



Korespondenční Seminář Inspirovaný Chemickou Tematikou

ročník 7, série 4

2008/2009





Korespondenční seminář probíhá pod záštitou  
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy  
Hlavova 2030  
128 43 Praha 2

## Milí příznivci chemie i ostatních přírodovědných oborů!

Právě držíte v rukou zadání úloh Korespondenčního Semináře Inspirovaného Chemickou Tematikou, KSICHTu. Už sedmým rokem pro vás, středoškolačky, KSICHT připravují studenti Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze a dalších vysokých škol. Seminář je podporován v rámci Rozvojového projektu CSM 8/2009.

## Jak KSICHT probíhá?

Korespondenční seminář je soutěž, při níž si vy, řešitelé KSICHTu, dopisujete s námi, autory, a naopak. Vy nám pošlete řešení zadaných úloh, my vše opravíme, ohodnotíme a zašleme vám je zpátky s přiloženým autorským řešením a pěti úlohami nové série. To všechno se za celý školní rok čtyřikrát zopakuje.

## Jak se tedy můžete stát řešiteli KSICHTu?

Není nic jednoduššího! Stačí se jen *zaregistrovat*<sup>1</sup> na našich webových stránkách. Řešení nám poté můžete posílat buď klasicky na adresu **KSICHT, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2** nebo elektronicky přes *webový formulář*<sup>2</sup> jako soubory typu PDF.

V případě jakýchkoliv dotazů či nejasností se na nás prosím kdykoliv obraťte e-mailem [ksicht@natur.cuni.cz](mailto:ksicht@natur.cuni.cz).

*Každou úlohu vypracujte na zvláštní papír* (aspoň formátu A5, menší kusy papíru mají totiž tendenci se ztrácet), *uved'te svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Řešení pište čitelně, vezte, že nemůžeme považovat za správné něco, co nelze přečíst.

V případě, že posíláte úlohy přes webový formulář, uložte každou úlohu do *samostatného souboru typu PDF* a nezapomeňte v záhlaví každé stránky uvést *svoje celé jméno, název a číslo úlohy!* Více informací o elektronickém odesílání

<sup>1</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/prihlaska>

<sup>2</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/odeslani-reseni>

řešení naleznete přímo na stránce s formulářem. *Neposílejte nám prosím naskenovaná řešení*, neboť jsou často velice špatně čitelná. Výjimkou jsou nakreslené a naskenované obrázky, které připojíte k řešení napsanému na počítači.

Do řešení také pište všechny vaše postupy, kterými jste dospěli k výsledku, neboť i ty budujeme. Uveďte raději více než méně, protože se může stát, že za strohou odpověď nemůžeme dát téměř žádné body, ačkoli je správná. Řešení vypracovávejte samostatně, neboť při společném řešení se spoluřešitelé podělí o získané body rovným dílem.

## Anketa

Anketu vyplnilo 36 řešitelů, tj. polovina řešitelů 3. série, velmi děkujeme. Z letošních nových řešitelů se vás s KSICHTem seznámilo 15 ve škole, 6 na Běstvině, 3 na Internetu a 3 jinde. V loňském ročníku se vám nejvíce líbila „Osmisměrka“, za níž skončily úlohy „No není chemie sladká?“ a „Kdopak je tatínek“, které získaly shodný počet hlasů. Z letošních tří sérií se vám nejvíce líbila „KSICHTí syntéza“, kterou zvolilo 6 řešitelů, druhé místo patří úloze „Kódované obrázky“ s pěti hlasy a třetí místo úloze „Barvy od A do C“ se čtyřmi hlasy.

Úlohy byste většinou chtěli takové, jaké souvisí s každodenním životem (27 hlasů) a které se týkají novinek ve výzkumu a laboratoři (18 hlasů). V jiných typech úloh jste zmínili snad všechna možná odvětví chemie, takže se pokusíme tuto rozmanitost dodržet. Je třeba si ale uvědomit, že každý má jiné záliby a že to, co se líbí jednomu, se nemusí líbit druhému. Věříme, že z nabízených úloh vás aspoň jedna potěší a že ty, které nepotěšily vás, potěší někoho jiného.

Při vyhodnocování ankety se na prvním místě střídavě objevoval seriál Sensorická analýza a Nukleární magnetická rezonance. Výsledky jsou proto velmi těsné, Sensorická analýza získala 94 bodů, Nukleární magnetická rezonance o 7 bodů méně. Se stejným rozestupem skončila na třetím místě Fluorovaná chemie. 77 bodů získala Počítačová chemie následovaná Cyklodextriny se 71 bodem.

Závěrem mnohokrát děkujeme za vaše děkované dopisy. Budeme se i nadále snažit vést KSICHT k vaší spokojenosti.

## Soustředění KSICHTu

Od 8. do 12. června se v Praze na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy uskuteční soustředění KSICHTu. Na program 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 bude hrazeno.

Máme kapacitu pro 30 účastníků, pokud se vás přihlásí víc, bude rozhodovat počet bodů. Máte-li zájem, určitě se přihlašte, bez ohledu na to, jak si ve výsledkové listině stojíte.

Pokud se chcete soustředění zúčastnit, vyplňte prosím formulář<sup>3</sup> na webových stránkách KSICHTu nejpozději do 20. dubna. Podrobnosti o soustředění zveřejníme na odkazované stránce v květnu, kdy vás rovněž budeme informovat e-mailem.

## Errata

Následujícím řešitelům byly nedopatřením chybně sečteny body u některých úloh druhé série: Jan Dundálek, Zdeněk Novák. Velice se omlouváme. Výsledková listina na webových stránkách je již opravena.

## KSICHT na Internetu

Na webových stránkách KSICHTu<sup>4</sup> naleznete brožurku ve formátu PDF a rovněž aktuální informace o připravovaných akcích.

Pokud máte dotaz k úloze, můžete se zeptat přímo autora na e-mailové adrese ve tvaru `jmeno.prijmeni@ksicht.natur.cuni.cz`. Jestliže má úloha více autorů, pište prvním uvedenému.

## Termín odeslání 4. série

Série bude ukončena **20. dubna 2009**. Vyřešené úlohy je třeba odeslat nejpozději v tento den (rozhoduje datum poštovního razítka či čas na serveru KSICHTu).

---

<sup>3</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/akce-ksichtu/9>

<sup>4</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz>

## Úvodníček

Drahé Ksichtáčky, drazí Ksichtáci!

Země se opět zvládla posunout po své imaginární vesmírné dálnici o pořádný kus dopředu, a tak je tu další, v letošním školním roce už poslední, série se zadáním nových úloh. Doufám, že i tentokrát si na nás najdete chvíli času, protože úlohy za to rozhodně stojí. Na lehké zahřátí šedé kůry mozkové jsme na první místo zařadili lehkou, ba triviální osmisměru. Tedy to, že je triviální, je neoddiskutovatelné. Důkaz tvrzení, že je i lehká však ponechám laskavému čtenáři za domácí úkol.

Pokud je již vaše mozková kapacita připravena na plný výkon, můžete se odvážně a směle vrhnout na luštění šifer velkého mistra Philosophora. Na konci tohoto nerovného boje by vás mělo zaslouženě čekat jedno velké moudro. Nutno ovšem přiznat, že stejně jako všechny velké pravdy i tato je poněkud kontroverzní. Ostatně posuďte sami.

Spousta z vás si k řešení zajisté pravidelně bere šálek čaje. Přemýšleli jste ale někdy, proč čaj vlastně tak lahodně voní? (A to dokonce ještě před tím, než se do něj přidá jeho vůně i chuť třibíčí rum?) To je přeci otázka hodná chemika a zároveň také zadání úlohy číslo tři.

Úloha číslo čtyři je v KSICHTu po čase zas něco nového. Konečně se vám splní sen každého experimentátora odlepit se od stolů a klávesnic a pustit se do divokého víru živelného experimentování. Otevírají se před vámi netušené obzory toho, co vzít a modře vyfotit. Ale pamatujte, hodnotí se i umělecká stránka věci a Šmoulové už jsou ohraní.

Ale protože život není jenom chemie... Nebo to je naopak, že by chemie znamenala život? Každopádně je tu nová doba a my víme, jak pomoci chemie nový lidský život dokázat. Zkuste si to také na nečisto v úloze číslo pět. Nevíte, kdy se to může hodit.

Co závěrem? Snad jen popřát hodně štěstí s řešeními a s některými z vás snad osobně na jarním KSICHTím výletě.

