

Univerzita Karlova v Praze
Pedagogická fakulta
Katedra chemie a didaktiky chemie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Praktické úlohy pro využití UV lampy ve výuce chemie
Practical Tasks for the Use of UV Lamps in Chemistry Teaching

Kateřina Koreneková

Vedoucí práce: Ing. Hana Kotoučová, Ph.D.

Studijní program: Specializace v pedagogice

Studijní obor: Chemie se zaměřením na vzdělávání

Matematika se zaměřením na vzdělávání

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Praktické úlohy pro využití UV lampy ve výuce chemie“ vypracovala pod vedením vedoucí práce samostatně za použití v práci uvedených pramenů a literatury. Dále prohlašuji, že tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

V Praze dne 11. dubna 2016

.....

podpis

Ráda bych poděkovala Ing. Haně Kotoučové, Ph.D. za vstřícnost, trpělivost a cenné rady při zpracování bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala paní laborantce Janě Fiřtové za podporu při provádění laboratorních úloh. V neposlední řadě patří mé poděkování rodině, která při mně po celou dobu psaní bakalářské práce stála a podporovala mě.

Anotace

Bakalářská práce shrnuje poznatky o fotochemii a fotochemických reakcích a konkrétněji uvádí témata, která lze použít při výuce chemie na základních a středních školách. Experimentální část obsahuje návody na laboratorní úlohy, které byly ověřovány na dvou typech UV lamp, a to UV lampě pro nehtová studia a UV lampě, která je běžně využívána pro TLC analýzu.

Klíčová slova

fotochemie, ultrafialové záření, UV lampa, fotochemické reakce

Annotation

Bachelor's thesis summarizes knowledge of photochemistry and photochemical reactions and specifically refers to issues that can be used for teaching chemistry in primary and secondary schools. The experimental part contains instructions on chemical experiments, which were tested on two different types of UV lamp – UV lamp for nail salon and UV lamp which is ordinarily used for TLC analysis.

Keywords

photochemistry, ultraviolet light, UV lamp, photochemical reactions

Obsah

1 Úvod.....	7
2 Teoretická část	9
2.1 Fotochemie.....	9
2.1.1 Základní fotochemické zákony a pravidla.....	10
2.2 Elektronově excitované stavy	10
2.3 Elektromagnetické záření	11
2.3.1 Ultrafialové záření	12
2.4 Fotochemické reakce	14
2.4.1 Fotodisociace	15
2.4.2 Fotosubstituce.....	16
2.4.3 Fotoadice	16
2.4.4 Fotochemické oxidačně-redukční reakce	17
2.4.5 Fotoizomerizace.....	18
2.4.6 Fotopřesmyky	20
2.4.7 Fotopolymerizace	20
2.4.8 Fotokatalýza	21
2.5 Fotoreaktory.....	23
2.5.1 Zdroje záření.....	24
3 Fotochemická témata, která lze zapojit do výuky chemie na základních a středních školách	27
3.1 Fotosyntéza	28
3.2 Fotochemická a fotokatalytická dekontaminace vod.....	29
3.3 Smart materiály.....	30
3.4 Průmyslové fotochemické syntézy	32
3.5 Fotokatalytické materiály	34
3.6 Fotografická chemie	34
3.7 Luminiscence	35
3.8 Fotolitografie	36
3.9 Kriminalistika	37
3.10 Zdravotnictví.....	39
4 Výsledky a diskuze	42

4.1	Fotoluminiscence	45
4.1.1	Rozlišování látek v závislosti na jejich chování pod UV světlem.....	45
4.1.2	Luminiscence v přírodních materiálech	47
4.1.3	Tajný inkoust z acylpyrinu	49
4.1.4	Příprava a luminiscence fluoresceinu a eosinu.....	50
4.2	Fotochemické reakce	51
4.2.1	Snímání otisků prstů pomocí dusičnanu stříbrného.....	51
4.2.2	Štěpení cyklohexanonu a následná oxidace na kyselinu hexanovou.....	52
4.2.3	Izomerizace kyseliny maleinové	56
5	Experimentální část.....	57
6	Závěr	62
7	Seznam použité literatury	63

1 Úvod

Sluneční záření je nedílnou součástí světa, v němž žijeme, a chování živé i neživé složky přírody výrazně ovlivňuje. Reakce látek na sluneční záření jsou rozdílné. Látky mohou záření odrazet, rozptylovat, absorbovat apod.

Jednou ze složek slunečního záření je ultrafialové (zkratka UV) záření. Společnost je často informována o negativních vlivech UV záření na lidský organismus, zejména o jeho rakovinotvorném působení na kůži a negativním vlivu na oči, a o nutnosti se před UV zářením chránit, například skrze reklamy na opalovací krémy s UV filtry, či sluneční brýle s UV filtry. O kladných vlivech UV záření ale informováni příliš nejsme, případně není vliv UV záření dostatečně zdůrazněn.

Ve své bakalářské práci se zabývám možnostmi využití fotochemie při tvorbě pokusů pro různé typy škol. Fotochemie se věnuje chemickým dějům, které jsou iniciovány absorpcí UV záření, a dějům, které absorpci následují. V teoretické části jsou zmíněny základní fotochemické zákony a je uveden přehled nejdůležitějších fotochemických reakcí. Zároveň je podrobněji pojednáno o UV záření, jeho druzích a vlivu na lidský organismus.

Třetí kapitola je zaměřena na témata, kterými lze žákům základních škol a studentům středních škol přiblížit téma fotochemie. Témata jsem vybrala podle atraktivity a využitelnosti v praxi. Výčet témat v této kapitole samozřejmě není kompletní a lze jej dále rozšiřovat. V bakalářské práci se zabývám luminiscencí a jejím využitím v kriminalistice či při výrobě zářivek, fotografickou chemií, která je podstatou fotografického průmyslu, fotosyntézou apod.

Experimentální část bakalářské práce se zabývá ověřením vybraných úloh a jejich případnou úpravou tak, aby byly vhodné k zařazení do laboratorních cvičení na základních a středních školách. Ze širokého spektra fotochemických reakcí jsem vybrala ty, které lze provést ve školní chemické laboratoři a které by mohly být pro žáky a studenty zajímavé a přínosné. Zároveň jsem se snažila zvolit takové úlohy, jejichž průběh je pro žáky a studenty snadno sledovatelný a rozdíly v reaktivitě jsou dobře pozorovatelné. Vybrané úlohy byly prováděny s použitím dvou různých UV lamp – s UV lampou pro nehtová studia (Beaufly Nail Lamp SK-818; 365 nm) a s lampou UV 240 (A. KRÜSS OPTRONIC; 254 a 366 nm), která je běžně využívána pro TLC analýzu. Úlohy byly podle obtížnosti zařazeny do kategorie pro základní školu a kategorie pro střední školu.

Bakalářská práce se týká problematiky využitelnosti UV lampy pro nehtová studia. Tyto lampy jsou primárně vyrobeny jako zdroj UV záření k vytvrzování gelových nehtů

v kosmetickém průmyslu, ve školních chemických laboratořích by mohly představovat levné alternativy k poměrně drahým laboratorním UV lampám. Cena laboratorních UV lamp je oproti UV lampám pro nehtová studia přibližně 10–40krát větší. Nápad použít UV lampu pro nehtová studia plyne z článku *Bringing Photochemistry to the Masses: A Simple, Effective, and Inexpensive Photoreactor, Right Out of the Box* [1], který byl uveřejněn roku 2014 v *Journal of Chemical Education*. Funkčnost lampy byla ověřena na 5 reakcích demonstrujících fotodimerizaci, fotoredukci a fotoizomerizaci. Výtěžky reakcí provedených Aungem a Liberkem byly poměrně vysoké, v porovnání s číselnými údaji z literatury byly často vyšší, zároveň bylo zapotřebí k získání vysokých výtěžků ozařování po kratší časový úsek [1]. Možnost vhodného využití UV lampy pro nehtová studia taktéž plyne z vlnové délky emitovaného UV záření.

2 Teoretická část

2.1 Fotochemie

Aby proběhla jakákoli chemická reakce, musí výchozí látka přijmout energii nutnou k překročení energetické bariéry, která stojí na rozhraní výchozích látek a produktů. Tato bariéra se označuje jako aktivační energie dané reakce. Je-li aktivační energie nízká a jsou-li molekuly schopny za normálních podmínek tuto bariéru překonat, bude reakce probíhat samovolně. V opačném případě, kdy je aktivační energie vyšší než energie, kterou výchozí látka disponují, musí být systému, aby mohla reakce proběhnout, energie dodána [2].

Proces, při kterém atom nebo molekula získává energii a přechází na vyšší energetickou hladinu, nazýváme excitací (buzením). Energie může být molekulám a atomům dodávána různými způsoby, nejčastěji termicky či fotochemicky.

Při termické excitaci přijímá molekula energii translační, rotační a vibrační v důsledku stoupající teploty systému. Tato energie je po systému rozložena přibližně rovnoměrně [2].

Fotochemická excitace je založena na pohlcení elektromagnetického záření molekulou a vybuzení jednotlivých molekul do elektronově excitovaného stavu. Množství energie, které toto záření obsahuje, závisí na jeho vlnové délce. Rovnice (1) a (2), kde E je energie molekuly, h je Planckova konstanta¹, ν je frekvence záření, λ je jeho vlnová délka a c je rychlost světla, shrnují vztah mezi energií záření a jeho vlnovou délkou.

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Fotochemie je obor, který se zabývá studiem systémů, které jsou excitovány absorpcí záření, čili fotochemicky. Absorpcí záření je systému, či molekule dodána energie (viz rovnice (1)), která se pohybuje v rozmezí 151 až 599 kJ·mol⁻¹ [2, s. 17]. Dodání energie absorpcí světla zahajuje fotochemický děj. Optimální vlnová délka světla pro danou reakci lze vyčíst z absorpčních spekter (absorpčních křivek) reagujících molekul. Absorpční spektrum je grafické znázornění závislosti absorbance² na vlnové délce záření, které látkou prochází. Množství absorbovaného světla číselně vyjadřuje Lambertův-Beerův zákon

¹ $h \cong 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s

² veličina udávající jak mnoho záření bylo pohlceno vzorkem

[2, s. 45]. Excitovaným stavům poté přibližně odpovídají maxima absorpce. Elektronová absorpční spektra dále poskytují informace o struktuře a energii excitovaných stavů. Na základě absorpčního spektra jsme schopni identifikovat látku v ozařovaném vzorku [3].

Elektronově excitované částice ale nemusí vždy zahájit fotochemický děj. Částice se může zbavit přebytku energie (přejít do stavu relaxace) taktéž zářivým přechodem, při kterém je vyzářeno kvantum energie ve formě fotonu. Emitované záření má menší energii a tudíž větší vlnovou délku. Souhrnně se těmto zářivým jevům říká luminiscence. Do stavu relaxace se může dostat částice rovněž přeměnou energie v energii vibrační. Tento nezářivý přechod se projeví zvýšením teploty systému [4, s. 9].

2.1.1 Základní fotochemické zákony a pravidla

První fotochemický zákon zformulovali Grotthuß a Draper v 19. století. Tento zákon říká, že chemickou změnu soustavy vyvolá pouze záření soustavou absorbované. Zákon byl s rozvojem kvantové teorie upřesněn Starkem a Einsteinem, jejichž zákon se nazývá zákon ekvivalence. Zákon ekvivalence říká, že počet aktivovaných molekul je roven počtu absorbovaných světelných kvant. V praxi to znamená, že jeden foton je schopný excitovat pouze jednu částici. Díky tomuto zákonu lze uvažovat o kvantovém výtěžku fotochemické reakce, který je charakterizován jako podíl počtu molů vzniklých (nebo zaniklých) částic a počtu molů absorbovaných kvant záření. Kvantový výtěžek jednoznačně popisuje fotochemickou reakci a udává schopnost látek tvořit produkty po absorpci světelného záření [3, 4].

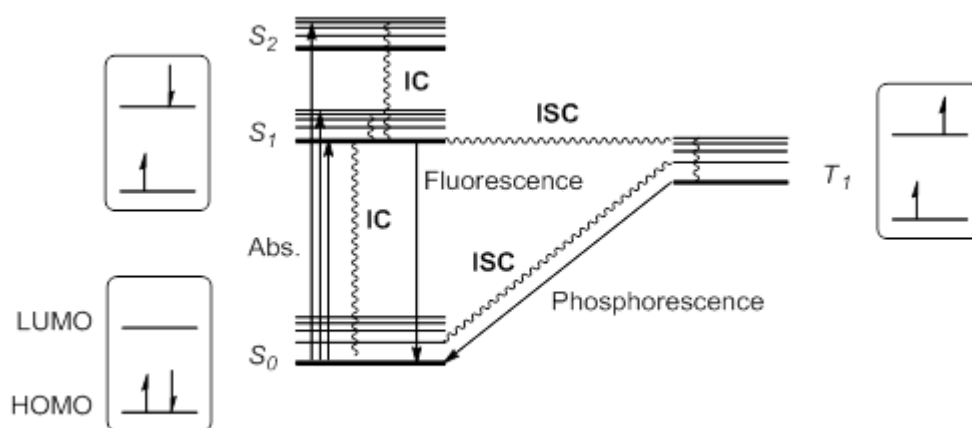
Fotochemie se řídí taktéž recipročním zákonem od Bunsena a Roscoe, kteří prohlásili, že chemické působení světla je úměrné celkovému množství absorbovaného světla, ne však způsobu jeho „dávkování“ [5].

2.2 Elektronově excitované stavy

Každá molekula je popsána pomocí vlnové funkce, která konkrétně charakterizuje stav, ve kterém se daná molekula nachází. Tato vlnová funkce společně s energií daného stavu je řešením Schrödingerovy rovnice. Jelikož je Schrödingerova rovnice řešitelná pouze pro modelové systémy, je nutno přistoupit k několika aproximacím. Výsledkem je pak systém MO LCAO (molekulové orbitály jako lineární kombinace atomových orbitalů), který popisuje jednotlivé elektrony v molekule pomocí jednoelektronové vlnové

funkce – molekulových orbitalů (MO). Kombinací těchto MO je dána celková vlnová funkce molekuly.

Obsazování jednotlivých MO elektrony se řídí stejnými pravidly, jako tomu je u obsazování jednotlivých atomových orbitalů elektrony u prvků v základním stavu. Nejvyšší obsazený MO je označován HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), nejnižší neobsazený je označován LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Při excitaci dochází k přechodu jednoho párového elektronu do MO s vyšší energií. V excitovaném stavu lze nalézt v molekule dva MO, které jsou obsazeny pouze jedním elektronem. Jsou-li spiny těchto elektronů opačné, jedná se o singletový stav, jsou-li shodné, jedná se o tripletový stav. Při přímé excitaci elektromagnetickým zářením je pravděpodobnější singletový stav. Excitované částice přecházejí zpět do stavu relaxace (základní stav) zářivými a nezářivými přechody, které mohou být spojeny s dalšími vnitřními přeměnami (obr. 1).



Obr. 1 Jablonského diagram (zářivé a nezářivé přechody), dostupné z: [6]

Abs. = absorpce záření

IC = internal conversion = vnitřní konverze

ISC = intersystem crossing = mezisystémový přechod

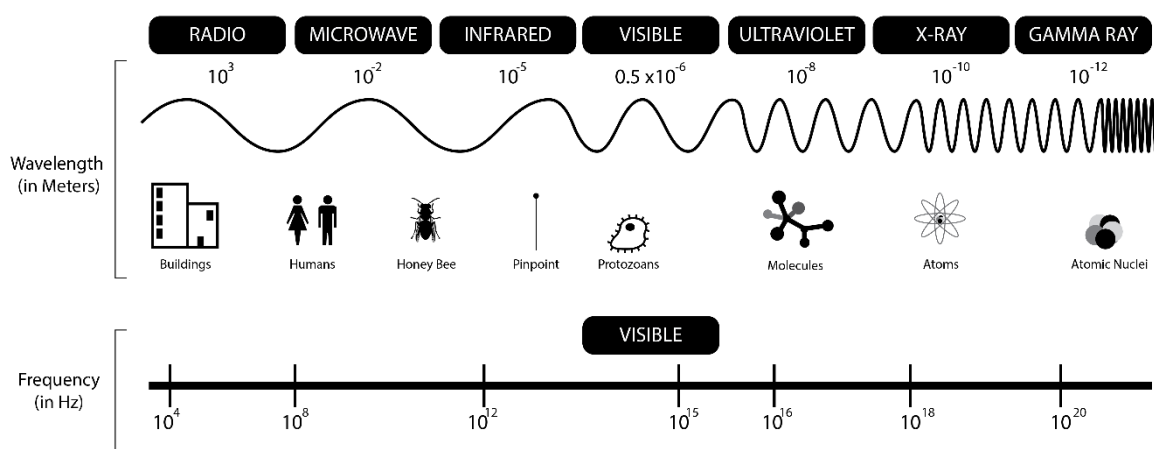
2.3 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření je vyzařováno elektrickým nábojem pohybujícím se s nulovým zrychlením. Na toto záření se dá nahlížet jako na vlnu nebo jako na proud částic. Nahlížíme-li na něj jako na vlnu, můžeme jej popsat rychlostí, vlnovou délkou a frekvencí.

Kvantum energie elektromagnetického záření je popisováno pomocí elementární částice (fotonu).

Látka může záření propouštět, absorbovat, odrážet, lámat, rozptylovat, nebo polarizovat. Fotochemie se zabývá pouze absorpcí záření, která je spojená se změnami elektronové konfigurace. Absorpce záření látkou je kvalitativně vyjádřena pomocí absorpance nebo transmitance³.

Přírodním zdrojem elektromagnetického záření je Slunce. Na zemský povrch dopadá sluneční záření, které je složeno z ultrafialového záření (5 %), viditelného záření (45 %) a infračerveného záření (50 %) [7]. Spektrum elektromagnetického záření je přibliženo na obrázku 2.



Obr. 2 Spektrum elektromagnetického záření, dostupné z: [6]

2.3.1 Ultrafialové záření

Ultrafialové záření objevil v roce 1801 německý fyzik Johann Wilhelm Ritter. Fotony tohoto záření mají vysokou energii a jsou schopny štěpit chemické vazby. Ultrafialové záření je elektromagnetické záření o vlnové délce kratší než fialové světlo ($\lambda = 390 \text{ nm}$). Podle vlnové délky a účinku lze UV záření rozdělit na UVA, UVB a UVC záření.

UVA (320–400 nm)

UVA záření, takzvané měkké UV záření, se díky schopnosti proniknout škárrou nazývá „černým světlem“. Využívá se ve farmaceutickém průmyslu k léčbě kožních onemocnění a dále v soláriích. Na kůži působí negativně, jelikož urychluje proces stárnutí

³ veličina udávající množství záření určité vlnové délky, které prošlo vzorkem

kožních buněk. Podle Lajčíkové a Pekárka [8] je čím dál častěji diskutováno jeho přímé rakovinotvorné působení.

UVB (280–320 nm)

UVB záření proniká až do epidermis a říká se mu taktéž záření erytémové. Působí přímo na DNA. Záření o vlnové délce kratší než 300 nm má baktericidní účinky a využívá se v zářičích jako doplňková dezinfekce vody. Baktericidní účinky UVB záření jsou založeny na změnách vyvolaných zářením v bakteriální buňce. Ve vlhkém prostředí protoplazmy se tvoří peroxid vodíku, který je pro bakteriální buňky toxický [8].

