



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace profesní přípravy budoucích učitelů chemie

CZ.1.07/2.2.00/15.0324

VYBRANÁ TÉMATA PRO VÝUKU CHEMIE

3. část

Kolektiv autorů

Olomouc 2013

recenzenti

Prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Mgr. Jiří Šibor, Ph.D.

kolektiv autorů

doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.
Prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.
Mgr. Alena Klanicová, Ph.D.
Doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.
Mgr. Radka Křikavová, Ph.D.
Doc. RNDr. Zdeněk Šindelář, CSc.
Mgr. Daniel Šrajbr
Mgr. Taťána Štosová, Ph.D.

Publikace byla zpracována v rámci projektu Evropského sociálního fondu a Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy České republiky „Inovace profesní přípravy budoucích učitelů chemie“ – Učitel chemie, reg. č. CZ.1.07/2.2.00/15.0324

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

editoři

Prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.
doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.
doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.

ISBN 978-80-244-3975-4
Neprodejné

Obsah

Úvod

1. Chemická vazba	7
<i>Křikavová Radka</i>	
2. Chemická katalýza	25
<i>Čajan Michal</i>	
3. Redoxní reakce	40
<i>Kameníček Jiří</i>	
4. Acidobazické reakce	47
<i>Klanicová Alena</i>	
5. Nukleové kyseliny I	59
<i>Štosová Taťána</i>	
6. Nukleové kyseliny II	72
<i>Štosová Taťána</i>	
7. Luminiscenční reakce	85
<i>Šindelář Zdeněk, Marta Klečková</i>	
8. Nanotechnologie	94
<i>Šrajbr Daniel</i>	

Příloha CD – PowerPointové prezentace zpracovaných témat

Úvod

Publikace **Vybraná témata pro výuku chemie (3. část)** je posledním souborem studijních textů pro studenty učitelství chemie (využít ji mohou i učitelé ve školské praxi), která zahrnuje jak základní, tak i rozšiřující učivo středoškolské chemie.

Autoři se při tvorbě učebních textů snažili o maximální srozumitelnost vysvětlovaných pojmů a teorií, ale kladli velký důraz na přesnost definic a odbornou správnost tvrzení. Obtížnost studijních textů odpovídá úrovni vědomostí žáků střední školy, náročnější partie učiva jsou tištěny *petitem* a jsou určeny učitelům.

Zpracovaná témata:

Chemická vazba

Chemická katalýza

Redoxní reakce

Acidobazické reakce

Nukleové kyseliny I a II

Luminiscenční reakce

Nanotechnologie

Studijní texty jsou doplněny výukovými PowerPointovými prezentacemi všech zpracovaných témat, které mohou učitelé použít při výkladu učiva. PP prezentace (na CD v příloze), obsahují ilustrační obrázky, fotodokumentaci, názorná schémata, grafy, animace, apod.

Publikace vznikla v rámci projektu č. CZ 1.07/2.2.00/15.0324 „Inovace profesní přípravy budoucích učitelů chemie“. Studenti učitelství chemie využijí zpracované studijní texty jednak při přípravě na cvičné vyučovací hodiny v semináři Didaktika chemie a také během pedagogické praxe. Lze očekávat, že čerstvým absolventům studijního oboru učitelství chemie usnadní přípravu na vyučovací hodiny a vstup do školské praxe.

Olomouc, září 2013

Autoři

CHEMICKÁ VAZBA

Text zpracovala Mgr. Radka Křikavová, Ph.D.

Obsah

- 1 Definice chemické vazby, podmínky vzniku a základní pojmy
- 2 Typy chemických vazeb
 - 2.1 Kovalentní vazba
 - 2.2 Iontová vazba
 - 2.3 Kovová vazba
 - 2.4 Slabé nevazebné interakce
- 3 Použitá a doporučená literatura

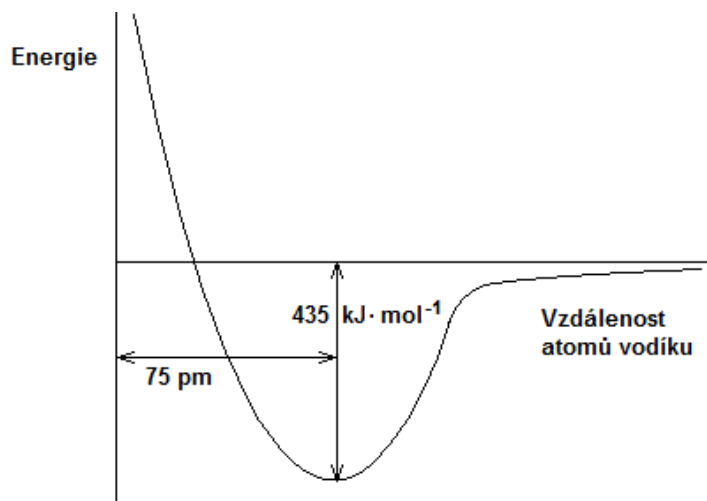
1 Definice chemické vazby, podmínky vzniku a základní pojmy

S výjimkou vzácných plynů jsou volné atomy schopny samostatné existence pouze za vysokých teplot. Za běžných podmínek se sdružují ve složitější stabilní útvary - **molekuly**. Spojení mezi atomy v molekulách je realizováno prostřednictvím sdílení valenčních elektronů a označuje se jako **chemická vazba**. **Chemická vazba** je tedy **elektromagnetická silová interakce**, která poutá sloučené atomy, energeticky je stabilizuje a vede ke vzniku molekuly. Jedná se v podstatě o podobný typ silové interakce, která poutá záporně nabitě elektrony ke kladnému jádru atomu. Chemická vazba vzniká, když jsou jeden nebo více valenčních elektronů elektromagneticky přitahovány ke dvěma či více atomovým jádřům (tyto elektrony jsou tedy sdíleny). Vzniklá molekula má potom nižší potenciální energii, než měly původní atomy před sloučením. Ke vzniku i štěpení vazeb dochází při chemických reakcích.

Atomy se slučují, aby formálně dosáhly úplného zaplnění valenční vrstvy, tedy uspořádání analogického elektronové konfiguraci vzácných plynů. Například elektronová konfigurace valenční vrstvy atomu CHLORU je $3s^2 3p^5$. V molekule chloru Cl_2 ($Cl-Cl$) atomy chloru společně sdílejí 1 elektronový pár, a tímto vzájemným sdílením elektronového páru vázané atomy chloru získávají elektronovou konfiguraci argonu.

Předpokladem vzniku jedné či více vazeb mezi atomy je jejich vzájemné přiblížení, při kterém dojde k **překryvu elektronových obalů a snížení potenciální energie systému**. Pokud při překryvu ke snížení potenciální energie nedojde, vazba nevznikne. Např. dva atomy helia spolu nereagují, jelikož nemají energeticky vhodné volné orbitály. Energie systému dvou atomů tedy závisí na vzájemné vzdálenosti těchto atomů (Obr. 1). Při velké vzdálenosti je potenciální energie nulová (hodnota byla takto zvolena, protože mezi atomy nedochází k interakci). Při přibližování atomů se až do určité vzdálenosti uplatňují přitažlivé síly, což vede ke snížení celkové energie systému. V okamžiku, kdy systém dosáhne **energetického minima**, přibližování ustane a atomy zůstávají v kontaktu v určité vzdálenosti. Tuto vzdálenost nazýváme **vazebná délka** (délka vazby). Při dalším přibližování začnou převažovat odpuzivé síly, což vede k nárůstu potenciální energie systému.

Přibližování elektronů brání jednak elektrostatická interakce, jednak se přílišným přiblížením elektrony dostávají do podobného kvantového stavu, což je v rozporu s Pauliho vylučovacím principem.



Obr. 1 Schematické znázornění změny potenciální energie systému při přibližování dvou atomů vodíku naznačující délku (75 pm) a disociační energii vazby (435 kJ mol^{-1}) [5]

Souřadnice energetického minima v grafu na Obr. 1 představují dva základní vazebné parametry. l je **délka vazby**, tedy vzdálenost atomových jader vázaných atomů; v případě molekuly vodíku je to 0,075 nm. D je **disociační energie vazby**, tedy práce potřebná na rozštěpení vazby a oddálení atomů do nekonečna (formálně). Disociační energie určuje **pevnost vazby**, a v případě molekuly vodíku je rovna 435 kJ mol^{-1} .

Tab. 1 Příklady disociačních energií a délky vazby: jednoduché vazby

Vazba	Disociační energie(kJ mol^{-1})	Délka vazby (nm)
H-H	435	0,075
C-C	347	0,154
C-H	413	0,109
C-O	360	0,143

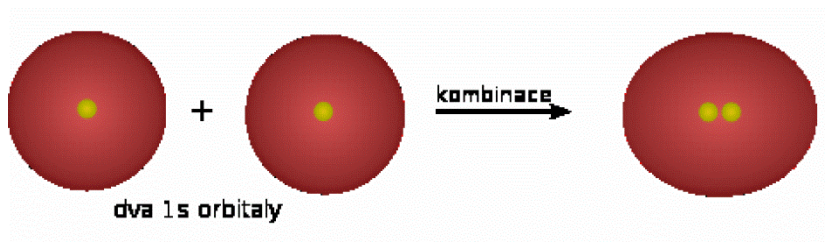
Disociační energie je v absolutní hodnotě stejně velká, jako **vazebná energie**, tedy energie uvolněná při vzniku chemické vazby, liší se pouze znaménkem. Vztahuje se zpravidla na jednotkové látkové množství (1 mol, kJ mol^{-1}).

Názor na podstatu chemické vazby se postupně vyvíjel a dnes je základem jejího popisu teorie molekulových orbitalů. Ze starších teorií zmiňme ještě teorii valenční vazby.

Teorie valenční vazby (VB, valence bonding) říká, že chemická vazba je založena na vzniku elektronového páru interakcí dvou nespárovaných valenčních elektronů, přičemž dojde k překrytí atomových orbitalů atomů účastnících se vazby. Orbital je geometrický útvar vymezující oblast, kde je vysoká pravděpodobnost výskytu daného elektronu. U vazby je maximální elektronová hustota v místě překryvu atomových orbitalů.

Ovšem tato teorie nedokáže vysvětlit mnohá fakta, např. molekula O_2 je paramagnetická, řád vazby (viz níže) CO, jak drží B_2H_6 pohromadě atd.

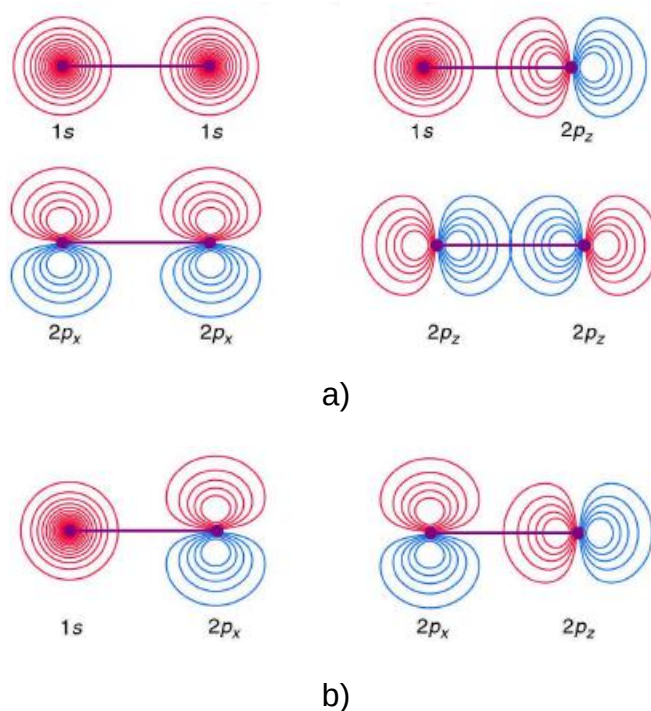
Teorie molekulových orbitalů vychází obdobně jako předchozí teorie z předpokladu, že molekula vzniká po interakci **atomových orbitalů** vazebných partnerů (s podobnou energií a vhodnou symetrií). Překryvem atomových orbitalů dojde ke vzniku nových molekulových orbitalů, které se rozprostírají přes dva a více atomů (tedy přes vzniklou molekulu), mají jiné energie a prostorové rozložení náboje než původní atomové orbitály. Takže ve vzniklé molekule se elektrony vyskytují v jinak vymezených oblastech kolem atomových jader než v původních nevázaných atomech. Podle této teorie je molekula tedy vícestředový útvar tvořený souborem atomových jader a v poli těchto jader se nacházejí v určitých, takzvaných **molekulových orbitalech**, elektrony dané molekuly. Chemická vazba například v molekule vodíku H_2 tak vzniká překryvem dvou kulových 1s atomových orbitalů vodíku. Tímto překryvem vzniká molekulový orbital tvaru elipsoidu, který je oběma atomům, teď již vázaným chemickou vazbou, společný (Obr. 2).



Obr. 2 Schematické znázornění vzniku molekulového orbitalu v molekule H_2 [6]

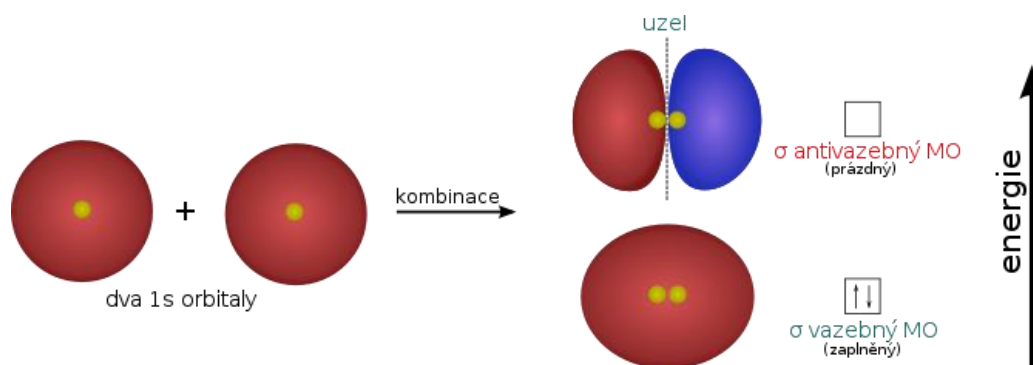
K tomu, aby vznikla chemická vazba mezi atomy, musí být splněny následující podmínky:

1. Atomy se musí k sobě přiblížit tak, aby se překrývaly jejich valenční atomové orbitály.
2. Energie valenčních atomových orbitalů, které se překrývají, musí být blízké.
3. Valenční orbitály musí mít vhodnou prostorovou orientaci vzhledem k ose vznikající vazby, aby došlo k jejich překryvu (Obr. 3).



Obr. 3 Ukázka vhodného (a) a nevhodného (b) prostorového uspořádání k překryvu atomových orbitalů [7]

Počet vznikajících molekulových orbitalů (MO) musí být shodný s počtem AO, které se překrývají. Ke každému vznikajícímu molekulovému orbitalu, který má nižší energii než původní AO (vazebný MO) vzniká MO s vyšší energií (antivazebný MO). Situaci naznačuje Obr. 4.



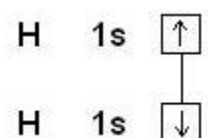
Obr. 4 Schematické znázornění vzniku molekulových orbitalů a chemické vazby v molekule H_2 [6]

Chemickou vazbu znázorňujeme celou řadou způsobů, například:

valenční čárkou, která reprezentuje sdílený vazebný elektronový pár

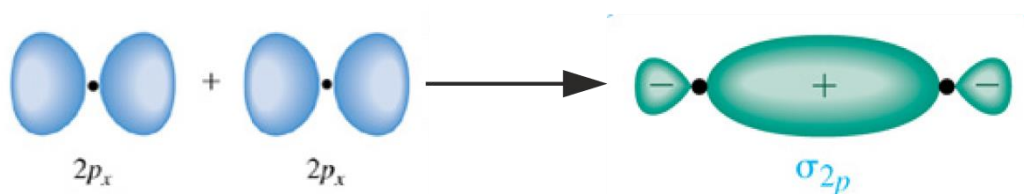


spojnicí rámečků symbolizujících atomové orbitály, kdy spojnice naznačuje jejich vzájemné překrytí



Obr. 5. Znázornění chemické vazby spojnicí rámečků.

nebo **překryvem valenčních atomových orbitalů**, respektive naznačením tvaru vznikajícího molekulového orbitalu. Obr. 2 tak naznačuje překryv valenčních atomových orbitalů typu s, Obr. 6 překryv valenčních atomových orbitalů typu p.



Obr. 6 Překryv atomových orbitalů typu p [6]

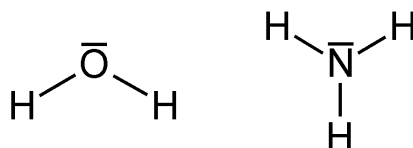
2 Typy chemických vazeb

Základními typy chemické vazby jsou **kovalentní vazba**, **iontová vazba** a **kovová vazba**. Zvláštním případem interakcí mezi atomy a molekulami jsou slabé nevazebné interakce, které budou v této kapitole také zmíněny.

2.1 Kovalentní vazba

Podstatou kovalentní vazby je překryv valenčních orbitalů vazebných partnerů – atomů – a vzájemné **sdílení valenčních elektronů**. Často se jedná o sdílení dvojic elektronů (vznikají tedy vazebné elektronové páry). Atomy si mohou vzájemně sdílet všechny valenční elektrony (molekula H_2) nebo jen jejich část (molekula F_2).

Důležitým parametrem je **vaznost**, což je číslo udávající počet (jednoduchých) kovalentních vazeb, které daný atom vytváří s vazebnými partnery (s jinými atomy). Například v molekule vody H_2O jsou atomy vodíku **jednovazné** a atom kyslíku **dvojvazný**, v molekule amoniaku NH_3 jsou atomy vodíku **jednovazné** a atom dusíku **trojvazný** (Obr. 7)



Obr. 7 Elektronové strukturní vzorce molekul vody (vlevo) a amoniaku (vpravo)

- Kovalentní vazby opět můžeme klasifikovat podle několika kritérií:

Podle rozdílu elektronegativit vazebných partnerů (elektronegativita je vlastnost atomu, vyjadřující jeho schopnost přitahovat vazebné elektrony) určujeme polaritu chemické vazby a dle této vlastnosti rozlišujeme:

vazbu kovalentní nepolární (kovalentní), kdy pro rozdíl elektronegativit (dle Paulinga) platí, že $\Delta X \leq 0,4$.

Příklad:

molekula H_2 : $\Delta X = X_H - X_H = 2,2 - 2,2 = 0 \Rightarrow$ vazba kovalentní nepolární

molekula CH_4 : $\Delta X = X_C - X_H = 2,5 - 2,2 = 0,3 \Rightarrow$ vazba kovalentní nepolární

Vazebný elektronový pár je tak víceméně rovnoměrně rozložený mezi oběma atomy a hustota výskytu elektronů je stejná nebo skoro stejná u obou atomů.

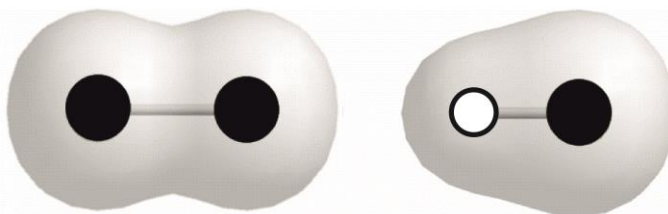
vazbu kovalentní polární, kdy pro rozdíl elektronegativit platí, že $0,4 < \Delta X \leq 1,7$

Příklad:

Molekula HCl: $\Delta X = X_{\text{Cl}} - X_{\text{H}} = 3,00 - 2,2 = 0,8 \Rightarrow$ vazba kovalentní polární

Atom s větší elektronegativitou přitahuje sdílené vazebné elektrony k sobě a má tak částečný (parciální) záporný náboj (značíme δ^-). Lze také říci, že **vazebná elektronová hustota je posunuta směrem k elektronegativnějšímu atomu**, v tomto případě k atomu chloru. Na atomu s nižší elektronegativitou – vodíku – v důsledku toho vzniká částečný (parciální) kladný náboj (značíme δ^+). Molekula jako celek však zůstává elektroneutrální (mění se poloha elektronů vůči atomovým jádrům, nikoli jejich počet). Čím je posun vazebné elektronové hustoty větší, tím jsou větší také vzniklé parciální náboje na obou atomech. Chemickou vazbu a nerovnoměrné rozdělení sdílených elektronů lze zapsat jako $\text{H}^{(\delta+)} \blacktriangleleft \text{Cl}^{(\delta-)}$, graficky ho vyjadřuje Obr. 8 (šedé plochy naznačují oblasti, kde sdílené elektrony „tráví“ většinu svého času).

Molekula pak vykazuje **elektrický dipól** (obecně je elektrický dipól tvořen dvěma od sebe oddělenými elektrickými náboji stejné velikosti, ale opačné polarity). Velikost dipólu lze vyjádřit pomocí fyzikální veličiny nazývané **dipólový moment** a značené p nebo μ . Jeho velikost je dána součinem délky vazby l a parciálního náboje δ . Dipólový moment μ je vektorová veličina, a je definičně orientovaná od záporného pólu ke kladnému. Z tohoto pohledu lze tedy říci, že kovalentní vazba má směr a orientaci.



Obr. 8

Zobrazení dvouatomové molekuly s **nepolární** (oba atomy jsou shodné) a

polární kovalentní vazbou (atom s částečným kladným nábojem je zobrazen bíle) [9]

Dalším kritériem klasifikace kovalentní chemické vazby je způsob **rozložení sdílené elektronové hustoty** vzhledem ke spojnici mezi oběma vázanými atomy. Základními typy chemické vazby dle tohoto kritéria jsou:

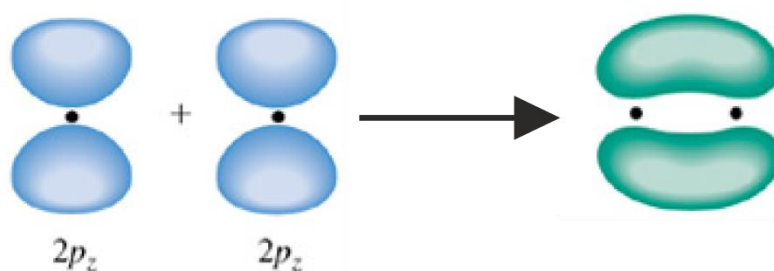
Vazba σ , pro kterou je sdílená elektronová hustota rozložena na spojnici jader a v jejím těsném okolí. Tato vazba je tzv. **lokalizovaná** (tzn. nachází se mezi dvěma konkrétními vazebnými partnery). Vazba σ může vzniknout kombinací (překryvem) například:

dvou orbitalů **s** (obr. 2)

dvou orbitalů **p** (obr. 6)

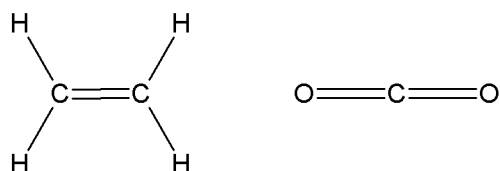
orbitalu **p** s orbitalem **s**

Vazba π je reprezentována rozložením elektronové hustoty **mimo spojnici** mezi vázanými atomovými jádry tak, jak naznačuje Obr. 9.



Obr. 9 Znáznornění překryvu orbitalů p_z za vzniku orbitalu π [8]

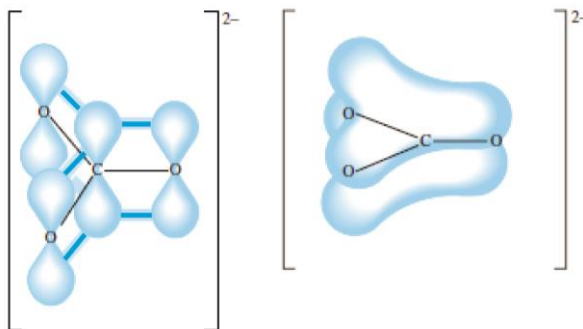
Vazba π může být, podobně jako vazba σ , lokalizovaná nebo se také setkáváme s π vazbou takzvaně **delokalizovanou**. V prvním případě π vazba reprezentuje spojení mezi dvěma sousedními atomy (např. mezi dvěma atomy uhlíku - ethen, mezi atomem uhlíku a kyslíku - CO_2 , Obr. 10).



Obr. 10 Konstituční vzorce ethenu a oxidu uhličitého

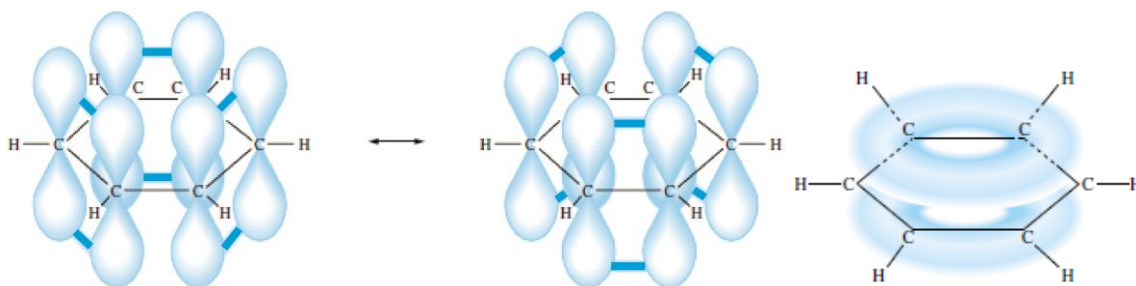
V případě **delokalizovaného π -systému** je vazba je rozprostřena (delokalizována) po celé molekule nebo její části (např. aromatické uhlovodíky, benzen; nenasycené

uhlovodíky s konjugovanými dvojnými vazbami ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), buta-1,3-dien; anion $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$ atp., Obr. 11).



Obr. 11 Znáznornění atomových orbitalů p_z (vlevo) a energeticky nejvýhodnějšího molekulového orbitalu (vpravo) v aniontu $(\text{CO}_3)^{2-}$ [8]

Tak například v molekule benzenu C_6H_6 jsou jednotlivé atomy uhlíku vázány vazbou σ (tedy každý atom uhlíku se účastní tří σ vazeb). Zbývající orbitály $2p_z$ atomů uhlíku se vzájemně překryjí a vytvoří systém π vazeb (π -systém) delokalizovaný přes celou molekulu nad a pod rovinou šestičlenného planárního cyklu (Obr. 12). Zásadním dopadem vzniku toho systému je výrazná energetická stabilizace molekuly benzenu.



Obr. 12. Znáznornění atomových orbitalů p_z (vlevo) a energeticky nejvýhodnějšího molekulového orbitalu (vpravo) v molekule benzenu [8]

Chemické vazby také můžeme dělit podle **počtu vazebných elektronových párů** sdílených vázanými atomy. Rozlišujeme tak **vazbu jednoduchou** a **vazby násobné**.

Vazba jednoduchá je kovalentní vazba zprostředkovaná jedním elektronovým párem, téměř vždy je vazbou σ .

Vazba dvojná je tvořena dvěma sdílenými elektronovými páry, a zpravidla je složena z jedné vazby σ a jedné vazby π .

Vazba trojná je tvořena jednou vazbou σ tvořena dvěma vazbami π , sdíleny jsou tedy tři elektronové páry (např. v molekule N_2).

Násobné vazby jsou za stejných podmínek pevnější a kratší než vazby jednoduché (násobná vazba je reprezentována více vazbami)

Tab. 2 Srovnání vazebných energií a vazebných délek jednoduché, dvojně a trojně vazby mezi atomy uhlíku.

Vazba	Vazebná energie (kJ mol^{-1})	Délka vazby (nm)
C-C	347	0,154
C=C	611	0,133
C $\equiv$ C	837	0,121

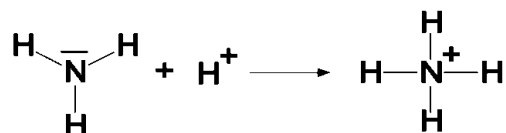
čtverná vazba – tvořena čtyřmi elektronovými páry, poměrně vzácná, byla prokázána u komplexních sloučenin rhodia a molybdenu

násobnější vazby – u sloučenin přechodných kovů (paterné a šesterné vazby)

Násobnost vazeb lze popsat pomocí **řádu vazby**, charakterizuje počet elektronových párů sdílených mezi atomy (nemusí být nutně celočíselný). Jednoduchá vazba má řád vazby roven jedné, dvojná dvěma a podobně. Například v molekule benzenu odpovídá řád vazby mezi jednotlivými atomy uhlíku 1,5. Nej přesněji zjistíme řád vazby z diagramu molekulových orbitalů, a to tak, že odečteme počet elektronů v protivazebných MO od počtu elektronů ve vazebných MO a výsledek podělíme dvěma.

Zvláštním případem kovalentní vazby je vazba **koordinační** nebo také **koordinačně kovalentní**. Oba elektrony zprostředkovávající tuto chemickou vazbu poskytuje jeden z vázaných atomů, což to je možné pouze u atomů, které mají k dispozici **volný elektronový pár**, tedy pár valenčních elektronů dosud se neúčastnící vazby (např. H_2O na atomu kyslíku nebo NH_3 na atomu uhlíku, Obr. 7). Takovýto atom poskytující elektrony nazývá **donor** (dárce) elektronového páru. Druhý vazebný partner, tedy atom, který elektrony poskytnuté donorem přijímá, musí mít **volný (vakantní) orbital**, a nazýváme ho **akceptor** (příjemce) elektronového páru. Koordinační vazba se proto také někdy nazývá **donor-akceptorová** (dativní, semipolární). Výsledná vazba se ani pevností, ani jinými vlastnostmi neliší od

kovalentní vazby, k jejíž vazebné dvojici přispívají oba vázané atomy, každý jedním elektronem. Například koordinačně kovalentní vazba vznikající mezi vodíkovým kationtem a molekulou amoniaku při vzniku kationtu NH_4^+ (Obr. 13), se délkou ani pevností neliší od N-H vazeb, které již byly v molekule NH_3 přítomny (všechny čtyři vazby jsou ekvivalentní).



Obr. 13 Schéma vzniku kationtu NH_4^+

Vznikem koordinační vazby se především vysvětluje existence **koordinačních (komplexních) sloučenin** přechodných kovů, které mají k dispozici ne zcela obsazené orbitály *d*, do kterých poskytují elektrony donorové atomy nesoucí volné elektronové páry. Příkladem mohou být komplexní částice $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ nebo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, kde měď je akceptorem elektronového páru pocházejícím z molekuly vody (na atomu kyslíku) a molekuly amoniaku (na atomu dusíku). Tyto atomy se proto nazývají atomy donorovými.

