť plynu v balóne za rovnakých podmienok 3/25 $\bar{M}_{\text{vzd}}$.

$\bar{M}_{\text{plyn}} = 0.00347\text{ g mol}^{-1}$. Ak je koncentrácia hélia vyjadrená mólovým zlomkom x ,

potom koncentrácia vodíka bude $1-x$.² Koncentráciu vodíka a hélia vypočítame zo vzťahu (3)

$$\begin{aligned}\bar{M}_{\text{plyn}} &= M_{\text{He}} \times x + M_{\text{H}_2} (1-x) \\ x &= \frac{3.47 - 2.016}{4.003 - 2.016} = 0.732\end{aligned}\quad (3)$$

Koncentrácia hélia v balóne bola 73.2 a koncentrácia vodíka 26.8 mólových %. Sila, ktorá vzniesla balón (vznosná sila), sa vypočíta na základe Archimedovho zákona. Balón je nadnášaný silou rovnnej váhe vzduchu, ktorý vytlačí objem balóna. Pre vznosnú silu možno napísať podmienku rovnováhy (4)

$$F_{\text{vzd}} = F_{\text{plyn}} + F \quad (4)$$

Vznosná sila balóna je daná vzťahom (5)

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_{\text{vzd}} - \rho_{\text{plyn}}) \quad (5)$$

kde g je gravitačné zrýchlenie.

$$F = \frac{4}{3} \times 3.14 \times 10^3 \times 9.81 \times (1.158 - 0.139) = 41852 \text{ N}$$

Vznosná sila balónu je 41852 N, čo stačí na to, aby balón s hmotnosťou 350 kg vzlietol.

Na ďalšie úvahy potrebujeme poznať závislosť tlaku ideálneho plynu od nadmorskej výšky, čo udáva barometrická rovnica (6). Vychádza z diferenciálu barometrického tlaku

$$dp = -\rho g dh \quad (6)$$

po dosadení za hustotu ρ vzťah (2) dostaneme vzťah (7)

$$dp = -\frac{pM_{\text{vzd}}g}{RT} dh \quad (7)$$

ak je teplota funkciou výšky $T = 300 - 0.008 \times h$, rovnica (7) prejde na tvar (8)

$$dp = -\frac{pM_{\text{vzd}}g}{R(300 - 0.008 \times h)} dh \quad (8)$$

jej integráciu dostaneme vzťah (9)

$$\int_{p_o}^p \frac{dp}{p} = -\frac{M_{\text{vzd}}g}{R} \int_0^h \frac{dh}{(300 - 0.008 \times h)} = \ln \frac{p}{p_o} = \frac{125 \times M_{\text{vzd}}g}{R} \ln \frac{37500 - h}{37500} \quad (9)$$

Z odvodenej rovnice je zrejmé, že tlak exponenciálne klesá s nadmorskou výškou. Rovnaká rovnica platí pre parciálny tlak kyslíka a analogická pre hustotu vzduchu. Dosadením príslušných hodnôt do rovnice (9) dostaneme výšku, v ktorej parciálny tlak kyslíka poklesne na 9 kPa, rovnica (10). Za mólovú hmotnosť musíme dosadiť v tomto prípade mólovú hmotnosť kyslíka

$$h = 37500 - 37500 \times \left(\frac{p_{(O_2)}}{p_{o(O_2)}} \right)^{0.212} = 6470 \text{ m} \quad (10)$$

Vo výške 6470 m Ivan Hrozný stratil prvý život, zadusil sa.

Ak teplota lineárne klesá s výškou, ako sme už spomínali, -30°C bude vo výške vypočítanej z rovnice (11)

$$\begin{aligned} -30 &= 27 - 0.008 \times h \\ h &= \frac{57}{0.008} = 7125 \end{aligned} \quad (11)$$

vo výške $h = 7125 \text{ m}$, stratil Ivan Hrozný druhý život.

Tretí život stratil vo výške, v ktorej balón praskne Opäť ju vypočítame z rovnice (9).

Po dosadení príslušných hodnôt dostaneme rovnicu (12)

$$h = 37500 - 37500 \times \left(\frac{p_{vzd}}{p_{o\,vzd}} \right)^{0.232} = 10300 \text{ m} \quad (12)$$

Balón praskne vo výške 10300 m.

Teoreticky dostup balóna vypočítame na základe hustoty vzduchu v závislosti od výšky. Balón prestane stúpať, keď vznosná sila sa bude rovnať príťažlivej sile rovnica (13).

$$350 \times g = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_{vzd} - 0.139) \quad (13)$$

pre $\rho_{vzd} = 0.2225 \text{ kg.m}^{-3}$. Výšku, v ktorej je táto hustota, opäť môžeme vypočítať z barometrickej rovnice (9), kde namiesto tlakov dosadíme hustoty (14, 15)

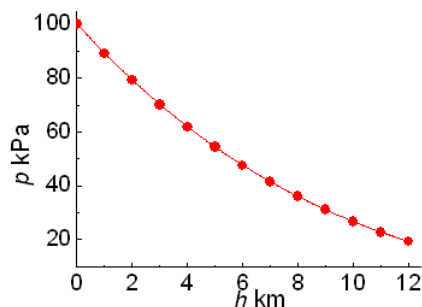
$$\ln \frac{\rho}{\rho_o} = \frac{125 \times M_{vzd} g}{R} \ln \frac{37500 - h}{37500} \quad (14)$$

$$h = 37500 - 37500 \times \left(\frac{\rho_{vzd}}{\rho_{o\,vzd}} \right)^{0.232} = 11920 \text{ m} \quad (15)$$

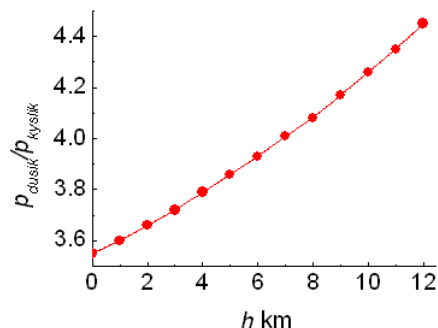
teoretický dostup balóna je 11 920 m.

Na Obr. 3 je závislosť tlaku vzduchu od výšky. Ako vidno z barometrickej rovnice, parciálny tlak plynu v rôznej výške závisí od jeho mólovej hmotnosti, nakoľko má kyslík väčšiu mólovú hmotnosť ako dusík bude pomer parciálneho tlaku dusíka ku

kyslíku $\frac{c_{p(N_2)}}{c_{p(O_2)}}$ s výškou rásť (Obr. 4).



Obr. 3: Závislosť tlaku vzduchu od výšky



Obr. 4: Závislosť pomeru parciálneho tlaku dusíka a kyslíka od výšky

Poznámky:

1. I. I. Kuznec bol potomok slávnych výrobcov samovarov a súbojových pištolí (jednou z nich bol údajne zastrelený aj Puškin), spreneveril sa rodinnej tradícii a vstúpil do sveta zločinu. (Kuznec – Kováč)
2. Súčet mólových zlomkov všetkých zložiek zmesi musí byť rovný 1, $\sum x_i = 1$

7.1.13 Misia Maca Gievera proti drogovej mafii

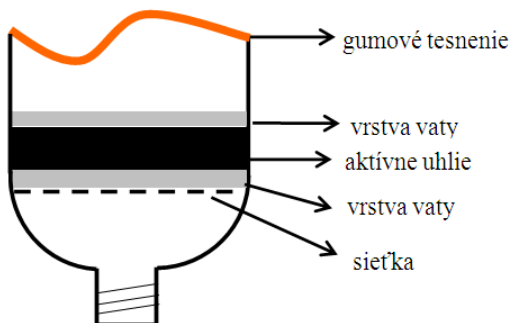
Keď sa na drogovom trhu nemenovanej veľmoci objavila nová, veľmi účinná a veľmi nebezpečná dvojzložková droga, protidrogové centrá celého sveta ostali ochromené. Problém spočíval v tom, že droga bola účinná len po zmiešaní dvoch zložiek, v žargóne nazývaných *chlieb* a *sol'* (pravdepodobne mala slovanský pôvod). Tie samé o sebe neboli nebezpečné a za ich separovanú výrobu a separovaný predaj, podľa zákonov demokratických režimov, nemohli nikoho stíhať. Požívatelia tejto drogy sa spájali do dvojíc, pričom každý z nich mal len jednu časť.

Kým by sa rozhýbala legislatíva, ktorá by upravila zákony tak, aby mohli stíhať predajcov *chleba* aj *solí*, mohlo byť neskoro. Tajné služby zistili, kde a z čoho sa droga vyrába. Išlo o továreň v kráteri jednej vyhasnutej sopky. Prístup do nej bol len vrtuľníkom alebo podzemným tunelom, navyše išlo o súkromný pozemok silne strážený nindžami. Situáciu komplikovalo ďalej to, že jednou zo základných chemikálií na výrobu drogy bol aj jedovatý plyn fosgén¹. Na likvidáciu tohto zariadenia sa dali použiť len netradičné prostriedky. Preto vláda nemenovanej veľmoci tajne požiadala o pomoc tajnú agentúru FENIX a tajný tím KAPA-force.

