

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**STUDIUM VLIVU POVRCHOVÉ ÚPRAVY A
MODIFIKACE KOVOVÝCH NANOČÁSTIC NA
KINETIKU MODELOVÉ REAKCE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Veronika Kolářová
Studijní program:	N1407 Chemie
Studijní obor:	Materiálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Taťjana Nevěčná, CSc.

Olomouc 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Taťjany Nevěčné, CSc. Veškeré literární prameny, které byly pro sepsání této práce využity, jsou uvedeny na konci předkládané diplomové práce v seznamu literatury.

V Olomouci dne.....

.....
Veronika Kolářová

Poděkování

Ráda bych poděkovala především vedoucí mé diplomové práce doc. RNDr. Taťjaně Nevěčné, CSc. za její odborné vedení a cenné rady, které mi poskytla při vypracování této diplomové práce. Mé poděkování patří také doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za jeho cenné rady a připomínky. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svému příteli a mé rodině za velikou podporu a toleranci během mého magisterského studia.

Bibliografická identifikace

Autor	Bc. Veronika Kolářová
Název práce	Studium vlivu povrchové úpravy a modifikace kovových nanočástic na kinetiku modelové reakce
Typ práce	Diplomová
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Taťjana Nevěčná, CSc.
Rok obhajoby práce	2012
Abstrakt	<p>Předmětem této diplomové práce bylo sledování katalytické aktivity neupravených a povrchem upravených nanočástic zlata za přítomnosti thiazinových barviv. Pro úpravu povrchu byla vybrána skupina povrchově aktivních látek a skupina polymerů. Ze skupiny povrchově aktivních látek byly vybrány anionické (dodecylsírán sodný a dodecylbenzensírán sodný), kationické (cetyltrimethylammonium chlorid) a neionické (Tween 80) povrchově aktivní látky. Ze skupiny polymerů byl vybrán polyethylenglykol, polyvinylpyrrolidon a želatina.</p>
Klíčová slova	kovové nanočástice, katalýza, heterogenní, surfaktanty, polymery, methylenová modř, thionin
Počet stran	89
Jazyk	Český

Bibliographic identification

Author:	Bc. Veronika Kolářová
Title	The Study of the Influence of Metal Nanoparticles' Surface Modification on the Kinetics of the Model Reaction
Type of thesis	Master
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Tatjana Nevěčná, CSc.
The year of presentation	2012
Abstract	The subject of this thesis was to study the catalytic activity of unmodified and surface modified gold nanoparticles in presence of thiazine dyes. For surface modification was selected a group of surfactants and polymers. From the group of surfactants anionic (sodium dodecylsulphate and sodium dodecylbenzenesulphate), cationic (cetyltrimethylammonium chloride) and non-ionic (Tween 80) surfactants were selected. From the group of polymers polyetyleneglycol, polyvinylpyrrolidone and gelatine were selected.
Keywords	metal nanoparticles, catalysis, heterogeneous, surfactants, polymers, methylene blue, thionine
Number of pages	89
Language	Czech

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1	Nanotechnologie	9
2.1.1	Vlastnosti nanomateriálů	10
2.1.1.1	Optické vlastnosti nanomateriálů.....	11
2.1.1.2	Elektrické vlastnosti nanomateriálů	12
2.1.1.3	Kinetické vlastnosti nanomateriálů	15
2.2	Zlaté nanočástice.....	17
2.2.1	Metody přípravy zlatých nanočástic	18
2.2.2	Charakterizace zlatých nanočástic	19
2.3	Chemická kinetika.....	22
2.3.1	Mechanismus chemické reakce	22
2.3.2	Rychlost chemické reakce	23
2.3.3	Molekularita a řád chemické reakce	24
2.3.4	Izolované reakce	26
2.4	Chemická katalýza	31
2.4.1	Typy katalýzy	33
2.5	Surfaktanty a polymery	39
2.6	Thiazinová barviva	44
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	46
3.1	Chemikálie a přístrojové vybavení.....	46
3.2	Příprava nanočástic zlata	47
3.3	Kinetický experiment	48
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	51
4.1	Redukce methylenové modři	51
4.1.1	Redukce methylenové modři (MM) v nemodifikovaném systému	51
4.1.2	Redukce MM v systému modifikovaném polyvinylpyrrolidonem (PVP)	55
4.1.3	Redukce MM v systému modifikovaném polyethylenglykolem (PEG)	56
4.1.4	Redukce MM v systému modifikovaném želatinou (ŽEL)	57

