

Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta



Vzdělávací ikurz pro budoucí chemiky

Zadání 4. série

10. ročník (2019/2020)

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

Recenze úloh:

Marie Grunová (S8), Matúš Chvojka (A4), Simona Krupčíková (B4), Josef Kučera (C4) a Petra Pikulová (S7)

© 2020 Pavla Fialová, Marie Grunová, Simona Krupčíková, Štěpán Káňa, Jakub Dávid Malina a Petra Pikulová

© 2020 Masarykova univerzita

Úvodník

Milé ViBuŠnice, milí ViBuŠníci,

rok se s rokem sešel a my vám přinášíme poslední sérii desátého ročníku Vašeho oblíbeného korespondenčního semináře.

Čtvrtou sérii ViBuChu začneme se Sovičkou a její zapeklitou skládačkou, kterou jistě vyplníte nějaký ten večer v karanténě. V osmé úvodní úloze si pohrajete se štěňátkem Žeryčkem a jeho míčky. V tematické úloze z organické chemie se zaměříte na farmaceutické využití jednoho dost exoticky vyhlížejícího uhlovodíku a jeho derivátů. Polutantík se Sovičkou si krátí čas v karanténě povídáním. A protože je Sovička nemocná (snad to nechytla při návštěvě Fandy v rakouském Schönbrunnu), jejich rozhovor se stočí k léčivům. V poslední úloze letošního ročníku se analytický chemik Pavel konečně dostane do laboratoře!

Určitě jste se těšili na jarní soustředění přinejmenším stejně jako my. Bohužel však současná situace kolem karantény a COVID-19 neumožňuje, aby jarní setkání letos proběhlo. Doufáme ale, že se s Vámi uvidíme letos v létě na soustředění v Brně a snad i v Lelekovicích za rok.

Přejeme Vám pevné zdraví a duševní pohodu ☺.

Za orgy

Maruška a Peťa

PS: Zůstaňte doma, a když už budete muset ven, vezměte si roušku, myjte si ruce a buďte na sebe hodní.

S7 – Kintsugi (sedmá úvodní úloha)*Autorka: Marie Grunová (e-mail: 500075@mail.muni.cz)*

4 body

KŘŘÁÁÁCH!

Krabice přistála na zemi a všude kolem se rozsypala spousta střepů.

„Ach,“ povzdechla si Sovička. „Co jen teď budu dělat? To byly misky se vším, co jsem nachystala pro ViBuŠníky a ViBuŠnice na letní soustředění...“

Bylo jí skoro do pláče, když vtom přišel nápad. Vzpomněla si, že četla o Kintsugi (nebo taky Kintsukuroi), což je japonská technika opravování rozbitého keramického nádobí. Místo toho, aby se střepty slepily co nejnenápadněji, použije se lepidlo s příměsí zlatého prachu, takže tam, kde se miska rozbila, zůstane krásná zlatá linka. Praskliny a nedokonalosti nádobí se tak stanou jeho ozdobou.

To se Sovičce moc líbilo, a tak se směle pustila do slepování. Bohužel ale mističek bylo hodně a střepů ještě víc, a proto by potřebovala pomoc.

Úkol 1: Na samostatné straně jsou střepty. Vystříhejte je a slepte z nich obrázky tří misek. Můžete se při tom inspirovat Kintsugi. Obrázky vyfoťte nebo naskenujte a vložte do řešení.

Sovička účastníkům nachystala chemické látky, které by se jim mohly na letním soustředění hodit. Látku A a B vybrala, aby měli dost energie a nechtěně neprospali ani minutu. A protože nedostatek spánku vede k deficitu látky C, přibalila Sovička i tu.

Úkol 2: Určete tři látky, které Sovička nachystala.

Úkol 3: Do kterých základních skupin biomolekul patří látky A a B?

Sovička vám děkuje za pomoc a doufá, že se na letní soustředění těšíte stejně jako ona.



S8 – Hračka pro Žeryka (osmá úvodní úloha)

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

7 bodů

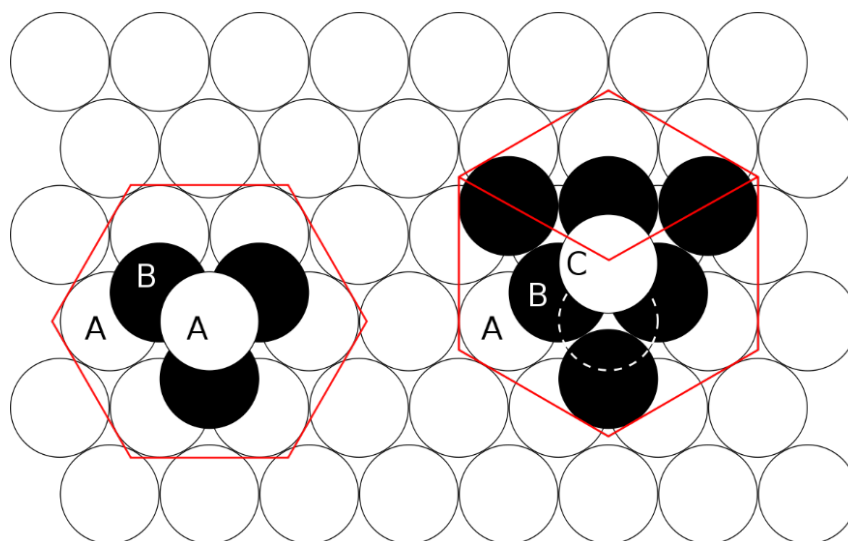
Když malý Žeryček povyrosl v trochu většího Žeryka, začala u něj Sovička pozorovat štěněcí lásku ke hře s míčky. Nejdřív je rád aportoval, ale po nějaké době začaly míčky mizet a Sovička mu musela pořád nosit nové. Jednoho dne, když Žeryk zase škemral o novou hračku, se Sovička dopálila.

