

Středoškolská odborná činnost  
12. Tvorba učebních pomůcek, didaktická technologie

# LUČBA SVĚTELNÁ

Autor: Pavel Měrka  
Škola: Gymnázium Jakuba Škody  
Komenského 29, Přerov, 750 11  
Konzultanti: RNDr. Pavel Teplý, Ph.D.  
Mgr. Luděk Míka

Přerov 2014

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracoval samostatně, a že jsem řádně uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Dále prohlašuji, že tištěná a elektronická verze práce SOČ jsou shodné.

V Přerově dne

Podpis:

# Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Mgr. Lud'ku Míkovi a RNDr. Pavlu Teplému, Ph.D., bez jejichž pomoci by tato práce nemohla vzniknout. Laboratorní práce byly prováděny v laboratoři katedry učitelství a didaktiky chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze a v laboratoři chemie Gymnázia Jakuba Škody.

Velký dík patří také RNDr. Karlu Berkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky k uvedeným textům. Dále bych rád poděkoval všem vyučujícím chemie na Gymnáziu Jakuba Škody za vstřícný přístup a za umožnění práce v laboratoři.

# Anotace

Cílem této práce bylo sestavit návody na méně známé chemické experimenty zabývající se fenoménem luminiscence a doplnit je dostatečně podrobným, zároveň však srozumitelným teoretickým textem. Doposud nebyla publikována práce, která by se takto široce zabývala danou problematikou, řada uvedených návodů nebyla v češtině vůbec publikována. Do práce jsem se snažil zařadit také pokusy, které by reflektovaly nejnovější výzkum a vývoj v chemii. Přestože se jedná o práci primárně určenou k popularizaci chemie, byl kladen důraz také na souvislosti s ostatními přírodními vědami. V neposlední řadě bylo mnoho úsilí věnováno kvalitní fotodokumentaci prováděných pokusů.

## **Klíčová slova:**

Chemie, chemické experimenty, světlo, luminiscence, fluorescence, fosforescence, chemiluminiscence.

# Annotation

The aim of this work is to create guide to lesser known chemistry experiments which are focused on the luminescence. The theoretical part explains physical and chemical principle of the luminescence. The practical section describes fluorescence, fosforescence and chemiluminescence experiments. The text is accompanied by stunning full-color photographs.

## **Keywords:**

Chemistry chemistry experiments, light, luminiscence, fluorescence, fosforescence, chemiluminescence.

# Obsah

Úvod.....	5
1 Metodika .....	6
2 Popis učební pomůcky .....	7
3 Cíle práce .....	8
4 Předpokládané využití.....	9
5 Shrnutí didaktické části.....	10
6 Výsledky práce - vlastní text učební pomůcky .....	11

# Úvod

V poslední době celosvětově vzrůstá snaha o popularizaci přírodních věd. Je to pochopitelné, neboť na nich přímo závisí celá současná společnost. Zároveň se také každá přírodní věda včetně chemie snaží zaujmout co nejvíce mladých talentovaných studentů, kteří jsou pro rozvoj jakéhokoli oboru nepostradatelní. Popularizace vědy je velmi důležitá, právě proto že je přímou investicí do budoucnosti.

Přírodní vědy mají při své popularizaci oproti humanitním vědám jednu ohromnou výhodu a tou je experiment. Experiment napomáhá k pochopení probírané látky, může fungovat jako motivace a v neposlední řadě působí velmi efektním dojmem, což zvyšuje přitažlivost přírodních věd v očích studentů.

V oboru chemie vyšlo v zahraničí i v Česku mnoho bezesporu kvalitních publikací zabývajících se chemickými experimenty. Česká republika však přece jen poněkud zaostává v grafickém pojetí těchto prací. Západní knihy a učebnice bývají obvykle doplněné o obrázky a celkově působí na studenta mnohem přátelštějším dojmem. Mezi podle mého názoru nejvyšší knihy popularizující chemii patří publikace amerického autora Theodora Graye. Jeho práce jsou výjimečné právě i nádhernými fotografiemi, které sám pořídil při provádění jím popsáných experimentů.

Z českých autorů mi byl inspirací například Martin Hrubý, jehož „Zajímavé chemické pokusy“ mi značně pomohly, když jsem začínal ve svém studiu chemie. Inspirující pro mě na těchto návodech je propojení teoretické a praktické stránky experimentu. Tohoto pojetí jsem se snažil držet i při psaní mé práce.

Téma luminiscence jsem si vybral, protože jej považuji za mimořádně krásnou část chemie, které má zároveň velké využití i v běžném životě. První rozsáhlejší česká příručka poskytující návody na experimenty související s chemiluminiscencí (druh luminiscence) vydal Ondřej Šimůnek v roce 2007. Tato internetová kniha se setkala s poměrně velkým ohlasem a stala se oblíbenou publikací, citovanou i v diplomových pracích.

Svou práci jsem koncipoval tak abych pouze nekopíroval návody z práce Ondřeje Šimůnka, ale vytvořil mnohem širší a celistvější publikaci. Některé uvedené pokusy nebyly doposud vydány, jiné vycházejí z anglických překladů.

V budoucnu je v plánu práci ještě více rozšířit. Ačkoli je mi jasné, že to nebude jednoduché, přál bych si následně vydat tuto práci knižně.

# 1 Metodika

O problematiku luminiscence se zajímám již poměrně dlouho. Měl jsem tedy pročtenou většinu volně dostupných článků, ještě před tím než jsem začal uvažovat o psaní této práce.

V létě 2013 jsem na soustředění KSICHTu (Korespondenční seminář inspirovaný chemickou tematikou) vyslechl přednášku Mgr. Ludka Míky na téma luminiscence. Přes něj jsem se seznámil také s mým druhým školitelem RNDr. Pavlem Teplým, Ph.D. Díky nim jsem získal přístup i k zpoplatněným článkům. A co bylo ještě důležitější, mohl jsem ověřit své nápady na experimenty v laboratoři. Měl jsem velké štěstí i v tom, že oba mí školitelé se živě zajímají o fotografování a mohli mi tak pomoci při obrazové dokumentaci prováděných experimentů.

Inspiraci na prováděné experimenty jsem hledal hlavně v zahraničních člancích o popularizaci chemie, v odborných časopisech a patentech.

V průběhu jednoho týdne stráveného v chemické laboratoři se mi podařilo nejen ověřit mnou upravené verze návodů, ale také vymyslet a ověřit návody zcela nové. Do laboratoří učitelství a didaktiky jsem se pak ještě jednou vrátil o jarních prázdninách. To už jsem však měl většinu textů napsaných a pouze jsem ověřoval správnost návodů. Výsledek své práce jsem konzultoval se svými školiteli i s jinými odborníky z oboru chemie.

## 2 Popis učební pomůcky

Práce je rozdělena do tří částí. V teoretické části práce je podrobně, zároveň však srozumitelně popsána fyzikálně chemická podstata luminiscence. Text je na mnoha místech doplněn příklady a ilustracemi. Cílem bylo čtenáři poskytnout informace o základních principech luminiscence. V praktické části věnované fluorescenci a fosforescenci jsou popsány pokusy související s fotoluminiscencí. V poslední části jsou uvedeny návody na chemiluminiscenční experimenty.

Každý návod začíná nadpisem a fotografií prováděného experimentu. Následuje úvodní motivační text, který by čtenáři měl sloužit jako první vhled do dané problematiky. Dále je řazen seznam pomůcek, poučení o bezpečnosti a samotný návod. V teoretické části pokusu může čtenář nalézt vysvětlení probíhajících dějů a dočte se zde také více o látkách, které v experimentu vystupují. Návody na experimenty se často ještě dělí na několik částí a záleží pouze na čtenáři, jestli bude provádět celý experiment nebo jen jeho část. Často jsou ještě přidány další fotografie, které by měly sloužit jako jakási „reklama na pokus“.

Doposud nebyla v češtině publikována práce, která by se takto široce zabývala danou problematikou. Při tvorbě experimentů jsem čerpal především z anglicky psané literatury. Řada uvedených experimentů nebyla zatím popsána v žádné práci. V neposlední řadě bylo mnoho úsilí věnováno kvalitní fotodokumentaci prováděných pokusů. Všechny uvedené fotografie byly pořízeny při praktickém provádění experimentů. Ostatní ilustrace (grafy a vzorce) byly vytvořeny ve speciálních chemických programech, řádně odcitovaných na konci práce. Jedinou výjimkou je spektrum převzaté fluoresceinu, které je však rovněž řádně odcitováno.



### 3 Cíle práce

Hlavním cílem práce bylo vytvořit knihu chemických pokusů, zabývající se tematikou luminiscence. Snažil jsem se přitom publikovat především pokusy, které nebyly v češtině ještě popsány. Fenomén luminiscence jsem si vybral jako téma své středoškolské odborné práce hned z několika důvodů. O tuto problematiku se zajímám již poměrně dlouho a považuji ji za jednu z nejkrásnějších částí chemie. Domnívám se proto, že by mohla oslovit i ostatní středoškolské studenty se zájmem o chemii. Zároveň luminiscence souvisí i s fyzikou a biologii. Nabízí se tedy jako vhodné téma ke komplexnějšímu pochopení přírodních věd. S využitím luminiscence se dnes můžeme setkat téměř na každém kroku a lze očekávat, že počet těchto aplikací ještě poroste. Přesto se však student střední školy příliš s touto problematikou v hodinách nesetká.

Podstata luminiscence je spjata s kvantovou fyzikou a chemii, což je jedna z nejobtížnějších a nejabstraktnějších částí přírodních věd. Není proto divu, že kvantová mechanika často vzbuzuje hrůzu i u vysokoškolských studentů. Praktické experimenty související s touto problematikou však mohou podle mého názoru pomoci při pochopení i takto obtížného učiva.

## 4 Předpokládané využití

Předložená práce má díky svému tématu a rozsahu všestranné použití. Ačkoli se jedná primárně o učební pomůcku určenou k výuce chemie, lze některé kapitoly využít i k názornějšímu výkladu fyziky (elektromagnetické spektrum, UV záření, lom světla, kvantová fyzika...) a biologie (přírodní látky obsažené v rostlinách, důkaz krve pomocí luminolu, zvýraznění cévních svazků rostlin...).

Chemické pokusy zařazené v práci se nejčastěji týkají organické chemie a chemie přírodních látek. Snažil jsem se přitom uvádět pokusy o různé obtížnosti. Některé z experimentů jsou realizovatelné i v domácích podmínkách, na jiné je potřeba již poměrně drahé vybavení a chemikálie. Z vlastní zkušenosti vím, že většina experimentů je velmi efektivní. Některé experimenty jsem prezentoval v rámci menších přednášek v hodinách chemie na našem gymnáziu a byl jsem velmi překvapen zájmem studentů. Kladný ohlas u studentů a učitelů byl také jedním z hlavních důvodů, proč jsem toto téma tak detailně rozpracoval.

Práce může dále sloužit i jako námět na méně známé experimenty pro vedoucí chemických kroužků. Další využití mohou tyto pokusy nalézt při prezentaci chemie na dnech otevřených dveří a na různých akcích pro veřejnost (ať už na středních nebo na vysokých školách), kde je chemie popularizována.

Teoretický text místy přesahuje učivo probírané na středních školách. Vysokoškolské učivo jsem se snažil co možná nejvíce zjednodušit a zároveň se nedopouštět příliš velkých nepřesností. Ačkoli to nebylo vždy jednoduché myslím, že se mi nakonec podařilo najít vhodný kompromis. Do teoretického textu jsem pro snazší pochopení vložil několik praktických příkladů a také ilustrace.

Učební pomůcka je tedy použitelná pro gymnázia nebo střední chemické průmyslové školy. Zároveň je využitelná i pro chemické kroužky a může pomoci studentům se zájmem o chemii při samostudiu.

## 5 Shrnutí didaktické části

### Výukové cíle:

- Podpořit talentované studenty v zájmu o přírodní vědy.
- Popularizace chemie.
- Prezentace aktuálních vědeckých poznatků v rámci středoškolské výuky.
- Upevnění mezipředmětových vztahů mezi chemií fyzikou a biologii.

### Tematický celek učiva:

Poměrně široký s přesahem do ostatních přírodovědných oborů.

#### • **Chemie:**

Obecná a anorganická chemie

(elektronový obal atomu, chemická vazba, kinetika chemických reakcí, halogeny)

Organická chemie a chemie přírodních látek

(chemie aromatických sloučenin, alkoholy a fenoly, karbonylové sloučeniny, chemie karbonylových sloučenin, deriváty karboxylových sloučenin, přírodní barviva, chemie potravin)

#### • **Fyzika:**

(elektromagnetické spektrum, UV záření, lom světla, kvantová fyzika, difuze a proudění kapalin)

#### • **Biologie:**

(Přírodní látky obsažené v rostlinách a houbách, zvýraznění cévních svazků rostlin, fotosyntéza – chlorofyl, důkaz krve pomocí luminolu)

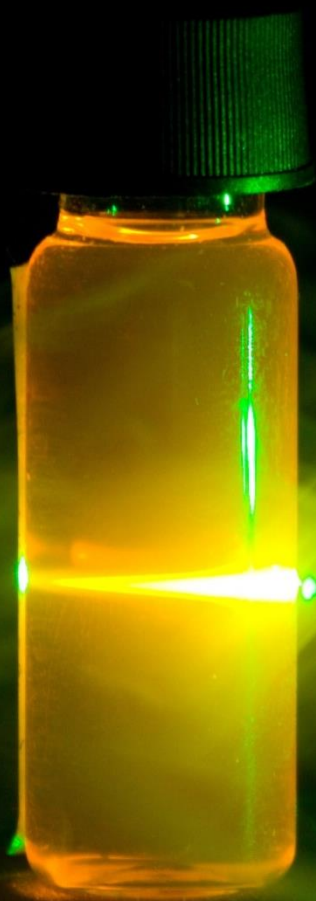
### Ročník studia:

Závisí na vzdělávacím plánu platném na dané škole. Vzhledem k velkému rozsahu práce a přesahu do ostatních přírodních věd lze však tvrdit, že pomůcka je uplatnitelná prakticky v jakémkoli ročníku vyššího gymnázia.

## **6 Výsledky práce - vlastní text učební pomůcky**

# LUČBA SVĚTELNÁ

Pavel Měrka



# Obsah

Úvod	3
<b>Teoretická část</b>	4
Světlo jako částice a vlnění	5
Luminiscence z fyzikálního pohledu	7
Excitovaný stav molekul a mechanismus luminiscence	8
Rozdělení luminiscence	10
Fluorescence a fosforescence	11
Chemiluminiscence	16
<b>Praktická část - Fluorescence a fosforescence</b>	17
Zdroje UV záření	18
Fluorescence běžných předmětů	19
Extrakce a fluorescence alkaloidů z kořene vlašovičnicku	25
Extrakce kurkuminu	29
Příprava a reakce fluoresceinu	33
Uhlíkové kvantové tečky a oxidy grafenu	38
<b>Praktická část - Chemiluminiscence</b>	42
Pokusy se svítícími tyčinkami	43
Chemiluminiscence singletového kyslíku	47
Trautz–Schoriginova reakce	51
Chemiluminiscence luminolu	54
Chemiluminiscence fenyloxalátů	62
Závěr	67
Použitá literatura	68

# Úvod

Exaktní definice luminiscence je poměrně složitá. Zjednodušeně lze však říci, že luminiscence je vyzařování světla, které není způsobeno vysokou teplotou tělesa. Domnívám se, že luminiscence představuje jeden z nejkrásnějších jevů na pomezí tří oborů: chemie, fyziky a biologie.

Nejznámějším příkladem živočicha využívajícího luminiscenci je světluška větší (*Lampyrus noctiluca*). Kromě světlušek světélkují také některé druhy ryb, žraloků, mořských červů, hub a bakterií. Bakterie žijící v tropických mořích jsou dokonce schopny díky **bioluminiscenci** rozzářit celé pláže. Tento jev, v angličtině nazývaný jako „milky seas effect“, byl popsán i v knize světoznámého francouzského spisovatele Julese Verne Dvacet tisíc mil pod mořem:

„Nautilus se vznášel uprostřed světélkující vrstvy, jejíž zář byla v tom temnu až oslňující. Vydávaly ji miliardy světélkujících organismů a jejich jiskření se odrazem o kovový trup stroje ještě zvýšilo. Spatřil jsem v té světelné záplavě jakési blesky, jako by tam vytékalo ze žhavé pece do moře roztavené olovo nebo kovové pruty rozžhavené do bílého žáru. Ne, to nebylo klidné vyzařování našeho obyčejného osvětlení. Byla v tom živá síla a neobyčejný pohyb. Bylo zřejmé, že to je živé světlo! Byl to opravdu obrovský shluk mořských nálevníků, droboučkových světlušek, tělísek z průhledného rosolu, která mají nitkovitá tykadla a kterých lze ve třiceti krychlových centimetrech vody napočítat pětadvacet tisíc.“<sup>1</sup>

Historicky první **chemiluminiscenční reakce** mimo živý systém byla pozorována roku 1669 německým kupcem a amatérským alchymistou **Hennigem Brandtem**. Ten ve snaze vytvořit kámen mudrců zakoncentroval více než 50 litrů lidské moči na hustou kašovitou směs, kterou destiloval, a vzniklý bílý fosfor nechal kondenzovat pod vodou. Už na začátku destilace si povšiml, že páry unikající ze směsi bíle světélkují. Proto pojmenoval novou látku světloň latinsky *Phosphorus*. Ze stejné doby pochází i první zmínky o boloňském kameni (*Lapis Boloniensis*).

Boloňský kámen (chemicky sulfid barnatý) je schopen po nasvícení slunečním světlem krátkou chvíli světélkovat. Tomuto jevu se říká **fosforescence**. Studium fosforescenčních vlastností solí uranu stálo o několik století později na počátku objevu radioaktivity, když **Henri Becquerel** zkoušel exponovat fotografické desky různými fosforeskujícími látkami. Zjistil při tom, že soli uranu exponují fotografické desky i bez předchozího osvětlení denním světlem, z čehož usoudil, že uran vydává neviditelné záření.

V dnešní době se s luminiscencí můžeme setkat prakticky denně. Kompaktní zářivky využívají luminofor, který přeměňuje UV záření vzniklé uvnitř výbojové trubice na viditelné světlo. Tento typ luminiscence se nazývá **fluorescence**. Fluorescence se využívá také k ochraně bankovek, ve fluorescenční mikroskopii nebo ke světelným efektům na diskotékách.

---

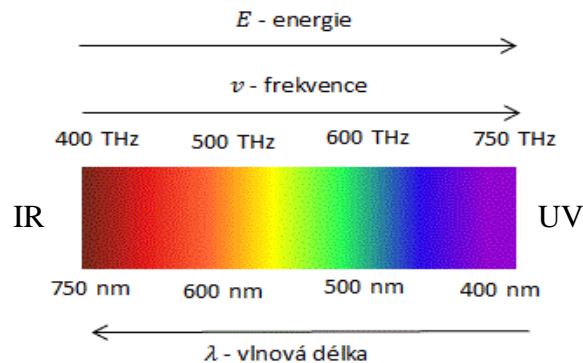
<sup>1</sup> VERNE, Jules. 20 000 mil pod mořem. Vyd. 1. Brno: Tribun, 2007. 340 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-87139-20-2

# **Teoretická část**



# Světlo jako částice a vlnění

Jako světlo označujeme část elektromagnetického záření v rozmezí vlnových délek 400 až 750 nm.<sup>2</sup> Rozložíme-li denní světlo skleněným hranolem, můžeme pozorovat celé viditelné spektrum znázorněné na obrázku 1. Z obrázku je patrné, že červené světlo má vyšší vlnovou délku než světlo modré.



Obrázek 1: Viditelné spektrum

Za fialovým světlem se v elektromagnetickém spektru nachází ultrafialové záření, rentgenové záření a paprsky gama. Na opačné straně spektra nalezneme infračervené záření (využívané například v dálkových ovladačích), mikrovlny a rádiové vlny (Obrázek 2). Pro všechny tyto formy elektromagnetického záření je konstantní rychlost šíření (přibližná rychlost světla  $c \cong 3 \times 10^8$ ).

Vlnová délka je spjata s frekvencí záření a rychlostí světla podle rovnice:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

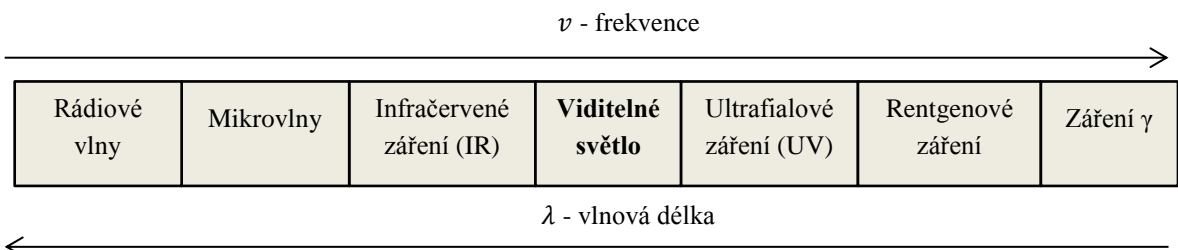
$\nu$  – frekvence (občas značena také písmenem  $f$ )

$c$  – rychlost světla

$\lambda$  – vlnová délka

Z rovnice je patrné, že stačí udávat pouze vlnovou délku nebo frekvenci. Druhou veličinu je možné dopočítat. V praxi se u světla častěji uvádí vlnová délka, frekvence je užívanější u rádiových vln a mikrovln.

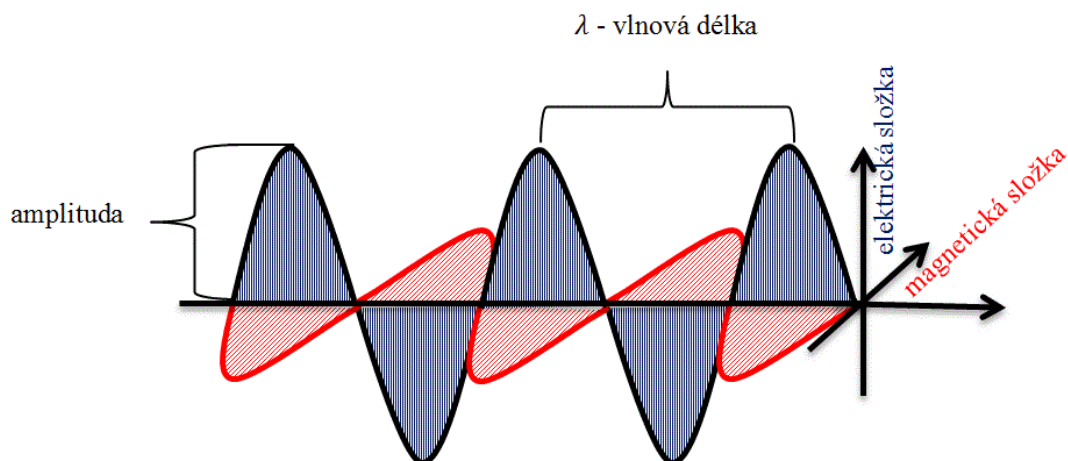
Frekvence elektromagnetického záření roste od červeného světla k modrému (tj. opačně než vlnová délka).



Obrázek 2: Elektromagnetické spektrum

<sup>2</sup> Tyto hodnoty nejsou přesné. Každý člověk má tyto hranice nastaveny jinak. U zvířat se pak vnímání vlnových délek světla liší ještě výrazněji.

Intenzita elektromagnetického záření se liší amplitudou (výkmitem) elektromagnetické vlny. Intenzivnější světlo má větší amplitudu než světlo slabší. Pro úplnost nutno dodat, že kromě amplitudy, vlnové délky a rychlosti šíření je pro světlo charakteristická také polarizace (rovina ve které světlo kmitá).