UVC (100–280 nm)

UVC záření je rozptýlováno v ionosféře a pohlceno ozónovou vrstvou, na zemský povrch tedy již neproniká. Díky jeho schopnostem ničit chorobotvorné zárodky a mikroorganismy se nazývá zářením germicidním⁴.

Vliv UV záření na lidský organismus

Působení UV záření na oči

Nebudou-li při ozařování UV zářením chráněny oči, může být vyvolán akutní zánět rohovky⁵, zánět spojivek⁶ a duplikatura spojivky⁷. Při práci s UV lampou je důležité používat brýle s ochranným UV filtrem (nejlépe filtr UV 400, který chrání oči v celém spektru vlnových délek).

Působení UV záření na kůži

Při ozáření kůže UV zářením se může projevit několik typů akutní reakce.

Fotodynamická reakce je reakce kůže na vystavení UV záření. Při této reakci dochází ke zvýšení citlivosti místa, které bylo UV záření vystaveno. Zvýšení citlivosti je doprovázeno zčervenáním a následnou pigmentací.

Dojde-li při vystavení kůže UV záření k přímému poškození buněčného materiálu, nazývá se tato reakce fototoxickou. Fototoxický efekt může být zvýšen v interakci

⁴ z latiny: germen, germinis = zárodek, -cidní = koncovka označující zabíjení

⁵ fotokeratitida

⁶ konjunktivitida

⁷ pterygium

s některými potravinami, jako jsou například citrusy, fíky, celer a petržel. Fototoxický efekt syntetických i přírodních látek je podrobněji rozebrán v kapitole 3.10 (Zdravotnictví).

Nejvzácnější reakcí je fotoalergická reakce kůže. Její mechanismus je obdobný jako u jiných alergických reakcí.

Reakce na UV záření nemusí být pouze akutní, ale také chronická (předčasné stárnutí kůže). Záření může vyvolat jak nezhoubné, tak zhoubné nádory.

Ochrana před UV zářením je tudíž velice důležitá a nemůže být podceňována u žádné věkové kategorie, přičemž u škodlivosti záření nezáleží na tom, zda je zdroj záření přírodní, či umělý [8].

Působení UV záření má také jeden pozitivní význam. V kůži se tvoří působením UV záření z provitaminu 7-dehydrocholesterolu vitamin D. Vitamin D je důležitý pro správné vstřebávání vápníku a fosforu a pro správnou stavbu kostí.

2.4 Fotochemické reakce

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, fotochemické reakce jsou reakce, které probíhají za excitovaných stavů sloučenin (částic). Průběh těchto reakcí je ovlivněn energií, strukturou a délkou trvání excitovaných stavů. Reakce, kterých se přímo účastní excitované stavy částic, se nazývají primární fotochemické děje. Následné reakce produktů primárních fotochemických dějů v základních elektronových stavech se označují sekundární děje.

Fotochemickou reakcí nazýváme obecně jakoukoli reakci, či soubor reakcí, které začínají primárním fotochemickým dějem. Nepodléhá-li reakci částice, která excitovala absorpcí fotonu, ale částice, která se excitovala přenosem energie z jiné fotoexcitované částice, hovoříme o fotosensibilizované reakci. Látka, která byla excitována přímo a předala energii reagující částici, se nazývá fotosensibilizátor.

V nejjednodušší formě lze fotochemickou reakci zapsat schématem 1.

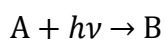


Schéma 1 Základní fotochemická reakce

Aby mohlo dojít k fotochemické reakci, je nutné, aby aspoň jedna z výchozích látek absorbovala záření a přešla do excitovaného stavu. Fotochemickou excitaci molekuly lze

napsat schématem 2, kde * značí excitovaný stav. Molekula v excitovaném stavu může reagovat s dalšími molekulami.

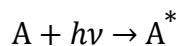


Schéma 2 Fotochemická excitace

Historicky první studovanou fotochemickou reakcí byla dimerizace antracenu **1** [9, s. 197]. Dimerizace probíhá v polohách 9 a 10 (schéma 3). Na směr reakce má vliv vlnová délka záření. Působíme-li na reakční směs zářením o vlnové délce delší než 310 nm, dochází k dimerizaci. Použijeme-li záření o vlnové délce kratší než 310 nm, dochází k rozpadu dimeru **2** na monomery, stejného efektu lze docílit i termicky. Dimerizace antracenu **1** byla provedena Aungem a Liberkem [1] v roztoku toluenu. Po tříhodinovém ozařování roztoku byl výtěžek reakce 88 %.

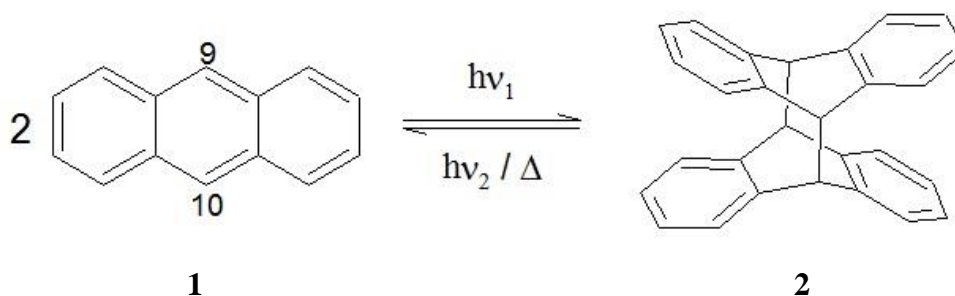


Schéma 3 Dimerizace antracenu **1**

2.4.1 Fotodisociace

V případě, že je energie, kterou získá molekula absorpcí fotonu, větší než disociační energie některých vazeb v molekule, dojde k jejich rozštěpení. Těmto reakcím podléhají převážně halogeny a halogenderiváty (schéma 4).



Schéma 4 Radikálové štěpení chloru a kyseliny chlorovodíkové

2.4.2 Fotosubstituce

Je-li substituční reakce iniciována elektromagnetickým zářením, hovoříme o fotosubstituci (obecně schéma 5). Průběh těchto reakcí je převážně radikálový.

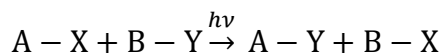


Schéma 5 Fotosubstituce

Mezi radikálové fotosubstituce řadíme zejména fotochlorace, fotobromace a nitrosace, které probíhají řetězovým mechanismem. Radikálové řetězové halogenace alkanů jsou reakce s velmi vysokým kvantovým výtěžkem. Disociační energie vazby v molekule chloru a bromu je poměrně nízká a lze ji rozštěpit UV světlem. Vzniklé radikály poté podléhají propagační fázi reakce, při které vznikají sekundární radikály a následně produkty. Ve schématu 6 je ukázán mechanismus radikálové chlorace methanu do prvního stupně [10, s. 320].

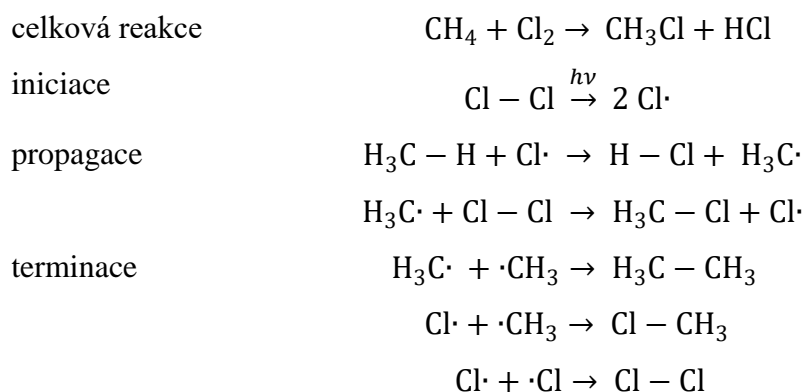


Schéma 6 Radikálová chlorace methanu do prvního stupně

2.4.3 Fotoadice

Fotoadiční reakce lze rozdělit do dvou skupin podle toho, která z reagujících látek absorbuje elektromagnetické záření [11].

V první skupině je excitováno reakční činidlo, které se aduje na násobnou vazbu. Do této skupiny patří například radikálové hydrohalogenace (schéma 7).

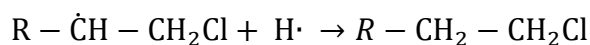
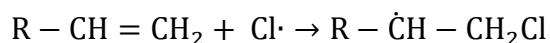
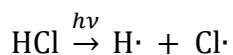


Schéma 7 Radikálová adice kyseliny chlorovodíkové

Ve druhé skupině je excitována nenasycená sloučenina (alken, keton) a ta se aduje na alken nebo alky. Příkladem této fotoadice jsou cykloadiční reakce (schéma 8) a Paternova-Büchiho reakce (schéma 9).

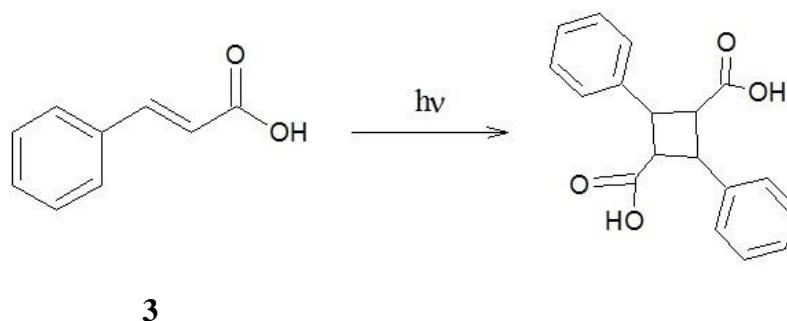


Schéma 8 Fotocykloadimerizace pevné kyseliny skořicové **3**

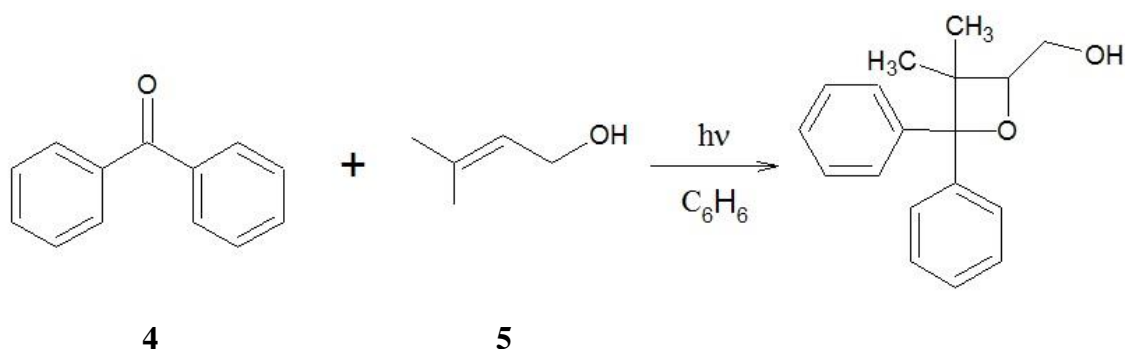


Schéma 9 Paternova-Büchiho reakce benzofenonu **4** s allylovým alkoholem **5**

2.4.4 Fotochemické oxidačně-redukční reakce

Fotooxidace

Fotooxidace organických sloučenin může probíhat jak substitučním, tak adičním mechanismem (schéma 10). Oxidace molekulárním kyslíkem může, ale nemusí být sensibilizována.

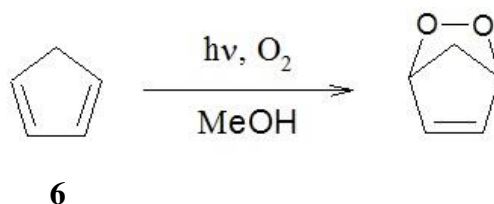


Schéma 10 Fotooxidace cyklopentadienu **6**

Reaguje-li fotoexcitovaná organická molekula s kyslíkem, hovoříme o nesenzibilizovaných fotooxidacích. Většina fotooxidací je senzibilizována. A to buď chemicky (například benzofenonem), nebo fyzikálně (vznik singletového kyslíku) [11].

Fotoredukce

Mezi nejlépe probádané fotochemické děje se řadí fotoredukce ketonů. Vystavíme-li benzenový roztok benzofenonu **7** a benzhydrolu (zkumavka z pyrexového skla) na několik dní slunečnímu záření, vykrytalizuje z roztoku produkt fotoreakce – benzopinacol **9** [2, s. 70]. Redukci benzofenonu **7** lze taktéž podle Aunga a Liberka [1] provést v UV lampě pro nehtová studia v přítomnosti propan-2-olu **8** (schéma 11). Po 24hodinovém ozařování byl výtěžek reakce 92 %.

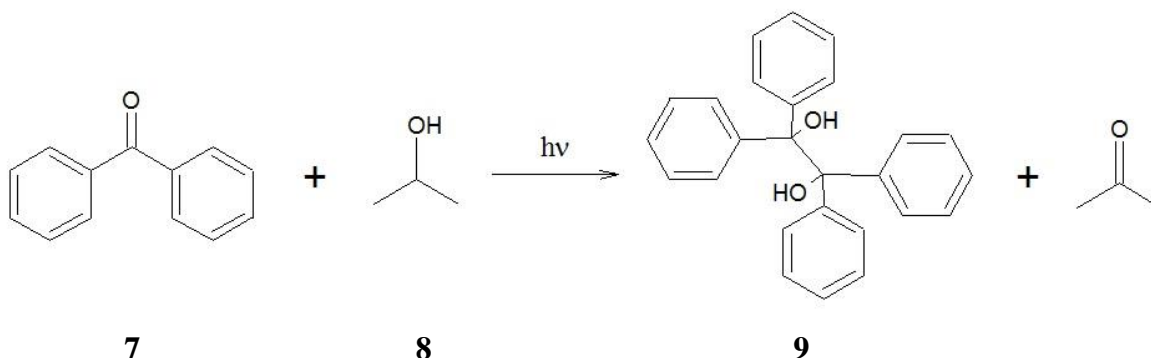


Schéma 11 Fotopinakolizace benzofenonu **7**

2.4.5 Fotoizomerizace

Mezi nejjednodušší fotochemické procesy patří *E-Z* izomerizace, která může být vyvolána buď přímo, nebo pomocí senzibilizátoru. Takto lze připravit termodynamicky méně stálé *Z*-izomery [4].

E-Z izomerizacím podléhají azosloučeniny **10** (schéma 12) a stilbeny **11** (schéma 13). Mnoho izomerizací je doprovázeno změnou absorpčních spekter, čili barevnou změnou.

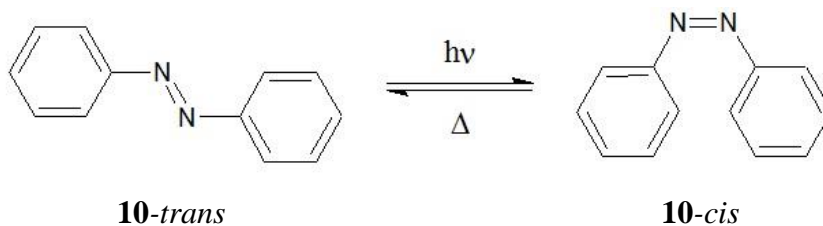


Schéma 12 Fotoizomerizace azobenzenu **10**

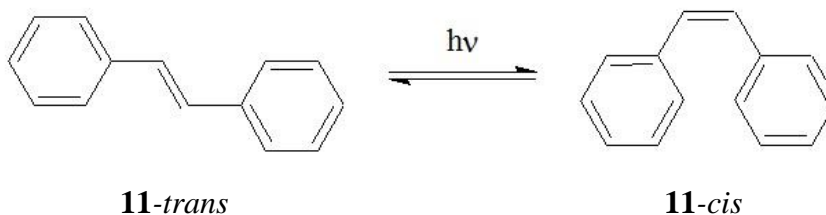


Schéma 13 Fotoizomerizace stilbenu **11**

Praktickým příkladem *E-Z* izomerizace polyenů je syntéza vitaminů D a A. Při syntéze vznikají nežádoucí izomery a ty jsou účinkem elektromagnetického vlnění převedeny na žádoucí izomery. V průmyslu je *E-Z* izomerizace využívána při syntéze vitaminu A **12-trans**. Při syntéze vzniká hydrogenací alkyneu **13** *7-cis*-retinol **12-cis**. Následným ozářením viditelným zářením dochází k izomerizaci na biologicky aktivní izomer (schéma 14) [4, s. 66; 10, s. 255].

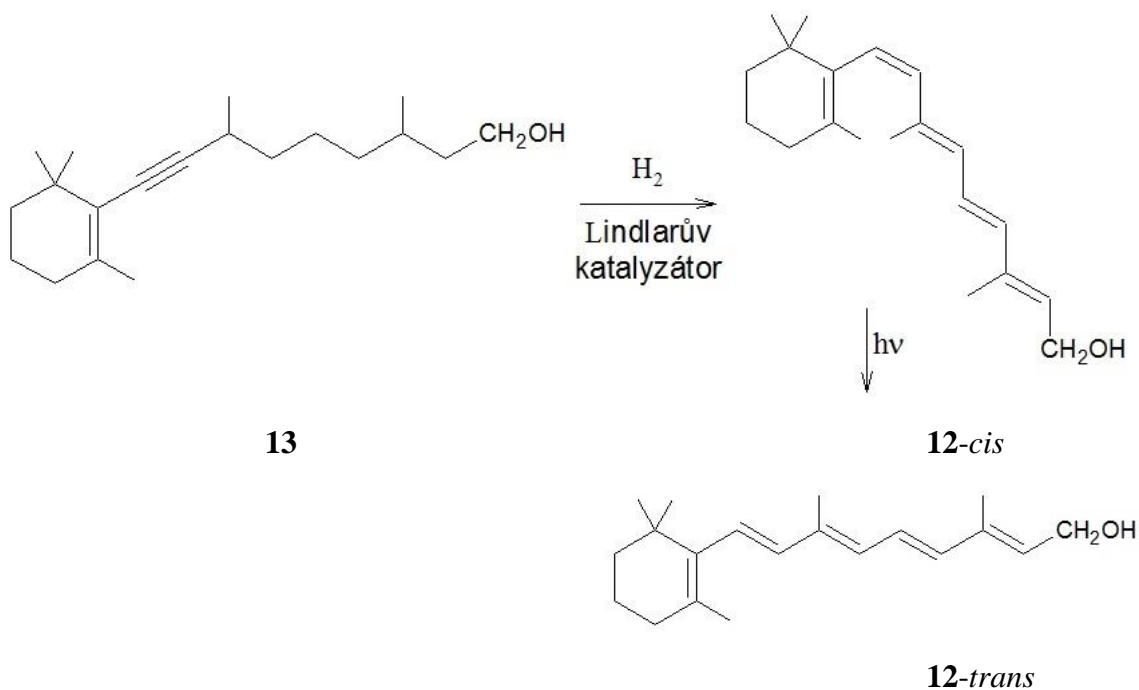


Schéma 14 Syntéza vitaminu A **12-trans**

2.4.6 Fotopřesmyky

Přesmyk v rámci molekuly může být vyvolán působením elektromagnetického záření. Fotochemicky jsou často iniciovány přesmyky pětičlenných heterocyklů, přesmyk 2-methylindazolu **14** je znázorněn schématem 15 [11].