„Co s těmi míčky vůbec děláš?“

Žeryk se zatvářil provinile. „Tak se pojd' podívat,“ zaňafal a vedl Sovičku do své boudy.

„No teda,“ divila se Sovička té podívané. „Co to má být?“

„Přece nejtěsnější uspořádání,“ vysvětloval Žeryk.



Obr. 1: Vlevo nejtěsnější hexagonální uspořádání (hcp), vpravo nejtěsnější kubické uspořádání (ccp) – pohled kolmo na jednotlivé vrstvy

Žeryk si míčky skládal na sebe, a přitom si představoval, že jsou to atomy kovu v krystalu. Strukturu kovů lze totiž přiblížit jako spoustu stejně velkých tuhých koulí uspořádaných v prostoru. My si teď zahrajeme na Žeryka. Úlohy lze s dobrou prostorovou představivostí řešit i bez modelů, Žeryk vám ale velmi doporučuje si je přesto vyrobit – není to příliš náročné, pomůže vám to a až budete hotovi, můžete model sníst!

Model 1: Nejtěsnější uspořádání

Budete potřebovat více zhruba stejně velkých koulí (pomeranče, jablka, tenisové míčky... ty ale prosím na konci nejezte ☺). Poskládejte z nich hexagonální i kubické nejtěsnější uspořádání, jak to je zobrazeno na Obrázku 1. Vytvořte minimálně tři vrstvy.

Úkol 1: Proč se nejtěsnějším uspořádání říká nejtěsnější?

Úkol 2: V jaké pozici jsou vůči sobě koule v první a třetí vrstvě nejtěsnějšiho hexagonálního uspořádání? Jak je to v nejtěsnějším kubickém uspořádání?

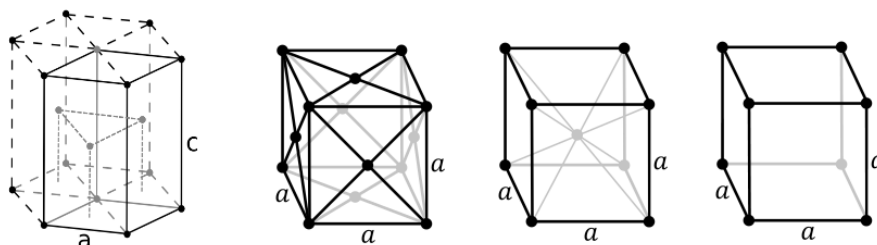
Úkol 3: Kolika jiných koulí se přímo dotýká jedna koule v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání? A kolika v nejtěsnějším kubickém uspořádání? Myslete na to, že váš model ukazuje jen část struktury a může být potřeba si domyslet i další koule.

„Žeryku, já nevěděla, že tě zajímá struktura pevných látek!“ chválila pejska Sovička. „Ale víš, že spousta kovů tvoří jiné struktury než hcp nebo ccp?“

„Fakt? To jsem netušil!“

„Zkusíme si je vyrobit, co ty na to?“

Elementární buňka je nejmenší jednotka, jejímž opakováním lze vytvořit nekonečnou krystalovou mřížku. Elementární buňce nejtěsnějšího hexagonálního uspořádání se říká hcp (hexagonal close-packing), nejtěsnějšímu kubickému zase přísluší zkratka ccp (cubic close-packing) nebo také fcc (face-centered cubic, plošně centrovaná kubická). Kromě fcc existují i jiné kubické elementární buňky: bcc (body-centered cubic, tělesně centrovaná kubická) a sc (simple cubic, primitivní kubická).



Obr. 2: Elementární buňky hcp, fcc, bcc a sc

Model 2: Elementární buňka fcc, bcc a sc

Budete potřebovat hodně párátěk či špejlí a své oblíbené měkké bonbony (Žerykovi se Sovičkou se osvědčila ostrá párátka a Vexty). Postavte si z párátěk a měkkých bonbonů všechny kubické elementární mřížky z Obrázku 2.

Úkol 4: Vrstvy (AB...) nejtěsnějšího uspořádání jsou v elementární buňce hcp dobře vidět, ale v fcc to je trochu těžší. Žeryk vám napovídá, že v fcc jsou kolmé k nějaké úhlopříčce v krychli. Jaké?

Úkol 5: Pro každou z elementárních buněk fcc, bcc a sc odpovězte na tyto otázky:

- Kolik koulí se nachází uvnitř¹ elementární buňky?
- Kolik nejbližších sousedů² má každá koule v elementární buňce?

I v nejtěsnějším uspořádání jsou mezi atomy/koulemi dutiny, do kterých se může například schovat menší atom. Tyto dutiny jsou dvojího druhu – oktaedrické a tetraedrické. Tetraedrická dutina se nachází mezi čtyřmi atomy uspořádanými ve vrcholech tetraedru, oktaedrická mezi šesti atomy ve vrcholech oktaedru. Prohlédněte si buňku fcc, tetraedrické i oktaedrické dutiny jsou na vašem modelu vidět.

¹Když vystrčíte hlavu ven z okna, jste celý uvnitř domu? Stejně tak se může uvnitř elementární buňky nacházet jen část koule.