FENIX poslal na výzvedy do danej lokality svojho najschopnejšieho agenta Maca Gievera. Ten v preoblečení za hubára prenikol do blízkosti továrne na drogy, úspešne sa vyhol nindžom a urobil potrebné fotografie a plány, ktoré odoslal cez satelit svojej agentúre. No jeho správu zachytilo aj monitorovacie zariadenie drogového kartelu. Posilnili hliadky nindžov, ktorí nakoniec Maca zlapali. Šéfovia kartelu (Obr. 1) po Macovom výsluchu pochopili, že sú prezradení a továreň treba zlikvidovať. Maca poviažali zobrali mu švajčiarsky dôstojnícky nožík (ako vieme iné zbrane Maco so sebou nenosil), potom vyhodili do povetria zásobníky s fosgénom a vchod do tunela, nasadli do vrtuľníkov a odleteli do inej krajiny. Rátali s tým, že fosgén zaplaví celé údolie a Maco biedne zahynie. Prerátali sa, ako obyčajne.



Obr. 1: Šéfovia drogového kartelu (červené kravaty – producenti chleba, žlté kravaty – producenti soli)



Obr. 2: Improvizovaná plynová maska Maca Gyvera

Maco mal pri sebe ešte jeden nožík značky SARAJEVO², zašitý v rukáve. Tento nožík dostal od starého otca s tým, že ho má použiť len v najväčšej núdzi³ a tá práve nastala. Mimochodom, o tomto nožíku nevedeli ani tvorcovia televízneho seriálu. Maco si prerezal putá a začal rýchlo konať. Z plastovej fľaše na minerálku, gumovej hadice, sieťky, vaty a 70 tabletiiek

aktívneho uhlia (živočišne uhlie), ktoré našiel v laboratórnej lekárničke, si urobil improvizovanú plynovú masku (Obr. 2).

Úloha pre vás

Ako dlho vydrží Maco v improvizovanej plynovej maske, keď poznáme tieto údaje:

1. jedna tabletká aktívneho uhlia váži 1 g,
2. závislosť adsorbovaného fosgénu v mol na 1 g (n) aktívneho uhlia od jeho koncentrácie vo vzduchu (c_{fosg}) vyjadruje Langmuirova adsorbčná izoterma, (Tabuľka 1).
3. Do vzduchu unikli 4 tony fosgénu, ktorý zaplavil kráter s plochou 2 hektáre do výšky 10 m.

4. Maco dýcha rýchlosťou 15 dychov za sekundu a pri jednom vdychu, resp. výdychu mu cez pľúca prejde 0.5 dm^3 vzduchu.

Tabuľka 1. závislosť množstva adsorbovaného fosgenu v mol na 1 g aktívneho uhlia od jeho koncentrácie vo vzduchu pri teplote 25°C

Konc. COCl_2 vo vzduchu $c \times 10^5 \text{ mol dm}^{-3}$	Konc. nadsorbovaného COCl_2 $n \times 10^4 \text{ mol g}^{-1}$
1	1.021
1.5	1.567
2	2.082
3	2.709
5	5.68
100	66.6

Riešenie

Podľa Langmuirovho modelu mechanizmu adsorpcie, na časti povrchu adsorbenta sa naadsorbuje monomolekulová vrstva látky. Veľkosť pokrytého povrchu závisí od vlastností adsorbenta, adsorbovanej látky a od koncentrácie adsorbovanej látky v prostredí (plynné alebo kvapalné), v ktorom sa nachádza. Ak celkový povrch označíme hodnotou 1 potom rýchlosť, ktorou sa látka adsorbuje na povrchu je daná rovnicou (1)

$$v_a = k_a c(1 - \vartheta) \quad (1)$$

kde, k_a je rýchlostná konštanta adsorpcie, c je koncentrácia látky v prostredí, ϑ je veľkosť pokrytého povrchu adsorbenta ($0 < \vartheta < 1$). Po určitom čase sa naadsorbuje toľko látky, že nastane rovnováha medzi množstvom naadsorbovanej látky a množstvom desorbovanej látky. Množstvo desorbovanej látky závisí od veľkosti pokrytého povrchu ϑ a od rýchlostnej konštanty desorpcie k_d , vzťah (2)

$$v_d = k_d \vartheta \quad (2)$$

v rovnováhe platí $v_a = v_d$. Ak n je množstvo naadsorbovaných mólov na 1 g adsorbenta, pri úplnom pokrytí povrchu platí $\vartheta = 1$ a zároveň platí pomer (3)

$$\frac{n_{\max}}{1} = \frac{n}{\vartheta} \quad (3)$$

Po vyjadrení ϑ z rovnice (3) Langmuirov vzťah v rovnováhe vyjadruje rovnica (4)

$$k_a c \left(1 - \frac{n}{n_{\max}} \right) = k_d \left(\frac{n}{n_{\max}} \right) \quad (4)$$

úpravou vzťahu (4) pre počet naadsorbovaných mólov na 1 g adsorbenta dostaneme vzťah (5)

$$n = n_{max} \frac{\frac{k_a}{k_d} c}{1 + \frac{k_a}{k_d} c} = n_{max} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (5)$$

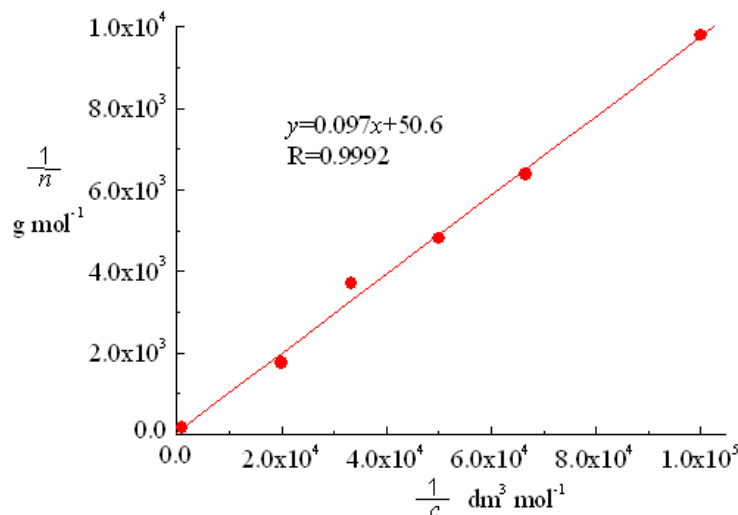
kde K je pomer rýchlostných konštánt adsorpcie a desorpcie. Aby sme mohli určiť počet naadsorbovaných mólov látky, potrebujeme poznať n_{max} a konštantu K . Tieto dve veličiny sa dajú získať úpravou vzťahu (5). Závislosť prevrátenej hodnoty počtu naadsorbovaných mólov $1/n$ od prevrátenej hodnoty koncentrácie adsorbenta $1/c$ v danom prostredí by mala byť lineárna, úsek na osi y je $\frac{1}{n_{max}}$ a smernica je $\frac{1}{Kn_{max}}$, vzťah (6).

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{cKn_{max}} + \frac{1}{n_{max}} \quad (6)$$

Tabuľku 1 upravíme na tvar 2.

Tabuľka 2. Závislosť $1/n$ od $1/c$ fosgénu na aktívnom uhlí pri teplote 25 °C

$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{n}$
100000	9794
66667	6381
50000	4808
33333	3691
20000	1761
1000	150



Obr. Závislosť $1/n$ od $1/c$ pre teplotu 25 °C

Z úseku na osi y vyplýva že na 1 g aktívneho uhlia sa naadsorbuje 0.0197 mólu fosgénu (t. j. 1.95 g fosgenu⁴), $K = 523 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-3.5}$. Rovnicu (6) Môžeme prepísať do tvaru (7)

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{c \cdot 523 \times 0.0197} + \frac{1}{0.0197} \quad (7)$$

alebo upraviť na tvar (8), z ktorého možno jednoducho vypočítať množstvo naadsorbovaných mólov fosgénu na 1 g aktívneho uhlia.

$$n = \frac{Kcn_{\max}}{1 + Kc} = \frac{10.3c}{1 + 523c} \quad (8)$$

Teraz treba vypočítať koncentráciu fosgénu v kráteri. Plocha 2 hektáre je $20\,000 \text{ m}^2$. Ak ju vynásobíme výškou vrstvy fosgénu (10 m) dostaneme $2 \times 10^5 \text{ m}^3$, resp. $2 \times 10^8 \text{ dm}^3$. Do tohto objemu sa rozptýlia 4 tony fosgénu t. j. $4 \times 10^6 \text{ g}$, čo odpovedá 40 437 mólam. Počet mólov fosgénu delený objemom, do ktorého sa toto množstvo rozptýlilo, odpovedá jeho koncentrácii $c_{\text{fosg}} = 2.02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Po dosadení tejto koncentrácie do vzťahu (8) dostaneme pre množstvo naadsorbovaného fosgénu na 1g aktívneho uhlia $n = 1.88 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Na 70 g aktívneho uhlia sa naadsorbuje 0.131 mólu fosgénu. Ak v 1 dm^3 je 2.02×10^{-4} mólu fosgénu, potom 0.131 mólu bude v 648.5 dm^3 . Jeden vdych a výdych je 0.5 dm^3 to znamená, že maska začne prepúšťať fosgén po 1 297 nadýchnutiach. Ak sa Maco za 1 minútu nadýchne 15-krát, vydrží v improvizovanej plynovej maske 86 minút.