Honza Havlík

**Zadání úloh 4. série 7. ročníku KSICHTu****Úloha č. 1: Osmisměrka****11 bodů**

Autoři: Petr Distler a Eva Vrzáčková

*Blíží se konec školního roku, mnoho těžkých písemek a ještě těžšího zkoušení... Nemyslíte, že by to chtělo něco lehkého do těchto zlých časů? A co přímo triviálního? Ano, bude to triviální – triviální názvosloví – tak s chutí do toho a půl je hotovo! Naše triviální sloučeniny se ale vzbourily a protestovaly! Že prý jsou triviální celý život a alespoň jednou být nechtějí. Proto jsme je zakódovali, aby byly spokojené a z osmisměrky nám neutekly zpátky do chemických laboratoří.*

Přijde studentka chemie žádat o privát. A paní bytná hned spustí: „Slečno, vy máte ale štěstí. Před vámi tady bydlel chemik.“ Slečna se podívá na koberec, uvidí tam skvrnu a vyzvídá: „A tohleto je po tom chemikovi?“ „...“, „vrtí hlavou bytná, „...“ (Doplnění naleznete v tajence po vylúštení osmisměrky, přičemž první část je pouze jedno slovo.)



014/017	027/102	035/352	040/145	*197/197
*016/044	028/060	039/065	055/087	201/233
016/227	*035/036	039/101	055/158	201/271
016/292	035/053	039/138	*056/278	201/472
023/286	035/058	039/474	075/198	*207/379
023/382	035/106	*040/056	108/170	207/685

Tabulka 1: Každé z látek uvedených v osmisměrce (kromě dvou) přísluší kód obsažený v tabulce (\* jsou označeny sloučeniny s dvouslovným názvem, jenž v osmisměrce není oddělen mezerou)

R	P	H	S	A	L	M	I	A	K	N	A	L	O	S
Č	U	O	Y	N	T	I	L	Á	K	N	A	Y	C	E
V	P	P	T	P	T	Á	O	J	Y	S	I	P	A	L
E	I	A	R	A	E	S	M	L	S	L	T	L	T	O
C	A	T	V	U	Š	R	P	I	E	Á	U	D	L	N
H	N	D	R	E	P	Ý	M	M	L	M	D	O	E	P
T	K	E	O	I	K	V	O	A	I	B	V	R	G	Á
E	Í	M	I	S	O	L	Ů	N	N	N	U	K	A	V
M	Š	T	J	,	A	L	A	I	A	G	C	S	K	É
D	U	A	R	K	S	K	Z	T	S	B	A	A	I	N
U	R	I	O	A	L	Ř	Ý	E	O	S	M	N	L	E
R	T	E	N	Ě	V	C	Š	R	L	E	A	E	I	L
A	O	Y	M	I	U	E	A	I	N	E	R	C	S	Á
L	T	U	L	K	M	X	X	E	Á	U	N	K	S	P
R	R	B	R	O	N	Z	C	I	B	C	H	Ý	T	!

1. Vyluštěte osmisměrku a dokončete znění vtipu v úvodu.
2. Napište vzorce a systematické názvy uvedených látek společně s jejich kódy.
3. Vysvětlete, podle čeho jsou látky v tabulce 1 zašifrovány.
4. V osmisměrce se nacházejí ještě dvě látky, které nejsou zakódovány. Napište nám, o které látky se jedná, a zdůvodněte, proč nejsou zakódovány.
5. Uveďte, jak se dříve využívaly látky 108/170 a 16/44 v lékařství.
6. Mezi zakódovanými látkami se nacházejí tři, které se od zbylých sloučenin liší nejenom svou strukturou, ale i názvem, ba co více, jedná se o zkratky. Nakreslete jejich racionální vzorce.

Reakce 108/170 s 35/36 probíhá za vzniku dvou produktů **A** a **B**. Produkt **A** reaguje s 14/17 za vzniku komplexní sloučeniny **C**. Reakcí **B** a **C** vzniká látka **A** a **D**. Termickým rozkladem látky **D** vzniká mimo jiné látka 16/44.

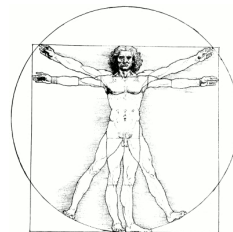
7. Napište rovnice čtyř chemických reakcí uvedených v předcházejícím odstavci.



**Úloha č. 2: Šifra mistra Philosophora****7 bodů**

Autoři: Ondřej Demel a Karel Berka

*Jednoho dne se Krápníkovi dostal do rukou poklad nad jiné vzácný – laboratorní deník Lapse Philosophora. Krápník ihned začal listovat deníkem plným fascinujících chemických objevů. Když se dostal na stranu 333, padl jeho zrak na nadpis „Velká pravda“. Pod tímto nápisem však nestála žádná reakční schémata ani laboratorní postupy, ale jakási divná změň znaků, již rozluštil jako nápis:*



JGWNOSHGPPASDFHSHMBVCNVKZHS

Nedávalo to však žádný smysl. Pak si ale všiml jednoho zvláštního slova připsaného tužkou v levém dolním rohu stránky s douškou: „Použij čísla jeho pravého jména“. Tím slovem byl (2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal. Krápník zapřemýšlel. Lapis byl přece velkým milovníkem šifer všeho druhu. Ten nápis je určitě zašifrovaný a klíčem je určitě ona látka s tím dlouhým názvem, říkáme jí látka *X*. Krápník si vzal tužku, papír a za chvíli již znal tajemství velkého Lapse. A co vy?

1. Napište běžný název látky *X*.
2. Nakreslete vzorec látky *X* ve (a) Fisherově projekci i (b) strukturním vzorcem s klínkovými vazbami. Dále nakreslete (c) Haworthův i (d) Tollensův vzorec pro cyklickou formu s pětičlenným kruhem, kterou posléze (e) pojmenujte.
3. Napište názvy a Fischerovy projekce produktů reakce látky *X* s následujícími činidly: a) NaBH<sub>4</sub>; b) bromovou vodou; c) HNO<sub>3</sub>. Které z produktů jsou opticky aktivní?
4. Kolik existuje chemických sloučenin se stejným konstitučním vzorcem jako má látka *X*, ale s opačnou konfigurací na třetím uhlíku?

Nyní jste již připraveni k rozluštění vzkazu Lapse Philosophora.

5. Jaký vzkaz zanechal Lapis Philosophorus budoucím generacím?

Nápověda: Využijte řešení úkolu 1 jako klíč k šifře. Pro účely šifry vynechejte z názvu označení D či L formy. Použijte anglickou abecedu s 26 znaky (bez ch).

6. Napište organizátorům KSICHTu vlastní šifrovaný vzkaz o délce alespoň 15 znaků za použití stejného klíčového slova.

**Úloha č. 3: Čajové opojení****9 bodů**

Autor: Ondřej Šimůnek



*Lidé s oblibou pijí čaj již dlouhá staletí. Někteří pro jeho specifické účinky na lidský organismus, někteří pouze pro jeho lahodnou chuť. Pojďme nyní společně poodhalit roušku tajemství látek, které dávají čaji vůni, chuť a další vlastnosti.*

**Část A – Vůně čaje**

V této části úlohy se budete zabývat syntézou látky, která dodává černému čaji jeho specifickou vůni. Tato syntéza probíhá v několika stupních. U některých kroků máte navíc v závorkách uvedenu nápovědu, abyste snadněji stanovili produkt daného kroku.

- Propan-2-on a ethyl-3-oxobutanoát v molárním poměru 1:1 jsou společně s acethydridem a bezvodým chloridem zinečnatým zahřívány pod zpětným chladičem po dobu 60 hodin. Z reakční směsi je pak destilací získána látka **A**. (Elementární analýzou bylo zjištěno následující složení látky **A**: 63,5 % C, 8,3 % H.)
- Allylchlorid reaguje s trifenyfosfinem pod zpětným chladičem po dobu 96 hodin. Meziprodukt (látka **X<sub>1</sub>**) je poté suspendován v diethyletheru a pod ochrannou dusíkovou atmosférou je k němu za míchání přikapán roztok *n*-butyllithia, čímž je získáno požadované činidlo **X<sub>2</sub>**.
- Látka **A** reaguje za laboratorní teploty po dobu jedné hodiny s ekvimolárním množstvím činidla **X<sub>2</sub>**. Poté je reakční směs přefiltrována přes kolonu s oxidem hlinitým a predestilována, čímž je získána látka **B**. (V tomto kroku se skrývají vlastně reakce dvě, činidlo **X<sub>2</sub>** se podílí na první z nich. V kroku druhém došlo k cyklizaci doposud lineární molekuly.)
- Roztok látky **B** v benzenu reaguje po dobu 4 hodin s *p*-toluensulfonovou kyselinou (pod ochrannou dusíkovou atmosférou). Poté je reakční směs predestilována a najímaný destilát rozdělen na koloně plněné kyselinou křemičitou impregnovanou dusičnanem stříbrným. Tím získáme 3 isomery – **C<sub>1</sub>**, **C<sub>2</sub>** a nezreagovanou látku **B** v poměru 58:22:20. (Reduktivní ozonolýzou molekuly isomeru **C<sub>1</sub>** bychom získali 2 molekuly o relativní molekulové hmotnosti 72 a 186, reduktivní ozonolýzou molekuly izomeru **C<sub>2</sub>** bychom získali 2 molekuly o relativní molekulové hmotnosti 228 a 30.)