4.1.5	Redukce MM v systému modifikovaném cetyltrimethylammonium chloridem (CTAC)	60
4.1.6	Redukce MM v systému modifikovaném dodecylbenzensíranem sodným (SBDS)	61
4.1.7	Redukce MM v systému modifikovaném dodecylsíranem sodným (SDS)..	63
4.1.8	Redukce MM v systému modifikovaném Tweenem 80.....	64
4.2	Redukce thioninu	68
4.2.1	Redukce thioninu (Th) v nemodifikovaném systému	68
4.2.2	Redukce Th v systému modifikovaném polyvinylpyrrolidonem (PVP) ...	71
4.2.3	Redukce Th v systému modifikovaném polyethylenglykolem (PEG).....	72
4.2.4	Redukce Th v systému modifikovaném želatinou (ŽEL)	73
5	ZÁVĚR.....	79
6	SUMMARY	81
7	LITERATURA	83

1 ÚVOD

Nanotechnologie může být definována jako vědní obor, který se zabývá syntézou, charakterizací a aplikací materiálů a zařízení, jejichž nejmenší funkční uspořádání je alespoň v jednom rozměru v nanometrickém měřítku. Nanometrické měřítko představuje jednu miliardtinu metru. V minulých letech rostla nanotechnologie mílovými kroky a tato multidisciplinární vědní oblast nyní prochází výbušným vývojem.¹ Koloidní zlato (Au) a výsledné nanočástice, které se vytváří z koloidní disperze, nejsou pro vědu nové. M. Faraday již v roce 1857 poznal jejich význam a některé jejich vlastnosti. Koloidy s různými velikostmi a tvary zlatých nanočástic v suspenzi vedou k různým barvám této zlaté suspenze, a to kvůli vlivu na rozptyl světla ve viditelných vlnových délkách. Tato vlastnost našla brzy uplatnění v manufakturním průmyslu k výrobě vitráží.² Nanočástice mají právě vzhledem ke své velikosti a také díky povrchovým efektům velmi unikátní vlastnosti. S pokroky v syntéze nanočástic s kontrolovatelnými velikostmi a tvary byly nanočástice používány jako reakční činidla pro přípravu nových nanomateriálů.³ Nanočástice ušlechtilých kovů, zejména nanočástice zlata, přitáhly pozornost základního a praktického hlediska. Je to zvláště díky již zmíněným atraktivním optickým, ale také elektrickým, tepelným a katalytickým vlastnostem. Díky těmto vlastnostem se mohou nanočástice používat v oblasti fyziky, chemie, biologie, medicíny a nanomateriálů.⁴

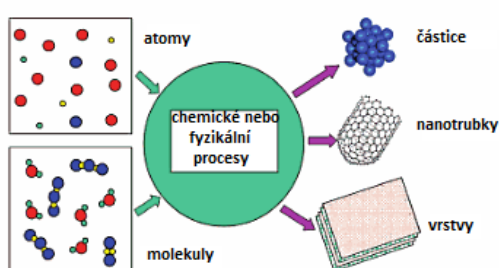
Tato diplomová práce se zabývá syntézou nanočástic zlata a následným sledováním katalytické aktivity neupravených nanočástic zlata na jejich koncentraci. Zabývá se také vlivem úpravy povrchu těchto nanočástic různými modifikátory na tyto závislosti. U takto upravených nanočástic zlata byla opět sledována koncentrační závislost katalytické aktivity. Pro úpravu povrchu byla použita skupina polymerů a skupina surfaktantů.

