

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 2. série

10. ročník (2019/2020)

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

Recenze úloh:

Jiří Doseděl (S3 a S4), Pavla Fialová (B2), Josef Kučera (C2) a Jaromír Literák (A2)

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

© 2019 Masarykova univerzita

Úvodník

Milé ViBuŠnice, milí ViBuŠníci,

těšíte se na Vánoce? Někteří z Vás možná byli celý rok hodní a dostali na Mikuláše něco dobrého...ale aby to těm z Vás, kteří dostali pytel uhlí, nebylo líto, všem se Vám právě do rukou dostává druhá série Vašeho oblíbeného korespondenčního semináře!

Hned ze začátku si spolu se Sovičkou a jejím zvířecím gangem budete hrát s barvičkami. V další úvodní úloze si pro změnu vezmete do hledáčku různé fotografické techniky. A v bonusovém úkolu navíc budete mít šanci projevít svůj fotografický talent!

V úloze o totální syntéze se dozvíte něco o neurotransmiterech a o tom, jak mohou organičtí chemici pomoci, když nám nějaké neurotransmitery chybí. S Polutantíkem se vrátíte z Afriky, ale doma se moc neohřejete, protože hned poletíte do Pekingu řešit PAHs. Se začínajícím analytickým chemikem Pavlem se jistě dostanete do různých excitovaných stavů, ale nebojte – určitě se uklidníte při čtení komiksu na konci brožurky!

Přejeme mnoho štěstí do nového roku a při řešení druhé série ViBuChu.

Za orgy

Maruška a Peťa

PS: Nestyd'te se poslat nějakou fotku k bonusovému úkolu! Takto jsme se s tím poprali my:



Obr. 1: Orgové už se připravují na Vánoce ☺

S3 – Barevná úloha (třetí úvodní úloha)

Autorka: Lenka Karpíšková (e-mail: lenkakarpiskova@mail.muni.cz)

5 bodů

Přestože je většina chemických sloučenin nudný bílý prášek nebo průhledná kapalina, může chemie nabídnout pestrou škálu barev. . .

Sovička ViBuŠnice, pejsek Žeryk a panda Fanda se rozhodli, že si zahrají chemickou hru. Její pravidla jsou jednoduchá: řekne se nějaké tvrzení, u kterého každý určí, jestli je to podle něj pravda, nebo lež. Pokud je jeho odpověď správná, dostane bod. Kdo dostane nejvíce bodů, vyhraje novou placku ViBuChu. Hra zvířátek probíhala následovně (ve sloupečcích jsou odpovědi jednotlivých zvířátek):

Č.	Tvrzení	Sovička	Žeryk	Fanda
1	Když si do šípkového čaje přimícháte jedlou sodu, čaj zezelená.	pravda	lež	lež
2	Vlnová délka světla 666 nm odpovídá červené barvě.	pravda	pravda	pravdam
3	Papírky, které se používaly jako indikátory vlhkosti, obsahovaly chlorid kobaltnatý, takže se v přítomnosti vlhkosti zbarvily modře.	lež	pravda	pravda
4	Pokud do vody hodíte suchý led a namočíte v ní univerzální indikátorový papírek, papírek zezelená.	lež	pravda	lež
5	Pokud si běžnou účtenku, tedy takovou, která je vyrobena z termopapíru, položíte na stůl a rychle po ní přejedete nehtem, v místě kontaktu s nehtem zčerná.	lež	lež	pravda
6	Barevný odstín vodného roztoku fuchsinu by se dal v HTML zapsat jako #FF00FF.	pravda	lež	lež
7	Ve světle nízkotlaké sodíkové výbojky nerozeznáme červenou barvu od modré.	pravda	lež	lež

Úkol 1: Napište o každém z tvrzení, jestli je to pravda, nebo lež.

Úkol 2: Stručně vysvětlete s ohledem na tvrzení 5, na jakém principu fungují běžné účtenky, které jsou z termopapíru.

Úkol 3: Kdo ze zvířátek vyhrál hru, a tedy i placku?

S4 – Fotografická úloha (čtvrtá úvodní úloha)

Autorka: Lenka Karpíšková (e-mail: lenkakarpiskova@mail.muni.cz)

7 bodů

První dochovaná fotografie byla pořízena v roce 1826 nebo 1827. Od té doby jsme ušli velmi dlouhou cestu, jaké ale byly začátky fotografie?



Obr. 1: První dochovaná fotografie

Na první dochované fotografii (Obrázek 1) vidíme (anebo moc nevidíme) pohled z okna. Tato fotografie byla pořízena technikou zvanou heliografie – na cínovou podložku byl nanesený asfalt, který byl po určité době expozice na slunci (v případě této fotografie asi 8 hodin) vymyt, a osvětlené plochy tak zůstaly bílé.

Úkol 1: V současné době se doba expozice u fotografií pohybuje například v tisícinách až jednotkách sekund. Jakého výsledku bychom dosáhli, pokud bychom jako dobu expozice u heliografie použili jednu sekundu? Proč?

Další historickou technikou byla daguerrotypie, která byla trochu komplikovanější, ale fotografie byly podstatně kvalitnější. Fotografie vznikala na stříbrné destičce, která se nejprve upravovala reakcí s fialovými parami jednoho chemického prvku a destička pak dostávala žlutou barvu.

Úkol 2: O jaký chemický prvek, jehož páry jsou fialové, se jedná? Jaká žlutá sloučenina na povrchu destičky vznikala?