²Vyberte si kouli. V jejím okolí jsou další koule, z nichž některé jsou jí vzdálené o minimální vzdálenost d , jiné jsou dál. Nejbližší sousedé jsou všechny koule, které jsou vzdálené právě o d . Pozor, ve vašem modelu nemusí se sledovanou koulí být přímo spojeny párátkem! Opět si musíte domyslet koule za hranicemi vašeho modelu.

Úkol 6: Do kterého z těchto typů dutin se vejde větší atom?

„Žeryku, a víš, že v primitivní kubické mřížce, která vypadá nejjednodušeji, krystaluje jen jeden kov?“

Úkol 7: S kovem, o kterém Sovička mluví, je spojena jedna poměrně bizarní nájemná vražda. Napište rovnici radioaktivní přeměny izotopu, který v této vraždě figuroval. O jaký typ přeměny se jedná?

„Sovičko, já mám na ty Verty chuť,“ oblizoval se mlsně Žeryk.

„No tak dobře, už si je můžeš dát, dneska jsme se toho hodně naučili,“ svolila Sovička.

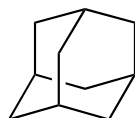
Nyní můžete svoje výrobky zkonsumovat, zasloužíte si odměnu. Ale až si budete pochutnávat na primitivní kubické mřížce, vzpomeňte si, jaký prvek to vlastně jíte!

A4 – Adamantan – všemocná molekula „narozená“ v Hodoníně

Autor: *Jakub Dávid Malina (e-mail: jmalina11@gmail.com)*

12,5 bodu

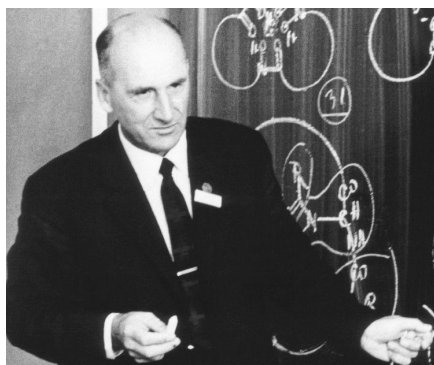
Adamantan je velmi pozoruhodná molekula s českými kořeny. Poprvé byla izolována v roce 1933 frakční destilací z hodonínské ropy českými chemiky S. Landou, V. Macháčkem a M. Mžourkem.



Obr. 1: Molekula adamantanu

Úkol 1: Na základě jaké fyzikální vlastnosti se dělí látky pomocí frakční destilace? Podrobně vysvětlete princip frakční destilace (maximálně čtyři rozvíté věty).

O osm let později v roce 1941 publikoval jeden celosvětově známý organický chemik (vyobrazený na Obrázku 2) totální syntézu této látky.

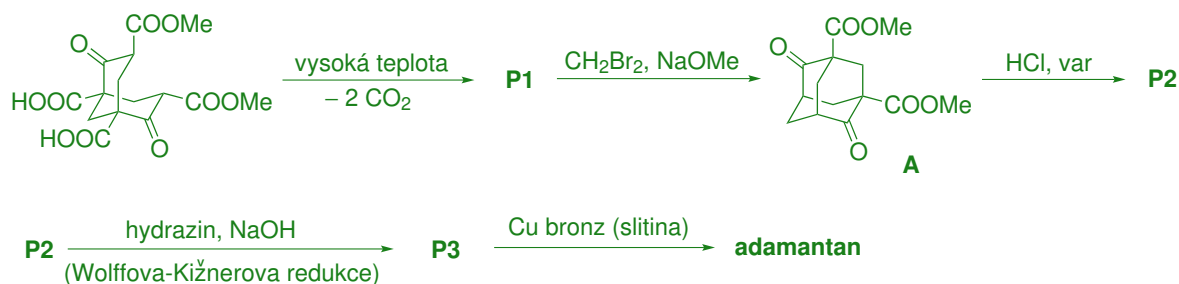


Obr. 2: Významný organický chemik (zdroj není vzhledem k povaze úlohy uveden)

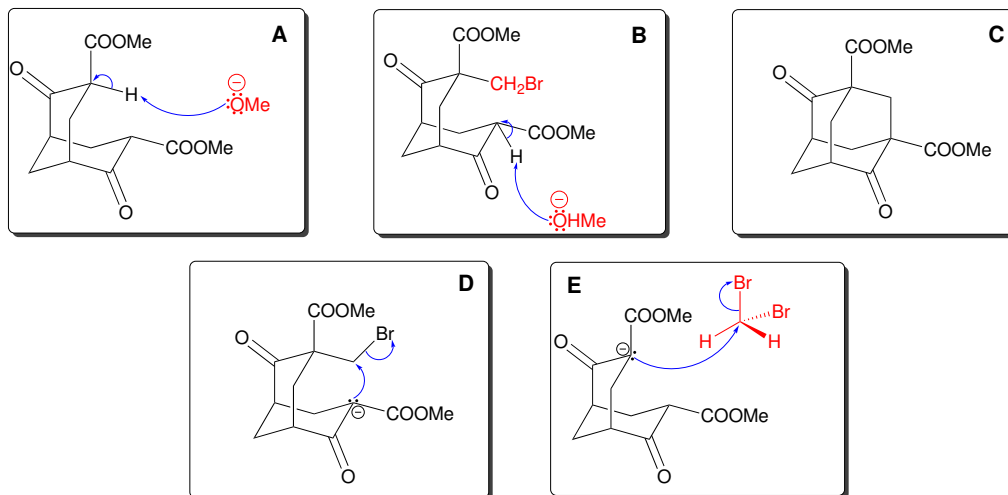
Úkol 2: Jak se tento organický chemik jmenuje? Ze které země pochází?