2 TEORETICKÁ ČÁST

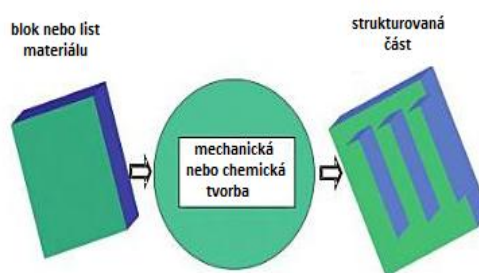
2.1 Nanotechnologie

Předpona *nano* ve slově *nanotechnologie* znamená miliardtina. Nanotechnologie je vědní obor, který se zabývá vytvářením, manipulací a využíváním materiálů, kde alespoň jeden rozměr je ≤ 100 nm. Zatímco slovo *nanotechnologie* je relativně nové, existence funkčních zařízení a struktur naopak nic nového není. Ve skutečnosti tyto struktury existují na Zemi tak dlouho, jak život sám. Již za několik desetiletí byli vědci a inženýři schopni cíleně vytvářet, kontrolovat a charakterizovat materiály na této úrovni. Tyto vědecké a technické pokroky vedly k realizaci některých fenomenologických zkoumání, které zdůraznil R. Feynman ve své proslulé přednášce s názvem „*There's plenty of room at the bottom*“.^{5,6}

Hlavní rozdíl mezi nanotechnologií a klasickou technologií je v procesech přípravy materiálů jednotlivých oborů. V oblasti nanotechnologií je preferován přístup „*bottom-up*“ (zdola nahoru) (obr. 1), zatímco klasická technologie obvykle používá přístup „*top-down*“ (shora dolů) (obr. 2). Rozdíl mezi těmito dvěma přístupy lze jednoduše vysvětlit pomocí příkladu výroby práškových materiálů.⁷ Chemická syntéza představuje přístup „*bottom-up*“⁷, zatímco drcení a rozměňování představuje ekvivalent, a to proces „*top-down*“.⁸



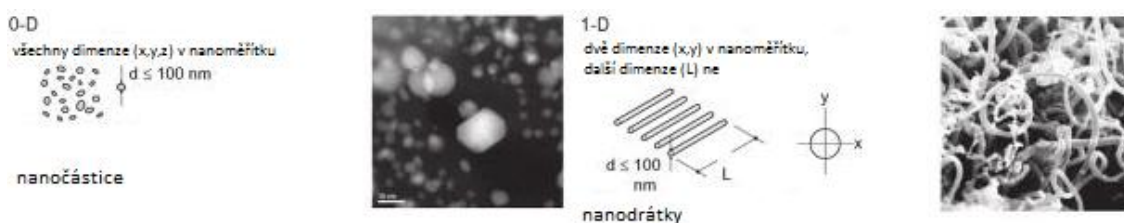
Obr. 1: Princip „bottom-up“ přístupu⁷



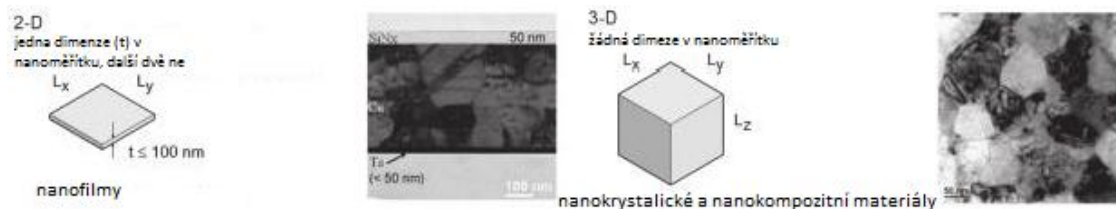
Obr. 2: Princip „top-down“ přístupu⁷

Nejtypičtější způsob jak třídit nanomateriály, kterými se nanotechnologie zabývá, je identifikovat je podle jejich rozměrů. Nanomateriály mohou být tedy klasifikovány jako nula-rozměrné (0D), jednorozměrné (1D), dvourozměrné (2D) a trojrozměrné (3D). *Nula-rozměrné nanomateriály* (obr. 3) jsou materiály, kde všechny rozměry jsou

měřeny v řádu nanometrů. Mezi tyto nanomateriály patří zejména *nanočástice*. *Jedno rozměrné nanomateriály* (obr. 3) se od nula-rozměrných liší v tom, že jeden rozměr je mimo rozměr nanometrů. Tyto nanomateriály jsou jehlovitého tvaru a zahrnují *nanotrubičky*, *nanodrátky* a *nanovláčna*. *Dvourozměrné nanomateriály* (obr. 4) jsou materiály, ve kterých dva rozměry nejsou omezeny nanometricky. Tyto nanomateriály zahrnují *nanofilmy* či *nanovrstvy*. *Trojrozměrné nanomateriály* (obr. 4) jsou materiály, které nejsou omezeny nanometricky v jakémkoliv směru. Tyto materiály jsou proto charakterizovány tím, že mají tři libovolné rozměry nad 100 nm. Takové nanomateriály mohou obsahovat *disperze nanočástic* nebo *svazky nanovláken*.^{8,9}