Úkol 3: Jakou barvu by získala takto upravená destička, kdyby ji někdo položil na dlouhou dobu na slunce? Co by se stalo s destičkou, kdyby ji někdo ihned po reakci s fialovými parami položil ven, kdyby bylo zataženo a zrovna poprchávalo?

Osvícení trvalo několik minut až hodin (ano, pro fotografované osoby, které se nemohly ani pohnout, to nebylo dvakrát pohodlné) a na osvětlených plochách vznikalo elementární stříbro. Následně byla destička přenesena do vývojky (pozor, neplést s výbojkou!), což je skříňka, ve které na desku působily páry rtuti. Rtuť pak vytvořila se stříbrem bílý amalgám.

Úkol 4: Byl by dobrý nápad, kdyby byl fotograf také vystaven vývojce? Proč?

Po vyvolání se destička vymývala roztokem thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Úkol 5: Co by se stalo, kdyby se destička tímto roztokem nevymyla a po ukončení vyvíjení ve vývojce se jen tak pověsila na zeď? Náповědou vám může (a nemusí) být, že thiosíran tvoří se stříbrnými ionty rozpustný komplex $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$.

Daguerrotypie umožňovala pořizovat pouze černobílé fotografie, ale existuje technika, která umožňuje pořizovat fotografie modrobílé. Nazývá se kyanotypie neboli modrotisk (Obrázek 2) a jedná se o oblíbenou úlohu v chemických laboratořích.



Obr. 2: Kyanotypie z ViBuChu

Proces spočívá ve smíchání citrátu železito-amonného a hexakynoželezitanu draselného, nanesení této směsi na papír nebo textilní látku a vystavení UV záření. Místa, kam dopadá světlo, se zbarvují do modra kvůli vznikající pruské neboli berlínské modři $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Úkol 6: Funguje kyanotypie při exponování v místnosti osvětlené běžnými zářivkami? Proč?

Fotografie v dnešní době pokročila mnohem dál a můžeme být rádi, že nemusíme setrvat v jedné póze několik hodin, aby fotka nebyla rozmazaná.

Úkol 7: Jmenujte tři další nevýhody historických fotografických technik. Najdete oproti dnešním fotografickým technikám naopak nějakou výhodu?

P.S. U vašeho řešení této úlohy oceníme hlavně přemýšlení a rozumné nápady. Nebojte se psát řešení vlastními slovy. :)

BONUS: Zašlete nám svoji fotku s chemickou tematikou! Podmínkou je, že fotka bude vašim dílem. Každou fotku odměníme bonusovými body. Fotky přidejte ke svému řešení nebo je zašlete na vibuch@chemi.muni.cz. Zasláním fotografie souhlasíte s jejím možným použitím pro propagační účely.

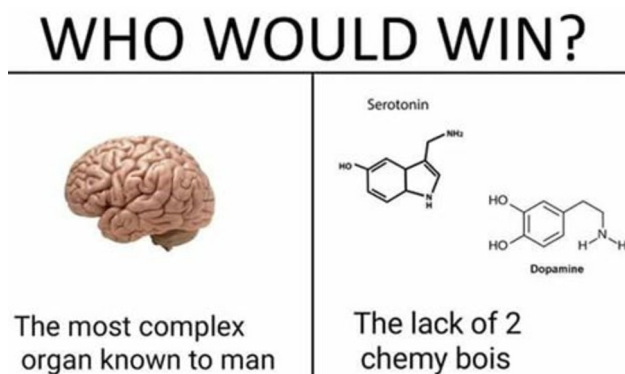
A2 – Totální syntéza přírodních a biologicky aktivních látek

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

12,5 bodu

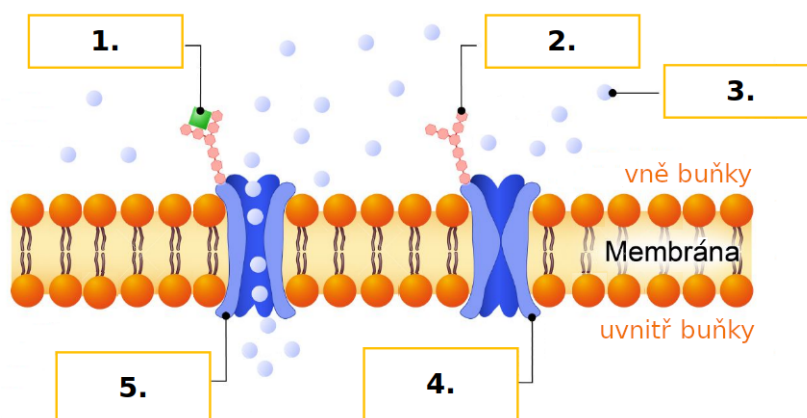
Pro řešení úkolů vám může pomoci studijní materiál, který najdete na tomto odkazu:
http://vibuch.math.muni.cz/upload/zadani/2014/C1_studijni_material.pdf.

Na Facebooku nebo Instagramu se objevil jeden zajímavý obrázek:



Podívejme se spolu na tyto dvě zajímavé molekuly z obrázku („chemy bois“), které se vyskytují v našem mozku. Abychom správně pochopili, jak tyto dvě molekuly fungují a jakou neplechu dokáže způsobit jejich nerovnováha v těle, musíme se nejdříve podívat na biologii, a hlavně biochemii lidského mozku.