- Roztok látky  $C_1$  v diethyletheru reaguje s allyllithiem při teplotě  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Vznikne tím produkt  $D$  a vedlejší produkt  $E$  v poměru 1:2. (Látka  $C_1$  by snadno reagovala například s amoniakem nebo roztokem hydroxidu sodného za vzniku dvou produktů, látka  $D$  nikoli.)
  - Vedlejší produkt  $E$  je působením *tert*-butoxidu draselného isomerisován na produkt  $D$ . (Hydrogenací látky  $E$  získáme stejný produkt jako hydrogenací látky  $D$ .)
1. Nakreslete vzorce látek  $A$ ,  $B$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $X_1$  a  $X_2$  a uveďte triviální název látky  $D$ . K čemu můžete přirovnat její vůni?
  2. Která další látka je odpovědná za vůni černého čaje? Uveďte její triviální název a nakreslete její vzorec.
  3. Jak se nazývá reakce, při níž vzniká z látky  $A$  látka  $B$  působením činidla  $X_2$ ? Navrhněte její mechanismus.
  4. V jednom z reakčních kroků je jako činidlo použita *p*-toluensulfonová kyselina. V organické syntéze má důležité uplatnění i jeden její derivát. Napište, o jaký derivát se jedná, jak zní jeho triviální název a k čemu se používá.

## Část B – Účinky čaje

Přemýšleli jste někdy nad tím, jaký je obsah kofeinu v čaji a kolik kofeinu do sebe vypitím jednoho šálku čaje vlastně dostáváte? Existuje poměrně jednoduchá analytická metoda, jejíž pomocí na tuto otázku dokážete odpovědět.

Ze vzorku černého čaje o hmotnosti 1,34 g byl kvantitativně vyextrahován kofein. K extraktu byl přidán nadbytek jodu rozpuštěného v okyseleném roztoku jodidu draselného, čímž došlo ke vzniku sraženiny nerozpustné ve vodě (jedná se o adukt kofeinu a jodu, jehož relativní molekulová hmotnost činí 753,6). Tato sraženina byla odfiltrována, promyta vodou a následně rozpuštěna v methanolu, čímž došlo k jejímu rozkladu. Množství uvolněného jodu bylo poté stanoveno titrací 0,0500M roztokem thiosíranu sodného, jehož spotřeba činila 20,61 ml.

5. Napište rovnice všech reakcí uvedených v předchozím odstavci.
6. Vypočtete procentuální obsah kofeinu v našem vzorku černého čaje.
7. Bylo naše stanovení přesné? Pokud ne, čím jsme do něj zanesli chybu?

## Úloha č. 4: Kyanotypie

**9 bodů**

Autor: Richard Chudoba



V první polovině devatenáctého století se experimentovalo s nejrůznějšími chemikáliemi, které by se daly použít ke „kreslení světlem“. Po předchozích fotochemických experimentech se solemi stříbra objevil roku 1842 britský astronom John Herschel kyanotypii. Jeho objev vzápětí využila botanička Anna Atkinsová k vytváření přesných kreseb rostlin pro vědecké účely (viz ilustrační obrázek). Z kyanotypií řas dokonce sestavila knihu podobnou herbáři nazvanou *British Algae: Cyanotype Impressions*.

Přenesme se o 150 let do minulosti a pusťme se též do vytváření přesných obrázků rostlin či jiných předmětů za použití kyanotypie!

Navážky 0,5 g hexakvanoželezitanu draselného a 1,0 g citronanu amonno-železitého rozpustíte v 12 ml deionizované vody (objem odměřte válcem nebo injekční stříkačkou). Takto připravený roztok naneste štětcem na kladívkovou čtvrtku, kterou poté nechte potmě dokonale vysušit. Tímto postupem získáte „fotografický papír“. Uvedené množství chemikálií vystačí na přípravu dvou papírů formátu A4. S citronanem amonno-železitým i jeho roztokem pracujte po celou dobu zásadně v příšeří!

Na „fotografický papír“ položte předmět, jehož podobu chcete získat. Pro lepší upevnění jej můžete přikrýt sklem. Následně světlocitlivý materiál exponujte na slunečním světle po dobu několika desítek minut, dokud se nevybarví. Poté nezreagované chemikálie důkladně spláchněte deionizovanou vodou a vzniklou kyanotypii usušte.

Při práci dodržujte základní bezpečnostní opatření. Pokud nemáte dostatečné zkušenosti či postupu plně nerozumíte, požádejte o pomoc svého vyučujícího chemie.

- citronan amonno-železitý (CAS 1185-57-5): citlivý na světlo, hygroskopický, dráždivý (Xi); dráždí oči, dýchací orgány a kůži (R 36/37/38); při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc (S 26)
- hexakvanoželezitan draselný (CAS 13746-66-2): uvolňuje vysoce toxický plyn při styku s kyselinami (R 32); nesměšujte s kyselinami (S 50)

1. Pošlete nám vámi zhotovenou kyanotypii.

Poznámka: *Popis provedení a výsledek experimentu* budou bodově hodnoceny. Zhotovenou kyanotypii nám pošlete poštou, digitalizovaná podoba kyanotypie nedostačuje k posouzení výsledku experimentu.

2. Jakou barvu mají při kyanotypii exponovaná a jakou neexponovaná místa?

3. Jaká barevná látka při kyanotypii vzniká? Zapište její chemický vzorec a pojmenujte ji jak systematickým, tak triviálním názvem. Podrobně vysvětlete, čím je způsobeno, že je tato látka barevná?
4. (a) Proč je nutno s citronanem amonno-železitým pracovat v příšeří? Jak by experiment dopadl, kdybyste ponechali citronan amonno-železitý delší dobu na světle?  
(b) Doba expozice se mnohonásobně zkrátí, pokud použijete šťavelan namísto citronanu. Zapište chemickou rovnici rozklad šťavelanu amonno-železitého na světle.  
(c) Mohli byste namísto citronanu amonno-železitého použít (i) chlorid železitý, (ii) chlorid železnatý? Vysvětlete.
5. Červená krevní sůl a žlutá krevní sůl se používají jako specifická činidla k důkazu iontů železa.  
(a) Kterou krevní sůl byste použili k důkazu iontů železitých a kterou k důkazu iontů železnatých?  
(b) Zapište průběh důkazů iontovými chemickými rovnicemi.  
(c) Pojmenujte produkty obsahující železo. Jak se od sebe liší tyto produkty z pohledu chemické struktury?

**Úloha č. 5: Být či nebýt?****11 bodů**

Autoři: Pavel Řezanka a Pavel Žvátora



*V pondělí přišla Entalpie Volná do práce později. V neděli se totiž po dlouhé době viděla se svým přítelem a zůstali vzhůru dlouho do noci. Ihned však usedla k počítači a po prostudování několika článků již odesílala objednávku chemikálií. Následovaly dlouhé dva dny čekání. Ve středu chemikálie přišly a Entalpie se celá nervózní pustila do práce. Tady nešlo o žádnou maličkost, tady šlo o život!*

Do 100 ml vroucí deionizované vody (pod zpětným chladičem) přidala 1 ml 1% (w/w) roztoku tetrachlorozlatitanu draselného a 2,5 ml 1% (w/w) roztoku citronanu sodného. Po 10 minutách přestala roztok, který byl nyní již červený, vařit.

1. Kolik miligramů tetrachlorozlatitanu draselného a citronanu sodného přidala Entalpie do vroucí vody? Předpokládejte hustotu roztoků rovnou hustotě vody, tj.  $1 \text{ g cm}^{-3}$ .
2. Napište a vyčíslete rovnici redukce zlatité soli citronanem za předpokladu, že se citronan oxiduje až na oxid uhličitý.

Vychladlý roztok zanalyzovala na transmisním elektronovém mikroskopu a zjistila, že průměr částic je 15 nm.

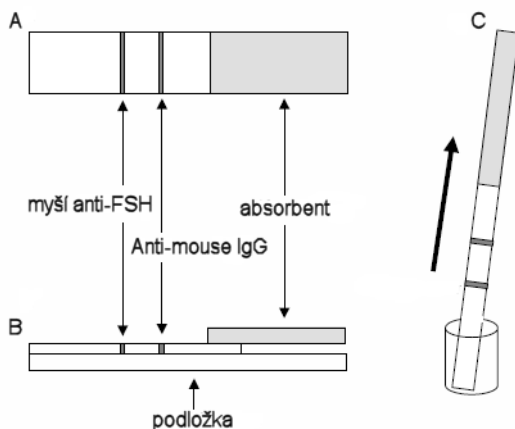
3. Za předpokladu veškeré redukce zlatité soli vypočítejte koncentraci nanočástic v roztoku.

Imunochromatografický testovací proužek připravila podle obrázku 1.

4. Vysvětlíte zkratky FSH a IgG.
5. Z jakého savce pochází protilátka anti-mouse IgG?

Ke 2 ml připravených nanočástic přidala Entalpie 200  $\mu\text{l}$  roztoku myší anti-hCG o koncentraci  $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

6. Vysvětlíte zkratku hCG.
7. Vypočtete poměr koncentrací myší anti-hCG (uvažujte molární hmotnost anti-hCG  $M = 50\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ) a nanočástic (tj. kolik molekul myšího anti-hCG připadá na jednu nanočástici).