2.2 Iontová vazba

Pro iontovou vazbu je charakteristická zásadní nerovnoměrnost rozdělení sdílených elektronů mezi vázané atomy. Ty tak nesou výrazný částečný kladný, respektive záporný náboj (δ^+ , δ^-). Rozdíl v elektronegativitách těchto vazebných partnerů je **větší než 1,7**, a částečné náboje a dipólový moment nabývají velkých hodnot. Velmi významnou roli hraje elektrostatická interakce mezi opačně nabitými vazebnými partnery. Typickou vlastností sloučenin s iontovou vazbou je jejich dobrá rozpustnost v polárních rozpouštědlech (např. voda). Rozpouštění těchto sloučenin ve vodě či jiných polárních rozpouštědlech totiž probíhá jejich disociací (rozpadem) na kationty a anionty, a následnou solvatací těchto nabitých částic polárními molekulami rozpouštědla (viz níže kapitola Slabé nevazebné interakce). Co se týče míry iontovosti vazby, liší-li se elektronegativity vázaných atomů o hodnotu cca 1,7, má vazba cca 50% **iontový charakter**.

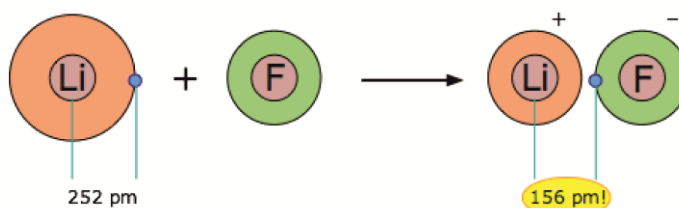
Příklad:

molekula NaCl, $\Delta X = X_{\text{Cl}} - X_{\text{Na}} = 3,0 - 1,0 = 2,0 \Rightarrow$ vazba iontová

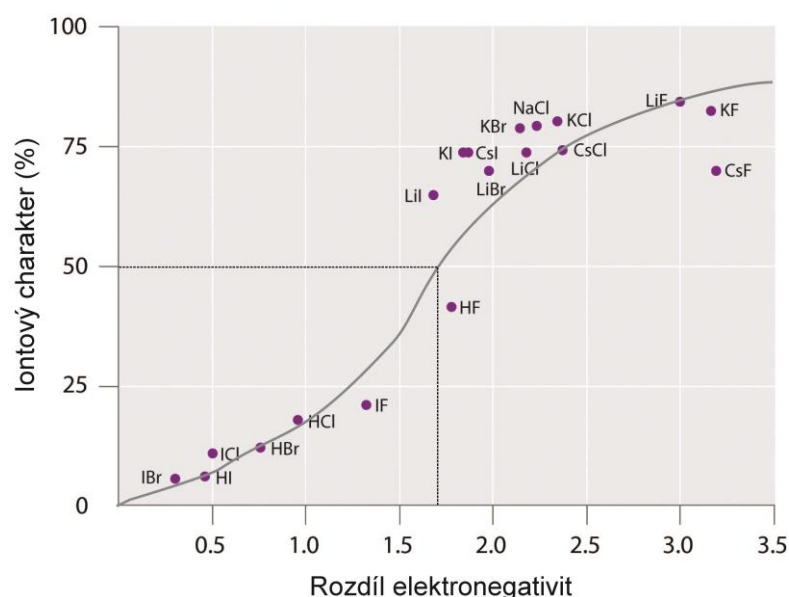
Existuje ale něco jako úplná iontová vazba?

*Iontová vazba je extrémním případem polární kovalentní vazby. Je-li rozdíl v elektronegativitě dvou navzájem vázaných atomů dostatečně velký, je možné předpokládat, že **sdílené elektrony přechází zcela do elektronového obalu elektronegovnějšího atomu**.*

Příkladem sloučeniny s iontovou vazbou je LiF (rozdíl elektronegativit 3,1). Průměrný atomový poloměr lithia je 0,252 nm. Při vzniku fluoridu lithného je pak průměrná vzdálenost jádra lithia a elektronu, který přešel do elektronového obalu elektronegovnějšího atomu fluoru 156 pm! Takže ano, elektron elektropozitivního lithia vstupuje do elektronového obalu fluoru, ale zdaleka nepatří zcela atomu fluoru, protože je mnohem blíže jádru lithia než před sloučením s fluorem. Takže podstata chemické vazby je stejná jako v případě kovalentní vazby (chemická vazba vzniká, když je jeden nebo více valenčních elektronů simultánně přitahováno ke dvěma a více atomovým jádrům – sdílení elektronů).



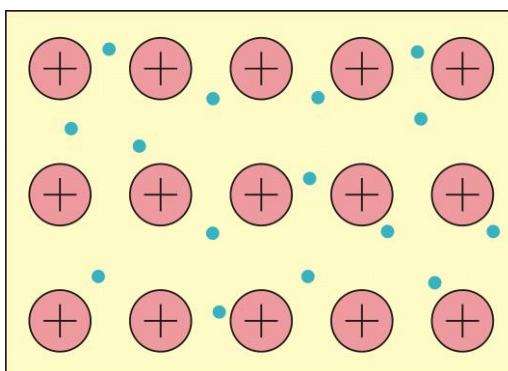
Obr. 14 Znárodnění vzdálenosti jádra lithia a elektronu při vzniku iontové vazby [10]



Obr. 15 Závislost iontového charakteru vazby na rozdíl elektronegativit [7]

2.3 Kovová vazba

Valenční elektrony atomů kovu jsou v kovových strukturách volně sdílené mezi všemi atomy. Lze říci, že dochází k extrémní delokalizaci vazeb, která umožňuje prakticky volný pohyb elektronů. Mluvíme o takzvaném elektronovém plynu. Volné elektrony vyrovnávají svým celkovým záporným nábojem odpovídající kladný náboj kationtů kovu, celkový náboj je tedy roven nule (Obr. 16). Volná pohyblivost valenčních elektronů je příčinou například vysoké tepelné a elektrické vodivosti kovů.



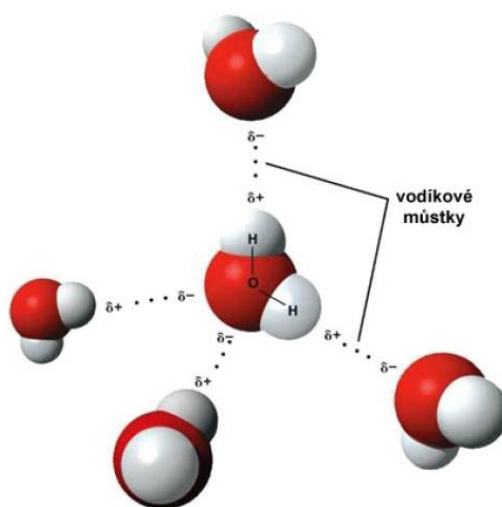
Obr. 16 Znárodnění atomů v pevném sodíku a elektronového plynu

2.4 Slabé vazebné interakce

Mezimolekulové síly (také nazývané slabé nevazebné interakce) jsou příčinou toho, že i molekuly se mohou navzájem spojovat a vytvářet složitější nadmolekulární struktury (např. krystaly, proteiny, DNA, Obr. 18). Toto spojení však není založeno na sdílení valenčních elektronů tak, jak jsme se s ním seznámili u chemické vazby. I když jsou tyto síly v porovnání s chemickou vazbou mezi atomy řádově slabší, stačí na to, aby významně ovlivňovaly fyzikálně-chemické vlastnosti látek, a aby se molekuly při nižších teplotách sdružovaly do tzv. kondenzovaných stavů (tj. kapalného a tuhého skupenství). Pokud by tyto interakce neexistovaly, látky okolo nás by se vyskytovaly převážně v plynném skupenství.

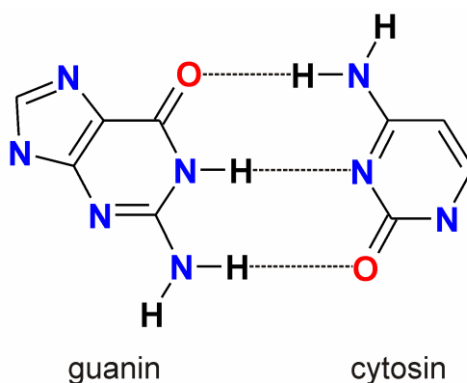
Podle fyzikálně-chemické podstaty rozlišujeme dvě základní skupiny těchto interakcí, vazbu vodíkovou (vodíkový můstek) a síly van der Waalsovy. **Vodíková vazba** je přibližně řádově slabší než vazba kovalentní. Nejčastěji vzniká v systémech, kde je přítomna **silně polární vazba** mezi atomem vodíku a atomem jiného prvku, který zpravidla nese volný elektronový pár. Tento atom vodíku může

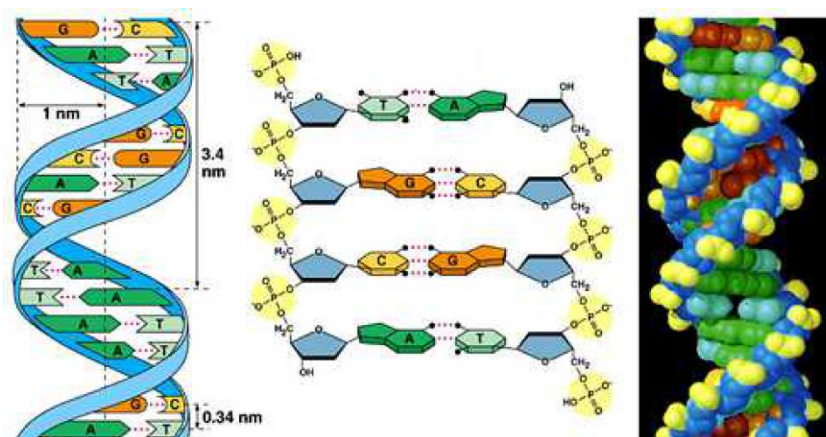
vytvářet můstek k jinému atomu prvku s malým objemem a s vysokou hodnotou elektronegativity (zpravidla F, O, N). Výrazně **elektronegativní atom** k sobě přitáhne vazebný elektronový pár (získá parciální záporný náboj) a na atomu vodíku vznikne parciální kladný náboj. Přiblížení **elektronegativního atomu s parciálním záporným nábojem a s nevazebným elektronovým párem** do těsné blízkosti atomu vodíku s parciálním kladným nábojem vede ke vzniku **vodíkové vazby**. Silná vodíková vazba vzniká tehdy, jsou-li donorový atom-vodík a akceptor na přímce.



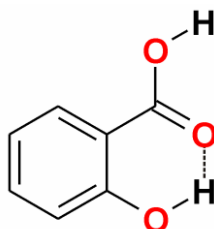
Obr. 17 Vodíkové vazby mezi molekulami vody [11]

Vazba může být **intermolekulární**, vzniká tedy mezi dvěma molekulami (Obr. 17, 18) nebo **intramolekulární**, kdy vzniká v rámci jedné molekuly (Obr. 19).



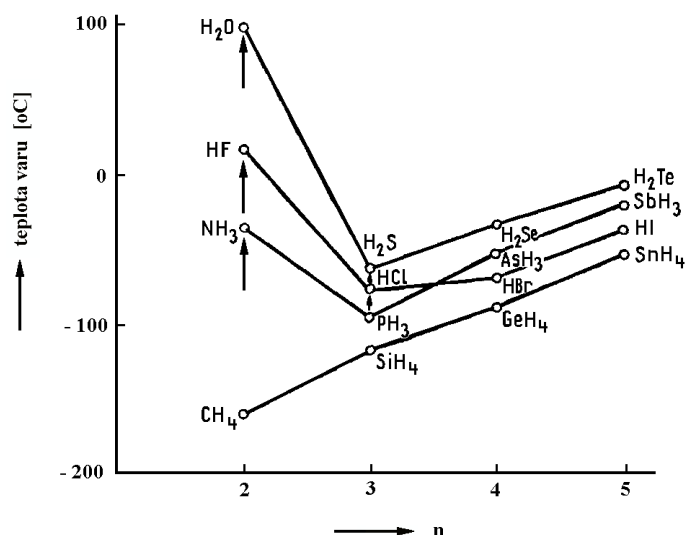


Obr. 18 Intermolekulární vodíková vazba mezi molekulami guaninu a cytosinu (nahore). Vodíková vazby v molekule DNA (čárkovaně) mezi dusíkatými bázemi thymin (T)-adenin (A), guanin(G)-cytosin(C) [12]



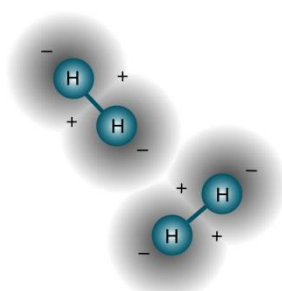
Obr. 19 Intramolekulární vodíková vazba v molekule kyseliny salicylové

Vodíková vazba je asi 10x slabší než vazba kovalentní, ale významně ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti látek (teploty varu a tání, výparné teplo, viskozitu atd.). Příkladem je závislost teploty varu binárních sloučenin vodíku. Experimentálně bylo zjištěno, že teploty varu těchto sloučenin rostou v závislosti na rostoucí molární hmotnosti. Výjimkou je právě zvýšení teploty varu u látek tvořících vodíkovou vazbu (H_2O , HF , NH_3 a slaběji i HCl). Sloučeniny prvků 14. skupiny s vodíkem vodíkové vazby netvoří (např. methan - rozdíl elektronegativit vodíku a uhlíku v methanu je malý a vazba C - H není polární), a mají tak závislost teploty varu na molární hmotnosti téměř lineární..



Obr. 20 Graf závislosti teploty varu na čísle periody (n) sloučenin prvků 14. až 17. skupiny s vodíkem [5]

Van der Waalsovy síly jsou to slabé přitažlivé mezimolekulové interakce založené na vzájemném působení molekulových dipólů.



Obr. 21 Van der Waalsova interakce mezi dočasnými dipóly v molekulách H₂ [13]

Typy Van der Waalsových vazeb:

Disperzní síly (Londonovy) jsou nejslabší a působí mezi nepolárními molekulami. Jsou výsledkem vzájemného přitahování dipólů krátkodobě vzniklých oscilacemi kladného a záporného náboje v molekulách.

Interakce dipól - dipól jsou nejsilnější. Jejich základem je vzájemné působení opačně nabitých pólů polárních molekul.

Interakce dipól - indukovaný dipól jsou výsledkem působení polární molekuly na nepolární molekulu (hlavně v roztocích).

Interakce ion – dipól se uplatňují hlavně v roztocích a krystalických hydrátech (hydratace iontů).

Ze srovnání energií různých typů mezimolekulových sil je dobře patrné, že rozdíly mezi nimi mohou být velmi významné.

vodíková vazba (H ₂ O)	19 kJ mol ⁻¹
van der Waalsova síla (CO ₂)	8 kJ mol ⁻¹
van der Waalsova síla (He)	0,01 kJ mol ⁻¹

pro srovnání:

průměrná kovalentní vazba (jednoduchá)	350 kJ mol ⁻¹
--	--------------------------

3 Použitá a doporučená literatura

1. Mareček A., Honza J.: Chemie pro čtyřletá gymnázia. Nakladatelství Olomouc, Olomouc 2000.
2. Vacík J. a kolektiv: Přehled středoškolské chemie. SPN – Pedagogické nakladatelství, Praha 1995.
3. Vacík, J. : Obecná chemie. SPN, Praha 1986.
4. Šrámek V., Kosina L.: Obecná a anorganická chemie. Nakladatelství FIN, Olomouc 1996.
5. Obrázek 1, 20
www.kch.tul.cz/sites/default/files/texty/ft/.../03-Chemicka-vazba.doc
6. Obrázek 2, 4
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c6/HydrogenMO.svg>
7. Obrázek 3, 15
<http://www.vscht.cz/ach/vyuka-baklarske-oach1/ChemBond.pdf>
8. Obrázek 6, 9, 11, 12
http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/orbitales_moleculares.pdf
9. Obrázek 8
http://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/general/shapes/00_lewis.htm
10. Obrázek 14
<http://www.chem1.com/acad/webtext/chembond/cb04.html#SEC4>
11. Obrázek 17
http://fikus.omska.cz/~bojkovsm/termodynamika/vodikova_vazba.html
12. Obrázek 18
<http://academic.brooklyn.cuny.edu/biology/bio4fv/page/molecular%20biology/dna-structure.html>
13. Obrázek 21
<http://www.physicsmasterclasses.org/exercises/keyhole/it/theory/main-5.html>

CHEMICKÁ KATALÝZA

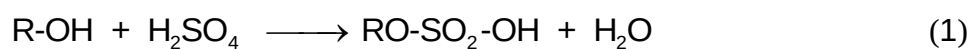
Text zpracoval doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.

Obsah

- 1 Historický vývoj chemické katalýzy
- 2 Mechanismus katalytických reakcí
- 3 Průmyslová katalýza
- 4 Přehled použité literatury

1 Historický vývoj chemické katalýzy

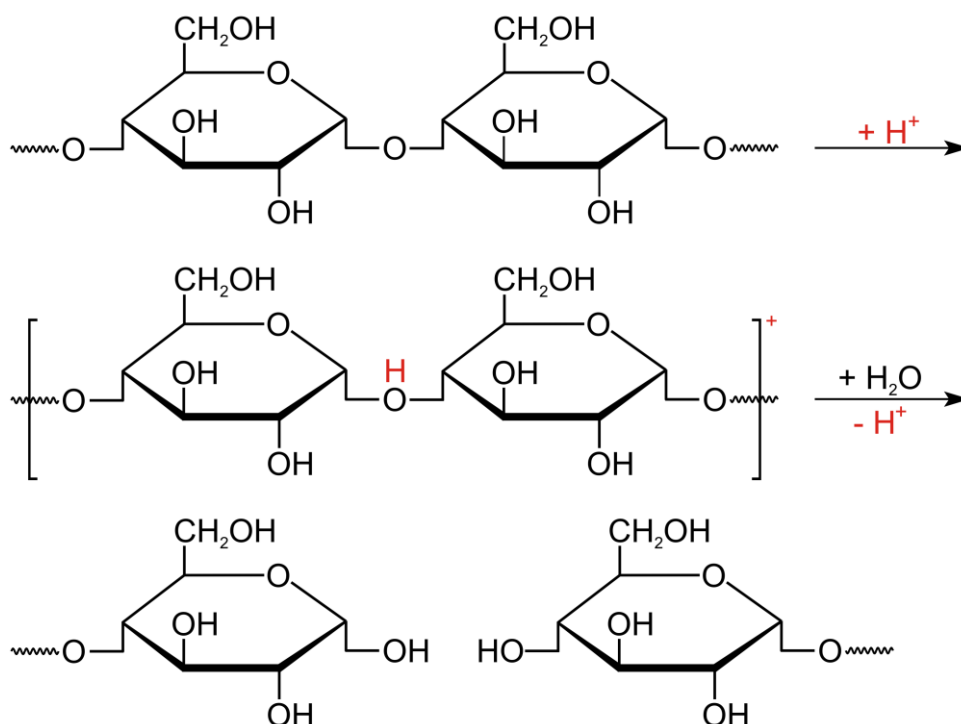
Historie chemické katalýzy je velmi dlouhá. Jednou z jejích prvních aplikací, možná tou úplně první, je výroba alkoholu, respektive alkohol obsahujících nápojů. Například pivo uměli připravovat již staří Sumerové, po nich Babylóňané a Egypťané. V těchto, i v mnohem pozdějších, dobách byla podstata katalytických účinků neznámá a jejich využívání bylo založeno na ryze empirické zkušenosti. Jasněji byl proces fermentace popsán až v pozdním alchymistickém období. Celé období alchymie koneckonců bylo mimo jiné spojeno s hledáním *Kamene mudrců*, „katalyzátoru“ schopného vhodným usměrněním energie usplnit proces „zrání kovů“ a přeměnit (transmutovat) tak běžné kovy v kov dokonalý, zlato. První katalyzovanou anorganickou reakci popsal v roce 1552 Valerius Cordus, který pomocí kyseliny sírové provedl konverzi alkoholu na ether. Dnes je průběh reakce znám a lze jej zjednodušeně zapsat Rovnicemi 1 a 2.



Poprvé se potom slovo katalýza objevuje v knize Alchymie Andrea Libavia z roku 1597. Libavius nicméně termín katalýza spojuje s přeměnou obyčejných kovů na stříbro a zlato.

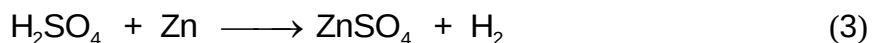
Principiální charakteristiky katalyticky modulovaných procesů popsala v roce 1794 Elizabeth Fulhamová, která si při studiu procesů spojených s hořením všimla, že oxidace oxidu uhelnatého vyžaduje přítomnost malého množství vody, a že toto množství vody je vlastní reakcí nepostiženo.

Podobná pozorování učinil Gottlieb S. Kirchhoff, který v roce 1812 hydrolyzoval škrob na cukry v prostředí zředěné kyseliny. I v tomto případě zůstala kyselina reakcí nezměněna a neměnila se ani její koncentrace.

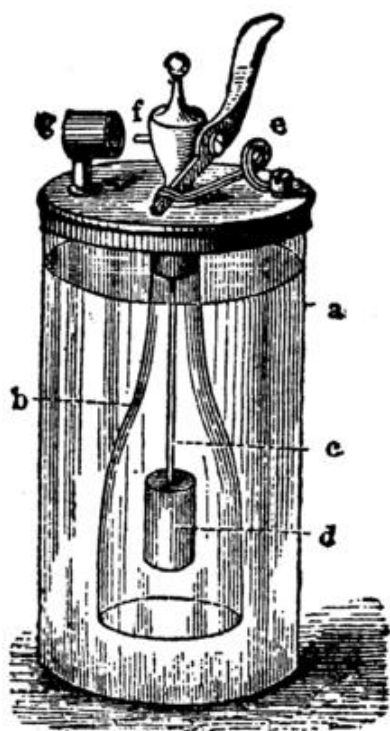


Obr. 1 Mechanismus kyselého katalyzované hydrolýzy sacharidů

Další z významných chemiků přelomu 18. a 19. století, Humphry Davy, pozoroval, že směsi hořlavých plynů s kyslíkem mohou explodovat při nižších než obvyklých teplotách, dostanou-li se do kontaktu se zahřátou platinou. Platina také urychlovala oxidaci ethanolu na kyselinu octovou. Johann W. Döbereiner posléze zjistil, že hoření vodíku s kyslíkem v přítomnosti platiny probíhá již při pokojové teplotě. Tohoto objevu bylo využito ke konstrukci vodíkové lampy (Obr. 2), ve které je vodík získáván reakcí kyseliny sírové se zinkem (Rovnice 3).



Základem lampy jsou dvě do sebe vsunuté nádoby. Vnější tvoří plášť (a) lampy a je naplněna kyselinou, například kyselinou sírovou. Do této nádoby je umístěna další zvonovitá nádoba s otevřeným dnem (b), ve které je zavěšen zinek (c,d). Pokud je otevřen kohout (e), kyselina proudí do vnitřní nádoby až do vyrovnání hladin (b), a reaguje se zinkem za vývoje vodíku. Ten uniká tryskou (f) a je za katalytického působení platiny (g) spalován. Pokud se ventil (e) uzavře, vyvíjející se vodík zůstává ve vnitřní zvonovité nádobě, postupně z ní vytlačí kyselinu sírovou, čímž dojde k zastavení její reakce se zinkem.



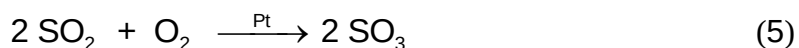
Obr. 2 Döbereinerova lampa (a – skleněná nádoba s kyselinou, b – láhev s otevřeným dnem, c – závěs, d – zinek, e – uzavírací kohout, f – tryska, g – platinová houba) [2]

Další výzkumy prováděné Louisem J. Thénardem a Pierrem L. Dulongem vedly k poznatku, že i tuto reakci lze ovlivnit jinými kovy, přičemž průběh reakce je na použitém kovu závislý. William Henry naopak studoval možnosti omezení vlivu platiny na hoření vodíku její deaktivací, například sirovodíkem nebo oxidem uhličitým. Zjistil také, že platina výrazně méně ovlivňuje hoření methanu nebo ethylenu.

Edward Turner kolem roku 1824 demonstroval, že platina usnadňuje přípravu chlorovodíku reakcí vodíku s chlorem (Rovnice 4).

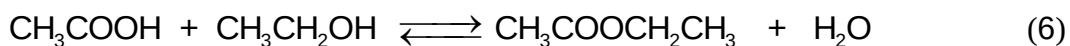


Prvním patentovaným a průmyslově aplikovaným katalytickým chemickým procesem byla oxidace oxidu siřičitého na oxid sírový (Rovnice 5). Ten byl vyvinut Peregrinem Phillipsem (patentován 1831), a stal se základem takzvaného kontaktního způsobu výroby kyseliny sírové. Této technologii bude věnována detailnější stať v následující kapitole.



Katalýzu jako pojem i jev v jejich dnes vnímaném smyslu zavedl Jöns Jacob Berzelius až v roce 1835, přičemž vycházel nejen z poznatků uvedených výše, ale také objevů, které učinila celá řada dalších významných přírodovědců před ním, například A. Lavoisier, H. Cavendish, J. Priestley, C. L. Berthollett, J. L. Proust, J. L. Gay-Lussac, J. Dalton a další. Katalyzátory Berzelius označil za **látky, které pouhou svou přítomností vyvolávají chemické reakce, jež by se jinak neuskutečnily**.

V následujícím období se katalýze věnovala celá řada dalších přírodovědců, kteří již chemické reakce zkoumali zcela systematicky a metodami, které lze i z dnešního hlediska považovat za vědecké. V polovině devatenáctého století Ludwig F. Wilhelmy, německý chemik, zjistil, že rychlost chemické reakce je závislá na množství výchozích látek – reaktantů. Bylo také zjištěno, že chemické reakce mohou probíhat oběma směry, jak ukázal Alexander W. Williamson na přípravě esterů a jejich zpětném rozkladu na alkohol a karboxylovou kyselinu (Rovnice 6).



Další milník představují práce Cato M. Guldburga a Petera Waaga, které vedly v roce 1864 k formulaci prvního kvantitativního zákona, vztahu mezi koncentracemi výchozích látek a směrem chemické reakce.

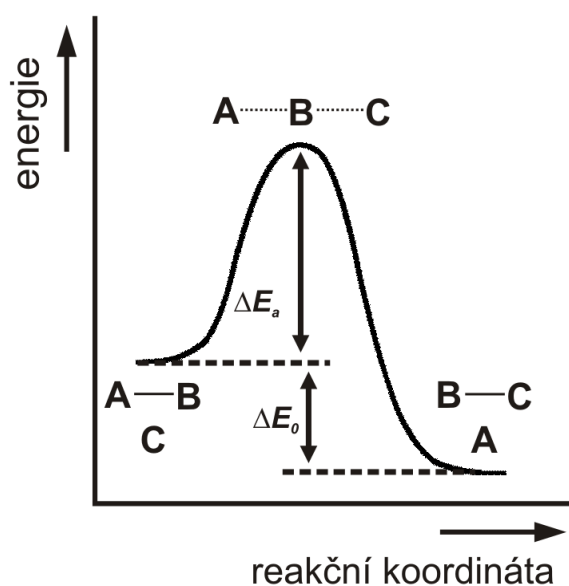
V roce 1877 potom Van't Hoff zavádí rychlostní konstantu, čímž položil základy chemické kinetiky, oboru věnujícího se studiu reakční rychlosti a reakčních mechanismů.

Počátky systematického výzkumu chemické katalýzy jsou spojeny se jménem Friedricha W. Ostwalda, který mimo jiné zdůraznil fakt, že katalyzátor ovlivňuje reakční rychlost, nemá však žádnou spojitost s polohou chemické rovnováhy. Dle jeho definice je katalyzátor látka, která mění rychlost chemické reakce, aniž se sama stává součástí konečných produktů. Bohužel i v některých dnešních učebnicích chemie se vyskytuje chybná interpretace tvrdící, že katalyzátor chemickou reakci pouze urychluje a neúčastní se jí. A protože je reakční rychlost spojena s mechanismem chemické reakce, musí katalyzátor urychlovat nejen reakci přímou, ale také reakci zpětnou. A skutečně, například dehydrogenační katalyzátory, například nikl nebo platina, současně velmi dobře fungují jako katalyzátory hydrogenační. Základní principy katalytických účinků, i jejich využití v některých

technologicky důležitých chemických procesech bude diskutováno v následujících statích.

2 Reakční mechanismus katalyzovaných reakcí

Jak již bylo řečeno výše, katalyzátory mění reakční rychlost, neovlivňují však chemickou rovnováhu. Změny vyvolané katalyzátorem jsou tedy spojeny s průběhem chemické reakce, nikoli jejím rozsahem, tedy mírou, do jaké se výchozí látky mění na produkty. Mechanismem chemické reakce se rozumí změna vzájemného uspořádání atomů, která je reprezentována postupnou sekvencí kroků, ke kterým musí dojít, aby se reaktanty přeměnily na produkty. Mechanismus reakce lze popsat takzvanou **reakční koordinátou**, vystihující charakter a míru změn ve vzájemném uspořádání atomů v reagujícím systému. Klíčovým je vztah mezi energií a reakční koordinátou (Obr. 3 pro reakci (7)).

