



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

Ročník 16 (2017/2018)

Série 4

**Termín pro odeslání řešení 4. série:
30. 4. 2018**

Elektronicky (PDF)	Papírově
http://ksicht.natur.cuni.cz/ odeslani-resi	KSICHT Přírodovědecká fakulta UK Hlavova 2030 128 43, Praha 2

Anketa

Milí řešitelé, jsme rádi, že se účastníte KSICHTu. Snažíme se, aby vám řešení úloh nepřineslo jen pochvalu vyučujícího chemie, protože jste řešili úlohy zrovna z jeho předmětu, ale aby vám seminář přinášel co nejvíce znalostí, možností k zamyšlení a snad i trochu zábavy. Potřebujeme proto znát váš názor. Byli bychom velmi rádi, kdybyste si našli chvílku na zodpovězení několika málo otázek¹. Předem vám děkujeme za pomoc a přejeme vám hodně úspěchů nejen při řešení úloh KSICHTu.

Závěrečné soustředění KSICHTu

Od 17. do 22. června se v Praze na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy uskuteční soustředění KSICHTu. Na programu budou přednášky z různých oblastí chemie a práce v laboratoři. Laboratorní úlohy se budeme snažit sestavit tak, aby si na své přišel jak začátečník, tak i zkušený chemik. Samozřejmě nebudou chybět ani hry na odreagování. Ubytování a strava budou hrazeny. Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů po třetí sérii. Máte-li zájem, neváhejte se přihlásit² bez ohledu na to, jak si ve výsledkové listině stojíte, nejpozději do 22. 5. Podrobnosti o soustředění zveřejníme na odkazované stránce v květnu, kdy vás rovněž budeme informovat e-mailem.

Výlet s KSICHTem

Pozor, pozor! I letos se bude konat jarní výlet s KSICHTem, a to 20. až 22. 4. ve Znojmě. Prosíme zájemce, aby se včas zaregistrovali na stránkách KSICHTu³, a to co nejdříve, počet míst je omezen! Informace k výletu budeme na webu průběžně aktualizovat.

¹ <http://ksicht.natur.cuni.cz/anketa>

² <http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

³ <http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu>

Úvodníček

Milé řešitelky, milí řešitelé,

Mám velkou radost z toho, že vám v úvodníčku mohu oznámit několik novinek, které pro vás KSICHT připravuje. Vezměme to popořadě, od malých překvapení k těm větším.

Myslím, že nikoho z vás nezaskočí pomalu, ale jistě se blížící jarní výlet s KSICHTem. Ten nás tentokrát zavede k jedné z hranic republiky, do města, které bohémové vidí dvojmo. Rozhodně je na co se těšit, proto mějte oči na stopkách a očekávejte brzké spuštění přihlašování.

Další z chystaných akcí bude letní soustředění. Proběhne tradičně na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, a to již podvanácté. Neváhejte si proto v diáři zarezervovat termín od 17. do 22. června. Čeká nás týden nabitý nejen laboratorními úlohami a přednáškami, v plánu je i tradiční zajímavá exkurze a hry. Odhalit, jaké téma na vás letos orgové chystají, vám pomůže následující video: <https://youtu.be/JWjOWN6gIpA>. Předeseílám, že tématem rozhodně nebude „Nezodpovědné chování v laboratoři“, ač by to po shlédnutí videa někoho mohlo napadnout.

Nyní se dostávám k odhalení největší novinky. KSICHT se dočká zbrusu nových internetových stránek! Není žádným tajemstvím, že naše současné stránky už mají retro nádech, co se grafiky i funkcionality týče.

Dovolte mi nostalgické intermezzo. Vzpomínám s úsměvem na doby, kdy jsem v kvintě gymnázia začala řešit KSICHT. Grafika měnící s ročním obdobím mi připadala „fakt cool“. Po webových stránkách v té době nikdo přeci ani nemohl chtít víc! Facebook byl ještě v plenkách, instagramy a snapchaty neexistovaly, twitter tu nikdo neznal a největším projevem virtuální tvořivosti byl osobní blogísek.

V těch časech byly naše stránky bezva. Doba ale pokročila a rok 2018 si žádá vyspělejší řešení. Proto se s námi můžete těšit na spuštění nových stránek, a to hned od příštího školního roku.

Před jejich spuštěním také proběhne diskuze, nakolik by bylo nutné přijímat neelektronická řešení, pokud by pro vás orgové přichystali návody pro kreslení vzorců ve vybraných programech a návod na tvorbu pdf souborů. Ve svých emailových schránkách proto můžete očekávat dotazník, ve kterém vás vyzpovídáme. Na základě vašich odpovědí potom zvolíme další strategii, proto se nebojte vyjádřit svůj názor.

Nakonec se samozřejmě dostávám k nejčerstvější várce úloh. Poslední série bude odpočinkovější než předchozí dvě. Svědčí o tom i počet bodů, které

dohromady můžete získat. Rozhodně to ale neznamená, že by úkoly, jimž budete čelit, byly méně zajímavé.

První úloha je jako stvořená pro hračky. Výzva spočívá v řešení organického bludiště Kuby Režnáka, našeho oblíbeného šikanátora. Dodržujte zadaná pravidla a úspěch budete mít zaručený.

V druhé úloze vás Léna Šimonová uvede do základů „PíSÍÁru“. Vzhledem k tomu, že tato metoda znamenala v biochemii absolutní revoluci, není vůbec od věci se s ní lépe seznámit.

Pája Muchová vám přiblíží problematiku genetických chorob, konkrétně metabolických poruch metabolismu aminokyselin a screeningu, který umožňuje jejich brzké odhalení.

Vojta Hamala nabídne jiný pohled na chemickou technologii, a to ten ekonomický. Vžijte se do role majitele chemické firmy na výrobu DME a poraďte si s rozpočtem!

Poslední, seriálová úloha Michala Řezanky bude příjemně praktická. V obálce dostanete vybavení potřebné k tvorbě vlastních nanočástic. Pusťte se tedy do experimentování s redukčními činidly a pošlete nám fotku vás a vašeho výtvoru.

Drazí KSICHŤáci a drahé KSICHŤačky, pokud jste nezvykle dlouhý úvodníček dočetli až sem, děkuji vám za pozornost. Zároveň doufám, že se směle pustíte do poslední série úloh v tomto školním roce a že se setkáme na některé z nadcházejících akcí.

Za kolektiv organizátorů

Ifka Hrubá

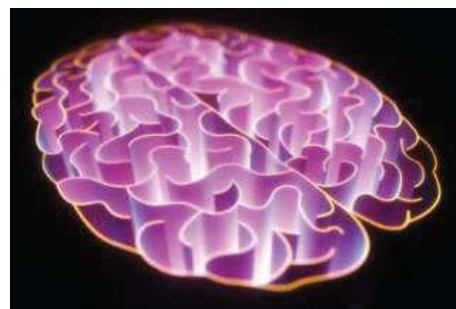
Zadání úloh 4. série 16. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Strukturní bludiště

(7 bodů)

Autor: Jakub Režňák

Vizualizace a zápisy složení látek jsou jedním z problémů, kterými se chemie zabývá. Správně zvolený způsob zápisu práci usnadňuje, špatně zvolený ji naopak komplikuje. Volte tedy pečlivě!



Úspěšně projít strukturním bludištěm není nijak těžké, musíte dodržovat jen pár základních pravidel.

Pohyb bludištěm probíhá přesunem z jednoho šestiúhelníkového pole na druhé, které s předchozím sousedí stranou. Ze startu se vydáte na sloučeninu 1, následuje sloučenina 2, poté sloučenina 3 atd. Po sloučenině 6 následuje zase sloučenina 1 a stále dokola, dokud nedorazíte do cíle. Na políčko cíle nesmíte vstoupit dříve než po 6 krocích.

Startem i cílem je sloučenina obsahující dvakrát více atomů C než N.

Sloučenina 1 má vždy stejný počet atomů vodíku jako předchozí sloučenina.

Sloučenina 2 má vždy více volných elektronových párů než předchozí.

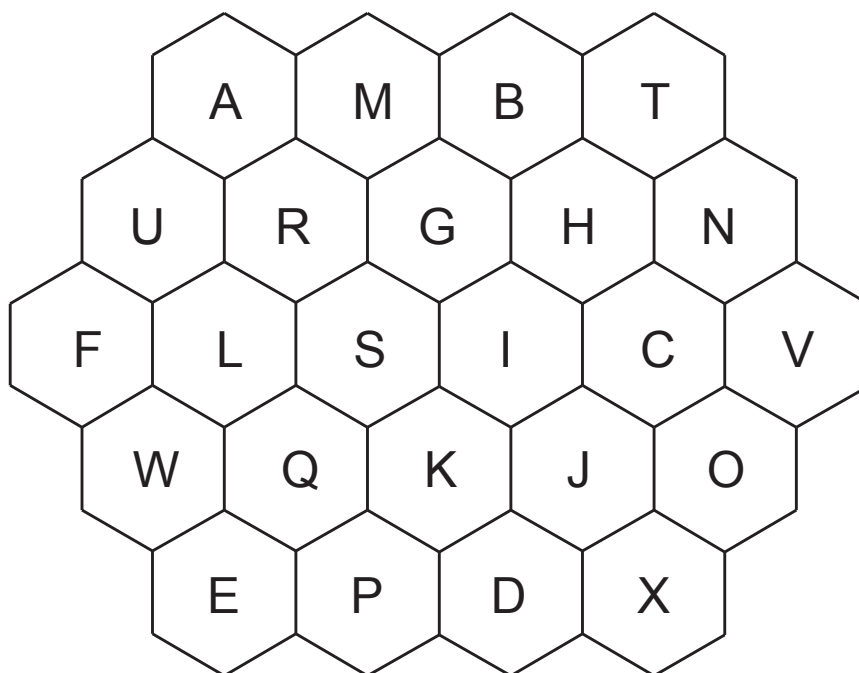
Sloučenina 3 má vždy stejný počet π vazeb jako předchozí.

Sloučenina 4 má vždy o jeden heteroatom více než předchozí.

Sloučenina 5 má stejný počet atomů uhlíku jako předchozí.

Sloučenina 6 neobsahuje cyklus.

Ve chvíli, kdy projdete bludištěm, na vás čeká další úkol. Každá sloučenina, která tvoří cestu bludištěm, představuje atom v hledané molekule a každá cesta (přesun mezi poli) představuje vazbu v této molekule. Pokud jsou mezi dvěma sloučeninami dvě možné cesty, jedná se o dvojnou vazbu apod. Sloučeniny obsahující kyslík představují atom kyslíku, sloučeniny obsahující dusík představují atom dusíku, ostatní sloučeniny představují atom uhlíku. Atomy vodíku doplňte tak, aby všechny atomy ve sloučenině byly plně vyvážány a skupiny obsahující dusík a kyslík byly elektroneutrální (např. $-\text{COOH}$ a ne $-\text{COO}^-$).



Pod jednotlivými písmeny v bludišti se skrývají následující sloučeniny:

A) methanol I)	I) propan	Q) methanthiol
B) fenol	J) methylamin	R) dithian
C) chlorbenzen	K) pyrazol	S) pyridin
D) furan	L) pyrimidin	T) pyrokatechol
E) sorbitol	M) benzen	U) formaldehyd
F) styren	N) vinylchlorid	V) pyrogallol
G) thiokresol	O) chlormethan	W) acetylen
H) benzimidazol	P) acetaldehyd	X) methan

Výsledná sloučenina představuje látku, kterou by nemělo být těžké identifikovat.

1. Jak se jmenuje sloučenina, kterou jste v bludišti získali?
2. Vyskytuje se tato látka běžně v lidském organismu? Jakým způsobem se dostává do lidského organismu nebo jakým způsobem v něm vzniká?

Každá látka, která se vyskytuje v organismu, je buď biogenní a má v něm nějaký fyziologický význam, nebo je cizorodou látkou, také s možnými účinky na organismus.

3. Má látka z bludiště nějaký význam v lidském organismu? Jaké jsou důsledky její přítomnosti?

Během průchodu bludištěm jste si mohli všimnout, že některé sloučeniny nejsou pojmenovány systematickými názvy. Často je jejich triviální název natolik používaný, že s tím systematickým se téměř neseťkáte.

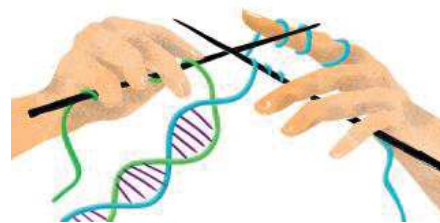
4. Vyberte 8 ze sloučenin pojmenovaných nesystematicky a napište jejich přísně systematické názvy.