Obrázek 3: Elektromagnetické záření tvoří **elektrická** a **magnetická** složka, které jsou navzájem kolmé. Vlna se šíří prostorem rychlostí světla  $c \approx 3 \times 10^8$ .

Na světlo lze nahlížet také jako na proud částic – fotonů. Tato představa vznikla na přelomu 19. a 20. století díky teoriím Maxe Plancka, které o pár let později rozvinul Albert Einstein.

Fotony si můžeme zjednodušeně představit jako malinké „balíčky“ energie, které se pohybují rychlostí světla. energii fotonu lze vypočítat podle rovnic:

$$E = h\nu$$

$$E = h \times \frac{c}{\lambda}$$

$E$  – energie

$h$  – Planckova konstanta;  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}$

Energie fotonů stoupá s frekvencí elektromagnetického záření. Fotony tvořící modré světlo mají větší energii než fotony tvořící červené světlo.

### Výpočet energie červeného a modrého světla:

$$E = h \times \frac{c}{\lambda}$$

Červené světlo  $\lambda = 700 \text{ nm} = 700 \times 10^{-9} \text{ m}$

Modré světlo  $\lambda = 400 \text{ nm} = 400 \times 10^{-9} \text{ m}$

Dosazením do rovnice:

$$E (\text{červené světlo}) = 6,626 \times 10^{-34} \times \frac{3 \times 10^8}{700 \times 10^{-9}} \text{ J} = \underline{2,840 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$E (\text{modré světlo}) = 6,626 \times 10^{-34} \times \frac{3 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} \text{ J} = \underline{4,970 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

Vynásobením Avogadrovou konstantou  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  získáme energii 1 molu fotonů.

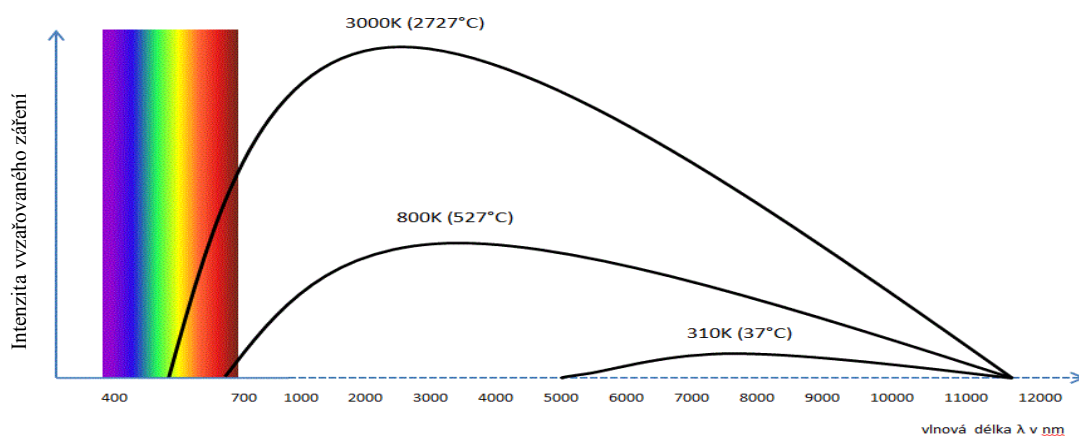
$E(\text{červené světlo}) = 171 \text{ KJ/mol}$

$E(\text{modré světlo}) = 299 \text{ KJ/mol}$

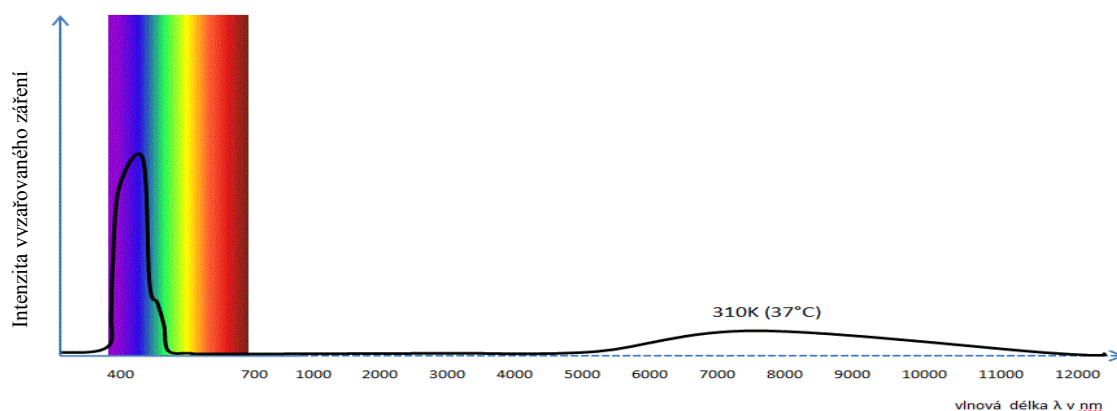
# Luminiscence z fyzikálního pohledu

Termodynamika rozlišuje dva druhy zdrojů světla. Tepelné (termodynamicky rovnovážné) zdroje vyzařují světlo díky tepelnému pohybu molekul. Těleso o pokojové teplotě vyzařuje jen velmi slabě, a to v infračervené oblasti s maximem okolo 8000 nm. S rostoucí teplotou se vlnová délka maxima vyzařovaného elektromagnetického záření zkracuje a posouvá z infračerveného záření do oblasti viditelného světla. Zároveň se také zvyšuje intenzita vyzařovaného elektromagnetického záření (Obrázek 4). Při teplotě okolo 800 K začne těleso slabě červeně svítit. Za ještě vyšších teplot vzniká kromě červeného světla také světlo oranžové a žluté, až nakonec bude těleso svítit bíle (v celém viditelném spektru).

Slunce má dokonce tak vysokou teplotu, že vyzařuje i ultrafialové záření. Dalším donedávna hojně používaným termodynamicky rovnovážným zdrojem světla je klasická žárovka s wolframovým vláknem. Jestliže část spektra vyzařovaného tělesem výrazně převyšuje tepelné záření, jedná se o luminiscenci (Obrázek 5). Jinými slovy: pokud těleso vyzařuje kromě infračerveného i viditelné záření a má teplotu nižší než 800 °C, jedná se téměř vždy o luminiscenci.



Obrázek 4: Přibližná spektra vyzařovaná tepelnými (termodynamicky rovnovážnými) zdroji elektromagnetického záření.



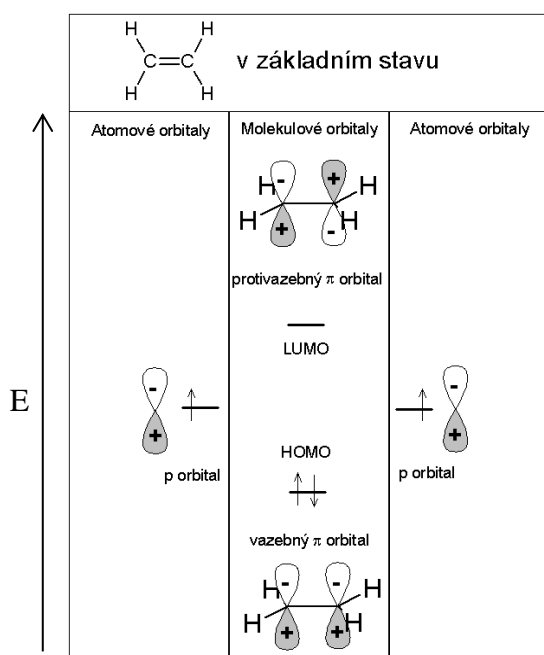
Obrázek 5: Příklad spektra vyzařovaného při luminiscenci (termodynamicky nerovnovážným zdrojem záření).

# Excitovaný stav molekul a mechanismus luminiscence

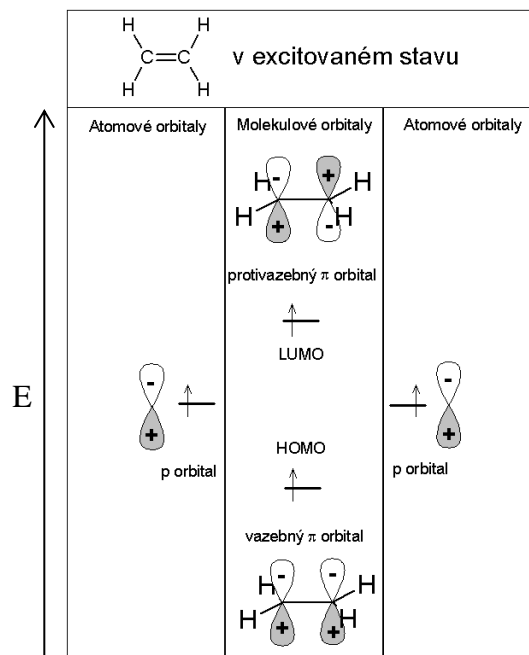
Elektrony v molekulách se nacházejí v molekulových orbitalech. Molekulový orbital, podobně jako atomový orbital, je prostor, ve kterém se elektron vyskytuje s vysokou pravděpodobností. Energie elektronu je v molekule kvantována, elektron může nabývat pouze určité hodnoty energie příslušných molekulových orbitalů.

Molekulové orbitály vznikají kombinací dvou nebo více atomových orbitalů. Celkový počet orbitalů přitom zůstává zachován. Splnutím dvou p orbitalů při vzniku  $\pi$  vazby v ethenu vznikají dva molekulové orbitály jeden s nižší (vazebný) a druhý s vyšší energií (protivazebný). Vazebný orbital vzniká přiblížením částí p orbitalů se souhlasným znaménkem vlnové funkce, protivazebný orbital vzniká sloučením opačně orientovaných p orbitalů (Obrázek 6).

Elektrony v molekule se snaží obsadit molekulové orbitály o co možná nejnižší energii (Obrázek 6). Přitom dodržují všechna obvyklá pravidla kvantové mechaniky (Pauliho princip vylučnosti, Hundovo pravidlo). Jestliže se elektron vyskytuje v molekulovém orbitálu s vyšší energií, než kterou má nejvyšší obsazený orbital v základním stavu, mluvíme o tzv. excitovaném stavu (Obrázek 7). Molekulový orbital s nejvyšší energií, který je v základním stavu ještě obsazen, se často označuje zkratkou HOMO (z anglického Highest Occupied Molecular Orbital). Nejnižší neobsazený orbital bývá označován zkratkou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) – do tohoto orbitálu přechází elektron po excitaci.



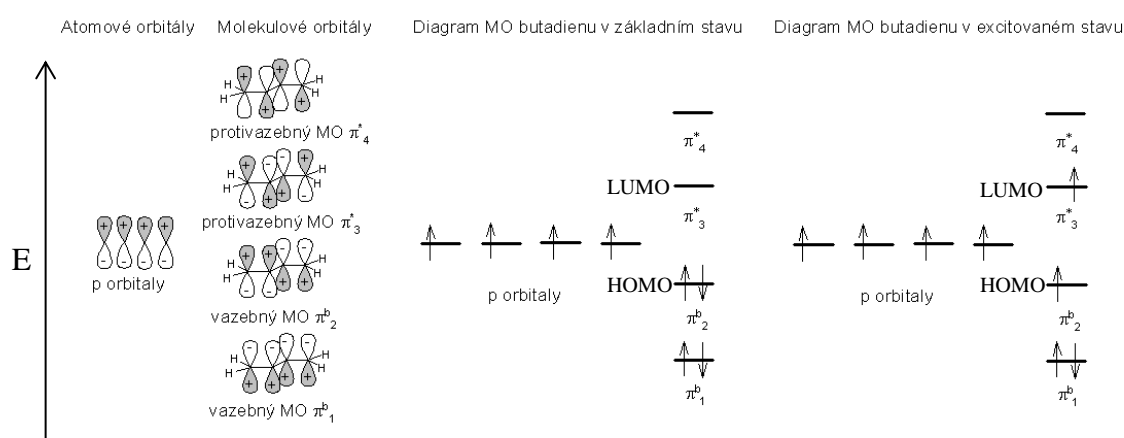
Obrázek 6: Molekula ethenu v základním stavu. Elektrony jsou znázorněny šipkami.



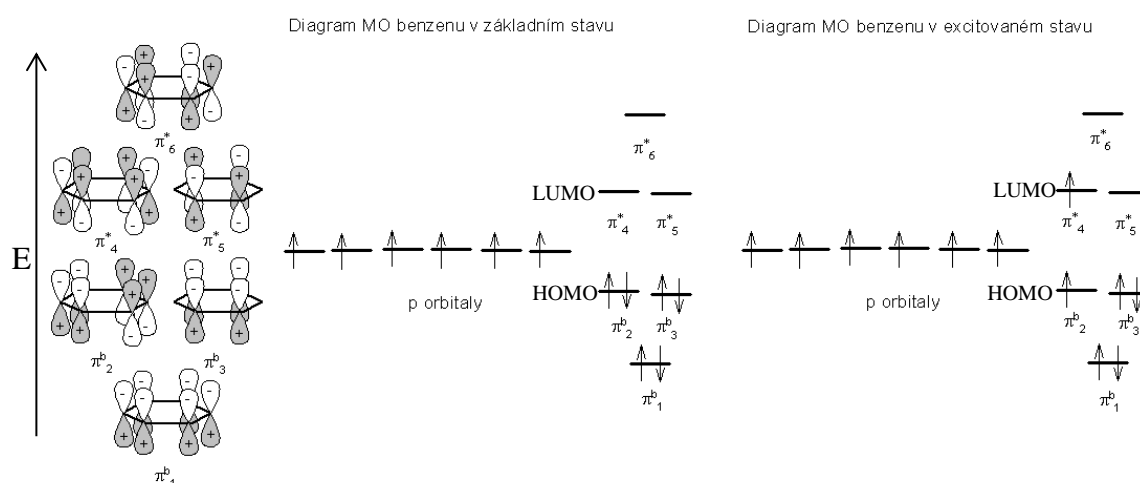
Obrázek 7: Molekula ethenu v excitovaném stavu. Elektrony jsou znázorněny šipkami.

Délka života excitovaného stavu je obvykle<sup>3</sup> velmi krátká. Energeticky bohatý excitovaný stav téměř okamžitě uvolní přebytečnou energii, buď ve formě tepla (vibrace vazby), nebo ve formě světla (emise fotonu). Právě přechod elektronu z excitovaného do základního stavu za současného vyzáření fotonu je podstatou luminiscence. Energie vyzářeného fotonu odpovídá energetickému rozdílu mezi excitovaným a základním stavem.

V praxi dochází k luminiscenci u mnohem složitějších molekul, než je ethen. Energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO orbitalem je totiž v ethenu příliš vysoký (asi 724 kJ/mol). Foton vzniklý při takovémto přechodu by měl 165 nm. U butadienu je energetický rozdíl menší asi jen 553 kJ/mol (vlnová délka fotonu 217 nm). Benzen se třemi konjugovanými dvojnými vazbami pak již skutečně fluoreskuje<sup>4</sup> v UV oblasti, a to při 303 nm.



Obrázek 8: Diagram molekulových orbitalů butadienu.



Obrázek 9: Diagram molekulových orbitalů benzenu.

<sup>3</sup> U látek v pevné fázi může docházet k „zamrznutí“ excitovaného stavu (viz termoluminiscence).

<sup>4</sup> V předchozích případech vykazuje ethen a butadien pouze silnou absorpci při uvedených vlnových délkách. K luminiscenci zřejmě nedochází.

# Rozdělení luminiscence

Luminiscenci dělíme podle způsobu, jakým vzniká excitovaný stav, nebo podle podnětu, který způsobí přechod elektronu z excitovaného do základního stavu:

## **Fotoluminiscence**

Molekula je excitována elektromagnetickým zářením o vhodné vlnové délce. Nejčastěji se používá UV záření. Fotoluminiscence se dále dělí podle rychlosti návratu elektronů z excitovaného do základního stavu a z toho plynoucí doby dosvitu:

- Fluorescence - přechod elektronu z excitovaného stavu do základního stavu je povolený. V praxi to znamená, že luminiscence uhasíná prakticky okamžitě po tom, co přestane účinkovat UV záření (zhruba do  $10^{-6}$  s).
- Fosforescence – přechod je zakázaný, k deexcitaci elektronů dochází relativně pomalu. Luminiscence trvá i po vypnutí excitačního zdroje (cca. sekundy až dny).

## **Chemiluminiscence**

Excitovaný stav vzniká při chemické reakci jako meziprodukt. Speciálním případem je chemiluminiscence probíhající v živém organismu – bioluminiscence, nebo chemiluminiscence probíhající při elektrochemickém ději takzvaná elektrochemiluminiscence.

## **Mechanoluminiscence**

V tomto případě vznikají excitované stavy díky vnějšímu mechanickému podnětu (tlaku, tření, drcení krystalů).

## **Termoluminiscence**

Krystal látky se nejdříve libovolným procesem excituje. Vzniklý excitovaný stav je za pokojové teploty mimořádně stabilní. Po zahřátí se však deexcituje za emise světla.

Kromě těchto čtyř nejobvyklejších druhů luminiscence, existuje také sonoluminiscence (světlo vzniká při působení velmi hlasitého zvuku na mikroskopické bublinky v kapalině), katodoluminiscence (této luminiscence využívaly klasické CRT televizory), radioluminiscence (k luminiscenci dochází po dopadu rentgenového záření) a mnohé další.

# Fluorescence a fosforescence

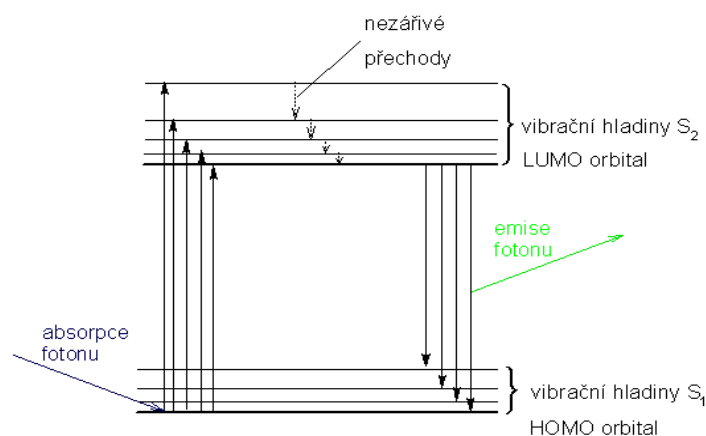
Jak už bylo zmíněno, k fluorescence a fosforescenci dochází po excitaci molekuly elektromagnetickým zářením, obvykle ultrafialovým. Základní principy fotoluminiscence byly popsány polským fyzikem Alexandrem Jablonským. V roce 1935 navrhl Jablonský slavný diagram, který po něm dodnes nese jeho jméno.

## Jablonského diagram a fluorescence

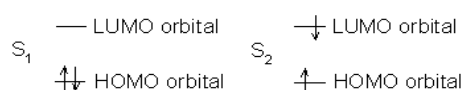
Na začátku fluorescence se elektrony vyskytují v základním stavu, kterému přísluší nejnižší energetická hladina  $S_1$ .

Hladiny  $S_1$  jsou odvozeny od vibračních a rotačních hladin nejvyššího obsazeného molekulového orbitalu (HOMO). Vibrační hladiny vznikají díky vibraci vazeb a z toho plynoucí změně tvaru a energie molekulového orbitalu. Základní energie orbitalu se tedy rozpadne na více energetických hladin.

Při excitaci molekuly vhodným elektromagnetickým zářením molekula absorbuje foton a dojde k přechodu elektronu do jedné z vyšších vibračních hladin  $S_2$ , které jsou odvozeny od LUMO orbitalu. Z této hladiny elektron „spadne“ přes několik vibračních hladin až do nejnižší vibrační hladiny  $S_2$ , přičemž se přebytečná energie přemění na teplo. Přechod elektronu mezi vibračními hladinami  $S_2$  se také někdy nazývá nezářivý, neboť nedochází k emisi fotonu. Elektron je však nestabilní i v nejnižší hladině  $S_2$ , a proto během několika nanosekund přechází do jedné z vibračních hladin základního stavu  $S_1$ . Při tomto svítivém přechodu se uvolňuje přebytečná energie ve formě fotonu. Nově vzniklý foton má menší energii a z toho plynoucí větší vlnovou délku, než měl foton, který byl molekulou pohlcen.



konfigurace elektronů v HOMO a LUMO orbitalu:



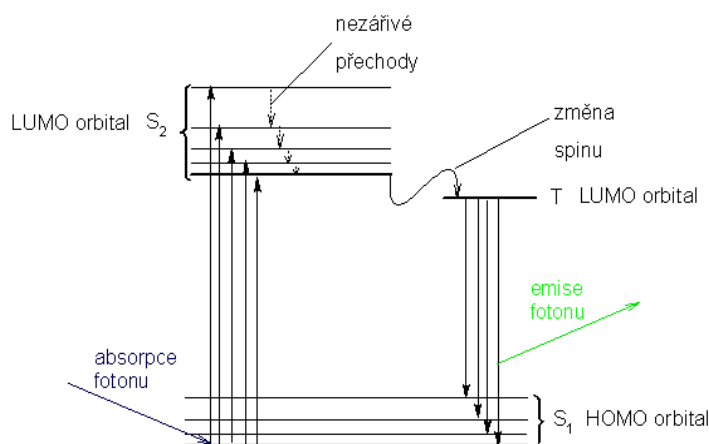
**Obrázek 10: Jablonského diagram pro fluorescence.**

## Jablonského diagram a fosforescence

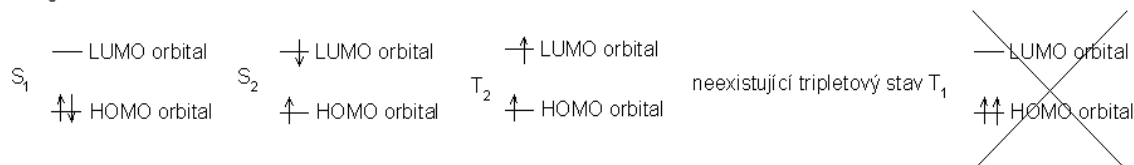
Písmenko S v Jablonském diagramu značí, že se molekula nachází v singletovém stavu. To znamená, že součet spinů všech elektronů se rovná nule. K tomu dochází, je-li spin obou elektronů opačný. V diagramu MO je tato skutečnost označena opačnou orientací šipek. Tripletový stav (v Jablonského diagramu označený písmenkem T) vzniká, je-li spin obou elektronů shodný. K tomu může dojít pouze v excitovaném stavu, neboť dva elektrony ve stejném orbitalu nemohou mít stejný spin (Pauliho princip vylučnosti).

První kroky fosforescence probíhají naprosto stejným způsobem jako u fluorescence. Elektron v nejnižší hladině  $S_1$  se díky absorpci fotonu excituje a přejde do jedné z vibračních hladin  $S_2$ . Přebytečnou energii ztratí při nezářivých přechodech. Následně však dojde ke změně spinu elektronu a molekula přechází do tripletového stavu  $T_2$ .

Při přechodu elektronu do základního stavu a zachování spinu tripletového stavu, by v jednom orbitalu byly dva elektrony o stejném spinu, což odporuje Pauliho principu vylučnosti<sup>5</sup> (stav  $T_1$ ). Proto se tento přechod nazývá zakázaný. K přechodu elektronu z tripletového do základního stavu nicméně dochází<sup>6</sup>. Tento děj je však mnohonásobně pomalejší než zářivý přechod u fluorescence. Proto fosforescence může doznívat velmi dlouho.



konfigurace elektronů v HOMO a LUMO orbitalu:



Obrázek 11: Jablonského diagram pro fosforescenci.