Maco vyšiel z laboratória von a stál pred ďalším problémom, ako sa za 86 minút dostať z krátera?!

Poznámky

1. Fosgén (CoCl_2) sa skutočne používa ako východisková látka v niektorých organických syntézach. $M_w = 98.92 \text{ g mol}^{-1}$, b.varu 8.3°C pri 101.3 kPa , smrteľná dávka $0.1\text{--}0.3 \text{ mg dm}^{-3}$ pri expozícii 15 min, zápacha po zhnitom sene
2. Nožík značky Sarajevo sa vyrábal v prvej ČSR, bolo ho dostať ešte v 50. rokoch 20. storočia, neskôr ho premenovali na Dukla a stál 4-6 Kčs
3. Autorovi článku túto informáciu Maco prezradil po jedenej spoločnej akcii, kde mu autor zachránil život
4. Táto hodnota odpovedá približne skutočnosti
5. Táto hodnota je nasimulovaná, nemusí odpovedať skutočnosti

7.1.14 Misia Maca Gievera proti drogovej mafii – pokračovanie

Macovi po úniku z laboratória ostávali dve možnosti ako sa dostať z krátera, buď využije svoje skúsenosti z horolezeckého výcviku a vylezie z kráteru po strmej skale, alebo uvoľní zasypaný vchod do tunela. Prvá možnosť sa mu spočiatku zdala výhodnejšia, lebo vo vyššej vrstve vzduchu (ako vieme fosgén je ťažší plyn ako vzduch a kráter zaplnil len do výšky 10 m) by už nepotreboval plynovú masku, no výstup po skale by trval veľmi dlho a dovtedy mohol doraziť team KAPA-force, ktorý mal za úlohu úplne zničiť kráter, čo by Maco neprežil. Uvoľniť zasypaný tunel nebolo tiež v Macových fyzických silách. Poobzeral sa po okolí, kde ostalo niekoľko luxusných áut po mafiánskych bossoch, trosky zásobníkov na fosgén, a zničené technologické zariadenie. Ako tak chodí pomedzi trosky a rozmýšľa nad tým ako rýchlo pripraviť vhodnú výbušninu, ktorá by uvoľnila zasypaný vchod do tunela, spomenul si na svojho staručkého učiteľa chémie (Obr. 1), ktorý na svojich hodinách obyčajne demonštroval aj praktické využitie chemickej reakcie. Macovi prišiel na um pokus s azidom sodným NaN_3 . Táto chemikália je mierna výbušnina a pri náraze sa rýchlo rozkladá na sodík a dusík podľa rovnice (1), pričom sa neuvoľňuje veľké množstvo tepla.



Maco napadlo, že azid sodný sa používa v autách, ako náplň airbagov¹. Neváhal a začal konať. V opustených autách našiel 12 náplní z airbagov. Jedna náplň obsahovala 130 g azidu sodného. Týmto naplnil plastovú nádobu z ostrekovača automobilu o objeme 4 dm^3 , ktorú umiestnil do dutiny na najslabšom mieste závalu. Zo skúsenosti odhadol, že na jeho uvoľnenie bude potrebovať tlak asi $25 \times 10^6 \text{ Pa}$, urobil príslušné výpočty a skonštatoval, že v okamihu výbuchu bude tlak vyšší ako $25 \times 10^6 \text{ Pa}$. Potom si urobil jednoduché zariadenie², ktorým z bezpečnej vzdialenosti odpálil improvizovanú bombu.

Vypočítajte

1. Aký tlak bude v airbagu pri rozklade azidu sodného v danom objeme ak, nafúknutý airbag má objem 60 dm^3 pri teplote 300 K ?

2. Aká bude počiatočná teplota pri rozklade azidu sodného ak dusík expanduje do airbagu adiabaticky a nevratne?
3. Aký tlak bude mať dusík po rozklade azidu sodného v objeme 4 dm³?

Riešenie- úvaha Maca Gievera

Azid sodný má mólovú hmotnosť 65 g mol⁻¹, 130 g azidu sodného predstavuje dva móly v 12 airbagoch je to 24 mólov azidu sodného. Zlúčovacie alebo rozkladné teplo azidu sodného sa mu nepodarilo nájsť v dostupných zdrojoch, preto Maco Gyver počiatočnú teplotu pri výbuchu odhadol nasledovnou úvahou. Pri rozklade a následnej expanzii dusíka do airbegu ide o nevratnú adiabatickú expanziu. Potrebujem vedieť konečný tlak v airbegu pri teplote 300 K, ktorý vypočítam zo stavovej rovnice (2). V tomto prípade vystačím so stavovou rovnicou ideálneho plynu. Pri rozklade 2 mólov azidu sodného sa uvoľní 3 móly dusíka, v stavovej rovnici $n=3$, a $V=0.06$ m³.

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3 \times 8.314 \times 300}{0.06} = 124710 \text{ Pa} \approx 125 \text{ kPa} \quad (2)$$

Pri nevratnej adiabetickej expanzii plyn expanduje proti konštantnému vonkajšiemu tlaku v tomto prípade $P=125$ kPa. Objemová práca sa koná na úkor vnútornej energie, systém sa ochladzuje z počiatočnej teploty T_1 na konečnú $T_2=300$ K. Priemerná tepelná kapacita $c_{v(\text{Na})}=29$ kJ mol⁻¹, $c_{v(\text{N}_2)}=21$ kJ mol⁻¹. Pre adiabatickú nevratnú expanziu v tomto prípade platí vzťah (3)

$$2 \times c_{v(\text{Na})} \times (T_2 - T_1) + 3 \times c_{v(\text{N}_2)} \times (T_2 - T_1) = -P \times (V_2 - V_1) \quad (3)$$

Objem pevného azidu sodného oproti objemu nafúknutého airbagu 60 dm³ kubických môžem zanedbať ($V_2 \gg V_1$) a počiatočnú teplotu vypočítam dosadením príslušných hodnôt do rovnice (3), rovnica (4)

$$2 \times 29 \times (300 - T_1) + 3 \times 21 \times (300 - T_1) = -125 \times 60$$

$$T_1 = 361 \text{ K} \quad (4)$$

12 airbegov obsahuje 24 mólov NaN₃ z toho vznikne 36 mólov N₂. Tlak v tomto prípade musím počítať z Van der Walsovej rovnice pre reálny plyn (5), pretože predpokladám vysoké tlaky. Sodík pri takýchto teplotách ostáva v pevnom stave a jeho objem zanedbám.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) P = \frac{nRT}{V} \quad (5)$$

jej úpravou dostanem vzťah (6)

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (6)$$

kde a je koeficient ktorý súvisí s vnútorným tlakom plynu a b je koeficient ktorý súvisí s vlastným objemom molekúl. Pre dusík $a=0.14 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-1}$ a $b=3.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dosadením do rovnice (6) dostanem pre tlak vzťah (7)

$$P = \frac{36 \times 8.314 \times 361}{4 \times 10^{-3} - 36 \times 3.9 \times 10^{-5}} - \frac{36^2 \times 0.14}{(4 \times 10^{-3})^2} = 30.4 \times 10^6 \text{ Pa} = 30.4 \text{ MPa} \quad (7)$$

Tlak 30.4 mPa^3 stačí na uvoľnenie závalu.
Maco sa dostal opäť na slobodu.



Obr. 1 Maco Giever v improvizovanej plynovej maske spomína na svojho staručkého učiteľa chémie

Poznámky

1. Reakcia rozkladu je dostatočne rýchla aby pri náraze okamžite nafúkla airbag no nie tak rýchla, aby zabila šoféra.
2. Bolo by podceňovaním inteligencie čitateľa popisovať takéto zariadenie, môžeme ho vidieť v hociktorom akčnom filme.
3. Je to asi dvojnásobný tlak, ako v plnej dusíkovej fľaši.