Obrázek 1: Schéma imunochromatografického testovacího proužku; A – pohled shora; B – pohled z boku; C – experimentální uspořádání, směr šipky označuje tok vzorku (moči + nanočástic) působením kapilárních sil

Nyní bylo vše připraveno. Entalpie si vzala kádinku a za chvíli se již vracela se vzorkem své moči. Přidala do ní 2 ml nanočástic modifikovaných myším anti-hCG a vložila testovací proužek. Po třech minutách se na proužku v místě imobilizovaného anti-mouse IgG objevila jedna červená linka a v obličejí Entalpie bylo vidět zklamání.

8. Co způsobilo červenou barvu v místě imobilizovaného anti-mouse IgG?
9. Byl test pozitivní, nebo negativní?
10. Proč došlo k interakci mezi anti-mouse IgG a myším anti-hCG?

Pak jí ale něco napadlo, usedla k počítači a po chvíli už měla jasno. Vzala kalendář a na příští pondělí si napsala poznámku „další test“.

11. Na základě výše a níže uvedených informací zkuste odhadnout, co zjistila Entalpie na počítači.

Další pondělí Entalpie test zopakovala. Tentokrát se jí na tváři objevil úsměv a na testovacím proužku byly dvě červené linky, jak v místě imobilizovaného myšního anti-FSH, tak anti-mouse IgG.

12. Přítomnost jaké látky (antigenu) se testuje v moči?

13. Které ze tří uvedených protilátek (myší anti-FSH, anti-mouse IgG a myší anti-hCG) budou reagovat s tímto antigenem?
14. Na základě předchozích odpovědí shrňte princip metody.
15. Navrhněte jedno dívčí a jedno chlapecké jméno pro Entalpiino dítě.
16. Který z organizátorů KSICHTu<sup>5</sup> je na ilustračním obrázku?

---

<sup>5</sup><http://ksicht.natur.cuni.cz/autori>



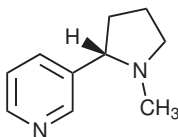
## Řešení úloh 3. série 7. ročníku KSICHTu

### Úloha č. 1: Úloha protihmyzí

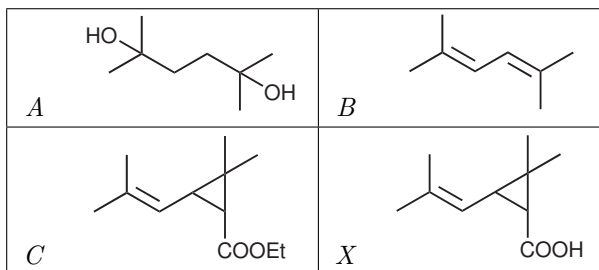
8 bodů

Autoři: Renata Doleželová a Pavla Spáčilová

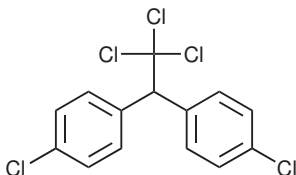
- Jde o muchomůrku červenou (*Amanita muscaria*), která obsahuje účinné látky muskarin, muscimol a kyselinu ibotenovou. Samotný název muchomůrka poukazuje na skutečnost, že tato houba skutečně sloužila k hubení much.
- Americký insekticid je nikotin.



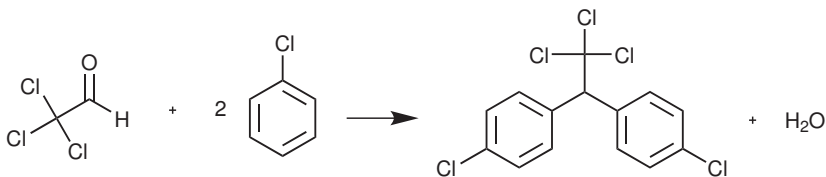
- Dovozce byl Jean Nicot. Jde o tabák viržinský, latinsky *Nicotiana tabacum*.
- Jedná se o dva druhy kopretin (někdy se užívá i rodový název chryzantéma či řimbaba), kopretinu starčekolistou a šarlatovou. Latinsky se nazývají *Chrysanthemum* (případně i *Pyrethrum* nebo *Tanacetum*) *cinerariaefolium* a *carneum*.
- Obsahové látky výše uvedených kopretin se nazývají pyrethriny.
- Jde o pyrethroidy.
- Triviální název pro kyselinu X je kyselina chryzantémová. V přírodě se vyskytuje její transizomer.



- Paul Hermann Müller.
- Tento insekticid se běžně označuje jako DDT.



10. DDT se připravuje kondenzací jedné molekuly chloralu (trichlorethanal) a dvou molekul chlorbenzenu.

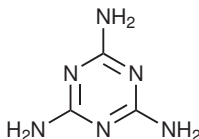


Otázka 1 - 0,5 bodu, otázka 2 - 0,5 bodu, otázka 3 - 0,75 bodu, otázka 4 - 0,75 bodu, otázka 5 - 0,5 bodu, otázka 6 - 0,5 bodu, otázka 7 - 2,5 bodu, otázka 8 - 0,5 bodu, otázka 9 - 0,5 bodu a otázka 10 - 1 bod. Celkem 8 bodů.

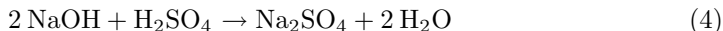
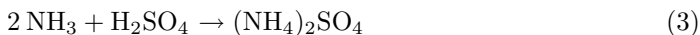
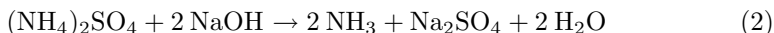
**Úloha č. 2: Melamin****6 bodů**

Autor: Jana Zikmundová

1.



2. Z melaminu se vyrábí plasty a zpomalovače hoření.

3. Z organického dusíku působením kyseliny sírové a katalyzátorů vzniká  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

4. Dusík se bude započítávat z albuminu, DNA, močoviny a chloridu amoniáku. Nebude se započítávat z dusičnanu draselného a dusitanu sodného.

5. Zásadní pro výpočet je mít na paměti, že korekčním faktorem 6,38 je nutné vynásobit obsah *amoniaku* (tj. onu anorganickou sloučeninu dusíku zmiňovanou v zadání) a ne samotného dusíku, jak mnoho z vás udělalo.

Z jednoho molu melaminu ( $M = 126 \text{ g mol}^{-1}$ ) se uvolní šest molů amoniaku ( $17 \text{ g mol}^{-1}$ ):  $120/126 \cdot (6 \cdot 17) = 97 \text{ mg/kg} = 0,097 \text{ g/kg NH}_3$ .

Hmotnost simulované bílkoviny:  $0,097 \cdot 6,38 = 0,62 \text{ g/kg}$ , což je  $0,62/33 = 1,9 \%$  zjištěné bílkoviny.

6. Před vlastním stanovením by se musely bílkoviny ze vzorku izolovat – nejlépe vysrážením taninem, nebo kyselinou trichloroctovou.

*Otázka 1 – 0,5 bodu, otázka 2 – 0,5 bodu, otázka 3 – 1,2 bodu, otázka 4 – 1,8 bodu, otázka 5 – 1,5 bodu a otázka 6 – 0,5 bodu. Celkem 6 bodů.*

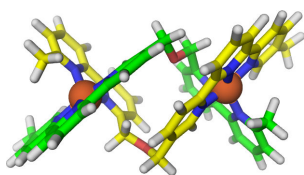
**Úloha č. 3: Programovatelná hmota****9 bodů**

Autor: Karel Berka

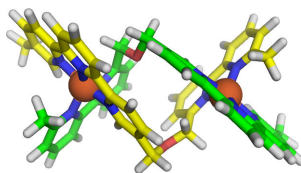
- Nobelovu cenu získali Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn, Charles J. Pedersen v roce 1987.
- Geometrie nejčastějších (tedy ne všech!) komplexů jednotlivých koordinačních atomů a iontů:

Cd <sup>II</sup>	tetraedr	Cu <sup>II</sup>	tetraedr nebo trigonální bipyramida
Ni <sup>0</sup>	tetraedr ev. čtverec	Co <sup>III</sup>	oktaedr
Ni <sup>II</sup>	tetraedr	Cu <sup>I</sup>	tetraedr
Fe <sup>0</sup>	trigonální bipyramida	Pt <sup>II</sup>	čtverec
Fe <sup>II</sup>	oktaedr	Pt <sup>IV</sup>	oktaedr