<sup>5</sup> Elektrony by měly všechna kvantová čísla stejná + stejný spin.

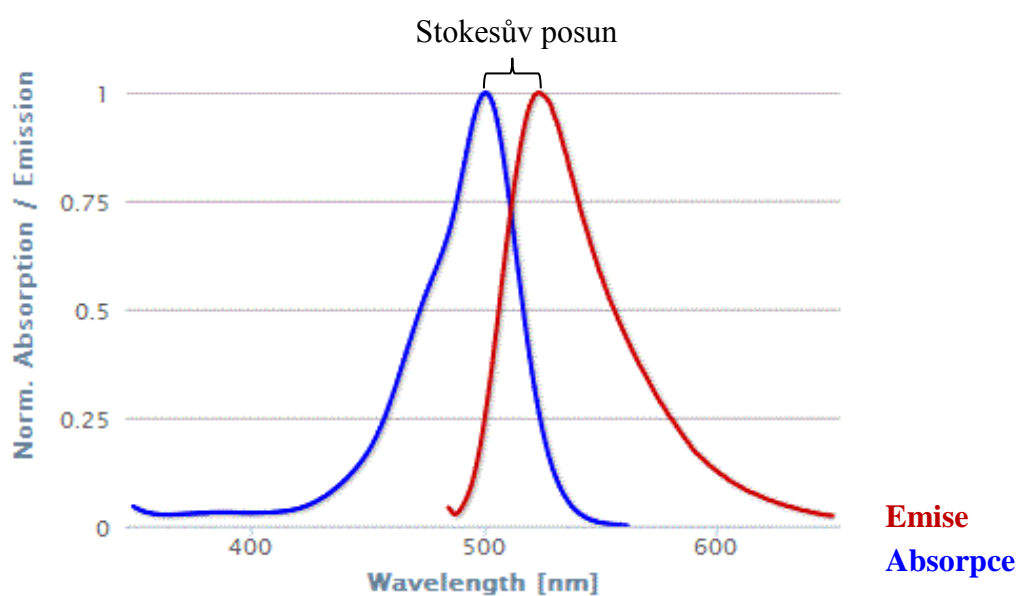
<sup>6</sup> Zároveň při tomto přechodu dochází také ke změně spinu.



## Důsledky Jablonského diagramu - absorpční a emisní spektra

Při absorpci fotonu a následné excitaci molekuly dochází vždy k přechodu elektronu z nejnižší vibrační hladiny  $S_1$  do libovolné vibrační hladiny  $S_2$ . V praxi to znamená, že molekula je schopna absorbovat elektromagnetické záření v určitém rozmezí vlnových délek. Toto rozmezí se nazývá absorpční spektrum. Analogicky k emisi fotonu dochází vždy při přechodu elektronu z hladiny  $S_2$  do libovolné vibrační hladiny  $S_1$  a vzniká emisní spektrum.

Na obrázku 12 je zobrazeno absorpční a emisní spektrum fluoresceinu. Emisní spektrum se vždy nachází v oblasti s vyšší vlnovou délkou než spektrum absorpční. Rozdíl mezi maximem absorpčního a emisního spektra se nazývá Stokesův posun. Právě Stokesův posun je přímým důsledkem přeměny části energie původního záření na teplo.



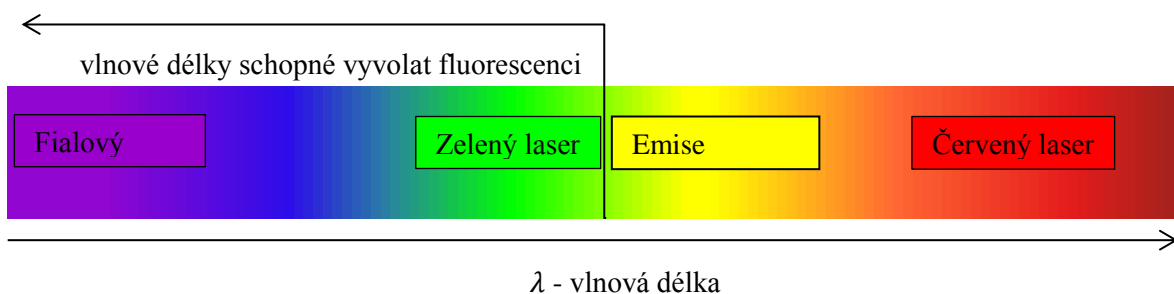
Obrázek 12: Absorpční a emisní spektrum fluoresceinu.<sup>[27]</sup>



Obrázek 13: Fluorescenční barviva s různými emisními spektry.

### Stokesův zákon:

K excitaci lze použít pouze záření s nižší vlnovou délkou (s vyšší energií), než má mít záření vzniklé. K excitaci žlutého fluorescenčního barviva lze použít zelený laser a fialový laser (Obrázek 15 a Obrázek 16). Červený laser fluorescenci nevyvolá (Obrázek 17).



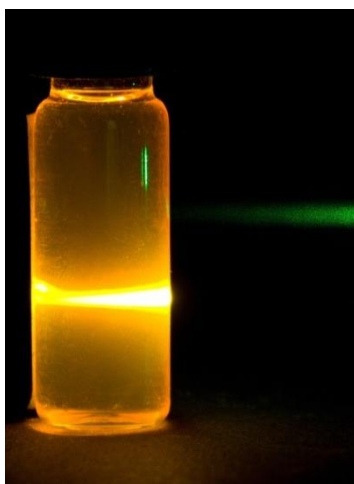
Obrázek 14: Stokesův zákon.

### Vavilovův zákon:

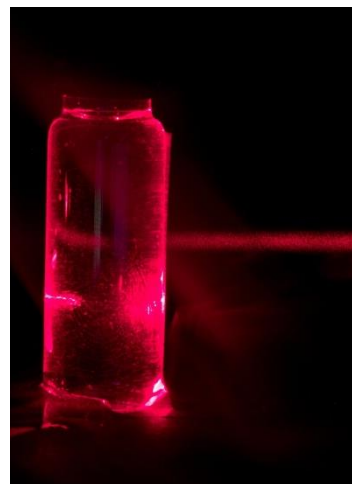
Vlnová délka vyzařovaného světla nezávisí na vlnové délce absorbovaného světla. Excitujeme-li žlutě fluoreskující barvivo, zeleným a modrým laserem barva vyzařovaného záření bude v obou případech stejná (žlutá).



Obrázek 15: Modrý laser vyvolává fluorescenci.




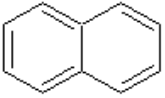
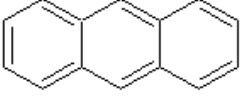
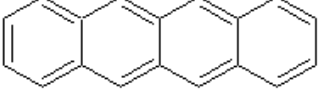
Obrázek 16: Zelený laser vyvolává fluorescenci



Obrázek 17: Červený laser nevyvolává fluorescenci.

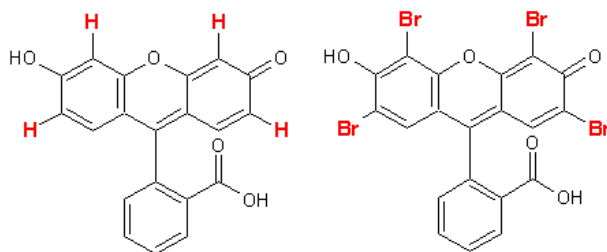
## Fluorescence a struktura molekuly

Jen poměrně malá část všech známých organických sloučenin vykazuje viditelnou fluorescenci. Aby molekula mohla fluoreskovat, musí obsahovat konjugovaný systém dvojných vazeb. Fluorescenci ve viditelné části spektra nikdy nevykazují nasycené sloučeniny. Benzen, typická sloučenina s konjugovaným systémem vazeb  $\pi$ , má emisní spektrum posunuté hluboko UV oblasti. Fluorescence benzenu tedy není viditelná okem. S rostoucí velikostí konjugovaného systému se emisní spektrum molekuly přibližuje do viditelné části spektra. Obecně platí, že čím je konjugovaný systém rozsáhlejší, tím více je spektrum posunuté k vyšším vlnovým délkám.

Název	Vzorec	Emise max	Barva
Benzen		300	UV (neviditelné)
Naftalen		320	UV (neviditelné)
Anthracen		400	Fialová
Tetracen		480	Zelená

Ze sloučenin, které jsou tvořené pouze aromatickými kruhy, nejintenzivněji fluoreskuje perylen a 9,10-bisfenylanthracen.

Polohu absorpčního a emisního spektra lze ovlivnit také zavedením různých funkčních skupin, které mění elektronové poměry v konjugovaném systému. Fluorescein vykazuje intenzivní zelenou fluorescenci. Záměnou čtyř atomů vodíku za brom vzniká eosin, který fluoreskuje oranžově.



Obrázek 18: Vzorec fluoresceinu a eosinu. Substituované atomy jsou zvýrazněny červeně.



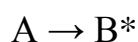
Obrázek 19: Srovnání fluorescence fluoresceinu (vlevo) a eosinu (vpravo).

# Chemiluminescence

Většina chemických reakcí se zbavuje přebytečné energie ve formě tepla. Chemiluminiscenční reakce jsou vzácnou skupinou reakcí, u nichž se vzniklá energie uvolní ve formě fotonu (světla).<sup>7</sup> Chemiluminescence je svým mechanismem velmi podobná již popsané fotoluminiscenci. Hlavním rozdílem je způsob jakým dochází ke vzniku excitovaného stavu. Deexcitace se řídí stejnými pravidly jako u fluorescence.

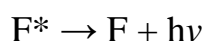
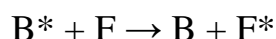
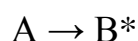
## Mechanismus chemiluminescence:

Všechny chemiluminiscenční reakce se řadí mezi redoxní reakce a mají podobný obecný mechanismus:



Při reakci se výchozí látka A přeměňuje na meziprodukt B\*, jehož elektrony se vyskytují v excitovaném stavu. Dále je reakce analogická k fluorescenci, dochází k přechodu elektronů do základního stavu a vzniku produktu B za vyzáření fotonu  $h\nu$ . V praxi tak probíhá například chemiluminescence singletového kyslíku, luminolu a bílého fosforu.

Některé chemiluminescence probíhají poněkud složitějším mechanismem:



V první reakci nejdříve dochází ke vzniku excitovaného meziproduktu B\* stejně jako v předchozím mechanismu. Meziprodukt B\* ale nevyzáří světlo. Místo toho předá svou energii fluorescenčnímu barvivu F, které se excituje. V posledním kroku dojde k vyzáření přebytečné energie fluorescenčního barviva ve formě fotonu. Meziprodukt B\* je v tomto mechanismu vlastně jakýsi chemický analog UV záření při fluorescenci. Takto probíhá chemiluminescence fenyloxalátů. Bez přítomnosti fluorescenčního barviva se meziprodukt B pomalu deexcituje nezářivými přechody a všechna energie se přemění na teplo.

---

<sup>7</sup> V reálných chemiluminiscencích se kromě světla uvolňuje i nepatrné množství tepla.

**Praktická část**  
**Fluorescence a fosforescence**

# Zdroje UV záření

K pokusům s fluorescencí a fosforescencí je kromě klasického laboratorního vybavení a chemikálií nutný také zdroj ultrafialového záření.

Podle vlnové délky se UV záření dělí:

Typ UV záření	Vlnová délka
UV A	400 nm - 320 nm
UV B	320 nm - 280 nm
UV C	méně než 280 nm

K excitaci naprosté většiny látek postačuje UV-A záření. Asi nejvhodnějším a zároveň levným<sup>8</sup> zdrojem takového záření je UV úsporná žárovka. Další možnost představují UV zářivky, které však ke svému provozu potřebují také startér a tlumivku. UV led diody jsou slabé zdroje záření a pro pozorování fluorescence se příliš nehodí. Jako malý zdroj pro excitaci fluorescenčních barviv je mnohem vhodnější modrý laser s výkonem do 5 mW. Takovéto lasery lze zakoupit i na českých internetových obchodech. Finančně výhodnější je však nákup na zahraničních stránkách.<sup>9</sup>

## **Bezpečnost práce s UV zářením:**

Blízké ultrafialové záření je naprosto bezpečné a využívá se dnes běžně k světelným efektům v barech a na diskotékách. Vážnější nebezpečí nepředstavuje ani modrý laser, pokud jeho výkon nepřekračuje 5 mW. Jisté riziko mohou představovat speciální zdroje záření UV B a UV C.

---

<sup>8</sup> Na internetových obchodech k dostání od 100 Kč.

<sup>9</sup> Zhruba od 80 Kč (Ebay); poštovné většinou zdarma.

# 1

## Fluorescence běžných předmětů



Obrázek 20: Fluorescence toniku za použití modrého laseru. Na hladině je patrný úplný odraz světla.

Fluorescenci vykazuje mnoho předmětů, se kterými se každodenně setkáváme. Fluorescenční barviva se používají na ochranu bankovek před paděláním, jsou obsažena ve zvýrazňovačích textu nebo v diskotékových lacích na nehty.

Ochrana bankovek pomocí fluorescenčních barev byla poprvé na našem území použita už za protektorátu. V současnosti najdeme fluorescenční ochranné znaky nejen na bankovkách, ale i na kolcích, stravenkách a jiných důležitých dokladech. Další využití nacházejí fluorescenční látky jako optické zjasňovače při bělení textilu a papíru. Tato bělidla pohlcují neviditelnou ultrafialovou část denního světla a vyzařují bílé světlo. Proto se oblečení vyprané v těchto pracích práscích zdá být „bělejší než bílé“.

# Experimentální část

## Chemikálie

### 1.2

Ethanol	5% kyselina chlorovodíková
Ethylacetát	(12 ml 37% HCl zředte v 88 ml H <sub>2</sub> O)

## Laboratorní vybavení

Kádinky	Erlenmeyerova baňka
Třecí miska s tloučkem	Odměrný válec

## Bezpečnost

Ethanol i ethylacetát jsou vysoce hořlavé látky.

## 1.1 Ověření fluorescence běžně dostupných předmětů

Okamžitě po zapnutí UV lampy si můžeme povšimnout fluorescence laboratorních pláštěů. Postupně pod UV lampu umísťujete některé z těchto předmětů:

Bankovky	Bílé oblečení
Občanský průkaz	Prací prášky (některé prací prášky vykazují i krátkou fosforescenci)
Řidičský průkaz	Zvýrazňovače textu
Jízdenky MHD (Praha, Brno)	Láhev od limonády Mountain dew
Stravenky	Diskotékové laky na nehty
Poštovní známky	Plastové zapalovače
Reflexní proužky na oblečení	Cedule označující nouzový východ (zelená fosforescence)
List bílého papíru A4	

Fluorescenční vlastnosti vykazuje také mnoho potravin a nápojů.

Tonic (modrá fluorescence)  
Banánek v čokoládě (žlutá fluorescence pouze náplň)  
Energetické nápoje (pouze ty, které obsahují vitamín B<sub>2</sub>)  
Černý čaj (špinavě zelená fluorescence)  
Mléko (modrobílá fluorescence)  
Hermelín (tyrkysová – nejvíce podhoubí plísňě)  
Olej (méně výrazná modrá fluorescence)  
Burské oříšky (podobně jako olej)  
Kari omáčka (sytě zelená fluorescence)  
Whisky Ballantines (slabě zelená fluorescence)



## **1.2 Fluorescence látek obsažených v organismech**

### **Fluorescence chlorofylu**

- a) Extrakce z pevné fáze do kapaliny.

Do dostatečně velké třecí misky nalijte 10 ml ethanolu a přidejte několik natrhaných zelených listů. Listy rozetřete na kašovitou hmotu, kterou přefiltrujte. Filtrát pod UV lampou červeně fluoreskuje. Obdobně lze extrahovat červeně fluoreskující hypericin z třezalky tečkované.

- b) Extrakce z kapaliny do kapaliny

Do Erlenmeyerovy baňky nalijte 10 ml mátového čaje, přidejte 10 ml ethylacetátu. Zapněte UV lampu. Chlorofyl ve vodném prostředí nefluoreskuje. Baňku protřepejte, po chvíli se oddělí červeně fluoreskující vrstva chlorofylu v ethylacetátu.

### **Fluorescence aeskuletinu**

Kádinku s vodou umístěte pod zdroj UV záření a vhod'te větvičku jírovce maďalu. Fluorescence aeskuletinu je patrná i na řezu větvičkou.

### **Fluorescence protoporfyrinu IX**

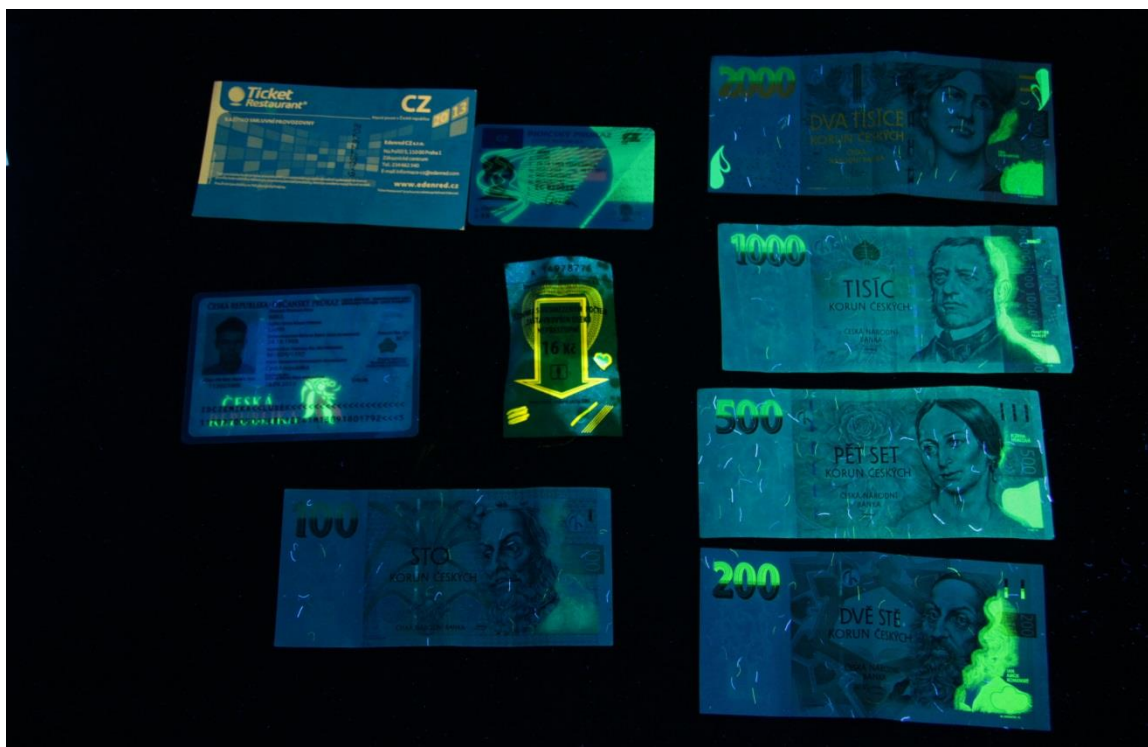
Do zkumavky nasypejte kousky vaječné skořápky a přidejte 5 ml 5% kyseliny chlorovodíkové. Pod UV lampou je patrná výrazná červená fluorescence. Fluorescence je někdy patrná už před přidávkem kyseliny.

### **Fluorescence hub**

Silnou a doposud ne příliš probádanou fluorescenci vykazují houby z čeledi holubinkovité. Barva fluorescence dužiny holubinek závisí na konkrétním druhu.

### **Fluorescence rozkladných produktů chlorofylu v banánu**

V nedávno publikovaném článku uveřejněném v časopise *Angewandte Chemie* byla popsána modrá fluorescence katabolitů chlorofylu obsažených ve slupce přezrálých banánů.<sup>[6]</sup> Fluorescence je zvláště patrná v okolí černých skvrn.



Obrázek 21: Fluorescence ochranných prvků na bankovkách, stravnence, jízdence, občanském a řidičském průkazu.



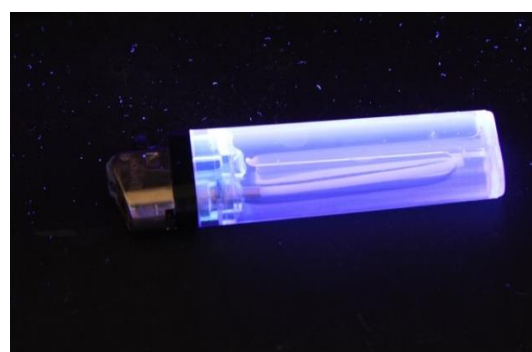
Obrázek 22: Banánek v čokoládě.



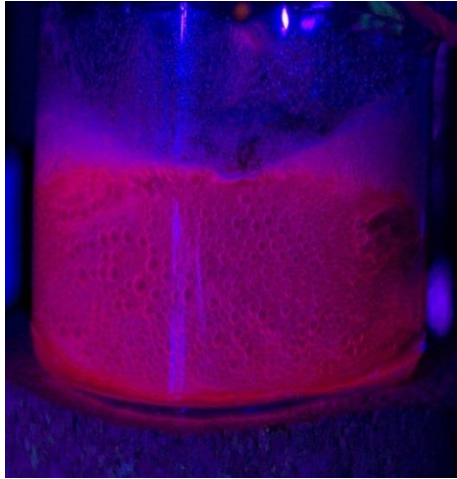
Obrázek 23: Energy drinky obsahují kromě velké dávky kofeinu a cukru, také vitamín B2.



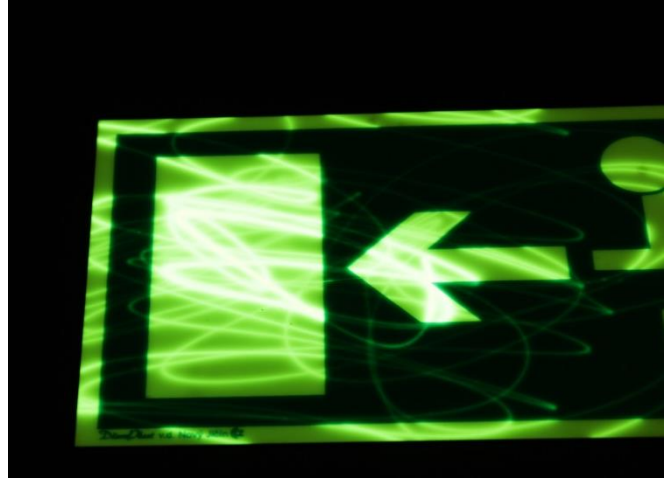
Obrázek 24: Detail jízdenky MHD Jihlava.



Obrázek 25: Fluorescenční barviva se přidávají i do některých plastů například v tomto zapalovači.