Úloha č. 2: DNA snadno a rychle

(7 bodů)

Autorka: Lenka Šimonová

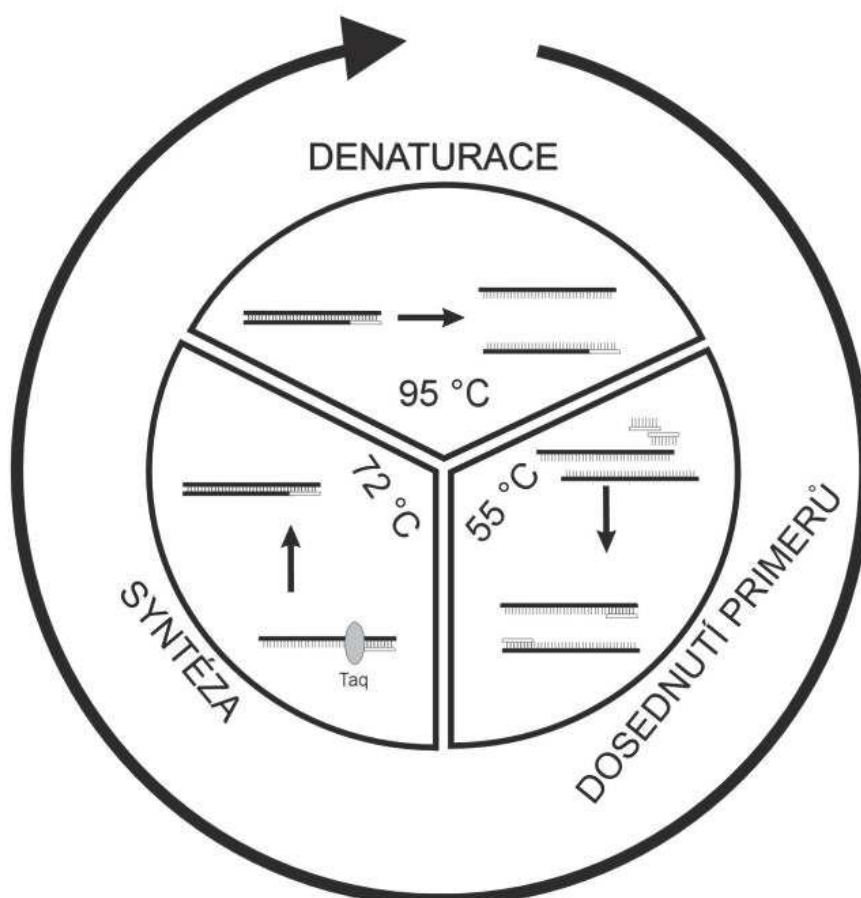
Každá firma musí mít dobré „Pí-Ár“, někdo rád pije „Ár-Sí“ kolu, někdo nedá dopustit na svůj „Pí-Sí“. Ale biochemik si ze všeho nejvíc cení toho, že byl vynalezen „Pí-Sí-Ár“.



A co že to vlastně je? PCR, neboli polymerasová řetězová reakce (angl. polymerase chain reaction), je metoda zmnožení určitého úseku DNA, hojně používaná biochemiky po celém světě.

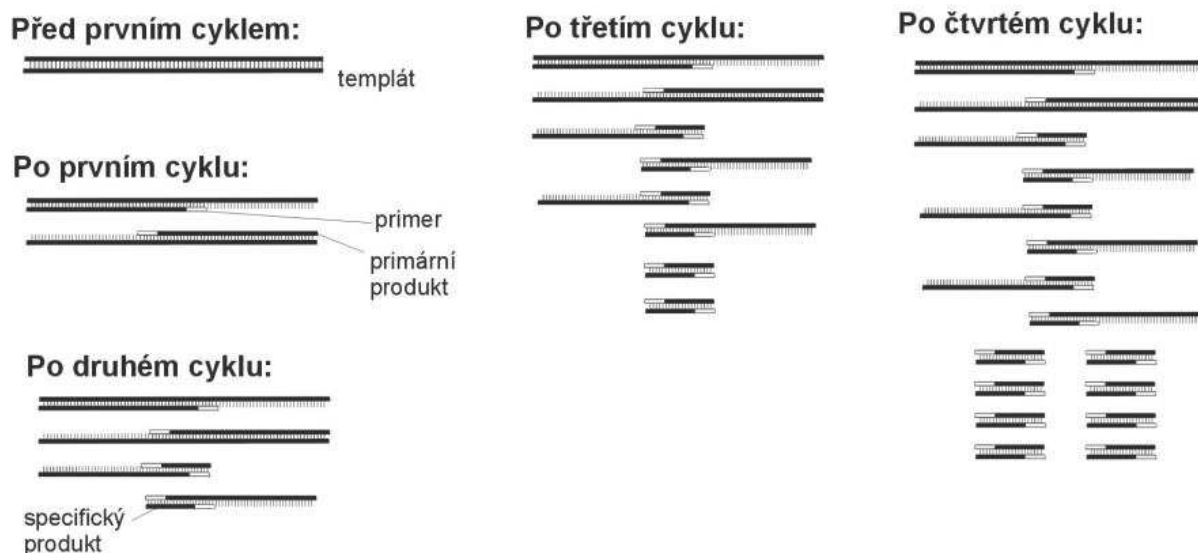
Během PCR se cyklicky opakují tři kroky:

- I. Denaturace DNA: rozpletení dsDNA (dvouvláknové, double stranded) na dvě vlákna ssDNA (single stranded)
- II. Nasedání DNA primerů – značek, od kterých může pracovat DNA polymerasa
- III. Syntéza DNA za použití termostabilní DNA polymerasy



Obrázek 1: Schéma PCR

1. Jak je možné, že DNA polymerasa, jakožto enzym, zůstane aktivní i po denaturačním kroku? (Uveďte, jaké typy vazeb a strukturní motivy přispívají k teplotní stabilitě proteinu.) U jakých typů organismů můžeme tyto speciální formy enzymů nalézt?
2. Co by se stalo, kdyby pro PCR nebyla použita termostabilní DNA polymerasa?
3. Jaké je kódové označení této polymerasy v mezinárodním EC značení? Uveďte i konkrétní popis jednotlivých čísel. (Tedy název třídy, podtřídy, podpodtřídy a celý název enzymu.)
4. Během PCR postupně vznikají různé produkty, již po druhém cyklu je ve směsi přítomen finální specifický produkt a s každým dalším cyklem se jím reakční směs stále obohacuje.



Obr. 2.: Vývoj reakční směsi během prvních čtyř cyklů PCR

5. Napište, kolik teoreticky může vzniknout z jedné molekuly templátové dsDNA molekul a) ssDNA primárního produktu (*ssP*), b) dsDNA specifického produktu (*dsS*) a c) dsDNA templátové DNA (*dsT*) po n cyklech. (Vyjádřete jako funkci n .) Poté vypočítejte příslušné hodnoty pro $n = 35$ cyklů.
6. A jdeme na to! Abychom mohli začít PCR, potřebujeme nejprve namíchat reakční směs. Doplňte množství, respektive finální koncentraci, reaktantů v Tabulce 1. Uveďte všechny výpočty (rovnice, dosazení, výsledek), případně slovně okomentujte. Celkový objem reakce je 30 μ l.
7. Co to jsou „dNTPs“? Proč musí být přítomny v reakční směsi?

8. Zde byla použita polymerasa Phusion, která má velmi malou chybovost. Uveďte alespoň tři další polymerasy použitelné pro PCR a napište, z jakého organismu pocházejí.

Tabulka 1: Rozpis reakce

	$V / \mu\text{l}$	c_{final}
5x Phusion HF Buffer ⁴		1x
10 mM dNTPs		0,5 mM
10 μM kódující primer	1,5	
10 μM reversní primer	1,5	
DNA, 1 mg/l	5	
Phusion DNA polymerasa, 2000 U/ml		20 U/ml
H ₂ O		
celkem	30	

9. Navrhněte sekvenci DNA primerů pro zmnožení DNA metodou PCR. Primery navrhněte tak, aby se během PCR namnožil podtržený úsek níže uvedené sekvence. (Sekvenci obou primerů uvádějte ve směru 5' → 3'.)

5'-AGAGGTGCTACGCTACAGCTAAATCGTAAACTTACTTGTAATCT
 GGAATAGAGCCAAGACATCAGAATCAGATCAAAACGTAGCTCGATCG
 TATCGATCTGGCTAATCGTCGACTACTAAGCTTCGATTCGACTGTTCTA
 TTGCAGCTCCATTGATCGATCGATTTTGGCTTAGCGTCATGCTAATCGAT
 TGCACACAGCTCGTTGAAGAACTTAATCTCATGATCCCATATGCATGT
 GACTCGTCAATCGACATTGCCGATTGCTACATCGTCATCGACATTGCA
 TCGTCATCGAGTTTCATTAAGCTCACATCGTCAGACACAGATTTGCTA
 GTGGATAGGGCTACATATCGACTAAAGACGAGATCGTATAGAGATCT
 A-3'

10. Představte si, že jste právě provedli PCR, ale nevznikla vám žádaná DNA. Vymyslete alespoň 5 důvodů, proč by tomu tak mohlo být?
11. A protože i PCR potřebuje dobré PR, vaším posledním úkolem je nakreslit či namalovat propagační leták pro PCR. Vaší kreativité se meze nekladou. Můžete použít klasické techniky – tužky, pastelky, tempery, ... (v tom případě svůj výtvar naskenujte), nebo můžete použít svůj oblíbený grafický program. Své výtvary s názvem „PCR_prijmeni_jmeno“ pošlete na e-mail lenka.simonova@ksicht.natur.cuni.cz.

⁴ Jedná se o „biochemické“ značení, používané často u pufrů. Tento zápis znamená, že pufr je třeba 5x naředit, abychom dosáhli správné koncentrace. Výsledná koncentrace tedy bude 1x Phusion HF Buffer. Výrobce například nechce prozradit složení svého pufru, proto jen napíše, kolikrát je třeba ho naředit.

Úloha č. 3: Novorozenecká

(8 bodů)

Autorka: Pavlína Muchová



Od roku 2009 se v ČR každému novorozenci provádí neonatální screening pro zjištění 18 geneticky podmíněných onemocnění, z toho 7 se týká metabolických poruch aminokyselin. Provádí se odebráním kapky krve z patičky dítěte, jejím zaschnutím na papíru a následnou analýzou. Podívejme se na některé z těchto vzácných onemocnění.

1. Nejznámější z takto zjišťovaných poruch je fenylketonurie. Metabolismus které aminokyseliny je v případě tohoto onemocnění poškozen? Uveďte její vzorec a název.
2. Jaký enzym u fenylketonurie zcela chybí nebo je přítomen jen v zanedbatelném množství? Napište schematickou rovnici reakce, kterou katalyzuje.

Z velmi vzácných poruch se testuje argininemie.

3. Napište vzorec látky, která se při tomto onemocnění objevuje ve zvýšeném množství v krvi.
4. Součástí jakého významného cyklu tato látka je?
5. Který enzym je při této poruše nepřítomen? Napište schematicky reakci, kterou katalyzuje a jeho název.

Třetí metabolickou chorobou, na kterou se podíváme, je leucinóza, neboli nemoc javorového sirupu.

6. Metabolismus kterých aminokyselin je zde postižen? Jak lze tuto skupinu aminokyselin AMK souborně pojmenovat?
7. Který enzym je postižen? Napište schematicky jednu z reakcí, kterou katalyzuje.
8. Proč se této chorobě říká nemoc javorového sirupu?
9. Co mají všechny aminokyseliny z této úlohy společného?
10. Vzorek z patičky se neodebírá ihned po narození, ale až přibližně třetí den po porodu. Vysvětlete, proč tomu tak je.

K analýze se velmi často využívá tandemové hmotnostní spektrometrie. Tato metoda je výhodná pro testování především díky svému snadnému provedení a vysoké citlivosti. Stačí si přečíst spektrum a v případě, že chybí pík přirozeného metabolického produktu, ale hromadí se samotná aminokyselina a její patologický a většinou též toxický metabolit, je diagnóza jednoznačná.

11. Vyberte si z této úlohy tři aminokyseliny, pokuste se pro ně určit hlavní produkt ionizace a uveďte, jakou hodnotu poměru m/z pro ně očekáváte.