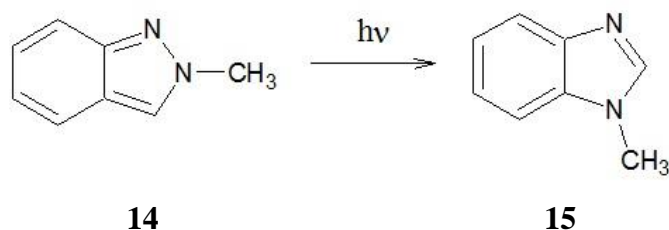


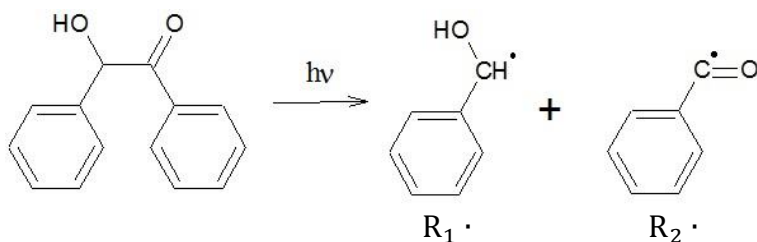
Schéma 15 Příprava 1-methylbenzimidazolu **15** přesmykem 2-methylindazolu **14**

2.4.7 Fotopolymerizace

Většina významných polymerů⁸ je syntetizována radikálovým mechanismem. Radikálová polymerizace může být iniciována termicky, fotolyticky, oxidačně-redukčně, působením záření s vysokou energií (schéma 16), či elektrochemicky.

Působením UV záření může dojít k disociaci sloučeniny na radikály. Mezi takové sloučeniny patří například peroxidy, azosloučeniny, aromatické ketony a aldehydy, alkyhalogenidy, disulfidy apod. Velkým kladem fotopolymerizace je nezávislost průběhu na teplotě a její snadná ovladatelnost. Polymerizaci lze zastavit odstraněním zdroje záření [12, s. 73].

iniciace



propagace

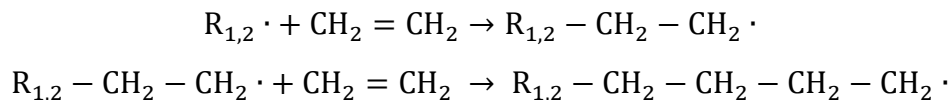


Schéma 16 Fotoiniciovaná polymerizace ethenu

⁸ polyvinylchlorid, polystyren, polyakrylonitril apod.

Fotopolymerizace světlem o vlnové délce 430–500 nm je využívána například v zubním lékařství. Světlem jsou tvrženy takzvané dentální plasty (pryskyřice), ze kterých jsou tvořeny korunky, můstky a ortodontické aparáty [13, s. 259, 303].

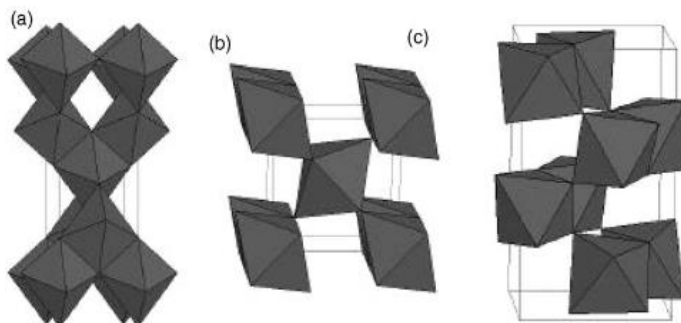
2.4.8 Fotokatalýza

Fotokatalýza se řadí mezi složitější procesy, při kterých působí jako katalyzátor látka, která je aktivována elektromagnetickým zářením. K průběhu chemické transformace je tedy zapotřebí světelného záření a katalyzátoru citlivého na toto záření. Citlivost katalyzátoru a typ světelného záření ovlivňuje průběh a rychlost transformace [14, s. 92].

Fotokatalýza byla objevena roku 1967 japonským profesorem Fujishimem, který umístil do vodného roztoku titanovou a platinovou elektrodu a osvětlil je světlem. Pozoroval uvolňování bublinek plynu na obou elektrodách. Děj byl popsán roku 1972 a systém byl označen jako první fotoelektrochemický článek, který štěpí vodu [15, s. 40].

Mezi významné heterogenní fotokatalyzátory patří TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16, 17].

Nejnámějším a nejvyužívanějším fotokatalyzátorem je oxid titaničitý – TiO_2 . Oxid titaničitý má řadu příznivých vlastností. Je korozivzdorný, fotostabilní, netoxický a poměrně snadno dostupný. Obdobné (ne-li lepší) vlastnosti by splňoval i čistý titan, ten ale není téměř dostupný. Oxid titaničitý existuje v přírodě ve třech modifikacích – anatas, rutil a brookit (obr. 3). Pro fotokatalýzu jsou použitelné krystalické formy anatas a rutil. Rutil je používán jako bílý pigment (titanová běloba) již dlouho, naopak specifické vlastnosti nanokrystalických částic anatasu jsou objevovány a zkoumány až ve 21. století [18].



Obr. 3 Krystalické modifikace TiO_2 – anatas (a), rutil (b) a brookit (c) [15, s. 43]

Oxid titaničitý společně s ozářením je využíván v mnoha oblastech. Působí antibakteriálně, antivirovicky a fungicidně, vyvolává taktéž samočistící efekt a dezodorizaci. Lze jej použít při fotochemickém ničení rakoviny. Fotodynamická terapie je podrobněji rozebrána v kapitole 3.10 (Zdravotnictví).

Anorganická chemie

Fotokatalýzy je taktéž možno využít při redukci kovů z vodných roztoků. V přítomnosti oxidu titaničitého lze provést redukci kovových iontů na kovy, reakce může probíhat samovolně, případně je redukci nutno podpořit látkami s vysokými redukčními schopnostmi. Přímé redukce v přítomnosti oxidu titaničitého lze využít při redukci stříbrných iontů na stříbro. Fotokatalytické redukce probíhají na povrchu fotokatalyzátoru, kde dochází k vyredukování kovu. Reakci je tudíž možné pozorovat pouhým okem [14].

Fotokatalýza může taktéž urychlit oxidaci NO na NO₂ a NO₃, nebo CO na CO₂ [17].

Organická chemie

Mezi hlavní využití fotokatalýzy patří degradační reakce organických látek, kdy jsou výchozí látky v ideálním případě postupně přeměňovány až na molekuly vody a oxidu uhličitého (schéma 17). Iniciační krok je popsán rovnicí ve schématu 18, kde TiO₂(h⁺) je aktivovaný katalyzátor. V praxi je efekt fotokatalytické degradace obdobný se spalováním organických látek [17].

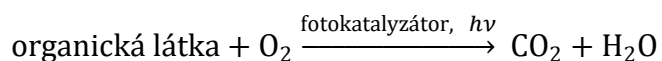


Schéma 17 Degradace organických látek vlivem UV záření za přítomnosti fotokatalyzátoru

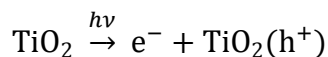


Schéma 18 Iniciace fotokatalyzátoru (TiO₂) UV zářením

Výhodou fotokatalýzy je schopnost rozkládat i vcelku odolné organické polutanty ve vzduchu i ve vodě. Další výhodou je, že v průběhu degradace organických látek nedochází k opotřebování katalyzátoru a proto jsou fotokatalytické materiály dlouhodobě funkční

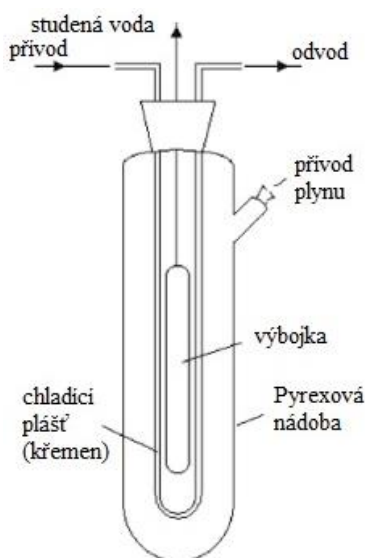
(i desítky let) [17]. Fotochemická a fotokatalytická dekontaminace vod je podrobněji rozebrána v kapitole 3.2.

Biologie

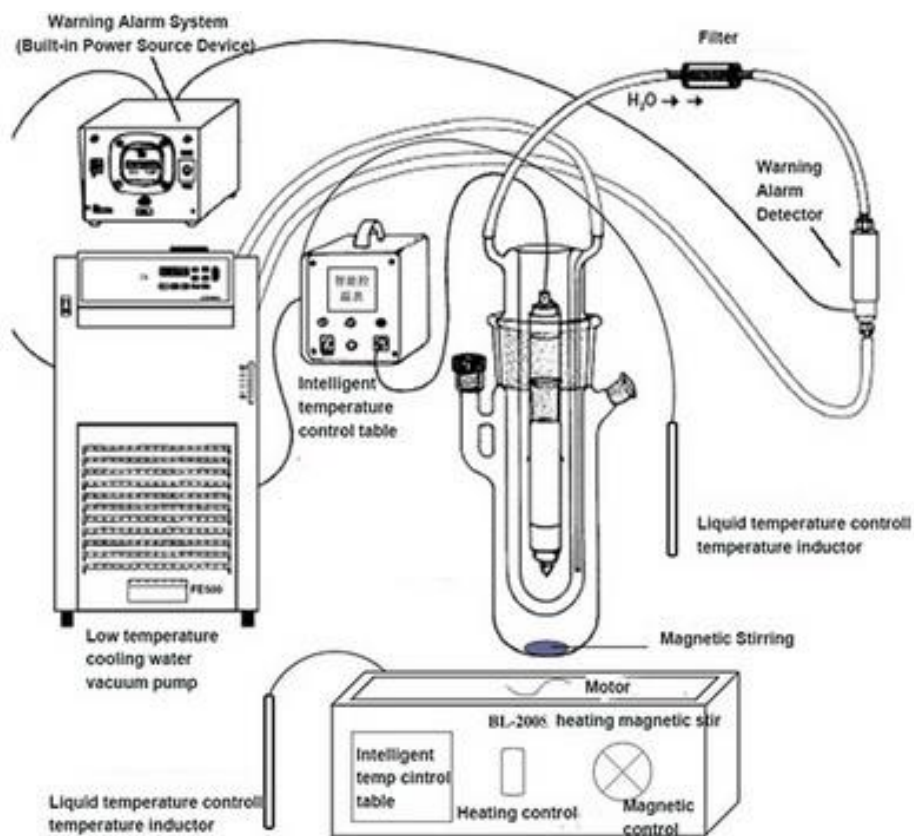
Organickými látkami jsou tvořena těla virů, bakterií, kvasinek i řas. Proto při jejich kontaktu s aktivovaným fotokatalyzátorem dochází k jejich degradaci (usmrcení a následná likvidace zbytků těl). Na rychlost a účinnost degradace má vliv typ fotokatalyzátoru a velikost organismů. Jsou-li organismy větší, omezují svojí velikostí dopad světla na nanočástici fotokatalyzátoru, čímž nedojde k jeho aktivaci a celý proces je zastaven. Fotokatalyticky aktivní materiály tudíž vykazují biocidní účinky a mezi jejich hlavní výhody patří délka funkčnosti, celková likvidace mikroorganismů a neschopnost organismů vytvořit si rezistenci [17].

2.5 Fotoreaktory

Fotochemické reakce prováděné v preparativním či průmyslovém měřítku probíhají v zařízeních, která se označují fotoreaktory (obr. 4 a 5). Každý fotoreaktor musí obsahovat zdroj záření, který může být umístěn vně, nebo uvnitř. Podle umístění zdroje záření jsou reaktory děleny na reaktory s vnějším zdrojem ozařování a reaktory ponorné (obr. 4) [4]. Dále by nemělo u fotoreaktoru chybět míchadlo, zařízení pro přívod plynů do reakční směsi, chlazení a optický filtr [3].



Obr. 4 Ponorný fotochemický reaktor, upraveno podle: [19]



Obr. 5 Průmyslové zapojení fotoreaktoru, dostupné z: [20]

Nejběžnějším filtrem je materiál, ze kterého je fotochemický reaktor vyhotoven, či nádoba, ve které fotochemická reakce probíhá. Propustnost vlnových délek pro různé materiály o tloušťce 2 mm uvádí Tabulka 1.

Tabulka 1 Propustnost UV záření materiálem [3, s. 44]

materiál	transmittance (%) při vlnové délce (nm)						
	254	302	313	334	366	405	436
křemen	90	90	90	90	90	90	90
Pyrex (Simax)	0	40	70	85	90	90	90
sklo běžné	0	5	30	60	90	90	90

2.5.1 Zdroje záření

Existuje několik druhů zdrojů záření v UV oblasti. Jsou to výbojky, zářivky, lasery a Slunce. Ve fotochemii se využívají převážně rtuťové výbojky.

Výběr vhodného zdroje záření je důležitý pro správný průběh fotochemické reakce. Nejdůležitějším parametrem při výběru je vlnová délka emitovaného záření, která určuje, zda daná reakce proběhne, či neproběhne. Zároveň ovlivňuje i průběh nežádoucích reakcí vyvolaných zářením o jiné vlnové délce, není-li například emitované záření monochromatické. Pro určení reakční doby reakce je zapotřebí znát výkon jednotlivých zdrojů, ten je uváděn ve watttech [4].

Rtuťové výbojky

Výbojky jsou založeny na excitaci volných atomů a následném samovolném vyzařování. Zdrojem záření u rtuťových výbojek jsou páry rtuti. K excitaci dochází elektrickou energií a následná emise záření je vyvolána srážkami mezi jednotlivými atomy (schéma 19) [11].

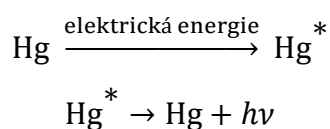


Schéma 19 Excitace rtuti a následná emise záření

Rtuťové výbojky jsou používány pro vlnový rozsah 200–600 nm. Vzhledem k velké šířce vlnového rozsahu je nutno volit pro každý případ zvlášť vhodné chemické nádoby [2]. Běžné sklo propustí většinu UV záření až od vlnové délky 366 nm, zatímco sklo křemenné propouští celou oblast UV záření (viz tabulka 1). Na jednu stranu postačuje při práci se středněvlnným a krátkovlnným UV zářením běžné sklo jako filtr, výbojka ale musí být zhotovena ze skla křemenného. Jinak by nedocházelo k ozáření reakční směsi. Podle tlaku rtuti za provozu se rtuťové výbojky dělí podle Kopeckého a Pancíře [4, s. 133] na výbojky nízkotlaké, vysokotlaké a výbojky s nejvyšším tlakem.

Nízkotlaké výbojky jsou také nazývány výbojky rezonanční. Výbojem ve rtuťových parách o velmi nízkém tlaku se přemění elektrická energie na UV záření. Účinnost těchto zářivek je přibližně 60 % a většina tohoto záření má vlnovou délku 253,7 nm. Zbytek energie je přeměněn ve světlo viditelné a v teplo. Používají se u reaktorů s vnějšími zdroji ozařování a kvůli jejich malému výkonu (6 nebo 15 W) jich bývá vně umístěno několik [4].

Vysokotlaké výbojky přeměňují pouze malé množství elektrické energie v záření, které je z 35 % v oblasti viditelného světla a z 65 % v oblasti UV záření. Největší intenzity

dosahují při 311–313 nm a při 365–366,5 nm. Zbytek elektrické energie je přeměněn v energii tepelnou. Z tohoto důvodu je nutné kontinuální chlazení vysokotlakých rtuťových výbojek [4].

Rtuťové výbojky s nejvyšším tlakem jsou poměrně nebezpečné, jelikož pracují za vysokého tlaku a mohlo by tak dojít k explozi. Při práci s nimi je třeba reaktor umístit do vhodných krytů. Záření emitované těmito výbojkami je převážně v oblasti viditelného světla [4].

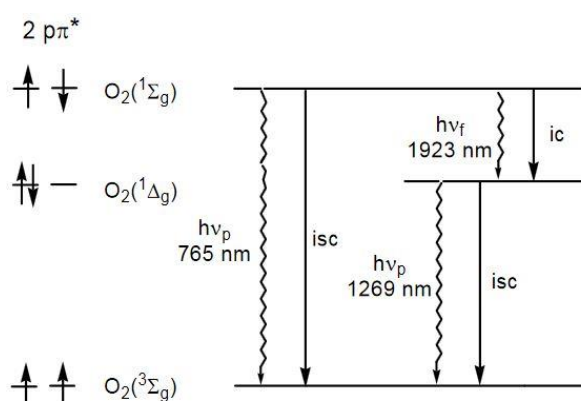
3 Fotochemická témata, která lze zapojit do výuky chemie na základních a středních školách

V učivu chemie na základních ani středních školách nefiguruje samostatně téma fotochemie. Naopak je v rámci učiva probíráno mnoho témat, do kterých lze fotochemii zařadit a poukázat její důležitost.

Zprvu je důležité si uvědomit, že bez světelného záření by nevznikl a neexistoval život na Zemi. Mnoho přírodních procesů je založeno na interakci látek se slunečním zářením, například fotosyntéza rostlin a s ní spojená produkce kyslíku, u lidí pak schopnost vidění a produkce vitamínu D [13, s. 513].

V průběhu staletí se lidstvo naučilo energii slunečního záření využívat k osobním potřebám. V 19. století byl objeven fotovoltaický jev a začala být energie slunečního záření přeměňována na energii elektrickou. Od té doby začal být fotovoltaický jev využíván v měřicích přístrojích, či ve slunečních bateriích [21, s. 434].

Zároveň je nutné podotknout, že sluneční záření může být nebezpečné. Kombinace slunečního záření s kyslíkem může způsobit závažná zdravotní onemocnění. Tento jev se nazývá fotodynamický efekt. Při excitaci kyslíku světelným zářením dochází k uvolnění singletového kyslíku (obr. 6), který je velice reaktivní a toxický. Velké množství látek, které obsahují takovýto kyslík, je za tmy zcela bezpečných.



Obr. 6 Přechod mezi základním a excitovanými stavy kyslíku, dostupné z: [22, s. 212]

$h\nu_f$ = fluorescence

$h\nu_p$ = fosforescence

ic = internal conversion = vnitřní konverze

isc = intersystem crossing = mezisystémový přechod

Dále jsou zmíněny oblasti, které lze zahrnout do výuky chemie na základních a středních školách a při jejichž průběhu je využíváno světelné a UV záření. Témata nejsou řazena podle důležitosti. Jejich výběr byl ryze subjektivního charakteru a výčet témat není kompletní.

3.1 Fotosyntéza

Fotosyntéza je proces, při kterém je přeměňována světelná energie na energii chemickou. Jednoduché anorganické látky – voda a oxid uhličitý – jsou během fotosyntézy přeměňovány na sacharidy (schéma 20). Sacharidy slouží jako zdroj energie jak rostlin, které je vyprodukovaly, tak i jejich konzumentů [23].

Energie, kterou rostlina získá absorpcí světelného záření, je využita k redukci uhlíku obsaženého v oxidu uhličitém. Aby mohlo k redukci dojít, je zapotřebí dostatečného množství elektronů, ty jsou získávány z vody [23].

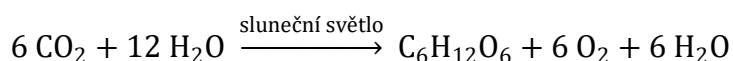


Schéma 20 Souhrnná rovnice fotosyntézy

Fotosyntéza probíhá v chloroplastech. Chloroplast je tvořen vnější a vnitřní membránou, ribozomy a roztokem (stroma) s enzymy a molekulami DNA a RNA.