Obr. 3: 0-D a 1-D struktura nanomateriálů⁹



Obr. 4: 2-D a 3-D struktura nanomateriálů⁹

2.1.1 Vlastnosti nanomateriálů

Nanomateriály s rozměry menšími než 100 nm jsou předmětem aktivního výzkumu. Nanomateriály mají unikátní mechanické, elektrické, kinetické, optické a chemické vlastnosti, které jsou přímým důsledkem jejich malé velikosti. Tyto vlastnosti slibují významné inovace v oblasti nanotechnologií. Jejich malé rozměry také poukazují na nová zdravotní rizika, které je třeba prozkoumat.¹⁰

2.1.1.1 Optické vlastnosti nanomateriálů

Optické vlastnosti jsou velmi významné v oblasti nanomateriálů. Kromě toho jsou tyto vlastnosti velmi důležité pro pochopení chování materiálů.⁷

Jasně a měnící se barvy jsou získávány rozptýlením sloučenin kovů ve skleněné matici a jsou známé již po staletí. Ve středověku byly takovéto nanočástice používány k barvení skla pro vitráže oken a později i pro barvení ostatního užitkového skla. Nicméně optické vlastnosti byly poprvé vědecky studovány až v 19. století M. Faradayem. Tyto optické vlastnosti vznikají proto, že v absorpčním spektru nanočástic se objevuje takzvaný povrchový plazmon. Jeho charakteristiky jako je spektrální šířka, poloha a citlivost na polarizaci světla, závisí nejen na vlastnostech nanoobjektů, ale také na jejich prostředí. Mezi významné vlastnosti nanoobjektů patří také složení, struktura, velikost a samozřejmě tvar. Strukturální anizotropie kovových nanomateriálů vykazuje výrazně odlišné optické vlastnosti, včetně absorpce záření a rozptylu záření.^{11, 12}

Absorpce záření

Čím větší je počet molekul schopných absorbovat světlo o dané vlnové délce, tím větší je rozsah absorpce záření. Kromě toho molekula efektivněji absorbuje světlo o dané vlnové délce. Z těchto hlavních myšlenek vyplývá známý Lambertův – Beerův zákon:¹³

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (1)$$

kde A je absorbance, I je intenzita záření prošlého vzorkem, I_0 značí intenzitu záření dopadající na vzorek, ε je molární absorpční koeficient, c je molární koncentrace rozpuštěné látky, d je tloušťka vrstvy

Rozptyl záření

Pokud světlo působí na elektrony, které jsou vázány v materiálu tak, aby vyzařovaly světlo, je pozorován rozptyl. Absorbovaná světelná energie, která se stává excitační energií částic, závisí na elektronické struktuře materiálu. Protože mnoho materiálů vykazuje silnou absorpci v infračervené a ultrafialové oblasti, což značně snižuje intenzitu světla, většina měření rozptylu světla se provádí pomocí viditelného světla.¹⁴

První systematickou studii rozptylu světla provedl v roce 1860 J. Tyndall. V roce 1870 J. Strutt (Lord Rayleigh) pozoroval a studoval rozptyl z přírodních jevů. V tomto roce byl položen pevný základ pro rozptyl světla, jakožto odvětví vědy o povaze světla. Rozptyl světla byl dále rozvíjen známými fyziky, jako jsou L. Lorenz, G. Mie, P. Debye a A. Einstein, na přelomu tohoto století spolu s formulováním Maxwellovy elektromagnetické teorie.¹⁴