Úloha č. 4: Trable pana Šmudly

Autor: Vojtěch Hamala

(14 bodů)

Pan Šmudla je velmi schopným chemikem, technologem a manažerem. Za svůj úspěch vděčí i chemickým znalostem, které dokázal využít k vybudování vlastní firmy na výrobu dimethyletheru (DME), která mu přináší nemalé zisky. V současné době patří pan Šmudla mezi největší výrobce DME v celé Evropě.



1. Najděte alespoň 3 dodavatele, u kterých byste mohli nakoupit DME ve velkých (alespoň tunových) množstvích. Jaká je obvyklá cena za 1 tunu DME?

Než se pustíme dál v našem provozně-ekonomickém dobrodružství, zaměříme se na chvíli na dimethylether v chemických souvislostech.

2. Vyhledejte a vyjmenujte alespoň pět využití DME. Napište nám také, které z nich je nejčastější.
3. Jedním z nejvýznamnějších způsobů výroby DME je katalytická dehydratace methanolu. Zapište tuto reakci rovnicí a vypočítejte hmotnost methanolu, který potřebujeme k výrobě jedné tuny DME. Předpokládejte, že všechny methanol zreaguje na DME.
4. Je předpoklad z úkolu 3 o plně zreagovaném methanolu správný? Stručně diskutujte.

Minulý týden postihla firmu pana Šmudly vnitřní krize. Právě v období vrcholící reorganizace distribuční sítě DME podal hlavní manažer výpověď a přešel ke konkurenci. Žádný z ostatních zaměstnanců si nezískal takovou důvěru pan Šmudly, a ten se proto rozhodl opustit laboratoř a udělat manažerskou práci sám.

DME se vyrábí ve třech závodech strategicky rozmístěných po Evropě. Z těchto závodů je třeba DME přesunout do čtyř distribučních center, ze kterých si již DME vyzvednou odběratelé. Po bývalém manažerovi zůstala na stole tabulka obsahující vypočítané jednotkové náklady v € pro přesun zboží z jednotlivých závodů do distribučních center, výrobní kapacity jednotlivých závodů a požadavky distribučních center.

5. Na základě přiložené tabulky 1 navrhnete pomocí vhodně zvolené metody množství DME, které se má přesunout z jednotlivých závodů do distribučních center a určete přepravní náklady. (Plný počet bodů získáte za nalezení optimálního řešení, za jiné řešení očekávejte neúplný počet bodů odpovídající vzdálenosti od optima.)

Tabulka 1: Informace o distribučních centrech

Závod	Distribuční centra				Kapacita výroby závodu
	1	2	3	4	
A	41 €	32 €	45 €	84 €	1000 t
B	108 €	82 €	22 €	68 €	2000 t
C	111 €	85 €	26 €	88 €	2500 t
Požadavky distribučních center	800 t	1200 t	1600 t	1900 t	

Poznámka k tabulce: *Tabulka obsahuje množství požadovaná distribučními centry 1-4 (poslední řádek) v tunách, kapacitu výroby závodů A-C (sloupec zcela vpravo) a náklady v € na přesun jedné tuny DME pro všechny možnosti přesunu. Např.: kdybychom chtěli přesunout 100 tun DME ze závodu B do distribučního centra 4, náklady na tuto přepravu by se rovnaly $100 \cdot 68 = 6\,800$ €.*

Protože manažerská práce začala pana Šmudlu velmi bavit, najednou bum! V hlavě mu přímo explodoval nápad. Rozhodl se si naplánovat a splnit svůj dlouholetý sen: vybudovat závod na výrobu nitroglycerinu.

- Pomocí chemického schématu popište výrobu nitroglycerinu. Nezapomeňte na reakční podmínky.
- Explozivní vlastnosti nitroglycerinu jsou všeobecně známé, ale víte také, že nitroglycerin má i rozsáhlé využití v lékařství? Uveďte alespoň dva příklady.

Pana Šmudlu samozřejmě zajímá, kolik by mohl uskutečněním svého snu vydělat. Spočítal si, že na postavení závodu vynaloží jednorázově 500 000 €, hrazených z vlastního kapitálu. S prodejem nitroglycerinu bude moci začít od 2. roku a po schůzce s iránským obchodním agentem, který chce od pana Šmudly nakupovat nitroglycerin výhradně pro zásobování nemocnic, dokázal pan Šmudla odhadnout budoucí zisky: jejich výši najdete v příložené tabulce. Životnost továrny je 10 let. Protože má pan Šmudla ekonomické cítění, uvědomuje si, že euro dnes je cennější než euro příští rok a budoucí příjmy i výdaje je třeba diskontovat. Diskontní sazbu určil jako 0,1 po celých 10 let. Tato diskontní sazba znamená, že 1000 € vydělaných v příštím roce má v tuto chvíli hodnotu 909 €. Přesný vzorec pro výpočet si jistě najdete sami.

- Jedním z nejdůležitějších sledovaných ekonomických parametrů je peněžní tok. Znáte jeho častěji používaný anglický název? Stručně vysvětlete, v čem se liší od tradičního výsledku hospodaření.

9. Pomozte panu Šmudlovi s potřebnými výpočty a doplňte do tabulky kumulovaný peněžní tok, diskontované příjmy i výdaje, kumulovaný diskontovaný peněžní tok, určete čistou současnou hodnotu investice (NPV), dobu zvratu (neboli dobu návratnosti) investice a diskontovanou dobu zvratu investice. Pro všechny výpočty můžete použít vhodný tabulkový procesor. Všechny částky jsou v €.

Tabulka 2: Toky peněz uvedené v €

Rok	Příjmy	Kumulovaný peněžní tok	Diskontované příjmy a výdaje	Kumulovaný diskontovaný peněžní tok
1	0	-500000		
2	50000			
3	80000			
4	100000			
5	100000			
6	100000			
7	100000			
8	100000			
9	100000			
10	100000			

Vámi vypočítané hodnoty slouží jako prvotní ukazatele pro vedení podniku umožňující posoudit, zda se panu Šmudlovi vyplatí investici provést. Při vůbec prvním zvažování investice sledujeme tyto požadavky: aby NPV investice byla kladná, doba zvratu investice nepřesahovala polovinu doby, kdy investice přináší příjmy a diskontovaná doba zvratu byla kratší než doba trvání investice.

10. Znáte nějaké další ukazatele? Vyberte alespoň jeden a popište, co znamená. Proveďte krátkou úvahu o ekonomické výhodnosti této investice.

Úloha č. 5: Netřpytí se všechno, co je zlato

(8 bodů)

Autoři: Michal Řezanka a Jaroslav Grof



Jelikož se letošní seriál zabývá nanomateriály, jistě již netrpělivě vyhlížíte seriálovou úlohu, abyste si také nějaké nanočástice připravili.

V seriálové úloze se budeme zabývat přípravou nanočástic, jejich stabilitou a funkcionalizací. Spolu s brožurkou jste obdrželi⁵ plastovou mikrozkušavku, ve které je žlutooranžový prášek. Jde o tetrachloridozlatitan draselný. Jak již můžete vytušit ze vzorce, jedná se o poměrně neškodnou chemikálii. Stačí vám tedy dodržovat základní pravidla – chemikálii nejíst, nedávat si jí do oka a po skončení práce si umýt ruce.

1. Ke každé komerčně dostupné chemikálii existuje dokument, který vás upozorní na rizika s ní spojená. Jak se tento dokument jmenuje? Vypište čísla rizikové věty a bezpečnostní oznámení, které se vztahují k přiložené chemikálii.

V seriálu jste se dozvěděli, jak z tetrachloridozlatitanu draselného připravit zlaté nanočástice redukcí citronanem sodným. Kromě této metody existuje přehršel jiných způsobů, jak připravit zlaté nanočástice. Lze zde využít i koncept „green chemistry“.

2. Co tento termín znamená, pokud se použije v oblasti syntézy nanočástic?
3. Připravte zlaté nanočástice s použitím jiného redukčního činidla než kyseliny citrónové či jejích solí. Mějte na paměti, že větší množství $K[AuCl_4]$ nedostanete: nespotebujte tedy všechnu zlatitou sůl do jednoho pokusu. Odebírejte si pro jednotlivé pokusy po malých množstvích, nebo si připravte zásobní roztok a z něj si odlévejte. Jako důkaz úspěšné přípravy přiložte k řešení foto s aktuální brožurkou.⁶
4. Popište svůj experiment tak, aby podle něj kdokoliv z vašich spoluřešitelů byl schopen váš pokus zopakovat. Takový popis naleznete v experimentální části odborných článků.⁷ Doporučuji vám se takovýmto stylem inspirovat.

K části (cca 10 ml koloidního roztoku) vámi připravených zlatých nanočástic přidejte 1 ml 2% roztoku škrobu. K nanočásticím se škrobem a k původním nanočásticím přidávejte postupně chlorid sodný až do vytvoření nasyceného roztoku. Pozorování zapište a zdůvodněte.

⁵ Pokud jste mikrozkušavku neobdrželi, neprodleně si o ni napište na ksicht@natur.cuni.cz.

⁶ Fotky o velikosti maximálně 4 MB s názvem „aunp_prijmeni_jmeno“ posílejte na e-mail michal.rezanka@ksicht.natur.cuni.cz

⁷ <https://doi.org/10.1155/2018/8540172> (článek je anglicky, avšak řešení pište v češtině)

Řešení úloh 3. série 16. ročníku KSICHTu

Úloha č. 1: Vel'konočná

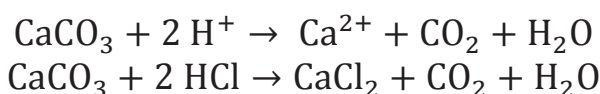
(8 bodů)

Autoři: Štefan Stanko a Štefan Malatíneć

1. Hlavná zložka vaječnej škrupinky A je uhličitan vápenatý – CaCO_3 . Doposiaľ najväčšie vajíčko, aké svet uzrelo, vážilo 454 g.

Zdroj: <http://www.guinnessworldrecords.com/world-records/heaviest-chicken-egg>

2.



$$m(\text{CaCO}_3) = 8,7 \text{ g}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$w(\text{HCl}) = 0,36$$

$$M(\text{HCl}) = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho(36\% \text{ HCl}) = 1,1791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

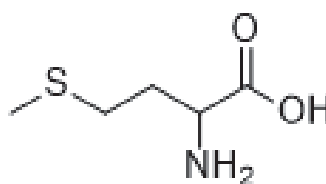
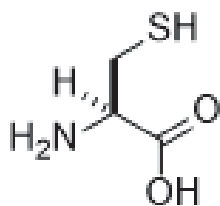
$$\begin{aligned}V(36\% \text{ HCl}) &= \frac{m(\text{HCl})}{\rho(36\% \text{ HCl}) \cdot w(\text{HCl})} = \frac{n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{\rho(36\% \text{ HCl}) \cdot w(\text{HCl})} = \\ &= \frac{2 \cdot m(\text{CaCO}_3) \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{CaCO}_3) \cdot \rho(36\% \text{ HCl}) \cdot w(\text{HCl})} = \frac{2 \cdot 8,7 \cdot 36,46}{100,09 \cdot 1,1791 \cdot 0,36} = 15 \text{ ml}\end{aligned}$$

3. Za hnedou farbou stojí protoporfyrín IX. Drozd čierny (kos čierny, *Turdus merula*) znáša modrozelené vajíčka, farbivo oocyanín (správne uviedlo 13 % riešiteľov). Za ostatné modré a zelené farbivá bolo udelených 0,1 bodu.
4. Hoci je ovalbumín zastúpený v najväčšom množstve, slúži iba na výživu. Za charakteristickú konzistenciu bielka je zodpovedný ovomucín (správne uviedlo 37 % riešiteľov). Medzi ďalšie proteíny patria konalbumín alebo ovotransferín (viažu Fe, prevencia infekcie, prísun Fe vyvíjajúcemu sa kurat'u).
5. Za žltú farbu vajíčka môžu dva karotenoidové pigmenty: luteín a zeaxantín. Ak by sme chceli mať dostať od sliepky vajíčka, ktoré budú mať červené „žltka“, museli by sme ich nakrmiť napríklad červenými papričkami, ktoré obsahujú kapsaicín. Ak by sme chceli vajíčka oranžové, potom by dobrým krmivom, ktoré by spôsobilo túto zmenu farby, mohla byť napríklad mrkva, ktorá obsahuje β -karotén.