Ďalšie príbehy ktoré rieši fyzikálna chémia

7.1.15 Ako bača Ondro Beťár Chromý oklamal hlúpeho krčmára

Bača Ondro Beťár Chromý (ďalej OBCh) **Obr. 1**, absolvent fyzikálnej chémie, po návrate zo študijného pobytu v Texase navštívil krčmu, aby sa porozprával s chlapmi z dediny. V Texase si zvykol na miešané nápoje a požiadal miestneho krčmára Friedmana (po americký barman), absolventa ekonomickej fakulty, aby mu namiešal nápoj (drink) z 30 ml čistého liehu (etanolu) a 70 ml vody plus ingrediencie, ktoré su v tomto prípade nepodstatné. Pár chlapov si neodpustilo ironické poznámky na nízku koncentráciu liehu, ale bača vedel svoje a na uštipačné

poznámky nereagoval. Krčmár nalial presne 30 ml etanolu a 70 ml vody do mixovacieho pohára (čítaj šejkra). V tom momente zaťal OBCh valašku do pultu a zvolal:

“Krčmár ty ma klameš, liehu si nalial menej, dolej toho etyláku poctivo do 100 ml!”

Krčmár sa bránil že on nalieva poctivo a lieh namerá presne. Bača sa nedal a prikázal doniesť odmerný valec, aby si vec verejne a namieste skontrolovali. Valaška, zaťatá do výčapného pultu, nebezpečná iskra v bačovom ľavom oku a Smith & Wesson ráže 45 zavesené prekliate nízko na bačovom opasku, boli dostatočným argumentom na splnenie bačovej požiadavky. Po premeraní objemu namiešaného nápoja sa skutočne ukázalo, že bača mal pravdu. Objem zmesi lieh - voda bol len 96.8 ml. Zahanbenému krčmárovi neostalo nič iné len doliať čistého liehu do 100 ml.



Obr. 1 Bača Ondro Beťár Chromý po návrate zo študijného pobytu v Texase

1. Kto mal v tomto spore skutočnú pravdu?
2. Aký efekt bača OBCh využil, aby oklamal krčmára?
3. Vypočítajte mólové objemy čistej vody a čistého etanolu a porovnajte s hodnotami parciálnych mólových objemov v zmesi voda - etanol (Obr. 2).
4. Z experimentálnych hodnôt parciálnych mólových objemov vody a etanolu vypočítajte reálny objem dvojzložkovej zmesi.
5. Koľko ml vody a etanolu by sme museli zmiešať, aby sme dostali 100 ml zmesi v rovnakom pomere (30 : 100).

Riešenie

1. Diskusiu o tom, kto mal pravdu, ponecháme filozofom, právnikom a iným neexaktným vedným odborom (pravdu mali asi obaja).
 2. V zmesiach reálnych kvapalín sa uplatňujú vzájomné interakcie ich zložiek, v tomto prípade etanol čiastočne vyplní voľný priestor medzi molekulami vody (intersticiálne polohy), čím dôjde k objemovej kontrakcii zmesi voda - etanol. Tento efekt je maximálny pri mólovom zlomku etanolu $x_{\text{etanol}} \approx 0.12$, čo je približne 30%V etanolu.
- Aditivita hmoty stále platí a musí platiť, ale aditivita objemov sa v tomto prípade nezachová, dojde k objemovej kontrakcii **Obr. 2**.

3. $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.998 \text{ kg dm}^{-3}$, $\rho_{\text{etanol}} = 0.791 \text{ kg dm}^{-3}$ pri 20°C

Látkové množstvo vody v 1 dm^3 je $n_{\text{H}_2\text{O}} = 998/M_{\text{H}_2\text{O}} = 55.44$, z toho vyplýva že na jeden mól vody pripadá objem $V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1000/55.44 = 18.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Látkové množstvo etanolu etanolu v 1 dm^3 je $n_{\text{H}_2\text{O}} = 791/M_{\text{etanol}} = 791/46.1 = 17.16$ z toho vyplýva že na jeden mól vody pripadá objem $V_{\text{etanol}}^0 = 1000/17.16 = 58.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Z obr 3 vidieť, že experimentálne hodnoty parciálnych mólových objemov etanolu a vody v ich binárnych zmesiach sa líšia od hodnôt vypočítaných pre čisté látky a v závislosti od koncentrácie majú pomerne zložitý priebeh. Parciálny mólový objem etanolu vo vode extrapolovaný na nulovú koncentráciu etanolu $V_{\text{etanol}} = 53.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Parciálny mólový objem vody v etanole extrapolovaný na nulovú koncentráciu vody $V_{\text{H}_2\text{O}} = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

4. Celkový objem zmesi je daný rovnicou (1)

$$V = n_{\text{etanol}} V_{\text{etanol}} + n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

kde n_{etanol} a $n_{\text{H}_2\text{O}}$ sú látkové množstvá (móly) etanolu a vody V_{etanol} a $V_{\text{H}_2\text{O}}$ sú parciálne mólové objemy etanolu a vody pri danej koncentrácii odčítané zo závislosti na **Obr. 3**.

$$m\text{--}lový \text{ zlomok etanolu pre } 30\% \text{ obj. } x_{\text{etanol}} = \frac{\frac{30 \times 0.791}{46.1}}{\frac{30 \times 0.791}{46.1} + \frac{70 \times 0.998}{18}} = 0.117 \quad (2)$$

mólový zlomok vody $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{etanol}} = 0.883$

Pri týchto koncentráciách je parciálny mólový objem vody $V_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a parciálny objem etanolu $V_{\text{etanol}} = 52.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Látkové množstvo etanolu $n_{\text{etanol}} = 30 \times 0.791/46.1 = 0.515$.

Látkové množstvo vody $n_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \times 0.998/18 = 3.881$.

Dosadením týchto hodnôt do rovnice (1) dostaneme pre objem zmesi hodnotu

$$V = 3.881 \times 18 + 0.515 \times 52.6 = 96.9 \text{ cm}^3.$$

Ako vidieť z Obr. 3 je to práve minimálny parciálny mólový objem etanolu vo vode (maximálna objemová kontrakcia) a toto bol dôvod, prečo si bača OBCh napriek pohľadlivým poznámkam zvolil pre namiešanie nápoja (drinku) práve koncentráciu 30 % obj. etanolu.

5. Aby sme dosiahli objem zmesi 100 ml v rovnakom pomere, musíme príslušné látkové množstvá oboch zložiek vynásobiť korekčným faktorom, f , ktorý vypočítame nasledujúcou úvahou: Pomer mólových zlomkov v zmesi musí byť zachovaný. Požadovaný objem 100 cm^3 bude daný vzťahom (3)

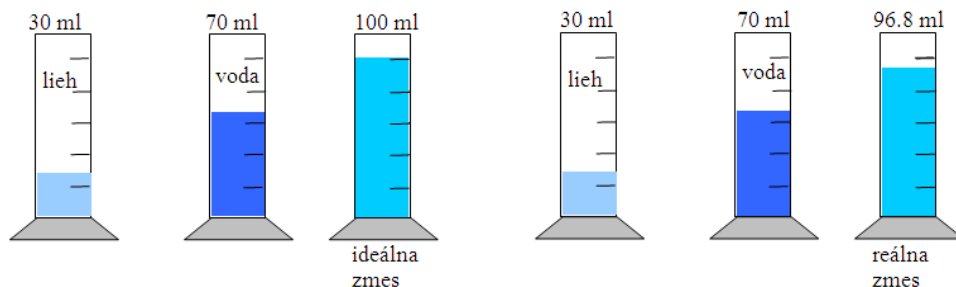
$$V = 100 = f(x_{\text{etanol}}V_{\text{etanol}} + x_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

Po dosadení príslušných hodnôt mólových zlomkov a parciálnych mólových objemov etanolu a vody do vzťahu (3) dostaneme pre korekčný faktor $f = 4.535$, počet látkového množstva etanolu $n_{\text{etanol}} = f \times x_{\text{etanol}} = 0.531$,

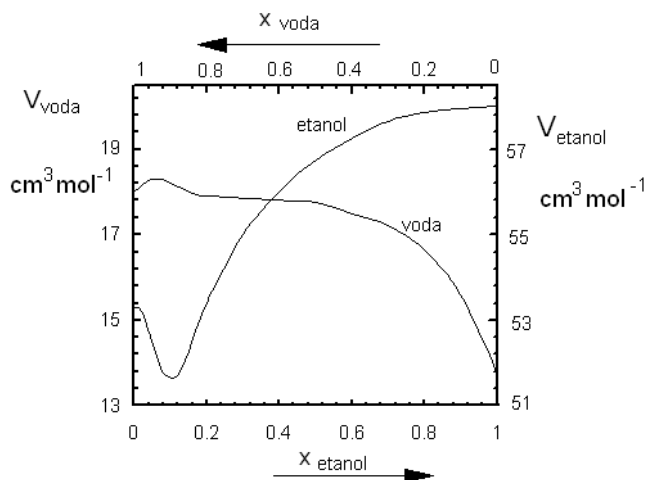
$$\text{vody } n_{\text{H}_2\text{O}} = f \times x_{\text{H}_2\text{O}} = 3.427$$

$$V_{\text{etanol}} = n_{\text{etanol}} \times 46.1 / \rho_{\text{etanol}} = 30.95 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times 18 / \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 72.08 \text{ cm}^3$$



Obr. 2 objemová kontrakcia pri zmiešaní etanolu s vodou



Obr. 2 Experimentálna závislosť parciálnych mólových objemov vody a etanolu v binárnej zmesi.