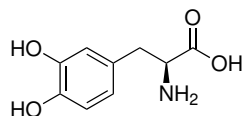
Serotonin i dopamin fungují jako neurotransmitery, které se vylévají do synaptické štěrbině a vazbou na receptor dendritu neuronu dokážou vyvolat vznik elektrického impulzu, který se šíří axonem neuronu. (Pokud vám tahle věta přijde příliš složitá nebo vás tohle téma zajímá víc, můžete si o přenosu nervového signálu přečíst ve studijním materiálu k úloze.) Na obrázku vidíte model membrány neuronu a schematicky nakreslený přechod iontů z mimobuněčného do buněčného prostoru. Ale někdo (nikdo neví kdo) vymazal popisky k jednotlivým částem. Vaší úlohou bude... ale vždyť vy víte.



Úkol 1: Spojte následující pojmy s čísly v obrázku: receptor, ion, otevřený iontový kanál, neurotransmitter, uzavřený iontový kanál.

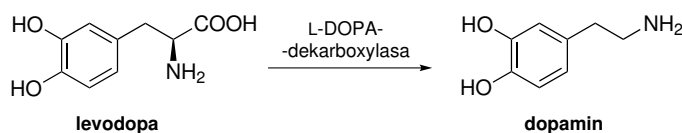
V kůře nadledvin se biosyntetizují katecholaminy. Jedním z nich je L-DOPA (neboli levodopa), který je známý kvůli Parkinsonově chorobě, což je degenerativní onemocnění mozku,

vyskytující se u osob středního až vyššího věku. Příznaky nemoci vznikají poklesem koncentrace neurotransmiterů dopaminu a serotoninu v určitých oblastech CNS.

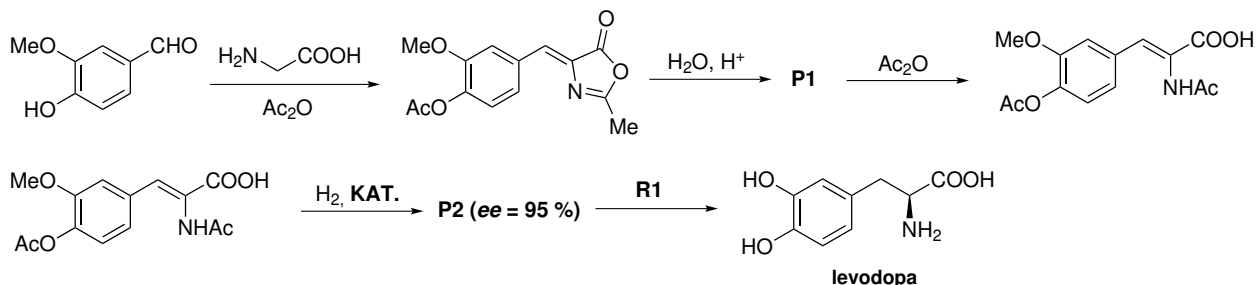


Obr. 1: L-DOPA (levodopa)

Léčiva podávaná při Parkinsonově chorobě (tzv. antiparkinsonika) nepomáhají chorobu léčit, ale dorovávají porušenou rovnováhu neurotransmiterů a zmírňují tedy příznaky nemoci. Přímé podávání neurotransmiteru dopaminu nemá terapeutický účinek, protože neprojde přes buněčné bariéry v mozku. Tento problém řeší podávání levodopy. Tato látka prochází přes bariéru (asi 1 % podané látky projde) a pak dekarboxyluje na dopamin.

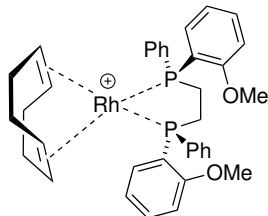


Pojďme se podívat na syntézu levodopy. Syntéza začíná z vanilinu, který můžete znát jako vanilkové aroma. V prvním kroku se vytvoří azlakton (derivát oxazolonu), který se v druhém kroku kyselé hydrolyzuje a následně se produkt hydrolyzy acetyluje acetanhydridem. Po acetylaci následuje katalytická hydrogenace dvojné vazby. Při hydrogenaci se požadovaný (*S*)-enantiomer získá v enantiomerním přebytku 95 % ($ee = 95\%$). Posledním krokem syntézy je deproteckce (odchránění) fenolických hydroxylyů v kyselém prostředí.



Me = methyl, Ac = acetyl

látka „KAT.“ má strukturu:



Úkol 2: Navrhněte strukturu produktů P1 a P2 a reagentu R1. Dbejte na správné znázornění konfigurace molekuly (prostorového uspořádání na stereogenních centrech) pomocí klínkového vzorce.

Úkol 3: Jakou roli má látka „KAT.“ v hydrogenačním kroku?