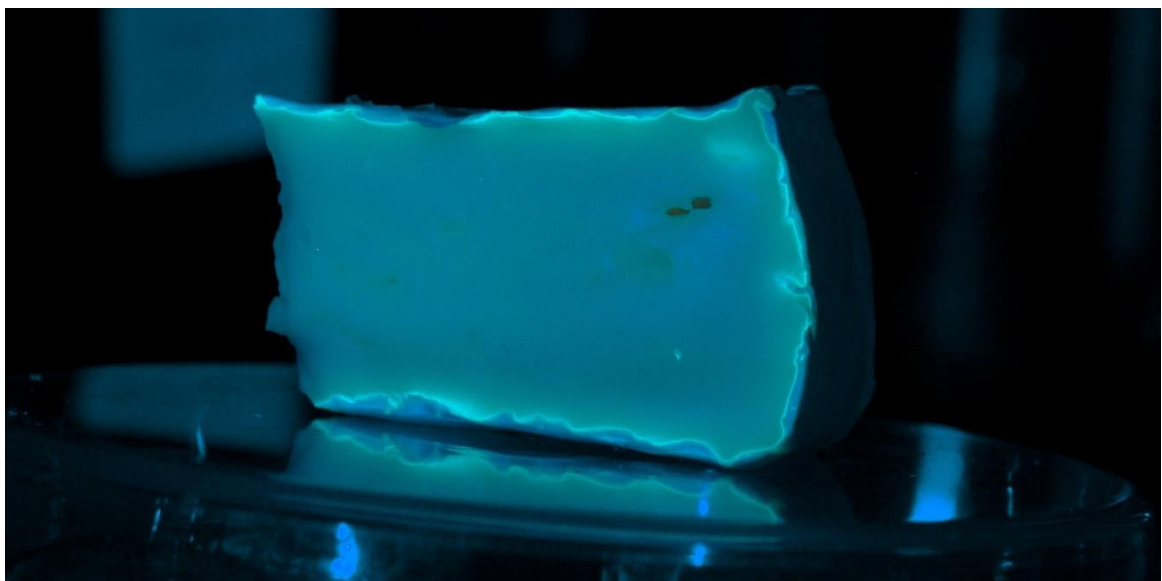
Obrázek 26: Vejce v kyselině chlorovodíkové (pod UV zářením).



Obrázek 27: Kreslení laserem na značení únikové cesty.



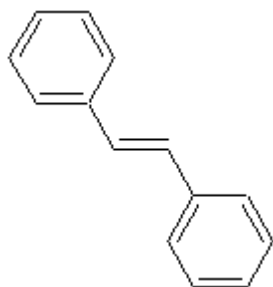
Obrázek 28: Fluorescence aeskuletinu obsaženého v jírovci maďalu.



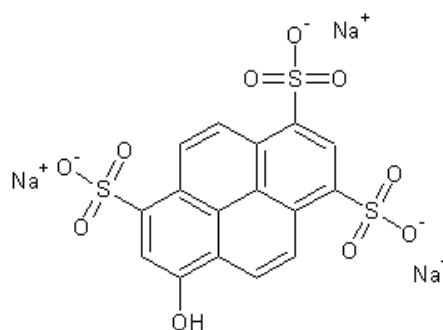
Obrázek 29: Fluorescence podhoubí plísně v plísňovém sýru.

# Vysvětlení

Optické zjasňovače v pracích prášcích nejčastěji obsahují deriváty (*E*)-stilbenu<sup>10</sup> (Obrázek 30), kumarinu nebo heterocyklických sloučenin. Další skupinou barviv tvoří deriváty pyrenu a jiné polycyklické aromatické uhlovodíky. Představitelem takovýchto barviv je pyranin (Obrázek 31) používaný v zelených zvyrazňovačích.

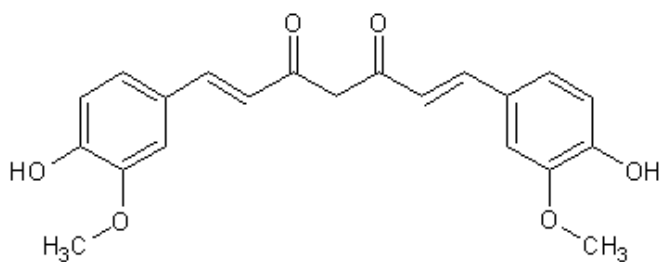


Obrázek 30: Vzorec stilbenu.

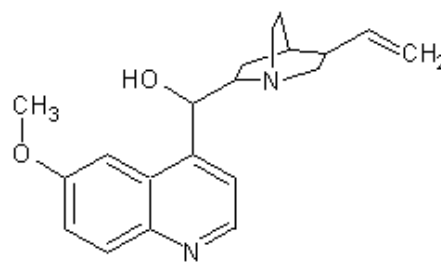


Obrázek 31: Vzorec pyraninu (obsaženého ve zvyrazňovačích)

Za fluorescenci toniku je zodpovědný chinin. Tento alkaloid propůjčuje nápojům typicky hořkou chuť. Intenzivní fluorescence banánků v čokoládě je způsobena riboflavinem. Riboflavin (označovaný také jako vitamín B<sub>2</sub>) se často používá jako žluté potravinářské barvivo (E100). Někteří výrobci nahrazují riboflavin kurkuminem (E101). Zdůvodnění fluorescence ostatních potravin je poněkud obtížnější. Fluorescenci tuků s nejvyšší pravděpodobností způsobují vitamíny, které jsou v nich rozpuštěny (vitamíny A, D, E a K). Čaj a káva s nejvyšší pravděpodobností fluoreskují díky polyfenolům, jejichž molekuly jsou tvořeny velkým počtem benzenových jader.



Obrázek 32: Vzorec kurkuminu.



Obrázek 33: Vzorec chininu.

<sup>10</sup> Systematicky (*E*)-1,2-difenylethen. Triviální název byl odvozen z řeckého *stilbos*, česky svítivý.

## 2

# Extrakce a fluorescence alkaloidů z kořene vlašovičníku



Obrázek 34: Oranžová fluorescence na hladině baňky je způsobena berberinem a jemu příbuznými alkaloidy.

Alkaloidy jsou přírodní organické látky obvykle rostlinného původu, které mají ve své molekule vázaný dusík. Fyziologické účinky různých alkaloidů se liší. Všeobecně jsou známy narkotické účinky morfinu nebo stimulační účinky kofeinu a kokainu. Alkaloidy jsou také hojně využívány v lékařství. Berberin a jemu příbuzné alkaloidy přítomné ve vlašovičníku se od pradávna používaly k léčbě bradavic, dnes se uvažuje o využití jejich derivátů při léčbě HIV nebo rakoviny. Kvůli svému lékařskému a vědeckému využití bývá berberin extrahován i v průmyslovém měřítku.<sup>[7]</sup>

# Experimentální část

## Chemikálie

Ethanol	30% jodid draselný
Kořen vlašovičnicku	(3 g KI rozpustíte v 7 ml H <sub>2</sub> O)

## Laboratorní vybavení

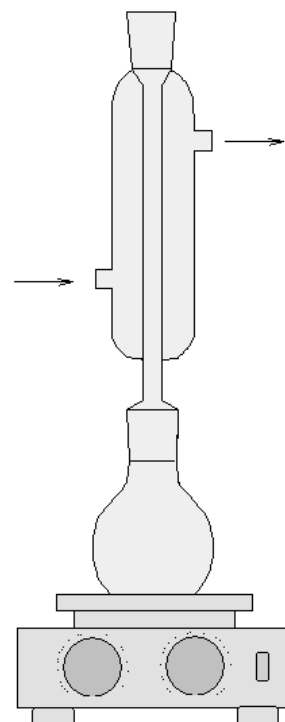
250ml varná baňka se zábrusem	Elektrický vařič
Chladič	Skleněná tyčinka
Filtrační nálevka	Kádinky
Filtrační papír	Stojan svorky
Gumové hadičky	

## Bezpečnost

Ethanol je vysoce hořlavý. Aparaturu je nutné zahřívat na elektrickém vařiči! Při zahřívání pomocí kahanu hrozí exploze par ethanolu.

## Extrakce alkaloidů

Sestavte aparaturu podle obrázku (Obrázek 35). Do 250ml varné baňky přidejte 40 gramů jemně nakrájeného kořene vlašovičnicku a 120 ml ethanolu. Baňku zahřívejte na elektrickém vařiči nebo na vodní lázni, pod zpětným chladičem asi 1 hodinu. Následně roztok zfiltrujte na skládaném filtru. Takto vzniklý ethanolický extrakt zakonzentrujte na 10 ml odpařením přebytečného ethanolu. Nejvhodnější je použít rotační vakuovou odparku. Další možností je přebytečný ethanol odstranit prostou destilací nebo nechat v digestoři volně odpařit. Zkonzentrovaný roztok nalijte do 50ml kádinky. Přidáním 5 ml 30% roztoku jodidu draselného vysrážíte nerozpustnou jodidovou sůl berberinu a jemu příbuzných alkaloidů. Produkt odfiltrujte a vysušte. Výtěžek extrakce je asi 0,4 g. Ověřte fluorescenční vlastnosti produktu. Malé množství berberinu rozpustíte v ethanolu a umístíte pod UV lampu.

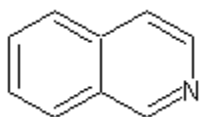


Obrázek 35:  
Aparatura na zahřívání  
pod zpětným chladičem  
(reflux).

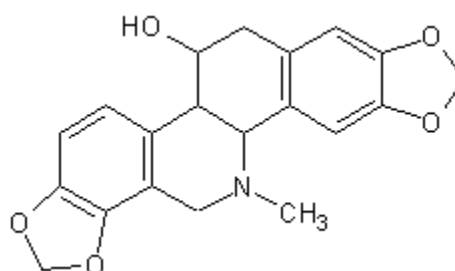
## Teoretická část

Alkaloidy jsou obsaženy v celé rostlině, především však v oranžovém mléku, které výrazně oranžově fluoreskuje. K získání čistých alkaloidů je nejvhodnější kořen rostliny. Zelené části vlašovičnicku obsahují vedle alkaloidů také chlorofyl.

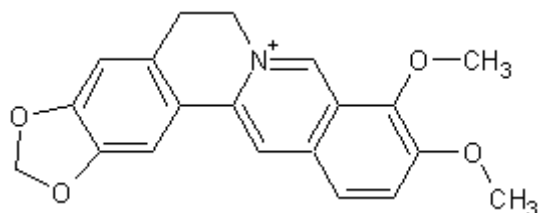
Získaný extrakt obsahuje směs strukturálně příbuzných alkaloidů formálně odvozených od *iso*-chinolinu. Z farmakologického hlediska převažuje účinek chelidoninu, který je analgetikum morfinového typu. Dále je v rostlině obsažen také koptisin a berberin.<sup>[8]</sup> Doposud bylo z vlašovičnicku separováno více než dvacet různých alkaloidů.



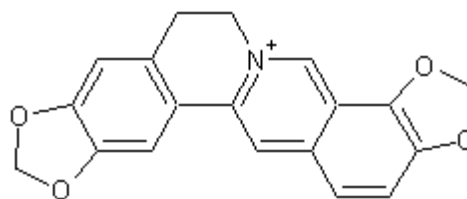
Obrázek 36: Isochinolin.



Obrázek 37: Chelidonin



Obrázek 38: Berberin.



Obrázek 39: Koptisin.

Berberin a koptisin obsahují ve své struktuře kladně nabitý dusíkový atom, v rostlině se tedy vyskytují jako soli organických kyselin (jablčné, citronové).

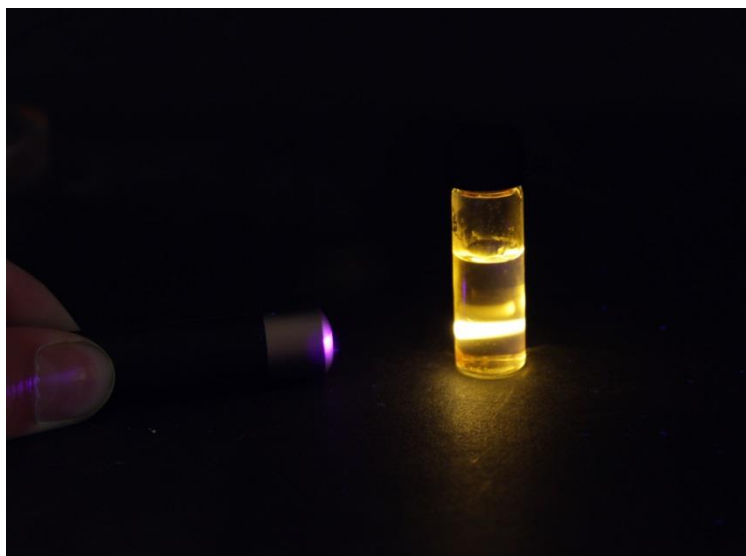
Za fluorescenční vlastnosti berberinu a koptisinu je zodpovědný konjugovaný systém benzenových jader. Stejně jako u kurkuminu je emisní spektrum berberinu závislé na pH.



**Obrázek 40: Vlaštovičník větší (*Chelidonium majus*).**



**Obrázek 41: Produkt extrakce.**



**Obrázek 42: Fluorescence produktu rozpuštěného v ethanolu.**



# 3

## Extrakce kurkuminu



Obrázek 43: Baňka se zbytky kurkuminu.

Kurkumin je přírodní barvivo vyskytující se v oddencích kurkumovníku dlouhého (*Curcuma longa*). Mleté oddenky této rostliny z čeledi zázvorovitých se používají jako součást kari koření. Kurkumin způsobuje typicky žluté zbarvení kari omáček. Po excitaci ultrafialovým zářením vykazuje kurkumin intenzivní zelenou fluorescenci.

Kurkumin lze z rostlinného materiálu separovat mnoha způsoby. Digesce je jednodušší způsob extrakce. Spočívá v povaření extrahovaného materiálu s vhodným rozpouštědlem a následnou filtrací. Tato metoda byla použita v předchozím pokusu při extrakci alkaloidů z vlašovičniku.

Mnohem účinnější, ale také zdlouhavější je extrakce pomocí Soxhletova extraktoru.

# Experimentální část

## Chemikálie

Ethanol	10% hydroxid sodný
Kyselina chlorovodíková	(10g NaOH rozpustíte v 90 ml H <sub>2</sub> O)

## Laboratorní vybavení

### 3.1

250ml varná baňka se zábrusem	Kádinky
Chladič	Elektrický vaříč
Filtrační nálevka	Stojan svorky, gumové hadičky
Filtrační papír	Odměrný válec
Skleněná tyčinka	

### 3.2

Aparatura na Soxhletovu extrakci	Hrncel na vodní lázeň
----------------------------------	-----------------------

### 3.3

Filtrační nálevka a kádinka, nebo lépe aparatura na vakuovou filtraci (jemná frit/filtrační kelímek/Büchnerova nálevka a filtrační papír odsávací baňka, vývěva)

## Bezpečnost

Ethanol je vysoce hořlavý. Aparaturu je nutné zahřívát na elektrickém vaříči! Při zahřívání pomocí kahanu hrozí exploze par ethanolu. Kyselina chlorovodíková i hydroxid sodný jsou žíraviny. S koncentrovaným roztokem kurkuminu pracujte v rukavicích. Kurkumin sice není toxický, ale mimořádně intenzivně barví.

## 3.1 Digesce

Do 250ml varné baňky nasypete 8 gramů kurkumy a přilijte 50 ml ethanolu. Směs zahřívajte ve varné baňce pod zpětným chladičem asi 30 minut, poté směs přefiltrujte.

## 3.2 Extrakce za použití Soxhletova extraktoru

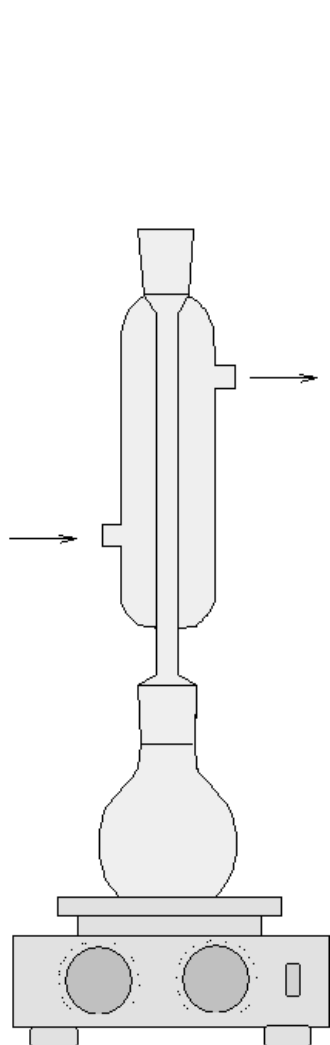
Sestavte Soxhletův extraktor. Na dno extrakční nádoby vložte pomocí skleněné tyčinky kus obvazové vaty, na ni nasypete 30 g kurkumy a vložte další smotek vaty. Do varné baňky nalijte 50 ml ethanolu. Baňku zahřívajte asi 3 hodiny na vodní lázni. Ve varné baňce se postupně začne koncentrovat roztok kurkuminu.

### 3.3 Krystalizace produktu

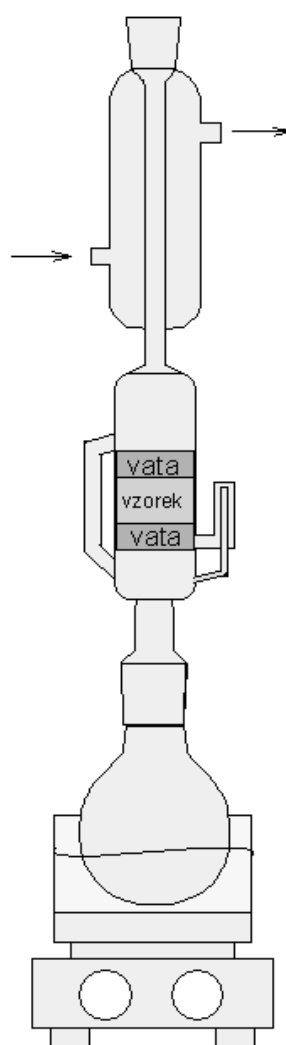
Z extraktu odpařte všechnen ethanol. Vzniklá sklovina obsahuje kromě kurkuminu také různé pryskyřice a oleje. Odparek rozpustíte v 10% hydroxidu sodném. Vzniklý tmavě červený roztok zfiltrujte. K přefiltrovanému roztoku přilévejte kyselinu chlorovodíkovou, dokud se roztok nezakalí žlutou sraženinou. Sraženinu odfiltrujte, promyjte malým množstvím vody a vysušte.

### 3.4 Závislost emisního spektra kurkuminu na pH

Do dvou kádinek nalijte asi 10 ml zředěného roztoku kurkuminu. Obě kádinky umístěte pod UV lampu a zatemněte místnost. Do jedné z kádinek přidejte několik kapek 10% hydroxidu sodného a roztok promíchejte.



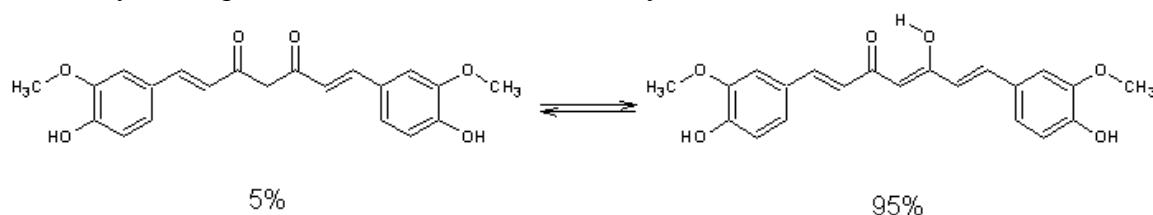
Obrázek 44: Aparatura na zahřívání pod zpětným chladičem (reflux).



Obrázek 45: Soxhletův extraktor.

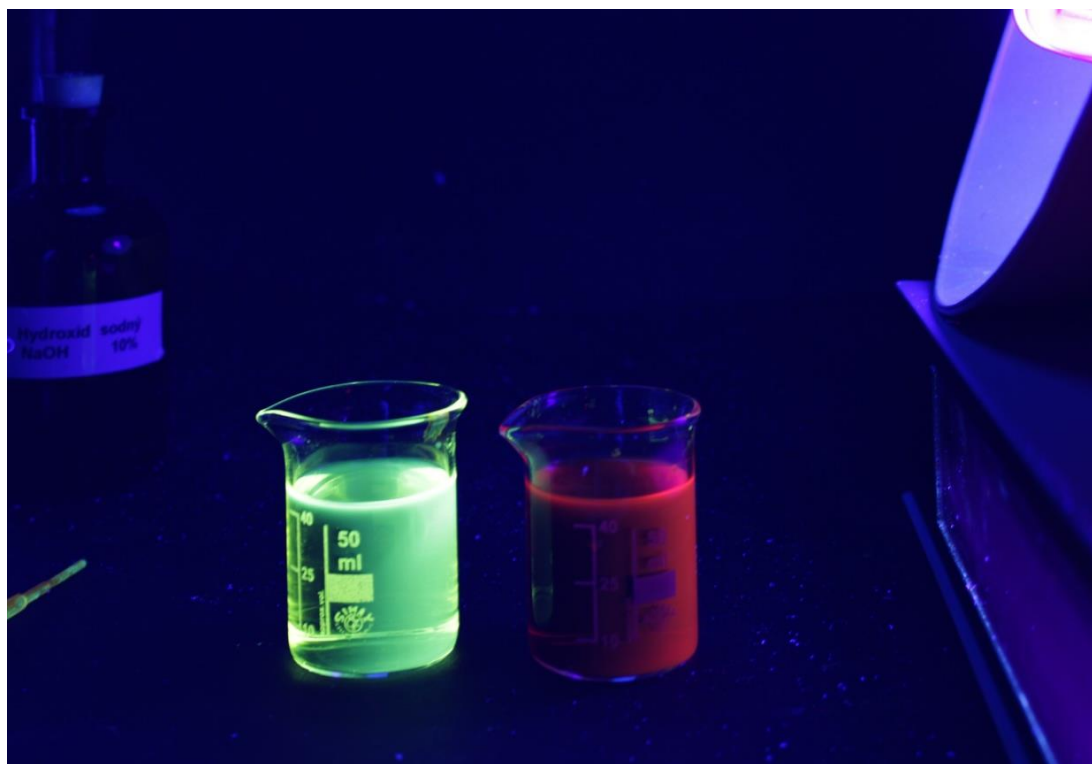
## Teoretická část

Při extrakci se využívá rozdílná rozpustnost kurkuminu v kyselém a bazickém prostředí. Kurkumin je dobře rozpustný v ethanolu a špatně rozpustný ve vodě. Po přidání hydroxidu sodného vzniká sůl kurkuminu, která je dobře rozpustná i ve vodě. Přídavkem kyseliny chlorovodíkové dojde k vytěsnění kurkuminu ze soli a vzniku chloridu sodného. Molekula kurkuminu se skládá ze dvou benzenových jader spojených nenasyčeným sedmiuhlíkovým řetězcem. Acidobazické vlastnosti kurkuminu nejvíce ovlivňují dvě hydroxylové skupiny na benzenových jádrech a beta dikarboxylová skupina uprostřed molekuly. Při deprotonaci dochází ke změně barvy kurkuminu.



Obrázek 46: Kurkumin rovnováha mezi keto a enol formou.

