

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 1. série

10. ročník (2019/2020)

Korespondenční seminář ViBuCh probíhá pod záštitou [Ústavu chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity](#) a [Centra RECETOX](#).

Recenze úloh:

Jiří Doseděl (A1), Simona Rozárka Jílková (B1), Lenka Karpíšková (A1+S2) a Ivona Voráčová (C1)

© 2019 Marie Grunová, Štěpán Káňa, Simona Krupčíková, Jakub Dávid Malina a Petra Pikulová,

© 2019 Masarykova univerzita

Úvodník

Milé ViBuŠnice, milí ViBuŠníci,

rok se s rokem sešel a našemu semináři táhne na deset let!

Sovička ViBuŠnice – náš maskot – se za ta léta seznámila s čistokrevnou chemií i mnoha jejími kříženci s fyzikou, biologií, informatikou nebo historií. ViBuCh zkratka není jen jednodimenzionální záležitost, ale komplexní zdroj mentální stimulace a pro mnohé z nás až životní styl ☺.

Pokud patříte k našim pravidelným řešitelům, doufáme, že si na první desetiletí ViBuChu vzpomínáte s námi. Pokud jste v našich řadách noví, omluvte náš sentiment a vkročte s námi do posledního ročníku této ViBuŠí dekády¹. Jistě bude plný zajímavých a aktuálních chemických problémů. Například už v první sérii zjistíte, že básnit se dá i o periodické soustavě prvků, odhalíte šokující pravdy o DHMO a v tematických úlohách se ponoříte do tajů elektroforézy, environmentální chemie nebo totální syntézy přírodních látek.

Pac a pusu a ViBuChu zdar!

Za orgy

Maruška a Peťa

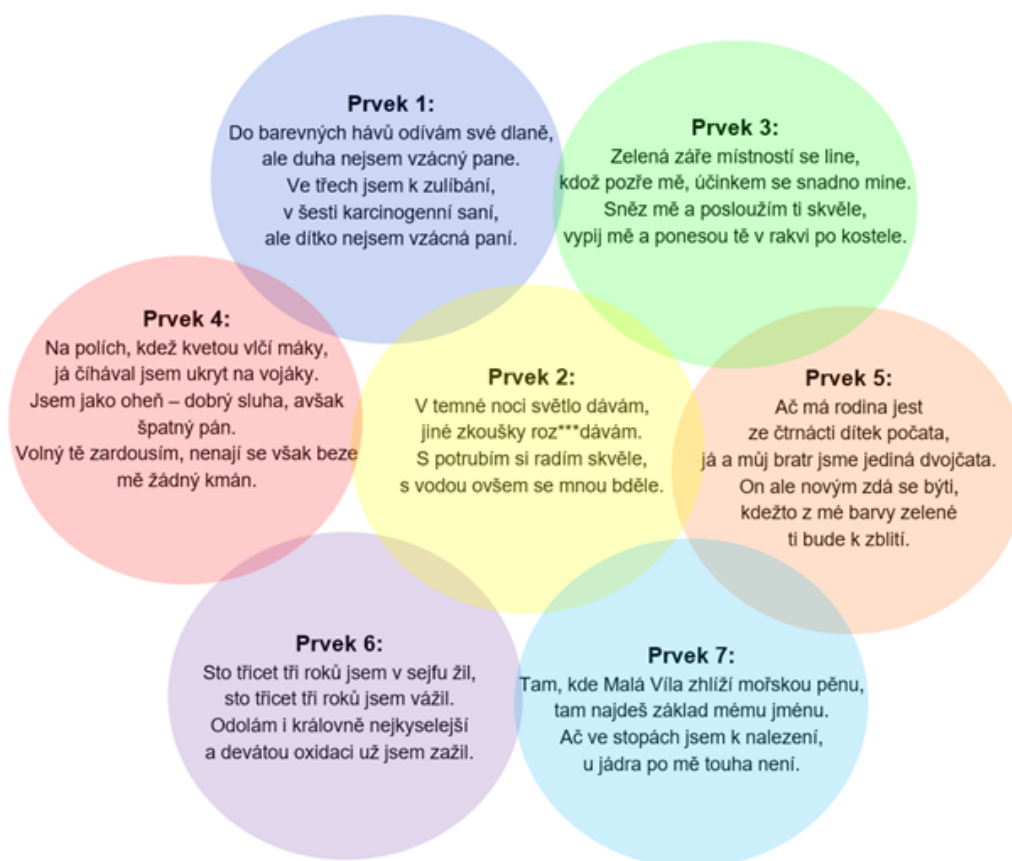
¹Pokud jste dočetli až sem, dojeďte na podzimní soustředění a máte u nás pomeranč.

S1 – ...ale princezna to není, vzácný pane ... (první úvodní úloha)

Autorka: Marie Grunová (e-mail: 500075@mail.muni.cz)

5 bodů

Byla jednou jedna tabulka. Ale nebyla to obyčejná tabulka. Byla začarovaná. Byla to periodická tabulka, která ukrývala všechny známé chemické prvky. A protože naše tabulka slavila zrovna své stopadesáté narozeniny, rozhodla se uspořádat oslavu. Dostat se na ni ale nebylo vůbec jednoduché, tabulka si totiž pro každého ze svých potenciálních hostů připravila hádanku o jednom z prvků. Dostaneš se na oslavu i ty?