Záver – poučenie

Ak si fyzikálny chemik otvorí krčmu (bar, pub atď*) bude miešať nápoje tak, že do pohára naleje najprv alkohol a potom bude dolievať vodou do požadovaného objemu a naopak, keď pôjde do krčmy (baru, pubu atď*), čo si pri plate vedeckého alebo pedagogického pracovníka dovoľí len zriedka, dá si namiešať nápoj tak, aby mu najprv naliali vodu a potom dolievali alkoholom do požadovaného objemu.

7.1.16 Ako bača Ondro Beťár Chromý zúčtoval s výpalníkmi

Príbeh je písaný v liptovskom nárečí

Keď sa bača Ondro Beťár Chromý vrátil zo študijného pobytu v Texase, rozhodnú sa, že bude pokračovať v chove oviec. Spočiatku sa mu aj darilo, na holiach mau kľud, výpalníci tam nechodili, lebo ani ich Hammer sa tam nedokázau vyšplhať a tiež sa báli medveďov, ktorý strážili baču za to, že im občas nejakú tú ovcu nehau zožrať. Aj Anča ho prišla občas opáčiť, tak mu k šťastiu nič nechýbavalo. No dlho mu takýto idylický život nevydržau. Slovensko vstúpilo do EU a z Bruselu prišlo takuo nariadenia, že treba zredukovať stavy oviec. Bača nechceu o tom ani počuť, no keď sa mu hromadila vlna, syr mu zakázali predávať a záujem bou len o mladú jahňacinu, bača nehau ovce medveďom a pobrau sa do doliny, že bude podnikáť v poľnohospodárskej turistike (moderne tomu agroturistika vravia). Bača nebou sprostý a nešíkonný človek. Nejakie skúsenosti v podnikaní nadobudnú v Texase, niečo sa sám naučiv. Vyhliadnú si peknô miesto, kde sa dve doliny spájali a spolu s Ančou tam postavili penzión. V novom podnikaní sa im darilo, turistou mali neurekom v zime aj v lete. No jedného zimného dňa prišli za bačom na landroveri dvaja holohlaví muži v tmavých okuliaroch a bačovi sa ponúkli, že budú ochraňovať jeho penzión, za pravidelnou odvádzanie určitých percent zo zisku. Bača najprv nechapau čo chcú, no keď na neho ďalej naliehali, bača sa tak rozčúliv, že schytiv valašku (na ktorú mau zbrojný pas) a tak s ňou zaťau do stola, že ho razom na dva kusy rozseknú. Na takôto jednania neboli výpalníci zvyknutí (lebo o nich išlo) a pobrali sa rýchlo preč s vyhrážkami, že sa ešte vrátia a penzión mu rozstrieľajú. Bača ich varovania zobrau vážne. Cez svojho krstného otca mau svoje spojenia s rôznymi živlami a dozvedeu sa o termíne druhej návštevy vypalníkou v jeho penzióne. Pripraviv sa na ňu netradičným spôsobom. Vedeu, že vypalníci chodia v slnečných okuliaroch a tiež vedeu, že okuliare sa v zime pri prechode z vonku do teplej miestnosti, s dostatočnou vlhkosťou vzduchu, zvyknú zarosiť a na tom postaviv svoj plán. Prístupovú cestu k penziónu zahradiv tak, že ani landrover sa k penziónu nedostau a časť cesty museli výpalníci prejsť pešo. Za tu dobu sa ochladili skla ich okuliarou na dostatočnú teplotu. Bača ich čakau v krčme, kde dobre nakúriv (teplota bola 25 °C) a nehau ešte otvorený hrniec s vodou v ktorej variv klobásu, čím dosiahnu 70% vlhkosť vzduchu. Výpalníci prišli večer v očakávanú hodinu s kalašníkmi (na ktoré nemali zbrojné pasy) skrytými pod kabátmi. V tom momente ako vstúpili do krčmy obom sa zarosili okuliare. Kým sa spamätali, zasvišťala vzduchom bačova valaška a jedného z nich zložila, druhého, po preskočení pultu, zloživ bača pravým hákom. Potom ich bača odzbrojiv, zbliekou len do spodného prádla a poslau ich peši naspäť odkiaľ prišli. Kým sa výpalníci dostali domou omrzli im nohy tak, že im ich museli amputovať. Od vtedy mau bača pokoj. Mysleu si, že je to vďaka jeho odvahe, ale my vieme kto bou jeho krstný otec.

Otázka je, mohli sa zarosiť za daných podmienok sklá okuliarov, ak mali pri vstupe do krčmy teplotu 5 °C? Výparné teplo vody je 40650 J mol⁻¹.

Riešenie

Vodná para sa vyzráža, keď teplota poklesne na hodnotu, pri ktorej by bol tlak nasýtených pár vyšší ako odpovedá tejto teplote. Tlak nasýtených pár nad látkou možno vypočítať z Clausiovej a Clapeyronovej rovnice (1)

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (1)$$

Integrovaním tejto rovnice v dostaneme vzťah (2).

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT = \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vyp}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

Kde ΔH_v je výparné teplo vody, P_1 a P_2 sú tlaky nasýtených pár vody pri teplotách T_1 a T_2

Pri presnom výpočte, by sme museli brať do úvahy aj závislosť výparného tepla od teploty, no v tomto prípade stačí, ak ho budeme považovať za konštantné. Okrem výparného tepla potrebujeme vedieť aj tlak nasýtených pár vody aspoň pri jednej teplote. Je známe, že pri atmosferickom tlaku 101.3 kPa vrie voda pri 100 °C. Z týchto údajov môžeme vypočítať tlaky nasýtených pár pre 25 a 5 °C. Rovnicu (2) upravíme na tvar (3)

$$P_2 = P_1 e^{-\frac{\Delta H_{vyp}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (3)$$

Po dosadení príslušných hodnôt dostaneme pre tlaky nasýtených pár pre 5 °C a 25 °C.

$$\text{Pre } 5^\circ\text{C } P_{278.2} = 101.3 \times e^{-\frac{40650}{8.314} \left(\frac{1}{373.2} - \frac{1}{278.2} \right)} = 1.2 \text{ kPa}$$

$$\text{Pre } 25^\circ\text{C } P_{298.2} = 101.3 \times e^{-\frac{40650}{8.314} \left(\frac{1}{373.2} - \frac{1}{298.2} \right)} = 3.8 \text{ kPa}$$

Pri 25 °C je tlak nasýtených pár vody 3.8 kPa, pri 70 % vlhkosti bude tlak vodných pár 2.66 kPa, čo viac ako dvojnásobok tlaku nasýtených pár pri 5 °C, okuliare sa za daných podmienok zarosia.

7.1.17 Bol to Chattušiliš III.?

Americkí archeológovia našli pri vykopávkach v staroegyptskom Karnaku písomné dokumenty z obdobia slávneho faraóna 19. dynastie Ramessa II o vojne s Chetitmi¹. Text sa im podarilo rozlúštiť a podľa jeho obsahu lokalizovali miesto v nemenovanom štáte Blízkeho Východu, kde by sa malo nachádzať mesto, v ktorom

žil neporazený chetitský kráľ Chattušiliš III., syn kráľa Muršila III. a vnuk kráľa Šuppiluliumaša I. Chattušiliš III. vládol v období asi 1275 – 1260 pred n. l. Americkí archeológovia si za patričný úplatok na patričnom úrade vybavili povolenie na vykopávky v nemenovanom štáte Blízkeho Východu. No na mieste, kde plánovali vykopávky, našli už ruských kolegov. Tí mali určitý náskok a podarilo sa im nájsť na hlinených Tabuľkách mierovú zmluvu medzi Ramesom II. a Chattušilišom III² z roku 1260 pred n. l. Amíci im to závideli. Spočiatku na nich zazerali a istý potomok zlatokopov chcel dokonca zabráť ruský *claim* na svoje vykopávky (našťastie si Smith & Wessony nechal doma). Po chvíli sa však dohodli na spoločnom postupe pri vykopávkach. Napodiv sa o to zaslúžil jeden zo strážcov vykopávok, ktorý im povedal:

„*Keď viete spolu lietat' do kozmu, prečo by ste nemohli spolu kopat'?*“.