Pojďme se nyní společně podívat na totální syntézu adamantanu, kterou vymyslel a jako první uskutečnil:

Úkol 3: Nakreslete struktury produktů P1 až P3.



Přeměna produktu P1 na produkt A má velmi zajímavý mechanismus. Zkusme se na něj podívat detailněji. Na následujících obrázcích máte vyobrazené jednotlivé kroky této přeměny. Vloudil se nám sem ale tiskařský šotek a obrázky zpřeházal tak, že nejsou ve správném pořadí. Zvládnete je seřadit?



Úkol 4: Seřad'te jednotlivé kroky mechanismu cyklizace od prvního kroku po poslední.

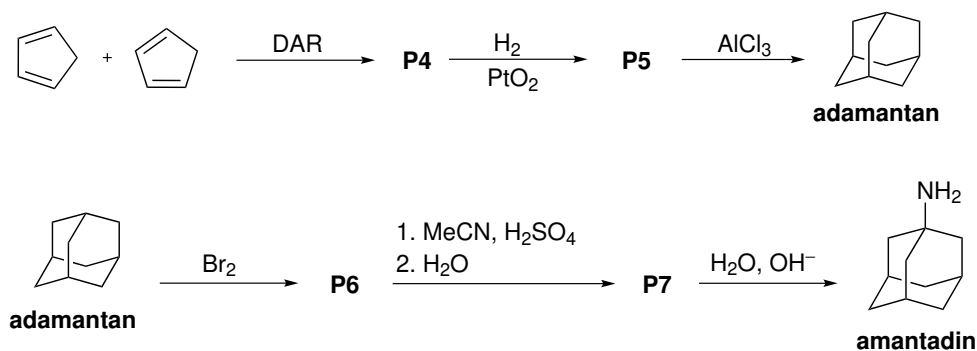
1. krok	2. krok	3. krok	4. krok	poslední krok

Úkol 5: Jakou funkci má NaOMe v kroku přeměny látky P1 na látku A?

Možná si říkáte, proč je adamantan tak významnou molekulou. Odpověď na tuto otázku je jednoduchá. Deriváty adamantanu jsou velmi účinná léčiva proti různým druhům nemocí. Známým léčivem je právě **amantadin** (zmiňovaný v úlohách druhé série), který se pro své vlastnosti využívá v léčbě Parkinsonovy choroby, ale i jako virostatikum.

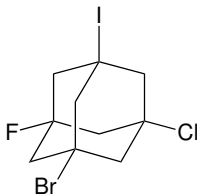
Úkol 6: Vysvětlete pojem virostatikum. Proč jsou v této době virostatika tak důležitá?

Syntéza amantadinu vychází z cyklopentadienu, ze kterého se Dielsovou-Alderovou reakcí (DAR) připraví intermediát P4. Ten se podrobí katalytické hydrogenaci za vzniku látky P5. Působením chloridu hlinitého na P5 dojde k jeho přeměně na adamantan, který se následně nabromuje. Z bromovaného adamantanu se připraví *N*-acetylovaný amin adamantanu, který se v posledním kroku zásaditě hydrolyzuje na amantadin.



Úkol 7: Nakreslete struktury produktů P4 až P7.

Deriváty adamantanu jsou velmi zajímavé molekuly nejen z farmakochemického pohledu, ale i z pohledu stereochemie. Představme si následující model tetrasubstituovaného adamantanu:



Obr. 3: Model tetrasubstituovaného adamantanu

Pojďme si vysvětlit dva důležité pojmy: Asymetrický uhlík je atom uhlíku, na který se vážou čtyři různé substituenty. Chirální centrum je část molekuly nebo místo, které způsobuje chiralitu. Jak to souvisí s naším tetrasubstituovaným adamantanem?

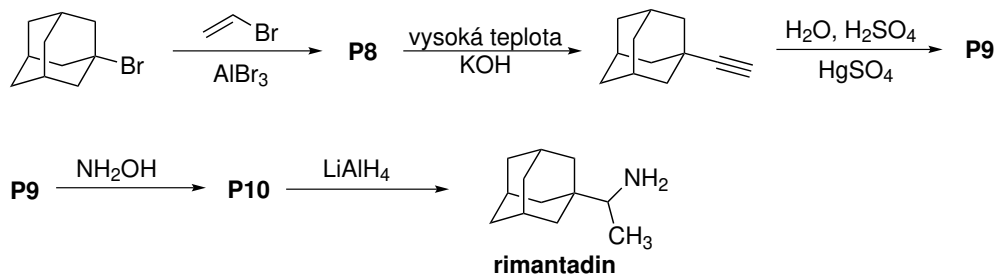
Úkol 8: Odpovězte na následující otázky:

- Kolik asymetrických uhlíků má model tetrasubstituovaného adamantanu?
- Kolik má chirálních center?
- Kde se v molekule nachází centrum chiralit? Vyznačte do molekuly tetrasubstituovaného adamantanu centrum chiralit hvězdičkou.
- Kolik stereoisomerů má tento tetrasubstituovaný adamantan? Ve formě kolika stereoisomerů? Vysvětlete.

Kdyby ještě žil organický chemik z Obrázku 2, úkol 8 by ho jistě velmi zaujal a určitě by jej rád vyřešil.