Úkol 1: Napište názvy všech sedmi prvků, které se ukrývají v hádankách.

Úkol 2: K čemu se využívá v medicíně síran prvku 3?

Úkol 3: Jaké je společné pojmenování pro prvek 5 a jeho dvojče?

Úkol 4: Za to, že prvek 4 číhával ukryt na vojáky, mohl jeden významný chemik. Ovšem zavedení použití tohoto prvku k vojenským účelům není jeho jediný počín. Uveďte jméno tohoto chemika a alespoň jeden jeho další počín.

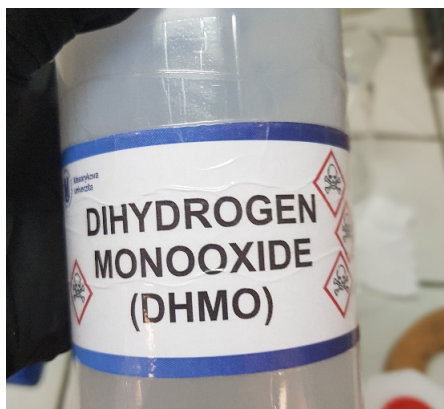
Gratuluji, pokud jste se dostali až sem, vstup na oslavu tabulčinyých narozenin máte jistý ☺.

S2 – Dihydrogen monoxid (druhá úvodní úloha)

Autorka: Petra Pikulová (e-mail: pikulova@mail.muni.cz)

8 bodů

Používá se jako průmyslové rozpouštědlo, hasivo nebo chladicí médium v jaderných elektrárnách. Najdete ho i v bazénové chemii. Je důležitou složkou kyselých dešťů, urychluje korozi a jeho neúmyslné vdechnutí podle WHO ročně způsobí přibližně 360 000 úmrtí. Sportovci jej s oblibou užívají pro zvýšení výkonu, jelikož není nijak regulován. A navzdory těmto alarmujícím faktům je DHMO běžně obsažen i v potravinách.



Obr. 1: Stříčka s nebezpečnou chemikálií

Jakmile to Sovička dočetla, bylo jí jasné, že to nemůže nechat jen tak. Ta nebezpečná chemikálie se přece musí zakázat!

Úkol 1: Co to vlastně chce Sovička zakázat? Napište systematický název dihydrogen monoxidu dle IUPAC.

Sovička se pustila do tvorby plakátu, který by všechny informoval, že DHMO je nebezpečný zabiják. Začala nadpisem „STOP dihydrogen monoxidu!“ a pod něj se rozhodla dát obrázek.

Úkol 2: Nakreslete elektronový strukturní vzorec DHMO.

Úkol 3: Odpovězte na následující otázky:

- Jaký tvar má molekula DHMO?
- Jaká je velikost vazebného úhlu v DHMO (v plynné fázi)?
- Proč je vazebný úhel v molekule DHMO menší než tetraedrický úhel?

Sovička chtěla na plakát napsat, čím je ten dihydrogen monoxid tak nebezpečný. Měla na výběr z mnoha různých zákeřných vlastností DHMO, nakonec se však rozhodla upozornit na rizika DHMO v pevném stavu. Pevný DHMO totiž klouže. Tato vlastnost sice umožňuje příjemné aktivity jako bruslení a lyžování, ale také způsobuje mnohé zlomeniny a naražené kostrče. Ale proč vlastně klouže?

Obvyklé vysvětlení je takové, že na povrchu pevného DHMO vzniká působením vysokého tlaku vrstva kapaliny, po níž se brusle či bota sklouzne. Sovička si to ale chtěla raději spočítat sama. K tomu potřebovala vyjádřit polohu koexistenční křivky mezi pevným a kapalným DHMO.

Úkol 4: Co je to koexistenční křivka ve fázovém diagramu?

Sovička našla fázový diagram dihydrogen monoxidu a okamžitě si všimla něčeho, čím se DHMO odlišuje od většiny ostatních látek.

Úkol 5: Co je na fázovém diagramu DHMO zvláštního? Čím je tato zvláštnost způsobena?

Úkol 6: Dihydrogen monoxid vybočuje z obecných trendů i mnoha dalšími vlastnostmi. Napište další 3 fyzikální veličiny, jejichž hodnoty jsou u DHMO anomální, a tyto anomálie vysvětlete.