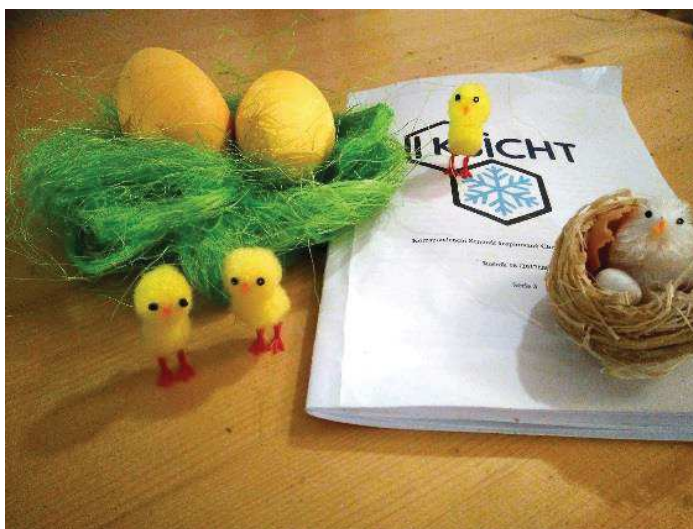
Oranžové žltko: oranžek, oranžák, oranžoutek, mandarínček, pomaranček, meruník, aurantiac, la narania, slnko v mlieku, mrkvotka.

Červené žltko: červenek, červeňák, rudík, ruďák, karkulák, rodoutek, ruber, bad blood, dračie oko, krvovník, ruměnka, červík.

6. Pri denaturácii bielkovín sa rozpadá ich sekundárna, terciárna a kvartérna štruktúra a vzniká neusporiadaná štruktúra.
7. Sulfidy železa, FeS_x .
8. Cysteín, metionín.



9. Kyselina naleptáva vaječnú škrupinku (úloha 2) a zvyšuje plochu vystavenú farbivu. Proteíny v škrupinke sú v kyslom prostredí kladne nabité a priťahujú záporne nabité molekuly farbív.
10. Ďakujeme za všetky zaslané fotografie.



Marie Grunová



Michaela Haasová



Veronika Kad'orková

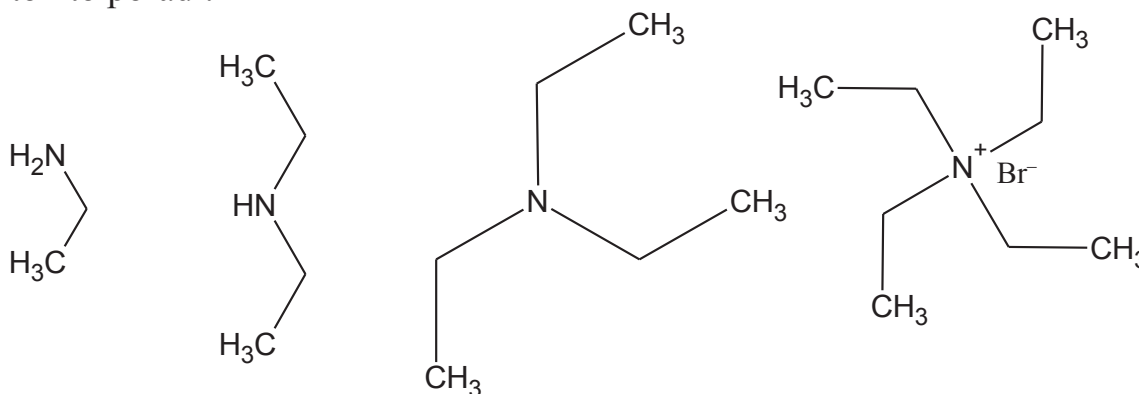
Otázka 1 – 0,4 bodu, 2 – 2 body, 3 – 0,6 bodu, 4 – 0,6 bodu, 5 – 1,4 bodu, 6 – 0,4 bodu, 7 – 0,4 bodu, 8 – 0,4 bodu, 9 – 0,8 bodu, 10 – 1 bod. Celkem 8 bodů.

Úloha č. 2: Dusík v záporném stavu

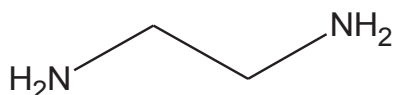
(9 bodů)

Autor: Jan Hrubeš

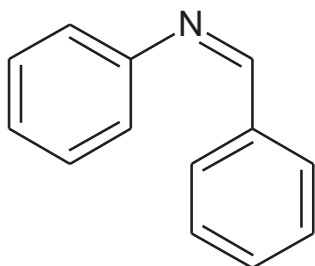
1. $R^1R^2R^3N$, R je alkylový zbytek nebo atom vodíku, ox. číslo dusíku je -III.
2. Ethylamin, diethylamin, triethylamin, tetraethylamonium bromid. Struktury v tomto pořadí:



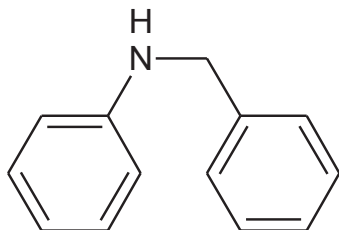
3. Amoniak – triethylamin – ethylamin – diethylamin. Triethylamin a ethylamin jsou svojí bazicitou srovnatelné (10,78 pro TEA vůči 10,87 pro ethylamin). Alkylové skupiny zvyšují elektronovou hustotu na dusíku, čímž ho činí více bazickým. Dusík v triethylaminu je ale stericky náročný, následkem čehož klesne jeho bazicita na úroveň methylaminu.
4. 1,2-diaminoethan. Poloviční počet bodů byl udělen za 2-bromethylamin, který by ovšem za daných podmínek reagoval s dalším podílem ftalimidu.



5. *N*-benzylidenanilin.

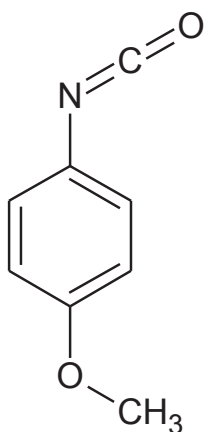


6. a) iminy
b) např. NaBH_4 , NaBH_3CN , případně i LiAlH_4
c) *N*-benzylanilin

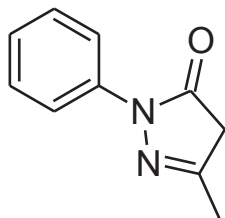


7. DMF, dimethylformamid – polární aprotické rozpouštědlo například pro $\text{S}_{\text{N}}2$ reakce, ethanol
8. Hoffmannovo odbourávání amidů. Z *p*-methoxybenzamidů.
9. *p*-methoxyfenylisokyanát, isokyanáty.

Struktura:



10. Struktura:



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

Úloha č. 3: Lanthanoidy**(12 bodů)**

Autoři: Adam Jaroš, Zdeněk Moravec

1. V paramagnetických látkách jsou dipóly (atomy nebo molekuly) orientovány náhodně, proto je výsledný magnetický moment nulový. Po vložení do vnějšího magnetického pole dojde k uspořádání dipólů a vzniklý magnetický moment se orientuje ve směru působícího magnetického pole. Po odstranění vnějšího pole dojde vlivem tepelného pohybu k vymizení magnetického pole.

Feromagnetické materiály mohou vykazovat spontánní magnetizaci, tj. chovají se jako permanentní magnety. Důvodem je přítomnost tzv. magnetických domén, což jsou oblasti v materiálu, kde jsou všechny dipóly orientovány stejným způsobem, takže generují nenulový magnetický moment. Při ochlazování feromagnetik na teploty blízké absolutní nule dochází k přeuspořádání dipólů takovým způsobem, že sousední dipóly mají opačnou orientaci. Toto uspořádání se označuje jako antiferomagnetické.

2. Obecný vzorec sloučeniny je $\text{Nd}_x\text{Fe}_y\text{B}_z$, nyní musíme vypočítat molární poměr jednotlivých prvků:

$$x : y : z$$

Abychom jej získali, musíme podělit jejich hmotnostní zlomek relativní atomovou hmotností

$$\frac{0,2668}{144,24} : \frac{0,7232}{55,84} : \frac{0,01}{10,81}$$

$$0,00185 : 0,0130 : 0,00093$$

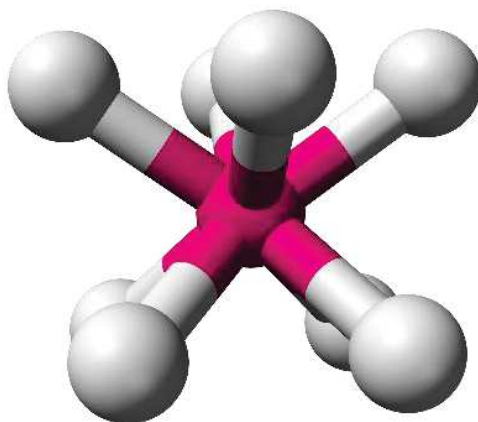
Získaný poměr vydělíme nejmenším členem, čímž získáme stechiometrické koeficienty

$$2 : 14 : 1$$

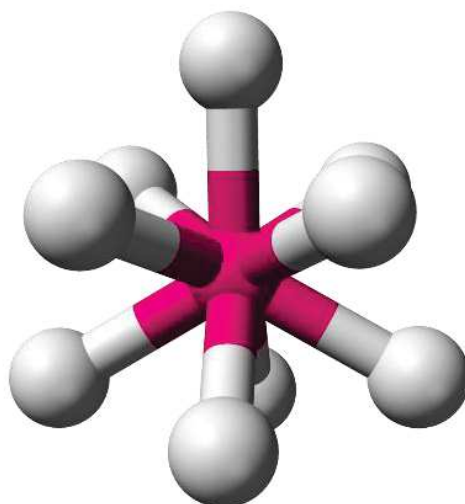


3. Vycházíme z jemně práškových kovů, které jsou lisovány v přítomnosti magnetického pole, což určuje konečné magnetické vlastnosti produktu. Mimo magnetů je práškovou metalurgií možno vyrobit např. materiály pro ložiska a brzdové obložení, které jsou tvořeny ocelí a keramickou složkou, např. karbidem křemíku, dále žáruvzdorné materiály založené na Al_2O_3 nebo MoSi_2 .
4. Ce^{4+} má elektronovou konfiguraci $[\text{Xe}]$, Eu^{2+} má $[\text{Xe}]4f^7$.
5. Lanthanoidová kontrakce, 5d a 6s elektrony nejsou efektivně stíněny 4f elektrony a jsou tak přitahovány blíže k jádru atomu.

6. Ionty lanthanoidů mají větší poloměr, menších ligandů se k nim tedy vejde více. 8 – čtvercové antiprisma, 9 – trigonální prisma s přidaným vrcholem. (Obrázky z Wikimedia Commons)



Obrázek 1: Čtvercové antiprisma



Obrázek 2: Trigonální prisma s přidaným vrcholem

7. f elektrony jsou skryty v nižších vrstvách elektronového obalu a jejich rozmístění tedy nemá vliv na přístupující ligandy.
8. $\lambda = hc/E = 515 \text{ nm} \rightarrow \text{zelená}$ ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
9. $V = a^3$, $V = m/\rho = (8 \cdot m_u \cdot M_r)/\rho = 1729 \text{ \AA}^3$, $a = 12 \text{ \AA}$ ($m_u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ a $M_r = 593,63$)

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 1 bod, 4 – 1 bod, 5 – 1 bod, 6 – 1,5 bodu, 7 – 2 body, 8 – 2 body a 9 – 2 body. Celkem 12 bodů.