Fotosyntéza probíhá ve dvou fázích. První je fáze světelná. Světelná fáze probíhá na membránách tylakoidů a je tvořena čtyřmi navazujícími procesy (schéma 21): fotochemická excitace fotoreceptoru, fotooxidace (fotolýza) vody, fotoredukce NADP^+ a fotofosforylace. Během první fáze je energie pocházející ze světelného záření ukládána do chemických vazeb v ATP a jsou tvořeny oxidované formy koenzymu NADPH. Světelná fáze je zahájena absorpcí světla, které je zachyceno světlosběrnými komplexy, které se nacházejí na vnější straně tylakoidní membrány. Ve světlosběrném komplexu jsou obsaženy stovky molekul barviv, které absorbují světlo a předávají energii ve formě excitovaných stavů. Mezi rostlinná barviva absorbující záření patří chlorofyl a, chlorofyl b a karotenoidy [23, 24].

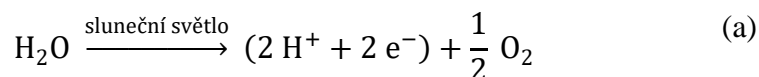


Schéma 21 Světelná fáze fotosyntézy – fotolýza (a), fotoredukce NADP⁺ (b) a fotofosforylace (c)

Druhou fází je fáze temná, která probíhá ve stromatu. Při této fázi jsou využity produkty světelné fáze k redukci uhlíku v oxidu uhličitým a dochází k biosyntéze sacharidů – takzvaný Calvinův cyklus (schéma 22) [24].

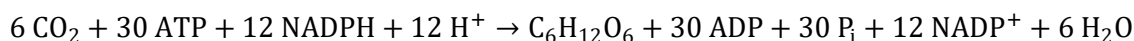


Schéma 22 Calvinův cyklus

3.2 Fotochemická a fotokatalytická dekontaminace vod

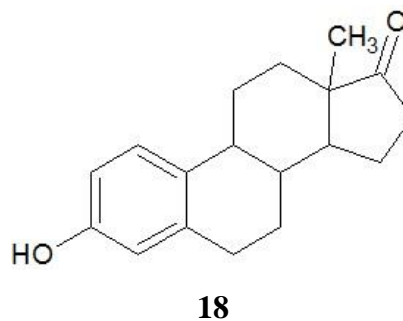
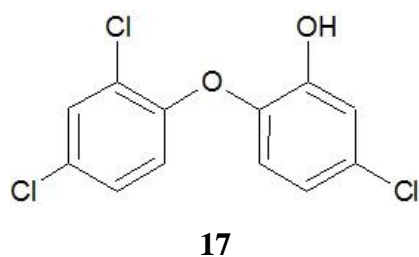
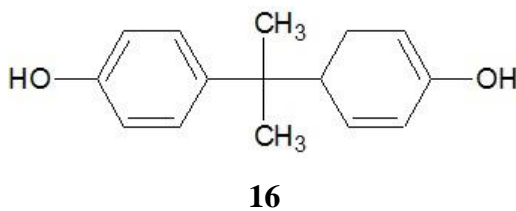
Při čištění odpadních a kontaminovaných vod lze využít fotochemické a fotokatalytické oxidace.

Fotochemická oxidace H₂O₂/UVC je založena na degradaci peroxidu vodíku, která je indukována působením UV záření o vlnové délce 254 nm (UVC záření). Ozářením vznikají hydroxylové radikály, které jsou schopny rozložit většinu organických polutantů. Tyto reakce probíhají většinou řetězově za tvorby méně toxických intermediátů, které jsou nadále oxidovány až na netoxické produkty CO₂ a H₂O. Výhodou této dekontaminace je, že je nespecifická a je možno ji použít na širokou škálu organických polutantů. Fotochemická oxidace H₂O₂/UVC byla testována na kontaminované vodě obsahující benzen, nitrobenzen a anilin s účinností 95 % [25].

Fotokatalytická oxidace TiO₂/UV je založena na tvorbě aktivních hydroxylových radikálů a iontů superoxidů, které jsou generovány působením UV světla o vlnové délce v rozmezí 250–400 nm na oxid titaničitý [26]. Fotokatalytická oxidace je specifická a využívá se při odstraňování polárních látek v nízkých koncentracích. Fotokatalytická oxidace TiO₂/UV byla úspěšně testována v městské čistírně odpadních vod. Byly pozorovány endokrinní disruptory⁹ jako bisfenol A **16**, irgasan **17** či estron **18**. Endokrinní

⁹ látky, které narušují fyziologické funkce hormonů

disruptory byly odstraněny s 80% účinností. Další úspěšné testování probíhalo na vodě kontaminované farmaceutickým průmyslem [25].



3.3 Smart materiály

Materiály, které reagují na určitý podnět změnou některých vlastností, jsou označovány jako smart (též inteligentní) materiály. Podnětem pro změnu vlastností může být světlo, teplo, elektrické pole, mechanické působení apod.

Mezi inteligentní materiály se řadí například materiály se schopností měnit barvu. Působením energie na látku dochází ke změně struktury, čímž se změní i její schopnost absorbovat, odrážet, či rozptylovat světlo. Je-li změna struktury vyvolána změnou intenzity elektromagnetického záření, hovoříme o fotochromismu materiálu.

Při fotochromismu je v chemické sloučenině vyvolána vratná změna mezi dvěma stavy, které se liší svými absorpčními spektry. Mezi fotochromní sloučeniny se řadí například spirobenzopyrany, spironaftooxaziny, benzopyrany a naftopyrany [27, s. 6–20].

Spirobenzopyrany tvoří pyranový kruh a další heterocyklický kruh, kruhy jsou spojeny přes spiro skupinu. Bezbarvý spiroindolinbenzopyran **19** po ozáření UV zářením přechází na barevnou formu merocyaninu **20** (schéma 23) [27].

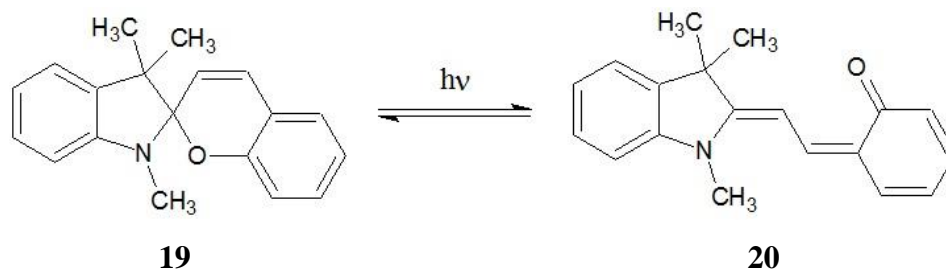


Schéma 23 Spiroindolinbenzopyran **19**, přechod z bezbarvé formy na barevnou

Barevného přechodu iniciovaného UV zářením lze dosáhnout taktéž u spironaftooxazinů **21** (schéma 24). Spironaftooxaziny **21** jsou díky vysoké odolnosti používány jako složky ochranných materiálů proti UV záření [27].

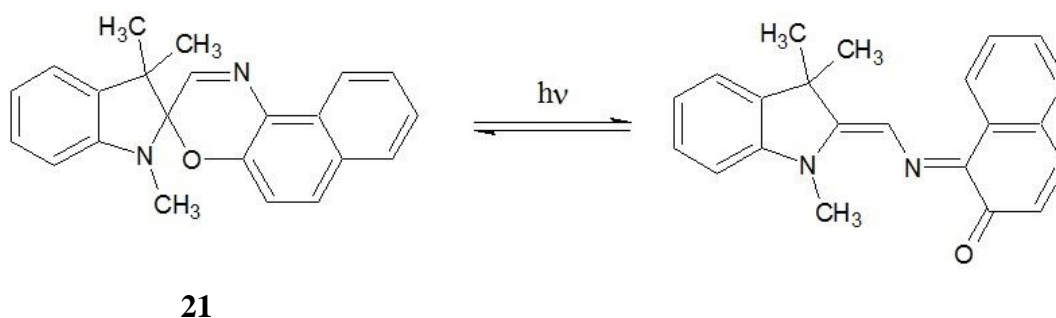
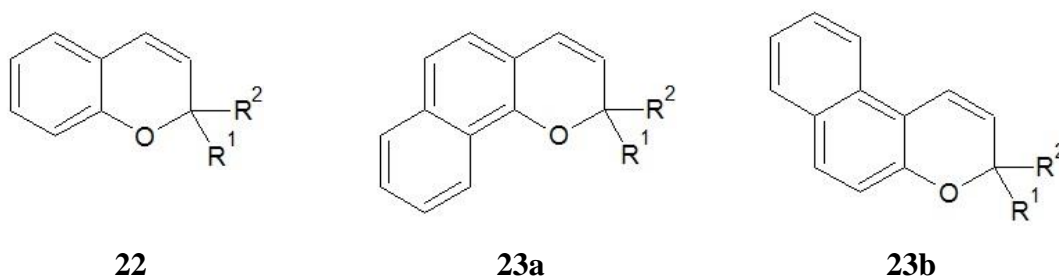


Schéma 24 Spironaftooxazin **21**, přechod z bezbarvé formy na barevnou

Benzopyrany **22** a naftopyrany **23a,b** (souhrnně chromeny) vykazují taktéž fotochromní vlastnosti. Stejně jako u předchozích fotochromních sloučenin je barevný přechod iniciován disociací vazby C-O v pyranovém kruhu [27].



S fotochromními materiály se setkáváme denně. Například v brýlích se samozatmavovacími skly, v dozimetrických materiálech a záznamových filmech. Využívají

se také při potisku dětských hraček, při potisku textilií, v dekorativních nátěrech či v elektronice.

Materiály, které jsou schopny pohybovat se za slunečním zářením, se nazývají heliotropní polymery (plasty). Aby vznikl heliotropní materiál je třeba do polymerní struktury plastu začlenit fotoaktivní složky. Takovou složkou může být například azobenzenu **10**, který při ozáření izomerizuje (schéma 12, strana 19). Tyto materiály by měly být vhodné pro výrobu solárních kolektorů, umělých kloubů, nebo světlem poháněných motorů [28].

3.4 Průmyslové fotochemické syntézy

Využití fotochemických reakcí v průmyslu je doposud poměrně omezené. Mezi hlavní důvody patří malé kvantové výtěžky neřetězových reakcí, jelikož veškeré zdroje záření emitují poměrně malé množství fotonů. Nevhodnost fotochemických reakcí vyplývá i z nutnosti uskutečnění fotochemických reakcí ve zředěných roztocích [11].

V průmyslu jsou využívány fotochemické reakce, pouze pokud probíhají radikálovým řetězovým mechanismem. Mezi takové reakce patří fotochlorace, jejíž vysoký kvantový výtěžek je podporován exotermičností reakce. Příkladem fotochlorace je výroba gammexanu¹⁰ **24** (schéma 25) a *o*-chlor-benzylchloridu¹¹ **25** (schéma 26) [11].

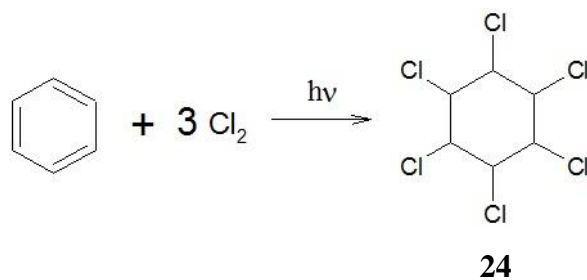


Schéma 25 Výroba gammexanu **24**

¹⁰ insekticid, z ekologických důvodů je již zakázáno jeho používání

¹¹ fungicid a insekticid, taktéž je z ekologických důvodů zakázáno jeho používání

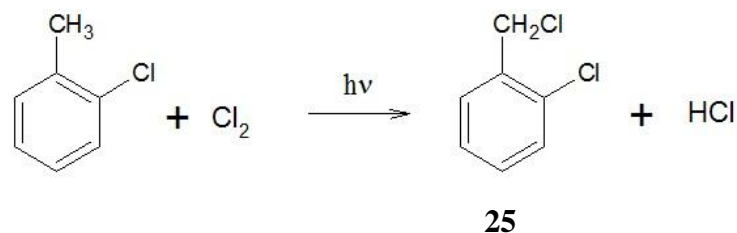


Schéma 26 Výroba *o*-chlor-benzylchloridu **25**

Další průmyslově významnou fotoreakcí je fotonitrosace cyklohexanonu **26** (schéma 27) a cyklododekanu **27** (schéma 29) chloridem nitrosylu **28**. Fotonitrosací vznikají příslušné oximy **29a,b**, které jsou následně převedeny na odpovídající laktamy **30a,b**, které slouží jako výchozí suroviny k výrobě Nylonu 6 **31** (schéma 28) a Nylonu 12 [4, s. 164].

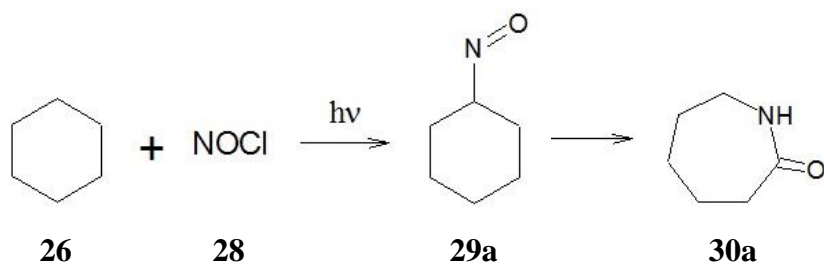


Schéma 27 Fotonitrosace cyklohexanonu **26**

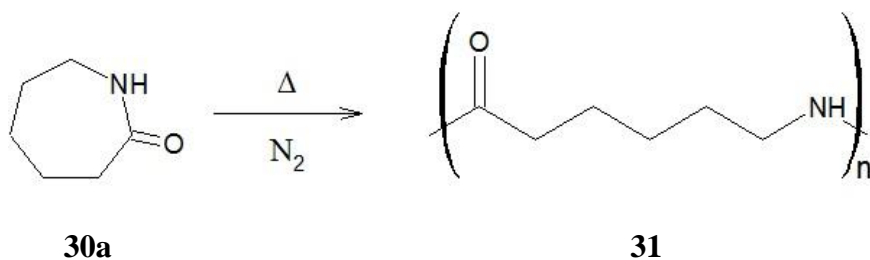


Schéma 28 Výroba Nylonu 6 **31**

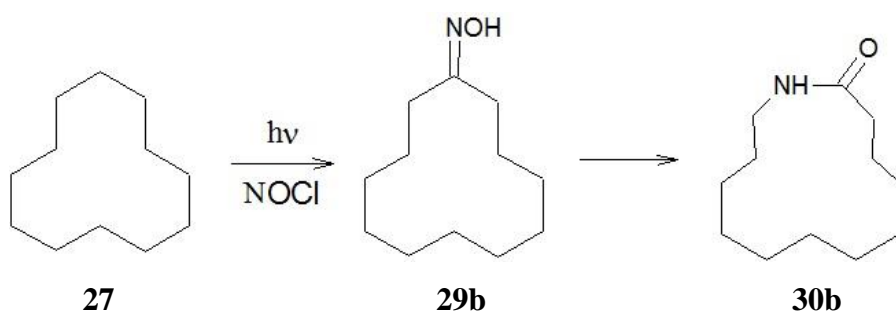


Schéma 29 Fotonitrosace cyklododekanu **27**

3.5 Fotokatalytické materiály

Fotokatalytické působení nanočástic TiO_2 se stalo inspirací při výrobě nových materiálů. Postupem času našly fotokatalytické materiály uplatnění v průmyslu, potravinářství, stavebnictví, zemědělství, zdravotnictví apod.

Mezi nejběžnější materiály se zakomponovanými fotokatalytickými nanokrystaly TiO_2 patří nátěrové hmoty, beton, sklo a keramika [17].

Všechny fotokatalytické materiály se vyznačují fotokatalytickou účinností. Při výpočtu fotokatalytické účinnosti nezáleží pouze na množství fotokatalyzátoru v materiálu, ale také na rozmístění jednotlivých nanočástic. Je-li nanočástice díky své poloze schopna absorbovat dopadající UV záření, dalším předpokladem k průběhu reakce je ještě kontakt s látkami, které mají být skrze fotokatalyzátor iniciovány. Fotokatalytická účinnost je dána podílem množství fotokatalyzátoru v materiálu a množství nanokrystalů, které iniciují žádanou fotokatalytickou reakci [17, s. 27].

3.6 Fotografická chemie

Fotografická chemie využívá vlivu záření k vyvolání obrazu. Doposud je pro zobrazování používána pouze jedna reakce, a to fotolytický rozklad stříbrných halogenidů.

Fotografická chemie byla objevena a zkoumána skrze chlorid stříbrný. Poprvé byl chlorid stříbrný využit k vyvolání obrazu roku 1727 Schulzem, který jej použil ke zkopírování písemností s použitím papírových šablon. Roku 1814 si povšiml Fischer, že při ponechání chloridu stříbrného po dobu 24 hodin na slunečním záření začne být silně cítit chlor (schéma 30). K objevu fotografie¹² významně přispěli Daguerre a Talbot, kteří zkrátili dobu ozařování potřebnou k rozkladu chloridu stříbrného (zčernání) tím, že upozornili na nutnost chemického zásahu [29].

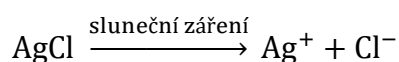


Schéma 30 Disociace chloridu stříbrného působením slunečního záření

Při fotografických procesech jsou využívány převážně stříbrné soli (halogenidy), schéma 31 stručně vyjadřuje pochody stříbrných iontů v průběhu vyvolávání fotografie.

¹² z řečtiny: phos = světlo, graphein = psát

Veškeré fotografické procesy jsou zahájeny oxidací stříbra na stříbrný iont a ukončeny redukcí stříbrného iontu na kovové stříbro [29].

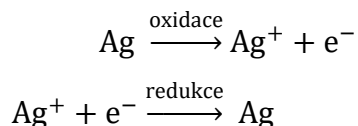


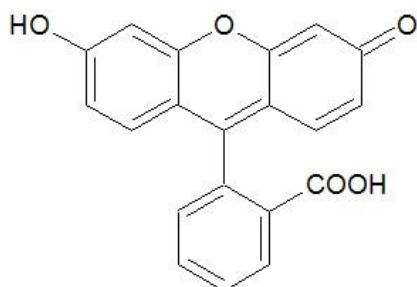
Schéma 31 Oxidačně-redukční reakce stříbrných iontů

3.7 Luminiscence

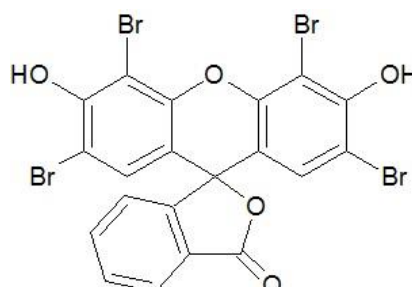
Luminiscenci¹³ (světélkováním) nazýváme samovolné záření látek v pevném nebo kapalném stavu, které vzniká přechodem excitovaných stavů atomů do stavů základních. Při tomto přechodu dochází k vyzáření excitační energie ve formě elektromagnetického záření. Luminiscence se dělí podle zdroje excitovaného stavu atomů a molekul. Zdrojem může být elektrické pole, ionizující záření, exotermická chemická reakce, elektromagnetické záření apod. Je-li excitovaného stavu dosaženo pohlcením světelného záření, hovoříme o fotoluminiscenci. Vlnová délka emitovaného světla je větší než vlnová délka světla absorbovaného. Změna vlnové délky je způsobena ztrátou energie při přechodu z excitovaného stavu do stavu základního. Vyzářený foton má menší energii, čemuž odpovídá delší vlnová délka emitovaného záření, čili i barevná změna [30].