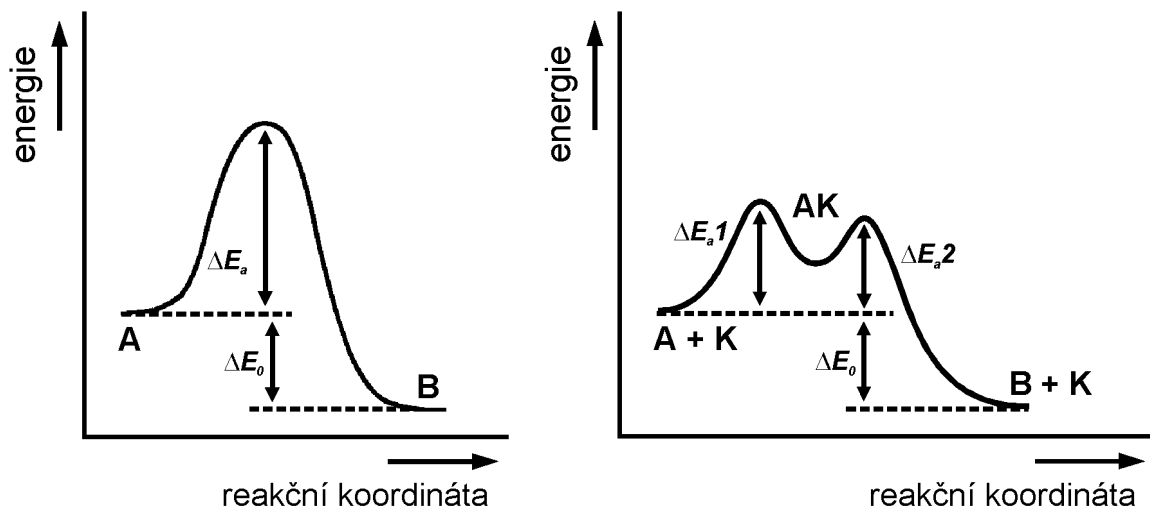


Obr. 3 Závislost energie na reakční koordinátě



V grafu na Obr. 1 jsou zvýrazněny dva důležité parametry, ΔE_0 a ΔE_A , charakterizující dvě základní energetické změny doprovázející chemickou reakcí. První z nich, ΔE_0 , určuje výsledek chemické reakce a rozdělení energie mezi reaktanty a produkty. Druhý, ΔE_A , je spojen s průběhem chemické reakce a reprezentuje takzvanou aktivační energii. Aktivační energie je nezbytná na vytvoření

tranzitního stavu chemické reakce a zároveň představuje minimální množství energie, které musíme dodat, aby byla chemická reakce realizovatelná. Působení katalyzátorů je spojeno právě s touto aktivační energií.



Obr. 4 Závislost energie na reakční koordinátě – reakce bez a s katalyzátorem

Jak již bylo řečeno výše, katalyzátor neovlivňuje rovnováhu chemické reakce. Principem jeho účinku je změna reakčního mechanismu, kdy katalyzátor do reakce vstoupí, účastní se reakčních přeměn, a po jejich ukončení zase z reakce vystoupí nezměněn. To naznačuje Obr. 4 porovnávající závislost energie na reakční koordinátě nekatalyzované reakce (vlevo) a reakce probíhající za účasti katalyzátoru (vpravo).

Z hlediska způsobu realizace katalýzy rozlišujeme dva základní typy – **katalýzu homogenní** a **heterogenní**. Při homogenní katalýze se celá reakce uskutečňuje v jedné fázi, a zpravidla se jedná o reakce probíhající v roztocích. Lze dokonce tvrdit, že většina roztokových reakcí je nějakým způsobem ovlivněna katalýzou. **Heterogenní katalýza** je spojena s reakcemi probíhajícími na fázovém rozhraní. Někdy se též označuje jako katalýza kontaktní nebo povrchová. Jako příklad může být uvedena průmyslová oxidace oxidu siřičitého na oxid sírový, katalyzovaná oxidem vanadičným.

Zvláštním případem je **katalýza enzymatická**. Přestože katalyzátory připravené člověkem vedou ke značnému zrychlení celé řady reakcí, s účinkem katalyzátorů syntetizovaných organismy, enzymů, je mnohonásobný. Enzymy navíc

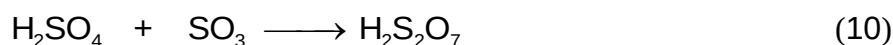
vykazují značnou specifitu svého katalytického působení. Například, enzym ureasa katalyzuje hydrolýzu močoviny (Rovnice 8) i při jeho velmi výrazném zředění.



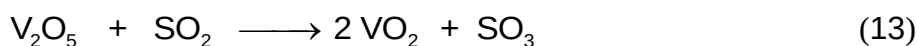
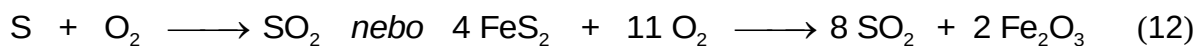
Je-li však močovina nahrazena svým například methylderivátem, hydrolytická reakce neprobíhá.

3 Průmyslová katalýza

Počátky skutečného průmyslového využití chemické katalýzy lze datovat do období přelomu 19. a 20. století. V této době byl Rudolfem Knietschem ve firmě BASF intenzivně studován a vyvíjen proces kontaktního způsobu **výroby kyseliny sírové**. Před zavedením této technologie se kyselina sírová vyráběla převážně tepelným rozkladem síranů (kyzových břidlic), kdy byl vznikající oxid sírový následně absorbován do koncentrovaného roztoku kyseliny sírové (98%) (Rovnice 9 a 11). Produktem tedy byl, stejně jako dnes, roztok oxidu sírového v kyselině sírové nazývaný oleum (v následujících rovnicích je oleum reprezentováno kyselinou disírovou, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Kyselina sírová se pak získává ředěním olea vodou.



Zavedení kontaktního způsobu oxidace oxidu siřičitého na oxid sírový, tehdy katalyzovaného platinou, zvýšilo firmě vyrobené množství z tehdejších desítek tun na takřka milion. V současné době se jako katalyzátor používá oxid vanadičný. Celý proces lze popsat Rovnicemi 12–14. Vznikající oxid sírový je dále zpracováván dle Rovnic 5, 10 a 11.



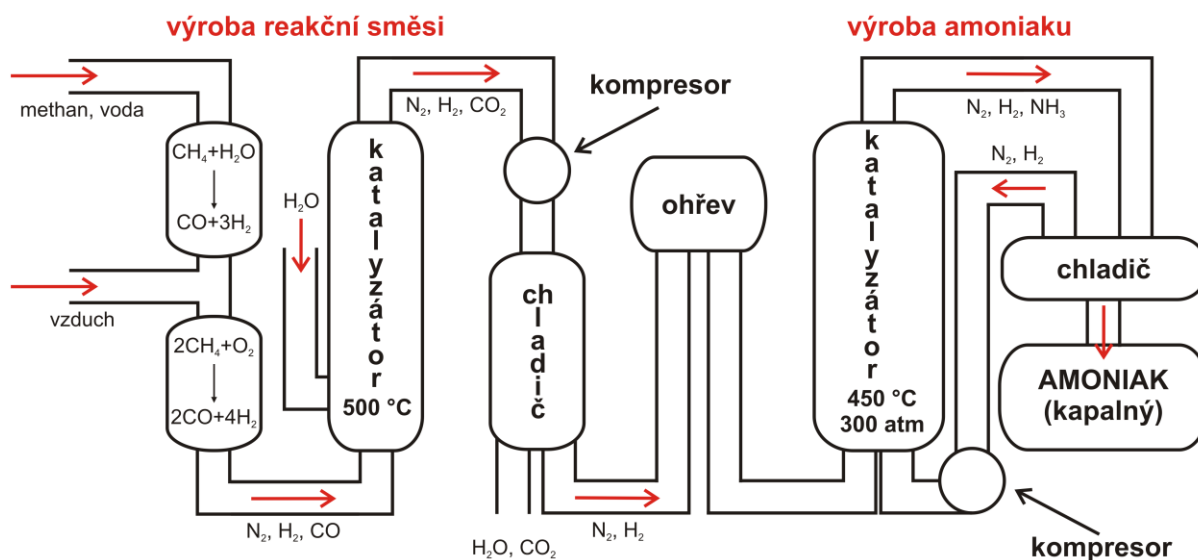
Dalším klíčovým procesem chemického průmyslu byla a je **výroba amoniaku**. Principem je na první pohled jednoduchá reakce dusíku s vodíkem, její technická realizace je ovšem velmi složitá. Příčinou je značná neochota obou plynů vzájemně reagovat za běžných podmínek. Na začátku minulého století byl amoniak připravován jako výchozí látka (prekurzor) výroby průmyslových hnojiv. Jeho značné množství také bylo využíváno také k výrobě dusíkatých explozivních látek. Tu umožnila Ostwaldova optimalizace procesu oxidace amoniaku na kyselinu dusičnou.

V roce 1903 Fritz Haber a Walther Nernst zjistili, že zásadní vliv na výsledek reakce dusíku s vodíkem má tlak a teplota. Protože při syntéze (Rovnice 15) klesá celkové látkové množství v reakčním systému a reakce probíhá v plynné fázi, dochází zvýšením tlaku k posunu rovnováhy ve prospěch vznikajícího amoniaku. Byť je reakce exotermická a ustavení rovnováhy by mělo být podporováno také snížením teploty, musí syntéza probíhat při teplotách cca 400 – 500 °C. To je způsobeno tím, že reakce je zahajována energeticky náročnou disociací molekul vodíku a dusíku. Na druhou stranu teplota nemůže být příliš vysoká, docházelo by totiž k rozkladu vznikajícího amoniaku. V roce 1905 Haber realizoval první katalytický proces, který využíval katalyzátory na bázi železa a v roce 1918 za své příspěvky k technologii výroby amoniaku obdržel Nobelovu cenu. Tento postup, samozřejmě výrazně vylepšený, se pro výrobu amoniaku používá dodnes.



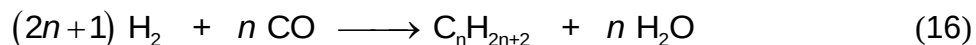
Jako katalyzátor se používá takzvané *houbovité železo*. To má velký aktivní povrch, v důsledku čehož je velmi reaktivní a na vzduchu je silně pyroforické (hrozí samovznícení). Manipulace s ním je tedy za běžných podmínek nemožná. Reaktor se plní neaktivní formou katalyzátoru, což je například směs oxidů železa. Aktivace katalyzátoru před spuštěním reaktoru se potom provádí redukcí vodíkem za zvýšeného tlaku a teploty. Stejně tak musí být katalyzátor po ukončení provozu reaktoru deaktivován. Pasivace se provádí řízenou oxidací železa směsí dusíku s postupně zvyšovaným podílem kyslíku. Reakce je silně exotermická, proto musí být reaktor v průběhu pasivace intenzivně chlazen. Dnes se také zkoumá možné katalytické využití nanočástic železa nebo katalýza dalšími přechodnými kovy. Velmi perspektivně se jeví například ruthenium na grafitovém nosiči, v současné době asi nejúčinnější katalyzátor, který umožňuje realizaci syntézy při výrazně nižších tlacích.

Protože je pro výrobu amoniaku nebytný vodík, je součástí technologického zařízení také reaktor na jeho výrobu. Celkové schéma výrobního zařízení ukazuje Obr. 5.



Obr. 5 Schéma výroby amoniaku

V období první světové války i v období meziválečném se výzkum katalýzy přesunul zejména do oblasti organické chemie. Jednou z prvních takto zkoumaných, a do technologického měřítka dovedených reakcí byla **příprava uhlovodíků** z oxidu uhelnatého a vodíku, vyvinutá v Německu Franz Fischerem a Hansem Tropschem (Fisher-Tropschova syntéza). Celý proces je souborem chemických reakcí, které mohou být zapsány obecnou Rovnicí 16.



Syntéza uhlovodíků hydrogenací oxidu uhelnatého účinkem katalyzátorů na bázi niklu, železa nebo kobaltu byla objevena už v roce 1902 Paulem Sabatierem a Jean-Baptiste Senderensem.

Ve Fisher-Tropschově syntéze je syntézní plyn (již zmíněná směs CO a H₂) za přítomnosti katalyzátorů na bázi kobaltu a železa, při teplotách 200 – 350 °C, přeměňován na různé kapalné uhlovodíky. Tato syntéza v minulosti sloužila především k výrobě syntetické ropy.

Ve velkém měřítku ji využívalo druhé světové války Německo, ve druhé polovině 20. století potom například Jihoafrická republika. V současné době se tato technologie používá spíše v menším měřítku. O jejím dalším uplatnění se však diskutuje především v souvislosti s omezenými zásobami

přírodní ropy na Zemi. Dalšími variacemi tohoto procesu jsou například výroby methanolu, alkoholů, hydroformylace alkenů, apod.

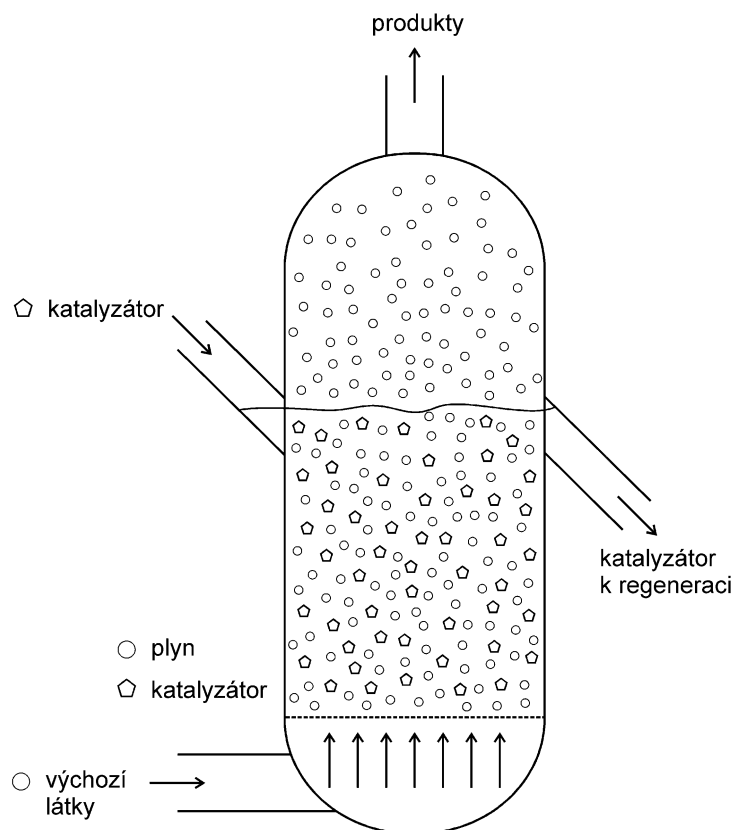
Za opačný proces syntézy uhlovodíků lze považovat **krakování ropy**. Jedná se o rozklad uhlovodíků s delšími řetězci na uhlovodíky kratší štěpením vazeb C–C. Reakce je proveditelná za vysokých teplot a původně se také krakování provádělo tepelně (Vladimír Šuchov, 1891). Použití katalyzátorů na bázi hlinitokřemičitanů energetické nároky opět výrazně snižuje. Katalytické krakování ropy vynalezl Eugene Houdry se zásadním příspěvkem Alexe G. Oblada. Cílem vývoje technologie byla výroba vysokooktanového automobilového a leteckého benzínu.

První krakovací jednotka byla dle Houdryho návrhu uvedena do provozu firmou Sun Oil Company v Pensylvánii ve Spojených státech amerických. I tato technologie sehrála zásadní roli ve vývoji druhé světové války. Proces byl posléze modifikován Warrenem K. Lewisem a Erwinem R. Gilliandem, inženýry z Massachusetts Institut of Technology, kteří vyvinuli metodu katalytického fluidního krakování.

Schéma provozní jednotky pro katalytické fluidní krakování je znázorněno na Obr. 3. Katalyzátory krakovacího procesu jsou sloučeniny na bázi zeolitů, patřících mezi hlinitokřemičitany.

Příkladem zeolitu může být minerál analcim, jehož chemický vzorec je $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Použití fluidní vrstvy katalyzátoru umožňuje jeho snadnou cirkulaci spojenou s regenerací, případně obměňováním. **Fluidní vrstva** je tvořena pevnou látkou v práškové formě, v našem případě katalyzátorem, do které je vháněna kapalina nebo plyn. Při určitém průtoku se vrstva částic začne chovat jako tekutina. Jednoduché schéma fluidního reaktoru nám ukazuje Obr. 6.



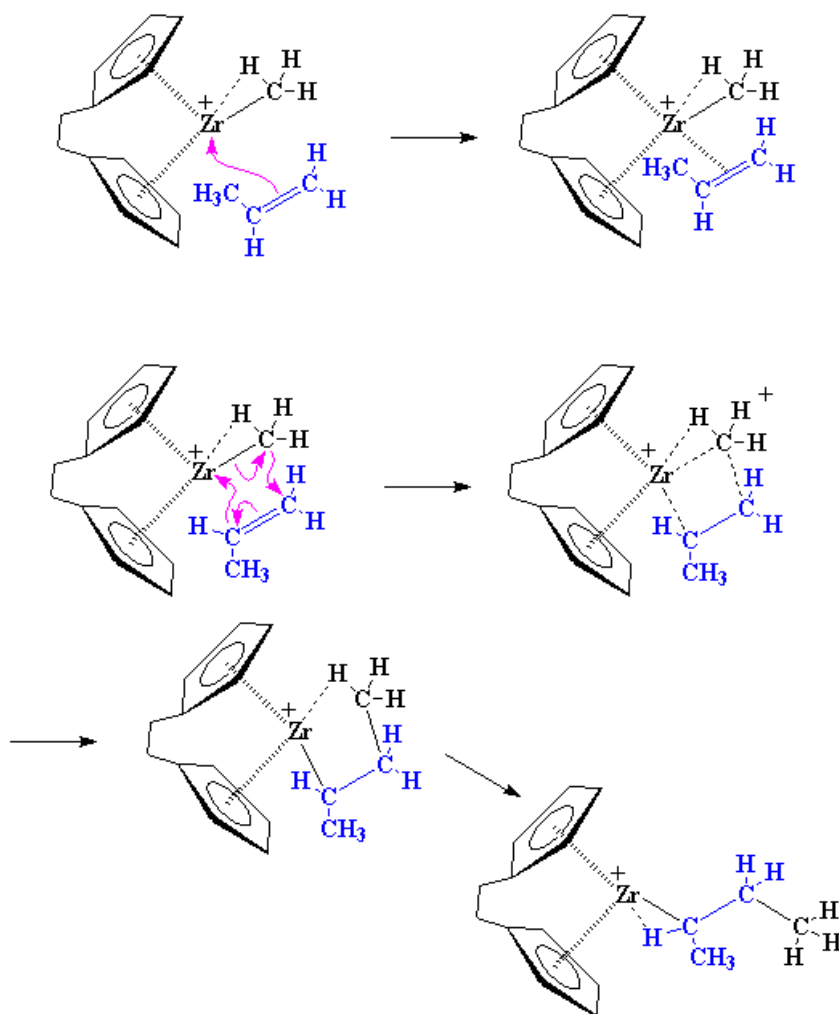
Obr. 6 Schéma reaktoru pro fluidní krakování

Provoz krakovací jednotky je ovlivňován pouze jejím „mechanickým stavem“ a vnějšími, například ekonomickými, faktory, nikoliv stavem katalyzátoru. Plánované provozní odstávky, tedy mohou být realizovány v několikaletých intervalech. Navíc lze za provozu měnit jak složení katalyzátoru, tak i reakční podmínky, což také umožňuje zpracování širokého spektra vstupních surovin. Na druhou stranu, i přes použití katalyzátorů však celý proces vyžaduje poměrně vysokou reakční teplotu, cca 500 °C. Surovina na vstupu navíc musí být v některých případech, například u na síru bohatých rop, rafinována. Produktem je směs uhlovodíků, jejíž složky musí být rozděleny frakční destilací (rektifikací).

V první polovině padesátých let byly učiněny další dva zásadní objevy na poli katalýzy organických reakcí. Karl Ziegler vyvinul postup pro nízkoteplotní a nízkotlakou polymeraci ethylenu, Giulio Natta postup polymerace propylenu. Spolu, za své objevy na poli polymerní chemie, získali v roce 1963 Nobelovu cenu. S oběma produkty, polyethylenem i polypropylenem, se dnes setkáváme takřka na každém kroku. Ziegler-Nattovy katalyzátory se ale používají také pro katalytické

polymerace celé řady 1-alkenů (α -olefinů), a to jak v homogenním (jednofázovém), tak i v heterogenním uspořádání (vícefázovém). Heterogenní katalyzátory jsou na bázi sloučenin titanu. Homogenní katalyzátory jsou komplexní metallocenové sloučeniny na bázi titanu, zirkonia či hafnia.

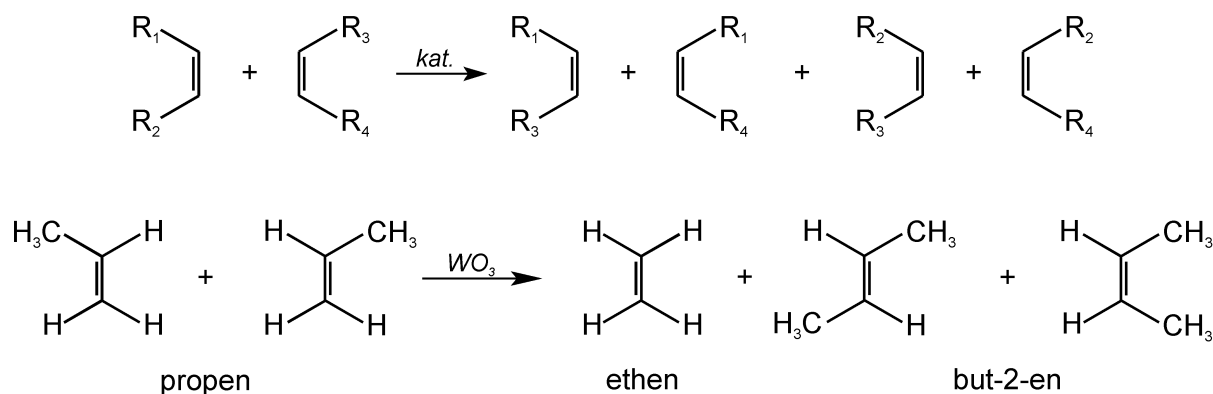
Mechanismus účinku těchto katalyzátorů je naznačen na Obr. 7. Úpravou reakčních podmínek, fyzikálních i chemických, lze dále ovlivňovat délku řetězců i jejich síťování.



Obr. 7 Schéma mechanismu účinku Ziegler-Nattových katalyzátorů [5]

Další velmi významnou skupinou reakcí vyžadujících katalýzu je takzvaná metateze nenasycených uhlovodíků, která slouží k výrobě dalších základních i speciálních chemikálií. Při této reakci se molekuly nenasycených uhlovodíků štěpí v místě dvojné nebo trojné vazby, a následnou kombinací takto vzniklých fragmentů vznikají molekuly nové se strukturními parametry odlišnými od parametrů molekul výchozích (např. s jinou délkou řetězce). I v jejím případě byla vyvinuta celá řada

homogenních i heterogenních katalyzátorů, převážně na bázi wolframu, molybdenu, ruthenia či rhenia. Obecné schéma metateze je naznačeno na Obrázku 5. Význam této reakce opět dokládá udělení Nobelovy ceny, kterou v roce 2005 obdrželi Yves Chauvin, Robert H. Grubbs a Richard R. Schrock. Jako příklady průmyslového využití této reakce mohou být uvedeny syntéza ethenu a but-2-enu z propenu katalyzovaná oxidem wolframovým (Obr. 8). Metateze se také využívá například k výrobě biologicky aktivních látek, jako jsou například feromony nebo hmyzí atraktanty.



Obr. 8 Mechanismus metateze nenasycených uhlovodíků

Příkladů důležitých technologií využívajících chemické katalýzy by mohla následovat ještě dlouhá řada a z předchozích odstavců lze dovodit, že studium katalýzy a vývoj nových katalyzátorů představují v současné době jednu z nejdominantnějších oblastí chemického výzkumu. Cílem není jen zefektivnění velkoobjemových výrob základních chemikálií organických i anorganických, ale především vývoj chemických postupů umožňujících přípravu látek nedostupných běžnými cestami, které však mohou mít velmi specifické a žádané vlastnosti. V případě přírodně identických látek nebo jejich blízkých analogů dnes může výraznou pomoc poskytnout také genetické inženýrství a katalýza enzymová. Poslední Nobelova cena spojená s katalýzou byla udělena v roce 2010 Richardu F. Heckovi, Ei-ichi Negishimu a Akiro Suzukimu za výzkum v oblasti vývoje palladiem katalyzovaných organických reakcí. Lze také předpokládat, že to není poslední nobelovské ocenění, které bude spojeno s pojmy katalyzátor a katalýza.

4 Použitá literatura

1. Moore, W. J.: Fyzikální chemie. SNTL, Praha 1981.
2. Lindström B., Pettersson L. J., CATTECH 7, 2003, 130.
3. Fischer O. a kol.: Fyzikální chemie. SPN, Praha 1983.
4. Obrázek 2 – Panchartek J., Štěrbav., Večeřa M.: Reakční mechanismy v organické chemii. Praha 1981; runeberg.org/nfbg/0098.html.
5. Obrázek 7 – <http://www.pslc.ws/macro/mcene.htm>

REDOXNÍ REAKCE

Text zpracoval prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.

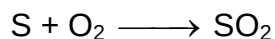
Obsah

- 1 Úvod, základní pojmy
- 2 Oxidační číslo
- 3 Oxidační a redukční činidla
- 4 Úpravy koeficientů redoxních reakcí
- 5 Ilustrační pokusy
- 6 Příklady k procvičování
- 7 Použitá a doporučená literatura

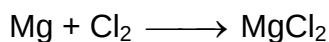
1 Úvod, základní pojmy

Redoxní reakce jsou v chemii velmi časté. Jako typické příklady uveďme:

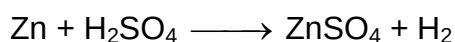
- hoření látek, tj. jejich slučování (většinou) s kyslíkem:



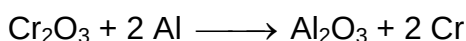
- reakce s chlorem:



- vytěsňování vodíku z kyselin:



- výroba řady kovů:



Obecně jde o všechny reakce, kdy dochází k výměně valenčních elektronů, tj. ke změnám oxidačních čísel prvků u reagujících látek, přičemž počet odevzdaných i přijatých elektronů musí být stejný. Oxidace i redukce jsou tedy vždy **vzájemně spřažené** děje – aby se jedna látka mohla oxidovat, musí se jiná látka redukovat a naopak.

2 Oxidační číslo

Oxidační číslo je definováno jako náboj, který by zbyl na daném atomu, kdybychom všechny elektrony účastníků se vazeb formálně přiřadili elektronegativnějšímu vazebnému partneru. Značí se římskými číslicemi a píše se vpravo nahoře u značky příslušného prvku, např. $\text{Ca}^{\text{II}}\text{Cl}_2^{-\text{I}}$; $\text{H}_2^{\text{I}}\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4^{-\text{II}}$.

Oxidační číslo volného prvku je rovno nule: He^0 , N_2^0 ; P_4^0 . Vodík má ve svých sloučeninách většinou oxidační číslo I (kromě hydridů, kde je to $-I$, viz $\text{Na}^{\text{I}}\text{H}^{-\text{I}}$) a kyslík pak většinou $-II$ (kromě peroxidů, hydroxidů, ozonidů a sloučenin s fluorem, např. $\text{O}^{\text{II}}\text{F}_2^{-\text{I}}$). V elektroneutrální sloučenině pak vždy platí, že součet všech oxidačních čísel prvků je roven nule.

Je třeba upozornit, že oxidační číslo je čistě formální pojem a nelze ho zaměňovat s označením náboje iontů (to se provádí arabskými číslicemi, přičemž jednička se vynechává, např. $\text{Na}^{+}\text{Cl}^{-}$; $\text{Mg}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$)! Pro ilustraci uveďme např. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (kyselina šťavelová), kde by formálně pro atomy uhlíku vycházelo oxidační číslo III; nebo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (dithionan sodný), kde by bylo formální oxidační číslo síry dokonce rovno V.

I kov ve sloučenině však může mít oxidační číslo nula, např. železo v pentakarbonylu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nebo dokonce (!) i záporné – minus dvě u kobaltu v komplexní sloučenině $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (tetrakarbonylkobaltid(2-) draselný). Jde vesměs o koordinační (komplexní) sloučeniny s atomem kovu v nezvykle nízkých oxidačních stupních, které jsou stabilizovány partnery (tzv. ligandy, např. CO , CN^-), schopnými dodávání (donace) elektronů do volných orbitalů atomu kovu.

Opačným případem jsou pak sloučeniny s neobvykle vysokými oxidačními čísly u kovů, stabilizované silně elektronegativními partnery (F^- , O^{2-}), schopnými přitáhnout elektrony k sobě a umožnit tak vysoký oxidační stav kovu, např. $\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_5$, $\text{Ag}^{\text{II}}\text{F}_2$, $\text{Ru}^{\text{VIII}}\text{O}_4$ aj.

Kontrolní otázka:

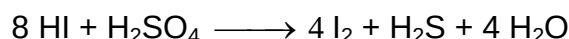
Vyznačte oxidační čísla všech prvků následujících sloučenin:

CsBr , BeH_2 , HBrO , NH_4Cl , KClO_3 , CaHPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3 Oxidační a redukční činidla

Oxidační činidlo (např. O_2 , Cl_2 , KMnO_4) je látka, která působí oxidací jiné látky tím, že od ní přijímá elektrony a sama se tak redukuje.

Např. v reakci



je tímto oxidačním činidlem kyselina sírová, která oxiduje jodovodík na jod a sama se redukuje na sulfan.

Redukční činidlo (např. H_2 , C , Al) je pak látka, jež působí redukcí jiné látky tím, že jí odevzdává elektrony a sama se tak oxiduje. Např. u výše uvedené reakce je redukčním činidlem jodovodík, který redukuje kyselinu sírovou na sulfan a sám se oxiduje na jod.

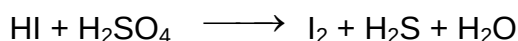
Je tedy zřejmé, že lze obecně říci:

- při **oxidaci** dochází k odevzdávání elektronů (zvyšování oxidačního čísla), zatímco
- při **redukci** dochází k přijímání elektronů (snížování oxidačního čísla).

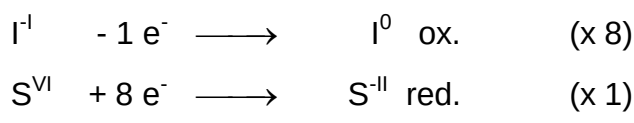
4 Úpravy stechiometrických koeficientů redoxních reakcí

Z podmínky rovnosti vyměněných elektronů při oxidaci/redukci se dají odvodit **stechiometrické koeficienty** v redoxních rovnicích (prvky, u nichž se oxidační číslo nemění – v našem případě vodík a kyslík - pro jednoduchost ve schématu vůbec neuvádíme).