Po niekoľkých dňoch sa im podarilo vykopať hrob, v ktorom bola kostra muža. Podľa jeho výbavy sa dalo usudzovať, že išlo o muža z panovníckeho rodu. Jedna časť archeológov tvrdila, že pozostatky patria slávnemu Chattušilišovi III., druhá časť mala o tom silné pochybnosti a tvrdila, že pozostatky patria do skoršej doby kráľa Tutchalijaša I., ktorý vládol v rokoch 1740 – 1710 pred n. l.. Je zaujímavé, že zloženie skupiny zástancov a odporcov záviselo od veku a nie od národnosti. Spočiatku slušná akademická debata o pôvode kostry sa postupne začala vyhrocovať. Slovnítni vedci postupne zvyšovali hlas, začali používať vulgárne výrazy a keď sa chopili lopát a čakanov, ktoré v danom okamžiku nemienili použiť na kopanie, zasiahli policajti. Veliteľ policajtov im vysvetlil, že u nich na polícii majú moderné metódy, ktorými im môžu určiť vek pozostatkov a ak dva dni počkajú, ich spor vyriešia. Archeológovia s tým nakoniec súhlasili a po dvoch dňoch im policajti doniesli kostru naspäť. Bola síce poškodená, mala polámané rebrá ruky a vybité zuby, no výsledok znel -

bol to Chattušiliš III. – priznal sa.

Archeológovia si uvedomili svoju chybu, pokývali múdro hlavami a kostru poslali do svojich laboratórií, kde vek pozostatkov určovali na základe obsahu izotopu ^{14}C . V laboratóriách našli obsah $^{14}\text{C} = 0.63 \times 10^{-18}$ mol.

Vašou úlohou je určiť vek telesných pozostatkov. Aký obsah ^{14}C by mali obsahovať telesné pozostatky, ak by mali patriť do obdobia vlády Chattušiliša III.?

Polčas rozpadu ^{14}C je $t_{1/2} = 5568$ rokov. Obsah izotopu ^{14}C v prírode sa už niekoľko tisícročí nemení a koncentrácia v biosfére je 1.1×10^{-18} mol.

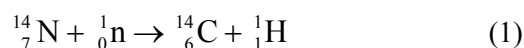
Literatúra

1. 

2. 

Riešenie

Izotop ^{14}C vzniká v atmosfére bombardovaním dusíka ^{14}N kozmickým žiarením podľa rovnice (1)



${}^{14}\text{C}$ sa následne rozpadá podľa rovnice (2) s polčasom $t_{1/2} = 5568$ rokov



V živých organizmoch, kde dochádza k látkovej výmene medzi prostredím a organizmom, je koncentrácia ${}^{14}\text{C}$ na rovnakej úrovni. Po smrti organizmu látková výmena s okolím prestane a koncentrácia izotopu ${}^{14}\text{C}$ začne klesať. Pokles koncentrácie sa riadi rovnicou prvého poriadku (3).

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = kc \quad (3)$$

kde t je čas, v je reakčná rýchlosť v danom čase, x je koncentrácia produktov. separáciou premenných, následnou integráciou rovnice (3) dostaneme vzťah (4)

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt = -(\ln c - \ln c_0) = k \times (t - t_0) = \ln \frac{c_0}{c} = k \times t = \ln \frac{c_0}{c} \quad (4)$$

Rýchlostnú konštantu vypočítame z polčasu reakcie. V polčase reakcie $c = \frac{c_0}{2}$ dosadením do rovnice (4) dostaneme výraz (5), z ktorého vypočítame rýchlostnú konštantu.

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \times \ln \frac{c_0}{\frac{c_0}{2}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5568} = \mathbf{1.245 \times 10^{-4} \text{ rok}^{-1}} \quad (5)$$

V pozostatkoch bola nájdená koncentrácia ${}^{14}\text{C}$ $0,63 \times 10^{-18}$ mól. Dosadením do rovnice (4) dostaneme vzťah (6) z ktorého určíme vek kostry.

$$t = \frac{1}{1.245 \times 10^{-4}} \times \ln \frac{1.1 \times 10^{-18}}{0.65 \times 10^{-18}} = \mathbf{4226 \text{ rokov}} \quad (6)$$

čo je asi o 500 rokov viac ako obdobie vzniku Chetitskej ríše. Ani jedna skupina archeológov nemala pravdu. Pozostatky patria pravdepodobne do obdobia Sumerskej alebo Babylonskej ríše.

Ak by malo ísť o kráľa Šuppiluliumaša III obsah ${}^{14}\text{C}$ by bol daný rovnicou (7), od jeho smrti uplynulo $1260 + 2000 = 3260$ rokov, $t = 3260$.

$$\ln c = \ln c_0 - k \times t$$

$$c = c_0 \times \exp-(k \times t) = 1.1 \times 10^{-18} \times \exp-(3260 \times 0.0001245) = \mathbf{0.733 \times 10^{-18} \text{ mólov}}$$

Poznámka: Všetky mená spomínaných kráľov boli historické osobnosti

7.1.18 Koľko vody obsahuje šunka, alebo prečo sú morské ľadovce sladké

V decembrovom čísle (2008) Quarku na str. 31 bola opublikovaná správa o stanovení vody v šunke „Kozmická technológia kontroluje šunku“: Ide o pomerne náročný experiment a doma ho asi ťažko zreprodukuje. Napriek tomu si môžeme približne overiť množstvo vody v šunke a tým aj jej kvalitu. Možno máte niektorí skúsenosti s tým, že ak vložíte jemne nakrájanú šunku v mikroténovom vrecku do mrazničky, po vymrazení sa na povrchu vody objaví ľadová škrupinka a plátky šunky sa scvrknú. Kto má rád experiment môže si to vyskúšať doma. Stačia nám na to domáce váhy (vhodné sú presnejšie napr. digitálne váhy $\pm 2\text{g}$), mraznička, mikroténové vrecko a šunka. Plátky šunky (napr. 100 g) vložíme do mikroténového vrecka, tak aby v ňom neostal vzduch a vzduchotesne uzavrieme (tým vylúčime kondenzáciu vody z vodných pár). Vrecko vložíme do mrazničky cca na 24 hodín. Mrazničku zapneme na maximálny výkon ($-15 - -18^\circ\text{C}$). Po 24 hodinách šunku vyberieme, rozbalíme a odstránime ľad a šunku opäť odvážime. Rozdiel váh nám dá približne množstvo vody, ktoré šunka obsahuje. Ak ochutnáme vodu, po roztopení ľadu, zistíme, že nie je slaná.

Samozrejme, že vodu nevymrazíme kvantitatívne, ale časť vody v šunke ešte ostane, no určitú informáciu o jej kvalite získame.

Podobne je to ja s ľadovcami z morskej vody. Skúste sa svojich kamarátov/kamarátok spýtať či sú morské ľadovce sladké alebo slané. Mnohých táto otázka zaskočí. Niektorí si spomenú na eskymákov, ktorí časť života prežijú na morských ľadovcoch a keby tieto boli slané, tak by na nich asi ťažko prežili. Prečo je teda ľad zo slanej vody sladký? Čo sa deje pri mrznutí slanej vody? Pri akej teplote bude okrem ľadu vypadávať z roztoku aj soľ? Tieto otázky nám môže objasniť Gibbsov fázový zákon (vzťah 1) a fázový diagram na Obr. 1.

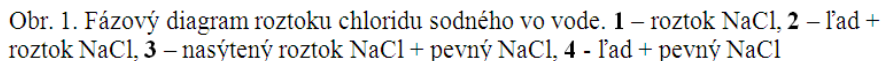
$$v = k - f + 2 \quad (1)$$

kde v je počet stupňov voľnosti (počet nezávislých premenných veličín, ktoré charakterizujú stav sústavy), k je počet zložiek (minimálny počet látok, z ktorých sa daná sústava skladá), f je počet fáz, číslo 2 vo vzťahu (1) – predstavuje dve premenné teplotu a tlak. V našom prípade dej prebieha za konštantného tlaku a rovnica (1) prejde na tvar (2)

$$v = k - f + 1 \quad (2)$$

Pomery pri ochladzovaní takéhoto roztoku znázorňuje fázový diagram na Obr. 1. Roztok soli vo vode má dve zložky chlorid sodný (NaCl) a vodu. Oblasť 1,

Jedna z metód ako získať z morskej vody sladkú vodu je jej vymrazovanie. Morská voda obsahuje v prevažnej miere chlorid sodný, preto budeme ako modelový systém uvažovať vodný roztok tejto soli s koncentráciou 0.44 mol kg^{-1} (t.j. 25.7 g NaCl na 1 kg vody).


$$\Delta T = ncK \quad (3)$$

kde K je kryoskopická konštanta vody $K=1.86 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$, c je koncentrácia látky, n je počet iónov na ktoré látka vo vode disociuje (pre NaCl $n=2$) a ΔT je zníženie teploty tuhnutia.