Podle schopnosti luminiscence látky po odstranění zdroje záření hovoříme o fluorescenci a fosforescenci. U fluorescenčních látek luminiscence po odstranění zdroje ozařování vymizí. U fosforescence přetrvává a postupně odeznívá (viz obr.1, strana 11).

Látka, která je schopna luminiscence, se nazývá luminofor. Mezi luminofory řadíme mnoho organických látek, jako například fluorescein **32** a eosin **33** [31].



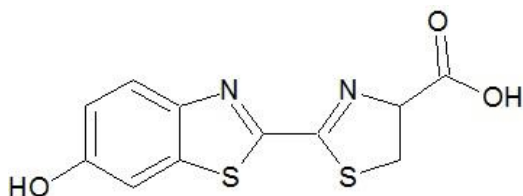
32



33

¹³ z latiny: lumen = světlo

Je-li luminiscence vyvolána biochemickou reakcí v živých organismech, hovoříme o bioluminiscenci. S ní se můžeme setkat například u medúz, světlušek, některých plžů a bakterií. Záření emituje při oxidaci luciferinu **34** za přítomnosti enzymu luciferázy [32].



34

S fotoluminiscencí se setkáváme u zářivek. Zářivka je tvořena tubicí, ve které probíhá výboj. Výboj nevidíme, jelikož je způsoben UV zářením. Ke zviditelnění výboje se používají luminofory, kterými je pokryt celý vnitřní povrch trubice. Pohlcením UV záření luminofory dochází k luminiscenci v oblasti viditelného záření [21, s. 416; 30].

3.8 Fotolitografie

Fotolitografie (optická litografie, UV litografie) je metoda, která se používá například při výrobě integrovaných obvodů. Při této metodě je přenášen vzor na podložku (wafer) pomocí elektromagnetického záření. Pro přenos je důležitá přítomnost světlocitlivé látky (fotorezist), která je nanášena v tenké vrstvě na waferu. Podle reakce fotorezistu na záření dělíme fotorezisty na negativní (při expozici dochází k zesíťování fotorezistu a k větší stabilitě) a pozitivní (při expozici je zvýšena rozpustnost fotorezistu). Vrstva fotorezistu je osvětlována zdrojem záření přes masku s požadovaným vzorem. Nejčastější vlnová délka používaného světla je 350–450 nm [33].

Počítačové mikročipy lze vyrábět fotolitograficky s použitím křemíkové destičky, oxidu křemičitého, organického polymeru a UV záření. Při tomto postupu je křemíková destička potažena tenkou vrstvou oxidu křemičitého (wafer), na ni je nanášena vrstva tloušťky 0,5–1 μm organického polymeru (pozitivní fotorezist). Jako vhodný polymer se používá směs diazochinonu (případně diazonaftochinonu **35**) a novolakové pryskyřice **36**. Tato směs je poměrně nerozpustná, ale po expozici UV záření za přítomnosti vodní páry uvolňuje diazochinon (případně diazonaftochinon **35**) dusík a přechází v karboxylovou kyselinu **37**, která je rozpustnější. Uvolňování dusíku z diazonaftochinonu **35** je popsáno schématem 32. Po expozici UV záření přes masku je nezakrytá organická vrstva odstraněna

vhodným rozpouštědlem. Při tomto kroku odkrytý oxid křemičitý je následně vyleptán kyselinou fluorovodíkovou. Přebytečný fotorezist je odstraněn rozpouštědlem. Touto metodou lze vyrábět linie o tloušťce 0,5 μm . Opakováním předchozích kroků se získávají kompletní čipy [10, s. 488, 489].

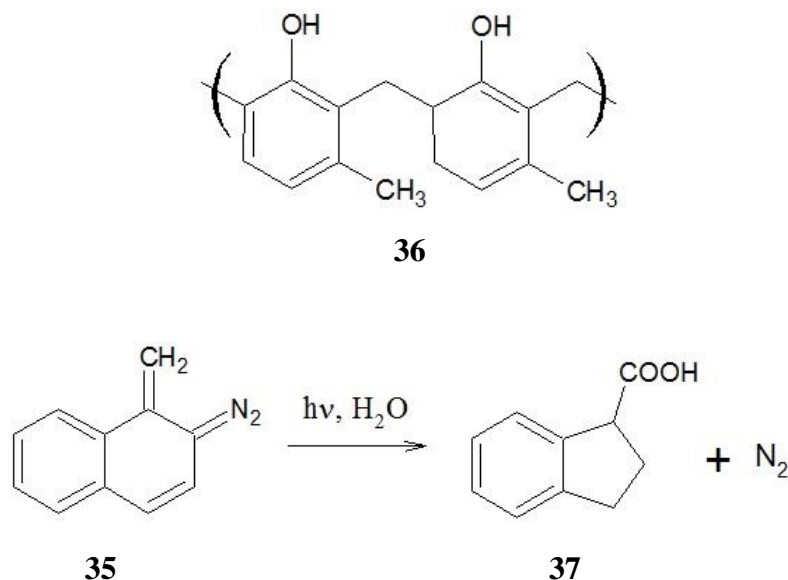


Schéma 32 Uvolňování dusíku z diazonaftochinonu **35**

3.9 Kriminalistika

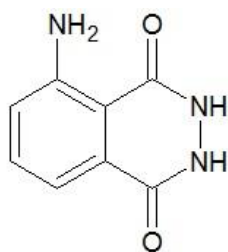
Vyhledávání a zajišťování kriminalistických stop na místě trestného činu patří mezi základní a nejdůležitější kriminalistické práce. Metody zkoumání materiálních stop se dělí na metody nedestruktivní a metody destruktivní. Nedestruktivní metody nevedou k poškození zkoumaného objektu, je tedy možno objekt zkoumat opakovaně. Nedestruktivní metody jsou fyzikálního charakteru a řadí se pod ně například vizuálně optické pozorování a pozorování za použití infračerveného nebo UV záření. Použití destruktivní metody vede k poškození zkoumaného objektu. Tyto metody mají většinou chemický charakter a jsou používány pouze tehdy, nelze-li objekt dostatečně prozkoumat metodami nedestruktivními. Obtížnost vyhledávání materiálních stop závisí na jejich viditelnosti. Z tohoto důvodu jsou materiální stopy děleny na viditelné a latentní (neviditelné/obtížně viditelné lidským okem) [34].

K vyhledávání a následnému zviditelnění latentních stop je zapotřebí použití různých prostředků, jako například různé druhy osvětlení. Je možno použít zdroj UV záření, které vyvolává u některých biologických a chemických stop fluorescenci [34, 35].

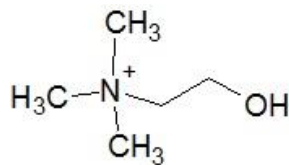
Při vyhledávání biologických stop lze použít UV záření ke zvýraznění stop krve a ejakulátu.

Stopy krve pohlcují UV světlo a jeví se jako tmavé skvrny na světlejším podkladě, nedá se tedy hovořit o fluorescenčních schopnostech. Tato detekce krve patří mezi orientační zkoušky, některé stopy nemusí být odhaleny, případně mohou být zviditelněny jiné (ne krevní) stopy. Tato detekce nemá průkazný charakter. Pomocí UV světla jsou zviditelňovány stopy krve na tmavých textiliích, umyté stopy, nebo starší krevní stopy. Většinou je však fluorescence vyvolávána chemickými látkami, například luminolem **38**. Luminol reaguje se železem vyskytujícím se v hemoglobinu a stopa krve modře fluoreskuje [36].

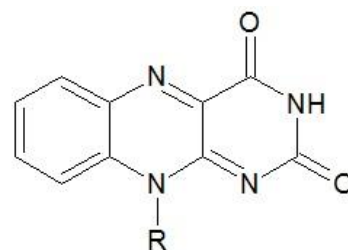
Vzorek ejakulátu po ozáření UV světlem, případně světlem o vlnové délce 440–450 nm, září jasně bíle, žlutooranžově až namodrale, podle použitého světla. Při ozáření dochází k fluorescenci některých látek obsažených ve spermatu, převážně cholinu **39** a flavinu **40**. Při použití této identifikace může dojít k omylu, jelikož se starší moč může pod UV světlem taktéž jevit jako ejakulát, proto je tato zkouška taktéž orientační [35, 37].



38



39 (kation)



40

Použití UV lampy při vyhledávání stop je omezené kvůli nutnosti zatemnění. Proto je zapotřebí pracovat převážně v noci, či za dobrého zatemnění. Všechny takto detekované stopy je nutné ještě podrobit specifické zkoušce. Výhodou této metody je její nedestruktivnost [34].

Další možností využití UV lampy v kriminalistice je její použití v grafické diagnostice. Pomocí UV záření jakožto nedestruktivní metody je možno vyvolat fluorescenci některých psacích prostředků, razítkových barev, ochranných prvků, míst působení chemikálií apod. Na základě různé fluorescence lze od sebe rozlišit některé druhy psacích a razítkových barev a lepidel. Velice důležité je taktéž zviditelňování ochranných prvků na bankovkách a identifikačních průkazech spojené s rozpoznáváním padělků [34].

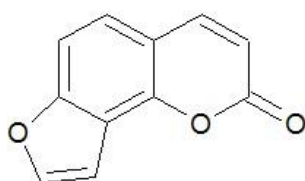
Použití UV záření je taktéž možné při zviditelňování latentních daktyloskopických stop. Metody zviditelňování daktyloskopických stop jsou závislé na druhu nosiče stop. Při otiskování prstů je na nosiči zanechán materiál tvořený potem a tuky. Tento materiál je

zviditelňován různými metodami. Tyto metody mohou být fyzikálního či chemického charakteru. Jednou z méně používaných chemických metod je zviditelňování pomocí dusičnanu stříbrného. Mnohem častěji jsou používány různé daktyloskopické prášky, jód, ninhydrin či DFO¹⁴ [34]. Metodu zviditelňování daktyloskopických stop dusičnanem stříbrným lze vyzkoušet ve školních chemických laboratořích, návod a doplňující informace jsou uvedeny na straně 60 a v kapitole 4.2.1.

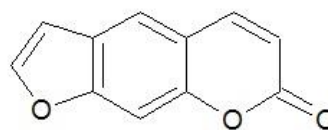
3.10 Zdravotnictví

Fototoxická dermatitida

Látky, které jsou toxické pouze za působení světelného záření, případně u kterých stoupne toxicita působením světelného záření výrazně, nazýváme fototoxické látky [4, s. 128]. Mezi fototoxické látky patří některé léčivé přípravky. Akutní, neinfekční zánět kůže, který vznikne působením slunečního záření na léčivý přípravek, se nazývá fototoxická dermatitida. Fototoxická dermatitida se může vyskytnout u všech jedinců, kteří užívají fototoxický lék celkově, či lokálně. Mezi léky vyvolávající fototoxickou reakci řadíme určitá antidepresiva, antibiotika a diuretika. Fototoxickou dermatitidu mohou vyvolat i jiné syntetické látky, například fluorescein **32**, eosin **33**, dehet apod. Působí-li jako fotosensibilizátor přírodní látka, hovoříme o fytofotodermatitidě. Mezi takové látky patří furanokumariny¹⁵ **41a,b**, hypericin¹⁶ **42** apod. [38].



41a (angelicin)

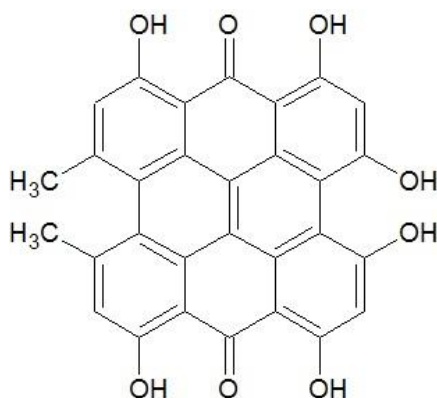


41b (psolaren)

¹⁴ barvivo příbuzné ninhydrinu; reaguje s aminokyselinami zanechanými v otisku prstu, čímž otisk zviditelní

¹⁵ toxiny obsažené v rostlinách z čeledí miříkovité a routovité (například citrusové plody, celer, bolševník, ruta vonná)

¹⁶ extrakt z třezalky



42

Germicidní lampy

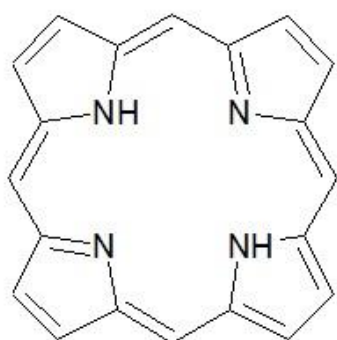
K dezinfekci operačních sálů, infekčních oddělení, čekáren, ordinací, laboratoří a lékáren se využívá germicidní záření (UVC záření). Jelikož je UVC záření škodlivé pro oči a kůži, byly vyvinuty takzvané germicidní lampy s nepřímým zářením, které splňují všechna bezpečnostní pravidla pro manipulaci s UVC zářením.

Fotodynamická terapie

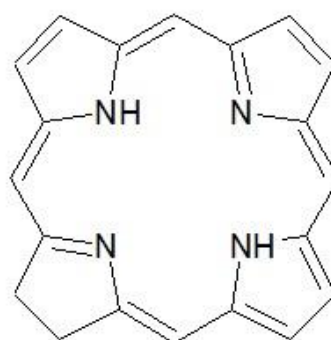
Fotodynamická terapie je metoda určená k léčení nádorových onemocnění. Využívá se například v urologii, onkologii, dermatologii¹⁷, pneumologii a gynekologii. Metoda je založena na kombinaci tří složek: fotosensibilizátoru (aplikované látky), světla a molekulárního kyslíku. Každá z těchto složek je sama o sobě netoxická. Při fotodynamické terapii jsou fotosensibilizující látky akumulovány v nádoru a následně ozářeny světlem o vhodné vlnové délce. Absorpcí záření dochází k excitaci fotosensibilizátoru. Excitované stavy fotosensibilizátoru následně reagují buď přímo se substrátem za vzniku volných radikálů, nebo je energie z excitovaných stavů předána kyslíku za vzniku reaktivní singletové formy kyslíku. Destrukce nádoru je zapříčiněna takto vzniklými volnými radikály [7, kapitola 8].

Mezi fotosensibilizátory patří například deriváty porfyriu **43**, chloriny **44**, ftalocyaniny **45** a kyselina aminolevulová **46** [13, s. 513].

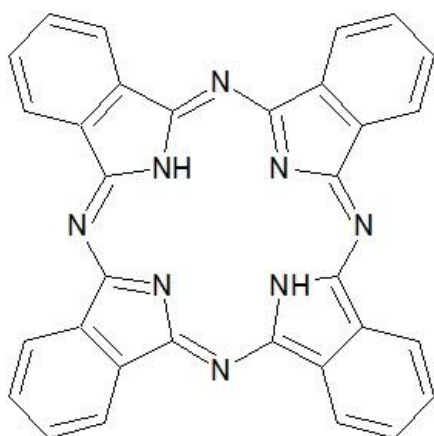
¹⁷ k léčbě lupénky a bradavic



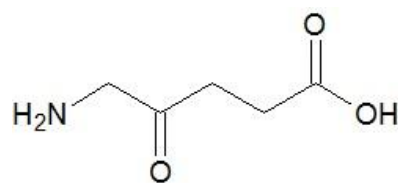
43



44



45



46

4 Výsledky a diskuze

Úlohy pro experimentální část byly vybrány ve dvou okruzích. První okruh tvoří úlohy, ve kterých je absorbované UV záření ihned emitováno. U chemických látek, které jsou v úlohách použity, nedochází k chemické změně. Elektronově excitované částice ztrácí energii zářivým přechodem. Pod druhý okruh spadají úlohy, v jejichž průběhu je absorpce světla následována chemickou reakcí. U těchto úloh lze hovořit o výchozích látkách a produktech. První okruh je souhrnně označen fotoluminiscence, druhý okruh je označen fotochemické reakce. V rámci těchto okruhů byly úlohy nadále řazeny do dvou kategorií: základní škola a střední škola.

Všechny úlohy byly vybrány tak, aby mohly být provedeny za použití UV lampy pro nehtová studia. Tyto UV lampy jsou vyráběny pro kosmetické účely, k vytvrzení gelových laků pro nehtovou modeláž. Princip působení je založen na polymerizaci látek vlivem UV záření. V nabídce je mnoho druhů UV lamp o různém množství zářivek (1–5) o výkonu většinou 9 W. Vlnová délka vyzařovaného UV záření je 350–370 nm. Při jiné vlnové délce k vytvrzení gelového laku nedochází [39]. Pořizovací cena závisí na výkonu a pohybuje se v rozmezí od 250 Kč do 3 000 Kč. Náhradní zářivky stojí 80–130 Kč. Ceny jednotlivých položek byly vyhledány k 8. únoru 2016.

Vhodnost UV lampy pro nehtová studia k použití ve školních chemických laboratořích je dána cenovou dostupností těchto lamp. Důležitým parametrem taktéž byla vlnová délka emitovaného záření. Při práci se zářením s vlnovou délkou větší než 350 nm není zapotřebí pořizovat speciální chemické nádoby. Jako pevný filtr dostatečně funguje obyčejné laboratorní sklo [40]. Pořízení UV lampy pro nehtová studia není spjato s nákupem nového speciálního chemického nádobí. Pokud se ale škola rozhodne zařadit pokusy s UV lampou do výuky chemie, bude muset přinejmenším pro žáky a studenty pořídit ochranné brýle s UV filtrem, nejlépe čiré.

Pokusy byly prováděny na gelové vytvrzovací lampě Beaufly Nail Lamp SK-818, se čtyřmi 9W zářivkami s emitovaným zářením o vlnové délce 365 nm. Pořizovací cena této lampy se pohybuje okolo 250 Kč [41]. Velikost přístroje je 10x23x25 cm, s vnitřním prostorem o rozměru 5,5x15,5x14 cm. Lampa je opatřena výsuvným dnem, které umožňuje lepší údržbu vnitřního prostoru a taktéž snazší manipulaci s reakčními nádobami při provádění pokusů. Lampa má časovač na 120 sekund, případně ji lze zapnout bez časového omezení. Při práci musí být lampa umístěna na dřevěné podložce a teplota nesmí vybočit z rozmezí -15–50 °C.

Úlohy byly zároveň ověřovány na lampě UV 240 od firmy A. KRÜSS OPTRONIC, která je standardně v chemických laboratořích využívána při TLC¹⁸ analýze. Lampa UV 240 má přepínání mezi dvěma vlnovými délkami, 254 nm a 366 nm. Pořizovací cena lampy se pohybuje okolo 10 000 Kč [42]. Na základě srovnání výsledků byla posuzována možnost použití UV lampy pro nehtová studia jako vhodné alternativy do školních chemických laboratoří.

Při provádění pokusů s UV lampou je nutno dodržovat několik bezpečnostních pravidel. Při práci s jakýmkoli fotochemickým reaktorem je zapotřebí zamezit možnosti přímo pozorovat zdroj záření. Pokud je to možné, je nejvhodnější obalit celou aparaturu i se zdrojem UV záření alobalem. Minimální ochranou očí je použití ochranných brýlí s UV filtrem. Dále je důležité každou fotochemickou reakci provádět v digestoři kvůli odvádění vznikajícího ozónu.