Směrnice koexistenční křivky pevná látka-kapalina je dána Clapeyronovou rovnicí:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H_m}{T \cdot \Delta_{fus}V_m}$$

kde p je tlak, T je termodynamická teplota, $\Delta_{fus}H_m$ je molární entalpie tání a $\Delta_{fus}V_m$ je molární změna objemu doprovázející přeměnu pevné látky na kapalinu. Zanedbáme-li teplotní závislost $\Delta_{fus}H_m$ a $\Delta_{fus}V_m$, v integrovaném tvaru vypadá rovnice následovně:

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{fus}H_m}{\Delta_{fus}V_m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Úkol 7: Vypočítejte, jakým tlakem by musel bruslař působit na povrch kluziště, aby teplota tání klesla na $-5\text{ }^\circ\text{C}$. $\Delta_{fus}H_m$ je $6,009\text{ kJ mol}^{-1}$, hustota nejběžnější pevné fáze DHMO je $0,9167\text{ g cm}^{-3}$, hustota kapalného DHMO $0,9998\text{ g cm}^{-3}$, atmosférický tlak je $101\,325\text{ Pa}$. Rozhodněte, zda může tání vlivem tlaku skutečně být jediným mechanismem, který umožňuje bruslení (pokuste se své rozhodnutí numericky zdůvodnit).²

Úkol 8: Inspirujte se úvodním odstavcem a pomozte Sovičce vymyslet 3 další důvody, proč by se měl DHMO zakázat.

Sovička svůj plakát vyzývající k zákazu dihydrogen monoxidu pověsila ve škole na nástěnkou chemie. Jediným důsledkem však bylo, že se jí všichni spolužáci vysmáli.

²Kdyby vás blíže zajímala fyzika, která umožňuje bruslení, doporučuji <https://physicstoday.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.2169444> nebo popularizační přednášku prof. Petra Kulhánka <https://www.youtube.com/watch?v=OKzS5vuidCc&t=500s>

A1 – Totální syntéza přírodních a biologicky aktivních látek

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

12,5 bodů

„Nekonečně mnoho různých cest, ale produkt stále stejný...“

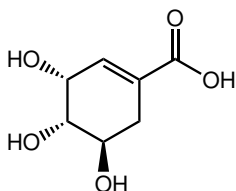
Ahoj mladí chemici,

v této i v dalších sériích ViBuChu se budeme spolu s organickým chemikem Jakubem věnovat syntézám přírodních a biologicky aktivních látek a jejich charakterizaci pomocí různých spektrometrických metod a také se podíváme na stereochemii těchto molekul. U úloh všech sérií vycházejte ze studijního materiálu, který naleznete zde:

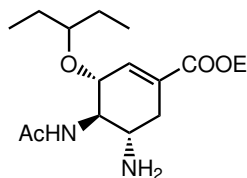
http://vibuch.math.muni.cz/upload/zadani/2014/C1_studijni_material.pdf.

Také vám mohou pomoci knihy Organická chemie od Johna McMurryho nebo Organic Chemistry od Johnatana Claydena, ale na mnoho pěkných syntetických myšlenek vás navede samotný internet. Cílem je, abyste se něco nového naučili, a nehledali pouze reakce na internetu. Proto vám chemik Jakub bude dávat i otázky, nad kterými budete muset přemýšlet. Chemik Jakub bude velmi rád, když mu vysvětlení napíšete vlastními slovy, popřípadě ve vhodných případech použijete obrázek nebo schéma. Tak hurá do toho!

Kyselina šikimová (anglicky Shikimic Acid) je významným přírodním prekurzorem pro syntézu antivirotika oseltamiviru, které se prodává pod komerčním názvem Tamiflu a používá se k léčbě většiny druhů chřipky. Oseltamivir funguje jako inhibitor neuraminidázy, virového enzymu, který štěpí glykosidickou vazbu mezi kyselinou šikimovou a oligosacharidy, čímž přispívá k šíření viru po těle hostitele (například člověka).



Obr. 1: Kyselina šikimová.



Obr. 2: Oseltamivir.

Úkol 1: Určete počet všech stereoizomerů kyseliny šikimové a oseltamiviru. Stručně vysvětlete, jak jste k výsledku došli.

Úkol 2: Určete absolutní konfiguraci (*R* nebo *S*) všech stereogenních center kyseliny šikimové a oseltamiviru (podle Cahn-Ingold-Prelogových pravidel). Konfigurace jednotlivých center naznačte do vzorců na obrázcích.

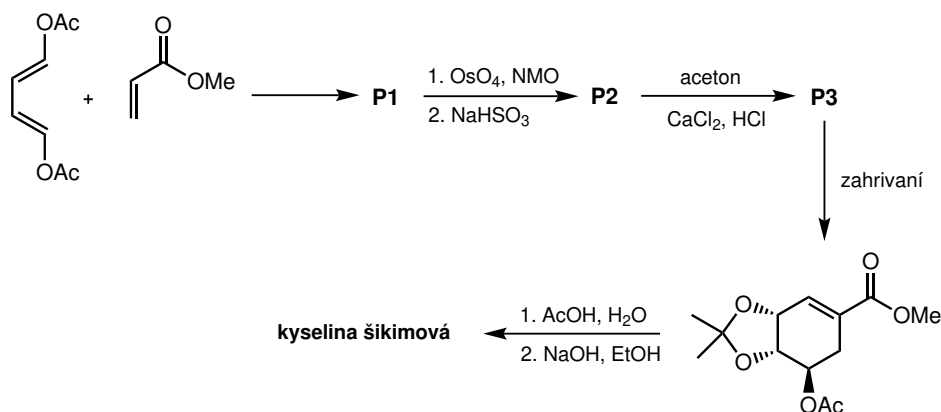
Pojďme se spolu podívat na syntézu kyseliny šikimové. V celé syntéze kyseliny šikimové se využívá stereoselektivních reakcí.