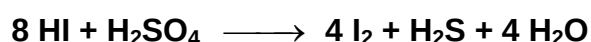
Pro uvedený příklad oxidačně-redukční reakce:



dostáváme



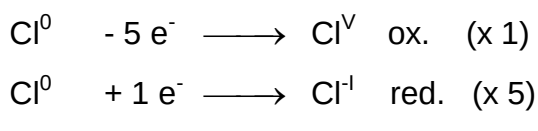
Aby počet přijatých i odevzdaných elektronů byl stejný (v našem případě 8), nutno zapsat jako koeficient číslo 8 u HI a číslo 1 u kyseliny sírové; zbylé koeficienty už pak snadno doplníme, takže výsledná upravená rovnice má tvar:



Ne vždy však musí probíhat chemická reakce takto jednoduše. Zvláštním případem jsou tzv. **disproporcionační reakce**, což jsou reakce, kdy se jeden a tentýž prvek současně oxidačuje i redukuje, např. chlor při reakci s hydroxidem sodným



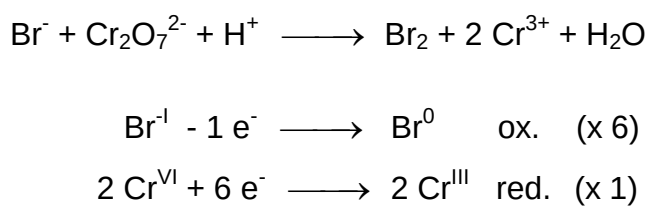
Je zřejmé, že volný chlor (oxidační číslo 0) přechází jak na chlorid ($\text{Cl}^{-\text{I}}$), tak i na chlorečnan (Cl^{V}), takže lze psát



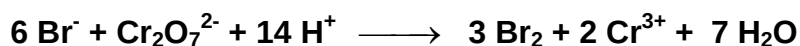
Vymění se tedy celkem šest elektronů – odevzdáním pěti z nich vznikne z Cl^0 chlorečnan a přijetím jednoho elektronu z Cl^0 chlorid; a je třeba počítat se šesti atomy chloru na levé straně rovnice (3 Cl_2) a stechiometrickými koeficienty pět u chloridu a jedna u chlorečnanu. Tak dostaneme upravenou rovnici:



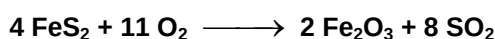
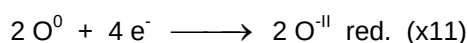
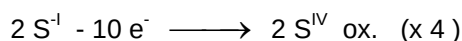
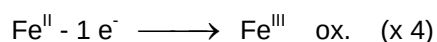
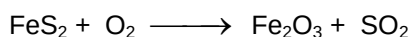
Stejným způsobem postupujeme i u úprav iontových rovnic. Zde však navíc musí platit, že i součty elektrických nábojů na obou stranách rovnice musejí být stejné. Např.:



takže po úpravě (souhlasí jak počty atomů/iontů, tak i náboje)



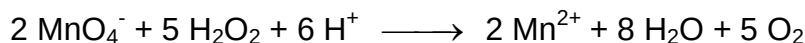
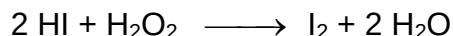
Složitější případ nastane, mění-li se oxidační číslo u více než dvou prvků. Jako příklad uveďme rovnici, vyjadřující tzv. pražení pyritu:



Kontrolní otázka:

Může být tatáž látka v jedné reakci oxidačním a v jiné reakci naopak redukčním činidlem? Srovnajte např. peroxid vodíku při reakci s jodovodíkem a při reakci s manganistanem draselným, запиšte a upravte rovnice reakcí!

Řešení:



Je evidentní, že peroxid vodíku (tradovaný jako typické oxidační činidlo, viz první reakce s jodovodíkem) se může stát i činidlem redukčním - pokud se ovšem setká se silnějším oxidačním činidlem než je sám (viz manganistan, druhá rovnice)!

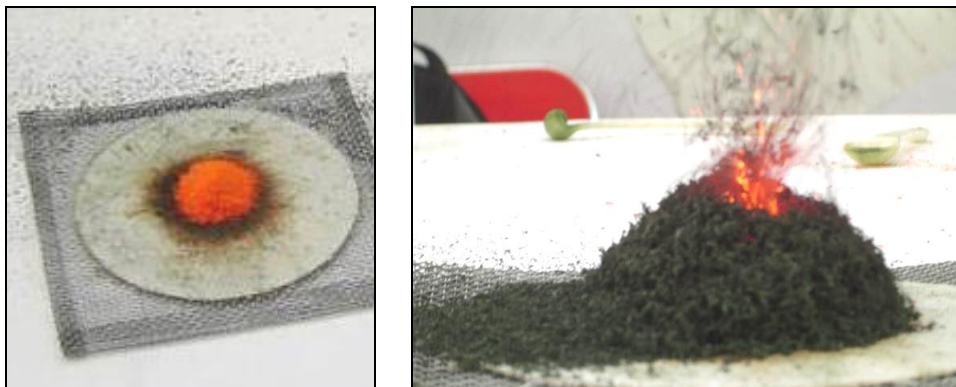
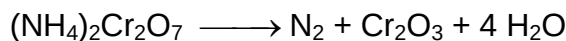
Na závěr je nutné zdůraznit, že redoxní děje hrají nezastupitelnou roli v biochemii, chemickém průmyslu i v běžném životě (fotosyntéza rostlin, dýchání živočichů; kvasné procesy, výroba kovů; koroze, hoření aj.).

5 Ilustrační pokusy k redoxním reakcím

Pro ukázkou experimentů, založených na redoxních reakcích, lze vybrat řadu konkrétních, mnohdy i velice efektních pokusů, např.

a) Tepelný rozklad dichromanu amonného („sopka“) – Obr. 1

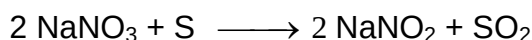
Na nehořlavou podložku nasypeme několik gramů (polévková lžíce) dichromanu amonného. Pomocí hořící špejle pak látku zapálíme a pozorujeme výsledný efekt.



Obr. 1 Demostrační experiment, tzv. sopka

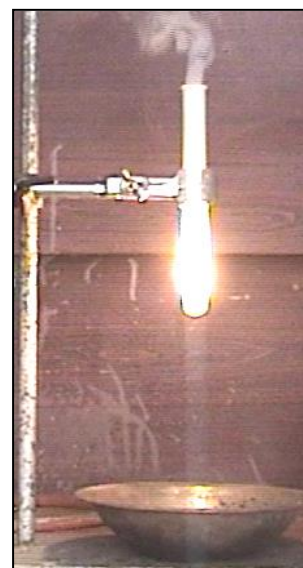
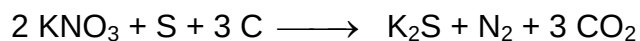
b) Oxidační účinky dusičnanu – Obr. 2

Do zkumavky, upevněné ve stojanu nad miskou s pískem, dáme lžičku dusičnanu sodného (draselného). Zkumavku zahřejeme, až se dusičnan roztaví a opatrně pinzetou vhodíme do zkumavky malý kousek žhaveného dřevného uhlí a poté kousek síry.



c) Hoření černého střelného prachu

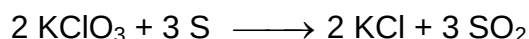
Na papíře opatrně smícháme práškovité látky (dusičnan draselný, síru, dřevné uhlí v poměru 4:3:3) a na nehořlavém podkladu zapálíme.



Obr. 2 Oxidační účinky dusičnanu

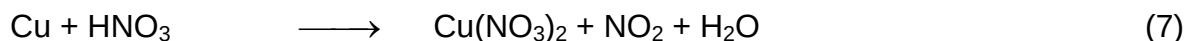
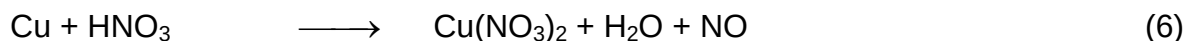
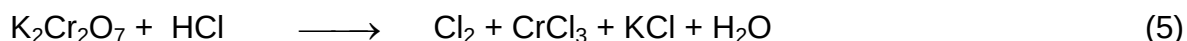
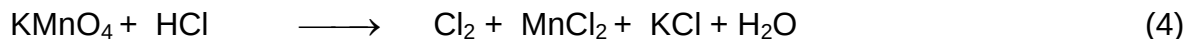
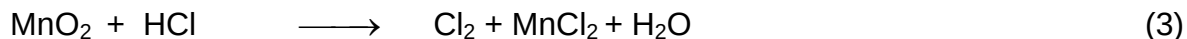
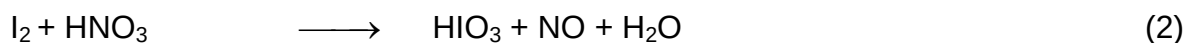
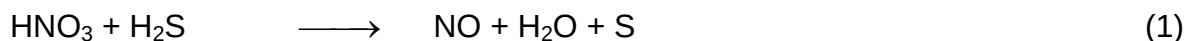
d) Výbuch směsi chlorečnanu se sírou

Na filtrační papír velmi opatrně dáme vedle sebe chlorečnan draselný a práškovou síru (popř. lze použít i červený fosfor) v poměru 1 : 1 a promícháme pouhým přesypáváním. Papír pak jemně přehneme a složíme do „kapsičky“, položíme na pevný podklad (betonová dlaždice) a prudce na něj udeříme kladívkem.



Při praktickém provádění všech uvedených reakcí je bezpodmínečně nutné striktní dodržování všech bezpečnostních předpisů (obličejový štít!) a asistence učitele.

6 Příklady k procvičení úprav rovnic redoxních reakcí



Kontrolní výsledky:

(1) 2,3 – 2,4,3

(2) 3,10 – 6,10,2

(3) 1,4 – 1,1,2

(4) 2,16 – 5,2,2,8

(5) 1,14 – 3,2,2,7

(6) 3,8 – 3,4,2

(7) 1,4 – 1,2,2

(8) 1,3 – 1,3,2

7 Použitá literatura

Kameníček J. a kol.: Příklady a úlohy z obecné a anorganické chemie, Vydavatelství UP Olomouc, 2007.

Klikorka J. a kol.: Obecná a anorganická chemie, SNTL/Alfa, Praha 1985.

Hájek B. a kol.: Příklady z obecné a anorganické chemie, SNTL/Alfa, Praha 1971.

ACIDOBAZICKÉ REAKCE

Text zpracovala Mgr. Alena Klanicová, Ph.D.

Obsah

- 1 Obecná charakteristika acidobazických reakcí
 - 1.1 Acidobazické reakce
 - 1.2 Arrheniova teorie
 - 1.3 Brønstedova a Lowryho teorie
 - 1.4 Lewisova teorie
- 2 Kyselost a zásaditost látek
 - 2.1 Autoprotolýza vody
 - 2.2 Pojem pH
 - 2.3 Výpočet pH kyselin
 - 2.4 Výpočet pH zásad
- 3 Úlohy k procvičení
- 4 Návod pro praktická cvičení
 - 4.1 Pokus s pH papírky
 - 4.2 Fialový vodotrysk
 - 4.3 Červený vodotrysk
- 5 Přehled použité literatury

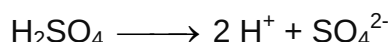
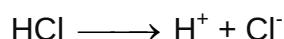
1 Obecná charakteristika acidobazických reakcí

1.1 Acidobazické reakce

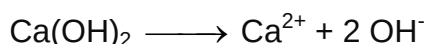
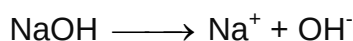
Acidobazické reakce jsou reakce kyselin a zásad (bází). Látky byly rozdělené na kyselé a zásadité nejdříve podle jejich chuti (kyseliny jsou kyselé). Později toto dělení nahradily různé teorie. V současnosti jsou za acidobazické reakce považovány ty, při kterých dochází mezi reagujícími látkami k přesunu kationtů H^+ (tj. protonů – odtud také alternativní název „protolytické“ reakce), a to nejčastěji ve vodném prostředí.

1.2 Arrheniova teorie

Nejstarší novodobou teorii definující kyseliny a zásady (báze) navrhl švédský chemik **Svante Arrhenius** (1859-1927). Ten označil **kyseliny** za látky, které ve vodném prostředí **odštěpují protony H^+** , čímž dochází k jejich **disociaci** (štěpení):

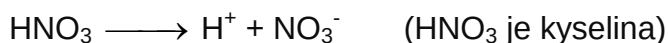


Zásady dle Arrheniovy teorie **odštěpují hydroxidový anion OH^-** :

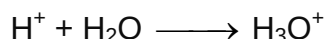


1.3 Brønstedova a Lowryho teorie

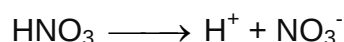
Jelikož Arrhenius považoval za zásady pouze hydroxidy a jeho teorii bylo možné použít jen na vodné roztoky, byla o několik let později navržena nová koncepce – Brønstedova a Lowryho teorie kyselin a zásad (mnohdy uváděna jen jako Brønstedova teorie). Dánský chemik **Johannes Nicolaus Brønsted** (1879-1947) označil nezávisle na svém anglickém kolegovi **Thomasu Martinovi Lowrym** (1874-1936) **kyseliny** za látky **odštěpující protony H^+** (jsou donory, tj. dárci H^+) a **zásady (báze)** za látky **protony H^+ přijímající** (jsou akceptory, tj. příjemci H^+), např:



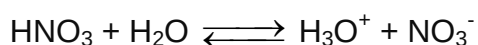
Volný ion H^+ se ve vodném prostředí nevyskytuje, protože dochází k jeho sloučení s molekulou vody za vzniku **oxoniového kationtu** H_3O^+ :



Například ve vodném roztoku kyseliny dusičné tak dochází k následujícímu štěpení – tzv. **disociaci**,



po které se proton H^+ váže na molekulu vody H_2O . Souhrnně tedy lze rovnici disociace kyseliny dusičné ve vodném prostředí zapsat jako:



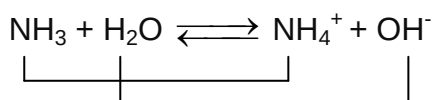
Mezi molekulami a vzniklými ionty se ustanovuje dynamická rovnováha, a proto většinou zapisujeme tyto reakce jako rovnovážné (viz výše). Jako každá rovnovážná reakce, také acidobazická reakce může být popsána **rovnovážnou konstantou** K , kde veličiny v hranatých závorkách vyjadřují rovnovážné molární koncentrace příslušných látek.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Pro acidobazické reakce se častěji používá tzv. **disociační konstanta** kyseliny nebo zásady, jejíž hodnota udává míru disociace a tudíž i sílu kyseliny či zásady (koncentraci vody považujeme za konstantní):

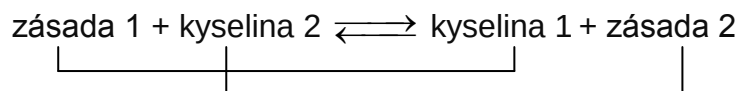
$$K_{\text{HNO}_3} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3]}$$

Brønsted-Lowryho teorie zavádí také pojem **konjugovaný pár**. Jedná se o dvojici dvou částic lišících se o jeden proton H^+ , který si zároveň vzájemně vyměňují. Například, v reakci amoniaku s vodou



je prvním konjugovaným párem dvojice NH_3 (zásada) – NH_4^+ (kyselina) a druhým konjugovaným párem dvojice H_2O (kyselina) – OH^- (zásada).

Obecně lze zapsat reakci mezi konjugovanými páry jako:



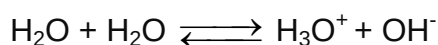
1.4 Lewisova teorie

Jako zcela nejobecnější teorie je v současnosti vnímána teorie amerického fyzika **Gilberta Newtona Lewise** (1875-1946), který definoval **kyselinu** jako **akceptor elektronového páru** (tj. látku s volným valenčním orbitalem, do kterého je schopna přijmout volný elektronový pár), a **zásadu** jako **donor volného elektronového páru** (tj. jako látku, která je schopna volný elektronový pár poskytnout). Např. v $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ lze považovat amoniak za Lewisovu zásadu a BF_3 za kyselinu. V tomto pojetí acidobazicity můžeme také interpretovat vznik koordinačně-kovalentní vazby jako reakci Lewisovy kyseliny (centrální atom nebo ion, např. kation Cu^{2+}) s Lewisovou zásadou (ligand, např. H_2O).

2 Kyselost a zásaditost látek

2.1 Autoprotolýza vody

Experimentálně bylo zjištěno, že i mezi molekulami vody dochází k její částečné disociaci. Tomuto jevu říkáme **autoprotolýza vody**:



Jako každá chemická reakce, i autoprotolýza dospěje do stavu chemické rovnováhy, která může být popsána rovnovážnou konstantou.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Z měření elektrické vodivosti vody bylo zjištěno, že molární koncentrace oxoniových kationtů H_3O^+ je shodná s koncentrací hydroxidových aniontů OH^- . Koncentrace obou iontů je při teplotě 25 °C a tlaku 100 kPa přibližně $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Protože se

koncentrace vody po reakci změni jen zanedbatelně (její množství je oproti množství oxoniovým a hydroxidovým iontům o několik řádů větší), lze zapsat

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_V = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [10^{-7}] \cdot [10^{-7}] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

Veličina K_V je tzv. **iontový součin vody** K_V , a jeho hodnota je při konkrétní teplotě a tlaku konstantní. Vzroste-li tedy koncentrace oxoniových iontů, musí se odpovídajícím způsobem snížit koncentrace iontů hydroxidových tak, aby se nezměnila velikost iontového součinu.

Pro vodné roztoky látek se potom stanovuje jejich **kyselost a zásaditost**. Je-li koncentrace kationtů H_3O^+ vyšší než koncentrace aniontů OH^- ($[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$), je roztok kyselý.

V případě, že převládají anionty OH^- nad kationty H_3O^+ ($[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$), hovoříme o roztocích zásaditých. Pokud se nachází koncentrace obou iontů v rovnováze ($[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$), je roztok **neutrální**.

2.2 pH

Protože je práce s malými čísly nepraktická, byly zavedeny tzv. **p veličiny**, kde písmenko „p“ před veličinou reprezentuje záporný dekadický logaritmus. pH je tedy veličina udávající záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových kationtů H_3O^+ :

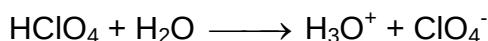
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Je-li například koncentrace oxoniových iontů v roztoku $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, je pH tohoto roztoku 10.

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Roztok	kyselý						neutrální	zásaditý						

2.3 Výpočet pH kyselin

Silné kyseliny jsou takové, jejichž disociační konstanta má hodnotu větší než 10^{-2} . Molekuly silných kyselin jsou ve vodném prostředí zcela rozštěpeny (disociovány) na oxoniové kationty H_3O^+ a odpovídající anionty dané kyseliny, např.:

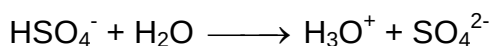
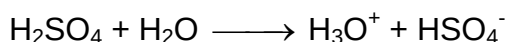


Koncentraci oxoniových kationtů H_3O^+ u silné jednosytné kyseliny (má jeden odštěpitelný vodíkový atom) se tedy rovná koncentraci kyseliny a pH je možné vypočítat ze vztahu:

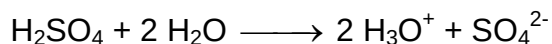
$$\text{pH} = -\log c(\text{HClO}_4)$$

Pokud je koncentrace roztoku kyseliny chloristé např. $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, pak je $\text{pH} = -\log 0,01 = 2$.

U vícesytných silných kyselin (mají více odštěpitelných vodíkových atomů) probíhá disociace víceetapově, např. u dvojsytné kyseliny ve dvou stupních:



Disociaci H_2SO_4 lze zapsat i souhrnnou rovnicí:

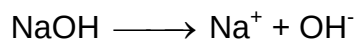


Z výše uvedených rovnic je zřejmé, že koncentrace oxoniových iontů je oproti koncentraci kyseliny sírové dvojnásobná. Pokud je tedy molární koncentrace H_2SO_4 také $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, pak je $\text{pH} = -\log (2 \cdot 0,01) = 1,7$.

U slabých kyselin (např. H_3PO_4 , CH_3COOH) nelze pH výše popsaným způsobem přesně vypočítat, do výpočtu je třeba zahrnout jejich disociační konstantu.

2.4 Výpočet pH zásad

Molekuly silných zásad jsou, stejně jako molekuly silných kyselin, ve vodném prostředí zcela rozštěpeny (disociovány) na hydroxidové anionty OH^- a kationty příslušného prvku, např.:



Záporný dekadický logaritmus rovnovážné koncentrace OH^- iontů je tzv. pOH :

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

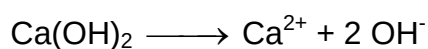
pH roztoku zásady se poté vypočítá tak, že se získaná hodnota pOH odečte od čísla 14, což je hodnota tzv. pK_V , tj. záporného dekadického logaritmu iontového součinu vody:

$$pK_V = -\log K_V = -\log 10^{-14} = 14$$

Pokud je tedy koncentrace roztoku hydroxidu sodného $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, pak je

$$pOH = -\log 0,01 = 2 \text{ a } pH = pK_V - pOH = 14 - 2 = 12.$$

Jako příklad dvojsytné silné zásady můžeme uvést hydroxid vápenatý, který disociuje podle rovnice:



Pro koncentraci Ca(OH)_2 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ pak je

$$pOH = -\log (2 \cdot 0,01) = 1,7 \text{ a } pH = 14 - 1,7 = 12,3$$

2.5 Praktické stanovení pH

Hodnotu pH roztoku je možné prakticky buď přístroji, kterým říkáme **pH metry**, nebo pomocí tzv. **pH indikátorů**.



Obr. 1 Kapesní a laboratorní pH metr [6, 7]

Acidobazické pH indikátory jsou většinou organické látky, které jsou schopny navázat nebo odštěpit vodíkový proton H^+ , tj. jsou schopné ionizace. Ionizace je doprovázena změnou barvy indikátoru, a to i při jejich velmi malé koncentraci

v roztoku. Stačí do roztoku, jehož pH chceme zjistit, přidat několik kapek roztoku indikátoru a na barevné škále odečíst pH . Údaje o barevných přechodech vybraných indikátorů uvádí následující tabulka:

Indikátor	Interval pH barevného přechodu	Barevná změna
Methylová violet	0,1 – 3,2	žlutá – fialová
Dimethylová žluť	2,9 – 4,0	červená – žlutá
Methyloranž	3,0 – 4,4	červená – žlutá
Methylčerveň	4,2 – 6,3	červená – žlutá
Lakmus	5,0 – 8,0	červená – modrá
Bromthymolová modř	6,0 – 7,6	žlutá – modrá
Fenolftalein	8,0 – 9,0	bezbarvá – červená
Thymolftalein	9,3 – 10,5	bezbarvá – modrá

Lze však použít i směsí indikátorů, které svými barevnými změnami pokrývají větší rozsah pH . Nejčastějším způsobem určení pH v laboratoři je použití pH papírků, což jsou proužky filtračního papíru napuštěné směsí roztoků indikátorů a poté vysušené. Po namočení pH papírku do roztoku o neznámém pH dojde ke zbarvení papírku. Ten přiložíme na barevnou škálu, která je součástí obalu všech dostupných pH papírků, a podle zbarvení určíme hodnotu pH .

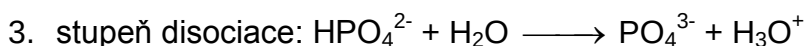
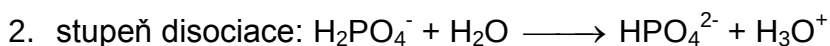
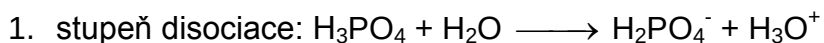


Obr. 2 pH papírky [8, 9]

3 Úlohy k procvičení

a) *Napište rovnice postupné disociace trojsytné kys. trihydrogenfosforečné.*

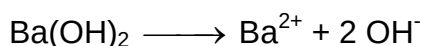
Řešení:



b) *Vypočítejte pH 0,5 molárního roztoku hydroxidu barnatého.*

Řešení:

Hydroxid barnatý můžeme považovat za silnou zásadu, která je v roztoku zcela disociována:



Jedná se však o zásadu dvojsytnou, takže rovnovážná koncentrace hydroxidových aniontů $[\text{OH}^-]$ je dvojnásobná oproti celkové koncentraci hydroxidu barnatého:

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot c(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z rovnovážné koncentrace OH^- iontů můžeme spočítat pOH a pomocí iontového součinu vody $\text{p}K_V$ pak také pH roztoku:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 1 = 0$$

$$\underline{\text{pH}} = \text{p}K_V - \text{pOH} = 14 - 0 = \mathbf{14}$$

pH 0,5 molárního roztoku hydroxidu barnatého je rovno 14.

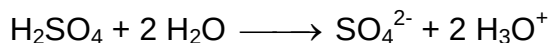
c) *Jaká je molární koncentrace roztoku kyseliny sírové, jehož pH je 2?*

Řešení:

Ze vztahu $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ lze vyjádřit výpočet rovnovážné koncentrace H_3O^+ iontů:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

Kyselinu sírovou můžeme považovat za silnou kyselinu, která je v roztoku zcela disociována:



Jde o kyselinu dvojsytnou, takže její koncentrace je vůči koncentraci oxoniových kationtů $[H_3O^+]$ poloviční:

$$c(H_2SO_4) = \frac{[H_3O^+]}{2} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$$

Molární koncentrace kyseliny sírové v roztoku o pH 2 je $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$.

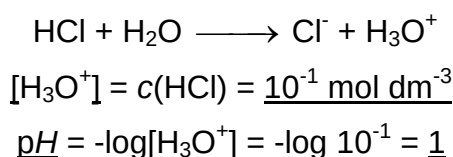
d) Kyselina chlorovodíková obsahuje v 500 ml roztoku 0,05 molu HCl. Určete molární koncentraci iontů H_3O^+ a OH^- a pH roztoku.

Řešení:

Z objemu roztoku kyseliny chlorovodíkové $V(HCl)$ v dm^3 a látkového množství HCl $n(HCl)$ v molech můžeme vypočítat molární koncentraci HCl v tomto roztoku:

$$c(H_2SO_4) = \frac{n(HCl)}{V(HCl)} = \frac{0,05}{0,5} = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

Protože se jedná o silnou jednosytnou kyselinu, u které předpokládáme úplnou disociaci v roztoku, je rovnovážná koncentrace oxoniových iontů $[H_3O^+]$ shodná s koncentrací kyseliny $c(HCl)$:



Molární koncentraci hydroxidových aniontů $[OH^-]$ vypočítáme z koncentrace noniových kationtů $[H_3O^+]$ a iontového součinu vody K_V :

$$[OH^-] = \frac{K_V}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$$

Molární koncentrace oxoniových kationtů v roztoku HCl je $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ a hydroxidových aniontů $10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$. Hodnota pH tohoto roztoku je 1.

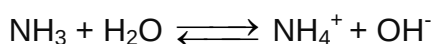
4 Návod pro praktická cvičení

4.1 Pokus s pH papírky

Amoniak (čpavek) je těkavý plyn. Prodává se ve formě svého vodného roztoku, tzv. čpavkové vody. Po otevření lahve se čpavkovou vodou se amoniak z tohoto roztoku uvolňuje. Přiložte nad hrdlo otevřené lahve suchý pH papírek a pH

papírek navlhčený vodou a přesvědčte se, že suchý pH papírek na rozdíl od papírku navlhčeného vodou nemění barvu.

Poznámka: pH papírek je papír napuštěný směsí indikátorů, které na změnu pH reagují změnou barvy v důsledku proběhnutí acidobazické reakce. Suchý pH papírek při styku se zásadotvorným plynem amoniakem nemění barvu, protože pro proběhnutí acidobazické reakce je třeba vždy obou partnerů (kyseliny a zásady). Teprve po namočení papírku do vody dojde při jeho styku s amoniakem k reakci.



a vzniklé hydroxidové ionty způsobí změnu barvy indikátoru.

4.2 Fialový vodotrysk

Do baňky s kulatým dnem o objemu 500 cm³ nalijeme cca 3-5 cm³ koncentrovaného (25%) roztoku amoniaku. Nasadíme si ochranný obličejový štít. Baňku opatrně zahříváme kahanem asi 30 sekund (během této doby se dostatečně zaplní plynným amoniakem), pak ji rychle uzavřeme zátkou, ve které je zastrčená skleněná trubička se zúženým koncem směřujícím dovnitř baňky. Baňku obrácenou dnem vzhůru vložíme hrdlem do větší skleněné nádoby s vodou, do které je přidán fenolftalein. Voda vstupuje trubičkou do baňky a vytváří fialový vodotrysk.

Poznámka: Amoniak (NH₃) je zásadotvorný plyn dobře rozpustný ve vodě. Při jeho rozpouštění nastává v baňce podtlak, čímž je nasávána voda s fenolftaleinem do baňky. Fenolftalein je acidobazický indikátor, který je v kyselém prostředí bezbarvý zatímco v zásaditém fialový, proto můžeme vlivem přítomnosti amoniaku v baňce vznik fialového vodotrysku.

4.3 Červený vodotrysk

Do baňky s kulatým dnem o objemu 500 cm³ nalijeme cca 3-5 cm³ koncentrovaného (35%) roztoku kyseliny chlorovodíkové. Nasadíme si ochranný obličejový štít. Až se baňka po chvíli zahřívání kahanem zaplní plynným chlorovodíkem, rychle ji uzavřeme zátkou, ve které je prostrčená skleněná trubička se zúženým koncem směřujícím dovnitř baňky. Baňku obrácenou dnem vzhůru vložíme hrdlem do větší skleněné nádoby s vodou, do které je přidána methylořaň

(nebo methylčerveň či jiný vhodný acidobazický indikátor). Voda vstupuje trubičkou do baňky a vytváří červený vodotrysk.

Poznámka: Chlorovodík (HCl) je kyselinotvorný plyn dobře rozpustný ve vodě. Při jeho rozpouštění nastává v baňce podtlak, čímž je nasávána voda s methyloaranží do baňky. Methyloaranž je acidobazický indikátor v kyselém prostředí červený a v zásaditém žlutooranžový, proto můžeme vlivem přítomnosti chlorovodíku v baňce vznik červeného vodotrysku.