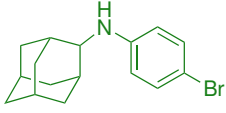
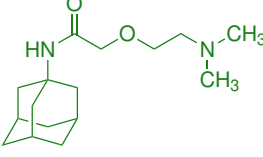
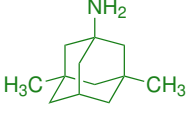
Úkol 9: Vysvětlete, proč by organického chemika z Obrázku 2 zaujal úkol 8.

Zajímavou molekulou s virostatickými účinky je **rimantadin**. Je to léčivo efektivní proti chřipkovému viru typu A. Komerčně je ve světě známý pod názvem Flumadine. Při syntéze rimantadinu budeme vycházet z nabromovaného adamantanu.


Úkol 10: Nakreslete struktury produktů P8 až P10.

Jak jsme si řekli, deriváty adamantanu jsou velmi efektivní léčiva proti různým nemocem.

Úkol 11: Spojte strukturu s jejím názvem a funkcí.

Struktura léčiva	Název léčiva	Funkce léčiva
1. 	A. Memantin	a. virostatikum určené na herpes simplex
2. 	B. Bromantan	b. lék na Alzheimerovu chorobu
3. 	C. Tromantadin	c. anxiolytikum (lék proti úzkosti)

B4 – Osud látek v životním prostředí

Autorka: Pavla Fialová (e-mail: pavla.fialova@recetox.muni.cz)

12 bodů

„Polutantíku, nevím, jestli dneska někam vyrazíme, bolí mě hlava, mám horečku a celkově se necítím dobře,“ říká Sovička smutným hláskem. „Lehni si do postele, uvařím ti čaj a můžeš si vzít nějaký prášek na snížení teploty.“ Vtom Polutantíka napadlo, že i když nemůžou jít na výlet, můžou si o něčem zajímavém povídat. Když je Sovička nemocná, co takhle si popovídat o léčivech. Polutantík začal vyprávět: „Léčiva lidé vynalezli a vyrábí je, aby nám pomáhala a zachraňovala životy. Nejsou to jen léčiva pro lidi, ale také pro zvířata. Spotřebuje se jich obrovské množství po celém světě.“

Úkol 1: Podívejte se do své domácí lékárny. Napište názvy tří léků, které jste tam našli, a účinnou látku v nich obsaženou. Který lék byste podali Sovičce na bolest hlavy a horečku?

„A teď se na léčiva podíváme trochu důkladněji,“ pokračoval Polutantík ve výkladu. „Léčiv je široká řada, některá jsou určena k léčbě konkrétních příznaků a nemocí, jiná mohou působit širokospektrálně na celou řadu příznaků. Léčiva lze rozdělit do skupin podle jejich účinku na analgetika, antibiotika, antipyretika a další.“

Úkol 2: Spojte tři související pojmy dle příkladu: analgetika – léky tlumící bolest – paracetamol.

Pokud dobře počítáte, tak jeden pojem chybí. Tento pojem doplňte. Náповěda: odpověď můžete najít v některé z předchozích sérií úloh.

1. antihistaminika 2. léky ke snížení horečky 3. antiepileptika 4. cetirizin 5. léky k léčbě srdečních arytmií
6. erythromycin 7. antipyretika 8. disopyramid 9. léky k léčbě bakteriálních infekcí
10. léky k léčbě epilepsie 11. antibiotika 12. léky k léčbě alergií
13. ibuprofen 14. antiarytmika

Sovička si dala aspirin, zapila ho čajem, který jí Polutantík uvařil, a usnula. Po tom, co se probudila, jí bylo o mnoho lépe a napadlo ji, že se zeptá, co se vlastně všechno s tím lékem děje, když ho spolkne. Polutantík začal Sovičce vysvětlovat: „Při průchodu trávicím traktem dochází k rozpuštění tabletky a vstřebávání léčiva do krve. V léku je účinná látka obsažena ve vyšší dávce, než kterou je tělo schopné využít. V závislosti na vlastnostech léčiva dochází buď k úplnému odbourání a vyloučení ve formě metabolitů, nebo v případě léčiv, která nejsou v těle zcela metabolizována, se část z nich vyloučí v nezměněné formě. V případě aspirinu dochází nejprve k hydrolyze a poté ke konjugaci s biomolekulami nebo oxidaci.“

Úkol 3: Napište první část metabolismu aspirinu (kyselou hydrolyzu), nakreslete mechanismus reakce a pojmenujte (systematicky, nebo triviálně) výchozí substrát a vznikající produkty.

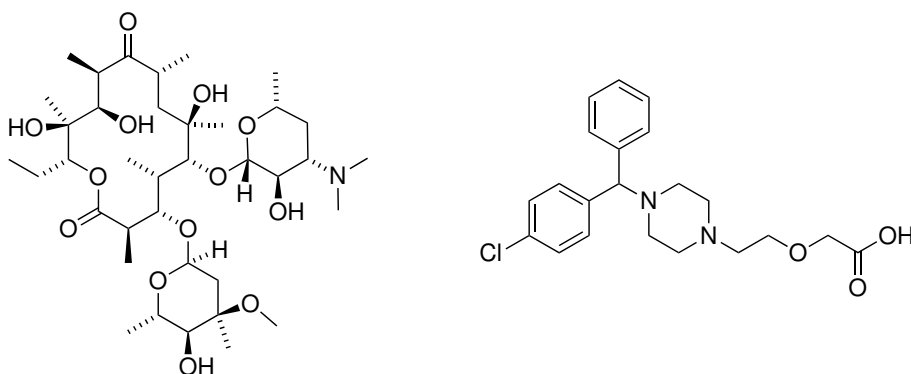
Potom, co se vyloučí léčivo a jeho metabolity z těla ven, dostanou se do odpadní vody, která putuje kanalizací do čistírny odpadních vod (ČOV).