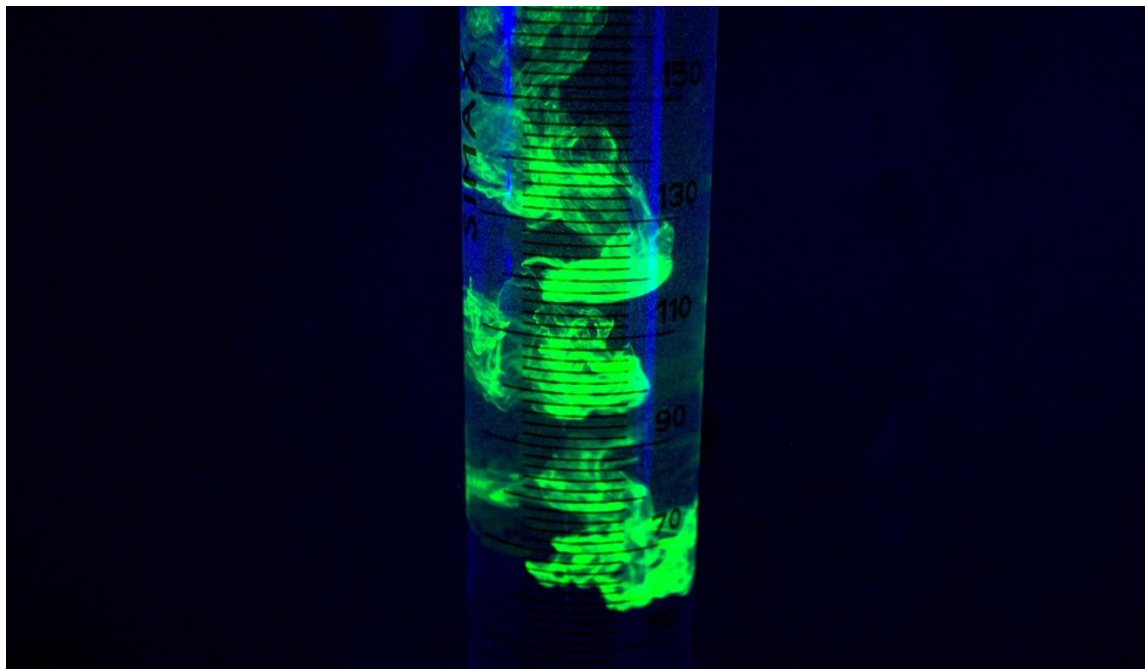
Kurkumin se vyskytuje ve dvou rovnovážných formách lišících se pouze polohou dvojně vazby. Tento typ izomerie se nazývá tautomerie. Na rozdíl od jednoduchých aldehydů a ketonů, převažuje u kurkuminu enol forma.



Obrázek 47: Fluorescence kurkuminu v kyselém (zelená) a zásaditém prostředí (červená).

# 4

## Příprava a reakce fluoresceinu



Obrázek 48: Proudění vody zvýrazněné pomocí fluoresceinu.

Fluorescein byl poprvé připraven v roce 1871 německým organickým chemikem a nositelem Nobelovy ceny Adolfem von Baeyerem. Disodná sůl fluoresceinu se často označuje jako uranin. Tento název vznikl kvůli intenzivnímu světlezelenému zbarvení roztoků fluoresceinu, které je podobné barvám solí uranu. Typické zelené zbarvení fluoresceinu se projevuje až u zředěných roztoků. Roztoky koncentrovanější než jednaprocentní jsou sytě červené.

Roztok fluoresceinu ve vodě je zbarvený i při velkém zředění. Této vlastnosti se užívá při hydrologických průzkumech podzemní vody. Už několik málo let po svém objevení, byl fluorescein využit k důkazu podzemního toku mezi Rýnem a Bodamským jezerem. K obarvení horního toku Rýnu tehdy stačilo pouhých 10 kg fluoresceinu sodného.

Díky své nízké toxicitě se fluorescein využívá také v očním lékařství v tzv. fluorescenční angiografii. V této diagnostické metodě je roztok fluoresceinu aplikován injekčně do žíly na ruce. Během 10 sekund se barvivo dostane krevním řečištěm až do sítnice, kde je sledováno, zda krev s fluoresceinem neprosakuje dále do oka, nebo naopak nedochází-li k nedokrvení části sítnice.

Deriváty fluoresceinu se využívají ve fluorescenční mikroskopii. Eosin, tetrabromderivát fluoresceinu fluoreskuje žlutooranžově. Erythrosin, tetrajodderivát fluoresceinu, se dokonce používá kromě mikroskopie i jako červené potravinářské barvivo E127.

# Experimentální část

## Chemikálie

### 4.1

Resorcinol	Koncentrovaná kyselina sírová
Ftalanhydrid	nebo chlorid zinečnatý
Kyselina chlorovodíková	

### 4.2

5% hydroxid sodný (5 g NaOH rozpust'ete v 95 ml H <sub>2</sub> O)	Fluorescein (z pokusu 4.1)
--	----------------------------

### 4.3

Bromová voda <sup>11</sup> (nasycený asi 2,8% roztok bromu ve vodě)	Fluorescein (z pokusu 4.1) 20% kyselina sírová (12 ml 98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> opatrně zřed'te v 88 ml H <sub>2</sub> O)
--	--

### 4.4

Kyselina boritá	Fluorescein (z pokusu 4.1)
-----------------	----------------------------

## Laboratorní vybavení

Třecí miska s tloučkem	Aparatura na filtraci
100ml Erlenmeyerova baňka	Kapátko
Kahan nebo elektrický vařič	Aparatura na filtraci za sníženého tlaku
Kádinky	Zkumavka
Odměrný válec	

## Bezpečnost

Při práci s bromem je na místě nejvyšší obezřetnost. Brom je toxický a žíravý. Páry bromu jsou rovněž toxické a dráždí ke kašli. Bromová voda je již sice podstatně méně nebezpečná, ale stále je s ní vhodné pracovat opatrně. Pracujte pokud možno v digestoři. Roztoky kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové a hydroxidu sodného jsou žíravé.

---

<sup>11</sup> 5 ml bromu opatrně nalijte do 95 ml H<sub>2</sub>O. Brom je s vodou jen omezeně mísitelný. Roztok nechejte ustát přes noc. Poté odeberte vrchní vodnou fázi (nasycený roztok bromu ve vodě – bromovou vodu). Místo bromové vody je samozřejmě možné v pokusu použít několik kapek koncentrovaného brómu (je však třeba zvýšené opatrnosti, elementární bróm je velmi agresivní látka).

#### 4.1 Příprava fluoresceinu

Ve třecí misce rozetřete 2,5 g ftalanhydridu a 3,7 g resorcinolu. Obsah třecí misky nasypejte do 100ml Erlenmeyerovy baňky a přidejte 1 ml koncentrované kyseliny sírové nebo 0,5 g chloridu zinečnatého. Baňku zahřívejte nad kahanem nebo na elektrickém vařiči. Po chvíli se původně bílý obsah začne barvit do tmavě červena. V zahřívání pokračujte ještě pět minut od prvního červeného zbarvení. Poté nechejte reakční směs vychladnout. Mezitím v kádince opatrně rozpust'ete 8 g hydroxidu sodného ve 20 ml vody. Roztok hydroxidu nalijte do baňky s produktem a promíchejte tyčinkou. Vzniklý tmavě červený roztok fluoresceinu vlijte do kádinky se 100 ml vody okyselené 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Fluorescein je v kyselém prostředí nerozpustný a vyloučí se ve formě žluté sraženiny. Produkt zfiltrujte a promyjte vodou a vysušte. Fluorescein je možné následně přečistit rekrystalizací z acetonu

Podobná fluorescenční barviva získáme, nahradíme-li ftalanhydrid za příslušná množství (asi 1,7 g ) sukcinanhydridu případně maleinanhydridu.<sup>[10]</sup>

#### 4.2 Pokusy s fluoresceinem

Samotný fluorescein je ve vodě špatně rozpustný, je jej proto nutné převést na dobře rozpustnou disodnou sůl. 1 g fluoresceinu rozpust'ete v 5 ml 5% hydroxidu sodného.

S koncentrovaným roztokem fluoresceinu lze provádět mnoho zajímavých experimentů. V zatemněné místnosti osvětlete odměrný válec s vodou zdrojem UV záření. Do válce přidejte několik kapek fluoresceinu. Fluorescenční barvivo zvýrazní vířivé proudy uvnitř kapaliny.

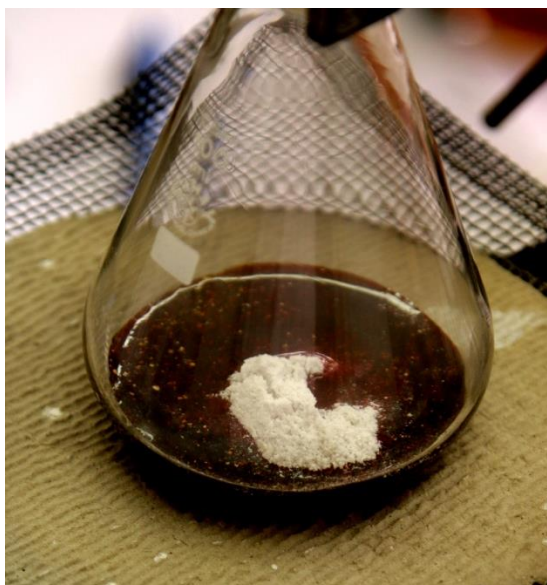
#### 4.3 Příprava eosinu

Do 50ml Erlenmeyerovy baňky navažte asi 1 g fluoresceinu, přidejte 15 ml 20% kyseliny sírové. Poté přidejte 18 ml nasycené bromové vody. Brom velmi rychle reaguje s fluoresceinem elektrofilní aromatickou substitucí za vzniku eosinu. Směs nechejte reagovat asi jednu minutu. Eosin zfiltrujte, promyjte vodou a vysušte.

#### 4.4 Fosforescence fluoresceinu v tavenině s kyselinou boritou

Na špičku špachtle fluoresceinu rozetřete v třecí misce s 5 gramy kyseliny borité. Směs nasypejte do zkumavky a zahřívejte asi 5 minut nad kahanem. Ze zkumavky uniká vodní pára a vzniká zelená sklovitá látka. Zkumavku nechejte vychladnout. Excitovaný stav fluoresceinu v oxidu boritém má mnohem delší poločas života. Vyzařování světla proto trvá i několik sekund po excitaci. Oxid boritý pomalu reaguje se vzdušnou vlhkostí, proto je vhodné toto fosforescenční „sklo“ dlouhodoběji uchovávat v uzavřené nádobě.

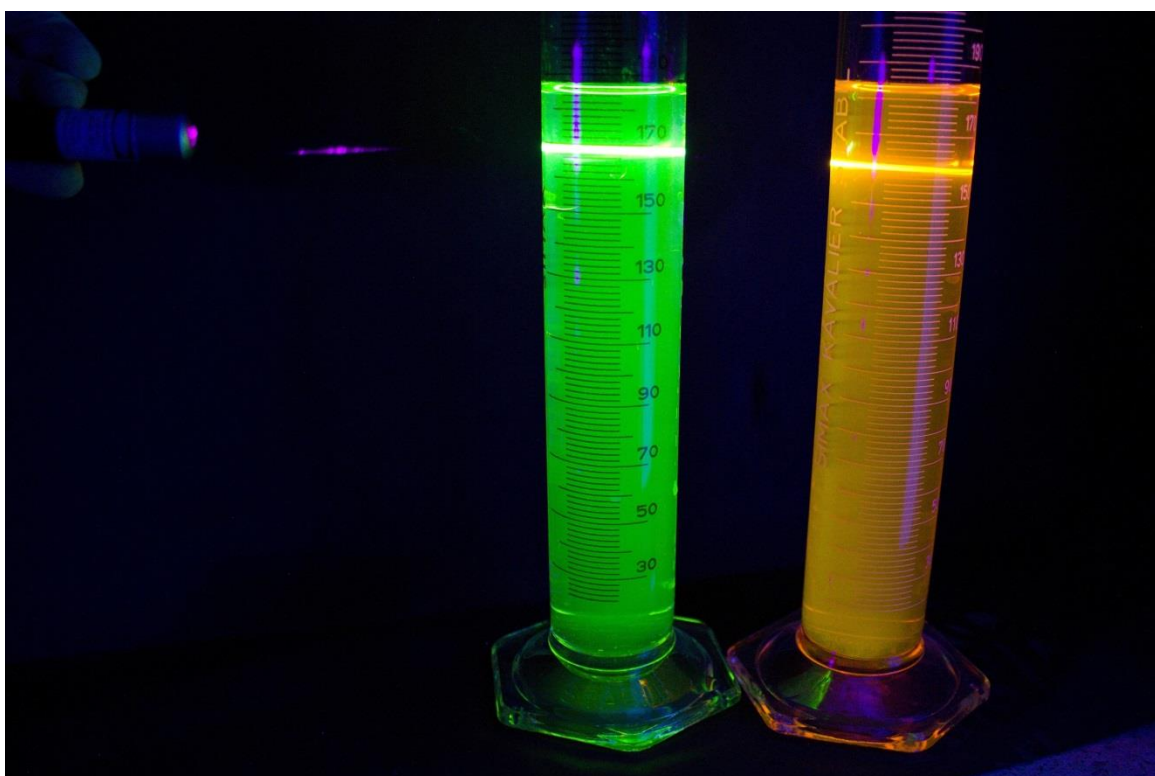
Barva vyzařovaného světla fluoresceinu v tavenině oxidu boritého je závislé na teplotě. Ochladíme-li fluorescein suchým ledem nebo tekutým dusíkem, emisní spektrum se posune ze zelené do žluté barvy.



Obrázek 49: Syntéza fluoresceinu (červenohnědá tavenina).



Obrázek 50: Tavenina fluoresceinu v kyselině borité při pokojové teplotě (vlevo) a po vyjmutí z chladicí směsi se suchým ledem (vpravo). K excitaci byl použit modrý laser.

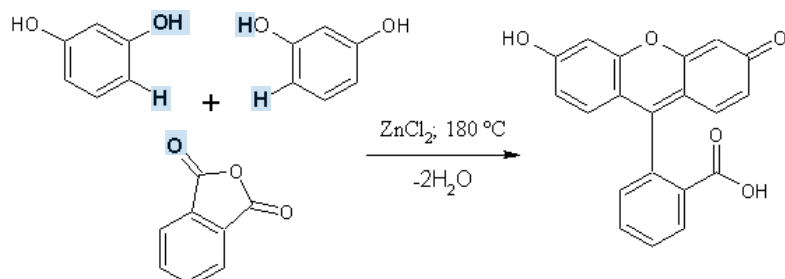


Obrázek 51: Flourescein (vlevo) a eosin (vpravo).



# Teoretická část

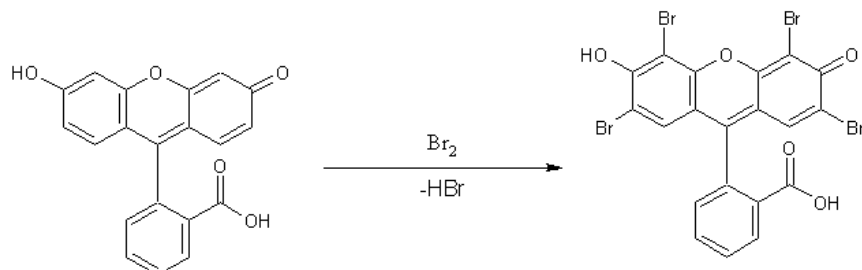
Při vzniku fluoresceinu se slučují dvě molekuly resorcinolu s jednou molekulou ftalanhydridu za eliminace dvou molekul  $\text{H}_2\text{O}$  (zvýrazněné atomy).



Obrázek 52: Syntéza fluoresceinu.

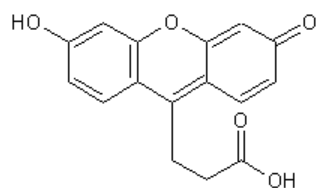
Mechanismus reakce zahrnuje několikanásobnou Friedel-Craftsovu acylaci. Kyselina sírová vystupuje v reakci jako katalyzátor a lze ji nahradit jinou Lewisovskou nebo Bronstedovou kyselinou (například chloridem zinečnatým).

Část molekuly, kde je na benzenové jádro navázána karboxylová skupina, je díky indukčnímu a mezomernímu efektu karboxylové skupiny deaktivována. Naopak zbytek molekuly je při elektrofilní aromatické substituci velmi reaktivní. Proto bromace fluoresceinu probíhá velmi rychle i bez katalyzátoru, ale pouze do *ortho* polohy vůči karboxylové a hydroxylové skupině.

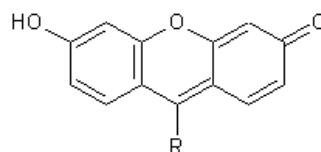


Obrázek 53: Syntéza eosinu.

Fluorescenční vlastnosti vykazuje i sloučenina, ve které je benzenové jádro s karboxylovou skupinou nahrazené jiným zbytkem organické molekuly. Z toho lze usoudit, že za fluorescenční vlastnosti fluoresceinu je zodpovědná část molekuly odvozená od xanthenu (Obrázek 55).<sup>[10]</sup>



Obrázek 54: Sloučenina vzniklá kondenzací resorcinolu se sukcinanhydridem.



Obrázek 55: Fluoreskující část molekuly (fluorofor).

# 5

## Uhlíkové kvantové tečky a oxidy grafenu



**Obrázek 56:** Fluorescence listů obarvených roztokem kvantových teček.

Je tomu už více než půl století, kdy nositel Nobelovy ceny za fyziku Richard Feynman ve své přednášce „There's Plenty of Room at the Bottom“<sup>12</sup> předpovídal enormní rozvoj nanotechnologií. V dnešní době, kdy se nanotechnologie začínají čím dál tím více dostávat z laboratoří do běžného života, je zřejmé, jak předvídavá jeho přednáška byla.

Nanočástice některých sloučenin o velikosti v řádu desítek nanometrů vykazují specifické vlastnosti. Asi nejvýraznější je silná fluorescence, jejíž barva je závislá na velikosti částic. Energie elektronu v těchto částicích je totiž kvantována podobně, jako je tomu u atomů nebo molekul. Odtud pochází název kvantové tečky. Nejběžnější kvantové tečky jsou nanokrystaly selenidu či sulfidu kadmátého. Kvůli jedovatosti kadmia a selenu se mnoho výzkumů soustředí na vývoj bezkadmátých kvantových teček. Nedávno publikované práce pojednávají o přípravě kvantových teček na bázi oxidu grafenu.<sup>13</sup> Výhodou těchto kvantových teček je nízká toxicita a z toho plynoucí biokompatibilita. Uhlíkové kvantové tečky jsou zároveň velmi jednoduché na přípravu a lze je syntetizovat i ve středoškolské laboratoři.

<sup>12</sup> Dostupná online na <http://www.youtube.com/watch?v=4eRCygdW--c>

<sup>13</sup> Grafen tvoří  $sp^2$  hybridizované atomy uhlíku uspořádané v rovině do tvaru „včelí plástve“.

# Experimentální část

## Chemikálie

Kyselina citronová  
(případně kyselina askorbová)

Močovina

## Laboratorní vybavení

Zkumavka  
Kádinka

Kahan nebo mikrovlnná trouba

## Bezpečnost

Použité chemikálie jsou prakticky netoxické. Při zahřívání reakční směsi je třeba pracovat opatrně, může dojít k vzkypění roztoku. Při zahřívání v mikrovlnné troubě je vhodné zkumavku vložit do kádinky a tuto kádinku zakrýt ještě další kádinkou, která je dnem vzhůru.

## Příprava kvantových teček

4 gramy močoviny a 4 gramy kyseliny citronové rozpustíte v 10 ml destilované vody. Vzniklý roztok opatrně zahřívejte ve zkumavce nad kahanem, nebo lépe v mikrovlnné troubě. Po vyvaření vody se ze směsi začne uvolňovat malé množství amoniaku. Směs zahřívejte, dokud nevznikne tmavě hnědá kašovitá hmota, kterou stačí rozmíchat ve vodě. Takto vzniklý vodný roztok kvantových teček vykazuje intenzivní zelenou fluorescenci. Nahradíme-li kyselinu citronovou kyselinou askorbovou, vznikají světle modře fluoreskující kvantové tečky.

Roztok kvantových teček lze využít mimo jiné k pozorování žilnatiny listů, jako barvivo při chemiluminiscenčních reakcích, nebo k pozorování difuze a proudění kapalin.



Obrázek 57: Difuze zelených kvantových teček.



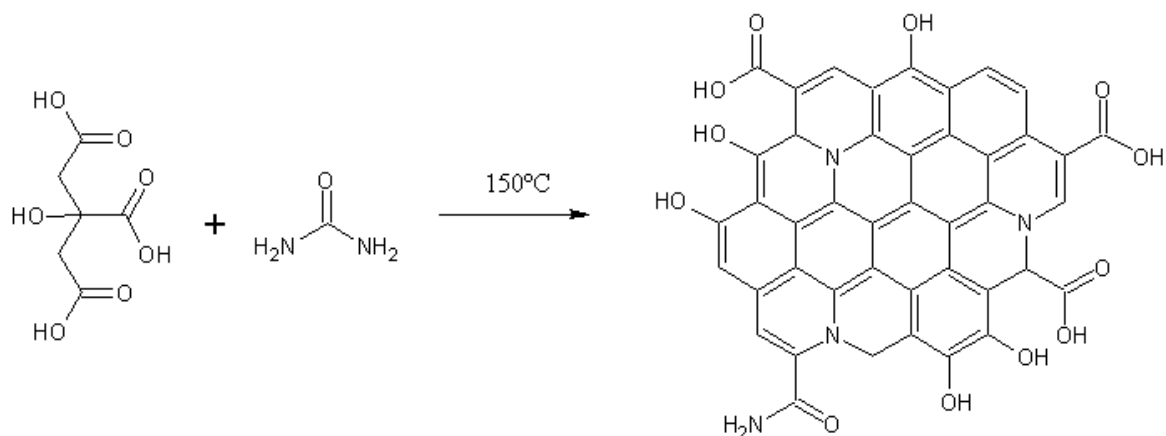
Obrázek 58: Difuze modrých kvantových teček.



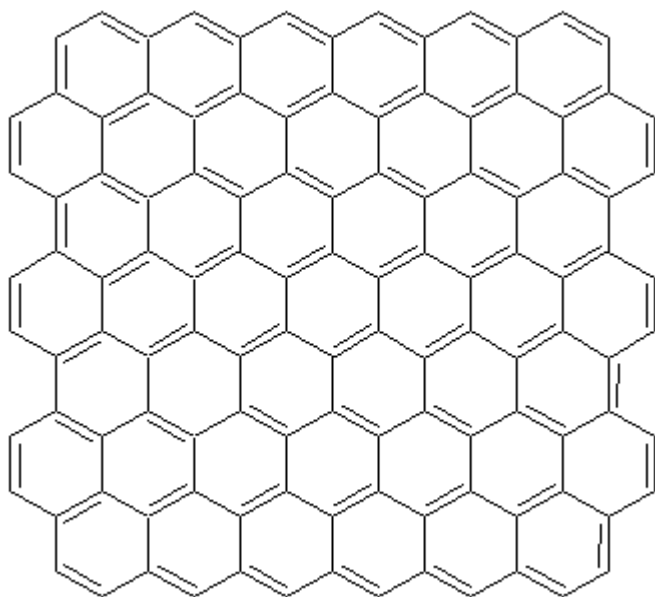
Obrázek 59: Porovnání rostlin, jejichž stoněk byl ponořen do roztoku kvantových teček (vlevo) a do obyčejné vody (vpravo).

## Teoretická část

Struktura a mechanismus vzniku kvantových teček nejsou doposud příliš dobře objasněné. Je pravděpodobné, že kvantové tečky mají strukturu podobnou grafenu, který je substituován různými funkčními skupinami (hydroxylové, karboxylové, aminové, amidové). Vzniklý delokalizovaný systém  $\pi$ -vazeb je zodpovědný za fluorescenci.



Obrázek 60: Syntéza kvantových teček (struktura produktu je jen přibližná).



Obrázek 61: Grafen je tvořený velkým množstvím kondenzovaných benzenových jader.

# **Praktická část**

## **Chemiluminiscence**

# 6

## Pokusy se svítícími tyčinkami



Obrázek 62: Svítící pěna.

Svítící tyčinky jsou příkladem praktického využití chemiluminiscence. Pro svou spolehlivost jsou využívány ozbrojenými složkami, ale také jako outdoorové vybavení pro turisty. Svítící tyčinky se skládají z plastového obalu, ve kterém je uzavřený roztok peroxidu vodíku v organickém rozpouštědle a skleněná ampulka. Tato ampulka obsahuje roztok bis(2,4,6-trichlorfenyl) oxalátu nebo jiného fenyl oxalátu v dibutylftalátu<sup>14</sup> a fluorescenční barvivo, které určuje výslednou barvu světla. Ke vzniku světla dochází po rozbití skleněné ampulky a smíchání obou roztoků.