Úkol 3: Vyřešte následující úkoly:

- Vlastními slovy vysvětlete pojem stereoselektivní reakce.
- Jaký význam mají stereoselektivní reakce při syntéze složitých molekul s více stereogenními centry?

(c) Jaké problémy by mohly nastat, pokud bychom nestereoselektivně syntetizovali například léčiva? Můžete to vysvětlit i na příkladu z praxe.

Syntéza kyseliny šikimové začíná cykloadiční reakcí, která je pojmenovaná po dvou významných organických chemících. Následná dihydroxylace dvojné vazby poskytne produkt P2. Chránění vicinálního diolu pomocí acetonu poskytuje produkt P3, ze kterého se zahříváním eliminuje octanový anion. Po deprotekcí (odstranění chránicí skupiny) vzniká stereoselektivně kyselina šikimová.



NMO = *N*-methylmorfolin-*N*-oxid

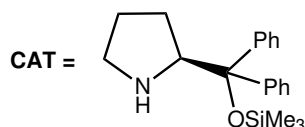
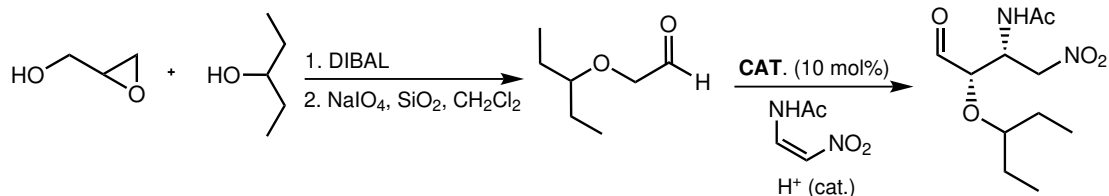
Úkol 4: Co je to vicinální diol?

Úkol 5: Nakreslete struktury meziproduktů P1 až P3. Dbejte na to, že reakce může být stereoselektivní, tudíž použijte správné stereochemické značení vazeb.

V současné době se vědci snaží zkrátit syntézu oseltamiviru a zároveň syntetizovat toto léčivo z jiných prekurzorů než z kyseliny šikimové.

Úkol 6: Vysvětlete, v čem spočívají výhody toho, kdybychom místo kyseliny šikimové použili na syntézu oseltamiviru zatím nespécifikovaný syntetický prekurzor a zároveň bychom snížili počet kroků v syntéze. Zkuste diskutovat různé situace, a hlavně se nebojte popustit uzdu fantazie.

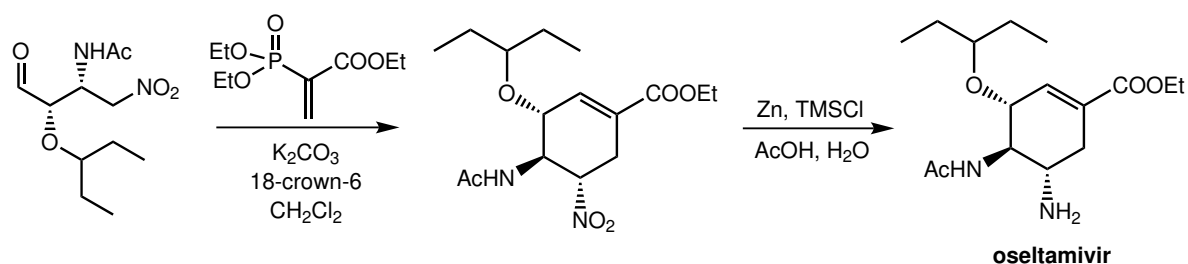
Pojďme se podívat na alternativní syntézu oseltamiviru bez použití kyseliny šikimové.



DIBAL = diisobutylaluminiumhydrid

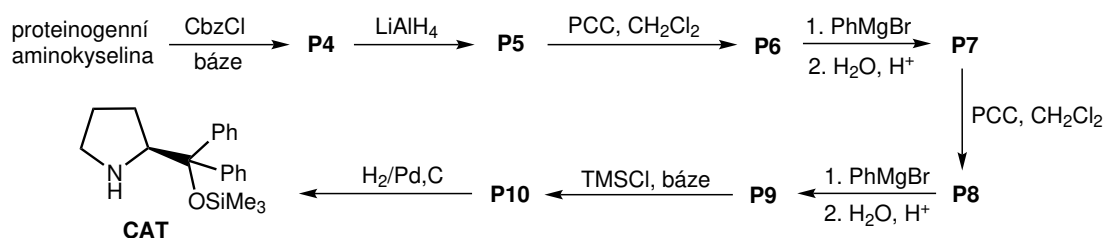
Zajímavý je poslední krok této části, kterého se účastní i látka CAT.