Úloha č. 4: Rozdělovací**(9 bodů)**

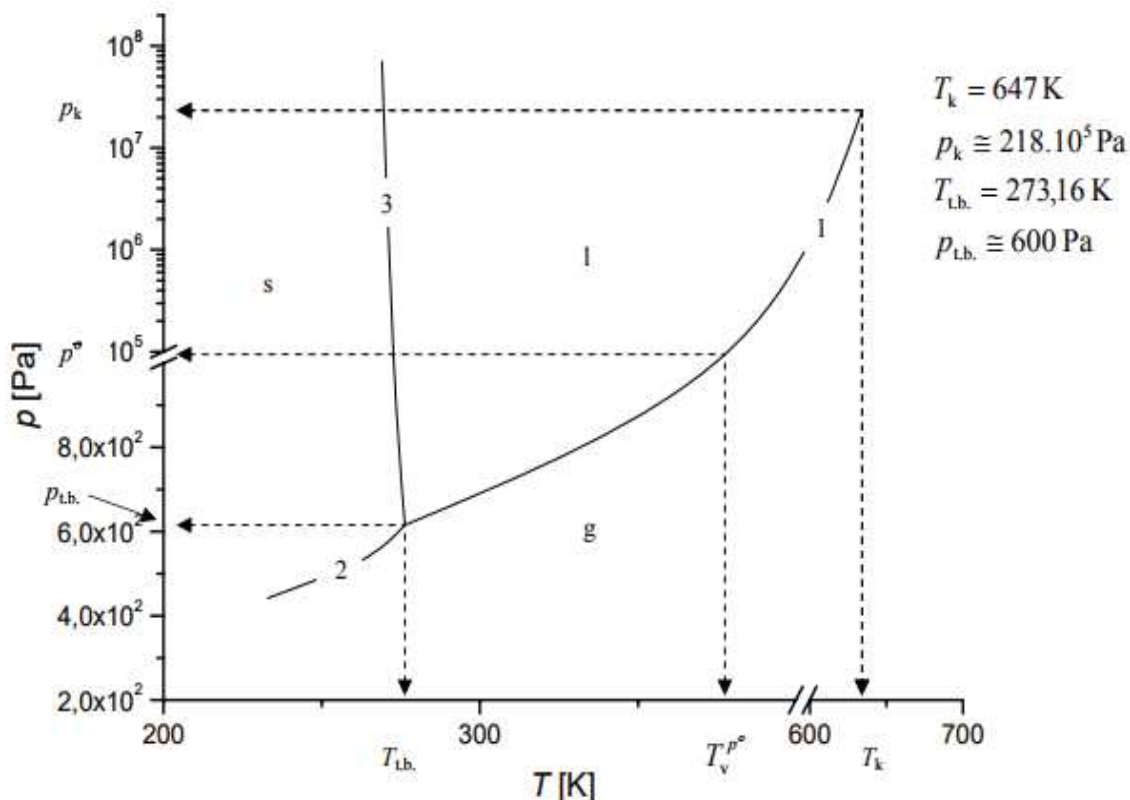
Autoři: Martina Mikulů a Štefan Malatínek

1. Gibbsův zákon fází je definován jako:

$$v + f = s + 2,$$

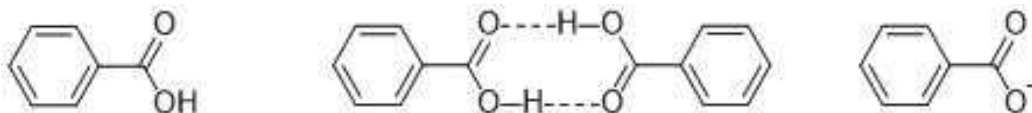
kde v označuje počet stupňů volnosti, f označuje počet fází a s označuje počet složek v daném systému.

2. Pro jednosložkovou soustavu platí, že $s = 1$. Z Gibbsova zákona fází pro vodu pak plyne, že mohou nastat tři situace. V První, koexistují tři fáze a soustava nemá žádný stupeň volnosti: teplota a tlak jsou pevně dány. Pevná, kapalná a plynná fáze vody koexistují při $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku přibližně 600 Pa . Tomuto stavu se říká trojný bod a ve fázovém diagramu na Obr. 1 jej můžeme nalézt v průsečíku křivek 1, 2 a 3. Druhá situace nastává, pokud koexistují dvě fáze a systém tedy má jeden stupeň volnosti. V tomto případě je mezi tlakem a teplotou funkční závislost a ve fázovém diagramu je situace znázorněna křivkami 1, 2 a 3. Třetí možností je existence pouze jedné fáze, kdy má systém dva stupně volnosti. Ve fázovém diagramu této situaci odpovídají plochy označené g (plynná fáze), l (kapalná fáze) a s (pevná fáze).



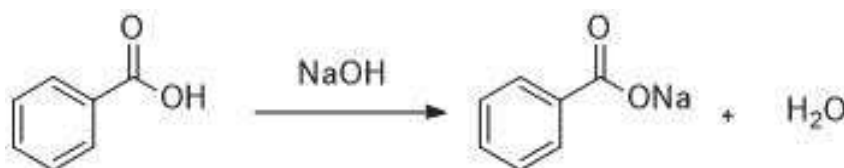
Obrázek 1: Fázový diagram pro vodu

3. a) Přísně systematický název je benzenkarboxylová kyselina.
 b) Kyselina benzoová se nachází ve formě monomeru v obou fázích. V toluenu navíc můžeme najít dimer a ve vodě disociovanou formu.
 c)



Obrázek 2: Struktura monomeru KB, dimeru KB a disociované formy KB

4.



Obrázek 3: Rovnice titrace KB odměrným roztokem NaOH

Výpočet koncentrace kyseliny benzoové ve vodné fázi $c_{V,i}$:

$$c_{V,i} = \frac{V_{NaOH,i} \cdot c_{NaOH}}{V_{V,vz}},$$

kde $V_{NaOH,i}$ je i -tý průměr spotřeb odměrného roztoku NaOH při jednotlivých titracích, c_{NaOH} je rovná $0,02021 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $V_{V,vz}$ je objem odpipetované části vodné fáze rovný $5,00 \text{ ml}$. Vzorový výpočet pro první navážku:

$$c_{V,1} = \frac{0,002223 \cdot 0,02021}{0,00500} = 8,98_5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ostatní výsledky jsou v Tab. 2.

5. Nejběžnější příklad je fenolftalein.
 6. Výpočet koncentrace kyseliny benzoové v toluenové fázi $c_{T,i}$:

$$c_{T,i} = \frac{\frac{m_{KB,i}}{M_{KB}} - V_V \cdot c_{V,i}}{V_T},$$

kde $m_{KB,i}$ je hmotnost i -té navážené kyseliny benzoové, $M_{KB} = 122,23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, V_V je objem vodné fáze rovný $25,00 \text{ ml}$ a V_T je objem toluenové fáze rovný $10,00 \text{ ml}$.

Vzorový výpočet pro první navážku:

$$c_{T,1} = \frac{\frac{0,1000}{122,23} - 0,02500 \cdot 8,985 \cdot 10^{-3}}{0,01000} = 0,05935 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ostatní výsledky jsou v Tab. 2.

7. Distribuční koeficient je definovaný:

$$D_{c,i} = c_{KB,T}/c_{KB,V}$$

$$D_{c,1} = \frac{0,05935}{0,008985} = 6,605$$

$$\text{Poměr } Q \text{ je roven: } Q_i = \sqrt{c_{T,i}/c_{V,i}}$$

$$Q_1 = \sqrt{0,05935/0,008985} = 27,11 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{dm}^{3/2}$$

Ostatní výsledky jsou v Tab. 2.

Poznámka autorů: Protože kyselina benzoová v toluenové fázi dimerizuje, je rozdělovací koeficient definován jako poměr koncentrace monomeru v toluenové a vodné fázi. Disociaci kyseliny benzoové ve vodné fázi pro zjednodušení zanedbáme a pro distribuční koeficient K_D dostáváme vztah

$$K_D = \frac{c_{m,T}}{c_V},$$

kde $c_{m,T}$ je koncentrace kyseliny benzoové v toluenu, kterou vyjádříme pomocí konstanty dimerizace jako

$$c_{m,T} = \sqrt{\frac{c_{D,T}}{K_P}}$$

kde $c_{D,T}$ je koncentrace dimeru v toluenu a K_P je konstanta dimerizace kyseliny benzoové v toluenu. Analytická koncentrace kyseliny benzoové v toluenu je dána jako součet koncentrace monomeru a dvojnásobku koncentrace dimeru, protože jeden dimer je tvořen dvěma molekulami kyseliny benzoové. Pro analytickou koncentraci kyseliny benzoové v toluenu c_T tedy platí

$$c_T = c_{m,T} + 2c_{D,T}$$

Dále získáme vyjádřením a dosazením vztah:

$$c_{m,T} = \sqrt{\frac{c_T - c_{m,T}}{2K_P}}$$

Protože v toluenu většina kyseliny benzoové dimerizuje, můžeme $c_{M,T}$ oproti c_T zanedbat a poté získáme vztah pro K_D :

$$K_D = \frac{\sqrt{\frac{c_T}{2K_P}}}{c_V},$$

ze kterého po úpravě získáme poměr Q :

$$Q = \frac{\sqrt{c_T}}{c_V} = K_D \cdot \sqrt{2K_P},$$

je tedy zřejmé, že poměr Q je konstantní.

Tabulka 2: Výsledky

Navážka KB/g	V_{NaOH} / 10^{-3} dm^3	$c_{KB,V}$ / $10^{-3} \text{ mol. dm}^{-3}$	$c_{KB,T}$ / $10^{-3} \text{ mol. dm}^{-3}$	D_c	Q / mol^{-1}
0,1000	2,22 ₃	8,98 ₅	59,3 ₅	6,60 ₅	27,1 ₁
0,1500	2,59 ₆	10,5 ₀	96,4 ₇	9,18 ₈	29,5 ₈
0,2000	3,13 ₃	12,6 ₇	131,9	10,4 ₁	28,6 ₇
0,2500	3,53 ₆	14,2 ₉	168,8	11,8 ₁	28,7 ₅

Otázka 1 – 0,5 bodu, 2 – 1 bod, 3 – 0,6 bodu, 4 – 2,5 bodu, 5 – 0,2 bodu, 6 – 3 body a 7 – 1,2 bodu. Celkem 9 bodů.

Úloha č. 5: Ropovod Družba**(12 bodů)**

Autor: Martin Balouch

1. SSSR se v roce 1991 rozpadl.
2. Uznáván jakýkoliv tajemník s alespoň trochu smysluplnou dobrou a špatnou věcí.
3. Objemový průtok vypočteme jako součin rychlosti a průřezu potrubí.

$$\dot{V} = vS = v \frac{\pi d^2}{4} = 0,31 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

4. Hmotnost ropy, která ropovodem proteče za rok se vypočte z objemového průtoku vynásobením hustotou a časem.

$$m = \dot{m}t = \rho \dot{V}t = 8,3 \text{ milionů tun ropy za rok}$$

5. Rychlost v širším potrubí zjistíme z rovnosti objemových průtoků.

$$S_1 v_1 = S_2 v_2$$

$$v_2 = \frac{S_1 v_1}{S_2} = v_1 \frac{d_1^2}{d_2^2} = 0,76 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

6. Na začátku i konci úseku je rychlost proudění stejná. Z Bernoulliovy rovnice získáme následující vztah.

$$p_2 = p_1 + g\rho(z_1 - z_2) = 55 \text{ bar}$$

7. Nejprve vypočteme Reynoldsovo kritérium a z grafu musíme správně odečíst λ .

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} = 69\,000$$

Z Moodyho diagramu: $\lambda = 0,022$

8. Vypočteme ztrátový tlak a odečteme jej od výsledku úkolu 6.

$$\Delta p_z = \lambda \rho \frac{l v^2}{d} = 10 \text{ bar}$$

$$p_2 = p_1 + g\rho(z_1 - z_2) - \Delta p_z = 45 \text{ bar}$$

9. V tomto problému nejdříve můžeme ze zadání vypočítat ztrátový tlak.

$$\Delta p_z = p_1 + g\rho(h_1 - h_2) - p_2 = 20,23 \text{ bar}$$

Do rovnic pro ztrátový tlak a Reynoldsovo kritérium dosadíme známé hodnoty a rychlost vyjádříme z objemového průtoku a průměru.

$$v = \frac{4\dot{V}}{\pi d^2}$$

$$\Delta p_z = \lambda \rho \frac{l v^2}{d} = \lambda \rho \frac{l}{d^5} \frac{8\dot{V}^2}{\pi^2}$$

$$Re = \frac{4\rho\dot{V}}{\pi\eta d}$$

$$\frac{\varepsilon}{d} = \frac{0,0003168 \text{ m}}{d}$$

Dosazením známých veličin bohužel zjišťujeme, že tento problém není řešitelný přímočaře. Je potřeba si dohledat nějaký další vztah (například Colebrookovu rovnici) nebo systém řešit iterací: volbou průměru, dosazením do vztahů pro Reynoldsovo kritérium a relativní drsnost, následně zjištěním λ z Moodyho diagramu a výpočtem ztrátového tlaku. Takto volíme různé průměry, dokud nedosáhneme shody vypočteného ztrátového tlaku s tlakem vyplývajícím ze zadání.

10. Mé tři nejoblíbenější vtipy:

Matouš Balda:

Dotaz do Rádia Jerevan: „Je pravda, že se na Rudém náměstí v Moskvě rozdávají auta?“ „Je to pravda, ale jen částečně. Není to v Moskvě, ale v Kyjevě, nejsou to auta, ale jízdní kola a nerozdávají se, ale kradou!“

Katarína Karáseková:

Ako zomrel básnik Majakovskij?