<sup>14</sup> Případně v podobném organickém rozpouštědle.

# Experimentální část

## Chemikálie

### 6.1

Svítilí tyčinky	Oxid manganičitý
Peroxid vodíku	

### 6.2

Svítilí tyčinky	Ethylacetát
Perchlorethylen (nebo $\text{CHCl}_2$ ; $\text{CHCl}_3$ )	Peroxid vodíku

## Laboratorní vybavení

Odměrný válec	Zkumavky
Kádinky	Kapátko nebo injekční stříkačka

## Bezpečnost

Při rozstřihávání svítilí tyčinky mějte nasazené rukavice. Dejte přitom pozor na střepy skla ze skleněné ampulky. 30% peroxid vodíku je žiravý.

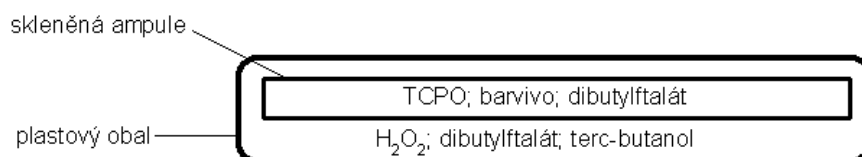
### 6.1 Svítilí pěna

Do odměrného válce nasypejte 1 lžičku oxidu manganičitého. Do kádinky nalijte 20 ml peroxidu vodíku a přidejte 2 kapky saponátu. Rozlomte svítilí tyčinku, rozstříhnete nebo rozříznete plastový obal a obsah tyčinky přilijte do kádinky s peroxidem vodíku. Válec s oxidem manganičitým umístěte na vhodnou podložku. V zatemněné místnosti vlijte obsah kádinky do odměrného válce. Dojde ke vzniku velkého množství intenzivně svítilí pěny.<sup>[12]</sup>

### 6.2 Dvoubarevná chemiluminiscence v třífázovém systému

Opatrně rozřízněte svítilí tyčinku tak, aby se nerozbila skleněná ampulka uvnitř. Ampulku opláchněte pod tekoucí vodou, opatrně rozlomte a její obsah vlijte do malé kádinky. To samé opakujte i s druhou tyčinkou. Do jedné z kádinek přidejte 5 ml ethylacetátu a do druhé 5 ml perchlorethylenu.

Do odměrného válce nebo do zkumavky nalijte nejdříve roztok s perchlorethylenem. Následně přilejte zhruba stejné množství destilované vody. Nakonec opatrně nalijte roztok s ethylacetátem. Ve zkumavce by se měly oddělit tři fáze. V zatemněné místnosti přidejte do vodné fáze pomocí kapátka nebo injekční jehly 2 ml 30% peroxidu vodíku. Horní a dolní organická fáze se rozzáří probíhající chemiluminiscenční reakcí.

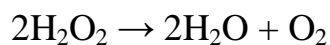


Obrázek 63: Schéma svítilí tyčinky.



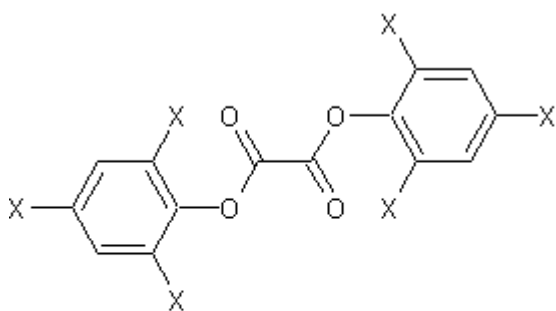
## Teoretická část

Oxid mangančitý katalyzuje rozklad peroxidu vodíku.



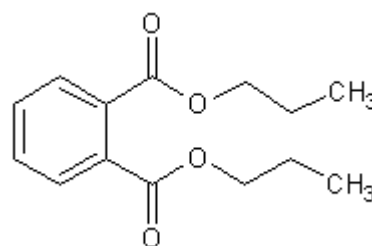
Při reakci vzniká vodní pára a kyslík, který vytváří se saponátem pěnu. Reakce je zároveň poměrně exotermní. Díky vyšší teplotě reakční směsi je probíhající chemiluminiscence intenzivnější, ale trvá kratší dobu. Rychlost chemické reakce se zvyšuje spolu s teplotou.

Roztok fenyloxalátu a fluorescenčního barviva v dibutylftalátu má podobnou hustotu jako voda ( $1.05 \text{ g/cm}^3$ ). Dibutylftalát je nepolární rozpouštědlo nemísitelné s vodou, ale mísitelné s jinými nepolárními rozpouštědly. Perchlorethylen je rovněž nepolární rozpouštědlo, které má však větší hustotu než voda ( $1,6 \text{ g/cm}^3$ ). Při smíchání obsahu svítící tyčinky s perchlorethylenem se hustota vzniklého roztoku zvýší a roztok je těžší než voda a klesá ke dnu. V druhém případě je situace analogická. Přídavek ethylacetátu snižuje hustotu roztoku. Výsledný roztok je lehčí než voda, a proto tvoří vrchní fázi.

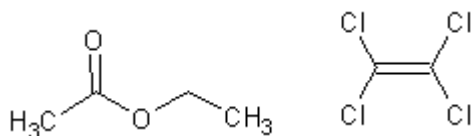


X = Cl, NO<sub>2</sub> nebo H

Obrázek 64: Substituovaný fenyloxalát.



Obrázek 65: Dibutylftalát.



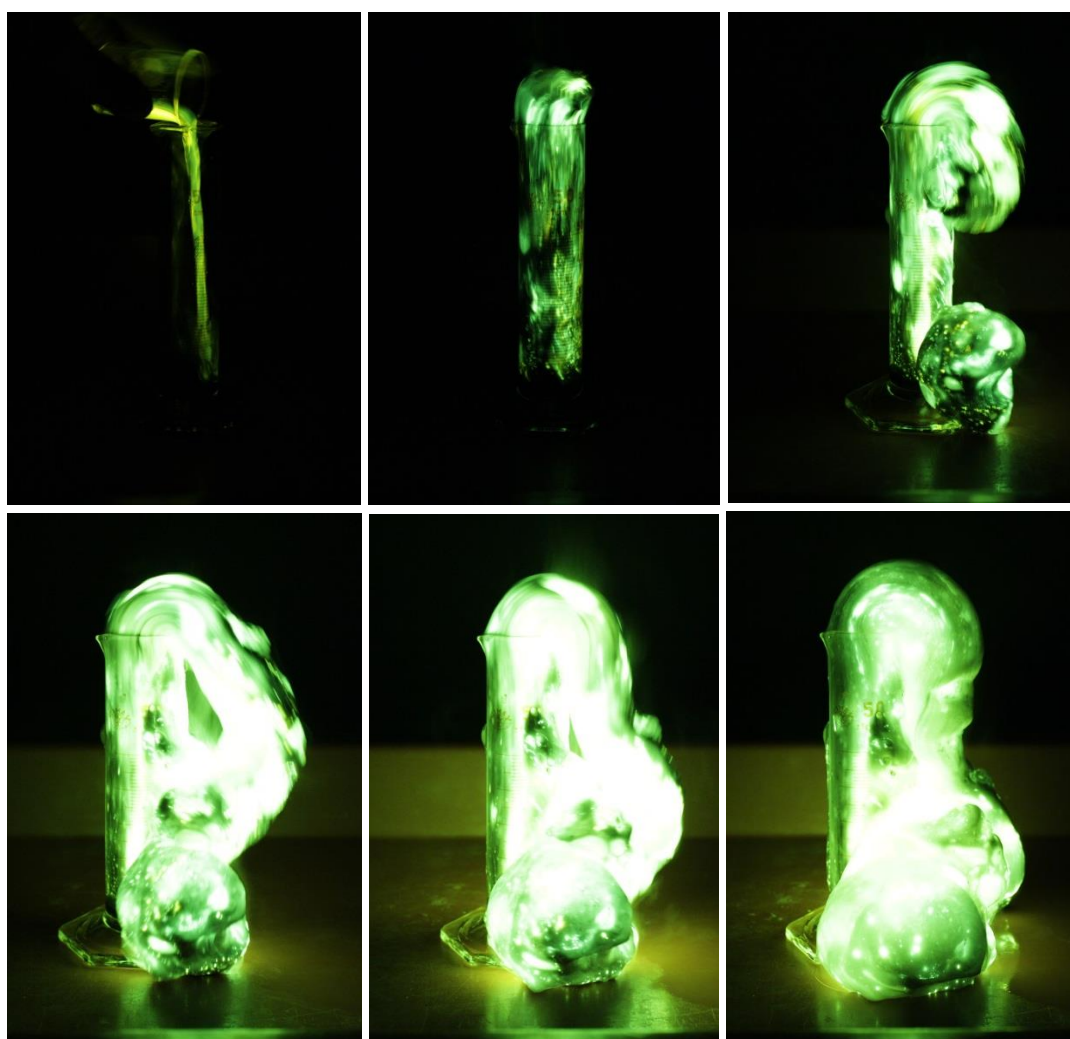
Obrázek 66: Ethylacetát (lehčí než voda) a perchlorethylen (těžší než voda).



Obrázek 67: Dvoubarevná chemiluminiscence.



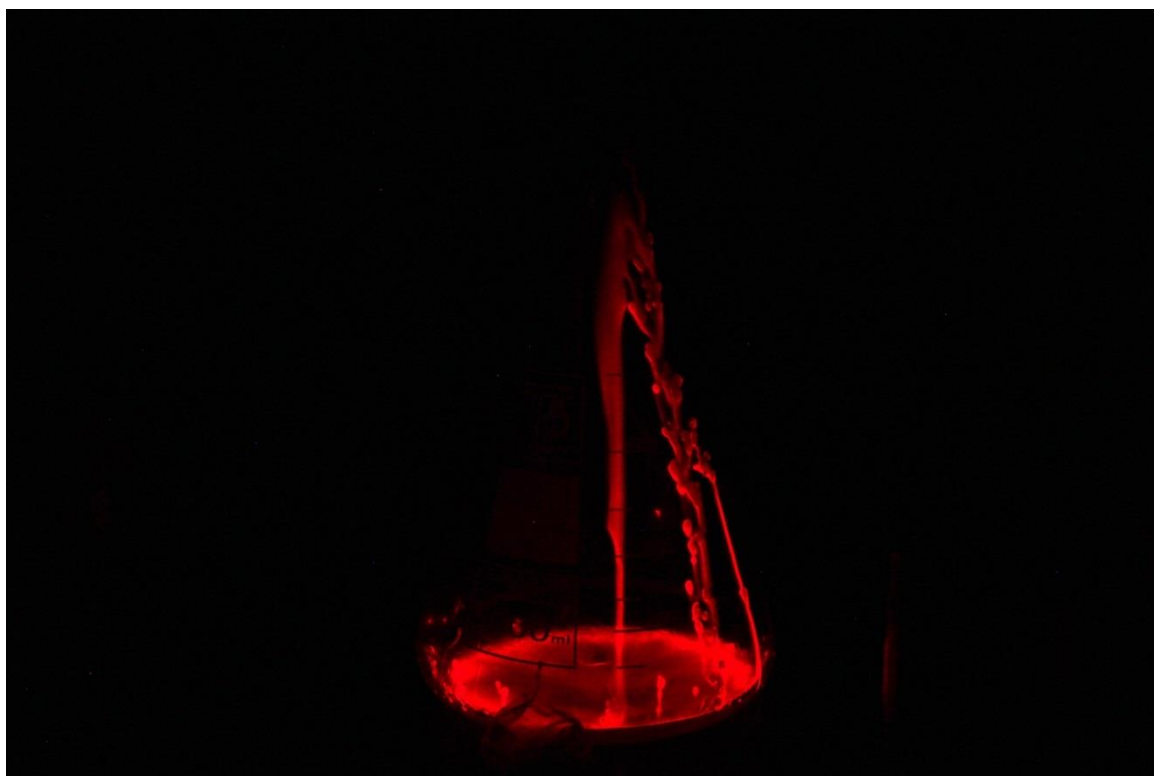
Obrázek 68: Svítící pěna tentokrát v modré.



Obrázek 69: Sekvence fotografií (vznik svítící pěny).

# 7

## Chemiluminiscence singletového kyslíku



Obrázek 70: Chemiluminiscence v 5000ml baňce.

Molekuly kyslíku  $O_2$  se mohou vyskytovat ve dvou formách. Tripletový kyslík je obyčejná forma přítomná v atmosféře. Při některých reakcích může vznikat excitovaná forma kyslíku s přebytkem energie - tzv. singletový kyslík. Singletový kyslík není stabilní a téměř okamžitě přechází na základní tripletový stav. Při přeměně singletového kyslíku s vyšším obsahem energie na nízkoenergetický tripletový kyslík dochází k emisi fotonu o vlnové délce odpovídající červenému světlu.

# Experimentální část

## Chemikálie

### 9.1 a 9.2

Hydroxid sodný	30% peroxid vodíku
Koncentrovaná kyselina chlorovodíková	Manganistan draselný

### 9.3

Kyselina trichlorisokyanurová (chlorační tableta do bazénu)	Hydroxid sodný 30% peroxid vodíku
--	--------------------------------------

## Laboratorní vybavení

Dělicí nálevka	Třecí miska s tloučkem
Frakční baňka	Odměrný válec
Gumové hadičky	Kádinky
Promývačka	Erlenmeyerova baňka
Zátky	

## Bezpečnost

Alkalický roztok koncentrovaného peroxidu vodíku je silně žíravý. Pracujte s ním v rukavicích, mějte nasazené ochranné brýle nebo obličejový štít. S chlórem je rovněž nutné pracovat velmi opatrně. Aparaturu na vývoj chlóru je vhodné umístit do digestoře. Před rozložením aparatury je nutné si uvědomit, že frakční baňka je stále naplněna chlórem. Kyselina trichlorisokyanurová hydrolyzuje s vodou na kyselinu chlorovodíkovou (žíravá).

## Příprava alkalického roztoku peroxidu vodíku

Do 60 ml destilované vody pomalu přidávejte 30 gramů hydroxidu sodného. Při rozpouštění hydroxidu ve vodě se uvolňuje značné množství tepla, proto je vhodné kádinku postavit do dřezu se studenou vodou nebo do ledové lázně. Po vychladnutí roztoku na pokojovou teplotu přidávejte po částech 80 ml peroxidu vodíku. Teplota roztoku by při tomto kroku neměla přesáhnout 40°C. Při vyšších teplotách se peroxid vodíku rychle rozkládá a roztok může vzkypět.

## Příprava chlóru

Sestavte aparaturu na přípravu plynů (Obrázek 71). Do frakční baňky přidejte tři lžičky manganistanu draselného. Zkontrolujte, jestli je kohoutek dělicí nálevky uzavřený. Poté do dělicí nálevky nalijte 40 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po otočení kohoutkem dělicí nálevky vyteče část kyseliny chlorovodíkové do frakční baňky, kde začne reagovat s manganistanem draselným za vzniku chlóru.

## 7.1 Svítící bublinky

Do jedné poloviny objemu promývačky nalijte alkalický roztok  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Přívod plynu do promývačky napojte na aparaturu pro přípravu chlóru. V zatemněné místnosti potom nechte promývačkou procházet chlór. Bublinky chlóru při průchodu roztokem v promývačce slabě červeně svítí.

## 7.2 Svítící baňka

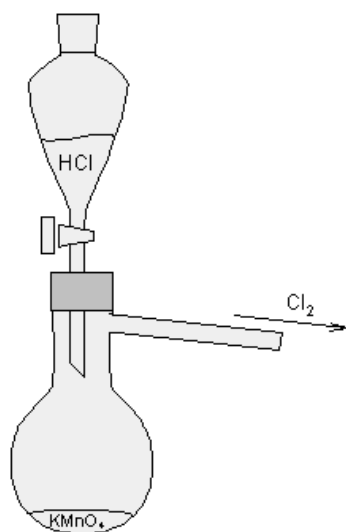
Do dostatečně velké baňky zavádějte gumovou hadičkou chlór z aparatury popsané na předchozí stránce. Chlór je těžší než vzduch, díky tomu se začne hromadit na dně baňky. Po chvíli je možné pozorovat žlutozelené zbarvení chlóru. Naplněnou baňku uzavřete gumovou zátkou a zastavte přívod chlóru. V zatemněné místnosti baňku otevřete a vlijte do ní část alkalického roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dochází ke krátké, ale poměrně intenzivní chemiluminiscenci.

Pokus lze také provést tak, že je hrdlo baňky zakryto plastovou fólií. Roztok peroxidu a hydroxidu je potom vstříkván do baňky pomocí injekční jehly.

## 7.3 Chemiluminiscence kyseliny trichlorisokyanurové

Chlorační tabletu rozdrťte na menší kusy v suché třecí misce, nebo roztlučte v igelitovém sáčku pomocí kladiva (tableta je velmi tvrdá). Kyselina trichlorisokyanurová na vzduchu hydrolyzuje. Proto je nutné ji přechovávat v dobře uzavřené prachovnici.

Do Erlenmeyerovy baňky nalijte 30 ml alkalického roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$ . V zatemněné místnosti přidejte 5 g kyseliny trichlorisokyanurové. Kyselina trichlorisokyanurová se hydrolyzuje v přítomnosti peroxidu vodíku za vzniku chlóru. Plynný chlór poskytuje obdobnou chemiluminiscenční reakci jako v předchozích pokusech.<sup>15</sup>

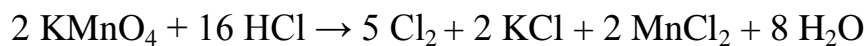


Obrázek 71: Aparatura na vývoj chlóru.

<sup>15</sup> Barvu chemiluminiscence je možné změnit přidáním malého množství fluoresceinu (dochází k zeleno-červené chemiluminiscenci).

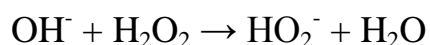
## Teoretická část

Chlór vzniká reakcí mezi manganistanem draselným a kyselinou chlorovodíkovou:



Při samotné chemiluminiscenci probíhá v reakční směsi několik po sobě jdoucích reakcí.

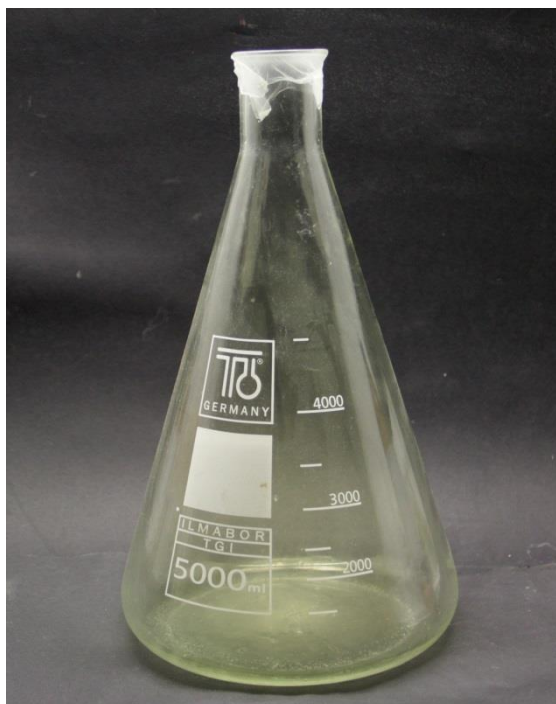
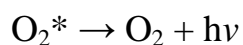
Nejdříve dochází k vratné acidobazické reakci mezi peroxidem vodíku a hydroxidovým aniontem:



Částice  $\text{HO}_2^-$  potom reaguje s chlórem za vzniku singletového kyslíku:



Singletový kyslík se rychle přeměňuje na klasický tripletový kyslík a dochází k emisi fotonu:

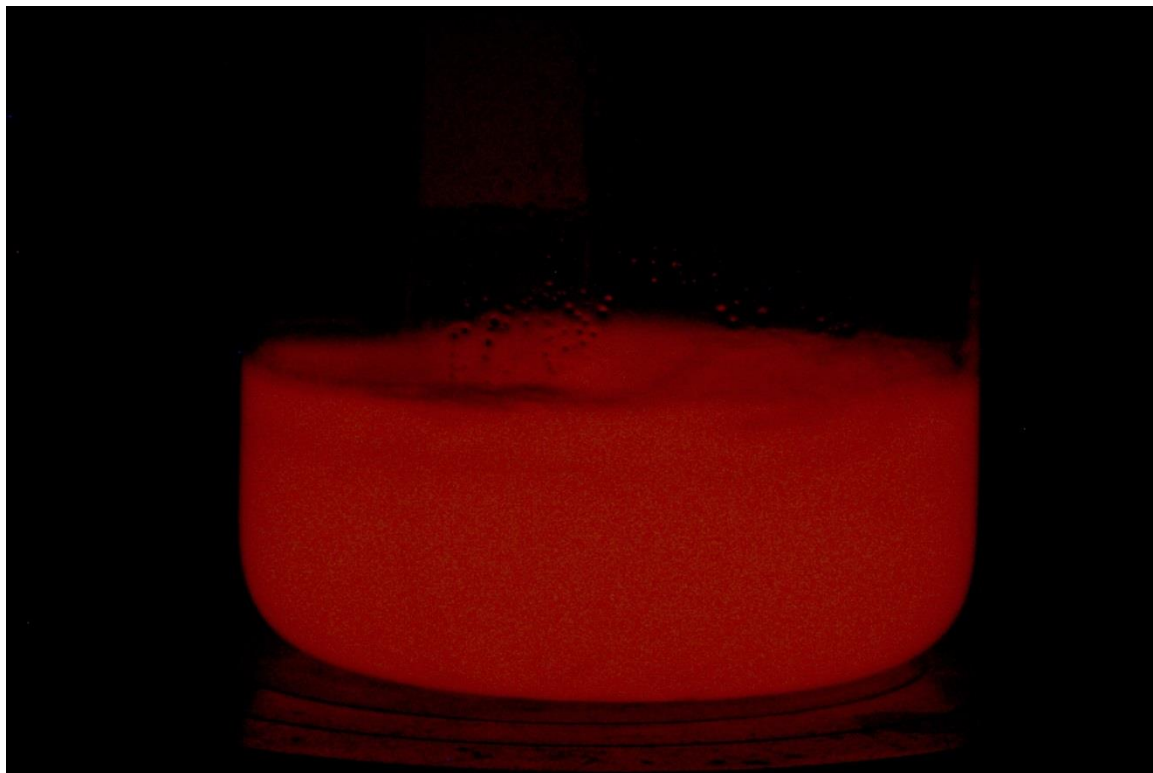


Obrázek 72: Baňka naplněná chlórem.



Obrázek 73: Chemiluminiscence s kyselinou trichlorisokyanurovou.

## Trautz–Schoriginova reakce



**Obrázek 74:** Červená chemiluminiscence směsi pyrogallolu formaldehydu a peroxidu vodíku v bazickém prostředí.

Na konci 19. století si někteří vědci povšimli slabého světélkování pyrogallolu v bazickém roztoku kamence. Tato reakce byla objevena náhodou při vyvolávání fotografických desek. Pyrogallol se tehdy používal jako součást vývojky. Později bylo zjištěno, že za chemiluminiscenci je zodpovědná oxidace pyrogallolu vzdušným kyslíkem. V roce 1905 objevil M. Trautz a P. Schorigin mnohem intenzivnější chemiluminiscenční reakci alkalické směsi pyrogallolu, formaldehydu a peroxidu vodíku<sup>[13]</sup>. Tato reakce dnes nachází využití v analytické chemii při stanoveních malých koncentrací formaldehydu. Místo pyrogallolu je možné použít rostlinný polyfenol tanin, který je obsažen v zeleném čaji.<sup>[14]</sup>

# Experimentální část

## Chemikálie

### 8.1

Formaldehyd

Čaj (nejlépe sypaný zelený)

Uhličitan sodný

Peroxid vodíku

### 8.2

Formaldehyd

Čaj (nejlépe sypaný zelený)

Uhličitan sodný

Peroxid vodíku

## Laboratorní vybavení

Kádinky

Vaříč (nebo rychlovarná konvice)

Odměrný válec

## Bezpečnost

Při reakci se směs zahřívá a vzniká značné množství pěny. Formaldehyd je toxický a karcinogenní. Pracujte s ním proto opatrně. Pokus je vhodné provádět v digestoři.