„Ale to nejsem sama, kdo si vzal nějaký prášek, takových lidí jsou tisíce a někteří berou léky každý den, a to třeba hned několik. Neovlivní koncentrace těchto látek populaci nebo zvířátka v prostředí?“

Úkol 4: V jedné tabletce aspirinu je 500 mg účinné látky. Předpokládejme, že si každý stý obyvatel Brna (380 000 obyvatel) vezme 1 tabletku v jeden den. Jaká hmotnost aspirinu se dostane za den do odpadní vody, když je do ní vyloučeno 50 % původního množství?

„A zvládne to ta ČOV vyčistit?“ přemýšlela Sovička. „To můžeme zjistit, když odebereme vyčištěnou vodu, která potom teče do řeky,“ navrhl Polutantík. „Pokud by vyčištěná voda obsahovala i nízké koncentrace léčiv, mohly by i po zředění v řece negativně ovlivňovat žijící organismy. Léčiva ve vodě mohou způsobovat změny chování organismů, narušovat jejich hormonální rovnováhu a reprodukční schopnosti. Můžou také působit neurotoxicky, genotoxicky a mutagenně. A když se všechny efekty léčiv smíchají dohromady, tak z toho nemůže být nic dobrého. . . No nic Sovičko, já se vydám na nedalekou ČOV pro vzorek vyčištěné vody, abychom mohli zjistit, jak ta voda vypadá, a ty si zatím odpočiň.“ Když dorazil Polutantík do ČOV, zaměstnanci byli tak hodní, že ho provedli po areálu a poskytli mu dvacetičtyřhodinový vzorek vyčištěné odpadní vody a také další parametry, které by ho mohly zajímat.

Po příchodu do laboratoře vzorek vody zpracoval a pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostní detekcí ve vzorku stanovil některá léčiva. Získal velmi zajímavé výsledky, které musel hned jít říct Sovičce: „Některé látky byly pod limitem detekce, ale některé byly nalezeny i v koncentracích v řádech tisíců ng/l. A změřil jsem i koncentraci erythromycinu A a cetirizinu.“



Obr. 1: Struktura erythromycinu A (vlevo) a cetirizinu (vpravo)

Úkol 5: Ve vzorku vody byla naměřena koncentrace cetirizinu 380 ng/l a koncentrace erythromycinu 25 ng/l. Jaké množství těchto látek se dostane do řeky za den, když víte, že průměrný denní průtok je 85 000 m³? Jaké množství se dostane do řeky za rok?

„Jak je možné, že se dostává tolik chemických látek do řeky z ČOV?“ ptala se Sovička. „ČOV byly původně postaveny pro odstranění mechanického a biologického znečištění, protože chemické znečištění nebylo významné. Většina chemických látek je odstraněna v biologickém stupni čištění pomocí aerobních bakterií, které rozkládají organické látky, nebo zůstává v odpadní surovině, tzv. kalu, který obsahuje zbytky biomasy. Jelikož jsou v odpadní vodě léčiva obsažena ve velkém množství a jsou dobře rozpustná ve vodě, část z nich se dostane do povrchových vod,“ vysvětloval Polutantík.

Úkol 6: Jakým způsobem se ještě mohou léčiva dostávat do životního prostředí? Navrhněte alespoň dva další zdroje.

„To neexistují nějaká opatření, aby se zabránilo úniku léčiv do životního prostředí?“ dumala nad tím Sovička. „Testují se nové technologie pro odstranění chemických látek z odpadní vody, ale zavést tyto technologie do provozu je dost finančně náročné,“ odvětil Polutantík. „Snad se v blízké budoucnosti dočkáme. Ale mám pro tebe, Sovičko, i jednu dobrou zprávu. Kaly, které

vznikají při čištění odpadních vod, se nechávají vyhnít, přičemž vzniká surovina, která může být po dalším zpracování použita jako palivo. V Brně jezdí na tento pohon jeden testovací autobus.“

Úkol 7: Na jaké palivo, které se vyrábí z čistírenských kalů z ČOV v Modřicích, jezdí autobus v Brně?

„To je ale skvělý nápad, jak využít odpadní surovinu a nevyrábět biopaliva z rostlin, které musíme vypěstovat,“ radovala se Sovička.

„Nic není tak černé, jak se zdá. Udělala se už mnohá opatření, která nám lidem i naší Zemi pomohla. Věda a výzkum v tomto odvětví se neustále zdokonalují a přispívají k lepším životním podmínkám. Tak si toho vážme a udělejme taky občas něco pro naše zdraví a zdravou planetu. A snad zase někdy příště na viděnou, Sovičko!“

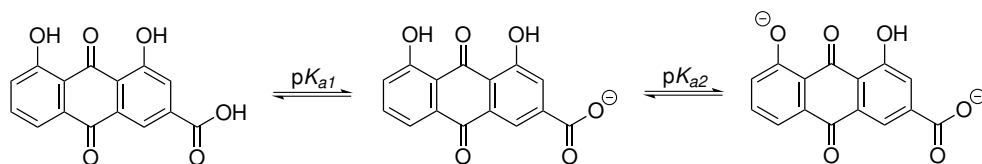
C4 – Konečně v labu!