Úkol 7: Vysvětlete funkci látky CAT v této syntéze a vysvětlete přidané množství dané látky. Jak se jinak nazývá látka CAT (nápopěda: je pojmenovaná po dvou organických chemících)?



Posledními kroky syntézy je vytvoření cyklu pomocí Horner-Wadsworth-Emmonsovy reakce a redukce nitroskupiny na amin.

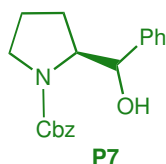
Zkuste teď navrhnout syntézu látky CAT z jedné z 22 proteinogenních aminokyselin.



Úkol 8: Určete, o jakou proteinogenní aminokyselinu jde (napíšte její název i strukturu). Nápopěda: v podstatě nejde o aminokyselinu, ale iminokyselinu.

Úkol 9: Nakreslete struktury meziproduktů P4 až P10.

Nápopěda: produkt P7 má tuto strukturu:



Úkol 10: V reakci se využívají chránící skupiny Cbz a TMS. Jaký význam mají chránící skupiny v organické syntéze?

Úkol 11: Nakreslete struktury látek CbzCl a TMSCl a vysvětlete, proč se v obou jejich reakcích používá báze.

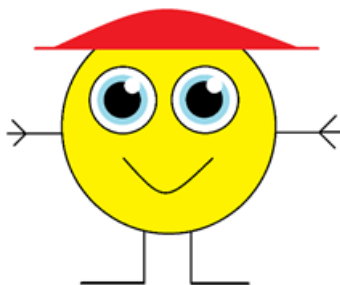
A to je pro dnešek vše. Hodně štěstí při řešení úloh!

B1 – Osud látek v životním prostředí

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

12,5 bodů

Každá pohádka začíná klasicky – bylo nebylo, za devatero horami a devatero řekami žilo sedm trpaslíků/tríhlavý drak/spící princezna. . . anebo nadšený vědec Polutantík, kterého sova ViBušnice přizvala v desátém ročníku na pomoc, aby nás naučil něco o osudu látek v životním prostředí.



Obr. 1: Nadšený vědec Polutantík z RECETOXu.

Ještě v době letních prázdnin se Sovička vydala za Polutantíkem, který se zrovna chystal na letní výzkumnou expedici do daleké Afriky.

„Ahoj Sovičko! Jsi připravena na dlouhý, ale naučný výlet?!“ zeptal se Polutantík Sovičky.

„Pro vědu všechno!“ Sovička hořela nadšením rozšířit si vědomosti z oblasti environmentální chemie.

A tak si tito dva výzkumníci sbalili to nejnnutnější (tím rozuměj pipety, HPLC, GC-MS, oblíbeného plyšáka, zubní kartáček a laboratorní rukavice) a vydali se na cestu až do daleké Afriky. Po několikahodinové cestě konečně dorazili do cíle.

„Sovičko, seznam se s mými starými přáteli – komářicí Matildou a jejím bratrem Vilhelmem.“

„S komáry? Co mě jen můžou komáři naučit o environmentální chemii?“

„To by ses divila! Vilhelm má Ph.D. z ekotoxikologie a Matilda z environmentální chemie.“

Sovička se velmi podivila, ale věřila Polutantíkovi, že ví, co dělá. Chtěla se totiž naučit co nejvíc, a že to mají být právě komáři, kdo jí odhalí zákoutí environmentální chemie, jí nevadilo a Polutantíka dále následovala.

„Ahoj, přítel! Co je nového?“

„Ale, Polutantíku, zle je, zle. . . Naše sestřenice a tety stále umírají kvůli tomu jejich postřiku!“ vyhrkla Matilda znepokojeně. Sova jen vystrašeně hleděla na drobné staré šedivé komáry sedící před obrovskými počítači, přičemž jeden z nich (odhadla, že Vilhelm) právě vyhodnocoval nějaké chromatogramy. Pohled na scénu před sebou jí přišel velmi komický, ale snažila se nevybuchnout smíchy. Stále se jí v hlavě vířily myšlenky, jestli neměla radši zůstat v Brně. . .

„Matildo, vysvětlili byste Sovičce, o co jde?“

„Zle je, zle. . . Mnoho komárů se nakazí malárií a dále ji roznáší po Africe, teda hlavně lidé se jí nakazí a to je problém. Potom vezmou ten hrozný insekticid a je po nás. . . Hlavně, že to je perzistentní a toxické. . . Sami si tím ubližují a nám též. . .“ Sovička zůstala překvapená. O čem to Matilda mluví?

Úkol 1: Pomozte Matildě vysvětlit Sovičce základní pojmy:

(a) Co je to insekticid?

(b) O jakém insekticidu Matilda mluví? Molární hmotnost tohoto insekticidu je $354,5 \text{ g mol}^{-1}$.

- (c) Matilda mluví také o toxicitě, tedy schopnosti látky působit negativně na daný organismus. Jaký je rozdíl mezi akutní a chronickou toxicitou?

„Matildo, jak to myslíš, že ubližují sami sobě?“ zeptala se Sovička.