- U organokovových sloučenin se okolí iontů obsazuje podle 18elektronového pravidla. Zatímco železo a nikl mají kolem centrálního atomu v komplexu 18 elektronů (např. u  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  je 8 elektronů z valenční slupky železa ( $4s^23d^6$ ) a po dvou z každého karbonylu), u kobaltu by jich v  $[\text{Co}(\text{CO})_4]$  bylo jen 17. Proto se vytváří větší komplex  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , v němž se kobaltu podělí o elektrony tak, aby kolem každého z nich bylo ideálních 18 elektronů. U běžných koordinačních sloučenin platí 18elektronové pravidlo především pro nižší oxidační čísla centrálního kovu a  $\pi$ -akceptorové ligandy. Pro vyšší oxidační čísla a  $\pi$ -donorové ligandy pak pravidlo přestává platit.
- Vytvoří se velmi krátká dvoušroubovice, která se podobá známé dvoušroubovici DNA. Problém je, že se ty anorganické vytvoří dvě – levotočivá a pravotočivá:



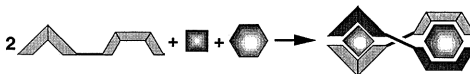
levotočivá dvoušroubovice



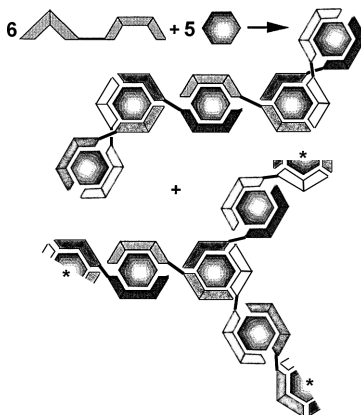
pravotočivá dvoušroubovice

5. Jednotlivé reakce (body jsme udělovali za všechny vymyšlené struktury, které splňovaly stechiometrii reakce):

(a)  $2 \text{ BT} + \text{„4“} + \text{„6“}$

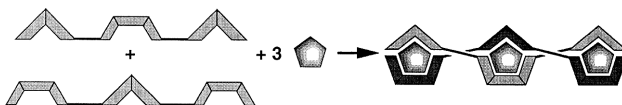


(b)  $6 \text{ BT} + 5 \text{ „6“}$

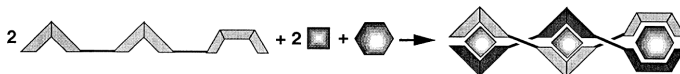


Vznikne lineární dvoušroubovice nebo mohou vznikat struktury s uzlovými body. Symbol (\*) značí další uzlový atom. Výsledná struktura může být cyklická nebo dendrimer.

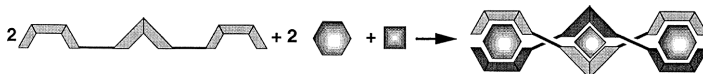
(c)  $\text{BTB} + \text{TBT} + 3 \text{ „5“}$

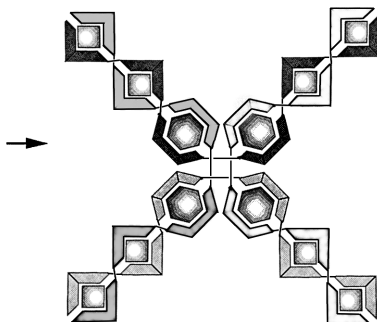
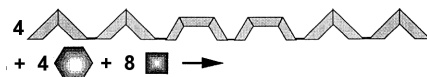
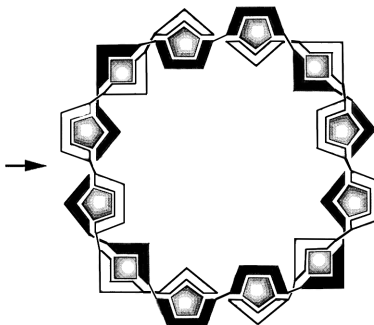
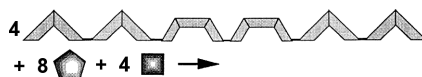


(d)  $2 \text{ BBT} + 2 \text{ „4“} + \text{„6“}$



(e)  $2 \text{ TBT} + \text{„4“} + 2 \text{ „6“}$



(f)  $4 \text{ BBTTBB} + 8 \text{ „4“} + 4 \text{ „6“}$ (g)  $4 \text{ BBTTBB} + 4 \text{ „4“} + 8 \text{ „5“}$ 

## Literatura

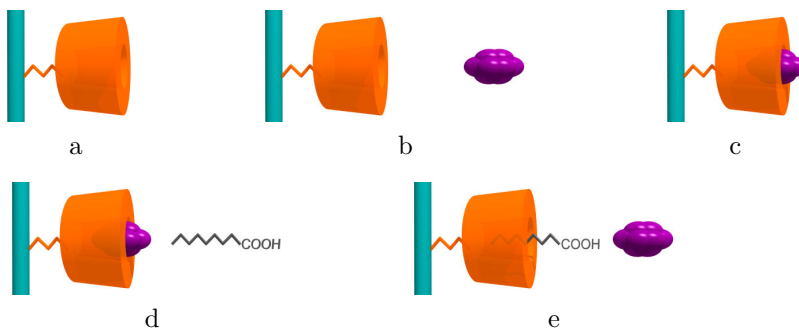
1. J.-M. Lehn (2000) *Chem. Eur. J.*, **6**, p. 2097

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

**Úloha č. 4: Cyklický oligosacharid****10 bodů**

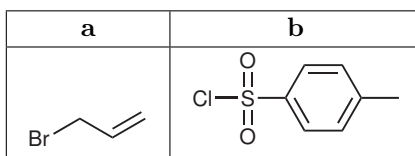
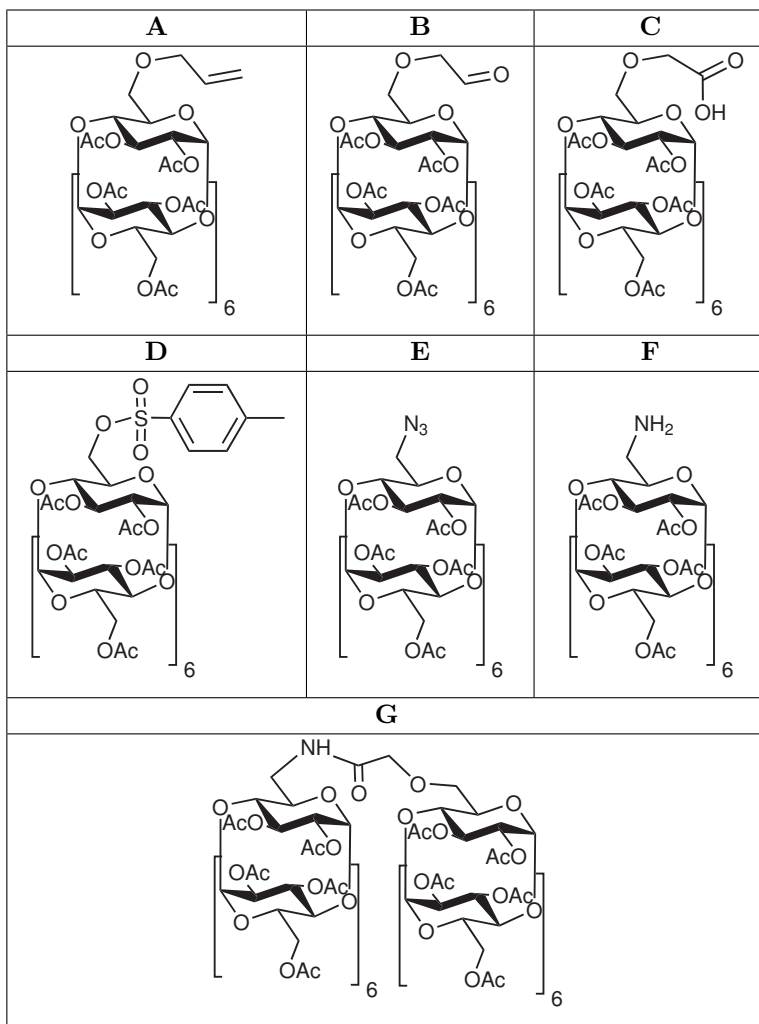
Autor: Michal Řezanka

1. A. Villiers
2.  $\beta$ -Cyklodextrin můžeme nalézt v potravinách pod označením E 459.
3. Využívá se schopnosti cyklodextrinu komplexovat nepolární látky do jeho kavity a jeho nejedovatosti pro organismus. Přidává se, jelikož je schopen maskovat špatnou chuť, pachy, zvyšovat rozpustnost, stabilizovat a prodlužovat uvolňování látek.
4. Cyklodextriny se v chemii používají pro katalýzu (umělé enzymy) nebo v analytických technikách (CE, HPLC atd.) pro separaci strukturně blízkých látek.
5.  $\beta$ -Cyklodextriny jsou uchyceny na vlákno textilie (obrázek 1a). Před použitím je oblečení navoněno (obrázek 1b), čímž se kavita cyklodextrinu naplní vonnou látkou (parfémem) (obrázek 1c). Při pocení dochází k produkci mastných kyselin (obrázek 1d), které z cyklodextrinu vytěsní parfém a uvolní ho do okolí (obrázek 1e). Tím je nepříjemný pach zachycen a je cítit pouze libě vonící parfém. Tričko lze po vyprání použít znovu.