Právní úprava práce s UV zářením

Ultrafialové záření společně s viditelným, infračerveným, laserovým, rádiovým a mikrovlnným zářením je označováno jako neionizující záření. Práce s neionizujícím zářením je upravena zákonem č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů. Jedná se o § 35 a 36. Podle § 35 odst. 2 písm. a) je osoba, která používá zařízení, které je zdrojem neionizujícího záření, povinna činit taková technická a organizační opatření, aby expozice fyzických osob v rozsahu upraveném prováděcím právním předpisem nepřekračovaly nejvyšší přípustné hodnoty neionizujícího záření. Tato ustanovení jsou dále podrobně řešena prováděcím právním předpisem, a to nařízením vlády č. 291/2015 Sb., o ochraně zdraví před neionizujícím zářením, kde jsou mimo jiné stanoveny expoziční limity. Ustanovení § 7 stanovuje minimální rozsah informací poskytnutých zaměstnanci k ochraně zdraví při práci. Dalším prováděcím právním předpisem výše uvedeného zákona je vyhláška č. 432/2003 Sb., kterou se stanoví podmínky pro zařazování prací do kategorií, limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, podmínky odběru biologického materiálu pro provádění biologických expozičních testů a náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli. Z pohledu mé práce je důležitá zejména příloha č. 1, a to její bod 5 – neionizující záření [43–45].

¹⁸ Thin Layer Chromatography, česky tenkovrstvá chromatografie; analytická separační metoda založená na rozdílné interakci složek vzorku na tenké vrstvě, který je unášen mobilní fází; výsledný chromatogram může být vyhodnocen na základě luminiscentních vlastností některých složek vzorku

Vybrané úlohy

Při výběru úloh bylo nutné brát ohled na:

- vlnovou délku emitovaného záření (bylo nutné vybrat látky, jejichž absorpční spektra odpovídají vlnovým délkám 350–370 nm),
- vcelku malý vnitřní objem UV lamp pro nehtová studia,
- časovou náročnost úloh,
- bezpečnost (netoxicitu látek),
- obtížnou manipulaci v prostoru UV lampy pro nehtová studia,
- obtížnost kontinuálního zavádění plynů do reakční směsi,
- obtížnost chlazení/zahřívání reakční směsi a
- věkovou kategorii.

Z toho vyplývá, že reakce musí probíhat v malých množstvích bez specifických požadavků. Proto bylo mnoho úloh zahrnuto ještě před jejich provedením. V tabulce 2 je uveden seznam vybraných úloh a jejich zařazení do jednotlivých věkových kategorií. Zároveň je uvedena časová náročnost jednotlivých laboratorních úloh.

Tabulka 2 Vybrané úlohy

Okruh	Název laboratorní úlohy	Věková kategorie	Časová náročnost	Učivo
Fotoluminiscence	Rozlišování látek v závislosti na jejich chování pod UV světlem	ZŠ	15 min	Zpestření
	Luminiscence v přírodních materiálech	ZŠ	15 min	Zpestření
	Tajný inkoust z acylpyrinu	ZŠ, SŠ	20 min	Zpestření
	Příprava a luminiscence fluoresceinu a eosinu	SŠ	20 min (+ sušení)	Proudění kapalin Rozpustnost
Fotochemické reakce	Snímání otisků prstů pomocí dusičnanu stříbrného	ZŠ	10 min	(Foto)disociace
	Štěpení cyklohexanonu a následná oxidace na kyselinu hexanovou	ZŠ, SŠ	hodiny	(Foto)oxidace pH
	Izomerizace kyseliny maleinové	ZŠ, SŠ	20 min (+ sušení)	(Foto)izomerizace

Všechny vybrané úlohy jsem vyzkoušela a na základě jejich obtížnosti a srozumitelnosti návodů jsem jednotlivé úlohy poupravila a zařadila do odpovídající věkové kategorie. Návodů na laboratorní úlohy jsou zařazeny v kapitole 5 (Experimentální část).

V následujících odstavcích jsou shrnuty moje poznatky a připomínky k jednotlivým úlohám. Jsou zde uvedeny problémy, se kterými jsem se v průběhu provádění pokusů setkala, a zároveň je uvedeno i jejich řešení. Taktéž je ke každé úloze připojen můj názor na možnost využití úlohy ve výuce chemie na základních a středních školách a samozřejmě nechybí zhodnocení použitelnosti UV lampy pro nehtová studia.

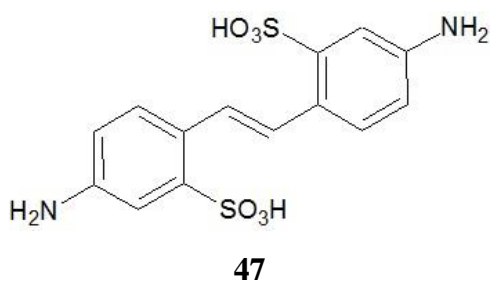
Jako vhodné chemické nádobí se v průběhu provádění pokusů ukázaly pro malý objem reakční směsi Petriho misky a pro velký objem reakční směsi krystalizační misky (80 ml).

4.1 Fotoluminiscence

4.1.1 Rozlišování látek v závislosti na jejich chování pod UV světlem

Teoretická východiska laboratorní úlohy:

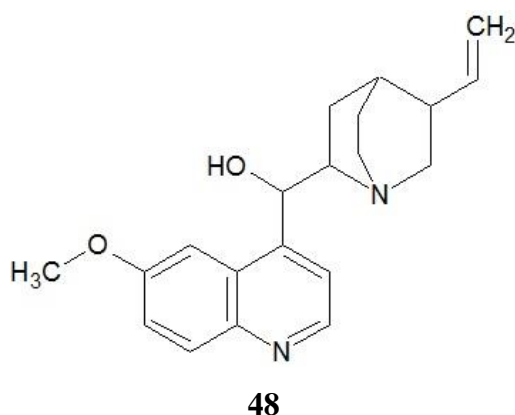
Bělené materiály, taktéž i bílý papír, obsahují opticky aktivní látku kyselinu 4,4'-diamino-2,2'-stilbendisulfonovou **47** a její deriváty (obchodně značeny rylux), které po ozáření UV zářením fluoreskují, zatímco filtrační papír je tvořen pouze buničinou.



Taktéž prací prostředky obsahují opticky aktivní látky, takzvané zjasňovače, které fluoreskují modře. Nezáleží na konzistenci pracího prostředku, fluoreskují jak sypké, tak tekuté prací prostředky.

Náplně zvyrazňovacích fixů jsou tvořeny organickými barvivy, které vykazují fluorescenci díky obsahu benzenových jader, či konjugovaného systému dvojných vazeb.

Nápoj Tonic obsahuje chinin, který fluoreskuje po excitaci UV zářením modře. Chinin **48** je látka přírodního původu, která se nachází v kůře chininovníku, z níž ji lze taktéž izolovat. Chinin **48** je alkaloid s nahořklou chutí a používá se jako přídavek do likérů a nápojů. Své uplatnění našel i v medicíně. Působí jako analgetikum¹⁹ a antipyretikum²⁰ a již od 17. století se používá kůra chininovníku jako antimalarikum. I když chinin **48** vyvolává řadu nežádoucích účinků, je využíván k léčbě malárie doposud. Na rozdíl od syntetických látek totiž nevzniká u Plasmodii²¹ vůči chininu **48** rezistence [46]. Chinin **48** se taktéž využívá v analytické chemii jako kalibrační látka fluorescenčního spektrometru.



Vlastní provedení a diskuze:

Jednotlivé látky se liší jejich fluorescenčními schopnostmi. Smyslem úlohy „Rozlišování látek v závislosti na jejich chování pod UV světlem“ je schopnost žáků rozpoznat vzájemně více či méně podobné látky na základě jejich fluorescence po ozáření UV světlem.

Výsledky úlohy prováděné žáky by mohlo ovlivnit pořadí vysvětlení látky a provedení úlohy. Pokud bude nejprve vysvětleno, která z látek fluoreskuje, a proč, bude provedení úlohy pro žáky snadnější. Mnohem zajímavější by podle mého názoru bylo provedení v opačném pořadí. Pokud bude nejdříve žákům zadána úloha (žáci obdrží několik vzorků a seznam látek) a žákům bude zadán úkol jednotlivé látky rozlišit a pokusit se usoudit, proč některé „svítí“, mohla by tato úloha vést k zajímavým diskuzím a tím rozvíjet u žáků, případně studentů, zájem o tuto problematiku.

¹⁹ léčivý přípravek určený k léčbě bolesti

²⁰ léčivý přípravek působící proti horečce

²¹ prvoci, původci malárie

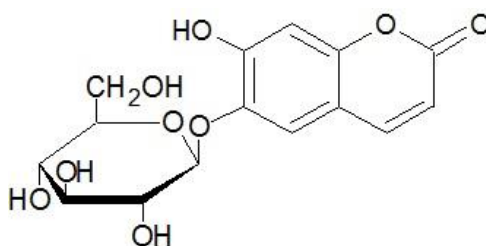
V obou způsobech (buď před provedením, či po provedení) by měla být úloha samozřejmě doplněna o vysvětlení fluorescenčních schopností některých látek.

Tuto úlohu lze provést jak s použitím UV lampy pro nehtová studia, tak s použitím lampy UV 240, fluorescence je pozorovatelná v obou případech. Při použití UV lampy pro nehtová studia je ale mnohem větší problém s bezpečným používáním lampy. Jelikož je vnitřní objem lampy poměrně malý, při pozorování fluorescence jsme nuceni dívat se přímo proti zdroji záření. Pokud dodržíme bezpečnostní pravidla a budeme pracovat v ochranných brýlích s UV filtrem, bylo by vhodné mít brýle čiré. Při použití zbarvených plastů dochází ke zkreslení barvy fluorescence, případně i k jejímu úplnému potlačení. Možným částečným řešením by bylo vytvoření stojánku/podstavce pod UV lampu, aby se zvětšil manipulační prostor a nebyli jsme nuceni dívat se přímo proti zdroji záření. Zároveň by ale bylo zapotřebí zastínit původní otvor a nasměrovat záření směrem dolů. Jako další řešení mě napadá zakrývání vstupního otvoru UV lampy pro nehtová studia ochranným sklem před jejím zapnutím, čímž by odpadla i nutnost používání ochranných brýlí s UV filtrem žáky. Při práci s lampou UV 240 jsme při bezpečném zacházení s ní přímému očnímu kontaktu se zářením vyvarování, jelikož je pod zdrojem zářičem dostatek prostoru.

4.1.2 Luminiscence v přírodních materiálech

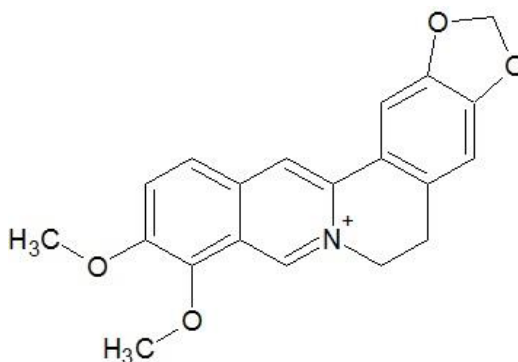
Teoretická východiska laboratorní úlohy:

Luminiscence v přírodních materiálech je nejčastěji ukazována na jírovci maďalu. V různých částech (pupenech, větvičkách) jírovce maďalu je přítomen eskulin **49**, který vykazuje fluorescenční vlastnosti. Využití eskulinu **49** v praxi je poměrně časté. Jelikož vykazuje silnou antimikrobiální aktivitu, využívá se ve farmacii. Dále je eskulin **49** využíván v mikrobiologii k důkazu bakterie *Enterococcus*. Tato bakterie je totiž schopná eskulin **49** rozkládat na látky, které již fluorescenci nevykazují. Eskulin **49** je také přidáván do šamponů [30].



49

Dalším fluoreskujícím barvivem přírodního původu je berberin **50**. Berberin **50** se nachází v listech a nati vlašovičniku velkého a v měkkých výhoncích či v květenství dříví. Při práci je důležité pracovat s oběma rostlinami opatrně, jelikož jsou mírně toxické. Při ozáření berberinu **50** dojde k pohlcení UV záření, které se následně projeví žlutozelenou fluorescencí [36].



50 (kation)

Dále můžeme fluorescenční barviva najít v kurkumě (kurkumin), rozmarýnu (apigenin) a šafránu (krocín). Fluorescenční schopnosti apigeninu a krocínu jsou velice slabé, a tak je jejich viditelnost téměř nulová. Ve všech zelených rostlinách se vyskytuje chlorofyl, který po správné extrakci fluoreskuje červeně [47].

Vlastní provedení a diskuze:

Luminiscenční schopnosti přírodních materiálů jsou poměrně rozsáhlé a lze je poukázat na širokém spektru přírodnin. Jejich zařazení do laboratorních cvičení na školách je závislé na typu přírodního materiálu. Luminiscenci vykazují například některé minerály, jako kalcit – CaCO_3 , fluorit – CaF_2 a dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, kari koření, podhoubí plísňě hermelínu, či slupka od banánu, tyto materiály jsou dostupné nepřetržitě v průběhu roku a lze je proto zařadit do laboratorních cvičení kdykoli [48]. Mnohem zajímavější je ale pozorování luminiscence látek obsažených v rostlinách, u těchto úloh je důležité načasování na jarní a letní období.

Ze všech těchto přírodních materiálů byla úloha prověřena pouze pro roztoky eskulinu **49** (z jírovce maďalu) a kurkuminu (z kari koření). Při práci bylo nutné použít vhodná rozpouštědla, aby fluorescence vynikla.

Čerstvé pupeny jírovce maďalu byly naříznuty a vloženy do kádinky s vodou. Modrá fluorescence při ozařování viditelná byla, postupné louhování postřehnuto nebylo.

Ve vodném roztoku kari koření nebyla fluorescence viditelná, zatímco v roztoku ethanolu již fluorescence viditelná díky lepší rozpustnosti byla.

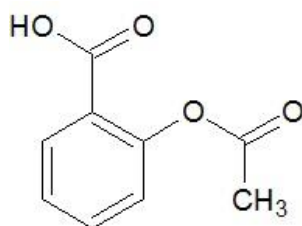
K provedení úlohy lze použít jak UV lampu pro nehtová studia, tak lampu UV 240.

4.1.3 Tajný inkoust z acylpyrinu

Teoretická východiska laboratorní úlohy:

Kyselina acetylsalicylová **51** je nejstarším synteticky připraveným léčivem, které se prodává jako Acylpyrin, Aspirin, či Anopyrin a je používáno ve zdravotnictví jako analgetikum, antipyretikum a antiflogistikum²².

Kyselina salicylová je bílá krystalická organická látka, která při ozáření UV světlem fialově fluoreskuje. Kyselinu salicylovou lze ve školní laboratoři připravit z volně prodejných léků s léčivou látkou kyselinou acetylsalicylovou **51**.



51

Vlastní provedení a diskuze:

Při testování pokusu byla kyselina salicylová připravena podle postupu na straně 58 z tablety Acylpyrinu. Na filtrační papír byla špejlí napsána zpráva a po zaschnutí vystavena UV záření. V UV lampě pro nehtová studia nebyl text čitelný, kyselina salicylová nefluoreskovala. Naopak po ozáření lampou UV 240 byla fluorescence intenzivní (při ozáření světlem o vlnové délce 366 nm byla zpráva zcela čitelná, při ozáření světlem o vlnové délce 254 nm byla vidět fluorescence, ale čitelnost zprávy se velmi snížila). Proto není vhodné tento pokus provádět v UV lampě pro nehtová studia.

²² léčivý přípravek působící protizánětlivě

Úlohu by bylo zajímavé doplnit o jiný způsob vyvolání tajné zprávy. Zprávu napsanou kyselinou salicylovou lze taktéž zviditelnit 5% roztokem chloridu železitého. Srovnáním metod zviditelňování tajných zpráv lze vhodně demonstrovat destruktivní a nedestruktivní kriminalistické metody.

4.1.4 Příprava a luminiscence fluoresceinu a eosinu

Teoretická východiska laboratorní úlohy:

Fluorescein **32** je syntetická organická látka červenooranžové až červenohnědé barvy (v nestabilní formě žluté barvy) s absorpčním maximem 494 nm. Fluorescein **32** je ve vodě prakticky nerozpustný, ale je rozpustný ve vodných roztocích zásad. Zředěné alkalické roztoky vykazují žlutozelenou fluorescenci, u koncentrovaných roztoků vynikne fluorescence excitací UV zářením. Fluorescein **32** vykazuje velmi nízkou toxicitu [49].

Fluorescein **32** je používán jako náplň do žlutých zvýrazňovacích fixů, dále jako přísada plastu láhve nápoje Mountain Dew. Své uplatnění našel taktéž ve zdravotnictví a hydrologii. Ve zdravotnictví se používá jako kontrastní látka převážně v očním lékařství, dále je využíván k pozorování krevního toku. Při nitrožilním podání může vyvolat nevolnost, zvracení či bolesti hlavy. V hydrologii slouží k pozorování vodních toků [50].

Ve zdravotnictví je taktéž využíván bromderivát fluoresceinu **32** eosin **33** jako fluorescentní žlutočervené barvivo. Eosin **33** se využívá převážně v histologii.

Vlastní provedení a diskuze:

Při ověřování použitelnosti UV lampy pro nehtová studia k vyvolání fluorescence u fluoresceinu **32** a eosinu **33** byl fluorescein **32** připravován dle různých laboratorních návodů a po provedení byl vybrán nejvhodnější z nich, případně byly některé kroky poupraveny. Prvním krokem při přípravě fluoresceinu **32** je tavení směsi anhydridu kyseliny fthalové **52** a resorcinolu **53** (schéma 33). U návodů se často lišilo chemické nádobí, ve kterém mělo být tavení směsi prováděno. Z variant zkumavky, Erlenmayerovy baňky a keramické krystalizační misky jsem vybrala jako nejvhodnější a nejbezpečnější Erlenmayerovu baňku (brala jsem v potaz bezpečnost při tavení a vhodnost chemického nádobí při následném rozpouštění taveniny). I přes to, že mi tato varianta připadá nejbezpečnější, domnívám se, že by mělo být tavení prováděno učitelem. Tavení by mělo

probíhat v přítomnosti studentů, jelikož je doprovázeno barevnou změnou. Následné rozpouštění taveniny hydroxidem již studenty být prováděno může.

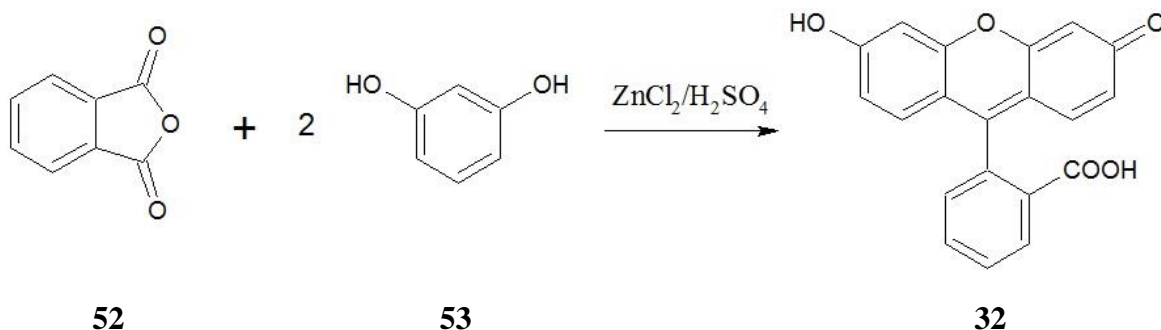


Schéma 33 Příprava fluoresceinu **32**

Takto připravený roztok fluoresceinu **32** již vykazuje silnou fluorescenci a lze jej rovnou použít k pozorování proudění kapalin. Fluorescence fluoresceinu **32** byla pozorovatelná pod oběma UV lampami. Problémem UV lampy pro nehtová studia byl malý vnitřní objem, pozorování proudění vody bylo velice obtížné. Jedno z řešení tohoto problému uvádím již v kapitole 4.1.1.