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

16 bodů

že jsou. Po hektickém zkouškovém zimním období si Pavel pořádně oddychnul. Nejenomže se mu podařilo projít všemi zkouškami, ale rozvrh na následující semestr byl značně volnější. „No, sláva! Konečně můžu jít do laboratoře provádět experimenty. Teoretické přípravy, skvělé nápady, schémata na papíře jsou jedna věc, ale když to pak nelze experimentálně zrealizovat, tak to je opravdu někdy o nervy,“ říkal si mladý student chemie. Pavel byl pečlivě připraven. Během samostudia se seznámil (a vy s ním) s kapilární elektroforézou s laserem indukovanou fluorescenční detekcí, četl si o molekulové fluorescenci a zabýval se deuterovanou (těžkou) vodou. Navíc měl nosný nápad. Věděl, že u některých látek je fluorescence v D_2O větší než v H_2O , a chtěl tento jev použít u kapilární elektroforézy, aby snížil detekční limit – zvýšil citlivost metody. Nikdo to zatím před ním nedělal! A tak si dle literatury vybral dvojici látek: rhein a aloe emodin, jejichž separaci bude studovat. Doufal, že bude úspěšný.

Rhein je derivát anthrachinonu. Přirozeně se nachází v různých druzích rostliny reveň (*Rheum*). Ta je populární v tradiční čínské medicíně a její aktivní látky jako rhein vykazují protizánětlivé a projímavé účinky. Chemicky se jedná o 4,5-dihydroxy-9,10-dioxoanthracen-2-karboxylovou kyselinu s relativní molekulovou hmotností 284,22, která je např. rozpustná v DMSO (dimethylsulfoxidu). Zajímavé jsou jeho acidobazické vlastnosti (Obrázek 1).

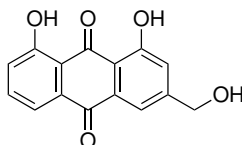


Obr. 1: Acidobazické vlastnosti rheinu

Úkol 1: Co znamená pK_a ? Vysvětlete (definujte).

Úkol 2: Přiřaďte k pK_{a1} a pK_{a2} rheinu tyto hodnoty: 8,52 a 4,45 a krátce vysvětlete, proč jste učinili zrovna tak.

Aloe emodin (1,8-dihydroxy-3-hydroxymethylantracen-9,10-chinon), který je součástí *Aloe vera*, je v mnohém podobný rheinu. Výtahy z této rostliny (včetně aloe emodinu) se používají např. v kosmetickém nebo potravinářském průmyslu.



Obr. 2: Strukturální vzorec aloe emodinu

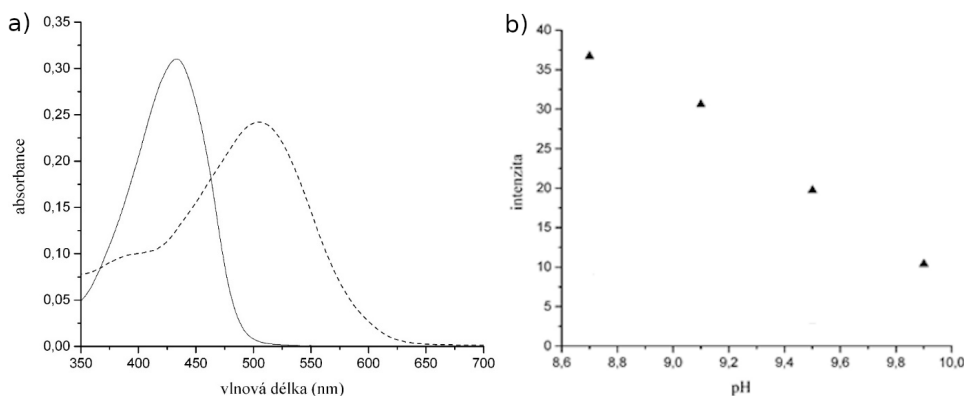
Co musel Pavel v laboratoři udělat ze všeho nejdříve, byla příprava zásobních roztoků analytů (zkoumaných látek) a borátového pufru jako základního elektrolytu.

Úkol 3: Vypočítejte navážku rheinu (s přesností na desetiny miligramu), který je potřeba pro přípravu 5 ml roztoku v DMSO o koncentraci $3,1 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} . Jaké laboratorní pomůcky (ne přístroje!) jsou pro tento úkol potřeba? (Uveďte nejméně 3.)

S pufrem jste se seznámili v první sérii. Ten borátový si Pavel připravil tak, že nejprve rozpustil navážku kyseliny trihydrogenborité v lehké, př. těžké vodě a následně na cílové pH upravil roztokem NaOH o koncentraci 0,1 mol dm^{-3} za použití pH metru.

Úkol 4: Napište rovnici interakce (protolytickou rovnici) kyseliny trihydrogenborité s normální vodou.

Poté si změřil spektra rheinu na absorpčním fotometru a spektrofluorimetru (obrázek 3a a 3b). Všiml si jedné zajímavosti. Naředil-li se (třeba 10 \times) zásobní roztok rheinu normální vodou (DMSO je mísitelné s H_2O , rhein se po naředění nevysráží) nebo pufrem o pH 9,5, roztoky mají odlišnou barvu. Vodný roztok má žlutou, kdežto pufr má červenou. Zajímavá je rovněž závislost fluorescence na pH v zásadité oblasti.