Z kryoskopickej konštanty sa dá vypočítať koncentrácia vodného roztoku NaCl, ktorý má bod tuhnutia -10°C .

$$c = \frac{\Delta T}{nK} = \frac{10}{2 \times 1.86} = 2.69 \text{ mol kg}^{-1}$$

Ak koncentrácia NaCl je 0.44 molu/kg vody, potom množstvo vody potrebné na roztok s koncentráciou 2.69 mol kg^{-1} sa dá vypočítať nepriamou úmerou.

$$m_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.44 \times 1}{2.69} = 0.16 \text{ kg}$$

to znamená, že pri vymrazovaní 1 litra 0.44 molálneho roztoku NaCl pri -10°C vypadne 0.84 kg ľadu, ktorý neobsahuje soľ a po roztopení sa dá použiť ako pitná voda.

Efekt zníženia bodu tuhnutia roztokov sa vo veľkom rozsahu používa pri solení ciest v zimnom období, proti poľadovici. No nie vždy to funguje, pri veľmi nízkych teplotách solenie ciest nemusí byť účinné. Ďalšie využitie tohto efektu je nemrznúca zmes v chladičoch automobilov, alebo v ostrekovačoch skla. V chladičoch sa samozrejme nepoužívajú vodné roztoky solí, ktoré sú korozívne, ale podstatu tejto zmesi tvorí voda a etylén glykol. V ostrekovačoch je to zmes vody a alkoholu (etanol).

Pokus s vymrazovaním vody môžeme urobiť aj doma. Pripravíme si napr. roztok NaCl vo vode (30g na 1 liter vody). Tento roztok nalejeme do polyetylénovej fľaše, z ktorej odrežeme vrchnú časť a soľný roztok vody necháme v takto upravenej nádobe v mrazničke 24 hod. (Rozhodne vodu nemrazíme v zatvorených nádobách, nakoľko ľad má väčší objem ako kvapalná voda a nádobu by mohol ľad roztrhnúť). Po vymrození zistíme koľko ľadu vzniklo, koľko roztoku NaCl ostalo v kvapalnom stave, zmeriame teplotu pri ktorej došlo k vymrazovaniu vody a prípadne skúsime vypočítať, či vzniklo toľko ľadu, ako predpovedá teória. Mólová hmotnosť NaCl je 58.45 g/mol .

7.1.19 Honba za dedičstvom, alebo ako účinnou extrakciu k dedičstvu firmy JUNGLE PHARMACY prísť

Ako majiteľovi firmy JUNGLE PHARMACY pribúdali roky a ubúdali sily stál pred rozhodnutím, zbaviť sa svojich mileniiek, alebo vedenia firmy, múdro sa rozhodol pre to druhé. Mal troch dospelých synov Pankráca, Serváca a Bonifáca, každého s inou ženou, každý s inými vlohami (tak si chcel zabezpečiť, že aspoň jeden zo synov bude mať potrebné danosti na vedenie firmy). Rozhodol sa, že firmu ponechá najschopnejšiemu synovi. Chcel ich vyskúšať, tak si ich jedného dňa zavolať k sebe a takto k nim prehovoril:

„Synovia moji, v najdaždivejšom pralese žije kmeň ME-ME-TO MO-RI¹, ktorý dokáže z nám neznámej rastliny extrahovať veľmi účinnú látku QERTY 2000 (pre stručnosť ďalej len Q), ktorá sa ukazuje ako nádejný prekursor pre sadu účinných liekov v treťom tisícročí. Látka je stála len v roztokoch. Príslušníci kmeňa ME-ME-TO MO-RI, túto látku vo veľkom extrahujú do vody, pričom nasýtenie roztoku sa dosiahne pri pomerne nízkej koncentrácii, 0.02 mol kg⁻¹ (M). Vyberiete sa do najdaždovejšieho pralesa a pokúsite sa získať čo najviac látky Q. Každý z vás dostane 1500 \$ na výdavky spojené s extrakciou. Kúpите si z toho extrakčné činidlo, vodný roztok látky QERTY 2000 od kmeňa ME-ME-TO MO-RI a zaplatíte členom kmeňa za extrakciu. Ten ktorý z vás najlepšie splní úlohu stane sa šéfom firmy a jej univerzálnym dedičom a ešte dodal, že 1 mol látky Q stojí 1000 \$.”

Riešenie

Pre extrakciu platia vzťahy odvodené na základe chemických potenciálov. Ak ide o dve nemiešateľné kvapaliny, kde pre rovnováhu platí rovnosť chemických potenciálov vodnej fázy a organickej fázy (1).

$$\mu_{Q(e\check{c})}^0 + RT \ln c_{Q(e\check{c})} = \mu_{Q(H_2O)}^0 + RT \ln c_{Q(H_2O)} \quad (1)$$

úpravou rovnice (1) dostaneme vzťah (2)

$$RT \ln c_{Q(e\check{c})} - RT \ln c_{Q(H_2O)} = \mu_{Q(H_2O)}^0 - \mu_{Q(e\check{c})}^0 \quad (2)$$

ďalšou úpravou vzťah (3)

$$\frac{c_{Q(e\check{c})}}{c_{Q(H_2O)}} = \exp\left(\frac{\mu_{Q(H_2O)}^0 - \mu_{Q(e\check{c})}^0}{RT}\right) \quad (3)$$

Vzhľadom na to, že rozdiel štandardných chemických potenciálov je konštantný $\mu_{Q(H_2O)}^0 - \mu_{Q(e\check{c})}^0 = \text{konšt}$, bude pomer koncentrácií v oboch fázach pri danej teplote konštantný, bez ohľadu na počiatočnú koncentráciu. Ak je počiatočná koncentrácia Q vo vode $c_{Q(H_2O)}^0$, počet mólov Q vo vode bude vyjadrený vzťahom (4)

$$n_{Q(H_2O)}^0 = \frac{c_{Q(H_2O)}^0 \times m_{H_2O}}{1000} \quad (4)$$

$$\text{alebo } c_{Q(H_2O)}^0 = \frac{n_{Q(H_2O)}^0 \times 1000}{m_{H_2O}} \quad (5)$$

po vytrepaní s e.č. ostane vo vodnej fáze $x_{Q(H_2O)}$ mólov Q, koncentrácia vo vodnej fáze bude daná vzťahom (6)

$$c_{Q(H_2O)} = \frac{x_{Q(H_2O)} \times 1000}{m_{H_2O}} \quad (6)$$

a koncentráciu Q vo fáze org. vyjadruje vzťah (7)

$$c_{Q(eč)} = \frac{n_{Q(H_2O)}^0 - x_{Q(H_2O)}}{m_{eč}} \times 1000 \quad (7)$$

Pre rozdeľovací koeficient dostaneme rovnicu (8)

$$K = \frac{\frac{n_{Q(H_2O)}^0 - x_{Q(H_2O)}}{m_{eč}} \times 1000}{\frac{x_{Q(H_2O)}}{m_{H_2O}} \times 1000} \quad (8)$$

úpravou rovnice (8) dostaneme vzťah (9) pre koncentráciu Q vo vode po jenorazovom vytrepaní

$$x_{Q(H_2O)} = n_{Q(H_2O)}^0 \frac{m_{H_2O}}{K \times m_{eč} + m_{H_2O}} \quad (9)$$

Ak vytrepávame Q druhý krát rovnakým množstvom org. (počiatočné množstvo rozdelíme na dve rovnaké polovice) stáva sa $x_{Q(H_2O)}$ počiatočnou koncentráciou pre druhé vytrepávanie, pre druhé vytrepávanie platí tiež vzťah (9) v tvare (10)

$$K = \frac{\frac{x_{Q(H_2O)} - x'_{Q(H_2O)}}{m'_{eč}} \times 1000}{\frac{x'_{Q(H_2O)}}{m_{H_2O}} \times 1000} \quad (10)$$

pre $x'_{Q(H_2O)}$ platí vzťah (11)

$$x'_{Q(H_2O)} = x_{Q(H_2O)} \frac{m_{H_2O}}{K \times \frac{m_{eč}}{2} + m_{H_2O}} = n_{Q(H_2O)}^0 \left(\frac{m_{H_2O}}{K \times \frac{m_{eč}}{2} + m_{H_2O}} \right)^2 \quad (11)$$

pre n vytrepávaní rovnakým množstvom extrakčného činidla dostaneme pre výslednú koncentráciu $x_{\text{O(H}_2\text{O)}}^n$ vo vodnej fáze vzťah (12)

$$x_{\text{Q(H}_2\text{O)}}^n = n_{\text{Q(H}_2\text{O)}}^0 \left(\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{K \times \frac{m_{\text{ec}}}{n} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^n \quad (12)$$

Prvý šiel na skusy Pankráč. O chémiu ani kšeft (bisnis) nemal veľký záujem, väčšinu času trávil v kluboch hravých chlapcov (čítaj play boy). O budúcnosť sa nemusel báť, lebo bol zasnúbený s dedičkou bližšie nemenovanej petrolejárskej spoločnosti, a do najdaždivejšieho pralesa sa vybral len preto aby urobil otcovi radosť. V najbližšom obchode kúpil za 500 \$ 10 kg extrakčného činidla K10 s extrakčným koeficientom 10. Od náčelníka kmeňa kúpil 100 kg vodného roztoku látky Q za 500 \$. A za prácu spojenú s extrakciou zaplatil 100 \$. Zvyšných 400 \$ minul na darčeky pre miestne dievčatá, ktoré mu venovali svoju priazeň počas pobytu v najdaždivejšom pralesi.