### 8.1 Chemiluminiscence polyfenolů z čaje

Do 400ml kádinky nalijte 200 ml vody a zahřívajte k varu. Ve vroucí vodě louhujte 4 g zeleného čaje<sup>16</sup> asi 10 minut. Poté roztok ochlaďte. Z roztoku odeberte 50 ml a nalijte je do 800ml kádinky. Přidejte 5 g uhličitanu sodného a 5 ml 38% vodného roztoku formaldehydu. V zatemněné místnosti přidejte 5 ml 30% peroxidu vodíku. Dojde k červené chemiluminiscenční reakci trvající asi 5 s.

### 8.2 Chemiluminiscence pyrogallolu

V 800ml kádince rozpust'ete 1 g pyrogallolu a 5 g uhličitanu sodného ve 30 ml vody. Přidejte 10 ml 38% vodného roztoku formaldehydu. V zatemněné místnosti přilijte 5 ml 30% peroxidu vodíku. Reakce probíhá poněkud bouřlivěji než při použití zeleného čaje.

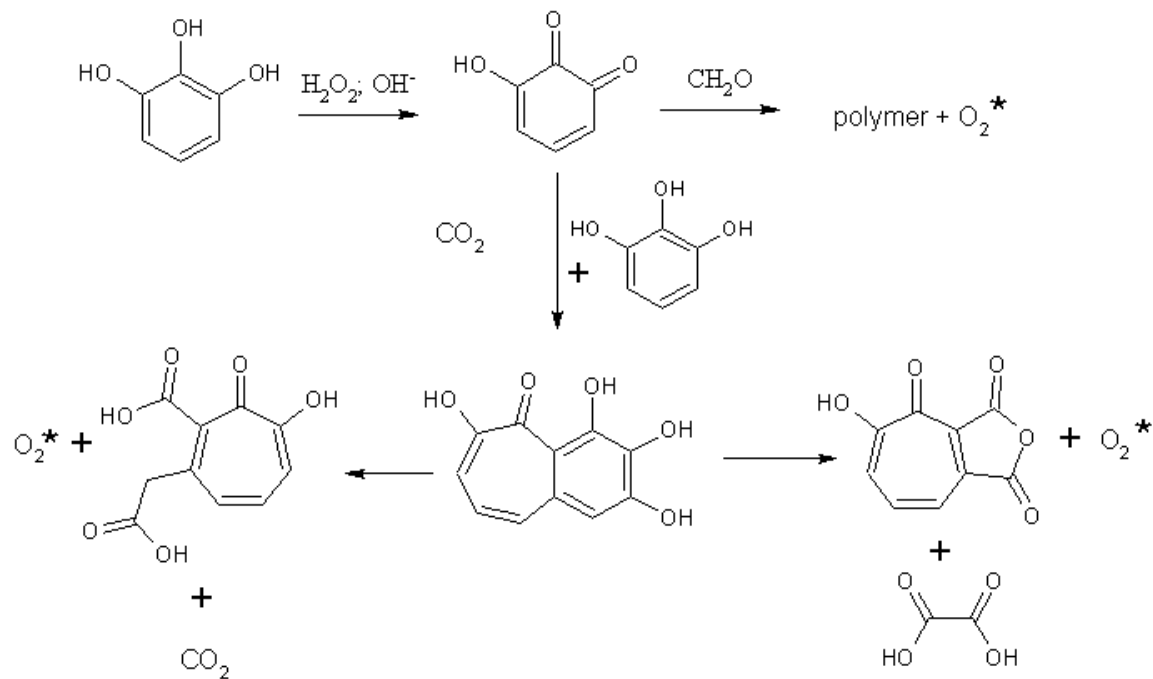
---

<sup>16</sup> Místo čaje je možné použít i jiný rostlinný materiál s vysokým obsahem tříslovin (duběnky nebo dubová kůra). Úspěšnost pokusu je podmíněna vysokým obsahem polyfenolů.



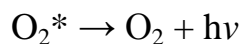
## Teoretická část

Při reakci formaldehydu s polyfenoly vzniká singletový kyslík. Mechanismus reakce není doposud plně objasněn. V reakční směsi vzniká mnoho organických meziproductů. Pro pyrogallol vypadá pravděpodobné reakční schéma následovně:



Obrázek 75: Hlavní reakce probíhající ve směsi pyrogallolu formaldehydu a peroxidu vodíku

Singletový kyslík se následně deexcituje za vzniku červeného světla:



# 9

## Chemiluminiscence luminolu



Obrázek 76: Chemiluminiscence luminolu katalyzovaná peroxidázou z ředkvičky.

Oxidace luminolu je jednou z nejdéle známých a nejvíce zkoumaných chemiluminiscenčních reakcí v organické chemii.

Roku 1928 publikoval německý chemik H. O. Albrecht práci o oxidaci luminolu v bazickém roztoku peroxidu vodíku za přítomnosti katalyzátoru, při které vzniká namodralé světlo.<sup>[15]</sup> O devět let později popsal Walter Specht využití luminolu k detekci krve.<sup>[16]</sup> Krev totiž stejně jako téměř všechny biologický materiál obsahuje enzym peroxidázu, který katalyzuje oxidace organických látek peroxidem vodíku, a tedy i luminiscenci luminolu. K důkazu přítomnosti krve se luminol používá ve forezních vědách dodnes.<sup>[17]</sup>

# Experimentální část

## Chemikálie

### 9.1

Luminol

Amoniak 25%

Chlorid amonný

Peroxid vodíku

Síran měďnatý, síran kobaltnatý,

Hexakynoželezitan draselný, případně  
měděná mince

### 9.2

Luminol

Hydroxid sodný

Uhličitan sodný

Hydrogenuhličitan sodný

### 9.3

5% amoniak

(20 ml 25% NH<sub>3</sub> zředíte v 80 ml H<sub>2</sub>O);

nebo 5% hydroxid sodný

(5 g NaOH rozpustíte v 95 ml H<sub>2</sub>O)

Luminol

### 9.4

Luminol

Fluorescein

Dimethylsulfoxid

Hydroxid sodný

### 9.5

Luminol

Hydroxid sodný

## Laboratorní vybavení

Odměrný válec

Kádinky

Špachtle

Zátky

Odměrné baňky

Erlenmeyerova baňka

Třecí miska s tloučkem

U trubice, elektrody, zdroj napětí 10 V (pro pokus s elektroluminiscencí 9.5)

## Bezpečnost

Hydroxid sodný a hydroxid amonný jsou žiraviny. Amoniak dráždí oči. Dimethylsulfoxid není toxický, ale vstřebává se kůží a vylučuje se pod jazykem (způsobuje česnekovou pachut').

## 9.1 Chemiluminiscence luminolu ve vodném roztoku

Jedná se v podstatě o stejný experiment, který popsal H. O. Albrecht v roce 1928.

Na špičku špachtle (0,05 až 0,2 g) luminolu rozpust'ete ve 20 ml 25% amoniaku. V 50 ml vody rozpust'ete 5 gramů chloridu amonného. Oba roztoky nalijte do odměrné baňky a doplňte destilovanou vodou na 100ml.

V zatemněné místnosti smíchejte 50 ml roztoku z odměrné baňky s 3 ml 30% peroxidu vodíku. K zahájení chemiluminiscenční reakce stačí přidat malé množství (méně než 0,1 g) síranu měďnatého, nebo hexakvanoželezitanu draselného. Pro pomalejší průběh reakce lze použít kobaltnatou sůl.

Reakci lze katalyzovat i kovovou mědí. Velmi efektně působí, vhodí-li se do kádinky s roztokem měděná mince, jejíž povrch začne nejdříve modře světélkovat. Po chvíli začne roztok svítit v celém objemu.

## 9.2 Jiná provedení pokusu

Kromě tohoto postupu bývají v některých návodech použity roztoky luminolu v pufrch na bázi uhličitanů/hydrogenuhličitanů. Takový roztok získáme například rozpuštěním 0,05 až 0,2 g luminolu spolu s 2,4 g  $\text{NaHCO}_3$  a 0,4 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve 100 ml vody. Další možností je rozpustit luminol ve 100 ml 5% roztoku amoniaku nebo hydroxidu sodného.

Intenzita chemiluminiscence je závislá spíš na množství a čistotě použitého luminolu než na použité bázi. Jediným rozdílem mezi těmito postupy je použitelnost různých katalyzátorů. Například síran měďnatý nelze použít v roztoku s hydroxidem sodným, neboť by vznikal nerozpustný hydroxid měďnatý. Kompatibilita jednotlivých roztoků a katalyzátorů je uvedena v následující tabulce:

5% $\text{NH}_3$ ; Schwarzenbachův pufr (směs $\text{NH}_4\text{Cl}$ a $\text{NH}_3$ )	$\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Co}^{2+}$ ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
5% roztok $\text{NaOH}$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
uhličitanový pufr	$\text{Fe}^{2+}$ ; $\text{Fe}^{3+}$ ; $\text{Cu}^{2+}$ ; $\text{Co}^{2+}$ ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

### **9.3 Chemiluminiscence luminolu katalyzovaná biologickým materiálem**

Jak už bylo zmíněno, oxidace luminolu peroxidem vodíku může být katalyzována také enzymaticky. Pro tyto pokusy je vhodný koncentrovanější roztok luminolu.

0,1 - 0,2 gramu luminolu rozpusťte ve 45 ml 5% roztoku amoniaku nebo hydroxidu sodného. Před samotným pokusem přidejte k roztoku 5 ml 30% peroxidu vodíku.

Čistým kapátkem kápněte 1ml tohoto roztoku na ředkvičku, ve které byl předem vykrojený důlek. Roztok luminolu lze aplikovat také pomocí rozprašovače na řezy rostlin. Kromě částí těl rostlin a živočichů, mohou luminiscence katalyzovat i některé horniny, minerály a zkameněliny obsahující železo nebo měď.

### **9.4 Chemiluminiscence luminolu v polárním aprotickém rozpouštědle**

5 gramů jemně rozetřeného hydroxidu sodného nasypejte do 50ml Erlenmeyerovy baňky. V odměrném válci odměřte 10 ml dimethylsulfoxidu a přidejte jej do baňky. Poté přidejte na špičku špachtle luminolu, baňku uzavřete gumovou zátkou a protřepejte. Dojde k intenzivní tyrkysové chemiluminiscenci.<sup>17</sup> Barvu chemiluminiscence lze ovlivnit přidávkem fluoresceinu - žlutá fluorescence.<sup>18</sup>

### **9.5 Elektroluminiscence luminolu**

Luminol je možné oxidovat také elektrochemicky.

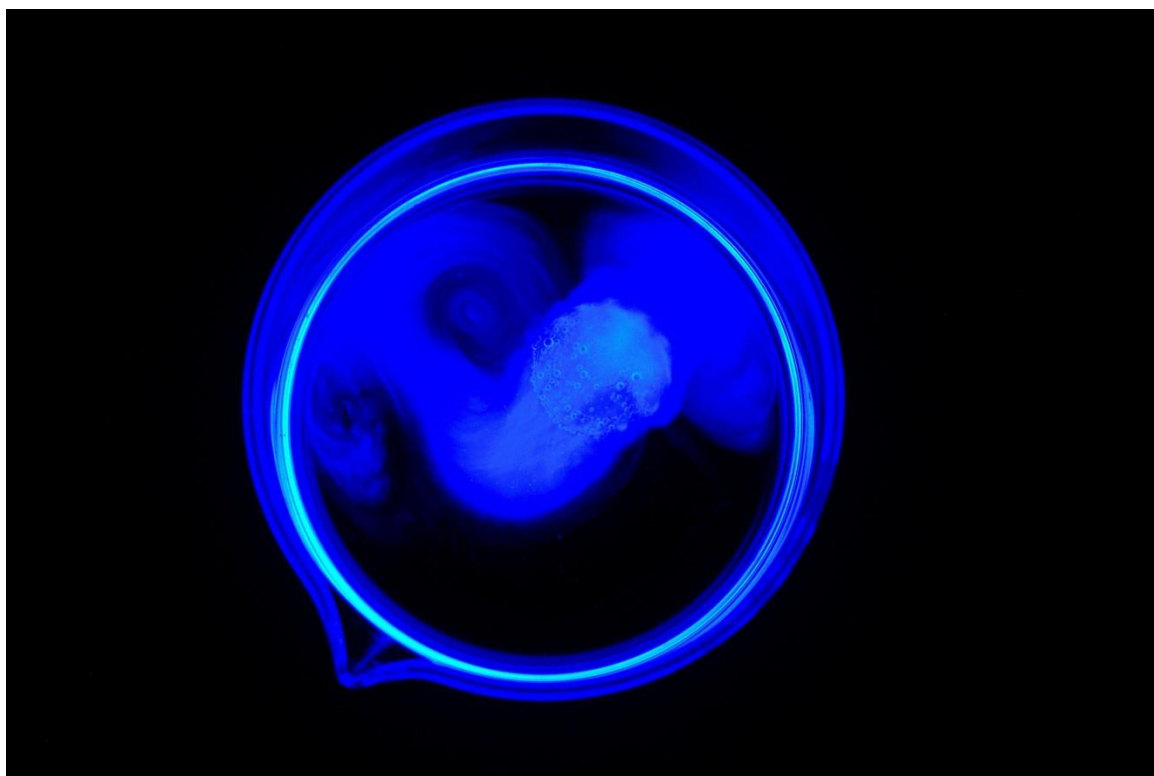
0,1 až 0,2 g luminolu rozpusťte v 40 ml 5% hydroxidu sodného. Tímto roztokem naplňte U trubici, ponořte elektrody<sup>19</sup> do roztoku a připojte zdroj napětí. Při úplném zatemnění je na anodě (kladně nabitá elektroda) patrná velmi slabá namodralá záře.

---

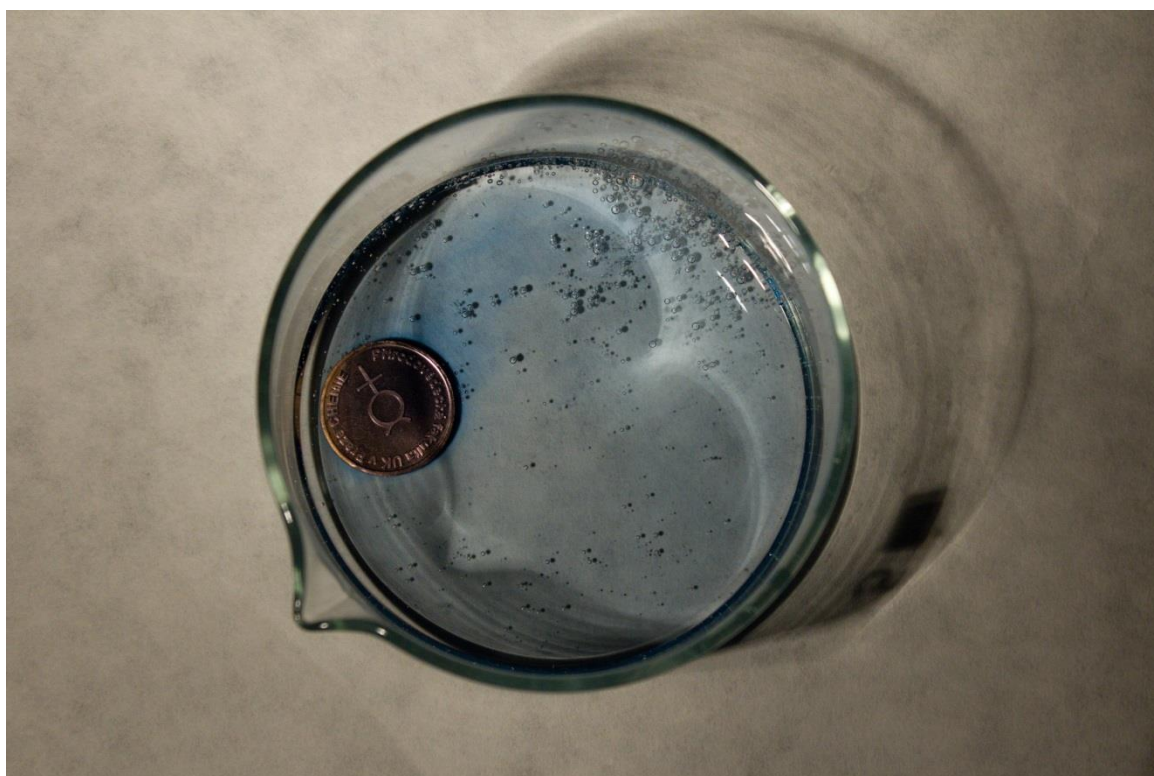
<sup>17</sup> Někdy je potřeba obsah baňky ještě jednou rozetřít v třecí misce, nebo přidat pár kapek vody.

<sup>18</sup> Dimethylsulfoxid ovlivňuje polohu emisního spektra fluoresceinu. Fluoresceinu je nutné přidat pouze velmi malé množství nejlépe pár kapek zředěného vodného roztoku.

<sup>19</sup> Nejlépe se jako elektrody osvědčily dvě železné špachtle.



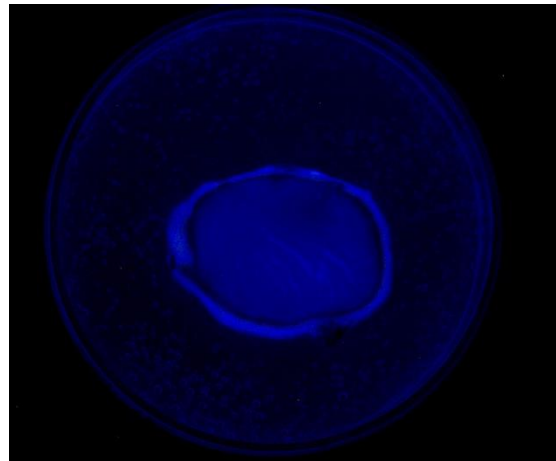
Obrázek 77: Chemiluminiscence luminolu katalyzovaná měděnou mincí.



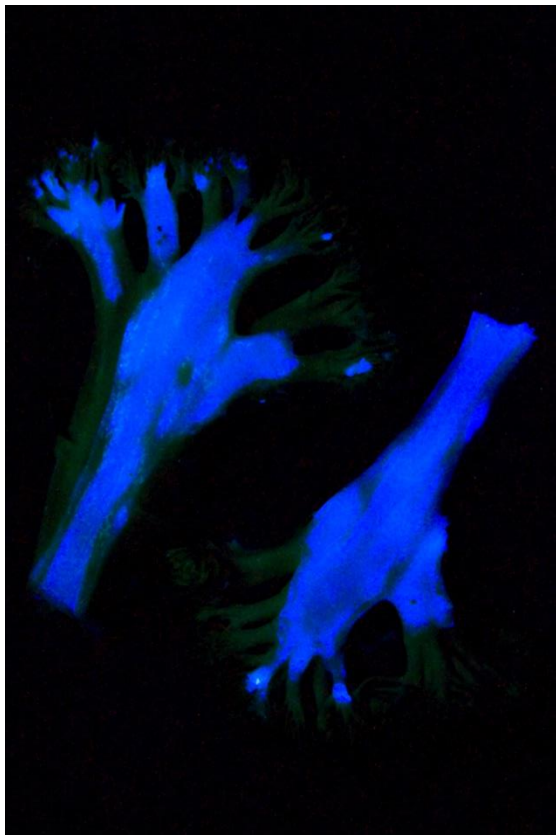
Obrázek 78: Roztok je po skončení reakce zbarven do modra (vzniká tetraaminměďnatý komplex).



Obrázek 79: Chemiluminiscence katalyzovaná mosazným klíčem.



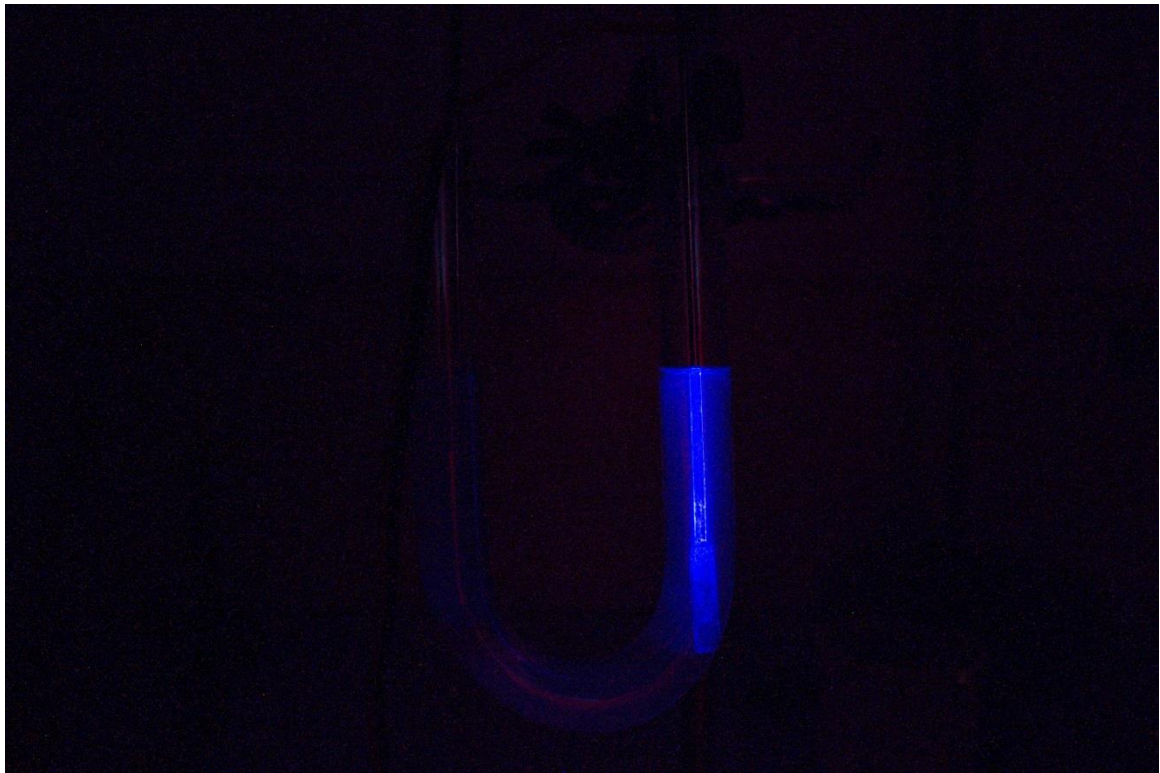
Obrázek 80: Chemiluminiscence řezu kedlubnou.



Obrázek 81: Chemiluminiscence katalyzovaná peroxidázou v brokolici.



Obrázek 82: Brokolice za běžného osvětlení. Je patrný rozklad peroxidu vodíku (pěna).



**Obrázek 83:** Elektroluminiscence luminolu (foceno na dlouhou expozici - ve skutečnosti je vyzařované světlo podstatně slabší).