V textu se zmiňuje pro vás asi nový pojem enantiomerní přebytek (anglicky *enantiomeric excess*, z toho zkratka *ee*). Jde o velmi důležitou informaci při stereoselektivní syntéze, protože nám říká, jaké je zastoupení jednotlivých enantiomerů v reakční směsi, a tedy jaká je enantiomerní čistota produktu. Pro směs (*R*) a (*S*) enantiomerů platí, že součet hmotnostních zlomků *w* těchto enantiomerů je roven 1:

$$w(R) + w(S) = 1$$

Enantiomerní přebytek je pak absolutní hodnota rozdílu hmotnostních zlomků. Pokud chceme vyjádřit enantiomerní přebytek *ee* v procentech, dostaneme následující vztah:

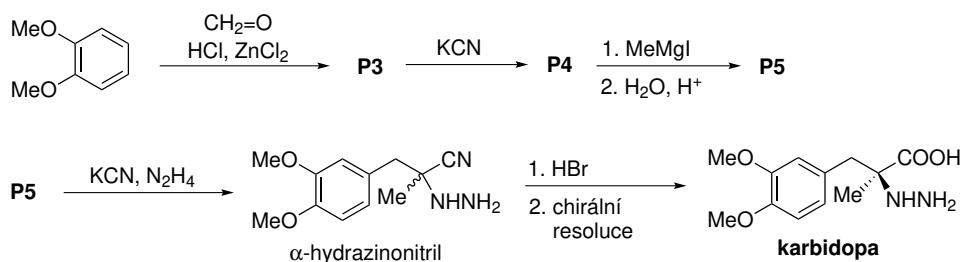
$$ee = |w(R) - w(S)| \cdot 100 \%$$

V syntéze levodopy jste měli údaj o enantiomerním přebytku při katalytické hydrogenaci 95 % ve prospěch (*S*)-enantiomeru.

Úkol 4: Vypočítejte, jaké procento (*S*)-enantiomeru a (*R*)-enantiomeru bylo v reakční směsi po katalytické hydrogenaci.

Další zajímavou látkou je tzv. **karbidopa**. Karbidopa je inhibítor dopa-dekarboxylasy, tedy zpomaluje dekarboxylaci levodopy na dopamin. Současné podávání levodopy s karbidopou umožňuje významně snížit podávané množství levodopy. Tím dokážeme potlačit negativní účinky dopaminu v periferních částech organismu (mimo CNS dochází k nežádoucí dekarboxylaci levodopy za vzniku dopaminu).

Syntéza karbidopy začíná z 1,2-dimethoxybenzenu, ze kterého se chlormethylací a následnou nukleofilní substitucí s kyanidem draselným připraví nitril. Následná adice methylmagnesiumjodidu (Grignardovo činidlo) na nitril poskytne derivát fenylacetonu. Ten se převede reakcí s kyanidem draselným a hydrazinem na α -hydrazinonitril. Zahřátí α -hydrazinonitrilu s kyselinou bromovodíkovou poskytne racemickou směs karbidopy. Požadovaný (*S*)-enantiomer se získá chirální resolucí racemátu. Racemát je směs, kde poměr (*R*) a (*S*) enantiomeru je 1:1.

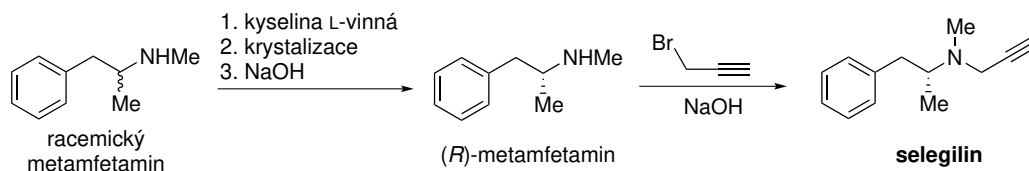


Úkol 5: Navrhnete struktury meziproductů P3 až P5. Dbejte na správné znázornění konfigurace molekuly (prostorového uspořádání na stereogenních centrech) pomocí klínkového vzorce.

Úkol 6: Vypočítejte enantiomerní přebytek při reakci, kterou zniká racemická směs karbidopy. Výsledek doložte výpočtem nebo úvahou.

Další z možností léčby Parkinsonovy choroby spočívá v podávání selektivních inhibitorů MAO (**monoaminoxidasy**). Monoaminoxidasa v těle oxiduje primární aminy na aldehydy.

Podáváním MAO inhibitorů zabránujeme degradaci dopaminu v těle, protože dopamin je primární amin. Známý MAO inhibitor je amfetaminový derivát s názvem **selegilin**. Tato látka se připravuje *N*-alkylací (*R*)-metamfetaminu propargylbromidem (3-bromprop-1-yn) v přítomnosti báze (NaOH). Enantiomerně čistý (*R*)-metamfetamin se získává chirální resolucí racemického metamfetaminu pomocí kyseliny L-vinné.



Už v předešlé syntéze této úlohy jste se setkali s pojmem chirální resoluce. Při syntéze selegilinu se na získání čistého (*R*)-enantiomeru metamfetaminu z jeho racemické směsi použila chirální resoluce s kyselinou L-vinnou.

Úkol 7: Vysvětlete, co je to chirální resoluce. V čem spočívá princip této metody? Při vysvětlování vám mohou pomoci následující pojmy: enantiomery, diastereomery, odlišné fyzikální vlastnosti, stejné fyzikální vlastnosti, separace.

Úkol 8: Kdybyste neměli k dispozici kyselinu L-vinnou, které z těchto kyselin byste mohli použít k chirální resoluci racemického metamfetaminu? Výběr zdůvodněte.

kyselina octová	kyselina fumarová	(<i>S</i>)-ibuprofen
-----------------	-------------------	------------------------

B2 – Osud látek v životním prostředí

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

12,5 bodu

Po návratu z Afriky Polutantík připravil další naučnou exkurzi.

„Sovičko, nesmíme si zapomenout vzít roušku!“ „Roušku? Kam to jedeme?“

„Uvidíš.“ Sovička byla trochu zklamaná, ale těšila se, že bude mít překvapení. Dobalili si poslední věci a vydali se na letiště. V letadle začal Polutantík s výkladem.