- Spáchal samovraždu.

A aké boli jeho posledné slova pred smrťou?

- „Nestrieľajte, súdruhovia!“

Karolína Česneková:

Jednoho dne Gustav Husák vyjde ven z Pražského Hradu, začne se toulat po okolí a sbírá při tom kameny, zkoumá je a pak je ukládá do brašny. Dělá to několik hodin, až jeho asistent začne mít obavy o jeho duševní stav a zavolá do Moskvy, aby se zeptal, co by se v takovém případě mělo dělat. „Ó né, už zase!“ povzdychne si Brežněv. „Už zase se nám přehodily linky do Prahy a na Lunochod!“

Otázka 1 – 0,25 bodu, 2 – 0,5 bodu, 3 – 1 bod, 4 – 1 bod, 5 – 1 bod, 6 – 1 bod, 7 – 2 body, 8 – 2 body, 9 – 3 body, 10 – 0,25 bodu. Celkem 12 bodů.

Seriál: Nanomateriály

4. díl: Funkcionalizace nanomateriálů

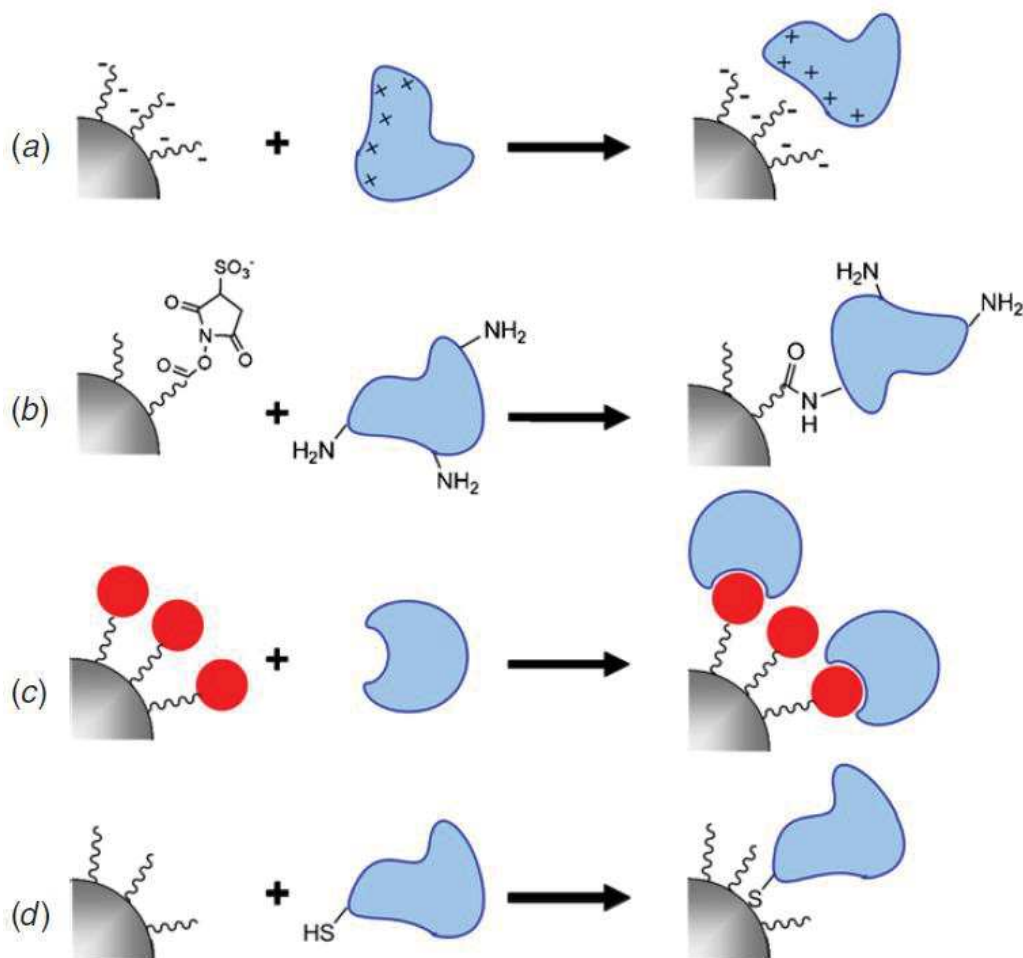
Autor: Michal Řezanka

Milé čtenářky, milí čtenáři,

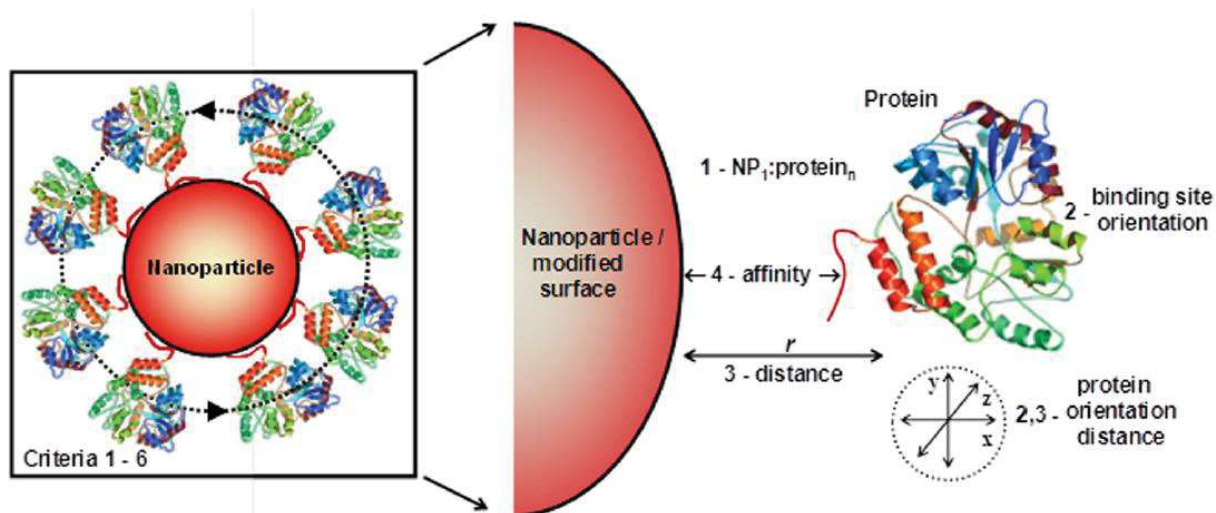
v minulých dílech seriálu jsme sem tam narazili na modifikaci povrchu (funkcionalizaci) nanomateriálů a v dnešním dílu se na ní podíváme blíže. Zaměříme se obzvláště na modifikace, kde se navazují na povrch organické molekuly. Tento text se vám bude též hodit pro seriálovou úlohu, neb i tam budete funkcionlizovat nanočástice. Modifikace povrchu nanomateriálů se provádí zejména ze dvou důvodů – aby daný nanomateriál (většinou nanočástice) byl stabilní a aby byla na nanomateriál přinesena nějaká nová funkce.

Při syntéze nanočástic je třeba zabránit shlukování (agregaci) vzniklých útvarů. Pomocnou veličinou, která nám může napovědět, zda-li koloidní roztok bude stabilní, je zeta (ζ) potenciál, označovaný také jako elektrokinetický potenciál. Je roven práci potřebné k tomu, aby byl k povrchu částice přinesen z nekonečna elementární kladný náboj. V okolí částice je přítomna difúzní vrstva stejně i opačně nabitých iontů, které vytvářejí elektrickou dvojvrstvu. Složení této difúzní vrstvy je proměnlivé a závisí na různých faktorech – na pH, iontové síle apod. Vhodnou povrchovou modifikací nanočástic tak můžeme ovlivnit jejich agregaci. Při syntéze nanočástic je proto v reakční směsi přítomna i složka, která se váže na povrch nanočástic a tím je stabilizuje. Může se jednat přímo o použité redukční činidlo, nebo je do reakční směsi přidávána ještě další látka, nízkomolekulární či polymerní.

Při zavedení nové funkcionality na povrch nanomateriálu máme na výběr z několika možností (obrázek 1). Nanomateriál můžeme modifikovat pomocí elektrostatických interakcí (obrázek 1a, například modifikace záporně nabitého polymeru přítomného na povrchu kladně nabitým polymerem). Další z možností je nejprve modifikace povrchu vhodnou reaktivní skupinou a následně chemická reakce s patřičnou skupinou na povrchu vázané sloučeniny (obrázek 1b, například modifikace povrchu sukcinimidyl esterem a jeho reakce s aminem za tvorby amidické vazby). Třetí možností modifikace je využití nevazebných interakcí a navázání sloučeniny vytvořením komplexu (obrázek 1c, například využití avidinu a biotinu, komplexu s velkou asociační konstantou). Poslední často využívanou funkcionlizací povrchu je vytvoření vazby modifikující sloučeniny přímo s povrchem nanomateriálu (obrázek 1d, například navázání thiolové funkční skupiny na povrch zlaté nanočástice).

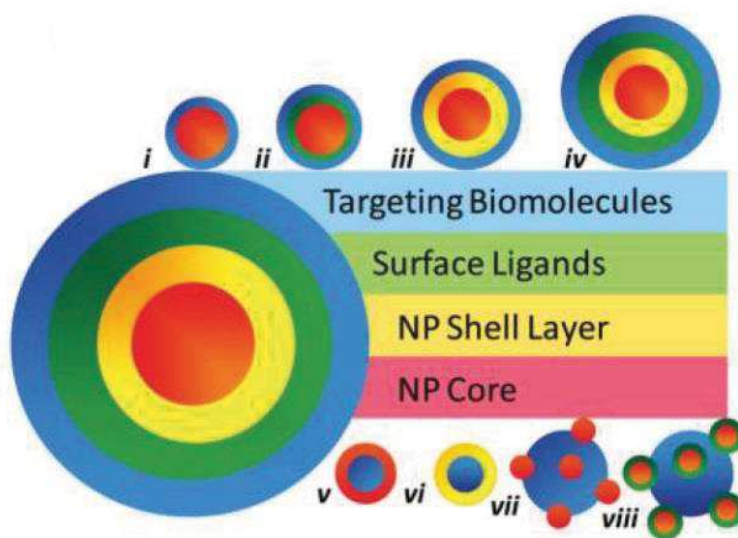
Obrázek 1: Možné typy funkcionalizací. Převzato z lit.¹

Další metody jsou pak fyzikálně-chemické, jako je například tvorba radikálů plazmováním povrchu nanovláken a následná reakce s vázanou sloučeninou. Tato metoda však neumožňuje přesně řídit způsob připojení. Avšak právě typ připojení zavážené molekuly může hrát velkou roli ve schopnosti této molekuly plnit určenou funkci. Ukažme si to na příkladu funkcionalizace nanočástice enzymem (obrázek 2). Výsledná aktivita enzymu závisí na několika proměnných. Z logiky věci nás první napadne, že aktivita vztažená na jednotku hmotnosti bude záviset na poměru množství nanočástic a enzymu (obrázek 2-1). Určitě bude záležet i na orientaci vazebného místa na enzymu (obrázek 2-2). Pokud by například bylo vazebné místo pro substrát orientováno směrem k nanočástici, jistě můžeme vzhledem ke sterickým zábránám očekávat sníženou aktivitu enzymu. Další proměnnou je vzdálenost enzymu od nanočástice (obrázek 2-3). Příliš malá vzdálenost může zapříčinit nechtěnou deformaci enzymu, a naopak příliš velká pak velkou mobilitu enzymu s riziky, jako je zaplétání enzymů do sebe navzájem či natočení vazebného místa směrem k nanočástici. Poslední proměnnou je počet a typ připojení enzymu k povrchu (obrázek 2-4), na kterém bude záviset stabilita výsledného útvaru.