Obrázek 1: Využití derivátů cyklodextrinů v textilním průmyslu

6. (a)  $\alpha$ -CD: 3;  $\beta$ -CD: 3;  $\gamma$ -CD: 3  
(b)  $\alpha$ -CD: 27;  $\beta$ -CD: 30;  $\gamma$ -CD: 36
7. Vzorce látek a činidel jsou uvedeny v následující tabulce:



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

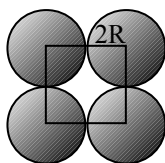


**Úloha č. 5: Ovoce, zelenina, atomy****15 bodů**

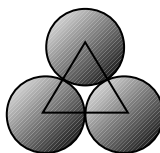
Autor: Luděk Míka

1. V roce 1611 se německý matematik a astronom Johannes Kepler zabýval skládáním dělových koulí do pyramidy, usoudil, že „existuje pouze jediná možnost nejtěsnějšího uspořádání stejně velkých koulí v prostoru, při níž už žádná další změna v uspořádání neumožní přidání dalších koulí do nádoby“. Tento problém byl později nazván Keplerova domněnka. V roce 1998 oznámil Profesor Thomas Hales důkaz Keplerovy domněnky (jeho řešení zabíralo 250 stran textu, přes 3 GB počítačových souborů, celá práce trvala téměř dva roky).

2.



uspořádání A



uspořádání B

- (a) Plochu si rozdělíme na čtverce o straně délky  $2R$ , v každém čtverci je čtyřikrát  $\frac{1}{4}$  kruhu.

$$\phi_A = \frac{S_{\text{kruh}}}{S_{\text{čtverec}}} = \frac{4 \cdot \frac{1}{4} \pi R^2}{(2R)^2} = \frac{\pi}{4} \approx 0,7854 \quad (1)$$

- (b) Plochu si rozdělíme na rovnostranné trojúhelníky o straně délky  $2R$ , výška je tedy  $\sqrt{3}R$ . V každém trojúhelníku je třikrát plocha  $\frac{1}{6}$  kruhu.

$$\phi_B = \frac{S_{\text{kruh}}}{S_{\text{trojúhelník}}} = \frac{3 \cdot \frac{1}{6} \pi R^2}{\frac{1}{2} \cdot 2R \cdot \sqrt{3}R} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,9069 \quad (2)$$

V každém vrcholu krychle je jedna kedlubna, každá z nich je společná pro 8 krychlí. Délka stěny krychličky je  $2R$ .

$$\phi_{(1)} = \frac{V_{\text{koule}}}{V_{\text{krychle}}} = \frac{8 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,5236 \quad (3)$$

Pro jednoduchost si vezmeme na pomoc ještě třetí vrstvu, jejíž kedlubny leží nad kedlubnami první vrstvy. V každém vrcholu krychle je jedna

kedlubna, každá z nich je společná pro 8 krychlí, uprostřed je jedna kedlubna, která není sdílena s žádnou další krychlí. Tělesová úhlopříčka krychle je  $4R$ , délka stěny krychličky je tedy  $\frac{4R}{\sqrt{3}}$ .

$$\phi_{(2)} = \frac{V_{\text{koule}}}{V_{\text{krychle}}} = \frac{(8 \cdot \frac{1}{8} + 1) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} \approx 0,6802 \quad (4)$$

Někteří řešitelé dospěli k číslu 0,7405, když počítali s hranolem o základně  $2R \times 2R$ , což ale odpovídá nejtěsnějšímu kubickému (tedy plošně centrovanému) uspořádání. V tělesně centrovaném kubickém uspořádání je primitivní buňkou krychle, která ale nemá délku strany  $2R$ , kedlubny na hranách se nedotýkají, dotýkají se pouze na úhlopříčce. Aby vzniklo toto uspořádání ze dvou vrstev typu B, musí se kedlubny ve vrstvách trochu rozestoupit.

V každém vrcholu šestibokého hranolu je jedna kedlubna, která je společná šesti hranolům, v horní a spodní postavě je kedlubna společná dvěma hranolům. Délka strany podstavy je  $2R$ , výška hranolu je také  $2R$ .

$$\phi_{(3)} = \frac{V_{\text{koule}}}{V_{\text{hranol}}} = \frac{(12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2}) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{6 \cdot 2R \cdot \frac{1}{2} \cdot 2R \cdot \sqrt{3}R} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \approx 0,6046 \quad (5)$$

Pro jednoduchost si vezmeme šestiboký hranol, který vznikne ze tří vrstev nad sebou, kedlubny z třetí vrstvy jsou přesně nad kedlubnami první vrstvy. V každém vrcholu šestibokého hranolu je jedna kedlubna, která je společná šesti hranolům, uvnitř hranolu jsou tři kedlubny, které nezasahují do žádného jiného hranolu, ve středu podstav jsou dvě kedlubny společné pro dva hranoly. Délka strany podstavy je  $2R$ , výška hranolu je dvojnásobek výšky tetraedru o straně  $2R$ , tedy  $\sqrt{\frac{2}{3}}4R$ .

$$\phi_{(4)} = \frac{V_{\text{koule}}}{V_{\text{hranol}}} = \frac{(12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 3) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{6 \cdot \frac{1}{2} \cdot 2R \cdot \sqrt{3}R \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}4R} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,7405 \quad (6)$$

Z předchozích výpočtů vyplývá, že nejvýhodnější je uspořádávat kedlubny do krabice posledním způsobem. Toto uspořádání se také nazývá nejtěsnější hexagonální uspořádání.

- (a) Pro jednodušší výpočet si vezmeme krychli, která má v každém vrcholu jednu kedlubnu společnou pro osm krychlí a v každé stěně uprostřed

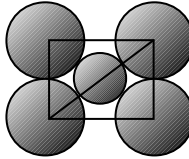
kedlubnu, která je společná pro dvě krychle. Úhlopříčka krychle je  $4R$ , délka strany je tedy  $\frac{4R}{\sqrt{2}}$ .

$$\phi_{(5)} = \frac{V_{\text{koule}}}{V_{\text{krychle}}} = \frac{(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,7405 \quad (7)$$

Z celkem pochopitelných důvodů se hustota uspořádání nemění s posunutím třetí vrstvy.

4. (a) Pro výpočet použijeme řez krychlí po úhlopříčce. Dostaneme obdélník o stranách  $2R$  a  $2\sqrt{2}R$ . Úhlopříčka tohoto obdélníku je pak dlouhá  $2R + 2r$ . Z Pythagorovy věty dostaneme:

$$(2R)^2 + (2\sqrt{2}R)^2 = (2R + 2r)^2 \quad \Rightarrow \quad r = (\sqrt{3} - 1)R \approx 0,7321R \quad (8)$$



- (b) Oktaedr je v plošně centrovaném kubickém uspořádání schovaný tak, že jeho vrcholy jsou ve středech stěn základní krychlové buňky. Pokud provedeme řez oktaedrem tak, že rovina řezu prochází jeho čtyřmi vrcholy, dostaneme čtverec s délkou stěny  $2R$ . Délka úhlopříčky zahrnuje dvakrát poloměr melounu a poloměr jablka. Z Pythagorovy věty platí:

$$(2R)^2 + (2R)^2 = (2R + 2r)^2 \quad \Rightarrow \quad r = (\sqrt{2} - 1)R \approx 0,4142R \quad (9)$$

- (c) Budeme uvažovat základní buňku plošně centrované krychlové soustavy, tj. krychle, kde je v každém vrcholu jeden meloun a ve středu každé stěny další meloun, a rozřezeme ji na osm menších krychlí. Všechny tyto krychle budou stejné a budou mít v horní podstavě dva melouny v protilehlých vrcholech a v dolní podstavě také dva melouny v protilehlých vrcholech, ale tyto melouny nejsou pod melouny z vrchní vrstvy. Tyto čtyři melouny se vzájemně dotýkají a tvoří tetraedr, uvnitř kterého je jablko. Velikost jablka nejjednodušeji spočteme tak, že malou krychličkou vedeme řez kolmý na podstavu procházející úhlopříčkou podstavu. Tím dostaneme obdélník, jehož delší strana je  $2R$  a kratší strana je  $\frac{2R}{\sqrt{2}}$ . Přesně uprostřed tohoto obdélníku se nachází jablko, jeho poloměr můžeme spočítat z pravoúhlého trojúhelníka, který

má odvěsny délky polovin stran obdélníka a přeponou délky  $(R + r)$ . Z Pythagorovy věty plyne:

$$R^2 + \left(\frac{R}{\sqrt{2}}\right)^2 = (R + r)^2 \Rightarrow r = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R \approx 0,2247R \quad (10)$$

5. Primitivní kubické uspořádání: jablko je uprostřed krychle tvořené melouny, každý meloun je společný pro osm krychlí – poměr 1 : 1.