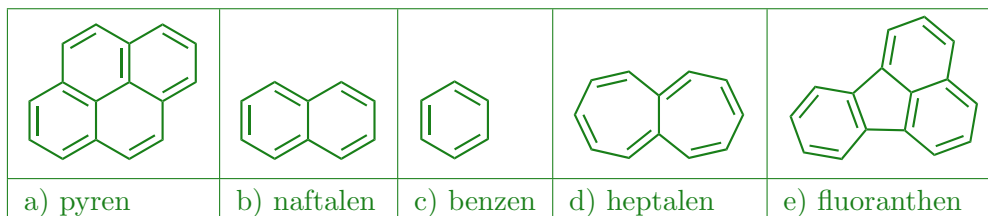
„Je důležité si uvědomit, že ne všechny látky, které mají negativní vliv na životní prostředí a člověka jsou antropogenního původu. Jsou tu i látky, které se vyskytují přirozeně a na určitém místě, jsou velmi důležité a potřebné, jinde ale mohou působit toxicky. Příkladem takové látky je ozon.“

Úkol 1: Pro živočichy užitečný ozon se nachází ve stratosféře. Jak nazýváme jev, který nastane při snížené koncentraci ozonu v této vrstvě? Proč je to pro člověka škodlivé?

Úkol 2: V jaké části atmosféry je ozon nežádoucí? Jaké problémy jsou spojené s jeho výskytem v této části?

„Dále jsou tu látky, které se vyskytují přirozeně v nízkých koncentracích, a i když působí negativně, organismus se s nimi umí při těchto koncentracích vypořádat. Problémem ale může být, když je jich nadměrné množství. Příkladem takových látek jsou polycyklické aromatické uhlovodíky.“

Úkol 3: Které z následujících molekul jsou polycyklické aromatické uhlovodíky (dále jen PAHs)?



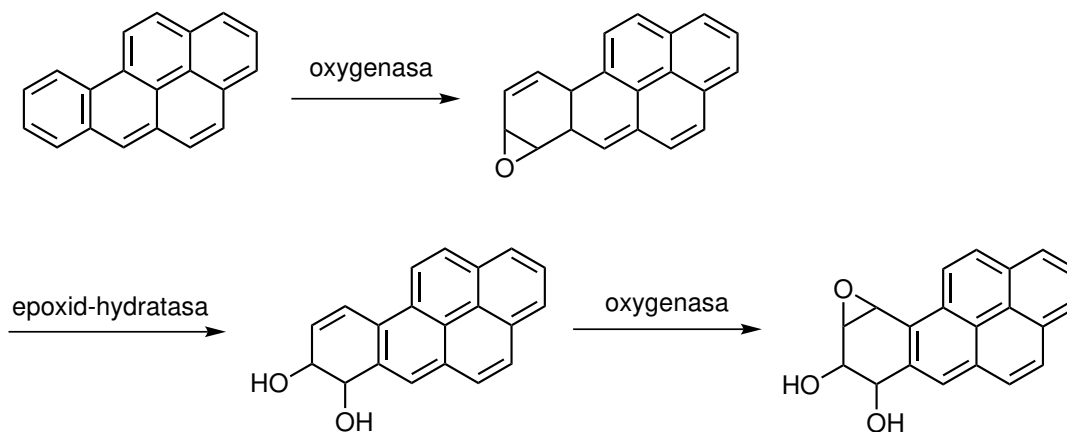
„PAHs jsou ukázkou polutantů jak přírodního, tak antropogenního původu. Vznikají hlavně při nedokonalém spalování. Vznikají z vysoce reaktivních fragmentů (vznikajících rozkladem uhlikatých sloučenin při vysokých teplotách), které se stabilizují uzavřením kruhu, kondenzací, dehydrogenací, Dielsovými-Alderovými reakcemi, rozšířením kruhu a jinými způsoby za vzniku různorodých polycyklických systémů.“

Úkol 4: Jaké jsou největší přírodní zdroje PAHs? Jaké zdroje PAHs byste očekávali v Pekingu?

„PAHs jsou sloučeniny s velmi rozmanitými rizikovými vlastnostmi, mnoho z nich je potenciálním karcinogenem či mutagenem nebo mají toxické vlastnosti. Byly detekovány ve všech složkách prostředí – biotických i abiotických; v průmyslových oblastech, ale i na místech vzdálených od průmyslových a městských center.“

„Organismy se snaží přijatá xenobiotika (pro tělo cizorodé látky) přeměnit na látky méně škodlivé a lépe odstranitelné. Toto se děje i v případě PAHs,“ pokračoval ve výkladu Polutantík.

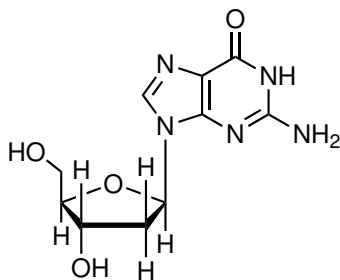
„Detoxikace probíhá především v játrech pomocí rozmanitých enzymů, které modifikují látky různými funkčními skupinami, většinou takovými, které způsobí, že jsou pak látky více hydrofilní. Ochrana organismů proti cizorodým látkám však není dokonalá. Detoxikační mechanismy často vedou ke vzniku elektrofilních meziproductů, které jsou mnohem reaktivnější a mohou reagovat s řadou důležitých makromolekul jako je třeba DNA.“



Obr. 1: Metabolismus benzo[a]pyrenu

Úkol 5: Navrhněte dvě další funkční skupiny (kromě výše uvedených), kterými by mohli být molekuly cizorodé látky modifikovány.