Podle Mieho teorie vykazují malé kulovité nanokrystaly (Au, Ag) jeden povrchový plazmon, kdežto anizotropní materiály vykazují dva až tři, v závislosti na jejich tvaru. Mieho teorie rozptylu záření poskytuje kompletní analytické řešení Maxwellových rovnic pro rozptyl elektromagnetického záření částic s kulovou nebo válcovitou strukturou. Je také univerzální technikou pro stanovení optických vlastností nanomateriálů jakýchkoliv rozměrů. Mieho teorie skvěle předpovídá optické vlastnosti ve vzdáleném poli zlatých nanočástic.^{12, 15}

2.1.1.2 Elektrické vlastnosti nanomateriálů

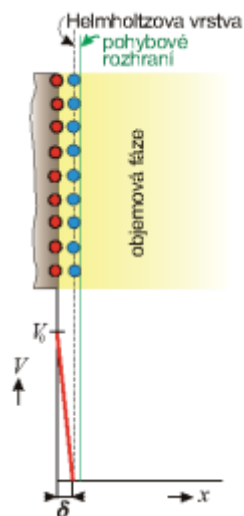
Elektrické vlastnosti jsou další z důležitých vlastností materiálů, které výrazně ovlivňují funkčnost materiálů, zvláště kovových nanomateriálů.¹⁶ Jednou z nejdůležitějších vlastností kovového materiálu je jeho schopnost vést teplo a elektřinu.

Elektrická dvojvrstva

Částice, které jsou nabitý, přitahují ionty opačné polaroty směrem k povrchu částic a udržují tak elektrickou neutralitu. Koncentrace těchto iontů se rozkládá exponenciálně od povrchu částic. Toto je známé jako elektrická dvojvrstva. Elektrická dvojvrstva je pole nabitých částic a orientovaných dipólů, které existují v každém rozhraní materiálu.^{12, 17}

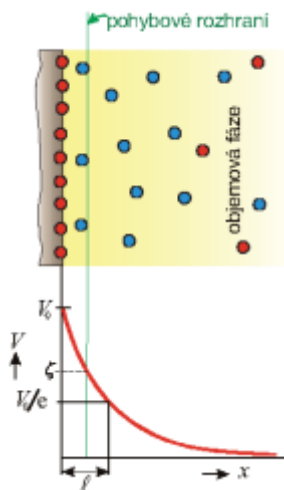
Nejjednodušší model elektrické dvojvrstvy byl navržen H. Helmholtzem (1879) (*obr. 5*) a sestával z opačných monovrstev náboje. Vnitřní vrstva (nejblíže k elektrodě), známá jako *vnitřní Helmholtzova vrstva*, obsahuje molekuly rozpouštědla a specifické molekuly adsorbované ionty. *Vnější Helmholtzova vrstva* odráží imaginární vrstvu procházející středem solvatovaných iontů nejbliže u povrchu. Solvatované ionty jsou

nespecificky adsorbovány a jsou přitahovány k povrchu. Obě Helmholtzovy vrstvy představují kompaktní vrstvu.^{18, 19}



Obr. 5: Model Helmholtzovy elektrické dvojvrstvy²⁰

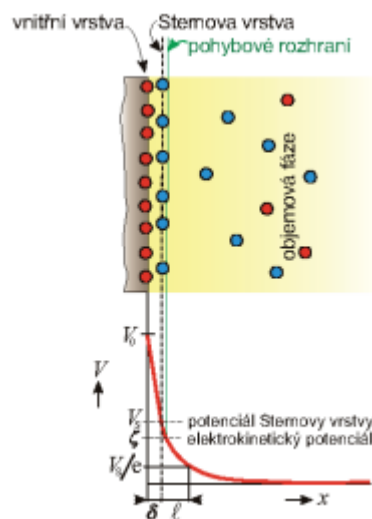
Helmholtzův model elektrické dvojvrstvy byl příliš jednoduchý k vysvětlení mnoha pozorování týkajících se takovýchto systémů. Proto bylo později navrženo L. G. Goüyem (1901) a D. L. Chapmanem (1913), že by vrstva protiiontů měla být rozptýlená.²¹ (obr. 6)