„Víš, každá chemická látka má svůj LCA. LCA je zkratka z anglického *life cycle assessment*, po našem to znamená posuzování životního cyklu. Jde o to, že každá chemická látka se musí nejprve vyrobit, potom se distribuuje, použije se a stává se odpadem. A to, jak se s ní naloží, je velmi podstatné. No a s tím insekticidem, jakož i s mnoha dalšími perzistentními organickými polutanty, toxickými kovy a podobnými nepříjemnými látkami, dlouho lidé zacházeli tak, že jim bylo jedno, kde skončí. Neřešili jejich osud a své prostředí tak poničili. Velkým problémem je fakt, že tyto látky se mohou v prostředí dále rozkládat a jen těžko se odhaduje a předpokládá, k čemu to nakonec může vést.“

Úkol 2: Co je to perzistentní organický polutant? Pokuste se tento pojem jednoduše vysvětlit (jednou větou) a uveďte tři příklady těchto látek.

Úkol 3: Nakreslete strukturu insekticidu, který Matilda zmiňovala v úvodu (úkol 1b a pojmenujte ho systematicky.

Úkol 4: Pokuste se nakreslit jeho dva hlavní degradační produkty, které umíme detekovat v prostředí.

Úkol 5: Použití daného insekticidu je regulováno Stockholmskou úmluvou. Co je to za dokument? O čem se v něm píše a kdy byl podepsaný? (Jako odpověď napište dvě věty a datum.)

„Jedním z kritérií, které odborníci posuzují, když zařazují látku na Stockholmskou úmluvu, je rozdělovací koeficient látky. Popisuje podíl koncentrací dané látky v konkrétních složkách prostředí. Takže když přijdou ti zvláštní strýčkové v maskách a postříkají naše přátele insekticidem, část ho zůstane rozptýlená v ovzduší, část se dostane do půdy, odtud do vody atd. Stejně tak se nějaký podíl kumuluje v organismu. V laboratorních modelech se jako matrice, tedy jako látka nesoucí insekticid, používá *n*-oktanol, který svými vlastnostmi připomíná lipidy v těle,“ zapojil se Polutantík do diskuse a Sovička se zaradovala, že konečně přicházejí na řadu nějaké výpočty.

Úkol 6: Zjistěte, jaký je rozdělovací koeficient K_{OW} pro náš sledovaný insekticid a jeho dva degradační produkty z úkolu 4.

„Jelikož hodnota K_{OW} je často buď velmi malé, nebo naopak velké číslo, z praktických důvodů pracujeme s logaritmy těchto hodnot. $\log K_{OW}$ tedy vypočítáme následovně:

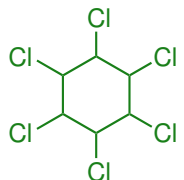
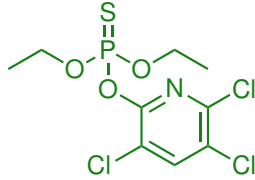
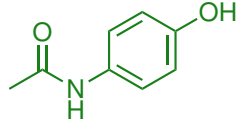
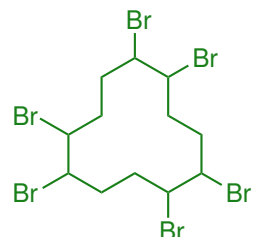
$$\log K_{OW} = \log \left(\frac{c_O}{c_W} \right)$$

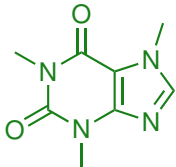
přičemž c_O je koncentrace látky v oktanolu a c_W je koncentrace látky ve vodě. Stejným způsobem dokážeme popsat i jiné dvojice prostředí, např. $\log K_{AW}$ – air/water (vzduch/voda).“

Úkol 7: V minulosti býval tento insekticid aplikovaný formou postřiku na rozsáhlá území. Dnes je taková aplikace přísně zakázána. Uvažujme následující situaci: Letadlo rozprášilo 2 l postřiku, který byl připraven 10násobným zředěním přípravku o koncentraci 500 mg dm^{-3} .

- (a) Jaké množství insekticidu se dostalo do jezírka o objemu 100 m^3 ? (Pro zjednodušení výpočtu zanedbejme fakt, že nastává rovnováha mezi jezírkem a okolním ovzduším. Zároveň předpokládejte, že všechny insekticid dopadl na vodní hladinu.)
- (b) Jaké množství insekticidu se dostalo do rybičky, která plave v jezírku, nad kterým byl insekticid aplikován? Insekticid se bude v rybičce kumulovat v jejích tucích. Hmotnost tukové tkáně rybičky je $4,7 \text{ g}$. Náповěda: Využijte $\log K_{OW}$ z úkolu 6.
- (c) Vyhledejte si, jaký je poločas rozpadu našeho insekticidu. Jaké množství látky bude v jezírku za 20 let? (Opět zanedbejme přesuny do okolí.)