Primitivní hexagonální uspořádání: mezi dvě vrstvy melounů lze umístit celkem šest jablek, v každém šestibokém hranolu, přičemž šestiboký hranol tvoří  $12 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{1}{2} = 3$  melouny, tedy poměr je 2 : 1.

6. Každá základní buňka obsahuje čtyři melouny, v této buňce je jedna oktaedrická dutina uprostřed, kde není jablko sdíleno s žádnou další buňkou. Další jablka jsou umístěna ve středu hran buňky, tyto jsou sdíleny mezi čtyřmi buňkami. Tetraedrických dutin je v každé buňce osm (viz příklad 4c), tyto nejsou sdíleny s žádnou další buňkou. Melouny, jablka, meruňky jsou v poměru 4 : 4 : 8, tedy 1 : 1 : 2.

Při výpočtu relativního zaplnění prostoru použijeme vzorec pro výpočet relativního zaplnění prostoru pro plošně centrované kubické uspořádání, ke kterému přidáme koule v oktaedrických a tetraedrických dutinách. Velikost poloměru koulí použijeme z příkladu 4.

$$\begin{aligned} \phi_{(6)} &= \frac{V_{\text{koule}}}{V_{\text{krychle}}} = \\ &= \frac{\left(8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 + \left(12 \cdot \frac{1}{4} + 1\right) \cdot \frac{4}{3}\pi \left[\left(\sqrt{2} - 1\right) R\right]^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} + \\ &\quad + \frac{8 \cdot \frac{4}{3}\pi \left[\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R\right]^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} \approx 0,8099 \end{aligned} \quad (11)$$

7. Co se oblíbenosti ovoce a zeleniny týče, mezi ovocem vyhrála jablka s 15 hlasy, těsně následovaná jahodami a banány (shodně po 13 hlasech). U zeleniny byla jednoznačným vítězem rajčata s 19 hlasy, na druhém místě skončila mrkev s 13 hlasy a na místě třetím s body 12 okurky. Je zajímavé, že kedlubny skončily až na samém konci.

*Otázka 1 – 1 bod, otázka 2 – 2 body, otázka 3 – 5,5 bodu, otázka 4 – 3 body, otázka 5 – 1,5 bodu a otázka 6 – 2 body. Celek 15 bodů.*

## Seriál – Nanočástice IV

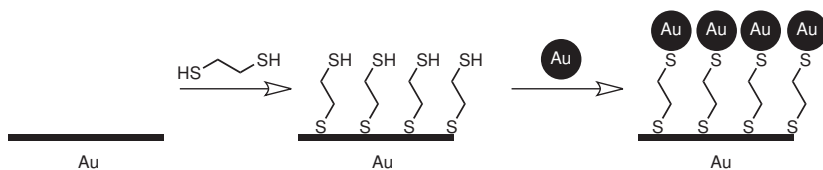
Autor: Pavel Řezanka

### Využití nanočástic

Nanočástice se pomalu, ale jistě začínají uplatňovat i v běžném životě. Příkladem za všechny může být aplikace popsána v úloze 5. Dále se s nimi můžete setkat v lécích, zubní pastě, omítkách na zdi, ponožkách, samočisticích koupelnách, opalovacích krémech atd. Jsou často využívány pro transport léčiv na požadované místo. Používají se tedy při terapii. Využití našly ale i při diagnostice. V tomto posledním dílu seriálu bych se však chtěl věnovat oblasti mně nejbližší, a to analytické chemii. Analytické systémy s nanočásticemi totiž dosahují často lepších vlastností než systémy původní, ať už se jedná o možnost detekce nových analytů, snížení meze detekce nebo zlepšení účinnosti separace.

### Elektrochemické metody

Mezi elektrochemické metody využívající modifikace povrchu elektrod nanočásticemi patří voltametrické metody. Používají se klasické elektrody, ale i mikroelektrody. Nanočástice byly také využity v potenciometrii, například pro přípravu iontově selektivní elektrody, senzorkého pole a elektronického jazyku. Imobilizace na povrchu elektrod se provádí buď fyzikální adsorpcí, nebo pomocí chemického navázání, kdy modifikované nanočástice reagují s upraveným povrchem elektrody. Obzvláště vhodné pro chemickou modifikaci jsou zlaté elektrody, na jejichž povrch se naváže dithiol přes jednu z SH skupin a na druhou SH skupinu se naváže nanočástice (obrázek 1).



Obrázek 1: Schéma imobilizace nanočástic zlata na povrch modifikované zlaté elektrody

Jako příklad aplikace elektrod modifikovaných nanočásticemi, jež umožnily snížit mez detekce o několik řádů, lze uvést stanovení As<sup>3+</sup> diferenční anodickou rozpouštěcí voltametrií, pomocí které bylo dosaženo detekčního limitu

0,09 ppb. Modifikace elektrody nanočásticemi zlata, na jejichž povrchu byl navázán poly(L-laktid), byla provedena cyklickou voltametrií. Získaná elektroda byla velice selektivní, takže vykazovala správnou odezvu i za přítomnosti dalších iontů o řádově vyšších koncentracích.

Dalšími analyty detekovanými ve vodách byly například dusičnany, měďnaté ionty, pesticidy a herbicidy. Elektroda citlivá na  $\text{As}^{3+}$  byla využita pro stanovení sulfidů v kyselých deštích.

Pro stanovení těkavých organických látek bylo použito sensorové pole složené z pěti platinových elektrod modifikovaných různými nanočásticemi. Pro vyhodnocení byly použity neuronové sítě.

Další použití našly elektrody modifikované nanočásticemi ve farmacii, kde slouží ke stanovení koncentrací léčiv, a v lékařství pro analýzy biologických vzorků. Analytem byl například hemoglobin, cytochrom c, glukosa a peroxid vodíku. Použité elektrody byly většinou biosenzory, v menší míře byly použity i chemické rozpoznávací systémy. Za zmínku stojí i možnost detekce sekvence DNA, při které se využívají nanočástice s imobilizovaným oligonukleotidem. Výhodou je nízká mez detekce a tím pádem odpadá nutnost použít PCR.

## Spektrometrické metody

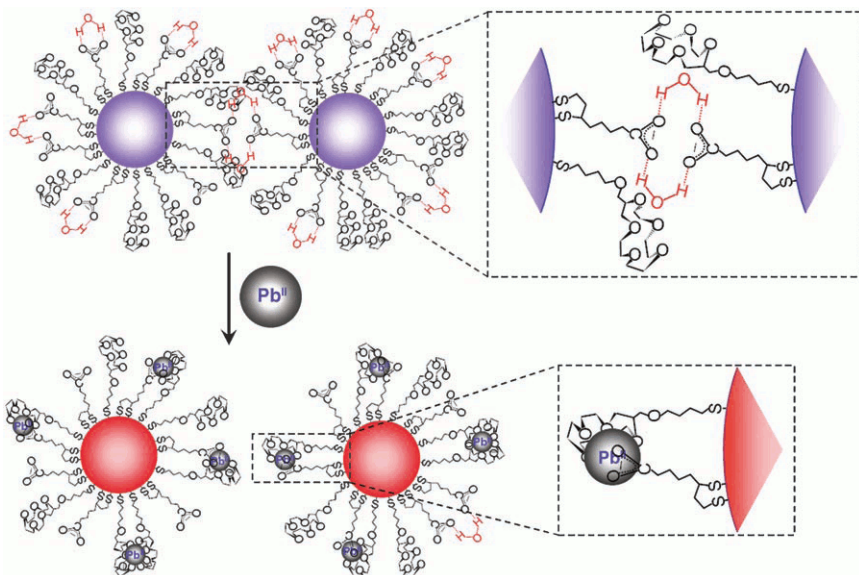
Jak bylo zmíněno ve druhém dílu tohoto seriálu, spektrometrické metody patří mezi hlavní metody studia vlastností modifikovaných nanočástic, a proto i analytická stanovení těmito metodami patří mezi nejčtenější. Vlastnosti nanočástic, jako jsou jejich průměr, tvar, koncentrace a možnost interagovat s malými molekulami a biomolekulami, mají velký vliv na jejich optické vlastnosti.

Z pohledu přiměřené náročnosti přístrojového vybavení jsou využívány vedle již zmíněných metod absorpční spektrometrie (UV/VIS a IR) a spektroskopie povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS), také metody založené na rozptylu světla (rezonančním, dynamickém) a luminiscenční metody. Volba metody závisí především na vlastnostech použitých nanočástic. Typický experiment je založen na tvorbě směsi analytu (vzorku) a koloidu vytvořeného předem, nebo *in situ*.

## Absorpční spektrometrie

Schopnost kolektivních oscilací valenčních elektronů jednotlivých nanočástic určitých kovů vede k možnosti sledování tzv. plasmonové rezonance, jejímž důsledkem je intenzivní absorpční pás ve viditelné oblasti spektra.