5 Přehled použité literatury

1. Vacík J. a kol.: Přehled středoškolské chemie, SPN, 2010.
2. Honza J., Mareček A.: Chemie pro čtyřletá gymnázia, 2. díl, Brno, DaTaPrint, 1996.
3. Klouda P.: Fyzikální chemie, Pavel Klouda, 2002.
4. Polák R., Zahradník R.: Obecná chemie, Academia, 2000.
5. Klečková M., Šindelář Z.: Školní pokusy z anorganické a organické chemie, UP Olomouc, 2007.
6. Obrázek 1 – <http://www.eutechinst.com/pdt-type-pocket-testers-ecotestrph1.html>
7. Obrázek 1 – <http://www.mbhes.com/ph%20meter.htm>
8. Obrázek 2 – <http://www.reoamos.cz/ph-papirky/d-3604/>
9. Obrázek 2 – <http://jita.cz.blogspot.cz/2011/09/mydlo.html>

NUKLEOVÉ KYSELINY I.

Text zpracovala Mgr. Taťána Štosová, Ph.D.

Obsah

- 1 Nukleové kyseliny
 - 1.1 Stavba nukleových kyselin
- 2 Struktura nukleových kyselin
 - 2.1 Primární struktura
 - 2.2 Sekundární struktura
 - 2.3 Terciární struktura
 - 2.4 Kvartérní struktura
- 3 DNA (deoxyribonukleová kyselina)
- 4 RNA (ribonukleová kyselina)
- 5 Výskyt nukleových kyselin
- 6 Funkce nukleových kyselin
- 7 Využití analýzy DNA
- 8 Vybrané klíčové objevy výzkumu DNA
- 9 Závěr
- 10 Přehled použité literatury a internetových odkazů

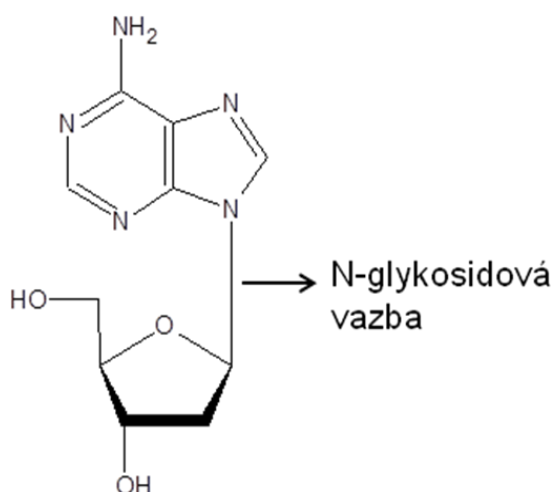
1 Nukleové kyseliny

Nukleové kyseliny patří mezi makromolekulární látky (biopolymery) tvořené polynukleotidovým řetězcem, které se nacházejí ve všech buňkách. Poprvé byly objeveny v buněčném jádru, a podle toho je odvozen přívlastek nukleové (latinsky jádro = *nucleus*). Nacházejí se však i v jiných buněčných strukturách (např. mitochondriích či plastidech). Při fyziologickém pH se tyto látky chovají jako kyseliny. Jejich význam spočívá v přenosu a uchovávání genetické informace, a určování průběhu biosyntézy bílkovin. Existují dva základní typy nukleových kyselin, **deoxyribonukleová kyselina (DNA**, z anglického deoxyribonucleic acid) a **ribonukleová kyselina (RNA**, z anglického ribonucleic acid). Jediná buňka lidského těla obsahuje přes 4 m dlouhý řetězec kyseliny DNA, který je uložen v jádře o průměru přibližně pět tisícín milimetru.

1. 1 Stavba nukleových kyselin

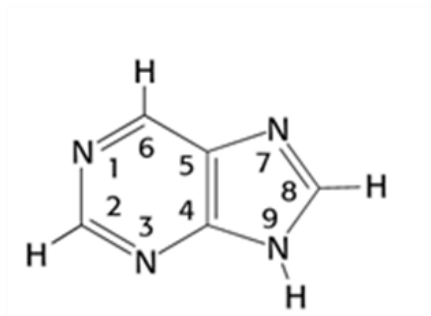
Úplnou hydrolyzou makromolekul nukleových kyselin se získá dusíkatá base (purinová nebo pyrimidinová), pentosa (ribosa nebo deoxyribosa) a zbytek kyseliny fosforečné (H_3PO_4).

Spojením bazické části s cukernou vzniká tzv. **nukleosid**. Spojení těchto dvou složek je zprostředkováno N-glykosidickou vazbou, která vychází z prvního atomu uhlíku cukerné složky.

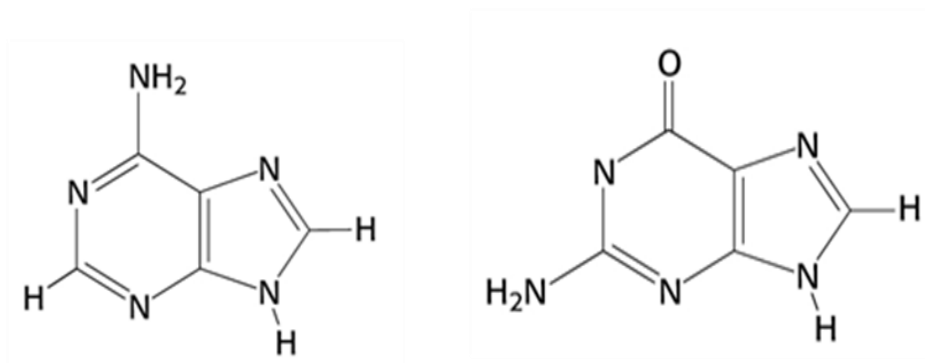


Obr. 1. Chemický vzorec nukleosidu.
Pentosa + purinová base spojené N-glykosidickou vazbou

Purinové base

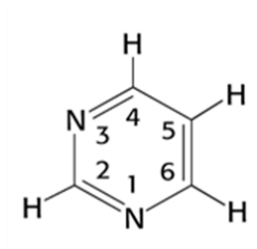


Obr. 2 Strukturní vzorec purinu

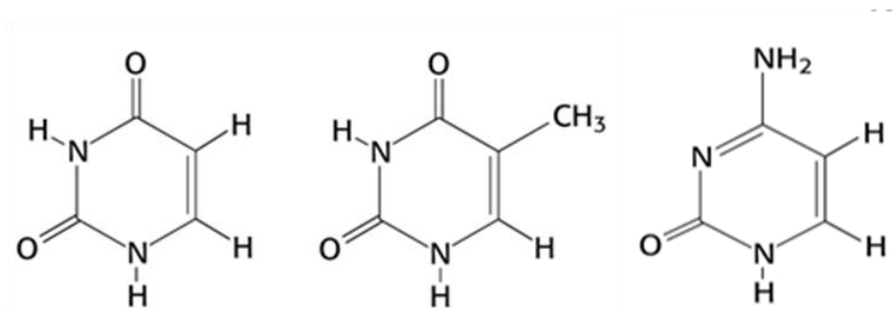


Obr. 3 Strukturní vzorec adeninu a guaninu

Pyrimidinové base

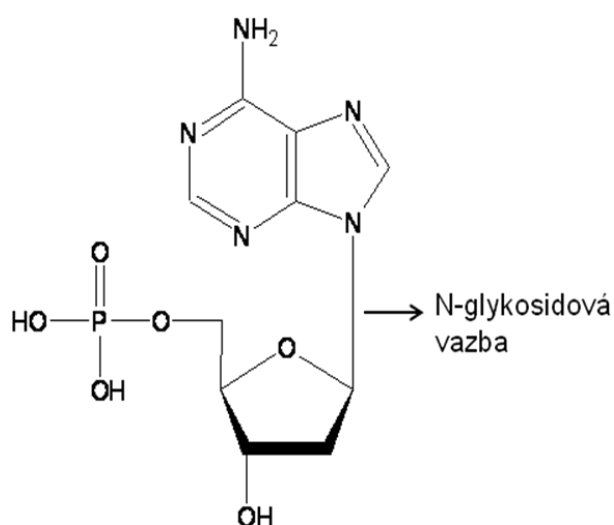


Obr. 4 Strukturní vzorec pyridinu.



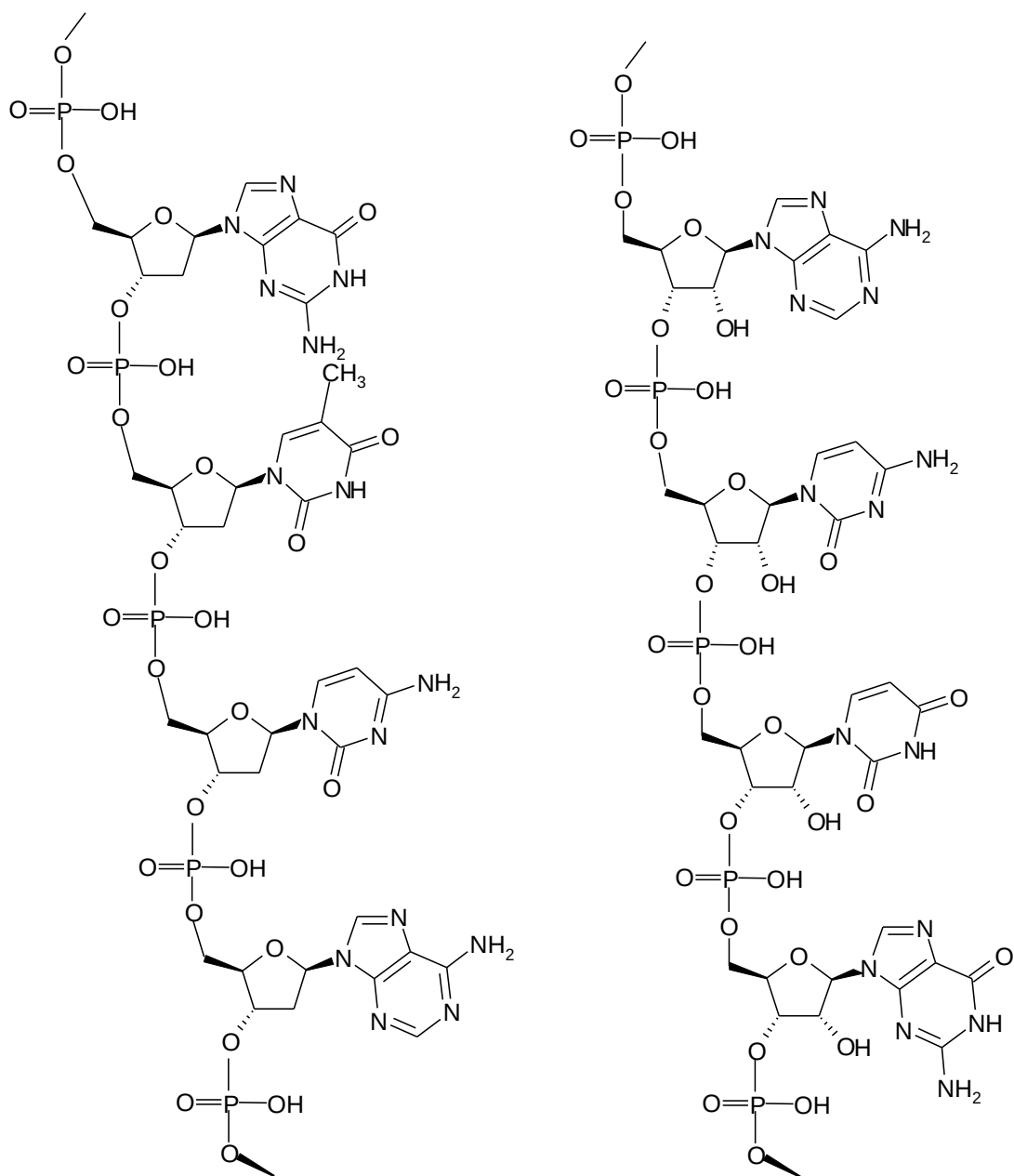
Obr. 5 Strukturní vzorec uracilu, thyminu a cytosinu

Jestliže se k nukleosidu naváže zbytek kyseliny fosforečné, vzniká **nukleotid**. Jelikož dochází k reakci kyseliny s hydroxylovou skupinou navázanou na uhlovodíkovém řetězci, jedná se o reakci nazývanou esterifikace (reakce kyseliny s alkoholem R-OH za současného odštěpení vody). Jednotlivé nukleotidy jsou spolu propojeny a vytváří tak polynukleotidový řetězec, který je základem struktury nukleových kyselin. Název nukleotidu je tvořen z názvu nukleosidu a koncovky fosfát.



Obr. 6 Znázornění nukleotidu (pentosa + base + kyselina fosforečná) [8]

Jednotlivé nukleotidy jsou pospojovány v polynukleotidový řetězec prostřednictvím zbytků kyseliny fosforečné, která spojuje molekuly ribosy (nebo deoxyribosy) mezi atomy uhlíku č. 5' a 3'.



Obr. 7 Část řetězce DNA (vlevo) a část řetězce RNA (vpravo) [8]

2 Struktura nukleových kyselin

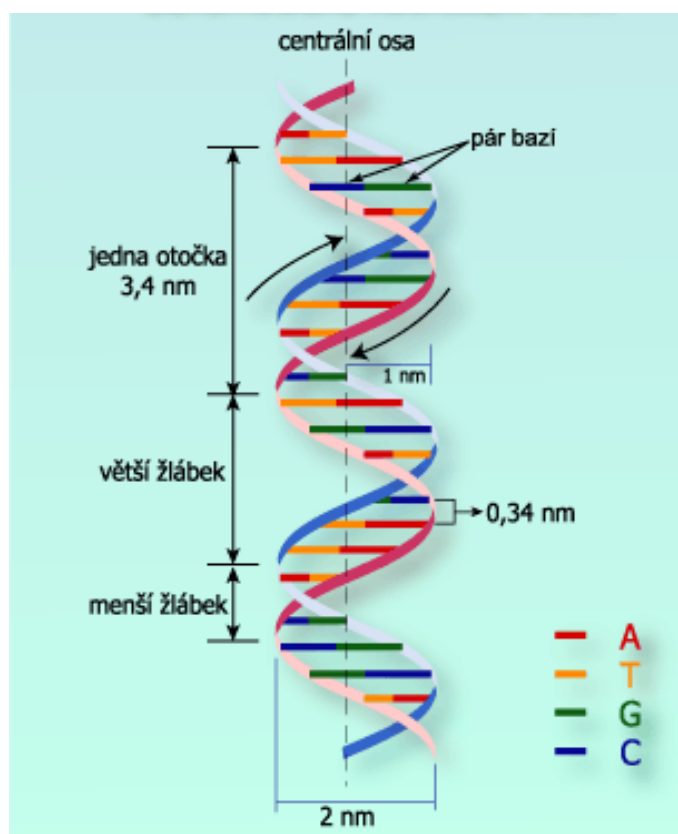
Makromolekula DNA je (podobně jako bílkoviny) charakterizovaná primární, sekundární, terciární, popřípadě kvartérní, strukturou. Konformace neboli prostorové uspořádání molekuly se mění podle aktuálního funkčního využití.

2.1 Primární struktura

Primární struktura je určena pořadím (sekvencí) nukleotidů (dusíkatých bází) v polynukleotidovém řetězci nukleové kyseliny. Je charakteristická pro každý organismus. Kóduje genetickou informaci, která se přepisuje do struktury enzymových proteinů, které řídí reakce v organismu vedoucí k vytvoření znaků organismu.

2.2 Sekundární struktura

Sekundární struktura je reprezentována tvarem a počtem řetězců nukleových kyselin. Jedná se o charakteristické prostorové uspořádání. Molekula DNA je uspořádána do dvouřetězcové formy, která vzniká na základě párování dusíkatých bází, zatímco molekula RNA se vyskytuje nejčastěji v několika jednořetězcových strukturách.



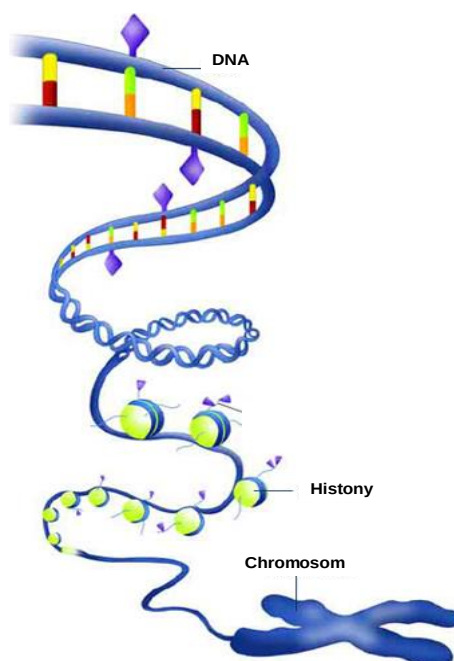
Obr. 8 Schematické znázornění sekundární struktury DNA (A – adenin, T – thymin, C – cytosin, G – guanin). Sekundární strukturou DNA je dvoušroubovice (helix) [9]

2.3 Terciární struktura

Při tomto uspořádání se dvoušroubovice DNA stáčí do další šroubovice. Vznikne superhelix, který se poté navazuje na histony (druh proteinů rozpustných ve vodě s vysokým obsahem kladně nabitých aminokyselin, zejména argininu a lysinu). Navázání na histony umožňuje další svinutí molekuly DNA.

2.4 Kvarterní struktura

Tato struktura bývá nejčastěji označována jako nukleosom, který se stáčí v solenoid, a ten pak v určité fázi dělení buňky tvoří tzv. chromosom, což je kondenzovaná DNA. Pokud neprobíhá dělení, je chromosom rozvolněn do chromatinu (komplex DNA s proteiny).

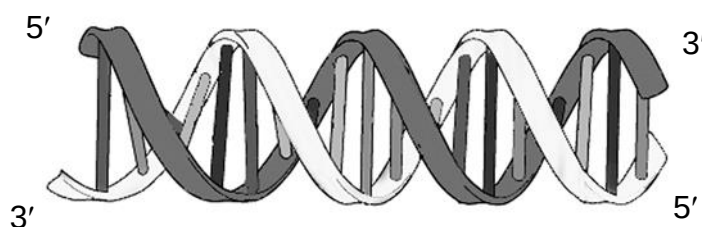


Obr. 9. Schéma znázornění struktury DNA od primární po kvarterní strukturu [9]

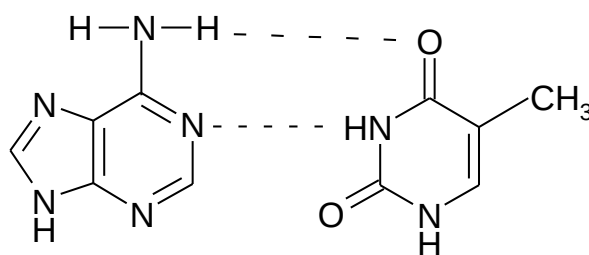
3 DNA (deoxyribonukleová kyselina)

Molekula DNA obsahuje sacharid 2-deoxy- β -D-ribofuranosu a zásadité složky. Dále DNA ze zásaditých složek obsahuje: **adenin (A)**, **thymín (T)**, **cytosin (C)** a **guanin (G)** (viz Obr. 2-6). Deoxyribonukleová kyselina je nositelkou genetické informace. Ta je zapsána v primární struktuře DNA, tedy v pořadí jednotlivých zásaditých složek – A, T, C, G – v molekule. Má tvar dvoušroubovice (většinou pravotočivé), která se skládá ze dvou proti sobě jdoucích řetězců. Zatímco první vlákno můžeme jedním směrem popsat jako 5'-3', druhé je ve stejném směru 3'-5'.

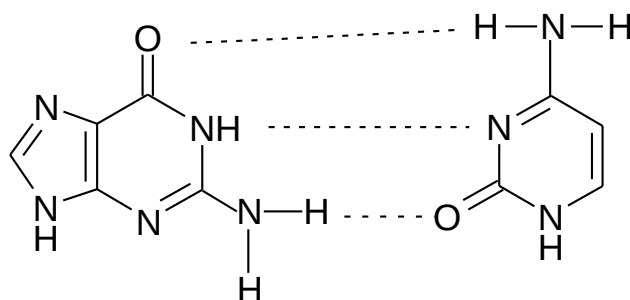
Číslo 3' a 5' označují čísla uhlíku na deoxyribóze, na které se váží fosfátové skupiny v cukr-fosfátové kostře DNA. Uspořádání molekuly do tohoto tvaru umožňují vodíkové vazby (můstky), které vznikají mezi atomy zásaditých složek každého z řetězce. Vázání vodíkovými vazbami je ovlivněno komplementaritou basí – adenin se váže s thyminem dvěma vodíkovými vazbami (A=T), zatímco cytosin s guaninem třemi (C≡G). Z toho vyplývá, že na základě znalosti struktury jednoho řetězce dvoušroubovice můžeme odvodit strukturu řetězce druhého. Dvouřetězcová struktura DNA je výhodná pro uchování genetické informace, protože je stabilnější a lépe odolává vnějšímu poškození.



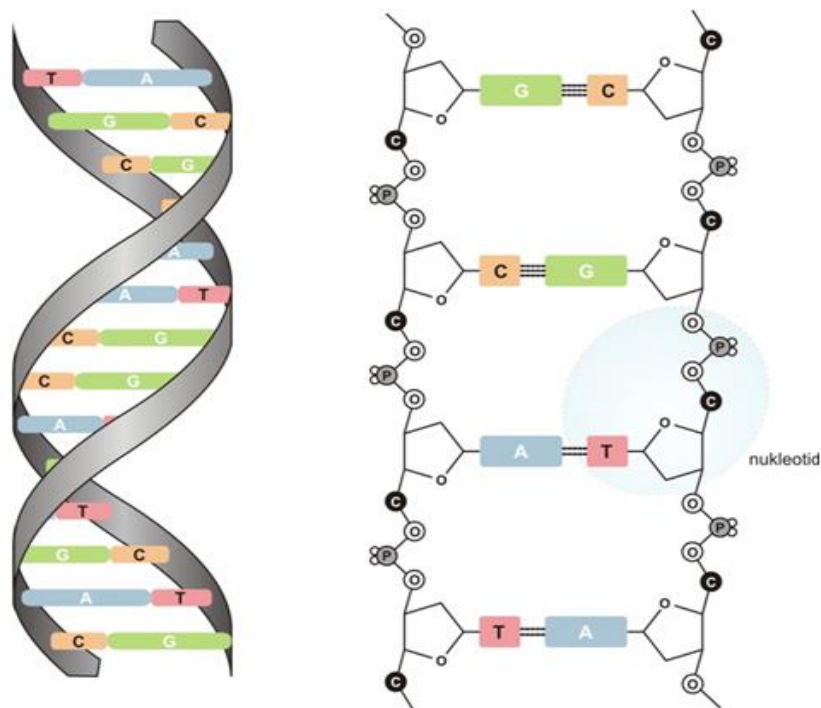
Obr. 10 Schéma proti sobě jdoucích (antiparalelních) řetězců [10]



Obr. 11 Adenin se páruje s thyminem prostřednictvím dvou vodíkových vazeb



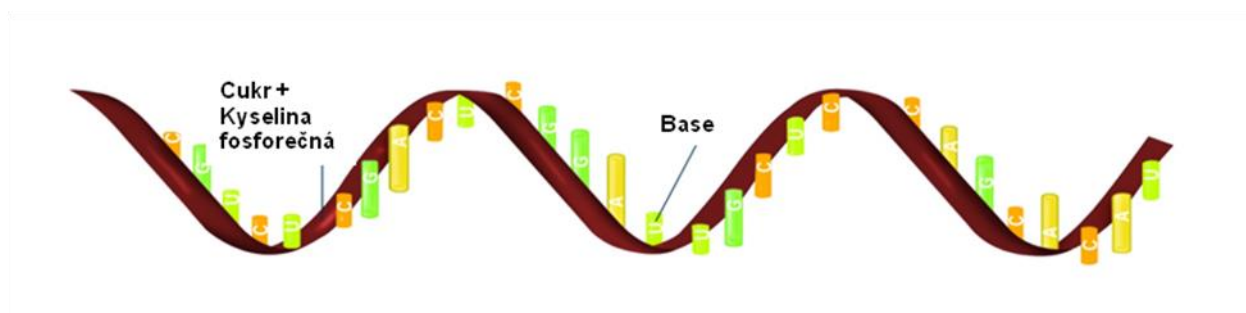
Obr. 12. Guanin se páruje s cytosinem prostřednictvím tří vodíkových vazeb



Obr. 13 Znáornění párování basí v molekule DNA [11]

4 RNA (ribonukleová kyselina)

Ve své molekule RNA obsahuje výhradně sacharid β -D-ribofuranosu. Ze zásaditých složek RNA obsahuje výhradně **adenin**, **uracil (U)**, **cytosin** a **guanin**. Ribonukleová kyselina je složena pouze z jednoho různě stočeného vlákna. Pokud se blízko sebe ocitnou dva komplementární úseky vlákna RNA, mohou se mezi basemi vytvořit vodíkové vazby na základě komplementarity basí: adenin - uracil (A-U), guanin - cytosin (G-C).



Obr. 14 Schéma jednořetězcové RNA [12]

Ve všech prokaryontních i eukaryontních organismech se vyskytují tři hlavní typy ribonukleových kyselin:

Messengerová („informační“), mRNA, která přenáší informace od genu (z buněčného jádra) na místo syntézy bílkovin.

Transferová („přenosová“), tRNA, která slouží k překládání informace uložené v molekule mRNA do sekvence aminokyselin v syntetizovaném bílkovinném řetězci. V každé buňce je nejméně dvacet druhů tRNA. Vždy alespoň jedna z nich odpovídá za přenos jedné z přibližně dvaceti různých aminokyselin potřebných k proteosyntéze. Primární struktura nukleotidů v řetězci tRNA umožňuje svinutí řetězce a spojení komplementárních úseků tak, že vzniklá sekundární struktura připomíná „jetelový list“.

Ribosomální, rRNA je druh RNA, který se podílí spolu se specifickými bílkovinami na tvorbě ribozomů, které jsou místem složitého procesu proteosyntézy.

5 Výskyt nukleových kyselin

DNA se vyskytuje v buněčném jádře, kde tvoří hlavní součást chromosomů, které vznikají zaplétáním řetězců a spojením s řadou proteinů. Je také obsažena v mitochondriích a v plastidech rostlinných buněk. Molekuly DNA u bakterií jsou uloženy přímo v cytoplazmě buněk a nemají kolem sebe žádnou další ochrannou vrstvu vytvořenou z biologické membrány. U virů je nukleová kyselina chráněna před vnějšími vlivy proteinovými útvary, kterým se říká kapsidy.

RNA je také obsažena v buněčném jádře, hlavně v jadérku, a v malém množství i v chromosomech. Je i v základní cytoplazmě buněk, v ribozomech a v RNA viřech.

6 Funkce nukleových kyselin

Genetická informace, která je uložena ve struktuře DNA (v sekvenci nukleotidů) poskytuje především informace děděné dceřinou buňkou (potomkem). To znamená, že je matricí pro tvorbu kopie informací (replikaci) pro dceřinou buňku. Dále je zdrojem informací pro syntézu všech proteinů buňky a organismu, je tedy matricí pro

přepis (transkripci) informace do mRNA. Ve dvouvláknové molekule DNA se genetická informace ukládá v jednom, tzv. templátovém řetězci, druhý řetězec je pokládán za kódující. Ten je podobný molekule mRNA, která se tvoří při přepisu informace pro proteosyntézu.

7 Využití analýzy DNA

Analýza DNA představuje obrovský převrat v biologii. Umožnila zkoumání a porovnávání živočišných a rostlinných druhů. Je možné ji využít například při určení biologického otcovství. Rovněž policie stále více využívá metod molekulární biologie s využitím analýzy DNA. Své výsadní místo má rovněž v oblasti hledání genetických chorob a dnes si bere za cíl i předpovídat riziko vzniku některých nemocí. Významně se rozvíjí také nové technologie, jako jsou DNA čipy a čtení genomů. DNA čip je technologie umožňující molekulárně-biologické analýzy, především analýzu exprese genů. Umožňují souběžné stanovení míry exprese tisíců až desetitisíců genů a detekci změn v expresi těchto genů mezi dvěma vzorky. Tuto technologii je možné využít například v onkologii, kde lze srovnávat expresi genů mezi nádorem a zdravou tkání, nádorem před a po terapii, dvěma stádii nádoru, ale je rozšířena i v celé řadě jiných oborů.

8 Vybrané klíčové objevy výzkumu DNA

Molekula deoxyribonukleové kyseliny byla poprvé popsána v roce 1869. Švýcarský lékař Miescher izoloval DNA z bílých krvinek obsažených v hnisu. Nežiskal však dostatečně čistý vzorek na to, aby DNA mohla být dále zkoumána. Ve dvacátých letech britský genetik Frederick Griffith dokazuje, že je možné pneumokoky (označení pro bakterii *Streptococcus pneumoniae*) jednoho typu přeměnit v typ jiný. Pokus byl založen na působení zahřátého buněčného extraktu typu pneumokoka s větší schopností vyvolat onemocnění (virulentní), na typ pneumokoka, který onemocnění nevyvolává (avirulentní). Vyvolaná změna byla trvalá a dědičná. Na tomto pokusu postavili další experimentální práci tři vědci z Rockefellerova ústavu v USA – Avery, McLeod a McCarthy. Těm se podařilo v roce 1944 dokázat, že za touto změnou stojí molekula DNA a nikoli bílkoviny, jak se obecně soudilo. Tímto byla role DNA v mechanismu dědičnosti prokázána.

Charakteristickou strukturu DNA popsali v roce 1953 dva vědci z univerzity v Cambridge (James Watson a Francis Crick). Pro odhalení struktury DNA využili výsledky rentgenové strukturní analýzy provedené Rosalind Franklinovou. Prostorový model DNA představili 28. března 1953. V roce 1962 obdrželi oba vědci společně Nobelovu cenu za fyziologii a lékařství.

Další významné objevy již pracovaly s objevenou molekulou DNA. V roce 1966 vědci Nirenberg, Ochoa a Khorana vyřešili genetický kód. Později v roce 1995 byla určena první kompletní sekvence genomu bakterie *Haemophilus influenzae*. A v roce 2001 konzorcium vědců HUGO (Human Genome Project) oznámilo dokončení sekvenačního projektu lidského genomu, čímž byl přečten lidský genom.

Sekvenování je proces, kterým získáváme pořadí nukleotidů ve vláknu DNA. Posloupnost libovolného množství nukleotidů většího než čtyři lze nazývat sekvencí. Obvykle se sekvence vypisuje bez mezer, např. AAAGTCTGAC, ve směru 5' → 3', kde A=adenin, T=thymin, C=cytosin, G=guanin.