Úkol 8: Na základě následující tabulky rozhodněte, zda by měly být následující látky zařazené na seznam látek regulovaných Stockholmskou úmluvou, víte-li, že jedním z kritérií pro zařazení je to, že hodnota $\log K_{OW}$ musí být větší než 5:

Látka	Koncentrace ve vodě	Koncentrace v lipidech (oktanolu)
Lindan, insekticid 	$5,00 \text{ mg m}^{-3}$	$26,2 \text{ g m}^{-3}$
Chlorpyrifos, insekticid 	$1,40 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$	$128 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$
Paracetamol, antipyretikum a analgetikum 	$4,20 \text{ ng cm}^{-3}$	$5,14 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$
hexabromcyklododekan, zpomalovač hoření 	$2,10 \text{ ng kg}^{-1}$	$0,830 \text{ mg kg}^{-1}$

Látka	Koncentrace ve vodě	Koncentrace v lipidech (oktanolu)
Kofein, alkaloid 	15,4 mg dm ⁻³	9,50 g m ⁻³

„Polutantíku, ale proč se potom ten insekticid stále používá?“

„Víš, Sovičko, jedna věc je, že Matilda a Vilhelm bojují proti jeho používání, protože zabíjí jejich přátele a působí toxicky i na nečílové organismy. Druhá věc je, že díky němu neumírá tolik lidí na malárii. Proto je jeho použití Stockholmskou úmluvou regulováno, ne zakázáno... Ne všechno je černobílé...“

C1 – Pořád je co zlepšovat

Autor: Štěpán Káňa (e-mail: stepan.kana@skaut.cz)

12 bodů

Úvod k seriálu:

Časy velkých objevů a vynálezů pominuly. Ve světě vědců se tak jen několika málo vyvoleným poštěstí, že objeví zcela novou věc, či přímo vytvoří novou vědní oblast. Jistý profesor to na přednášce shrnul větou: „Kolo již bylo vynalezeno.“ Jako začínající mladí vědci – chemici – si vyberete téma, které si pořádně nastudujete a na základě znalostí a postupně získaných dovedností zkoušíte rozšířit lidské poznání v daném tématu. Pokud se vám to povede třeba jen o „milimetr“, máte důvod k oslavě.

Tak ku příkladu v analytické chemii je šance, že vynalezete zbrusu novou analytickou metodu, malá. Často prostě jen vylepšujete ty stávající za účelem dosažení vyšší citlivosti, nižších nákladů nebo kratší doby analýzy. V následujícím seriálu budeme sledovat úsilí hlavního hrdiny, začínajícího analytického chemika Pavla, kterému osud (a školitelka) přidělili téma kapilární elektroforézy (CE). Myslím však, že bude velice rád, když mu s jeho úkolem pomůžete.

Přeji vám i Pavlovi mnoho zdaru!

P.S.: Doporučuji si nastudovat kapitoly, o kterých bude pojednáváno, z knihy: Moderní analytické metody od Pavla Kloudy. Rovněž se nebojte do ní investovat, určitě se vyplatí i při studiu základních kurzů chemie na VŠ. Samozřejmě můžete použít i jiné zdroje.

Tak, a začínáme, pěkně elektroforeticky!

Pavlovi se zjezily vlasy, když od své vedoucí na začátku září uslyšel, že bude pracovat se separační metodou zvanou kapilární elektroforéza. „Co to k čertu je?“ zanádal si v duchu. Šel na to etymologicky: „Tak kapilára vím, co je. Je to trubička s velice malým průměrem. Elektro- znamená, že to bude nejspíše spojeno s elektřinou, asi s elektrickým polem. No, a přípona foréza znamená, že se dva celky společně pohybují. Takže se bude asi jednat o to, že molekuly, které jsou elektricky nabitě, se budou pohybovat vlivem elektrického pole uvnitř kapiláry. A každá sloučenina se bude pohybovat různou rychlostí, jinak by to nebyla separační (tedy rozdělovací) metoda,“ říkal si, když vstupoval do knihovny, aby se o kapilární elektroforéze dozvěděl více. Rovněž si uvědomil, že bude potřebovat i staré sešity z kurzů fyziky. Když se podíval do literatury, zapsal si do poznámek tuto větu:

V elektrickém poli o stálé intenzitě E , které je mezi dvěma opačně nabitými elektrodami vodivě spojenými elektrolytem o viskozitě η , se pohybuje záporně nabitá částice o poloměru r a náboji q rychlostí v .

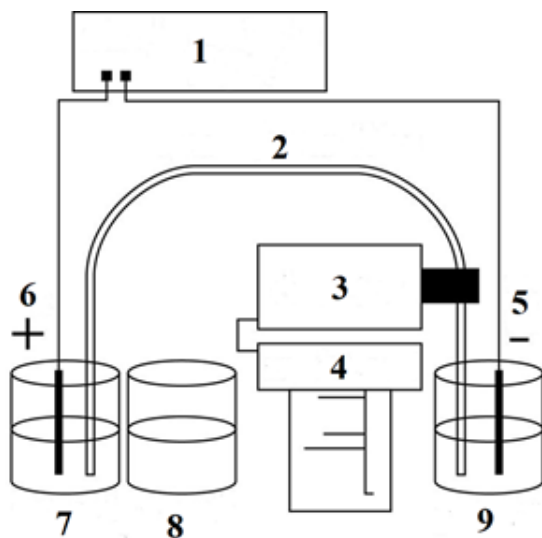
Úkol 1: S ohledem na výše uvedený text splňte tyto úkoly:

- Namalujte obrázek, který bude vystihovat výše uvedený popis modelové situace.
- Na částici působí dvě síly: elektrická síla F_E a síla odporu prostředí proti pohybu částice F_R . Jak závisejí síla F_E a síla F_R na uvedených veličinách? Zapište fyzikálními vzorci. (F_R je navíc přímo úměrná konstantě 6π .)
- Co je to elektroforetická pohyblivost (mobilita)? Vysvětlete a napište vzorec pro výpočet této veličiny.
- Na jakých dvou parametrech závisí účinnost separace látek? Jinými slovy, v čem se musí tyto částice lišit, aby mohly být separovány?

(e) Co by se dělo, kdyby se místo stejnosměrného napětí vložilo střídavé?

Když se Pavel prokousal teoretickým úvodem, zaměřil se na to, jak to celé vypadá v praxi. Byl technicky založený a měl radost z komentáře, že existují i přístroje, které si pracovníci laboratoří sestrojili sami.

Úkol 2: Na obrázku 1 je uvedeno schéma kapilární elektroforézy. Stejně jako např. při řešení slepých map v zeměpise se pokuste ke každému číslu přiřadit z nabídky pojmů odpovídající součást CE. V nabídce jsou dva pojmy navíc.



Obr. 1: Schéma kapilární elektroforézy.

Nabídka pojmů: detektor, zapisovač (PC), zdroj vysokého napětí, kapilára, generátor iontů, anoda, uzemněná elektroda, zdroj vakua (turbomolekulární pumpa), vstupní nádobka, výstupní nádobka, nádobka se vzorkem.

Pavla udivila poznámka, že během jedné analýzy lze stanovovat kationty i anionty. „Počkat. To není možné, to nechápu!“ vykřikl nahlas. Neuvědomil si však, že sedí v knihovně, ve které je vyžadován klid, a tak se na něj sesypaly vyčítavé pohledy ostatních návštěvníků. Když se podíval na schéma, tak si něco takového nedovedl vůbec představit.

Úkol 3: Pomozte Pavlovi objasnit problém a zjistit, v čem je zakopaný pes. Odpovězte na tyto otázky:

- Stěny křemenné kapiláry obsahují silanolové skupiny $-\text{Si}-\text{OH}$. Popište rovnicí, co se s těmito skupinami stane, naplní-li se kapilára vodným pufrům o vyšším pH (např. 8,5). Jaký náboj získají stěny kapiláry?
- V důsledku zachování elektroneutality se na rozhraní stěny a roztoku vytvoří elektrická dvojvrstva. Tvoří její „roztokovou“ část anionty, nebo kationty?
- Co se s těmito ionty elektrické dvojvrstvy stane, vloží-li se stejnosměrné napětí? Jaký důsledek má to, že tyto ionty jsou hydratovány? Jak se celému jevu říká?

Pavel upřel zrak na odstavec: „Pufr je konjugovaný pár slabé kyseliny nebo zásady a jejich solí. Například octanový (acetátový) pufr je tvořen z kyseliny octové a octanu sodného. Taková

směs je schopna udržovat konstantní hodnotu pH v jistém rozmezí po přidání kyseliny nebo zásady. Octanový pufr má rozsah pH přibližně od 3,5 do 5,5.“

Úkol 4: Co se stane (v kontextu úkolů 3b a 3c), použije-li se pufr o pH 3,0 a naplní se jím kapilára?

Hodiny nad knihovnickým pultem ukazovaly půl sedmé. „To ještě stihnu jednu kapitolu,“ naplánoval si Pavel a otevřel téma detektorů. Detektor je totiž srdce každého přístroje. Projděte si společně s Pavlem kapitolu o detektorech, abyste byli schopni vyřešit úkol 5.

Úkol 5: Propojte z každého sloupce, co se k sobě nejvíce hodí:

Název metody detekce	Princip metody	Citlivost (1. = nejcitlivější)	Příklad stanovované látky
Amperometrická	Měření množství světla emitovaného látkou při současném buzení excitačním zářením	1.	kofein
Absorpční (UV-Vis)	Měření množství prošlého elektrického proudu vzniklého oxidací nebo redukcí analytu	2.	fluorescein
Fluorescenční – laserem indukovaná (LIF)	Měření úbytku světelného záření po průchodu roztokem	3.	kyselina L-askorbová

Poznámka: citlivost je (zjednodušeně) parametr metody, který říká, jaké nejmenší množství látky můžeme dokázat nebo stanovit.

Při odchodu z místnosti plné knih si Pavel přečetl SMS zprávu, kterou mu napsala jeho vedoucí: „Pavle, zaměř se na fluorescenci. V rámci svého vědeckého projektu budeš pracovat s CE-LIFem.“ „Ale to už si nechám na příště, pro dnešek toho bylo dost,“ řekl si mladý chemik a dále v hlavě plánoval, co dobrého si večer uvaří.

Sova slaví 10 let ViBuChu