Obrázek 2: Proměnné při funkcionalizaci nanomateriálů. Převzato z lit.²

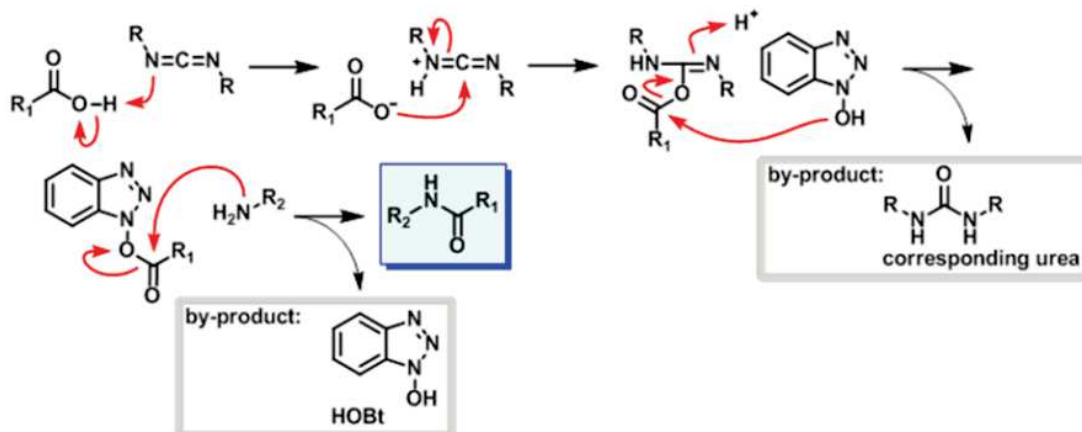
Nicméně v případě funkcionalizace nanočástic se nemusí jednat jen o výše uvedený nejjednodušší příklad. Obrázek 3 uvádí celou řadu dalších možností funkcionalizace nanočástic.



Obrázek 3: Možnosti funkcionalizace nanočástic. (i) interakce molekul přímo s jádrem nanočástice; (ii) interakce molekul s nanočásticí prostřednictvím ligandů; (iii) interakce molekul s nanočásticí typu jádro-plášť (core-shell); (iv) interakce molekul s nanočásticí předchozího typu prostřednictvím ligandů; (v) porézní nanočástice obsahující zachycené molekuly; (vi) porézní nebo dutá nanočástice obsahující zachycené molekuly obklopené krycí vrstvou; (vii) podobný případ jako první možnost, avšak molekula je zde mnohem větší než nanočástice; (viii) podobný případ jako předchozí, avšak připojení zprostředkují ligandy na povrchu nanočástic. Převzato z lit.²

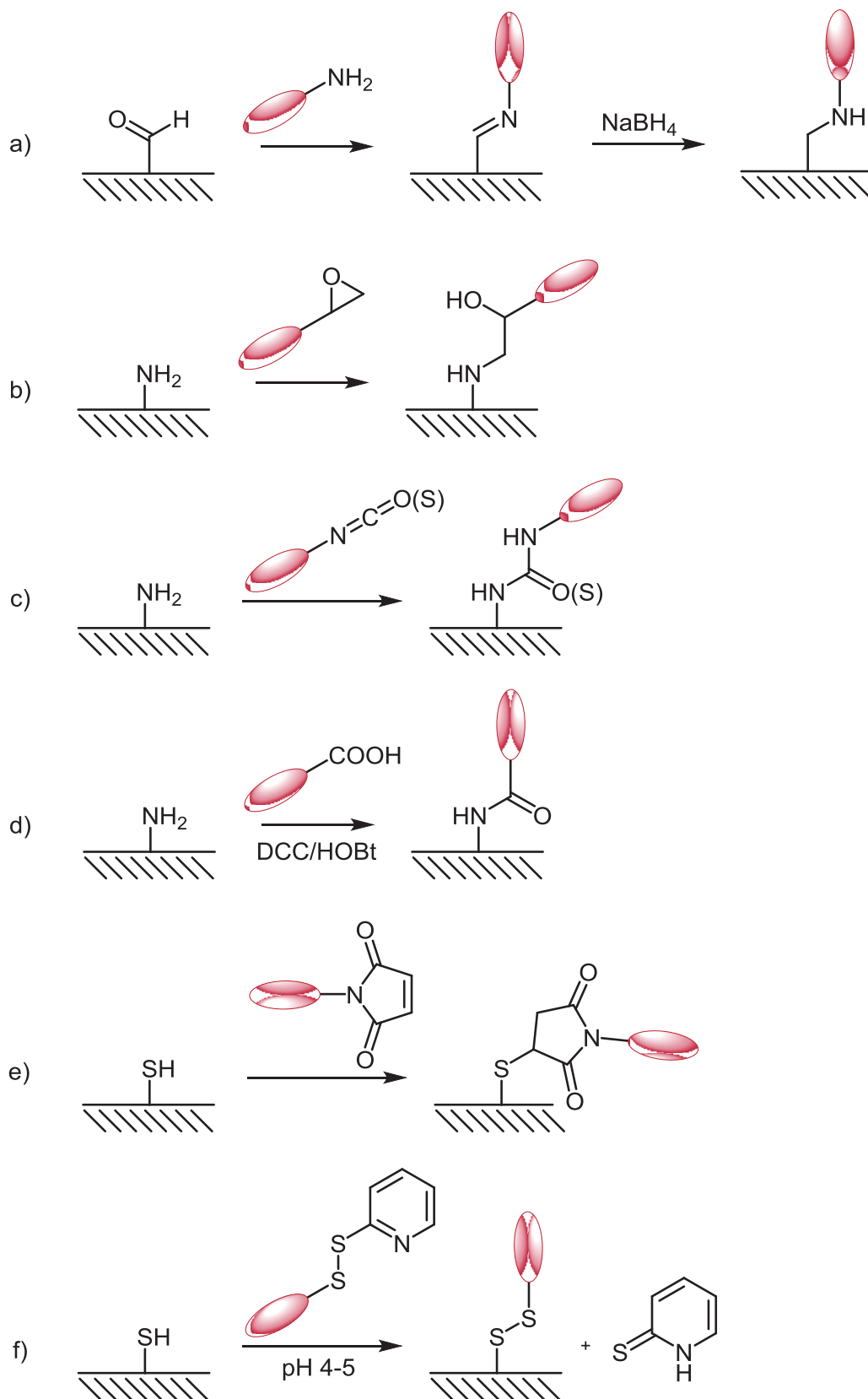
Pro připojení molekul na povrch nanomateriálů se nejčastěji využívá buďto reakce molekuly přímo s povrchem nanomateriálu, nebo se nejdříve vhodně modifikuje jeho povrch, a až pak se nechá reagovat s cílovou molekulou. Oba tyto případy zahrnují tvorbu kovalentní vazby. Způsobů tvorby kovalentních vazeb máme velké množství, nicméně pro výše uvedené účely se využívá jen několika málo vybraných reakcí. Důvod je prostý: většinu funkcionalizací nanomateriálů (bio)organickými molekulami nedělají organičtí chemici, ale jinak zaměření chemici, či vědci z jiných oborů. Navíc připojované molekuly většinou nesnesou hrubého zacházení a je třeba pracovat za mírných, nejlépe fyziologických podmínek (vodné roztoky s pH kolem neutrálního). Tímto se nám výběr reakcí drasticky omezí (obrázek 4).

Reakce mohou probíhat tak, jak je naznačeno, nebo mohou být funkční skupiny na nanomateriálu a připojované molekule prohozeny. Aldehydy reagují s aminy za tvorby iminu, který může být následně redukován až na amin (obrázek 4a). Aminy (stejně jako alkoholy) též mohou otevírat epoxidový kruh (obrázek 4b). Aminy a alkoholy ochotně reagují s isokyanáty, aminy pak i s isothiokyanáty (obrázek 4c). Jedním vůbec z nejčastějších typů připojení je amidická vazba (obrázek 4d), ovšem amin s karboxylovou kyselinou nereaguje přímo (respektive reaguje, ale jen za tvorby soli). Proto je třeba nejprve připravit tzv. aktivovaný ester – tedy takový, kde alkohol z esteru velmi snadno odstupuje a umožňuje snadné navázání aminu. Takovými alkoholy jsou například hydroxybenzotriazol (HOBT) nebo *N*-hydroxysukcinimid (NHS). Při tvorbě amidu se též odštěpuje voda, která je vázána na dialkylkarbodiimid, (dicyklohexylkarbodiimid (DCC) nebo 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimid (EDC)) za vzniku příslušného derivátu močoviny. Na mechanismus reakce se můžete podívat níže (obrázek 5). Thioly se výborně váží adiční reakcí na maleinimid (obrázek 4e) nebo substituují pyridinový derivát v disulfidové vazbě (obrázek 4f).



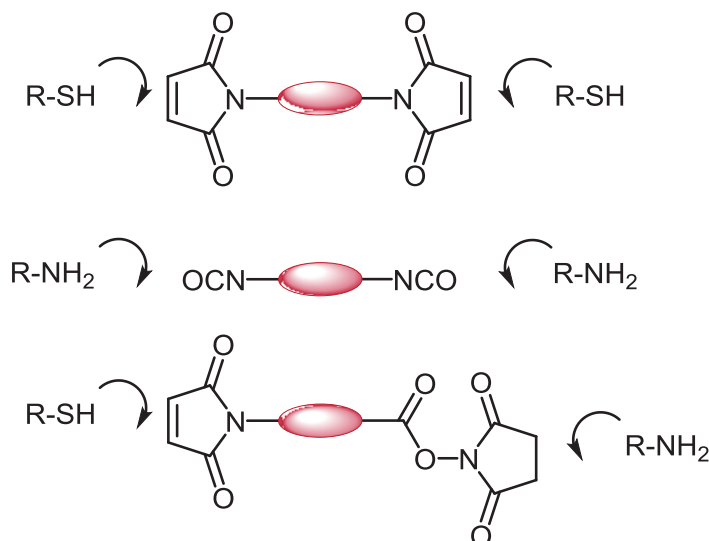
Obrázek 5: Mechanismus tvorby amidu. Převzato z:

http://www.commonorganicchemistry.com/Rxn_Pages/Amine_to_Amide_Coupling/Amine_to_Amide_Coupling_HOBT_EDC_Mech.htm



Obrázek 4: Reakce používané při funkcionalizacích nanomateriálů.

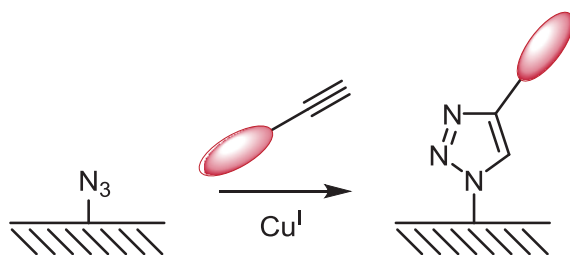
Kromě přímé reakce molekul s povrchem nanomateriálu může být v některých případech výhodnější použít spojovací molekulu (cross-linker). Odpadá tím složitá syntéza vhodných derivátů. Spojovací molekuly mohou být obecně dvou typů – homofunkční (spojující stejné funkční skupiny) a heterofunkční (spojující různé funkční skupiny). Příklady jsou vyobrazeny níže (obrázek 6).



Obrázek 6: Příklady spojovacích molekul.

Na počátku tohoto tisíciletí přišli Kolb, Finn, a Sharpless³ s konceptem „click reaction“, který definovali jako reakci sloužící k vzájemnému připojení dvou funkčních skupin (molekul) pomocí heteroatomu, splňující tyto podmínky: Reakce musí být selektivní, široce použitelná, poskytovat vysoké výtěžky, generovat pouze nezávadné vedlejší produkty, které navíc musí být možné odstranit pomocí nechromatografických technik. Celý proces musí být nenáročný na reakční podmínky (tzn. nesmí vadit kyslík či voda), výchozí látky musí být snadno dostupné, rozpouštědlo by ideálně nemělo být žádné nebo by mělo být neškodné (např. voda), produkt by měl být snadno izolovatelný nechromatografickými metodami a stabilní za fyziologických podmínek.

Tento koncept se výborně hodí pro naše účely funkcionalizace nanomateriálů. Nejznámější z „click“ reakcí je mědi katalyzovaná 1,3-dipolární cykloadice azidu s alkyne (obrázek 7).

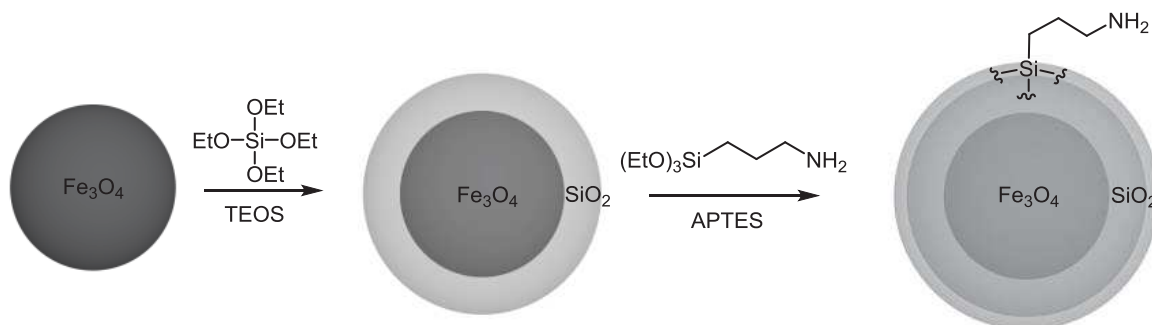


Obrázek 7: Mědi katalyzovaná 1,3-dipolární cykloadice azidu s alkyne.