9 Závěr

Molekuly DNA jsou většinou dvoušroubovice a pouze u některých virů se objevují jako jednovláknové molekuly. Naopak molekuly RNA jsou většinou jednořetězcové, ale opět u virů mohou být dvouřetězcové. DNA řídí organismus vydáváním pokynů buňce pro vytváření základních molekul bílkovin v procesu zvaném proteosyntéza.

Dlouhé molekuly této kyseliny jsou uloženy v chromozómech, které tvoří funkční jednotky nazývané geny. Geny jsou krátké úseky DNA nesoucí konkrétní informace pro strukturu určitého znaku či vlastností. Kompletní nukleotidová sekvence lidského genomu by zabrala více než 1 000 knih o tloušťce 750 stran formátu A4.

10 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Ambrožová, J.: Mikrobiologie v technologii vod, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004.
2. Berg, J. M. et al.: Biochemistry, Company, 2002.
3. Malý, J.: Molekulární a buněčná biologie, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Přírodovědecká fakulta, 2006.

4. Nečas, O. a kol.: Obecná biologie pro lékařské fakulty. Jinočany 2000
5. Ipser, J., Genetika; Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Přírodovědecká fakulta, Ústí nad Labem 2006
6. Weissman, I., L.: Stem cells units of development, units of regeneration, and units in evolution. Cell, 2000.100. p. 157 – 168.

Internetové odkazy:

7. Vybrané klíčové objevy výzkumu DNA [online 2012-3-31] Dostupné z [www https://cs.wikipedia.org/wiki/D%C4%9Bjiny_objevu_a_v%C3%BDzkumu_DNA](https://cs.wikipedia.org/wiki/D%C4%9Bjiny_objevu_a_v%C3%BDzkumu_DNA)
8. Obrázek č. 8. Část řetězce DNA (vlevo) a část řetězce RNA (vpravo) [online 2012-3-31] Dostupné z [www haminger.wbs.cz/8.nukleove_kyseliny.ppt](http://www.haminger.wbs.cz/8.nukleove_kyseliny.ppt)
9. Obrázek č. 9. Schematické znázornění sekundární struktury DNA.
http://user.mendelu.cz/urban/vsg1/molekul/images/struktura/molekul_dna.gif
10. Obrázek č. 10. Znázornění struktury DNA [online 2012-3-31] Dostupné z [www http://publications.nigms.nih.gov/thenewgenetics/images/ch2_histonepro.jpg](http://publications.nigms.nih.gov/thenewgenetics/images/ch2_histonepro.jpg)
11. Obrázek č. 13. Schéma dvoušroubovice DNA [online 2012-3-31] Dostupné z [www http://lebbeuswoods.files.wordpress.com/2010/08/dna-6.jpg](http://lebbeuswoods.files.wordpress.com/2010/08/dna-6.jpg)
12. Obrázek č. 14. Znázornění párování basí [online 2012-3-31] Dostupné z [www http://www.fpv.umb.sk/~pfeffer/Matko/private/12_molekuly_soubory/12_13.jpg](http://www.fpv.umb.sk/~pfeffer/Matko/private/12_molekuly_soubory/12_13.jpg)

NUKLEOVÉ KYSELINY II.

Text zpracovala Mgr. Taťána Štosová, Ph.D.

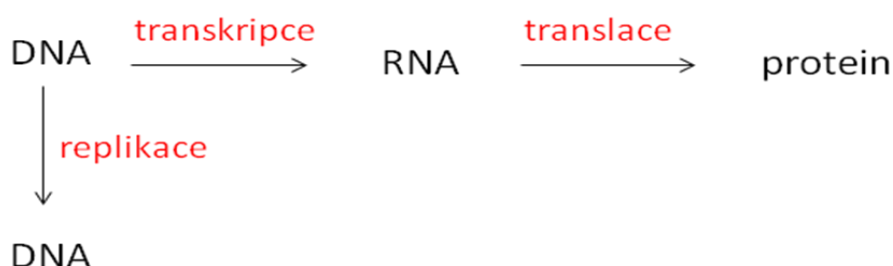
Obsah

- 1 Proteosyntéza
- 2 Replikace
- 3 Transkripce
- 4 Translace
- 5 Příklady k procvičení
- 6 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Proteosyntéza

Přenos genetické informace se uskutečňuje dvěma cestami. Jednou z nich je vlastní **replikace DNA** při buněčném dělení a druhá představuje konkrétní vyjádření genů tvorbou proteinů procesem označovaným **proteosyntéza**.

Replikace přitom zajišťuje kontinuitu existence genové informace v čase a prostoru, tj. zaručuje její mezigenerační přenos. Transkripce a translace jsou nástroje, které realizují genetickou informaci uloženou v DNA v daném konkrétním organismu.



Obr. 1 Znázornění procesu přenosu a exprese genetické informace

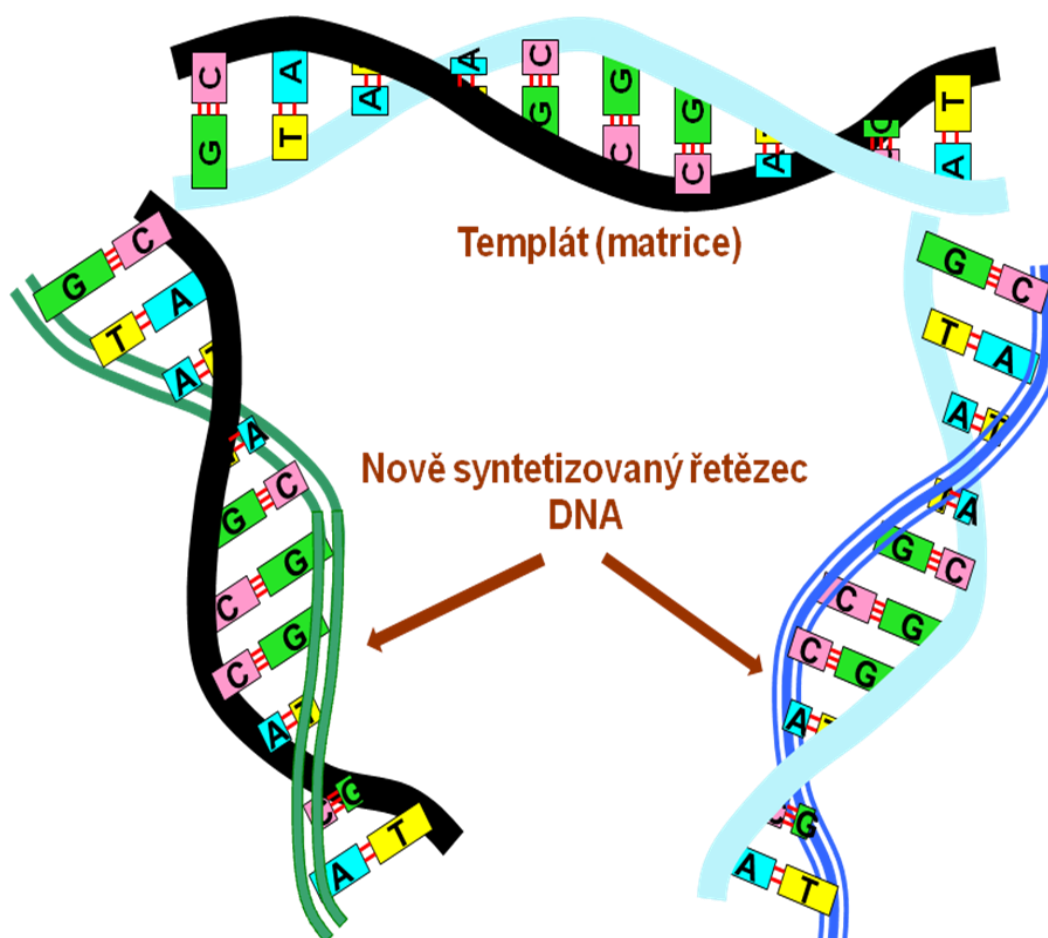
2 Replikace

V případě nukleových kyselin se při replikaci (z angl. „reprodukce stejným způsobem“) jedná o vytváření jejich identických kopií. Tento proces je důležitý při rozmnožování buňky, kdy je zapotřebí rozdělit genetickou informaci stejným dílem. Nejčastější typ buněčného dělení je **mitóza**. Během mitotického dělení vznikají z jedné buňky mateřské dvě zcela rovnocenné buňky dceřiné. Mateřská i dceřiná buňka mají stejné množství genetické informace. K replikaci musí dojít před mitózou, aby se vytvořily kopie genetické informace pro obě dceřiné buňky. V případě jaderné DNA k tomu dochází v S-fázi (syntetické fázi) buněčného cyklu.

Kromě jaderné DNA jsou replikovány také plazmidy (malé většinou kruhové molekuly DNA, které se přirozeně vyskytují v cytoplazmě a nesou mimojadernou genetickou informaci) a rovněž DNA v chloroplastech a mitochondriích. Rozdělování plazmidů do dceřiných buněk není řízeno a probíhá náhodně spolu s náhodným rozdělením cytoplazmy. Proto musí být plazmidy v cytoplazmě obsaženy ve velkém množství kopií, jinak by docházelo během mitózy k jejich "ztrátám".

DNA je replikována pomocí enzymu, který se nazývá **DNA polymeráza**. Tento enzym využívá jeden ze dvou řetězců DNA jako vzor (templát) k syntéze doplňujícího

(komplementárního) vlákna. Jednotlivé nukleotidy komplementárního řetězce jsou přísně kontrolovány tak, aby nedocházelo k vzniku chybného párování (Obr. 2).



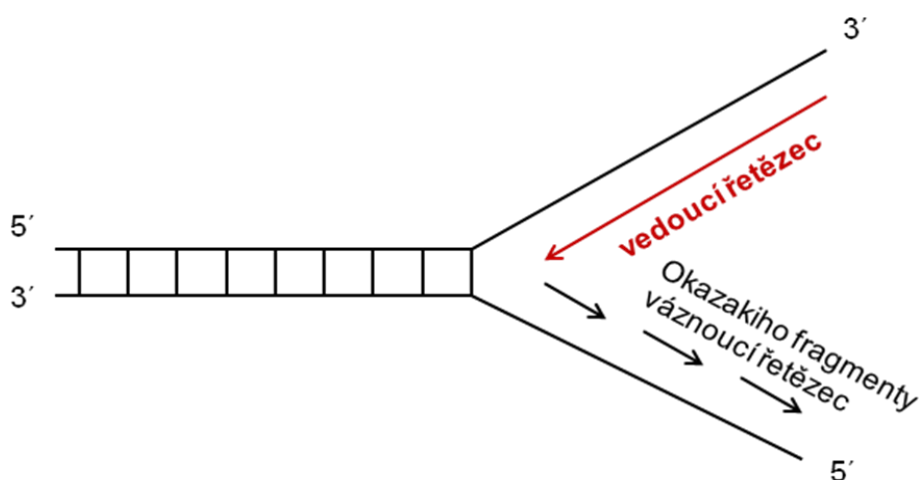
Obr. 2 Schéma replikace DNA [8]

DNA polymeráza je schopná připojit nový nukleotid do vznikajícího řetězce vždy jen na volnou 3'-OH skupinu syntetizovaného vlákna. Důsledkem toho replikace probíhá vždy jen ve směru 5'-3' vznikajícího vlákna DNA. Dvouřetězcová DNA je kopírována tak, že dochází k postupujícímu rozštěpení vlákna v určitém místě a odhalení volných bází nukleotidu, které slouží jako templát k syntéze komplementárního řetězce kopie DNA. Vzniká tak tzv. **semikonzervativní dceřiná kopie dvouřetězcové DNA** (pojem semikonzervativní vyjadřuje, že každý nový dvouřetězec DNA se skládá z jednoho starého a jednoho nového vlákna).

Při replikaci dochází k rozvolnění konkrétního úseku dvoušroubovice DNA. Toto místo je označováno jako **replikační očko**. Část replikačního očka, ve kterém je syntetizována dceřiná DNA, se nazývá **replikační vidlička** (Obr. 3). Replikační

očko může obsahovat jednu či dvě replikační vidličky v závislosti na počtu DNA polymeráz, které se replikace účastní (jednosměrná či dvousměrná replikace). Místo, kde je na vlákně DNA zahájena replikace, se nazývá **replikační počátek**.

Ze struktury replikační vidličky vyplývá, že DNA polymeráza popojíždí jedním směrem a syntetizuje semikonzervativní kopie DNA. Jelikož však všechny známé DNA polymerázy mohou polymerizovat komplementární vlákno pouze ve směru 3'-5' na templátovém řetězci, vyvstává otázka, jak je možné tímto způsobem replikovat i druhé templátové vlákno původního řetězce, které je orientováno opačně, tj. ve směru 5'-3'. Tato problematika byla objasněna v roce 1968 výzkumem R. Okazakiho, který popsal tvorbu krátkých nukleotidových polymerů, dnes nazývaných jako Okazakiho fragmenty. Tyto fragmenty jsou dlouhé 1-2 tisíce nukleotidů, jsou komplementární k druhému rodičovskému řetězci DNA, který je orientován ve směru 5'-3'. Jejich existence umožnila formulovat tzv. semidiskontinuální replikační model, ve kterém jsou oba mateřské řetězce DNA replikovány odlišným způsobem. Vedoucí řetězec (leading strand) je templátový řetězec orientovaný ve směru 3'-5' a syntéza k němu komplementárního řetězce probíhá v souladu se směrem pohybu DNA polymerázy. Naproti tomu tzv. zpožďující se řetězec (lagging strand) je také syntetizován ve směru 5'-3' narůstajícího komplementárního řetězce, ale diskontinuálně, tj. tvorbou Okazakiho fragmentů. Okazakiho fragmenty jsou pospojovány až následně činností enzymu DNA ligázy. Existence diskontinuálního procesu syntézy DNA je mimo jiné potvrzena elektronovou mikroskopií existencí jednořetězcových úseků DNA v replikační vidličce (Obr. 3).



Obr. 3 Replikační vidlička a směry replikace DNA [9]

3 Transkripce

Zakódovaná genetická informace se musí v buňce dešifrovat a vyjádřit (exprimovat). Konkrétní vyjádření genetické informace v buňce je možné především prostřednictvím dalších dvou základních intracelulárních procesů: **transkripce**, tj.

přepisu genetické informace, a **translace**, tj. překladu genetické informace. V této kapitole se budeme věnovat transkripci.

Transkripce je složitý, enzymaticky katalyzovaný a autoregulovaný proces, při kterém se genetická informace obsažená v DNA, přepíše do komplementární lineárně uspořádané **mediátorové RNA (mRNA)**, která slouží jako předpis pro výrobu bílkoviny.

Genetická informace se nepřepisuje kontinuálně po celé délce molekuly DNA (od začátku do konce), ale po určitých úsecích. Úseky DNA, které jsou takto přepisovány, se označují jako **transkripční jednotky**. Jsou na nich lokalizovány strukturní geny nebo geny pro různé typy RNA. Každá transkripční jednotka se vyznačuje určitým uspořádáním. Na jejím začátku se nachází tzv. startovací nukleotid, což je deoxyribonukleotid, jímž začíná přepisování celé transkripční jednotky. Na jejím konci se nachází regulační oblast zvaná terminátor.

Před samotným startovacím nukleotidem se nachází další regulační oblast, která se nepřepisuje. Touto oblastí je tzv. promotor, jenž tvoří úsek polydeoxyribonukleotidového řetězce DNA, který rozpoznávají a na který se váží proteiny nezbytné pro zahájení transkripce. Transkripční jednotka bez promotoru (resp. s promotorem strukturně nebo funkčně poškozeným) nemůže být transkribována.

Vznik primárního transkriptu v průběhu transkripce katalyzuje enzym RNA-polymeráza. U **prokaryot** (prvojaderných - evolučně velmi staré organismy) existuje pouze **jeden druh RNA-polymerázy** odpovídající jednomu typu promotoru pro všechny transkripční jednotky. Naopak u **eukaryot** (jaderných – evolučně mladší organismy obsahující pravé buněčné jádro a množství dalších organel oddělených od okolí membránou) jsou známy **tři druhy RNA-polymeráz**, každý pro specifický typ promotoru.

RNA-polymeráza I katalyzuje syntézu pre-rRNA v buněčném jádru (kde se exkluzivně vyskytuje), RNA-polymeráza II katalyzuje syntézu primárního transkriptu (pre-mRNA) a některých malých molekul rRNA a RNA-polymeráza III katalyzuje syntézu pre-tRNA, 5S-rRNA a některých dalších malých RNA. Malé molekuly RNA se vyskytují v jádru (snRNA – small nuclear RNA), jádru (snoRNA – small nucleolar RNA) nebo cytoplazmě (scRNA – small cytoplasmic RNA), kde plní různé specifické funkce (např. se podílejí na posttranskripčních úpravách nebo na translokaci proteinu).

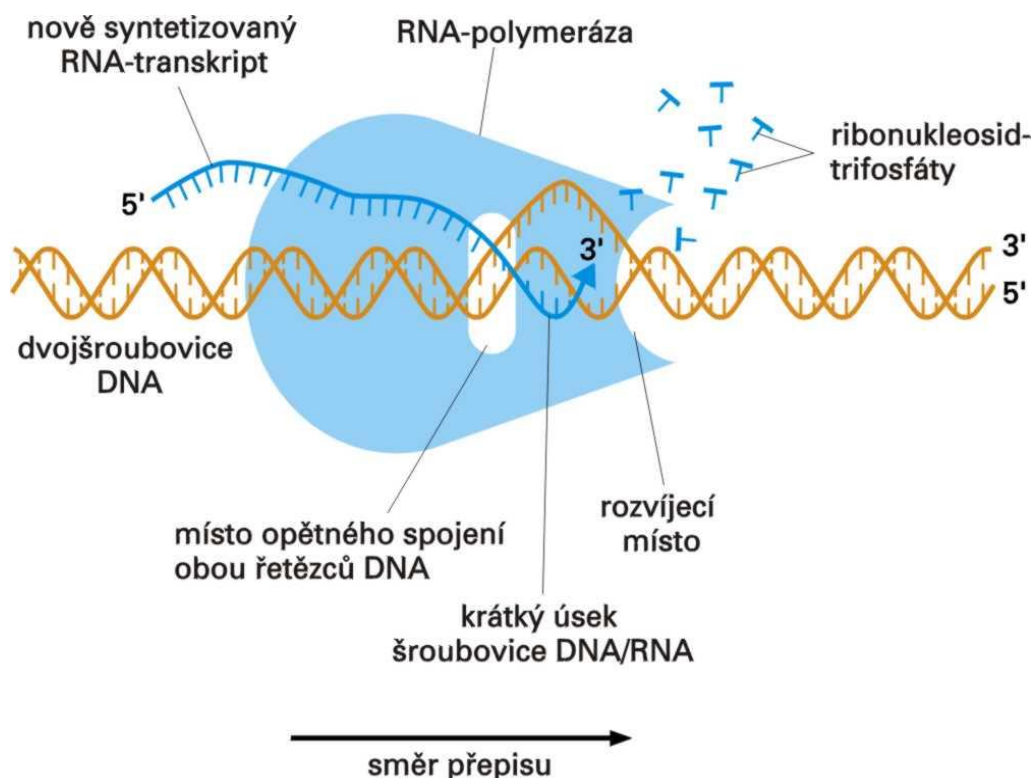
Produkty transkripce genů pro funkční RNA se nepřekládají, ale přímo (jako produkty transkripce) plní své biologické funkce, zejm. při translaci. Jedná se především o transferovou RNA či ribozomální RNA.

Proces transkripce se uskutečňuje v buněčném jádru. Produkty transkripce tedy vznikají v buněčném jádru a z něj jsou transportovány do cytoplazmy, kde jsou buď dále upravovány, nebo přímo plní specifické příslušné funkce.

V celém procesu transkripce lze vymezit tři fáze: **iniciaci**, **elongaci**, **terminaci**. Ve fázi iniciace transkripce se RNA-polymeráza naváže na specifická místa promotoru za vzniku tzv. **binárního komplexu** (enzym RNA-polymeráza + oblast promotoru). V tomto komplexu RNA-polymeráza mění svou konformaci (prostorové uspořádání) a zaujímá takovou polohu, z níž může začít přepisovat transkripční jednotku právě od startovacího nukleotidu. V závěru fáze iniciace transkripce se za katalýzy RNA-polymerázy nasyntetizuje na 5'- konci první diribonukleotid.

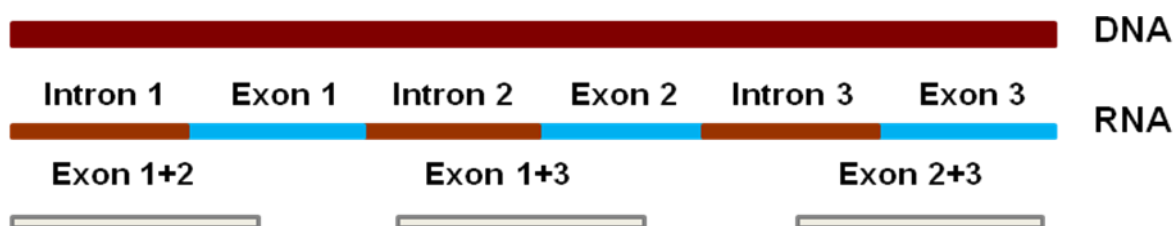
Dále již transkripce pokračuje fází **elongace** RNA-retězce. RNA-polymeráza katalyzuje polymeraci ribonukleotidu do podoby polyribonukleotidového řetězce. Při polymeraci se RNA-polymeráza posouvá po molekule DNA.

Terminace transkripce nastává na terminátoru. Po přepisu terminátoru se pohyb RNA-polymerázy zastaví. Z matričního řetězce se uvolní primární transkript a z molekuly DNA se uvolní molekula RNA-polymerázy.



Obr. 4 Znárodnění procesu transkripce [10]

Poté, co vznikne molekula mRNA, dochází k její úpravě – tzv. sestřihu (probíhá podobně jako sestřih filmu). DNA totiž obsahuje kromě sekvencí kódujících genetickou informaci (tzv. exonů) i nekódující sekvence (tzv. introny). Tyto sekvence jsou po vzniku mRNA z její molekuly vystřiženy. Význam intronů není zcela jistý. Existuje několik teorií, které vysvětlují jejich vznik a význam.



Obr. 5 Znárodnění procesu sestřihu mRNA

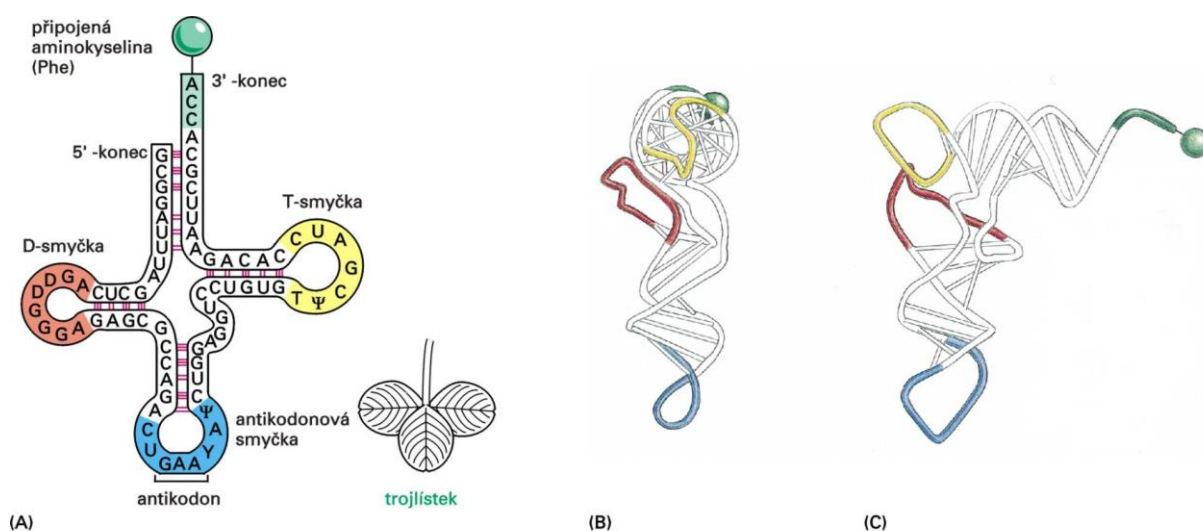
4 Translace

Termínem **translace** se označuje proces překlada genetické informace z mRNA do primární struktury proteinu (tj. pořadí aminokyselin v polypeptidových

řetězcích). Translace je tedy po transkripci druhým hlavním mechanismem exprese genetické informace.

Translace je velmi složitý a komplexní proces, k jehož realizaci je zapotřebí několika základních složek: mRNA, soubor tRNA, soubor standardních aminokyselin, ribozomy, zdroje energie, sada enzymů a (bílkovinných) faktorů, které se podílejí na iniciaci, elongaci a terminaci translace. Primární úlohou RNA v buňce je řídit syntézu tisíců různých peptidů a bílkovin, které jsou pro organismus potřebné. V lidském těle je jich asi 100 000. Syntéza bílkovin je předurčena mRNA a probíhá na **ribosomech**. Ribozomy jsou **ribonukleoproteiny** nacházející se ve vysokých počtech v **cytoplasmě** všech známých buněk a jsou tvořeny z asi 60 % rRNA a ze 40 % bílkovinou. Jejich funkcí je tvorba proteinů. Základní rozdělení části ribozomu je vždy na dvě části, malou a velkou podjednotku. Na ribosomech slouží mRNA jako matrice, která předává dále genetickou informaci přenesenou z DNA.

Transferová RNA (tRNA) má tvar jetelového listu (Obr. 6). Na 3'-konci nese jednu aminokyselinu, která odpovídá trojici basí na antikodonovém rameni tRNA. Postupně, jak následují kodony v mRNA, přináší tRNA odpovídající aminokyseliny do ribozomu. Následně rRNA, která je součástí ribozomu, zodpovídá za správnost nasednutí odpovídající tRNA a za vytvoření peptidové vazby mezi jednotlivými aminokyselinami.



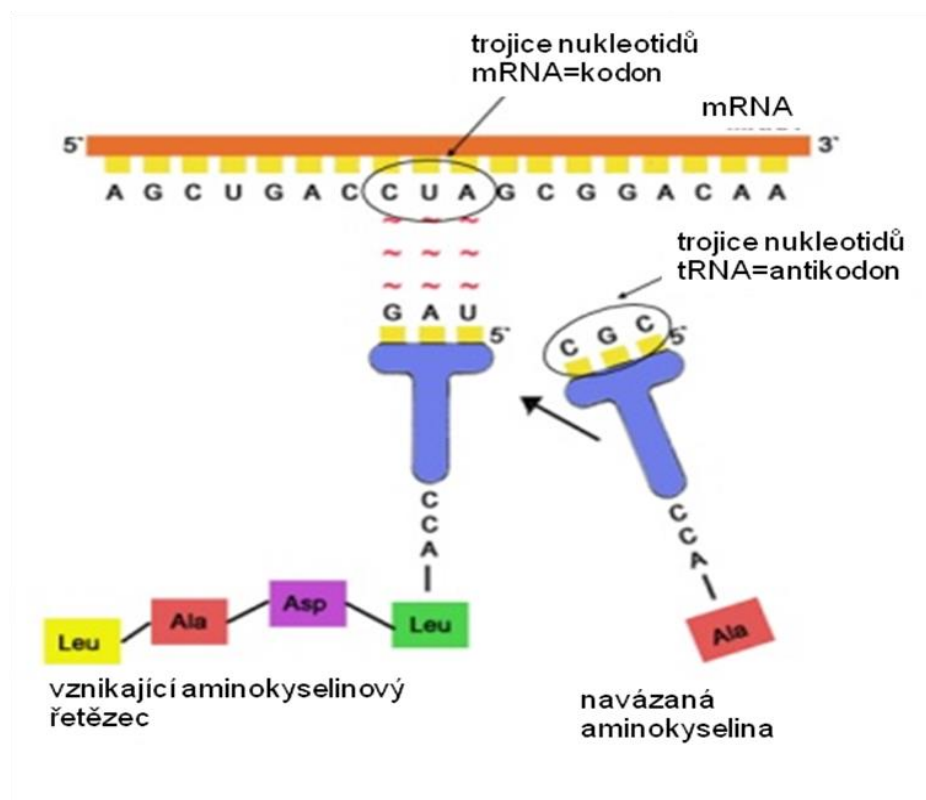
Obr.6 Znáznornění tRNA v procesu translace [11]

Při translaci se významně uplatňuje vazebné místo **pro mRNA** na menší podjednotce a vazebná místa **pro iniciační a elongační faktory** na větší podjednotce ribozomu.

Proces translace lze také rozdělit do tří fází: **iniciace, elongace, terminace**. Výsledkem **iniciačních procesů** (za účasti iniciačních faktorů) je vznik tzv. iniciačního komplexu sestávajícího se z ribozomu, mRNA a iniciační tRNA. Při elongaci se za účasti elongačních faktorů realizuje proteosyntéza téměř celého polypeptidového řetězce mechanismem polykondenzace aminokyselin podle matrice, kterou je mRNA.

Terminace zahrnuje děje související s ukončením translace (tj. s dokončením biosyntézy polypeptidového řetězce) za účasti terminačních faktorů. Jako terminační faktory jsou označovány proteiny, které rozpoznávají **stop kodon** v konkrétním místě ribozomu a způsobují rozpad elongačního komplexu. Stop kodon je trojicí nukleotidů, které nekódují žádnou aminokyselinu a slouží jako signál k ukončení translace.

Genetická informace strukturních genů DNA-organismů je tedy zakódovaná ve formě sekvence deoxyribonukleotidů DNA. Podle matričního řetězce DNA je transkribována buď přímo do mRNA, nebo do primárního transkriptu (pre-mRNA), jehož další posttranskripční úpravou vzniká mRNA jako finální produkt. Při translaci na ribozomu pak mRNA slouží jako matrice, k níž se na základě komplementarity basí přiřazují svými antikodony jednotlivé molekuly tRNA nesoucí na akceptorovém rameni aktivované aminokyseliny, které se navzájem spojují peptidovými vazbami za vzniku polypeptidových řetězců (Obr. 7).