Toho bylo využito např. pro stanovení lithných iontů ve vodném prostředí. Chemická modifikace zlatých nanočástic thiolovým derivátem sloučeniny komplexující selektivně lithium umožnila použití tohoto systému ve vodném pro-



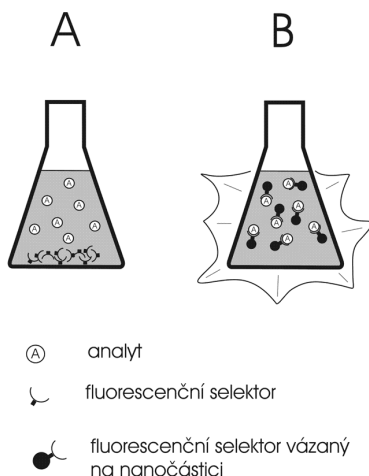
Obrázek 2: Předpokládaný průběh deagregace nanočástic. Po přidání olovnatého iontu dojde k přerušení vodíkových vazeb mezi nanočásticemi a komplexaci iontu, což vede ke změně barvy.

středí, ve kterém samotný selektor není rozpustný. Změny absorpčního spektra ve viditelné oblasti umožnily stanovit koncentrace lithných iontů v přítomnosti  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ . Selektor na bázi cyklických etherů umožňuje v jiné aplikaci stanovení ostatních alkalických iontů (sodných a draselných).

Sledováním změn plasmonového absorpčního pásu nanočástic při biomolekulárních interakcích bylo v mnoha případech dosaženo velmi nízkých detekčních limitů ( $10^{-9}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ). Na nanočástice zlata byly navázány peptidy, enzymy nebo léčiva, popřípadě byly nanočásticemi značeny viry.

Závislost vlnové délky plasmonové absorpce na velikosti nanočástic a jejich agregátů byla využita v jednoduché metodě detekující olovnaté ionty, které svou přítomností rozrušují daný nanočásticový systém a mění tím jeho barvu z modré na červenou (obrázek 2). Na stejném principu je založena i detekce adenosinu.

Kovové nanočástice lze modifikovat i jinak než kovalentní vazbou. Příkladem může být nanočásticový systém reagující na glukózu, který byl připraven oxidací aminofenylboronového derivátu polyvinylalkoholu v přítomnosti zlatité soli.



Obrázek 3: Použití fluorescenční značky nerozpustné ve vodě pro stanovení analytu ve vodném prostředí; (A) použití fluorescenční značky bez imobilizace na nanočástice, (B) po imobilizaci na nanočástice

## Rozptylové techniky

K nejčastějším analytickým metodám využívajícím tohoto jevu patří povrchem zesílený Ramanův rozptyl (SERS) a rezonanční rozptyl laserového záření (RLS). Zatímco SERS vychází z posunu vlnových délek rozptýleného záření (Ramanův jev), který je mnohonásobně zesílený plasmonovou rezonancí, při rezonančním rozptylu světla k posunu vlnových délek nedochází, nicméně plasmonová rezonance funguje i zde (chová se jako chromofor) a opět zesiluje intenzitu rozptýleného záření.

Tento princip umožnil identifikaci barviv odebráním nepatrného vzorku malby z malířského plátna nebo vypracování několika technik detekce biomarkerů určitých druhů rakoviny a potenciálních léčiv.

## Luminiscenční techniky

Řada vhodně modifikovaných kovových nanočástic vykazuje po interakci s různými látkami výrazný nárůst intenzity fluorescence, zatímco emise fluorescence samotných nanočástic je obvykle velmi slabá. Vypracováno bylo několik systémů využívající komplexů lanthanoidů s různými ligandy, které byly využity k detekci např. nukleových kyselin a chinolonů (obrázek 3).



Nanobiosenzor na detekci určitých sekvencí DNA byl připraven také modifikací nanočástic zlata oligonukleotidovým „rozpoznávacím“ řetězcem zakončeným fluoroforem, který byl rovněž vázán na povrch nanočástice. V přítomnosti cílové sekvence DNA došlo v důsledku tvorby dvoušroubovice k uvolnění fluoroforu z povrchu nanočástice a k nárůstu fluorescence.

Mírně odlišným případem jsou nanokrystaly CdS nebo CdSe, které patří mezi tzv. kvantové tečky. Jedná se o nanostruktury o velikosti 2–10 nm s unikátními vlastnostmi ve smyslu velké kontroly jejich fyzikálních vlastností (např. „laditelnost“ optických vlastností).

V současnosti kvantové tečky, které jsou rozpustné ve vodném prostředí a vykazují stabilní fotoluminiscenci, tvoří celou skupinu fluorescenčních značek pro mnoho biologických a bioanalytických aplikací.

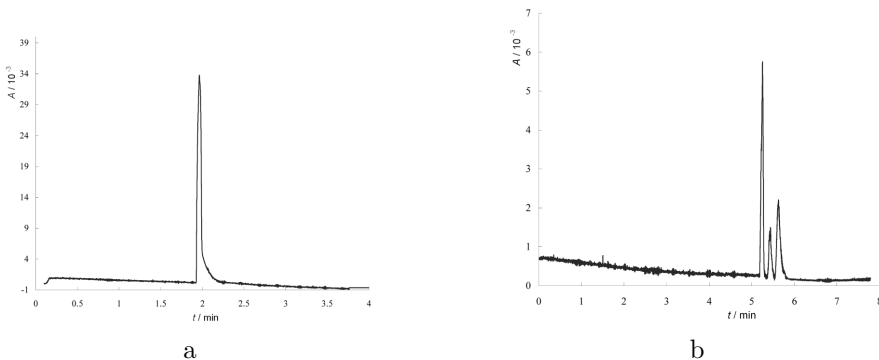
Nanokrystaly (kvantové tečky) CdSe modifikované 11-merkaptoundekanoovou kyselinou vykazují nárůst fluorescence v přítomnosti lysozymu, proteinu, který bývá označován jako vlastní antibiotikum lidského těla. Modifikací těchto nanokrystalů cysteinem bylo dosaženo biokompatibility, rozpustnosti ve vodě a možnosti stanovit rtuťnaté ionty díky interakci s  $\text{NH}_2$  skupinou obsaženou v modifikovaných nanočásticích.

Jinou zajímavou skupinou jsou také polymerní nanočástice vykazující fluorescenci. Obvykle jsou tvořeny polymerizací vinylového nebo akrylového monomeru s navázaným fluoroforem (naftalen, anthracen apod.). Sledování zhášení fluorescence určitými těžkými kovy bylo využito v řadě prací popisujících stanovení dvojmocné rtuti nebo šestimocného chromu.

## Separáční metody

Požadavek rychlé a účinné analýzy chemických a biochemických vzorků vytváří stálý tlak na vývoj separáčních metod, který se projevuje především miniaturizací jednotlivých klíčových prvků, nebo celého separáčních systému. Miniaturizace vede od zmenšování částic sorbentů, přes využití nanočástic až po technologii separací na čipu.

Vedle patrně nejrozšířenějších chromatografických technik (HPLC a GC) jsou poznatky z oblasti nanotechnologie aplikovány především v elektromiografických metodách – kapilární elektroforéze (CE) a kapilární elektrochromatografii (CEC). Modifikované nanočástice se zde používají jako aditivum do základního elektrolytu (CE), modifikátor vnitřní stěny kapiláry (CE nebo CEC) nebo jako separáční médium (CEC). Především ze dvou důvodů se zdá využití nanočástic velice perspektivní v CEC. Jde jednak o malý průměr částic, který umožňuje jejich plnění do používaných kapilár (publikována byla dokonce práce kontinuálního „plnění“ kapiláry během analýzy), a také o jejich povrchový náboj, který je velmi častý a který podporuje elektroosmotický tok. Příkladem



Obrázek 4: Chromatogram před modifikací (a) a po modifikaci (b) kapiláry nanočásticemi

může být kapilára modifikovaná nanočásticemi s navázaným alkylothiolem. Při nastříknutí vzorku obsahující thiomocovinu, bifenyl a naftalen na nemodifikovanou kapiláru nedošlo k žádnému dělení (obrázek 4a). Po modifikaci kapiláry se jednotlivé složky rozdělily (obrázek 4b).

„Lab-on-chip“, neboli laboratoř na čipu, je koncept celkové miniaturizace rozvíjený od 80. let a vhodný opět především pro elektromigrační metody, u kterých je pohyb analytů separačním systémem způsoben pouze vloženým elektrickým napětím. Současné aplikace jsou založeny na komplementaritě a bioafinitních interakcích (detekce DNA, analýza jejích fragmentů nebo analýza založená na interakci protilátka-antigen).

## Ostatní

Kromě výše uvedených použití existují i další. Například nanočástice zlata byly použity pro stanovení aminothioliů pomocí MALDI/MS, nanočástice imobilizované na hemoglobinu byly použity pro jeho stanovení metodou indukativního plazmatu spojeného s hmotnostní spektrometrií (bylo dosaženo stejné meze detekce jako při použití metody založené na imunoreakci) a nebo byly nanočástice použity ke zlepšení imunochromatografických testovacích proužků.

# Zajíček chemik