V nejjednodušším uspořádání reaguje azid s terminální trojnou vazbou za vzniku triazolového kruhu. Tato reakce je katalyzovaná mědí v oxidačním čísle I, která je přímo v reakční směsi generována ze snadno dostupných látek – síranu měďnatého a askorbanu sodného.

Nyní jsme si probrali nejčastěji používané reakce, ale ještě nevíme, jak modifikovat nanomateriály přímo. Na zlaté či stříbrné nanočástice nebo kvantové tečky lze přímo připojit molekuly obsahující -SH skupinu. Slaběji jde na výše uvedené částice vázat též organické fosfinoxy. Nanomateriály na bázi oxidů kovů se nejčastěji modifikují metodou sol-gel (obrázek 8). Při ní je použit tetraethylorthosilikát (tetraethoxysilan, TEOS), který nejprve hydrolyzuje a poté kondenzuje za vzniku SiO_2 . Jeho povrch je následně modifikován 3-aminopropyltriethoxysilanem (APTES). Takto je na povrch zavedena skupina $-\text{NH}_2$, která je následně použita při reakcích uvedených výše.

Nanočástice magnetitu (Fe_3O_4) jsou magnetické a pomocí funkcionalizace je lze s výhodou využít jako snadno recyklovatelné katalyzátory chemických reakcí, nosiče léčiv či pro čištění odpadních vod.



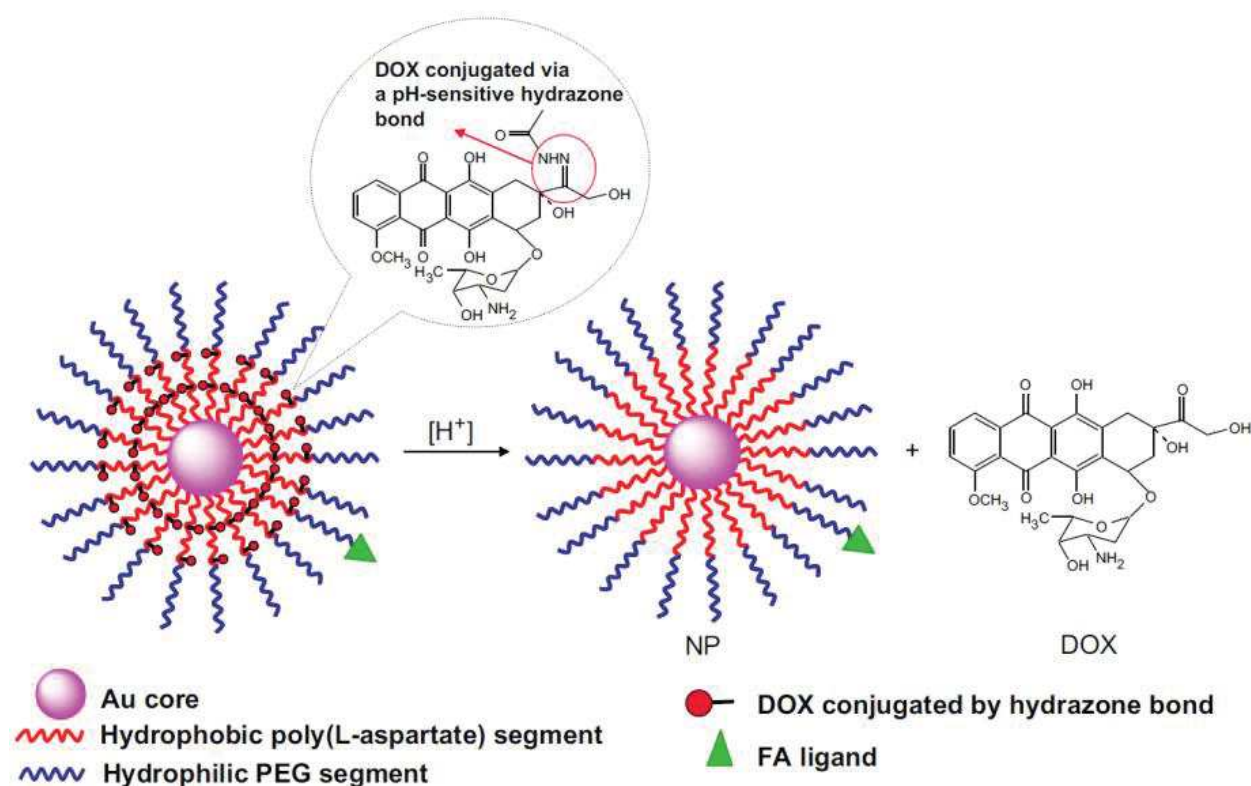
Obrázek 8: Funkcionalizace magnetitových nanočástic pomocí metody sol-gel.

Fullereny či uhlíkové nanotrubičky se dají modifikovat různými cykloadičními reakcemi. Uhlíkové nanotrubičky pak ještě pomocí π - π interakcí nebo naoxidováním povrchu například vroucí kyselinou dusičnou. Takto vzniknou různé kyslíkaté funkční skupiny, vhodné pro další použití. Detonační nanodiamanty tyto skupiny již na povrchu přítomny mají.

Nanovlákná z přírodních materiálů jako jsou polysacharidy či proteiny (chitosan, fibroin z hedvábí, kolagen atd.) již na svém povrchu funkční skupiny ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ nebo $-\text{COOH}$) obsahují a dají se tudíž modifikovat přímo. Nanočástice ze syntetických polymerů většinou též vhodné skupiny obsahují. Problém však bývá u nanovláken z polymerů jako jsou polyethylenetereftalát (PET), polyamid (PA) či polykaprolakton (PCL), jelikož vhodné funkční skupiny pro další modifikace neobsahují. Jejich zavedení se řeší hydrolýzou povrchu nebo jinou chemickou modifikací přítomných funkčních skupin (redukce, Grignardova reakce atp.).

Náš seriál se blíží ke konci. Ukažme si tedy na příkladu, jak taková funkcionalizace může vypadat (obrázek 9). Zlatá nanočástice je funkcionalizována hydrofobní vrstvou, kde je připojen kovalentní vazbou doxorubicin. Ten je připojen pomocí hydrazonové funkční skupiny, která je ve slabě kyselém prostředí nádorové tkáně labilní a dochází tak k jeho uvolnění. Doxorubicin je protinádorovým léčivem, přičemž se interkaluje do DNA poškozených buněk a brání tak procesu replikace.

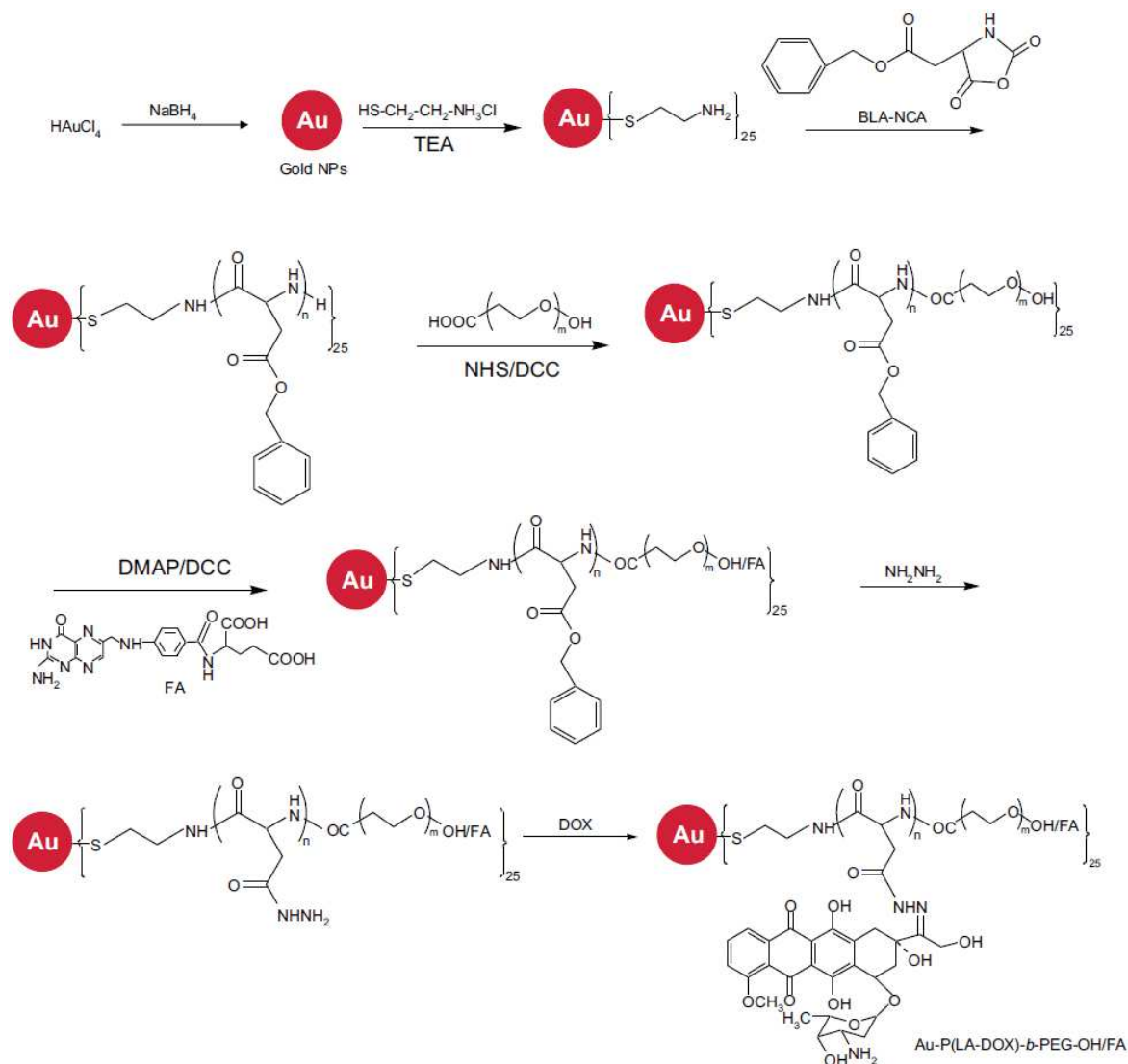
Kolem hydrofobního obalu nanočástice je dále připojen obal hydrofilní, který zajišťuje rozpustnost ve vodném prostředí. Na konci některých polymerních řetězců je pak připojena kyselina listová, pro kterou je v nádorové tkáni velké množství receptorů, a tak je celá nanočástice směřována ke svému cíli.



Obrázek 9: Rozpad nanočástice v nádorové tkáni. Převzato z lit.⁴

Příprava výše uvedeného systému je popsána na obrázku 10. Nejdříve jsou připraveny zlaté nanočástice, na jejichž povrch je pomocí thiolové sloučeniny zaveden amin. Následnou polymerací β -benzyl-L-aspartát-*N*-karboxyanhydridu a připojením polyethylenglykolu přes karboxylovou kyselinu dojde k vytvoření hydrofobního a hydrofilního obalu. Na část koncových -OH skupin je esterovou vazbou připojena kyselina listová. Poslední částí syntézy je rozklad benzylesteru působením hydrazinu a připojení doxorubicinu hydrazonovou vazbou.

A to je z letošního seriálu o nanomateriálech vše. Pokud Vás toto téma zaujalo, můžete ho studovat u nás v Liberci: <https://nano.tul.cz/studujte-nanomaterialy-na-tul>. Nano zdar!



Obrázek 10: Funkcionalizace zlaté nanočástice pro cílenou dopravu léčiva.
Převzato z lit.⁴

Literatura:

- (1) Aubin-Tam, M.-E.; Hamad-Schifferli, K. *Biomed. Mater.* **2008**, *3*, 034001.
- (2) Sapsford, K. E.; Algar, W. R.; Berti, L.; Gemmill, K. B.; Casey, B. J.; Oh, E.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1904–2074.
- (3) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (4) Prabakaran, M.; Grailer, J. J.; Pilla, S.; Steeber, D. A.; Gong, S. *Biomaterials* **2009**, *30*, 6065–6075.

Zajíček chemik