Obr. 7 Znáznornění procesu translace [12]

Tabulka 1. Tabulka genetického kódu. [13]

	U		C		A		G	
U	UUU	fenylalanin	UCU	serin	UAU	tyrosin	UGU	cystein
	UUC	fenylalanin	UCC	serin	UAC	tyrosin	UGC	cystein
	UUA	leucin	UCA	serin	UAA	stop	UGA	stop
	UUG	leucin	UCG	serin	UAG	stop	UGG	tryptofan
C	CUU	leucin	CCU	prolin	CAU	histidin	CGU	arginin
	CUC	leucin	CCC	prolin	CAC	histidin	CGC	arginin
	CUA	leucin	CCA	prolin	CAA	glutamin	CGA	arginin
	CUG	leucin	CCG	prolin	CAG	glutamin	CGG	arginin
A	AUU	izoleucin	ACU	treonin	AAU	asparagin	AGU	serin
	AUC	izoleucin	ACC	treonin	AAC	asparagin	AGC	serin
	AUA	izoleucin	ACA	treonin	AAA	lysin	AGA	arginin
	AUG	metionin	ACG	treonin	AAG	lysin	AGG	arginin
G	GUU	valin	GCU	alanin	GAU	kys.	GGU	glycin
	GUC	valin	GCC	alanin	GAC	asparagová	GGC	glycin
	GUA	valin	GCA	alanin	GAA	kys.	GGA	glycin
	GUG	valin	GCG	alanin	GAG	glutamová	GGG	glycin

5 Příklady k procvičení [14]

Příklad 1.

Je zadáný úsek vlákna DNA. Dopíšte k zadanému vláknu komplementární vlákno RNA.

3' C A T T G A G T 5'

Výsledek:

3' C A T T G A G T 5' DNA - pracovní vlákno

5' G U A A C U C A 3' mRNA

Příklad 2.

Je zadáno paměťové vlákno DNA. Napište sekvenci mRNA, vzniklé transkripcí tohoto genu.

5' C A T T G A G T 3'

Výsledek:

5' C A T T G A G T 3' DNA - paměťové vlákno

3' G T A A C T C A 5' DNA - pracovní vlákno

5' C A U U G A G U 3' mRNA

Příklad 3.

Je zadáný úsek vlákna mRNA. Proved'te translaci a zapište vzniklou sekvenci aminokyselin.

5' G A A A C C C U U 3'

Výsledek:

glu - thr – leu

Příklad 4.

Je zadáno paměťové vlákno DNA. Napište sekvenci mRNA, vzniklé transkripcí tohoto genu a proved'te jeho translaci.

3' T T T A G T G G A T A C A C G 5'

Výsledek:

3' T T T A G T G G A T A C A C G 5' **DNA - paměťové vlákno**

5' A A A T C A C C T A T G T G C 3' **DNA - pracovní vlákno**

3' U U U A G U G G A U A C A C G 5' **mRNA**

5' G C A C A U A G G U G A U U U 3' **správně orientovaná mRNA**

ala - his - arg vzniklý tripeptid

6 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Alberts, B. a kol.: Základy buněčné biologie. Ústí nad Labem: Espero Publishing, 1997.
2. Berg, J. M. et al.: Biochemistry; Company: New York, 2002.
3. Malý, J.: Molekulární a buněčná biologie; Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Přírodovědecká fakulta, Ústí nad Labem 2006.
4. Nečas, O. a kol.: Obecná biologie pro lékařské fakulty. Jinočany 2000.
5. Ipser, J.: Genetika; Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Přírodovědecká fakulta, Ústí nad Labem 2006.
6. Weissman, I.,L.: Stem cells units of development, units of regeneration, and units in evolution. Cell, 2000.100. p. 157 – 168.

Internetové odkazy:

7. Vybrané klíčové objevy výzkumu DNA [online 2012-3-31] Dostupné z [www https://cs.wikipedia.org/wiki/D%C4%9Bjiny_objevu_a_v%C3%BDzkumu_DNA](https://cs.wikipedia.org/wiki/D%C4%9Bjiny_objevu_a_v%C3%BDzkumu_DNA)
8. Obrázek č. 2. Schéma replikace DNA [online 2013-5-1] Dostupné z [www www.studiumchemie.cz/materialy/Milada.../Biochem/...\(5\)Replikace.ppt](http://www.studiumchemie.cz/materialy/Milada.../Biochem/...(5)Replikace.ppt)
9. Obrázek č. 3. Směry replikace DNA [online 2012-3-31] Dostupné z [www www.studiumchemie.cz/materialy/Milada.../Biochem/...\(5\)Replikace.ppt](http://www.studiumchemie.cz/materialy/Milada.../Biochem/...(5)Replikace.ppt)

10. Obrázek č. 4. Znázornění procesu transkripce [online 2013-5-1] Dostupné z WWW <http://www.teplamilada.wz.cz/materialy.html>
11. Obrázek č. 6. Znázornění tRNA v procesu translace. Převzato: Alberts, B. a kol. Základy buněčné biologie. Ústí nad Labem: Espero Publishing, 1997.
12. Obrázek č. 7. Znázornění procesu translace [online 2013-5-1] Dostupné z www <http://www.sszdra-karvina.cz/bunka/bi/05met/obr/transferovarna.jpg>
13. Tabulka 1. Tabulka genetického kódu [online 2013-5-1] Dostupné z www <http://www.genetika-biologie.cz/images/TABULKA.GIF>
14. Příklady k procvičení [online 2013-5-1] Dostupné z www <http://www.genetika-biologie.cz/images/TABULKA.GIF>

LUMINISCENČNÍ REAKCE

Text zpracovali: doc. RNDr. Zdeněk Šindelář, CSc.,
doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.

Obsah

- 1 Základní pojmy
- 2 Fluorescenční barviva
 2. 1 Přírodní fluorescenční barviva
 2. 2 Syntetická fluorescenční barviva
- 3 Praktické experimenty
 3. 1 Pozorování chemiluminiscence luminolu.
 3. 2 Příprava fluoresceinu a eosinu
 3. 3 Příprava a pozorování fluorescence extraktů přírodních látek
 3. 4 Pozorování ochranných prvků na bankovkách pod UV světlem
 3. 5 Pozorování výrobků, které obsahují fosforescenční a fluorescenční látky
- 4 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Základní pojmy

Luminiscence (světélkování) je soubor jevů, při kterých dochází k emisi (vyzařování) elektromagnetického záření ve viditelné oblasti spektra. [1] Molekuly absorbující energii mohou tuto energii předat jiným částicím při vzájemných srážkách nebo mohou **emitovat luminiscenční záření**. Podle způsobu, jakým se látka dostala do excitovaného stavu rozlišujeme:

fluorescenci a fosforescenci, kdy látka absorbovala energii ve formě světelných kvant (elektromagnetické záření)

chemiluminiscenci při níž látka energii získává chemickou reakcí

bioluminiscenci, kdy je energie dodána biologickými pochody (zvláštní případ chemiluminiscence)

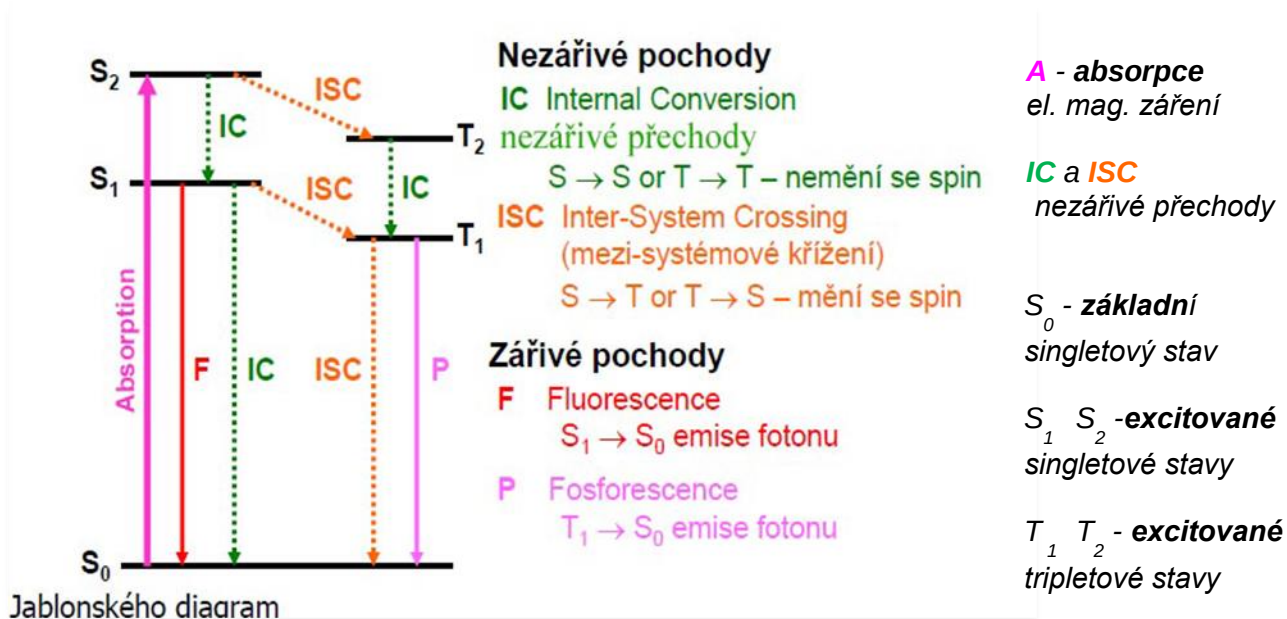
elektroluminiscenci vyvolanou působením elektrického pole.

V chemii mají největší význam následující způsoby excitace (buzení):

1. Světlem – fotoluminiscence (fluorescence, fosforescence) – jev, při němž molekula přechází do excitovaného stavu budícím zářením (světlem) zpravidla z UV oblasti (254 - 350 nm). Do základního stavu se vrací vyzářením fotonu, který má vlnovou délku vždy delší než je vlnová délka budícího záření. Fluorescence a fosforescence se liší pouze mechanismem přechodu do základního stavu.

2. Chemicky – chemiluminiscence – jev, kdy chemická reakce vede ke vzniku molekul v excitovaném stavu, a tyto molekuly poté přecházejí do základního stavu emisí fotonu (světlo je tak vedlejším „produktem“ reakce).

*Teorii fluorescenčních a fosforescenčních jevů popisuje zobecněný Jablonského diagram (Obr. 1). Fluorescenci je luminiscenční záření související s přechodem molekuly z excitovaného singletového stavu S_1 do základního stavu S_0 . Fosforescenci potom luminiscenční záření doprovázející přechod molekuly z excitovaného tripletového stavu T_1 do základního stavu S_0 . Při **zpožděné termické fluorescenci** molekula ve stavu T_1 absorbuje tepelnou energii, přejde do stavu S_1 a následuje fluorescenční přechod do S_0 .*



Obr.1 Zobecněný Jablonského diagram

Jablonského diagram vyjadřuje graficky možnosti, které nastanou při interakci látky a světla. Pojem multiplet (v případě zjednodušeného diagramu singlet a triplet) popisuje spinový stav příslušné energetické hladiny – ty hladiny jsou dvě a jde o to, zda elektron při celém procesu mění spin nebo ne.

Multiplet buď neobsahuje nepárové elektrony (singlet) a má celkový spin $S = 0$, a tedy multiplicita je $2S+1 = 1$, proto singlet, nebo obsahuje dva nepárové elektrony a potom je jeho celkový spin $S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$, a odtud i multiplicita $2 \cdot 1 + 1 = 3$ (triplet).

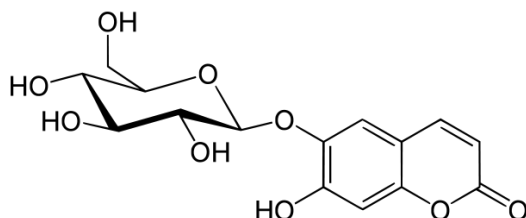
A proč dva elektrony? Protože při přechodu ze základního singletového stavu se musí rozdělit elektronový pár. Je to důležité proto, že elektronové přechody mezi stavy lišícími se spinem, jsou (podle kvantové teorie) zakázány a tento zákaz je „dosti přísný“. V excitovaném stavu např. S_1 může být však energetický rozdíl od tripletového stavu T_1 velmi malý a energie tak může snadno „přetéci“ do stavu T_1 nezářivými přechody. Energie těchto přechodů je na úrovni vnitřních pohybů molekul (např. vibrace, rotace), které nezářivý přechod zprostředkují, a přebytečná energie se tak přemění na teplo. Návrat molekuly do základního singletového stavu z tripletového stavu je ale spinově zakázán. Tento přechod je umožněn pomalým spontánním mechanismem (pozorujeme světélkování fosforescenci ještě dlouho po vypnutí budicího záření), nebo mechanismem stimulované emise, kdy na sebe energii převeze foton o vhodné vlnové délce, který se do systému dostane. Druhý mechanismus může, při vhodném optickém uspořádání, vést k laserovému efektu. (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation – zesílení světla pomocí stimulované emise).

2 Fluorescenční barviva

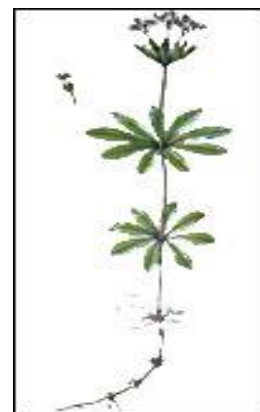
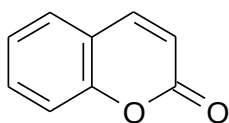
Fluorescenční barviva jsou organické sloučeniny s molekulami obsahujícími rozsáhlé systémy konjugovaných násobných vazeb v systému kondenzovaných aromatických cyklů. Mají široké využití jako indikátory v analytické chemii. Fluorescenci ale dnes rovněž využíváme v biologii. Například fluorescenční mikroskopie [2] je založena na zviditelnění buněčných struktur, které obsahují určité typy fluorescence schopných molekul. Provádí se buď přímo tak, že k materiálu je přidán *fluoron* (fluorescenční barvivo, které se naváže na konkrétní molekuly, např. na DNA se váže DAPI = 4',6-diamidino-2-phenylindol) a působením UV záření se pak tyto oblasti „zviditelní“. Nebo ji lze provést nepřímo, pomocí techniky nazývané imunofluorescence [2] kdy se buď antigen, nebo protilátka označí fluorescenčním barvivem a po interakci s buňkami preparátu se zabarví části buněk, ve kterých se značené molekuly vyskytují. Využití nacházejí fluorescenční metody také v mnoha dalších oborech lidské činnosti, např. v medicíně a v kriminalistice.

2.1 Přírodní fluorescenční barviva - příklady

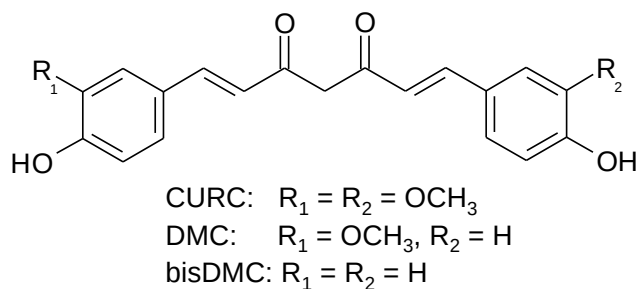
aesculin (glykosid s derivátem kumarinu) – obsažen zejména ve dřevě **jírovce maďalu (kaštanu)** [3]



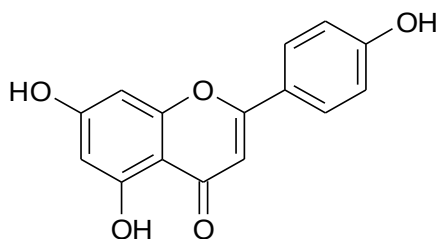
kumarin – obsažen v **mařince vonné** [3]



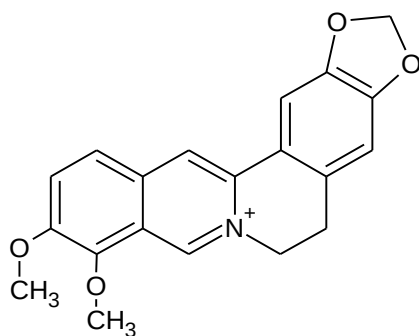
kurkumin – obsažen v kurkumě, která je součástí indických kořenících směsí „kari“



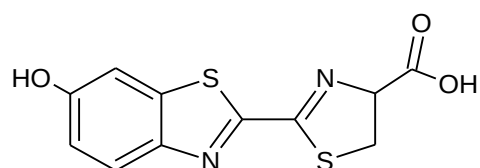
apigenin - barvivo ze skupiny flavonoidů obsažené např. v rozmarýnu [3]



berberin – obsažen ve vlašovičníku větším *Chelidonium majus* L [3]



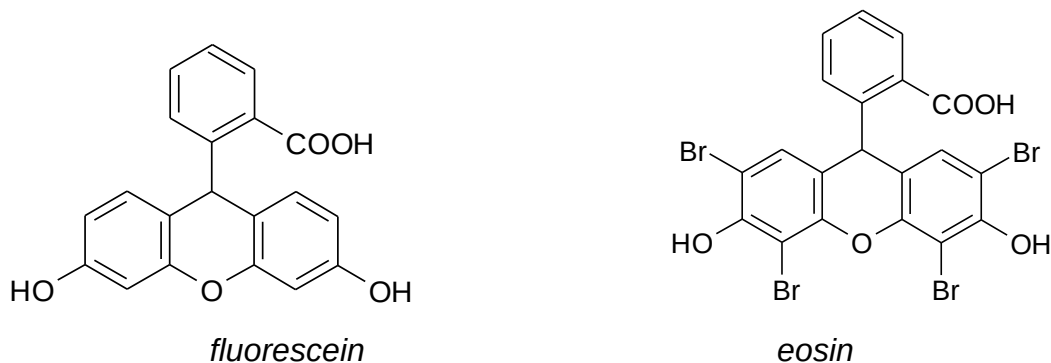
D-luciferin - látka zodpovědná za světélkování živočichů (např. světlušky) [3]



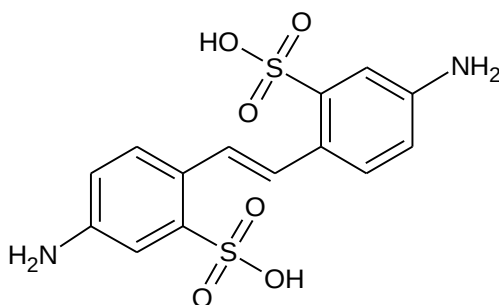
2. 2 Syntetická fluorescenční barviva

Syntetická fluorescenční organická a anorganická barviva mají značný význam nejen v analytické chemii (fluorescenční indikátory), ale rovněž pro studium biologického materiálu, v medicíně. Využívají se jako bezpečnostní (spíše ochranné) prvky v bankovníctví, a také jako značkovací materiály, které např. používají speleologové při sledování toku podzemních vod.

Patří sem mimo jiné **fluorescein** a jeho deriváty, např. **eosin**.



Průmyslově významným fluorescenčním barvivem je zjasňující prostředek označovaný jako **rylux**. Je to kyselina 4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulfonová a její deriváty. Přidávají se např. do papíru a pracích prostředků jako optický zjasňovač.



4,4'-diamino-2,2'-stilbenedisulfonová kyselina

3 Praktické experimenty

3.1 Pozorování chemiluminiscence luminolu

Nejznámější chemiluminiscenční reakcí je reakce luminolu (hydrazidu kyseliny ftalové) s peroxidem vodíku v mírně alkalickém prostředí za katalytického působení měďnatých iontů nebo červené krevní soli. Po smíchání komponent se směs jasně rozzáří modrým světlem. Přídavkem barviva nebo další složky do této směsi je možné změnit barvu vyzařovaného světla.

V prodeji jsou nouzové a zábavné zdroje světla na bázi chemiluminiscence - plastové tyčinky obsahující dvě oddělené směsi, které se po rozlomení vnitřní nádoby smísí a „zapnou“ tak tuto chemickou lampičku, která svítí několik minut i hodin do vyčerpání reaktantů. V praxi je často využívají hasiči, záchranáři ale i rybáři, jako náhradní zdroj světla.

Pomůcky: 2 kádinky o objemu 600 ml, nálevka, pipeta, spirálový chladič, stojan, křížová svorka, držák na chladič, váhy

Chemikálie:

A: luminol, hydroxid sodný, destilovaná voda

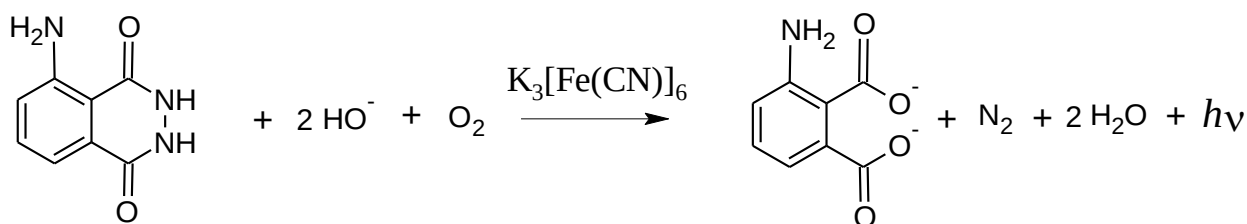
B: $K_3[Fe(CN)_6]$, peroxid vodíku, destilovaná voda

Postup:

Připravíme si **roztok A**: 0,1 g luminolu smícháme s 5 ml 5% roztokem hydroxidu sodného a doplníme vodou na celkový objem 400 ml.

Poté připravíme **roztok B**: 1,5 g $K_3[Fe(CN)_6]$ (tj. červené krevní soli) doplníme vodou na objem 400 ml a přidáme 3 ml 30% roztoku peroxidu vodíku.

Po smíchání obou roztoků se objeví světle modrá luminiscence. Zvlášť výrazný je efekt při přilévání roztoku B do roztoku A nálevkou do spirálového chladiče, kde se objevuje světlo vznikající reakcí směsi dvou roztoků.



3. 2 Příprava fluoresceinu a eosinu

Tuto látku lze připravit velmi snadno reakcí ftalanhydridu (tj. anhydridu kyseliny 1,2-benzendikarboxylové) s resorcinolem (1,3-dihydroxybenzenem) v přítomnosti katalyzátoru, kterým je ZnCl_2 .

Pomůcky:

zkumavka, kádinka, kahan, držák na zkumavku nebo kleště, pipeta, pH papírky, váhy

Chemikálie:

ftalanhydrid, resorcinol, ZnCl_2 , NaOH, HCl, bromová voda, destilovaná voda

Postup:

0,25 g ftalanhydridu a 0,25 g resorcinolu vpravíme do zkumavky a přidáme 0,5 g chloridu zinečnatého. Směs opatrně tavíme v plameni kahanu až do vzniku červenohnědé taveniny. Poté necháme taveninu zchladnout, přidáme 1 ml 2% roztoku NaOH a vzniklou směs chvíli protřepáváme. Získaný roztok pomalu vlijeme do kádinky s 25-40 ml destilované vody (obsah zkumavky můžeme vyloužit malým množstvím vody). Roztok obsahuje **fluorescein**, který fluoreskuje již ve viditelném světle.

Fluorescein lze převést na **eosin** přidávkem bromové vody. Odlijeme cca 10 ml připraveného roztoku fluororesceinu do malé kádinky, zředíme vodou (1 : 1), po kapkách přidáváme bromovou vodu až do změny zbarvení reakční směsi (žlutozelený roztok přechází na oranžový). Bromací dojde k výraznému posunu zbarvení k vyšším vlnovým délkám.

Oba připravené roztoky pozorujeme v temném prostředí (černý box) pod UV lampou.

3. 3 Příprava a pozorování fluorescence extraktů přírodních látek

Pomůcky: plastové mikrozskumavky s víčkem (1,5 ml), třecí miska, UV lampa

Chemikálie: etanol, destilovaná voda, filtrační papír

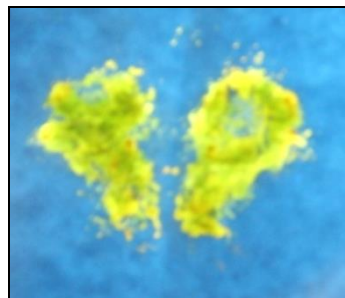
Postup:

Přírodní látky (kurkuma, rozmarýn, lístky máinky vonné, větvička jírovce maďalu a z ní nakrájíme vnitřní část - duši, atd.) vložíme do plastových mikrozskumavek, přidáme etanol nebo destilovanou vodu a dobře protřepeme. Luminiscenci připravených extraktů pozorujeme pod UV lampou v temné části místnosti nebo v UV boxu.

Pokus s berberinem jednoduše provedeme tak, že mezi listy papíru nadrtíme listy vlaštovičníku nebo ze stonku vymáčkne latex a dáme pod UV lampu.



a)



b)

Mléko z vlaštovičníku při běžném osvětlení a) pod UV světlem b)

3. 4 Pozorování ochranných prvků na bankovkách pod UV světlem

Pod UV lampou sledujeme, jakým způsobem jsou chráněny bankovky proti padělání. Hledáme umístění a tvar fluorescenčních „značek“ na bankovkách. Dnes se již vyskytují i na jízdenkách hromadné městské dopravy, apod.

3. 5 Pozorování výrobků, které obsahují fosforescenční a fluorescenční látky

Pod UV lampou porovnejte bílou barvu cukru a pracího prášku, filtračního a kancelářského papíru. Do pracích prášků a papíru se přidávají opticky aktivní látky „aby bílá bílá byla“ (**rylux**)

Zvýrazňovače a UV fixy obsahují fluorescenční barviva – nakreslete obrázek, srovnajte viditelnost a jas barev na denním světle a pod UV světlem.

Disco lak na nehty svítí po ozáření UV světlem (obsahuje fluororescenční barviva) – vyzkoušejte.

4 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. <http://psych.lf1.cuni.cz/fluorescence/Default.htm>
2. <http://web.natur.cuni.cz/~parazit/parpages/mikroskopickatechnika/fluorescenci.htm>
3. Obrázky zdroj <http://google.com/>

NANOTECHNOLOGIE

Text zpracoval Mgr. Daniel Šrajbr

Obsah

- 1 Nanotechnologie
 - 1.1 Některé vlastnosti nanočástic
- 2 Historie
- 3 Vybrané metody studia
- 4 Příprava nanočástic
- 5 Použití nanotechnologií
 - 5.1 Vybrané užitečné nanomolekuly
 - 5.2 Aplikace nanotechnologií v běžném životě
 - 5.3 Potenciál nanotechnologií v budoucnu
- 6 Možná rizika nanotechnologií
- 7 Poznámky pro učitele
- 8 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Nanotechnologie

Nanotechnologie v současné době představují jedno z hlavních a jistě velmi zajímavých odvětví vědy, přičemž mají také široké průmyslové a praktické využití. Tento obor se zabývá studiem a využitím materiálů složených z částic o velikostech v rozmezí od 1 do 100 nm alespoň v jednom rozměru [1]. Spadá sem proto např. i nanovlákn, které je široké několik nanometrů, ale jehož délka je větší než 100 nanometrů. Vezmeme-li v úvahu, že jeden nanometr je 10^{-9} metru a velikost atomů přibližně 10^{-10} metru, pak to znamená, že práce v měřítku nanometrů, znamená práci se soubory pouze několika atomů nebo molekul (Obr. 1).

Důvodem zájmu o toto odvětví, i jeho popularita, tkví zejména ve výrazně odlišných vlastnostech chování látek na úrovni nanometrů, v porovnání s chováním hmoty na úrovni makroskopické (velikosti částic nad 100 nm) [1]. Nanotechnologie a nanomateriály se tak prolínají napříč řadou oborů lidské činnosti a přinášejí široké spektrum již aplikovaného nebo potenciálního využití (např. léčba rakoviny v lékařství, pevnější a lehčí materiály ve sportu, elektronika, apod.).



Obr. 1 Srovnávací měřítko makro a nanoobjektů [6]

1.1 Některé vlastnosti nanočástic

Jak již bylo uvedeno výše, velikost částic určité látky (například kovu, slitiny kovů nebo uhlíku) výrazně ovlivňuje fyzikální i chemické chování dané látky. Vlastnosti látek jako barva, magnetické vlastnosti, pevnost a tvrdost látek, odolnost látek vůči vodě a namočení, antibakteriální nebo antivirové účinky a podobně mohou být výrazně ovlivněny právě velikostí použitých částic. Vliv tohoto parametru na barvu látky může být demonstrován na zlatě (Au). Jako drahý, lesklý kov žluté barvy je známo už dlouhou dobu. Co se ale stane, bude-li mít formu nanočástic, tedy shluků několika málo atomů? V tomto stavu dojde ke změně jeho barvy na rubínově červenou. To je způsobeno tím, že takto malé kousky zlata pohlcují a odrážejí jiné vlnové délky viditelného světla, než pohlcuje zlato makroskopické, například

v podobě prstenu. Tento jev je ostatně znám a používán již velmi dlouhou dobu, například pro barvení skel vitrážových oken kostelů (Obr. 2).



Obr. 2 Barevné vitrážové okno [5]

2 Historie

Přestože je problematika nanosvěta a nanomateriálů zkoumána a rozvíjena výrazněji až v poslední době, jsou nanočástice, byť nevědomě, využívány již velmi dlouho (viz Obr. 2). Nanomateriálovou povahu totiž mají pigmenty pravěkých maleb v jeskyních Lascaux ve Francii [2]. Zmínky o materiálech nanočásticového charakteru (tento výraz však samozřejmě tehdy ještě nikdo nepoužil) se objevují i v Egyptě a Číně někdy mezi 5. a 4. stoletím před naším letopočtem, kdy se zde začalo používat tzv. „tekuté zlato“. To bylo používáno i tehdejšími lékaři a léčiteli jako léčivo různých onemocnění (např. úplavice, srdečních problémů či nádorů). Nanočástice zlata a stříbra byly použity při výrobě skleněných Lykúrgových pohárů¹ z tzv. dichroického² skla, pocházejících pravděpodobně ze 4. století našeho letopočtu (Obr. 3). Jejich specifické barevné vlastnosti jsou důsledkem přítomnosti obou kovů v právě nanočásticové formě. Pozorujeme-li poháry v odraženém světle, jsou smaragdově zelené. Pozorujeme-li je však se zdrojem světla umístěným uvnitř poháru, jeví se rubínově červené [3]. Technologie použitá na jejich výrobu není dodnes známa.