Z izolovaného fluoresceinu **32** byl připraven eosin **33**, jehož fluorescence byla taktéž pozorovatelná pod oběma UV lampami, rozdílnost oproti fluorescenci fluoresceinu **32** ale nebyla moc patrná. K pozorování fosforescence fluoresceinu **32** byl izolovaný fluorescein **32** taven ve zkumavce s kyselinou boritou, fosforescence taveniny byla téměř neviditelná kvůli problematickému ozáření vnitřního prostoru zkumavky.

Pokud nebude v rámci jedněch laboratorních cvičení dostatek času k izolaci fluoresceinu **32**, může být fluorescein **32** uchován v roztoku a izolován následující laboratorní cvičení.

4.2 Fotochemické reakce

4.2.1 Snímání otisků prstů pomocí dusičnanu stříbrného

Teoretická východiska laboratorní úlohy:

Chemické metody odhalování otisků prstů jsou založeny na barevné reakci složky potu s chemickou látkou. Chemické metody jsou používány při odhalování otisků z papírových nosičů. Mezi jednu z méně často používaných metod patří odhalování pomocí

dusičnanu stříbrného. Dusičnan stříbrný reaguje s chloridem sodným, který je obsažen v potu, za vzniku bílé sraženiny chloridu stříbrného. Ten se působením UV záření rozpadá na ionty, čímž se otisk zbarví tmavě fialově (schéma 34). Papír lze vystavit buď slunečnímu záření, nebo osvítit UV lampou.

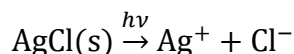
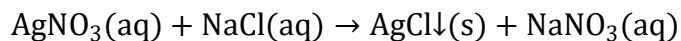


Schéma 34 Reakce dusičnanu stříbrného při snímání otisků

Dusičnan stříbrný se využívá v analytické chemii k důkazům přítomnosti halogenidových iontů v roztoku. S chloridovými ionty reaguje za vzniku tvarohovité bílé sraženiny.

Lze zmínit taktéž další možnosti využití dusičnanu stříbrného. Dusičnan stříbrný je využíván ve fotografickém průmyslu jako světlocitlivý materiál, dále je používán při výrobě výbušnin a ve sklářském a farmaceutickém průmyslu.

Při práci s dusičnanem stříbrným je třeba dbát vysoké opatrnosti, jelikož je tato látka toxická [49].

Vlastní provedení a diskuze:

Úloha na snímání otisků prstů pomocí dusičnanu stříbrného byla ověřena na obou UV lampách, přičemž byl výsledek u obou vzorků totožný. Doba ozařování u obou lamp byla necelé 2 minuty, zvýrazňování otisku bylo viditelné již po chvíli ozařování. Při delším ozařování došlo k ztmavnutí celého filtračního papíru, na který byl nanesen roztok dusičnanu stříbrného.

Úlohu je podle mého názoru vhodné zařadit do laboratorních praktik na základních i středních školách, jelikož úloha vhodně demonstuje princip fotografického průmyslu a taktéž přibližuje základy kriminalistické práce.

4.2.2 Štěpení cyklohexanonu a následná oxidace na kyselinu hexanovou

Teoretická východiska laboratorní úlohy:

Cyklohexanon **54** je bezbarvá až slabě žlutá organická kapalina, která se v průmyslu používá k výrobě Nylonu 6 **31** (schéma 27 a 28, strana 33).

V zásaditém prostředí se při působení UV záření štěpí v α poloze za vzniku kyseliny hexanové **55**, čímž se mění i pH ozařovaného roztoku.

Vlastní provedení a diskuze:

Úloha štěpení cyklohexanonu **54** byla čerpána z vysokoškolských skript a měla demonstrovat Norrishovo štěpení (štěpení v poloze α) karbonylových sloučenin I. typu, které vede ke vzniku nejstabilnějšího radikálu. Reakce radikálu s vodou vede ke vzniku karboxylové kyseliny, jejíž vznik je pozorovatelný na změně pH roztoku (schéma 35). Dle skript měl být z odečtených hodnot pozorován zvyšující se výtěžek karboxylové kyseliny spojený s poklesem absorpce světla z důvodu spotřebovávání substrátu. Bohužel v úloze nebylo uvedeno, jak dlouho je nutno roztok cyklohexanonu **54** ozařovat, aby byl ze získaných dat pozorovatelný pokles absorpce světla.

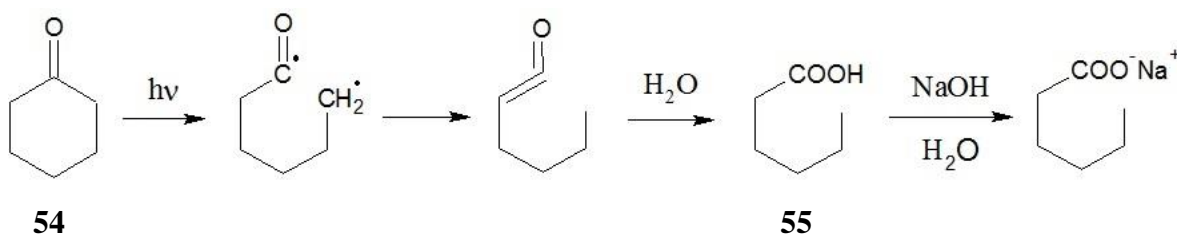


Schéma 35 Štěpení cyklohexanonu **54**

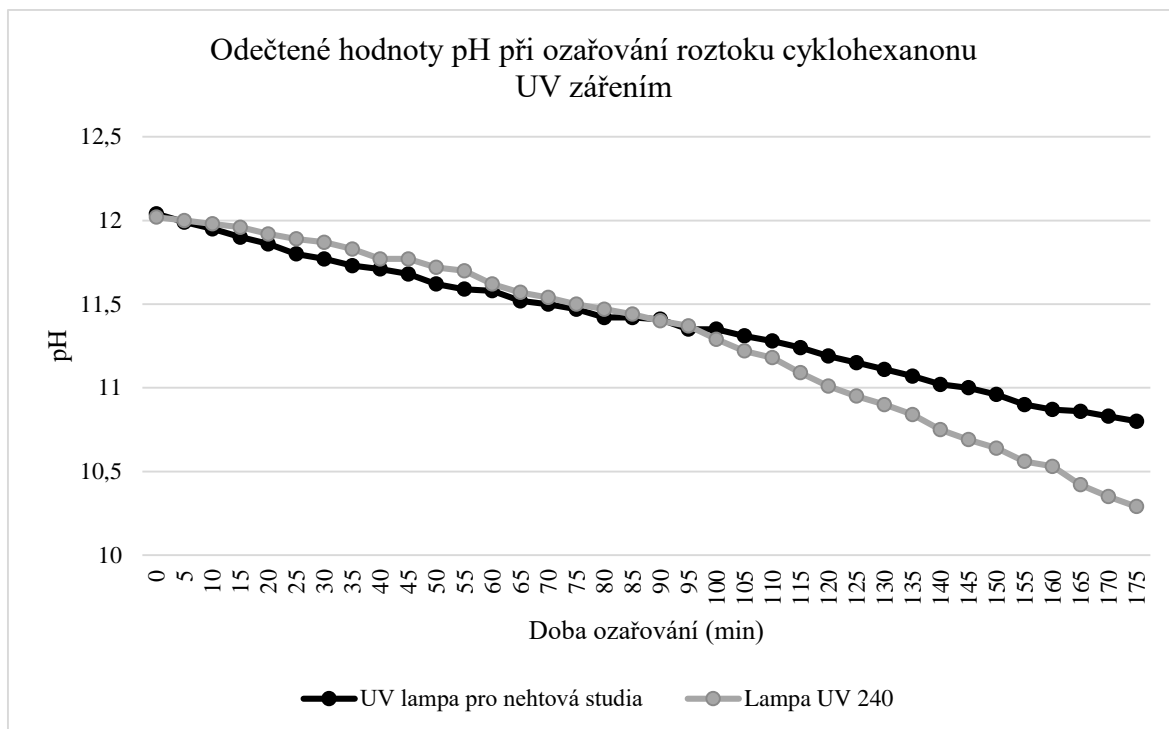
Ozařování roztoku cyklohexanonu **54** mělo být prováděno slunečním zářením a měření mělo být prováděno v 15 minutových intervalech. Případně mohla být reakční směs ozařována střednětlakou rtuťovou výbojkou.

K ověření použitelnosti UV lampy pro nehtová studia byly roztoky cyklohexanonu **54** v krystalizačních miskách ozařovány v UV lampě pro nehtová studia a lampě UV 240. U lampy UV 240 probíhalo ozařování ve vzdálenosti 6 cm. Každých 5 minut bylo prováděno měření pH a odečtené hodnoty byly zaznamenávány do tabulky (tabulka 3), po necelých 3 hodinách bylo ozařování z důvodu časové náročnosti ukončeno. Na základě získaných dat byl sestaven graf (graf 1) závislosti změny pH na době ozařování.

Tabulka 3 Odečtené hodnoty pH při ozařování roztoku cyklohexanonu **54** UV zářením

Doba ozařování (min)	pH	
	UV lampa pro nehtová studia	Lampa UV 240
0	12,04	12,02
5	11,99	12,00
10	11,95	11,98
15	11,90	11,96
20	11,86	11,92
25	11,80	11,89
30	11,77	11,87
35	11,73	11,83
40	11,71	11,77
45	11,68	11,77
50	11,62	11,72
55	11,59	11,70
60	11,58	11,62
65	11,52	11,57
70	11,50	11,54
75	11,47	11,50
80	11,42	11,47
85	11,42	11,44

Doba ozařování (min)	pH	
	UV lampa pro nehtová studia	Lampa UV 240
90	11,41	11,40
95	11,35	11,37
100	11,35	11,29
105	11,31	11,22
110	11,28	11,18
115	11,24	11,09
120	11,19	11,01
125	11,15	10,95
130	11,11	10,90
135	11,07	10,84
140	11,02	10,75
145	11,00	10,69
150	10,96	10,64
155	10,90	10,56
160	10,87	10,53
165	10,86	10,42
170	10,83	10,35
175	10,80	10,29



Graf 1 Odečtené hodnoty pH při ozařování roztoku cyklohexanonu 54 UV zářením

Z odečtených hodnot není patrný pokles absorpce světla, takže by bylo pravděpodobně zapotřebí delšího ozařování. Zároveň ale není podle mého názoru reálné z důvodu časové náročnosti takovou úlohu žákům a studentům zadat. Čas potřebný k takto dlouhému ozařování je ještě navýšen o dobu, při které je prováděno měření pH.

Na druhou stranu se domnívám, že zapojení této úlohy do výuky chemie není zbytečné. Úloha dostatečně demonstruje působení UV záření na průběh reakce a změna pH je viditelná již po ozařování po kratší časový úsek (například jedné vyučovací hodiny). Pokus by tudíž mohlo být zajímavé provádět v průběhu vyučovací hodiny a každých deset minut zaznamenávat hodnoty pH ozařovaného roztoku. Na konci hodiny by mohlo být porovnáno naměřené pH ozařovaného roztoku s roztokem, který byl připraven stejným způsobem, ale po dobu ozařování prvního roztoku byl zavřen v Erlenmayerově baňce obalené alobalem.

4.2.3 Izomerizace kyseliny maleinové

Teoretická východiska laboratorní úlohy:

Konfigurace na dvojně vazbě u kyseliny but-2-endiové **55** může být *cis* nebo *trans*. Kyselina *cis*-but-2-endiová **55-cis** se triviálně nazývá kyselina maleinová, kyselina *trans*-but-2-endiová **55-trans** se nazývá triviálně kyselina fumarová.

Kyselina maleinová **55-cis** je bílá krystalická látka, která se používá k výrobě plastů. Rozpustnost kyseliny maleinové **55-cis** ve vodě je 790 g/l [49]. Kyselina fumarová **55-trans** se od kyseliny maleinové **55-cis** liší nejen konfigurací na dvojně vazbě, ale taktéž rozpustností ve vodě, která je pouze 4,9 g/l [51].

Izomerizace kyseliny maleinové **55-cis** na kyselinu fumarovou **55-trans** může být iniciována UV zářením. Kvůli rozdílné rozpustnosti ve vodě se při vhodné koncentraci začnou při ozařování v roztoku vylučovat krystaly kyseliny fumarové **55-trans**.

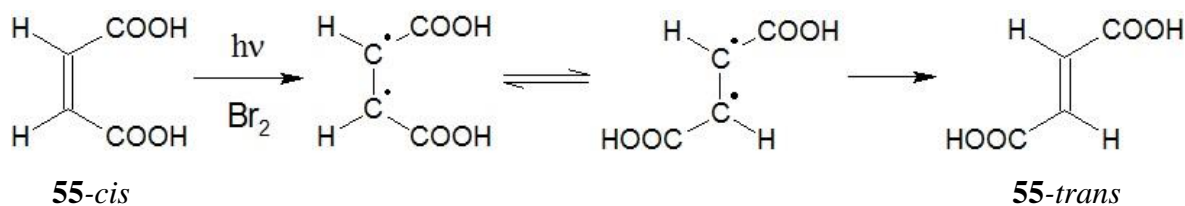


Schéma 36 Izomerizace kyseliny maleinové **55-cis**

Vlastní provedení a diskuze:

Průběh izomerizace kyseliny maleinové **55-cis** na kyselinu fumarovou **55-trans** byl pozorovatelný téměř okamžitě (cca po půl minutě) po vystavení roztoku zdroji záření, a to jak v UV lampě pro nehtová studia, tak v lampě UV 240.

Tuto úlohu je podle mého názoru možné zařadit do výuky jak na základních, tak na středních školách. Úloha vhodně demonstuje rozdílné vlastnosti téměř totožných látek a poukazuje na důležitost konfigurace na dvojně vazbě.

5 Experimentální část

Rozlišování látek v závislosti na jejich chování pod UV světlem

Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, Petriho misky, bílý kancelářský papír, filtrační papír, jízdenka s ochrannými prvky, vstupenka bez ochranných prvků, zvýrazňovací fixy, obyčejné fixy, nápoj Tonic

Chemikálie: cukr (krystal, moučkový), prací prostředek, voda

Postup:

Petriho misky se vzorky:

hustý roztok moučkového cukru	cukr krystal	filtrační papír	jízdenka	text zvýrazňovacím fixem	nápoj Tonic
tekutý prací prostředek	sypký prací prostředek	bílý kancelářský papír	vstupenka	text obyčejným fixem	voda

Vzorky v Petriho miskách vkládejte postupně do UV lampy a na základě fluorescenčních schopností látek vzorky rozeznajte.

Důležité! Text zvýrazňovacím a obyčejným fixem musí být napsán na filtračním papíru.

Luminiscence v přírodních materiálech

Jírovec maďal (eskulin) [30]

Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, krystalizační miska

Chemikálie: pupeny a větvička jírovce maďalu, voda

Postup:

Pupeny jírovce maďalu odkrojte, nařízněte je a vložte do krystalizační misky s vodou. Pod UV lampou lze sledovat louhování modře luminiskující látky a její postupnou difuzi do celého objemu vody. K dobré viditelnosti luminiscenční látky je vhodné používat čerstvé pupeny.

Různé rozložení luminiscenční látky ve větvičce lze pozorovat pod UV lampou na průřezu větvičky.

Vlaštovičník, dříšťál (berberin) [36, s. 28–30]

Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, filtrační papír

Chemikálie: stoněk/listy vlaštovičníku nebo výhonky/plod dříšťálu (pozor, obě rostliny jsou jedovaté)

Postup:

Část rostliny vložte mezi dva kousky filtračního papíru a rozdrťte ji. Zbytky rostliny odstraňte z obou kusů filtračního papíru. Filtrační papír vložte do UV lampy a pozorujte žlutozelenou fluorescenci.

Kurkuma (kurkumin)

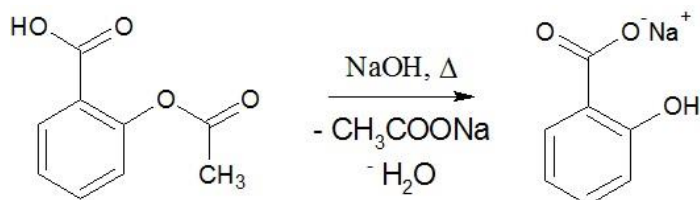
Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, krystalizační misky, lžička

Chemikálie: kurkuma/kari koření, voda, ethanol

Postup:

Do jedné krystalizační misky nalijte cca do poloviny vodu, do druhé krystalizační misky nalijte stejné množství ethanolu. Na špičku lžičky naberte malé množství kurkumy nebo kari koření a přidejte ho do každé z krystalizačních misek. Pod UV světlem pozorujte žlutou fluorescenci kurkuminu. V jakém prostředí je fluorescence viditelná?

Tajný inkoust z acylpyrinu [52]



Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, třecí miska s tloučkem, nálevka, zkumavka, odměrný válec, kahan, filtrační papír, špejle

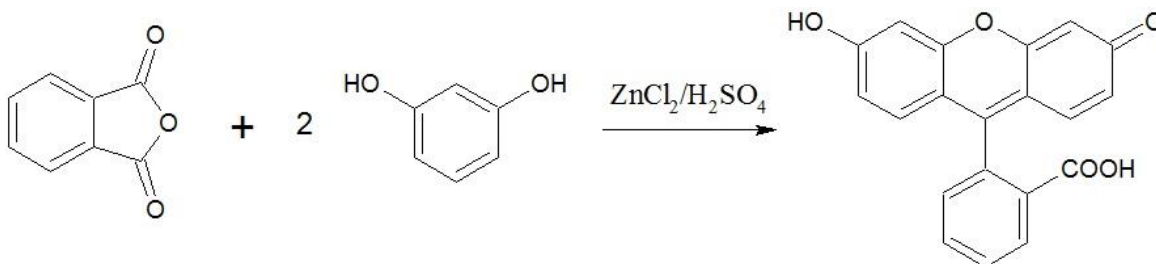
Chemikálie: Acylpyrin/Aspirin, hydroxid sodný (NaOH), kyselina octová (zředěná, cca 10%), voda

Postup:

Jednu tabletu Acylpyrinu/Aspirinu rozdrťte ve třecí misce na jemný prášek a přesypte jej do zkumavky. Přidejte 2 ml vody a jednu pecku hydroxidu sodného. Vzniklou směs zahřejte nad kahanem, za stálého protřepávání udržujte var nejméně jednu minutu. Po ochlazení přidejte do zkumavky 2 ml kyseliny octové. Pokud není vzniklý roztok čirý, přefiltrujte jej přes filtrační papír.

Vzniklým roztokem nakreslete obrázek či napište text špejlí na čistý filtrační papír, který po osvětlení UV lampou fialově fluoreskuje.