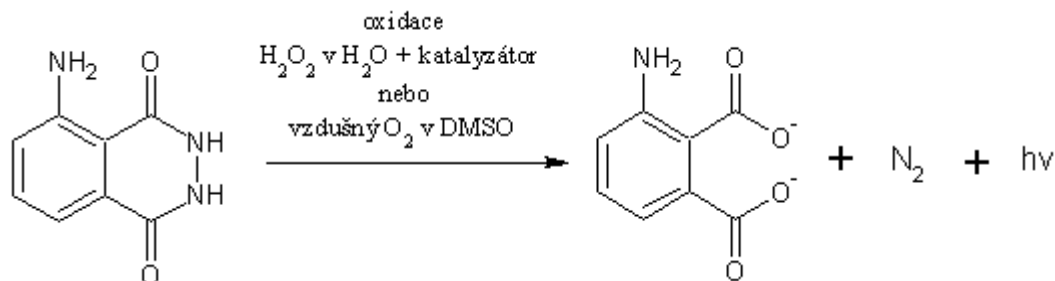


**Obrázek 84:** Aparatura na elektroluminiscenci za běžného osvětlení. Katoda vlevo (vznikají bublinky vodíku) anoda vpravo (vzniká kyslík).



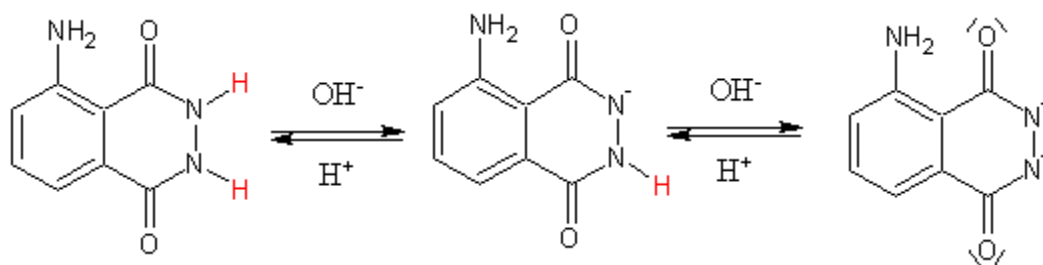
# Teoretická část

Při chemiluminiscenci luminol podléhá oxidační reakci:



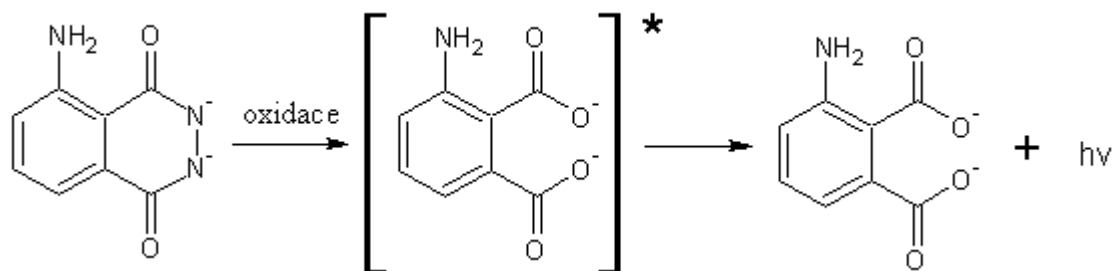
Obrázek 85: Souhrnná reakce chemiluminiscence luminolu.

Bazické prostředí slouží k deprotonaci kyselých vodíků (červeně) vázaných na atomy dusíku:



Obrázek 86: Deprotonace luminolu.

Deprotonovaný luminol reaguje s oxidačním činidlem za vzniku excitovaného meziproductu, který vyzáří světlo:



Obrázek 87: Oxidace luminolu

Luminiscence luminolu je usnadněna v polárních aprotických rozpouštědlech. Polární aprotická rozpouštědla jsou látky, jejichž vazby jsou polární, stejně jako například vazby ve vodě. Na rozdíl od vody ale nevyměňují s rozpuštěnou látkou protony. Některé chemické reakce, mezi které se řadí právě i oxidace luminolu, probíhají v polárních aprotických rozpouštědlech mnohem snadněji. Proto k oxidaci luminolu v DMSO stačí pouze přítomnost vzdušného kyslíku.

## Chemiluminiscence fenyloxalátů



Obrázek 88: Chemiluminiscence bis(2,4,6-trichlorofenyl) oxalátu s eosinem.

Chemiluminiscence založené na oxidaci fenyloxyesterů kyseliny šťavelové jsou doposud nejintenzivnější známé zdroje chemického světla. O jejich objev se na konci 60. let minulého století zasloužila skupina vědců pod vedením Dr. Michaela Rauhutha.<sup>[18]</sup>

První pokusy využívaly chlorid kyseliny šťavelové. Nevýhodou byla vysoká reaktivita a velká toxicita oxalychloridu. V průběhu výzkumu se ukázaly jako vhodnější alternativa fenyloxyestery kyseliny šťavelové. Nejintenzivnější chemiluminiscenci poskytují fenyloxyoxaláty, ve kterých je benzenové jádro substituováno elektronakceptorními skupinami (substituenty II. třídy). V současnosti se nejčastěji používá bis(2,4,6-trichlorofenyl) oxalát (známější pod zkratkou TCPO) a bis(2,4-dinitrofenyl) oxalát (zkráceně DNPO). Fenyloxyoxaláty našly uplatnění při výrobě svítících tyčinek (viz kapitola 6).

Fenyloxyoxaláty snadno hydrolyzují. Proto všechny na nich založené chemiluminiscenční reakce musí probíhat v organickém rozpouštědle (estery karboxylových kyselin, chlorované uhlovodíky, ethery). Dále tyto chemiluminiscenční systémy vždy obsahují fluorescenční barvivo, které určuje barvu vyzařovaného světla. Jako oxidační činidlo se používá peroxid vodíku. Reakce probíhají rychleji v zásaditém prostředí, proto se navíc někdy přidávají soli slabých kyselin, které zvyšují pH.

# Experimentální část

## Chemikálie

### 10.1

DNPO - bis(2,4-dinitrofenyl) oxalát nebo	Peroxid vodíku 30%
TCPO bis(2,4,6-trichlorofenyl) oxalát	Ethylacetát
Fluorescenční barvivo (viz seznam)	

### 10.2

DNPO - bis(2,4-dinitrofenyl) oxalát nebo	Peroxid vodíku 30%
TCPO bis(2,4,6-trichlorofenyl) oxalát	Dibutylftalát
Fluorescenční barvivo (viz seznam)	<i>Terc</i> -butylalkohol

### 10.3

DNPO - bis(2,4-dinitrofenyl) oxalát nebo	Peroxid vodíku 30%
TCPO bis(2,4,6-trichlorofenyl) oxalát	Ethylacetát
Rostlinný materiál	

## Laboratorní vybavení

Erlenmeyerova baňka	Špachtle/lžička
Odměrný válec	Kádinky
Kapátko/injekční stříkačka	Třecí miska

## Bezpečnost

Peroxid vodíku je žíravý a oxidující. Ethylacetát a dibutylftalát jsou vysoce hořlavé látky. Perylen, 9,10-bisfenylantracen a rhodamin B látky jsou podezřelé z karcinogenity.<sup>20</sup> Proto s nimi pracujte v rukavicích.

---

<sup>20</sup> Podle oficiálního seznamu Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) není perylen a rhodamin B klasifikován jako karcinogen. Toto stanovisko bývá ovšem v některých novějších studiích zpochybňováno. Ačkoliv vliv těchto látek na vznik rakoviny nebude pravděpodobně tak dramatický, je vhodné s nimi pracovat obezřetně.

### **10.1 Jednoduchá chemiluminiscenční reakce v ethylacetátu**

V 50ml Erlenmeyerově baňce rozpust'ete 0,1 g (na špičku špachtle) TCPO nebo DNPO asi v 10 ml ethylacetátu. K roztoku přidejte 0,01g eosinu nebo jiného fluorescenčního barviva (viz seznam fluorescenčních barviv). Po přidání 1 ml 30% peroxidu vodíku dojde k několikaminutové intenzivní chemiluminiscenční reakci.

### **10.2 Dlouhotrvající chemiluminiscence v diethylftalátu**

Při použití ethylacetátu jako rozpouštědla probíhá reakce poměrně rychle. Dalším problémem je špatná rozpustnost fenyl oxalátu v ethylacetátu. Tyto problémy řeší výrobci svítících tyčinek použitím diethylftalátu místo ethylacetátu.

Příprava roztoku A:

0,15 g fenyl oxalátu a 0,01 g eosinu (nebo jiného fluorescenčního) barviva rozpust'ete v 25 ml diethylftalátu.

Příprava roztoku B:

5 ml *tert*-butanolu rozpust'ete v 20 ml diethylftalátu, přidejte 1 ml 30% peroxidu vodíku a 0,01g octanu sodného (nebo jiné organické kyseliny).

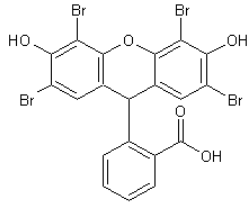
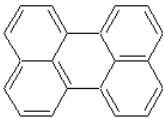
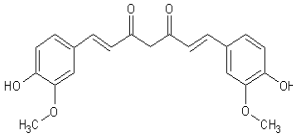
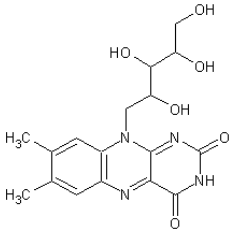
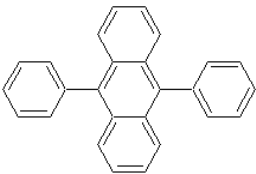
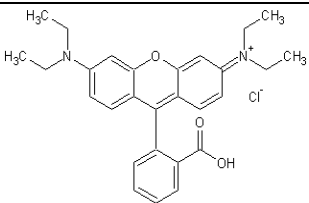
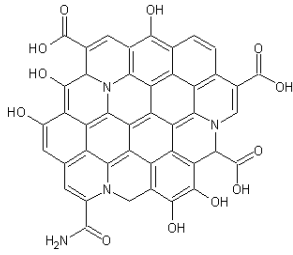
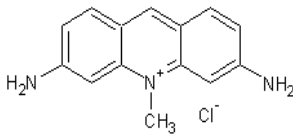
Po smíchání obou roztoků dojde k chemiluminiscenční reakci, která je méně intenzivní než v předchozím případě, ale trvá až několik hodin.

### **10.3 Chemiluminiscence za použití přírodních fluorescenčních barviv**

Místo barviv uvedených v seznamu je možné použít přírodní barviva obsažená v částech rostlin.

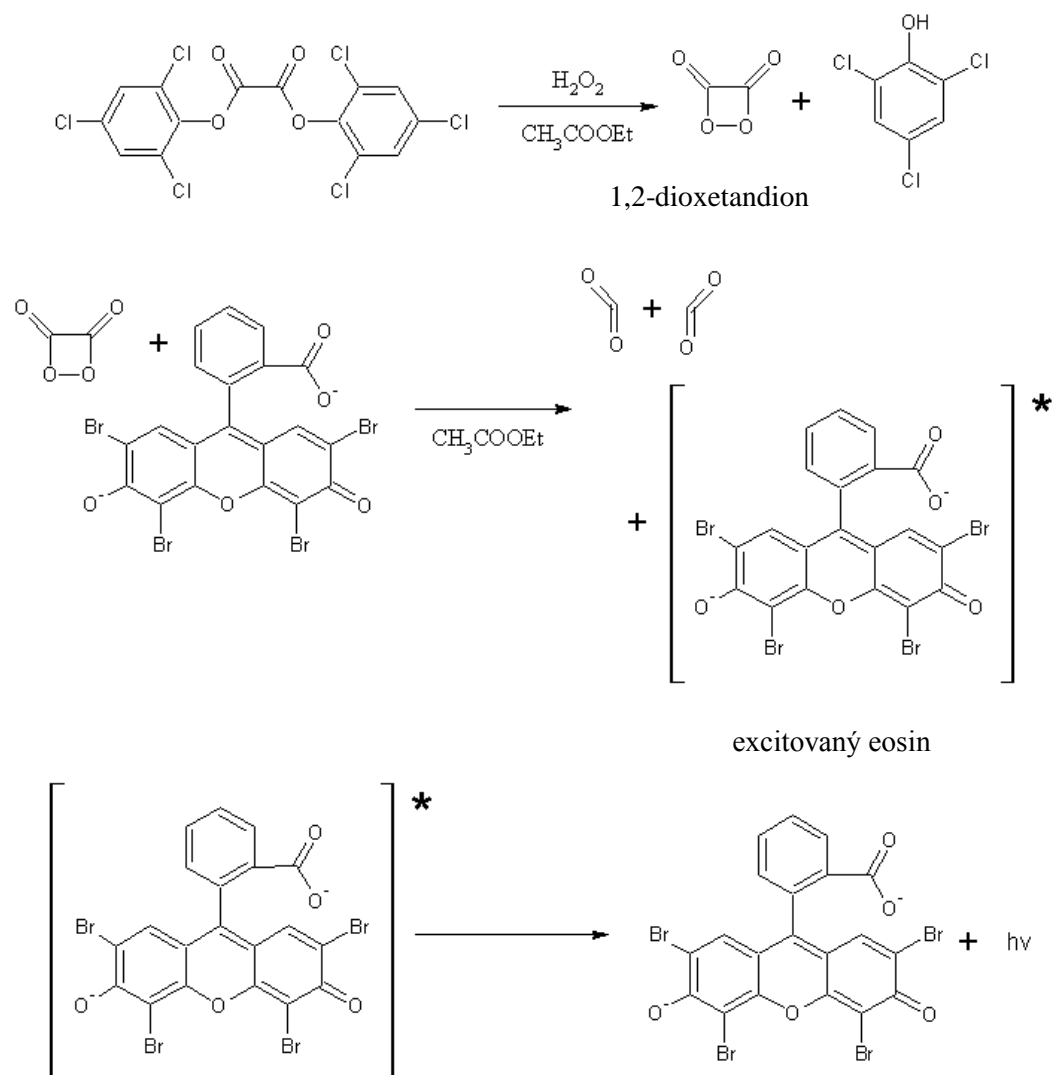
V kádince rozpust'ete 0,05g fenyl oxalátu v 10 ml ethylacetátu. Do třecí misky nalijte 1 ml 30% peroxidu vodíku, přidejte několik kuliček černého bezu a roztok fenyl oxalátu. K zahájení chemiluminiscenční rozetřete černý bez. Uvolněné antokyaniny barví chemiluminiscenci do intenzivně červené barvy. Další přírodní barviva použitelná při chemiluminiscenci jsou obsažena v třezalce tečkované (hypericin – červená chemoluminiscence) nebo v kari koření (kurkumin zelená chemoluminiscence).

## Přehled některých fluorescenčních barviv použitelných při chemiluminiscenci fenyl oxalátů

Název	Barva	Vzorec	Poznámky
eosin	oranžová		silná chemiluminiscence levný, dobře dostupný, (nejlepší výsledek z běžně dostupných barviv) (Obsažen v černých fixech.)
perylene	světle modrá		silná chemiluminiscence
kurkumin	zelená		slabší chemiluminiscence, dobře dostupné přírodní barvivo – obsažené v kari
riboflavin	žlutá		slabší chemiluminiscence, dobře dostupný – lékárna vitamín B <sub>2</sub>
9,10-bisfenylantracen	modrá		silná chemiluminiscence
rhodamin B	červená		slabší chemiluminiscence, levný, dostupný ve specializovaných obchodech
kvantové tečky na bázi oxidu grafenu	podle způsobu přípravy žlutá až bílá		silná chemiluminiscence, snadno připravitelné
acriflavin	zelená		slabší chemiluminiscence, snadno dostupný ve zverimexu (používá se v akvaristice na dezinfekci)

## Teoretická část

Chemiluminiscence fenyloksalátů probíhá ve třech po sobě následujících krocích. V prvním kroku reaguje TCPO (nebo jiný fenyloksalát) s peroxidem vodíku za vzniku nestabilního 1,2-dioxetandionu. 1,2-dioxetandionu má velké úhlové pnutí a rozpadá se na oxid uhličitý. Vzniklou přebytečnou energii přitom předá molekule fluorescenčního barviva (v uvedené reakci eosin), která se excituje. V posledním kroku barvivo vyzáří foton.



Obrázek 89: Mechanismus chemiluminiscence fenyloksalátů

# Závěr

Tato práce by měla sloužit jako inspirace pro všechny zájemce o chemii, pro učitele chemie a pro vedoucí chemických kroužků. Náročnost experimentů se liší. Na začátek jednotlivých témat jsou zařazeny jednodušší motivační pokusy proveditelné i v domácích podmínkách. Součástí návodů je podrobná fotodokumentace. Při pořizování fotografií jsem se snažil nejen zachytit probíhající chemické děje, ale dbal jsem také na estetickou stránku.

Chemie je krásná věda s tajuplnou historií a ohromným významem pro celou společnost. Je však také důležité chápat ji jako součást ostatních přírodních věd. Hranice mezi chemií fyzikou a biologií jsou vytvořeny pouze uměle člověkem. Příroda je jen jedna. I proto jsem kromě samotných chemických pokusů napsal několik stránek věnovaných teoretickým aspektům luminiscence, které souvisejí s fyzikální chemií a kvantovou fyzikou. Při psaní teoretické části jsem předpokládal, že čtenář má již jisté povědomí o chemii. Pochopení teoretického textu může usnadnit některá z učebnic středoškolské chemie (kapitoly věnované teorii atomových orbitalů a teorii chemické vazby).

I přes poměrně velký rozsah, nejsou v této práci uvedeny zdaleka všechny návody na experimenty týkající se luminiscence. V budoucnu bych zde chtěl proto doplnit návody na syntézu fenyloxalátů luminolu a lophinu, přípravu fluorescenčních a triboluminiscenčních komplexních sloučenin a termoluminiscenci fluoritu.

# Použitá literatura

- [1] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Vyd. 1. VUTIUM, 2007, xxv, 1176 s. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [2] ATKINS, P a Julio DE PAULA. *Fyzikální chemie*. Vyd. 1. Praha: VUTIUM, 2013, xxvi, 915 s. ISBN 978-80-7080-830-6.
- [3] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie: studijní text pro SPŠCH. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2002, s. 127-131. ISBN 80-86369-06-4.
- [4] FIŠAR, Zdeněk. Principy fluorescenční spektroskopie. *I. lékařská fakulta: FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE V NEUROVĚDÁCH* [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://psych.lf1.cuni.cz/fluorescence/soubory/principy.htm>
- [5] Přehled středoškolské chemie. 2. vyd. Praha: SPN, 1999, 365 s. ISBN 80-723-5108-7.
- [6] MOSER, S., T. MULLER, A. HOLZINGER, C. LUTZ, S. JOCKUSCH, N. J. TURRO a B. KRAUTLER. Fluorescent chlorophyll catabolites in bananas light up blue halos of cell death. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2009-09-15, vol. 106, issue 37 [cit. 2014-03-01]. DOI: 10.1073/pnas.0908060106. Dostupné z: <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0908060106>
- [7] TADZHIBAEV, M. M., I. N. ZATORSKAYA, K. L. LUTFULLIN a SHAKIROV. Isolation of berberin. [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/49703881/Isolation-of-berberin>
- [8] PATOČKA, Jiří a Josef FRYNTA. Alkaloidy vlašovičnicku. [online]. 2010 [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanky/clanek/id/9050>
- [9] THVAR, Keshav. Characterization of the Purity of Curcumin Extraction: Comparative study of UV Spectrophotometry and HPLC from a Field Application Perspective. [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://nhsjs.com/2012/characterization-of-the-purity-of-curcumin-extraction-comparative-study-of-uv-spectrophotometry-and-high-performance-liquid-chromatography-from-a-field-application-perspective/>
- [10] Strong green fluorescence. *Science made alive* [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://woelen.homescience.net/science/chem/exps/fluorescence/index.html>



- [11] QU, Dan, Min ZHENG, Peng DU, Yue ZHOU, Ligong ZHANG, Di LI, Huaqiao TAN, Zhao ZHAO, Zhigang XIE a Zaicheng SUN. Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale*. 2013, vol. 5, issue 24, s. 12272-. DOI: 10.1039/c3nr04402e. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914007000082>
- [12] FLINN, Morning of Chemistry - NSTA 2012 - Glow Worm. In: [online]. 2012 [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://www.youtube.com/watch?v=s2B2bsGkm50>
- [13] TRAUTZ, M.; SCHORIGIN, P. Z. WISS. Photogr. Photochem. 1905, 3, 121.
- [14] *Journal of Chemical Education* [online]. 2012-09-11, issue 10 [cit. 2014-03-01]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed200810c>
- [15] ALBRECHT, H. O. (1928) Über die Chemiluminescenz des Aminophthalsäurehydrazids, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 136: 321-330
- [16] SPECHT, Walter (1937) Die Chemiluminescenz des Hämins, ein Hilfsmittel zur Auffindung und Erkennung forensisch wichtiger Blutspuren, *Angewandte Chemie* 50 (8): 155-157
- [17] BARNI, Filippo, Simon W. LEWIS, Andrea BERTI, Gordon M. MISKELLY a Giampietro LAGO. Forensic application of the luminol reaction as a presumptive test for latent blood detection. *Talanta*. 2007-05-15, vol. 72, issue 3, s. 896-913. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.12.045.
- [18] Chemiluminescence from concerted peroxide decomposition reactions. *Accounts of Chemical Research* [online]. 1969, vol. 2, issue 3, s. 80-87 [cit. 2014-03-01]. DOI: 10.1021/ar50015a003. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar50015a003>
- [19] BURR, John G. *Chemi- and bioluminescence*. New York: M. Dekker, c1985, s. 633-659. Clinical and biochemical analysis, 16. ISBN 0824772776.
- [20] SHAKHASHIRI, Bassam Z. *Chemical demonstrations: a handbook for teachers of chemistry*. [Nachdr.]. Madison, Wis.: University of Wisconsin Press, 1983-c2011, s. 125-204. ISBN 97802992265035
- [21] ŠIMŮNEK, Ondřej. *Chemiluminiscence: II. rozšířená a upravená verze*. Praha, 2007. Dostupné z: [http://chemiluminiscence.xf.cz/chemiluminiscence\\_II\\_final.pdf](http://chemiluminiscence.xf.cz/chemiluminiscence_II_final.pdf)
- [22] NURDRAGE, Glow Science. In: [online]. 2012 [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://www.youtube.com/playlist?list=PLU79801KtVAW0IHlQox35Bw16BZczEL6j>
- [23] *Faszination Kaltes Licht* [online]. [cit. 2014-02-23]. Dostupné z: <http://kaltes-licht.fsla.at/>

- [24] WEISS, Dieter. Lumineszenz. [online]. [cit. 2014-02-27]. Dostupné z: <http://www.chemie.uni-jena.de/institute/oc/weiss/lumineszenz.htm>
- [25] HRUBÝ, Martin. *Zajímavé chemické pokusy*. Praha, 2006. Dostupné z: <http://www.chempok.wz.cz/ZCHP20.pdf>
- [26] JANKŮ, Zdeněk. *Školní pokusy z organické chemie*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2008. ISBN 978-80-246-1555-4.
- [27] Fluorophores.org: Fluorescein. [online]. [cit. 2014-03-03]. Dostupné z: <http://www.fluorophores.tugraz.at/substance/671>
- [28] VERNE, Jules. *20 000 mil pod mořem*. Vyd. 1. Brno: Tribun, 2007. 340 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-87139-20-2

Ke kreslení chemických vzorců a aparatur byla použita freeware verze programu ACD/ChemSketch 12.

Všechny fotografie byly pořízeny fotoaparátem Canon EOS 600D a Canon EOS 70D. Děkuji Mgr. Lud'ku Míkovi a RNDr. Pavlu Teplému, Ph.D. za zapůjčení fotoaparátů a za pomoc při pořizování fotografií.