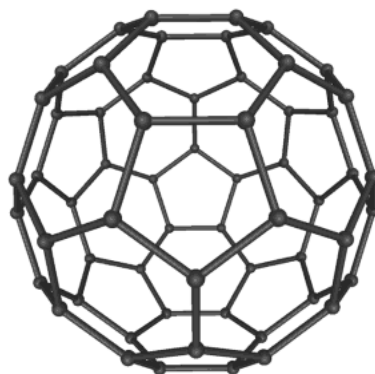
¹ Lykúrgovy poháry – poháry pravděpodobně vyrobené Římany a pojmenované podle mytologického thráckého krále Lykúrga. Výjevem z tohoto mýtu jsou poháry zdobené. Lze je vidět v Britském muzeu v Londýně.

² Dichroické sklo – speciální typ skla. Mění barvu v závislosti na poloze světelného zdroje.



Obr. 3 Lykúrgovy poháry [5]

Historie oboru nanotechnologie na skutečně vědecké úrovni se začala psát až ve druhé polovině 20. století. Historicky poprvé použil termín „nanotechnologie“ v roce 1974 japonský vědec Norio Taniguchi [19]. Již v roce 1959 však fyzik Richard Feynman přednesl přednášku na téma: „Tam dole je spousta místa“ („There's plenty of room at the bottom“), která byla z dnešního pohledu vizionářská. Již tehdy přednášel o materiálech, které byly vyrobeny až nedávno [2]. Do historie nanotechnologie se zapsal i architekt Buckminster Fuller, který navrhl kopule budov tzv. geodetického tvaru (připomínající fotbalový míč), složené z propojených pětiúhelníkových a šestiúhelníkových cyklů. Na základě podobnosti s těmito kopulemi získaly název fullereny, molekuly uhlíku objevené v 80. letech minulého století. Nejstabilnějším fullerenem je C_{60} , molekula s 60 atomy uhlíku, který má stejné uspořádání jako švy na fotbalovém míči. Průměr této téměř dokonalé koule je přibližně 1 nm (Obr. 4).



Obr. 4 Fulleren C_{60} [7]

3 Vybrané metody studia nanomateriálů

Tyndallův jev

Tyndallův jev znamená rozptyl světelného paprsku, který prochází koloidním roztokem. Svazek paprsků (např. z laserového ukazovátka) se při průchodu koloidním roztokem rozptyluje na drobných částech látky (nanočástice – 10^{-9}m , koloidní částice). Rozptyl se v roztoku projevuje kuželovitým šířením světla, pozorovatelným ve směru kolmém na procházející paprsek (Obr. 5). V případě velmi malých částic (např. nanočástic) lze pozorovat namísto kužele pouze difúzní pruh.³ Jak z uvedeného vyplývá, nejde o přímou metodu studia nanočástic. Jedná se o obecnou metodu důkazu koloidních roztoků, kam spadají i nanočástice.



Obr. 5 Tyndallův jev [20]

Elektronový mikroskop

V biologii i v chemii, jsou běžně používány tzv. optické mikroskopy. V případě klasického optického mikroskopu pozorujeme určitý předmět na základě jeho interakce se světlem (fotony) o určité vlnové délce. V případě, že je ovšem pozorovaný objekt menší než vlnová délka použitého světla, je pro lidské oko neviditelný.

Na podobném principu funguje i elektronový mikroskop. V jeho případě však s pozorovaným objektem na místo fotonů elektromagnetického záření interagují

³ Tyndallův jev může být pozorován i v ztemnělé místnosti se zvířeným prachem, pod pouliční lampou (často v zimě) při zhoršené smogové situaci i při jiných příležitostech. Vše závisí na velikosti částic a vlnové délce světla.

elektrony. Vysílané elektrony mají mnohem menší vlnovou délku a právě díky této kratší vlnové délce je možné pozorovat mnohem menší předměty (až 1000x menší). Jistou nevýhodou je však skutečnost, že touto metodou lze pozorovat pouze vodivé materiály. Problém nastává u nevodivých a organických látek. Zde se proto často volí metoda pokovení povrchu vzorku, který se tak stane vodivým. Vlastní pozorování samozřejmě neprobíhá přímo, ale až po úpravě přijímaného signálu v přístroji a grafickým zpracováním počítačem.

Existuje několik typů elektronových mikroskopů. Skenovací (rastrovací nebo též řádkovací) elektronový mikroskop (SEM) se používá pro zobrazování povrchů předmětu. Úzký svazek elektronů interaguje s různými body na povrchu vzorku s různou intenzitou. Na základě této interakce vysílá zpět různě silné signály o jednotlivých bodech povrchové struktury pozorovaného povrchu. Paprsek tak vlastně „skenuje“ povrch vzorku bod po bodu po řádcích (odtud pochází alternativní název řádkovací elektronový mikroskop). Počítač následně jednotlivé „oskenované“ řádky skládá do výsledného 3D snímku.

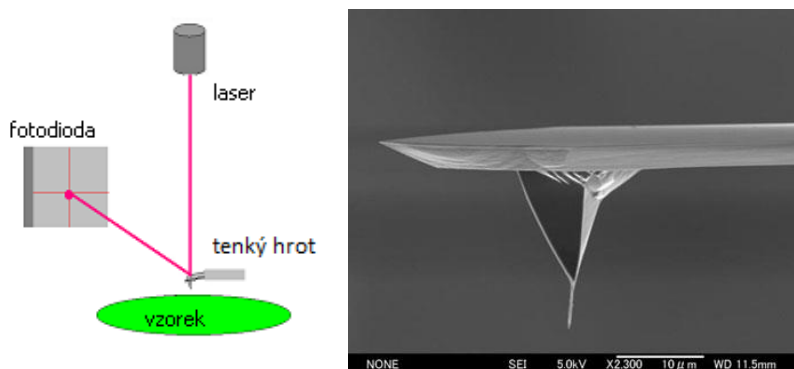
Druhým typem elektronového mikroskopu je transmisní elektronový mikroskop. V podstatě funguje podobně, jako světelný mikroskop s tím rozdílem, že využívá místo fotonů světla svazek elektronů, které prochází nebo jsou absorbovány vzorkem. Podmínkou proto je, aby preparát byl velice tenký (do 100 nm).

Mikroskopie atomárních sil (AFM, Atomic Force Microscopy)

Tato metoda, poprvé použita v roce 1986, funguje na základě van der Waalsových sil⁴. Klíčovou částí přístroje je tenký hrot (Obr. 6), který se pohybuje těsně nad povrchem zkoumaného vzorku (například krystalu). Hrot je na ohebném nosníku a kopíruje povrch zkoumané látky. Podle tvarů jejího povrchu se potom ohýbá. Na nosníku je umístěna odrazová ploška, na kterou dopadá laser a odráží se od ní. Díky tomu, že se nosník ohýbá, mění se i úhel dopadu laseru na odrazovou plošku a tím se mění místo dopadu laseru na snímací plochu (fotodiodu). Bod po bodu se tak vykresluje čára, která je zaznamenávána počítačem. Tento postup se opakuje v jednotlivých řádcích, až je nakonec vykreslen celý povrch (Obr. 7 a 8) do jediného snímku. Citlivost metody umožňuje zobrazení detailů povrchů, které jsou řádově v nanometrech. Barvy snímků samozřejmě neodpovídají realitě, ale pouze intenzitě přijímaného signálu. Z měření, respektive zobrazení je možné získat

⁴ Van der Waalsovy síly – jsou slabé nevazebné interakce (přitažlivé nebo odpudivé) mezi molekulami.

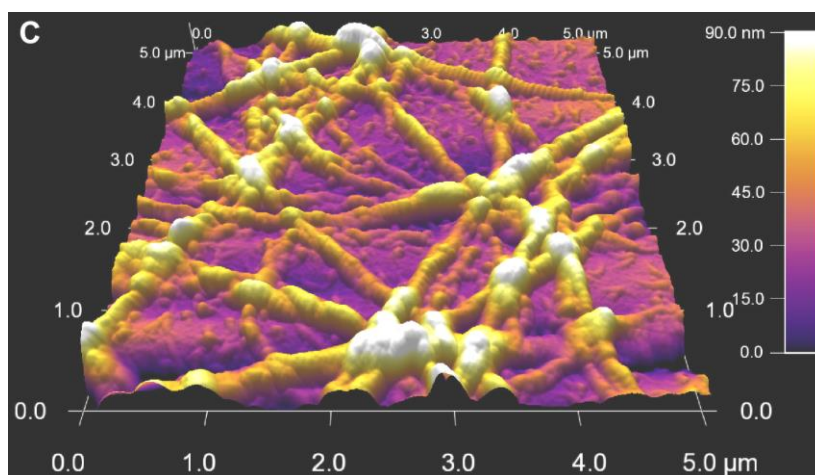
informace i o vlastnostech, které s povrchovou strukturou souvisí, např. informace o velikosti a povrchové struktuře částic, smáčivosti povrchů, apod.



Obr. 6 Schéma AFM přístroje[11] a detail snímacího hrotu [14]



Obr. 7 AFM snímek spermie [17]



Obr. 8 AFM snímek kolagenových fibril [18]

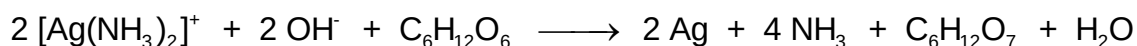
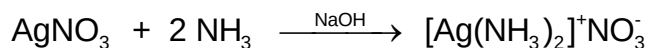
4 Příprava nanočástic

K přípravě nanočástic jsou používány dvě základní metody. První, takzvaná top-down metoda, připravuje nanočástice z makroskopických komponent. Někdy je tato metoda označována také jako fyzikální. Principem je působení například laserového paprsku nebo elektrického oblouku na makroskopický materiál, z něhož se postupně uvolňují malé částice, které se nadále zmenšují, až se jejich rozměry zmenší do intervalu 10-100 nm.

Druhou metodou je tzv. metoda bottom-up. Někdy je označována jako chemická, a její princip je, jak již vyplývá z názvu, opačný. Výchozí látky jsou ve velikostech molekulárních (často v roztocích sloučenin), a kontrolovanými chemickými reakcemi se tak tvoří nanočástice, které opět mohou mít rozměry jednoho do několika desítek nanometrů. Velikost vznikajících částic může být v tomto případě ovlivněna například koncentracemi výchozích roztoků nebo samotnou volbou reagujících látek [2].

Praktickým příkladem bottom-up metody může být příprava stříbrných nanočástic. Ty si můžeme v laboratoři připravit následujícím postupem:

5 ml vodného roztoku AgNO_3 ($0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) se smíchá s 5 ml vodného roztoku NH_3 ($0,025 \text{ mol dm}^{-3}$). Protože syntéza vyžaduje bazické prostředí, přidá se následně 10 ml vodného roztoku NaOH o koncentraci $0,025 \text{ mol dm}^{-3}$. Po důkladném promíchání se nakonec velmi rychle (najednou) přidá 5 ml vodného roztoku glukózy o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, a celá směs je intenzivně míchána ještě po dobu asi 5 minut. Celý experiment může být zjednodušeně popsán následujícími chemickými rovnicemi.



Ve chvíli, kdy reakční směs již nemění barvu a je žluto-šedá, jsou v roztoku přítomny nanočástice stříbra. Nanočástice mohou být přístrojově prokázány celou řadou metod (viz výše), které jsou ale v běžné školní laboratoři zpravidla nedostupné.

5 Použití nanotechnologií

Postupem času dochází ke stále širšímu uplatňování nanotechnologií v různých oblastech, spolupráci různých vědních oborů, a hlavně ke vzniku nových vědních oborů, jež se zabývají nanotechnologiemi a nanomateriály z různých pohledů. Vznikly tak například nanofyzika, nanochemie, nanomechanika, nanooptika, nanotribologie⁵, apod. Například v chemii se běžně využívá katalyzátorů ve formě nanočástic, které mají povrch, a tím i účinnost, výrazně větší než dříve používané mikročástice.

5.1 Vybrané užitečné nanomolekuly

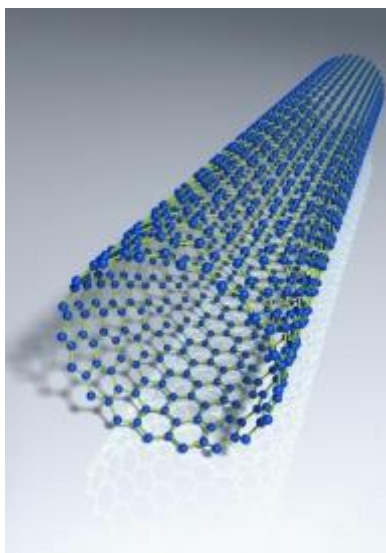
Nanočástice uhlíku

Mezi nejpoužívanější typy nanočástic uhlíku patří fullereny, nanotrubičky a nanovlákná. Vyrábějí se kondenzací uhlíkových par, které vznikají např. působením laserového paprsku na nějaký zdroj uhlíku v atmosféře inertního plynu (Ar, He), ale i dalšími metodami [1].

Fullereny jsou molekuly s rozměrem přibližně 1 nm. Nejmenším fullerem je C_{20} , na opačné straně škály se pak nacházejí útvary poměrně velké, například C_{540} . Jak již bylo řečeno výše, nejstabilnější, a tedy i nejobvyklejší molekulou je molekula C_{60} (Obr. 4). Atomy jsou uspořádány do struktury podobné kopacímu míči. Ta je složena z pěti a šesti uhlíkových cyklů. Jméno fullereny dostaly podle architekta Buckminstera Fullera, který používal ve svých návrzích polokoule podobné těmto částicím (složené z pětiúhelníkových a šestiúhelníkových cyklů). Existují však nejen uměle vyrobené, ale vyskytují se i přirozeně v zemské kůře nebo v některých meteoritech. Zdá se, že fullereny by mohly být využity např. pro cílenou dopravu léčiv, případně využít jejich supravodivosti ve spojení s alkalickými kovy [1].

Uhlíkové nanotrubičky (Obr. 9) jsou, na rozdíl od fullerenů, tvořeny pouze šestiúhelníkovými cykly. Z názvu vyplývá, že jsou uspořádány do podoby dlouhých trubiček, které mohou být jednovrstevné nebo vícevrstevné. Trubičky mají vysokou pevnost (až 1000x pevnější než ocel). Vzhledem k tomu, že jsou z uhlíku a navíc duté, jsou mnohem lehčí, než srovnatelný kovový, například ocelový materiál. Z tohoto důvodu jsou hojně využívány v různých průmyslových odvětvích, jako součást sportovního náčiní, apod. i (podkapitola 5.2).

⁵ Nanotribologie je vědecký obor, zabývající se procesy tření, opotřebení a mazání.



Obr. 9 Model uhlíkové nanotrubičky [9]

Nanovlákná jsou vlákna o průměru 20 až 500 nm. Jejich unikátní vlastnosti jsou velký měrný povrch, nízká hmotnost a vysoká pórovitost při současně velmi malých velikostech pórů. Vyrábějí se z různých roztoků či tavenin polymerů. Dnes se vyrábí například biologicky degradabilní vlákna, využitelná například pro medicínu, vlákna jako základ filtračních či izolačních materiálů látky, vlákna pro elektronické aplikace, apod. Výrobu nanovláken také výrazně ovlivnili čeští vědci. Donedávna totiž nebylo z technických důvodů možné vyrábět nanovlákná v masivnějším průmyslovém měřítku. Až v roce 2003 byl na Technické univerzitě v Liberci patentován prof. RNDr. Oldřichem Jirsákem CSc. nový a účinnější princip výroby nanovláken na přístroji tzv. „Nanospider“, který s využitím intenzivního elektrického pole vlákna vyrábí mnohem rychleji a efektivněji.

5.2 Aplikace nanotechnologií v běžném životě

Aniž si to mnohdy uvědomujeme, nanotechnologie se v našem každodenním životě objevují již dnes. Na prvním místě lze uvést využití nanotrubiček v materiálech tvořících základ sportovního náčiní, jako jsou tenisové či squashové rakety, florbalové hole nebo i rámy kol. Všechno toto vybavení má společné dva základní požadavky, kterými jsou pevnost, pružnost a nízká hmotnost. Nanotrubičky však nacházejí neustále vyšší uplatnění i v elektronice, kde je využívána jejich vysoká vodivost a zároveň malá velikost. Využívají se ke konstrukci výkonnějších tranzistorů nebo paměťových karet s výrazně vyšší kapacitou a odolností vůči vlivům vnějšího prostředí, například zvýšené teploty.



Obr. 10 příklady použití nanotechnologií v běžné praxi [12, 13]

Dostupné jsou také nesmáčivé a zašpinění odolné tkaniny, na kterých se zkrátka špína, skvrny a tekutiny neudrží. Například běžně užívané softshellové bundy obsahují vrstvu, která je ošetřena nanočásticemi, a má proto voděodolné vlastnosti. Jiným příkladem může být vnitřní povrch některých bot, který je díky nanočásticím schopen jednosměrně (ven z boty) propouštět vodní páry, ale nikoliv vodní kapky z vnějšího prostředí, čímž udržuje nohu v suchu. Nanočásticová úprava povrchů také může výrazně zvýšit jejich mechanickou odolnost.

Příkladem pravděpodobně nejznámějších nanočástic současnosti jsou nanočástice stříbra. Ty jsou široce využívány zejména díky svým antibakteriálním účinkům. Tyto vlastnosti jsou využívány nejen v lékařství (např. povrchy kloubních náhrad), ale třeba také v oděvním průmyslu. Běžně jsou tak k dostání antibakteriální ponožky (obsahující v látce nanočástice stříbra), obvazy a náplasti či kosmetické přípravky. Nanočásticemi stříbra upravené vnitřní povrchy ale mají také například lahve na vodu, ledničky či pračky [2]. U všech těchto věcí však dochází k postupnému vymývání či strhávání nanočástic z povrchů a tím i snižování jejich účinnosti. Velmi významnou a dosud nezodpovězenou otázkou současné doby je tak problém dalšího působení stříbra a jeho nanočástic v životním prostředí.

Bylo také prokázáno, že nanočástice magnetitu jsou schopny adsorbovat případně pohltit ionty nebezpečných kovů, např. arsenu nebo chromu, a tím je odstranit z kontaminované vody nebo půdy. Výhoda takového čištění spočívá v magnetických vlastnostech magnetitových nanočástic. Pro jejich separaci je totiž možné použít silného vnějšího magnetického pole a není třeba využívat filtry a filtrační zařízení. Nanočástice železa mají rovněž vliv na oxidaci některých látek znečišťujících vody i půdy. Testován byl např. vliv nanočástic železa na znečištění způsobené chemickými bojovými látkami. Bylo zjištěno, že nanočástice železa

podporují rychlejší degradaci některých těchto látek a jsou navíc šetrné k životnímu prostředí. Výzkum v této oblasti rovněž velmi intenzivně i úspěšně probíhá na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Výsledky ukazují, že technologie mohou mít v budoucnosti velké uplatnění.

5.3 Potenciál nanotechnologií v budoucnu

Budoucí potenciál nanotechnologií je zjevně obrovský. Objevují se nejen nové materiály, ale také jejich nové, často neočekávané vlastnosti, které se zdají být využitelné v relativně blízké době. Jiná uplatnění zatím patří spíše do oblasti sci-fi.

Lákavými cíli jsou např. snížení znečišťování životního prostředí využitím principu samoreplikace. Zařízení schopná vyrábět produkty, ale zároveň schopná zkopírovat sebe sama by mohla znamenat takřka neustále pracující „bezúdržbový“ stroj, který by dokonce byl schopen samoopravy. Navíc, v případě že bychom byli schopni konstruovat zařízení atom po atomu, nedocházelo by ke vzniku prakticky žádných odpadů a zplodin.

Jinou odvážnou představou je jakýsi vesmírný „výtah“. V dnešní době je velice náročné a nákladné, dopravit na oběžnou dráhu větší množství materiálu. Těžké a velké rakety mají omezenou nosnost, vysoké provozní náklady, a ideálně není vyřešena ani jejich spolehlivost. Proto je zajímavou myšlenkou stavba výtahu z povrchu Země na její oběžnou dráhu. Takový výtah by mohl být zkonstruován právě s využitím pevných uhlíkových nanotrubiček. V souvislosti s vesmírem je také vyvíjen nový biooblek pro vesmírné cestování nebo třeba nanopaliva, která produkují energii, a mohou tak efektivněji vynášet dosud používané rakety do vesmíru.



Obr. 11 Biooblek [10]

V medicíně budou nanočástice pravděpodobně vyžívány pro boj s nádorovými buňkami, pro konstrukci rychlejších přístrojů ke čtení sekvencí DNA, skenování těla díky přítomnosti nanočástic citlivých na určitý typ záření nebo na tetování, které bude vypovídat o hladině glukózy pacienta bez nutnosti odebírat krev. Zmiňme rovněž i úvahy o možnosti použití fullerenu a jim podobných molekul (podkapitola 5.1.) k cílené dopravě léků v těle formou nanokapslí z fullerenu a nanotrubiček.

6 Možná rizika nanotechnologií

Používání nanočástic a nanotechnologií může však mít i své stinné stránky, které jsou spojeny právě s nanorozměry. O nich člověk v současnosti příliš neví, i když zatím nebyl přímo zjištěn nějaký vážný dopad na zdraví člověka či na životní prostředí. To však neznamená, jak se již v historii mnohokrát ukázalo, že by se člověk neměl chovat velmi obezřetně.

Z tohoto důvodu proto také vznikl vědní obor nanotoxikologie, který se zabývá ověřováním a zjišťováním případných nebezpečných vedlejších vlivů nanočástic na zdraví člověka a na životní prostředí [2].

Stačí připomenout nanočástice stříbra. Ty jsou využívány čím dál častěji jako baktericidní úprava například ponožek či jiného oblečení, z něhož se však časem postupně vymývají. Není tedy na místě zamyslet se, co se stane, pokud budou ve větší míře tyto vymyté nanočástice stříbra obsaženy v odpadních vodách? Neovlivní negativně životní prostředí, bakterie žijící v něm, a díky provázanosti přírodních cyklů nakonec i život člověka?

Problematikou nanočástic, jejich syntézou, využitím, ale i vlivem na molekuly živých organismů, organismy a životní prostředí, se zabývá i výzkum na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci. Kromě jiného se zde testuje také toxicita zejména stříbrných nanočástic a jejich vlivu na živé organismy. Bylo například zjištěno, že při vyšších koncentracích stříbra dochází u octomilky obecné (*Drosophila melanogaster*) k výraznému ovlivnění vývoje. Nižší koncentrace stříbra zase vedly ke snížení plodnosti octomilek. Na druhou stranu však díky přizpůsobivosti tohoto organismu došlo během několika generací k obnovení

plodnosti do původního stavu [4]. Prokázán byl i selektivní vliv nanočástic železa na sinice. Přípravek s takto upraveným železem je proto může efektivně likvidovat.

S ohledem na předchozí informace je tedy vhodné nevyužívat bezhlavě bezesporu úžasné až fantastické vlastnosti nových materiálů, ale také intenzivně pracovat na zjišťování možných nebezpečí, která tyto materiály mohou přinést, třeba i za mnoho let.

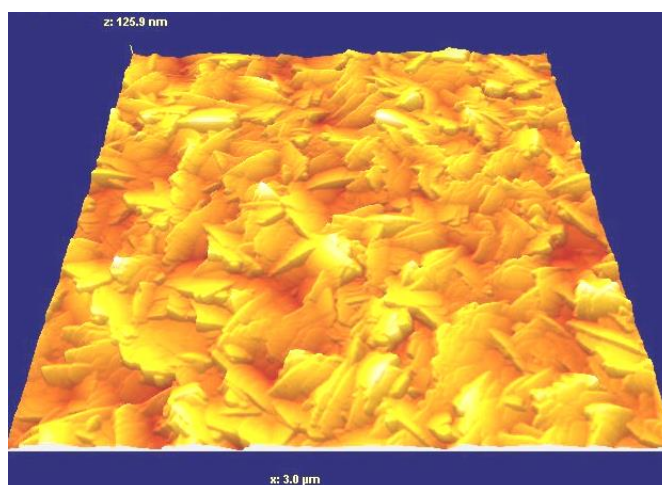
7 Poznámky pro učitele

Kapitola 1

Odlišné vlastnosti materiálů - Při velikosti částic kolem deseti nanometrů se totiž začínají projevovat kvantové efekty, o nichž klasická materiálová věda neuvažuje. Navíc některé fyzikální parametry považované dříve za konstantní, se ukázaly být, u některých látek, výrazně závislé na zmenšující se velikosti částic (např. teplota tání, elektrická vodivost).

Kapitola 3

AFM - Přístroj obsahuje tenký hrot na ohebném nosníku, který se přiblíží na vzdálenost několika nanometrů k povrchu zkoumané látky (tak, aby mohly být uplatněny van der Waalsovy síly). Nad tímto povrchem hrot přejíždí a na základě povahy povrchu je přitahován nebo odpuzován a dochází tak k jeho vychylování (ohýbání) do stran (případně nahoru a dolů v závislosti na metodě). Toto vychylování je snímáno pomocí laserového paprsku, dopadajícího na ohebný nosník, od kterého se laser následně odráží. Na základě místa dopadu odraženého paprsku je vykreslován povrch bod po bodu a získávají informace o souvisejících vlastnostech. Navíc je touto metodou možné s jednotlivými atomy dokonce pohybovat.



Obr. 12 Kalibrační plocha AFM hrotu [16]

Hrot funguje ve dvou režimech. Kontaktní režim je založen na dotyku hrotu a povrchu látky, takže je vhodný pro tvrdé, pevné látky. Hrot se zde pohybuje v horizontální rovině. Měkké látky by mohly být kontaktním způsobem poškozeny, a proto je na ně uplatňován druhý tzv. oscilační režim. Při něm je skenování povrchu prováděno ve vertikální poloze a hrot se pohybuje nejen podél povrchu, ale také ve směrech ke vzorku a od vzorku. Mohou tak být analyzovány povrchy např. měkkých biologických

materiálů nebo uhlíkových nanotrubic. (pozn. metoda AFM je zde popsána principiálně a zjednodušeně)

Kapitola 5

Katalyzátory - Pevné katalyzátory jsou účinné jen na svém povrchu. Čím menší jsou tedy samostatné částice katalyzátoru a zároveň v čím tenčí vrstvě jsou, tím větší účinnou plochu, a tedy i účinnost katalyzátor má.

Podkapitola 5.2.

Tvorba tenisových raket tvořených z uhlíkových nanotrubic probíhá přidružením nanotrubic k sobě a následným tepelným opracováním, kdy raketa dostane svůj tvar.

Podkapitola 5.3.

Boj s nádorovými buňkami - Nádorové buňky mají specifické biologické produkty, na základě kterých by bylo možné je lokalizovat. Pokud by byly speciální nanočástice použity s takovým nosičem, který by měl silnou afinitu právě k specifickým metabolitům nádorových buněk, došlo by k jejich nahromadění pouze v nádorových buňkách. Následným selektivním zvýšením teploty nanočástic (např. pomocí vysokofrekvenčního elektromagnetického záření) by došlo k zničení nádoru bez výraznějšího poškození okolních tkání.

Sekvenování DNA by probíhalo skrze „čtecí“ nanootvory v destičce, které by zaznamenávaly procházející sekvence DNA.

Tetování bude nebo nebude pod určitým druhem světla zářit a tak signalizovat koncentraci glukózy v krvi. Na tetování jsou totiž místo inkoustu použity polymerní nanočástice, které září v přítomnosti glukózy.

8 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Šima J.; Koman M.; Kotočová A.; Segl'a; Tatarko M.; Valigura D.: Anorganická chémie. Slovenská technická univerzita v Bratislavě, Bratislava
2. Zajoncová L.: Vybrané kapitoly z chemie (nejen pro střední školy). UP, Olomouc 2012.
3. Neuwirthová L.: Materiály a nanomateriály. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Ostrava.
4. Vaníčková M.; Soukupová J.; Kvítek L.: Nanotechnologie ve výuce přírodních věd. Chemické listy. 2010, č. 104, str, 945 – 949.

Internetové odkazy

5. Po stopách dávných nanotechnologů [online 2013-11-2]. Dostupné z www.prirodovedci.cz/chemik/clanky/po-stopach-davnych-nanotechnologu

6. Výzkum metod a postupů pro seznámení veřejnosti s prací výzkumného pracovníka prostřednictvím informačních technologií [online 2013-14-2]. Dostupné z www <http://www.umel.feec.vutbr.cz/vit/index.php?option=com_content&view=article&id=567:nanotechnologie&catid=85:aktualni&Itemid=95>
7. Kovové komplexy pentahaptofullerenů [18.2.2013]. Dostupné z www <<http://old.z-moravec.net/chemie/kovove-komplexy-pentahaptofullerenu.php>>
8. Nanotechnology research foundation [18.2.2013]. Dostupné z www <<http://www.nanotechnologyresearchfoundation.org/nanohistory.html>>
9. Profimedia [2.4.2013]. Dostupné z www <<http://www.profimedia.cz/creative>>
10. Nanooze [28.1.2013]. Dostupné z www <<http://www.nanooze.org/main/Nanooze/English.html>>
11. Wikipedie [3.4.2013]. Obrázek upraven pro účely materiálu [3.4.2013]. Originál dostupný z www <http://cs.wikipedia.org/wiki/Mikroskopie_atom%C3%A1rn%C3%ADch_sil>
12. Sportobchod.cz [3.4.2013]. Dostupné z www <<http://www.sportobchod.cz/head-mx-fire-elite12.htm>>
13. TREKshop [3.4.2013]. Dostupné z www <<http://www.trekshop.cz/softshelllove-bundy-kalhoty-obleceni/softshell-bunda-x-avros-panska/>>
14. Xintek [8.4.2013]. Dostupné z www <<http://www.xintek.com/products/afm/>>
15. News and upcoming events [8.4.2013]. Dostupné z www <http://webhost.ua.ac.be/mitac4/gr_news.html>
16. Aurora NanoDevices Inc. [8.4.2013]. Dostupné z <<http://www.aurorand.com/>>
17. Centrum asistované reprodukce. [14.8.2013]. Dostupné z <<http://www.ivfbrno.cz/neplodnost-muze/t1085>>
18. Material Measurement Laboratoria [9.4.2013]. Dostupné z <http://www.nist.gov/mml/bbd/cell_systems/collagen-films-protocol.cfm>
19. Norio Taniguchi. Wikipedie [13.8.2013]. Dostupné z <http://en.wikipedia.org/wiki/Norio_Taniguchi>
20. Science photo library. [14.8.2013] <<http://www.sciencephoto.com/media/92132/enlarge>>