Důležité! K vytvoření tajné zprávy není možné použít obyčejný bílý papír. Při výrobě bílého papíru jsou k bělení použity látky, které pod UV lampou taktéž svítí. Zpráva by na bílém kancelářském papíru nebyla dostatečně čitelná.

Příprava a luminiscence fluoresceinu a eosinu [31]

Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, třecí miska s tloučkem, Erlenmayerova baňka (50 ml), kahan, kádinka, nálevka, filtrační papír, bodotávek (s teploměrem do 350 °C), zkumavka, špachtle

Chemikálie: anhydrid kyseliny ftalové, resorcinol, kyselina sírová (H_2SO_4), chlorid zinečnatý (ZnCl_2), hydroxid sodný (NaOH), kyselina chlorovodíková (HCl), nasycená bromová voda, kyselina boritá (H_3BO_3), voda

Postup:

V třecí misce rozetřete 1 g (6,75 mmol) anhydridu kyseliny ftalové s 1,5 g (13,6 mmol) resorcinolu. Směs přesypte do 50ml Erlenmayerovy baňky a přidejte trochu kyseliny sírové (případně několik krystalů chloridu zinečnatého). Směs opatrně zahřívejte po dobu 2 minut v digestoři nad kahanem, aby se vznikající červenohnědá tavenina nepřipekla. Taveninu nechte vychladnout a poté ji rozpustíte přilítím roztoku hydroxidu sodného (3,2 g NaOH v 8 ml H_2O). Vzniklý roztok přelijte do kádinky se 48 ml HCl (8 ml

koncentrované HCl a 40 ml H₂O) a pozorujte vysrážení nažloutlých krystalů fluoresceinu. Roztok zfiltrujte a promyjte vodou. Usušenou sraženinu zvažte a vypočítejte výtěžek reakce. Na bodotávku stanovte bod tání.

K pozorování žlutozelené fluorescence fluoresceinu rozpustěte malé množství fluoresceinu v roztoku hydroxidu sodného. Případně je možno pozorovat fluorescenci ihned po rozpuštění taveniny v roztoku hydroxidu sodného. Roztok ozařujte UV lampou. Zředíte-li dostatečně roztok fluoresceinu, je možné fluorescenci pozorovat i bez ozáření UV lampou. K zviditelnění proudění kapalin nalijte do kádinky vodu, zamíchejte ji a za ozařování do ní kápněte nezředěný roztok fluoresceinu. Pracujte alespoň za částečného zatemnění.

K přípravě eosinu rozmíchejte 0,5 g fluoresceinu v 7,5 ml 20% H₂SO₄ a přidejte 9 ml bromové vody. Směs nechte přibližně 1 minutu reagovat a poté ji zfiltrujte a krystaly promyjte vodou. Po rozpuštění krystalů v alkalickém prostředí je při ozáření viditelná žlutočervená fluorescence.

K vyvolání fosforescence fluoresceinu rozetřete 5 g kyseliny borité s trochou (na špičku špachtle) fluoresceinu. Směs převed'te do zkumavky a zahřívejte nad kahanem po dobu 5 minut. Vzniklá sklovitá látka po ozáření UV světlem fosforeskuje.

Vlastní závěr:

Bylo připraveno 2,1 g (93,5 %) fluoresceinu. Bod tání fluoresceinu nemohl být na bodotávku stanoven z důvodu nevhodného teploměru (maximálně 250 °C).

Snímání otisků prstů pomocí dusičnanu stříbrného [36, s. 37]

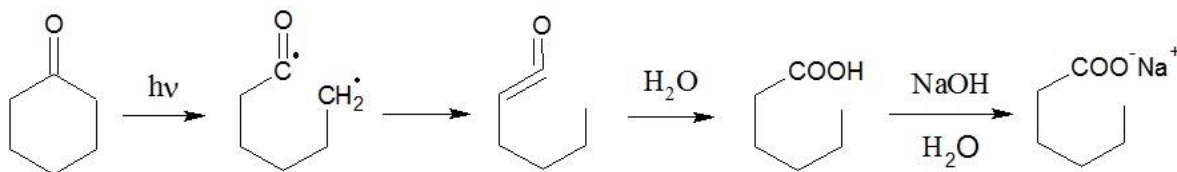
Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, rukavice, filtrační papír, rozprašovač

Chemikálie: 5% roztok dusičnanu stříbrného (rozpuštědlo voda/methanol)

Postup:

Na kousek filtračního papíru otiskněte některý z prstů a v rukavicích nastříkejte na filtrační papír roztok dusičnanu stříbrného. Po zaschnutí vystavte filtrační papír UV záření po dobu necelých dvou minut. Otisk se zbarví tmavě fialově.

Štěpení cyklohexanonu a následná oxidace na kyselinu hexanovou [9, s. 200]



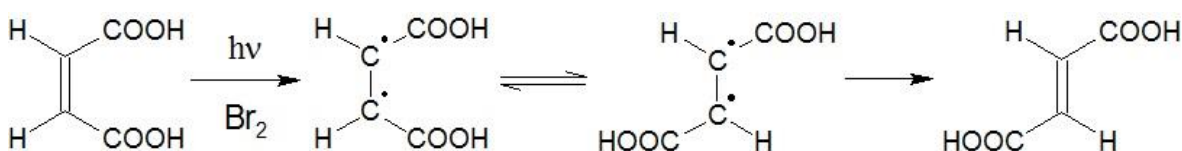
Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, pH metr (přesnost na dvě desetinná místa), krystalizační miska

Chemikálie: cyklohexanon, hydroxid sodný (NaOH), destilovaná voda

Postup:

V krystalizační misce rozmíchejte 0,02 g (0,50 mmol) NaOH ve 100 ml destilované vody a přidejte 0,501 g (5,10 mmol) cyklohexanonu. Vzniklý roztok pořádně promíchejte a změřte pH na pH metru s přesností na dvě desetinná místa. Roztok ozařujte UV lampou a v 10 minutových intervalech měřte hodnoty pH a zaznamenávejte do tabulky. Průběh reakce je pozorovatelný již po několika měřeních.

Izomerizace kyseliny maleinové [53]



Pomůcky: zdroj UV záření, ochranné brýle s UV filtrem, kádinka, krystalizační miska, nálevka, filtrační papír, bodotávek (s teploměrem do 300 °C)

Chemikálie: kyselina maleinová, nasycená bromová voda, destilovaná voda

Postup:

12,5 g (107,69 mmol) kyseliny maleinové rozpustíte v 50 ml destilované vody a přidejte 5 kapek bromové vody. Roztok přelijte do krystalizační misky a ozařujte UV lampou. Již po chvíli lze pozorovat srážení bílých krystalů. Roztok po 5 minutách ozařování přefiltrujte a zfiltrované krystaly usušte. Na bodotávku stanovte bod tání.

Vlastní závěr:

Izomerizací 12,5 g kyseliny maleinové v UV lampě pro nehtová studia bylo připraveno 11,7 g (93,6 %) kyseliny fumarové, ozařování probíhalo po dobu 5 minut. Bod tání kyseliny fumarové nemohl být na bodotávku stanoven z důvodu nevhodného teploměru (maximálně 250 °C), bod tání kyseliny maleinové byl stanoven na 130–135 °C.

6 Závěr

S ohledem na významnost slunečního záření, které je jednou ze základních podmínek pro život na Zemi, považuji za velmi důležité zařazení témat o vlivu slunečního záření do vzdělávacích plánů. Zároveň se domnívám, že působení slunečního záření není na základních a středních školách dostatečně probíráno. V kapitole 3 je uveden seznam vybraných fotochemických témat, která lze zapojit do výuky na základních a středních školách. V experimentální části jsou uvedeny návody k laboratorním úlohám, které využívají jednu ze složek slunečního záření, a to UV záření. Všechny vybrané úlohy byly vyzkoušeny zároveň na UV lampě pro nehtová studia a na lampě UV 240, která je v chemických laboratořích využívána při TLC analýze, a výsledky úloh byly porovnány.

Z provedených úloh vyplývá, že UV lampa pro nehtová studia může být vhodnou alternativou k dražším UV lampám a že může ve školních chemických laboratořích najít své uplatnění. Její využití je poměrně široké a úlohy na ní prováděné vhodně demonstrují schopnosti některých látek absorbovat UV záření. Zároveň ale žádná z úloh není pro výuku laboratorních prací na základních a středních školách nepostradatelná a slouží spíše jako zpestření výuky a možnost vyvolání zájmu o chemii jako obor takový.

Jednotlivé úlohy byly vybírány tak, aby nedemonstrovaly stejné chemické procesy. Takto sestavená série úloh by mohla být ještě rozšířena, případně by mohly být některé úlohy zaměněny. Okruh fotoluminiscence by mohl být rozšířen o velké množství úloh zabývajících se detekcí luminiscenčních látek. Z fotochemických reakcí by šlo najít alternativy například k fotoizomerizaci a fotoredukci. Taktéž by bylo možné zařadit úlohu na fotodimerizaci, například antracenu. Fotoizomerizaci by bylo možné ukázat na azobenzenu, který by bylo možné taktéž v laboratoři připravit. Fotoredukce by mohla být demonstrována na redukci železitých iontů UV zářením na železnaté ionty, jejichž přítomnost by šlo dokázat pomocí hexakynoželezitanu draselného (reakcí s železnatými kationty vzniká sraženina Turnbullovy modři). Tyto alternativy jsou ale již poměrně složitější na provedení, a tak by byly vhodnější pro střední školy specializované na obor chemie, případně školy vysoké.

7 Seznam použité literatury

- [1] AUNG, T. a C. A. LIBERKO. Bringing Photochemistry to the Masses: A Simple, Effective, and Inexpensive Photoreactor, Right Out of the Box. *Journal of Chemical Education*. 2014, **91**(6): 939–942. ISSN 0021-9584.
- [2] DEPUY, C. H. a O. L. CHAPMAN. *Molekulové reakce a fotochemie*. Praha: SNTL, 1978.
- [3] KLÁN, P. *Organická fotochemie*. Brno: Masarykova univerzita, Katedra organické chemie, 2001. ISBN 80-210-2526-3.
- [4] KOPECKÝ, J. a J. PANCÍŘ. *Organická fotochemie v obrazech, schématech a tabulkách*. Praha: Academia, 1987.
- [5] SMITH, K. C. *Basic Photochemistry*. 2014. [citováno 2016–3–12]. Dostupné z: <http://photobiology.info/Photochem.html>.
- [6] MASOHE. JablonskiWithVibration. *Wikimedia Commons*. 2015. [citováno 2016–3–15]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:JablonskiWithVibration.png>.
- URIE, J. S. Infographic of the Electromagnetic Spectrum. *Wikimedia Commons*. 2013. [citováno 2016–3–15]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BW_EM_spectrum.png.
- [7] KOLEKTIV AUTORŮ. *Radiobiologie* [online]. [citováno 2016–3–12]. Dostupné z: fbmi.sirdik.org.
- [8] LAJČÍKOVÁ, A. a L. PEKÁREK. UV záření a jeho vliv na zdraví [online]. *Hygiena*. 2009, **54**(2): 57–61. [citováno 2015–12–10]. ISSN 1803-1056. Dostupné z: <http://apps.szu.cz/svi/hygiena/archiv/h2009-2-05-full.pdf>.
- [9] BOBÁL', P. a J. OTEVŘEL. *Návody k laboratorním cvičením z organické chemie*. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2014. ISBN 978-80-7305-747-3.
- [10] MCMURRY, J. *Organická chemie*. 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [11] HRDINA, R. a S. LUŇÁK. *Fotochemické reakce a reaktory (část 1.–4.)* [online]. [citováno 2016–1–24]. Dostupné z: www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum.html.
- [12] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Praha: VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [13] MAZÁNEK, J. a kol. *Zubní lékařství: Propedeutika*. Praha: Grada Publishing, a. s., 2014. ISBN 978-80-247-3534-4.
- [14] PEKAŘ, M. a kol. *Fyzikální chemie a fotochemie*. Brno: Vysoké učení technické

- v Brně, Fakulta chemická, 2003. ISBN 80-214-2470-2.
- [15] CARP, O., C. L. HUISMAN, a A. RELLER. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004, **32**(1–2): 33–177. ISSN 0079-6786.
- [16] HEJDA, S. *Fotochemická degradace organických polutantů* [online]. 2012. [citováno 2016–2–7].
- [17] *Nové postupy a materiály ve stavebnictví* [online]. 2014. [citováno 2016–1–30]. Dostupné z: www.nadeje-m.cz.
- [18] JIRKOVSKÝ, J. *Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém* [online]. 2008. [citováno 2016–1–30]. Dostupné z: http://www.jh-inst.cas.cz/3nastroje/dokument.php?stav=view_detail&dokument=33.
- [19] ALBINI, A. a L. GERMANI. Photochemical methods [online]. [citováno 2016–3–26]. Dostupné z: http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527323910_c01.pdf.
- [20] *ToptionLab*. [citováno 2016–3–26]. Dostupné z: <http://www.toptionlab.com/Gas-Liquid-Solid-phase-photoch/TOPT-II-inside-illuminated-photochemical.html>.
- [21] SVOBODA, E. a kol. *Přehled středoškolské fyziky*. Praha: Prometheus, 2006. ISBN 978-80-7196-438-4.
- [22] LANG, K., J. MOSINGER, a D. M. WAGNEROVÁ. Pokroky ve fotochemii singletového kyslíku. *Chemické listy*. 2005, **99**: 211–221.
- [23] KLOUDA, P. *Základy biochemie*. Ostrava: Pavko, 2013. ISBN 978-80-86369-16-7.
- [24] VODRÁŽKA, Z. *Biochemie 3*. Praha: Academia, 1993. ISBN 80-200-0471-8.
- [25] MAŠÍN, P. a kol. *Praktická aplikace fotochemických a fotokatalytických procesů při dekontaminaci vod* [online]. 2015. [citováno 2016–1–30]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/prispevky/048.pdf>.
- [26] DUŠEK, L. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály [online]. *Chemické listy*. 2010, **104**: 846–854. [citováno 2016–1–30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf.
- [27] VIKOVÁ, M. *Kolorimetrie funkčních barviv* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. [citováno 2016–3–26]. Dostupné z: http://dirk.kmi.tul.cz/depart/ktc/sylaby/Textilni_Fyzika/Kolorimetrie%20funk%C4%8Dn%C3%ADch%20barviv.pdf.
- [28] Heliotropní plasty se jako slunečnice otáčejí za Sluncem [online]. *Technický týdeník*. 2015. [citováno 2016–3–26]. Dostupné z: http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/heliotropni-plasty-se-jako-slunecnice-otaceji-za-sluncem_30390.html.

- [29] NOVOTNÝ, P. *Fotochemie – Upravený studijní text pro posluchače I. ročníku ARF FMK* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012.
- [30] KRIST, J. a kol. Luminiscence v běžném životě i v laboratoři [online]. *Chemické listy*. 2008, **102**: 1012–1016. [citováno 2016–3–26]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_11_1012-1016.pdf.
- [31] HRUBÝ, M. Zajímavé a efektní pokusy z organické chemie [online]. [citováno 2016–1–30] Dostupné z: <http://docplayer.cz/3534065-Zajimave-a-efektni-pokusy-z-organicke-chemie.html>.
- [32] ŠÍPEK, P. Nesvítí jen světlušky – bioluminiscence v říši hmyzu [online]. *Přírodovědci*. 2013. [citováno 2016–2–6]. Dostupné z: www.prirodovedci.cz.
- [33] Výroba mikrostruktur metodou UV litografie [online]. [citováno 2016–2–6]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/L2.pdf>.
- [34] PORADA, V., J. SUCHÁNEK a J. STRAUS. Vyhledávání a zajišťování kriminalistických stop na místě činu. *Soudní inženýrství*. 2005, Akademické nakladatelství CERM s. r. o. **16**: 312–328.
- [35] ŠTEFAN, J., J. HLADÍK, a kol. *Soudní lékařství a jeho moderní trendy*. Praha: Grada Publishing a. s., 2012. ISBN 978-80-247-3594-8.
- [36] ŠULCOVÁ, R., H. BÖHMOVÁ a E. STRATILOVÁ URVÁLKOVÁ. *Zajímavé experimenty z chemie kolem nás* [online]. Praha: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2009. [citováno 2016–2–6]. ISBN 978-80-86561-43-1. Dostupné z: http://rena.sulcova.sweb.cz/zajimave_experimenty/Zajimave_experimenty.pdf.
- [37] Lokalizace stop spermatu [online]. *DNA centrum Bulovka*. [citováno 2016–2–6]. Dostupné z: <http://www.dnacentrum.cz/spermatest/lokalizace-stop-spermatu/>.
- [38] Portál moderní dermatologie pro širokou veřejnost [online]. [citováno 2016–2–6]. Dostupné z: www.dermanet.cz.
- [39] Srovnání UV lamp [online]. 2013. [citováno 2016–2–1]. Dostupné z: <http://magazin.modelaznehtu.cz/magazin/?c=885>.
- [40] KÖNIG, B. Organic Photochemistry [online]. [citováno 2015–12–25]. Dostupné z: http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_III/GK/SP/download/Koenig_Photochemie-08.pdf.
- [41] *Alibaba*. [citováno 2016–2–8]. Dostupné z: http://www.alibaba.com/product-detail/Beauffy-Nail-Lamp-SK-818-UV_60099684684.html.

- [42] *Thermofisher*. [citováno 2016–2–8]. Dostupné z: <http://www.thermofisher.cz/produkty/lampa-uv-240-254-366-nm>.
- [43] Zákon č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů. Sbírka zákonů.
- [44] Nařízení vlády č. 291/2015 Sb., o ochraně zdraví před neionizujícím zářením. Sbírka zákonů.
- [45] Vyhláška č. 432/2003 Sb., kterou se stanoví podmínky pro zařazování prací do kategorií, limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, podmínky odběru biologického materiálu pro provádění biologických expozičních testů a náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli. Sbírka zákonů.
- [46] HAMPL, F., S. RÁDL a J. PALEČEK. *Farmakochemie*. Praha: VŠCHT Praha, 2015. ISBN 978-80-7080-875-7.
- [47] ŠULCOVÁ, R. a H. BÖHMOVÁ. *Netradiční experimenty z organické a praktické chemie* [online]. Praha: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2007 [citováno 2016–3–12]. Dostupné z: http://rena.sulcova.sweb.cz/netradicni_experimenty/Netradicni_experimenty.pdf.
- [48] *Cold Light: Luminescence*. [citováno 2016–4–3]. Dostupné z: <https://www.itp.uni-hannover.de/~zawischa/ITP/luminescence.html>.
- [49] *Lach:ner – Bezpečnostní listy*. [citováno 2016–3–12]. Dostupné z: <http://www.lach-ner.com/exec/downloadfile.aspx>.
- [50] *Toxnet*. [citováno 2016–3–12]. Dostupné z: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+2321-07-5>.
- [51] *Fagron – Bezpečnostní listy*. [citováno 2016–4–3]. Dostupné z: [https://fagron.com/sites/default/files/document/msds_coa/110-17-8_\(CZ\).pdf](https://fagron.com/sites/default/files/document/msds_coa/110-17-8_(CZ).pdf).
- [52] MEPPP, Tajný inkoust z acylpyrinu, *ABC*. 2004.
- [53] ŠŮSTEK, O. Specifické činnosti učitele chemie a jeho žáků na téma: Izomerizace [online]. Praha, 2010. [citováno 2016–4–3]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/66785/>. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. Karel Holada, CSc.