Kolko mólov látky získal Pankráč, mal z takéhoto postupu zisk?
Vzhľadom na nízku koncentráciu látky Q 0.02 M, budeme považovať hmotnosť roztoku približne za rovnú hmotnosti vody. 100 kg vodného roztoku obsahuje 2 móly látky Q. Dosadením príslušných hodnôt do vzťahu (9) vo vodnej fáze ostane

$$x_{\text{Q(H}_2\text{O)}} = n_{\text{Q(H}_2\text{O)}}^0 \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{K \times m_{\text{e}^-} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = 2 \times \frac{100}{10 \times 10 + 100} = 1 \text{ mól látky Q}$$

Jeden mól prejde do extrakčného činidla. Ak nerátame peniaze minuté na miestne krásavice, Pankrác prerobil 100 \$. Vrátil sa domov a otcovi porozprával o svojej misii. Starý pán od Pankráca ani viac nečakal, a zbytočne sa nerozčuľoval. Inšpirovaný milostnými historkami svojho syna z najdaždivejšieho pralesa pobral sa za svojou priateľkou aby príjemne strávil zvyšok dňa.



Pankrác sa pri pobyte v najdažďivejšom pralese, okrem miestnych krásavíc, spriatelil aj so zvieratami

Druhý sa do najdaždivejšieho pralesa vybral Servác, absolvent chémie, so sklonom k ekológii. (V 60-tich rokoch by bol určite príslušníkom hippies). Najprv si preštudoval katalógy chemických firiem a kúpil 10 kg extrakčného činidla K30 s koeficientom 30 za 700 \$. V najdaždivejšom pralesi kúpil 100 kg vodného roztoku látky Q a urobil 3 extrakcie, za ktoré zaplatil 300 \$. Nezostali mu žiadne peniaze no po troch extrakciách ostalo vo vodnej fáze podľa vzťahu (12)

$$x_{Q(H_2O)}^n = n_{Q(H_2O)}^0 \left(\frac{m_{H_2O}}{K \times \frac{m_{ec}}{n} + m_{H_2O}} \right)^n = \left(2 \times \frac{100}{30 \times \frac{10}{3} + 100} \right)^3 = \mathbf{0.25} \text{ mólov}$$

a do extrakčného činidla prešlo **1.75** mólu látky Q. Pri vyššie uvedenej cene látky Q a nákladoch Servác získal 250 \$. Otec ho pochválil za chemické riešenie, pri ktorom sa snažil zminimalizovať straty pri extrakcii, no domnieval sa, že existuje postup pri ktorom netreba hľadiť na odpad, ale na maximálny zisk.



Servác pri kontrole
extrakčného činidla K30



Pred odchodom do najdaždivejšieho pralesa
bol na lekárskej kontrole a dal sa zaočkovať
proti tropickým chorobám

Nakoniec sa do najdaždivejšieho pralesa vybral Bonifác, absolvent chémie a manažmentu, tvrdý obchodník, povahou pripomínal Džej Ára zo seriálu Dallas. Tento si najprv vypočul svojich bratov ako pochodili, preštudoval katalógy extrakčných činidiel a kúpil 5 kg extrakčného činidla K70 s extrakčným koeficientom 70 za 700 \$. Od náčelníka kmeňa kúpil 100 kg koncentrovaného vodného roztoku látky Q za 500 \$, ako jeho bratia, no ešte za 50 \$ kúpil 100 kg vodného roztoku, ktorý ostal po Pankrácovi a obsahoval ešte 1 mól látky Q, čo si náčelník neuvedomil. Zvyšných 250 \$ zaplatil za dvojnásobnú extrakciu. Domorodci žiadali príplatok nakoľko museli manipulovať s 200 kg roztoku. Takto po dvojnásobnej extrakcii 200 kg roztoku ktorý obsahoval 3 móly látky Q, vo vodnej fáze ostalo

$$x_{Q(H_2O)}^n = n_{Q(H_2O)}^0 \left(\frac{m_{H_2O}}{K \times \frac{m_{org}}{n} + m_{H_2O}} \right)^n = \left(3 \times \frac{200}{70 \times \frac{5}{2} + 200} \right)^2 = \mathbf{0.853} \text{ mólov}$$

do extrakčného činidla prešlo **2.147** mólu látky Q. Zisk bol síce 614 \$ no koncentrácia látky Q vo vodnej fáze po dvoch extrakciách bola 0.00426 M, čo je oproti Servácovmu postupu menej účinné vzhľadom na využitie prírodných zdrojov. Vodná fáza po Servácových extrakciách mala koncentráciu látky Q 0.0025 M. Vzhľadom na súčasné trendy vo svete otec prenechal firmu Bonifácovi, ktorý nakoniec zamestnal Serváca ako šéfa výskumu, no zakázal mu zasahovať do ekonomických záležitostí firmy.



Bonifác vo chvíli keď prišiel na riešenie problému, všimnite si zlomyseľnú iskru v oku, už sa tešil ako „ogabe“ náčelníka o roztok po Pankrácovi

Poznámka

¹ide naozaj o ME-ME-TO MO-RI a nie ME-ME-NTO MO-RI, jazyk ktorým sa kmeň dorozumieval, používal slová iba s dvojhĺskovými slabikami.



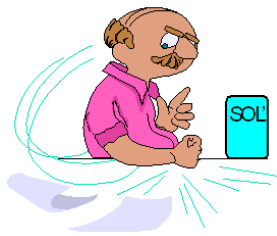
Takto pravdepodobne vyzerá rastlina, z ktorej sa získava látka QERTY 2000

7.1.20 O zlom domovníkovi

V jednom meste žil zlý domovník (ďalej ZD), dôchodca, bývalý učiteľ chémie (Obr. 1). Prišla zima a deti sa rozhodli, že si urobia klzisko na spoločnom dvore, ktorý tiež patril do pôsobnosti ZD. Podľa predpovede počasia, mal byť v noci mráz a teplota na najbližšie dni sa mala pohybovať okolo $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Deti si vyčistili a ohradili priestor na ploche $10 \times 20\text{ m}$. Na túto plochu vyliali vodu do výšky 3 cm. ZD im nechcel dopriať zimnej zábavy a rozhodol sa, že keď deti pôjdu spať, na ihrisko im vysype soľ, aby voda nezamrzla. Keďže ZD bol aj zlý chemik a skupáň, neoveril si výpočtom koľko soli by potreboval na svoj diabolský plán. Kúpil 25 kg soli a večer ju vysypal na pripravovanú plochu klziska.

Vypočítajte

1. O koľko sa znížil bod tuhnutia vody v tomto prípade, kryoskopická konštanta vody je $1.86\text{ kg K mol}^{-1}$, hustotu vody $\rho = 1\text{ kg dm}^{-3}$ a $M_{\text{NaCl}} = 58.44$,?
2. Koľko Sk by ZD v skutočnosti stála táto zákerná akcia, keď 1 kg soli stojí 8 Sk,.
3. Koľko krát by ZD musel navštíviť obchod keď naraz vládze odniesť 30 kg.



Obr. 1 Zlý domovník sa rozhodol!!!

Riešenie

Objem vody na ihrisku $V_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \times 200 \times 0.3 = 6000 \text{ dm}^3$ t.j 6000 kg

$$\text{móly NaCl} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{25000}{58.44} = 427.8$$

$$\text{konc. NaCl} = \frac{\text{počet mólov NaCl}}{\text{hmotnosť vody}} = \frac{427.8}{6000} = 0.0713 \text{ mol kg}^{-1}$$

Nakoľko NaCl disociuje na dva ióny počet častíc v roztoku bude dvojnásobný ako je koncentrácia NaCl. Zníženie bodu tuhnutia je dané vzťahom (1)

$$\Delta T = cK \quad (1)$$

$\Delta T = 0.0173 \times 2 \times 1.86 = 0.265 \text{ } ^\circ\text{C}$ 25 kg NaCl znížilo bod tuhnutia vody len o 0.26 $^\circ\text{C}$.

b) skutočné množstvo soli bude podstatne väčšie ak $\Delta T = 5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{\Delta T}{2 \times K} = \frac{5}{2 \times 1.86} = 1.34 \text{ mol kg}^{-1}$$

na 6000 kg potrebuje $6000 \times 1.34 = 8065$ mólov NaCl vynásobením mólovou hmotnosťou NaCl dostaneme hmotnosť v kg $8065 \times 0.05844 = 472 \text{ kg}$

ak naraz unesie 30 kg soli musel by ísť do obchodu 16 krát, čím by sa stal podozrivým. Táto akcia by ho vyšla na $472 \times 8 = 3776 \text{ Sk}$