Obr. 3: Absorpční charakteristika rheinu v různém prostředí (3a) a závislost intenzity fluorescence rheinu na pH (3b)

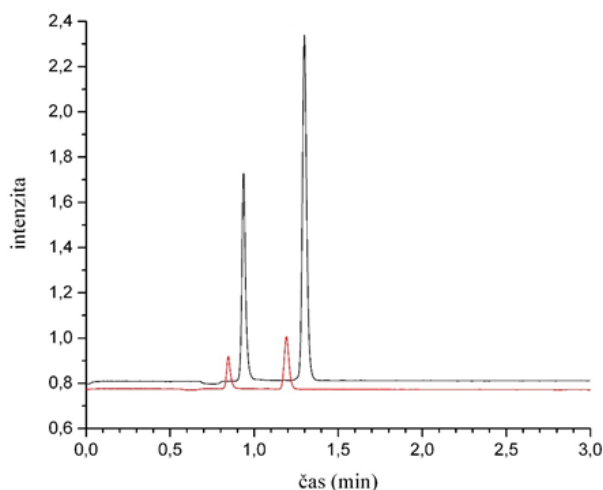
Úkol 5: S ohledem na Obrázek 3a určete, jaká křivka (plná či čárkovaná) odpovídá absorpci rheinu při pH = 9,5 a vysvětlete, proč jste se tak rozhodli.

Úkol 6: Dle Obrázku 3b fluorescence rheinu s rostoucím pH klesá. Vysvětlete proč.

Po úvodních experimentech zaměřených na spektroskopické vlastnosti analytů se Pavel pustil do modelové separace dvou podobných látek – rheinu a aloe emodinu. Měl k dispozici moderní přístroj kapilární elektroforézy a nebyl na to sám – ze začátku mu pomáhala starší studentka, doktorandka, přece jenom byl Pavel začínající student a sám si netroufal.

Nejprve si připravil kapiláru z taveného křemene potaženou polyimidovým povlakem (dodává kapiláře pružnost) s vnitřním průměrem 50 μm a na jejím konci pomocí plamene a kyseliny sírové vyleptal okénko pro fluorescenční detekci. Kapiláru umístil do přístroje, kam rovněž umístil i vialky se základním elektrolytem a nastavil pomocí počítače a softwaru promývání kapiláry pufrem.

Pro separaci zvolil následující podmínky: dávkování hydrodynamické (15 mbar po dobu 5 s); separační napětí +10 kV (tedy migrace od „kladné k uzemněné elektrodě“), teplota 25 $^{\circ}\text{C}$. Zásobní roztok rheinu byl naředěn 1000 \times a aloe emodin 500 \times H_2O nebo D_2O . Tyto roztoky byly dávkovány. Pufr měl pH 9,50. Detektor měl LASER o vlnové délce 488 nm. Výsledek separace lze vidět na Obrázku 4.



Obr. 4: Elektroferogram separace analytů, červená křivka pro pufr z H_2O a černá pro pufr z D_2O

Celý proces si lze představit následovně: po naplnění kapiláry základním elektrolytem se tlakem nadávkuje vodný roztok obsahující analyty. V tomto okamžiku je tedy na začátku kapiláry krátká zóna vody s analytem, zbytek kapiláry je vyplněn elektrolytem. U kladné elektrody, která je spojena se začátkem kapiláry, se pak vymění vialka s vodou a analyty za vialku se základním elektrolytem a následně se aplikuje separační napětí. Jednotlivé analyty se začnou rozdělovat v důsledku rozdílných elektroforetických mobilit a budou migrovat k uzemněné elektrodě. Důležitou roli hraje i elektroosmotický tok (EOF), který mimo jiné unáší i všechny neutrální látky. (Doporučuji si zopakovat toto téma z první série ViBuChu).

Úkol 7: Během analýzy bylo použito dávkování hydrodynamické (tedy dávkování tlakem). Jaký je další možný typ dávkování v kapilární elektroforéze?

Za povšimnutí stojí, že zásobní roztoky analytů byly naředěny ne do základního elektrolytu (borátového pufru o $\text{pH} = 9,50$), ale do normální či těžké vody z důvodu „stackingu“. Jedná se o techniku, při které dochází k zakoncentrování zóny analytu.

Úkol 8: Popište, jaký vliv má použití stackingu při analýze na tvar píků separovaných látek (zaměřte se na výšku a šířku píků).

Úkol 9: Zkuste odhadnout a vysvětlit pořadí analytů (rheinu a aloe emodinu), ve kterém migrovaly a byly zachyceny fluorescenčním detektorem (obrázek 4). Kde by se nacházel pík na elektroferogramu, kdybychom použili značkovač (marker) EOF, kterým by byla neutrální látka jako např. DMSO?

Při pohledu na elektroferogram se Pavel zaradoval. Signál (pík) při užití D_2O byl značně vyšší v porovnání s H_2O . Proto si ještě vypočítal limit detekce (LOD) (rovnice 1) rheinu a číselně vyjádřil, kolikrát se snížil při použití D_2O .

$$LOD = \frac{3 \cdot s \cdot c}{H} \quad (1)$$

kde s je směrodatná odchylka šumu (0,001 jednotek), c je koncentrace analytu a H je výška píku (pro H_2O : $H = 0,2379$ a pro D_2O : $H = 1,561$ jednotek).

Úkol 10: Vypočítejte *LOD* rhenu podle rovnice 1 pro analýzu v D_2O a H_2O a číselně vyjádřete, kolikrát se limit detekce vlivem těžké vody snížil. Zaokrouhlete na dvě platné číslice.

Pavel měl velkou radost a jeho vedoucí s ním. Úspěšně ukázal, jak lze vylepšit separaci pomocí těžké vody. I toto bývá úkolem analytické chemie. Navíc výsledky využije nejen pro závěrečnou práci, ale i pro vědecký článek, který bude se svou školitelkou připravovat.

Sovička chystá letní soustředění...