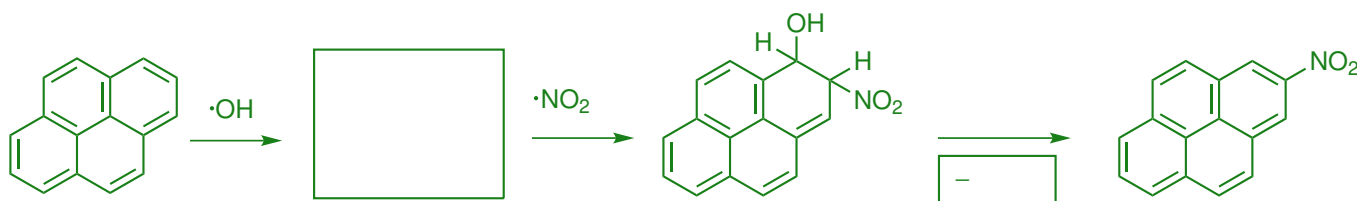
Úkol 6: Najděte molekule deoxyguanosinu místo s vysokou hustotou elektronů, tedy místo, kde bude chtít reagovat elektrofilní metabolit (produkt na Obrázku 1) a zakreslete ho. Reagovat s metabolitem bude guaninová část struktury. Nakreslete produkt reakce nukleotidu s elektrofilním metabolitem.



Obr. 2: Struktura deoxyguanosinu

„No dobře, Polutantíku, těmto věcem rozumím. Ale nerozumím, proč jsi mě tahal až do Peking, když jsi mi tohle mohl v klidu vysvětlit i na kampuse v Brně!“ „Už se k tomu dostáváme, Sovičko,“ dokončil Polutantík výklad a zpod oblak už pod sebou (ne)viděli Peking. Po vystoupení z letadla dal Polutantík Sovičce roušku a vydali se do ulic Peking. „Znečištění ovzduší v Peking je na velmi kritické úrovni. Sice se podniká mnoho opatření, ale ta nejsou dostatečná. PAHs se netransformují pouze v organismech. Tyto látky také velmi ochotně reagují s radikály a dalšími látkami nacházejícími se v atmosféře. Poločas rozpadu PAHs se pohybuje v rádech hodin až několika dnů. Podléhají taktéž rozkladu vlivem slunečního záření. Molekul, se kterými mohou PAHs reagovat, se v ovzduší (nejen) v Peking nachází obrovské množství, a jak jsme si již ukázali při reakcích v organismu, tyto produkty mohou být mnohem toxičtější.“

Úkol 7: Doplňte schéma vzniku 2-nitropyrenu, který vzniká radikálovými reakcemi za pomoci běžně se vyskytujících částic v ovzduší – hydroxylového radikálu a oxidu dusičitého.

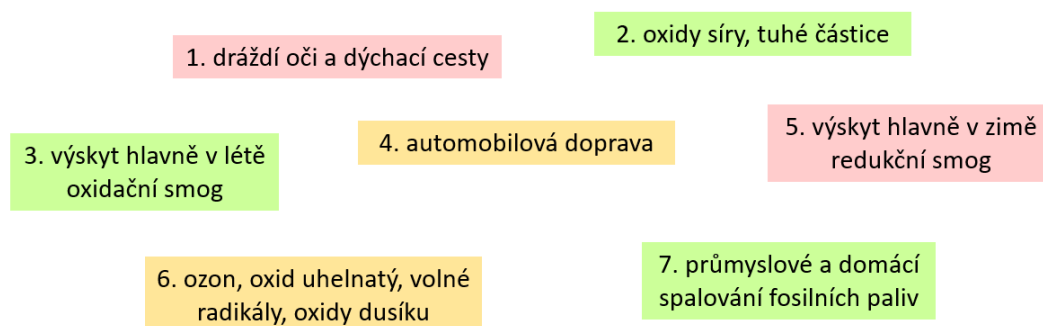


Obr. 3: Vznik 2-nitropyrenu

Úkol 8: Myslíte si, že PAHs řadíme mezi perzistentní organické polutanty? Zdůvodněte proč.

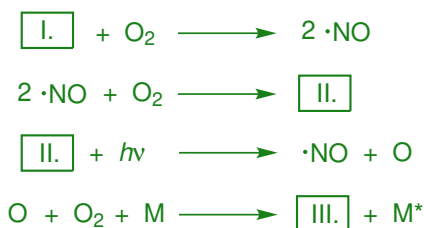
Problémem ovzduší, který je zapříčiněn zvýšeným výskytem látek pocházejících z antropogenních činností při nepříznivých meteorologických podmínkách, je smog. Při tomto stavu ovzduší dochází k hromadění škodlivých látek a překročení jejich přípustných hodnot koncentrací, které mohou negativně působit na zdraví. Smog dělíme na klasický (londýnský) a fotochemický (losangeleský).

Úkol 9: Rozdělte pojmy 1–7 podle toho, jestli patří ke klasickému nebo fotochemickému smogu.



Úkol 10: Jaký typ smogu převažuje v Pekingu? A jaký typ smogu se může vyskytnout v Oslavanech?

Úkol 11: Doplňte schéma vzniku jedné ze složek smogu. Jedná se o klasický nebo fotochemický smog? (M je molekula přijímající energii.)



Obr. 4: Schéma vzniku složky smogu

„Tak Sovičko, teď už víš, že ne všechny polutanty pochází pouze z lidské činnosti. Ta má však na jejich výskyt a koncentrace velký vliv.“ „Děkuji, Polutaníku, za exkurzi. Teď se můžeme vydat na návštěvu k pandě Vandě, tetičce našeho kamaráda Fandy, která nás jistě pozve na svou vyhlášenou tradiční čínskou polévku Chuo-kuo.“

C2 – Ráno na přednášce

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

12 bodů

... Přivedl jsem skupinu zvědavců do hlavní chrámové lodi. Uvnitř kostela bylo chladno a ponuro, což mi vyhovovalo. Jen malou vitráží sem prosvítalo několik slunečních paprsků. Naplnil jsem první sklenici silným roztokem chininu, jehož se užívá v tropických zemích jako léku, a druhou bílým vínem. První sklenici jsem postavil do cesty paprsku, který procházel fialovou částí kostelního okna a pozoroval přes druhou sklenici jasné modré světlo, které vycházelo ze sklenice první. Postupně jsem objev ukazoval ostatním. V kostele to zašumělo jako ve včelím úle. V tom se odněkud ozvala hudba...

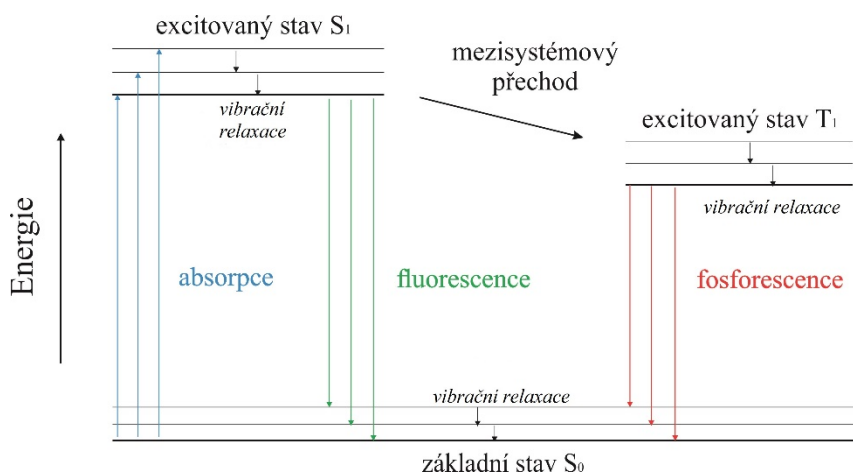
Budík na mobilu ukazoval 7:30. „To byl ale sen. To mám z toho, že si čtu před spaním historiky o slavných vědcích,“ pomyslel si Pavel. „No nic, rychle nasnídat a valit do školy, za hodinu mi začíná přednáška z molekulové luminiscence.“

„Zprvu je důležité si zopakovat základní znalosti o povaze světla,“ uvedl docent svoji lekci a pokračoval. „Světlo je elektromagnetické vlnění, částicemi světla jsou fotony o určité frekvenci nebo vlnové délce. Je to vlastně proud kvant energií. Mají nulovou hmotnost a jejich rychlost ve vakuu je přibližně $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$. V závislosti na experimentu se chovají někdy jako částice a někdy jako vlny, proto o nich říkáme, že mají dualistickou povahu. Souhrn fotonů o různých vlnových délkách je elektromagnetické spektrum. Velice malá část tohoto spektra (přibližně od 380 do 750 nm) je viditelná oblast, tedy tyto fotony jako lidé vnímáme očima“. A na tabuli napsal základní vztah pro foton platný v prostředí vakua:

$$E = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

kde E je energie fotonu, h je Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), f je frekvence, λ vlnová délka a c je rychlost světla ve vakuu.

Pavel si vše zapisoval do sešitu. „A nyní se konečně můžeme dostat k luminiscenci, tedy ke studenému záření, které vydávají částice, když pohltnou fotony. Po stránce energetické to vysvětluje Jablůnského diagram.“



Obr. 1: Jablůnského diagram

Z Obrázku 1 je patrné, že při vibrační relaxaci částice ztrácí část své energie.

Úkol 1: Jakým způsobem a kam může částice ztrácet energii díky vibrační relaxaci?

Multiplicita systému M souvisí s celkovým spinem všech elektronů S (součet spinů jednotlivých elektronů) a vypočítá se dle vztahu $M = 2S + 1$. V Jablonského diagramu „S“ označuje stav singletový, kde $M = 1$, a „T“ označuje stav tripletový, kde $M = 3$.

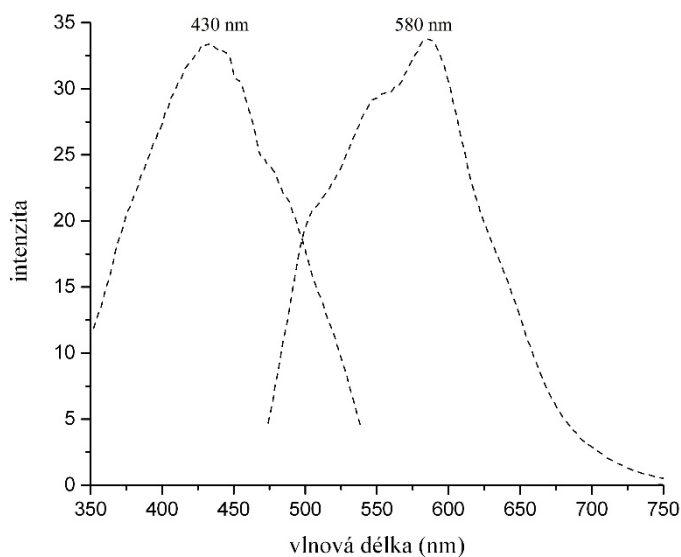
Úkol 2: Co se děje se spinem excitovaného elektronu při mezisystémovém přechodu (a tedy jaká je hlavní podstata rozdílu mezi fluorescencí a fosforescencí)?

Úkol 3: Každý dílčí děj trvá různě dlouho. Přiřaďte k následujícím dějům dobu trvání (uvědomte si, že v mikrosvětě čas hraje klíčovou, určující roli).

Děje: vibrační relaxace; absorpce; fosforescence; fluorescence;

Doba: 10^{-15} s; 10^{-12} – 10^{-10} s; 10^{-10} – 10^{-7} s; 10^{-6} s–10 min

„Závislost intenzity excitace na vlnové délce se nazývá excitační spektrum, kdežto emisní spektrum je závislost intenzity emise na vlnové délce. Pro přehlednost se oba grafy (spektra) obvykle spojí do jednoho,“ sdělil skupině studentů docent a následně na plátno promítnul obrázek. Panu docentovi v tu chvíli zazvonil telefon, a protože si nutně potřeboval vyřídit jisté záležitosti, pobídl posluchače k řešení samostatného úkolu.



Obr. 2: Luminiscenční charakteristika sloučeniny rheinu (1-amino-9,10-dioxoanthracen-2-sulfonové kyseliny)

Úkol 4: Jaká je vlnová délka maxima excitace a emise rheinu (Obrázek 2)? Jakou barvou rhein fluoreskuje (tedy světlo jaké barvy vyzařuje)?

Z naměřeného spektra vyplývá, že energie excitačního fotonu a emisního fotonu se nerovnají (podstata nám ukazuje Jablonského diagram). Stokesův posun znamená ve spektroskopii rozdíl mezi vlnovou délkou v maximu excitace a vlnovou délkou v maximu emise.

Úkol 5: Jaký je Stokesův posun v nm na Obrázku 2? Jaký je rozdíl mezi energií excitačních a emisních fotonů v jejich maximech? Pro výpočet použijte rovnici (1) a uvažujte rychlost fotonu ve vakuu. Výsledek uveďte v jednotkách eV a zaokrouhlete na tři platné číslice.

Pavel dopsal a zívl. „Chtělo by to kafe, jinak usnu,“ pomyslel si. A protože měl kuráž, poprosil přednášejícího o krátkou přestávku. Ten vyhověl.

Po pěti minutách to učebnou zavonělo furan-2-ylmethanthiolem a pan docent pokračoval. „Spektrum rheinu bylo pořízeno na přístroji zvaném spektrofluorimetr. Ten se skládá ze zdroje záření (např. xenonová lampa), z optických mřížek, které rozkládají polychromatické světlo na jeho jednotlivé složky, z kyvety se vzorkem a detektoru. Pamatujte si, studenti, že fluorescenční záření se snímá kolmo k excitačnímu.“

Úkol 6: Proč není spektrofluorimetr uspořádán lineárně (jako např. absorpční spektrometr), ale ortogonálně (detektor je kolmo ke zdroji záření)?

„V závěru hodiny se budu věnovat LASERu a aplikaci fluorescence v analytické chemii.“ Pavel najednou zbystril, uvědomil si, že tato část je pro jeho práci klíčová. „LIF (LASERem indukovaná fluorescence) se používá jako detekční technika ve spojení s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií nebo kapilární elektroforézou“. „Kapilární elektroforéza je elektromigrační separační technika. Jedná se o to, že v kapiláře, která je naplněna vodivým roztokem, se vlivem vloženého elektrického pole rozdělí nabitě částice do jednotlivých zón, které putují kapilárou k detektoru,“ zopakoval si Pavel z předchozího samostudia.

Úkol 7: Je LASER principiálně zdroj záření? Svoje tvrzení zdůvodněte. Jaké vlastnosti má záření (paprsek) vycházející z LASERu?

Úkol 8: Porovnejte LASER a lampu (např. xenonovou) jako zdroj při použití fluorescenční detekce v kapilární elektroforéze (zvažte např. výkony jednotlivých zdrojů, citlivost analýzy, technické řešení nebo ekonomické hledisko).

Úkol 9: Jaká je obecná nevýhoda fluorescence jako detekční techniky v analytické chemii? (Dají se tak analyzovat všechny sloučeniny?)

Cestou z přednášky se Pavel zastavil v pracovně své vedoucí. Když z ní po půlhodince vyšel, v ruce držel dva páry dlouhých vědeckých odborných článků o fluorescenci v lehké a těžké vodě. „No, hlavně se z toho nezbláznit,“ rezonovalo hlavou začínajícího chemika.

Úkol 10: Bonusová otázka za jeden bod k dobru (pokud už nezískáte plný počet bodů). Uhodnete, o jakém známém vědci se Pavlovi zdálo ve snu?

Vánoce u sovičky