Obr. 6: Model Goüy – Chapmanovy elektrické dvojvrstvy²⁰

Goüy–Chapmanův model poskytuje dobrý první dojem dvouvrstvé struktury, ale jeho předpovědi jsou nepřijatelné z několika důvodů. Hlavním problémem tohoto modelu je, že zachází se všemi ionty stejné valence jako s totožnými s ohledem

na jejich přítomnost v blízkosti povrchu. Tyto problémy jsou vyřešeny ve vylepšeném modelu navrženém O. Sternem (1924) (obr. 7). V tomto modelu se dvojitá vrstva skládá z vnitřní a vnější vrstvy. Vnitřní část je modelována jako monovrstva protiiontů.¹⁸



Obr. 7: Model Sternovy elektrické dvojvrstvy²⁰

Elektrokinetika

Při pohybu pevné fáze s elektrickou dvojvrstvou dochází k tzv. *elektrokinetickým jevům*. Mezi tyto jevy patří především *elektroforéza* a *sedimentační potenciál*, ale také *elektroosmóza* a *proudový potenciál*.²⁰

Elektroforéza je jev, při kterém dochází k pohybu částic k jedné elektrodě a pohybu zbytku difúzní vrstvy k elektrodě druhé, a to v případě, že se disperzní systém pohybuje v elektrickém poli.²⁰

Sedimentační potenciál je jev, při kterém vzniká potenciálový rozdíl mezi dvěma různě položenými hladinami. Je to jev inverzní k elektroforéze.²⁰

Elektroosmóza je jev, při kterém dochází k průtoku kapaliny porézní hmotou. Tento průtok je vyvolán potenciálním spádem. Rychlost průtoku kapaliny nebo-li elektroosmózního toku závisí především na vlastnostech elektrické dvojvrstvy.²⁰

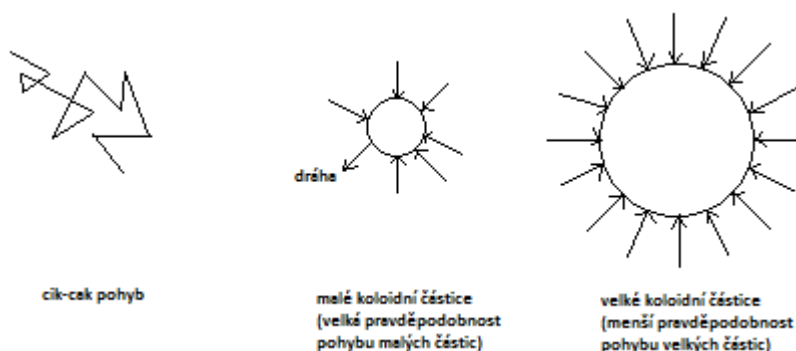
Proudový potenciál je jev, při kterém dochází k ustanovení rozdílů elektrických potenciálů mezi oběma konci porézní přepážky. Je to jev inverzní k elektroosmóze.²⁰

2.1.1.3 Kinetické vlastnosti nanomateriálů

Vlastnosti koloidních systémů, které vznikají pohybem částic s ohledem na disperzní prostředí jsou známy jako kinetické vlastnosti. Mezi ně patří Brownův pohyb, difúze, sedimentace a osmóza.²²

Brownův pohyb

Vynález ultramikroskopu H. Siedentopferem²³ a R. Zsigmondym²³ vedl k dalšímu objevu R. Browna (1827). Stejně jako neustálý pohyb pylových zrn ve vodní suspenzi si R. Brown všiml, že pod mikroskopem se koloidní částice pohybují také chaoticky. Vlivem tepelného pohybu molekuly disperzního prostředí narážejí do koloidních částic. Důsledkem těchto nárazů je pohyb částic. Pro tento typ pohybu se vžil název *Brownův pohyb* (obr. 8).^{24, 25}



Obr. 8: Brownův pohyb

Difúze

Difúze je projev Brownova pohybu. Vzhledem k velké velikosti středně velkých molekul reagují koloidní částice velmi pomalu na koncentrační rozdíly, to znamená, že jejich difúze je velmi pomalá. Pokud jsou nanočástice menší než 30 nm, bude difúze větší díky vysokému difúznímu koeficientu D . Pro výpočet difúzního koeficientu kulových částic se používá známá Stokesova–Einsteinova rovnice:^{20, 25}

$$D = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (2)$$

kde D je difúzní koeficient, k_b je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota, η je viskozita, r je poloměr kulové částice

Sedimentace

Sedimentace je jev, kdy dochází k usměrněnému pohybu částic pohybem silového pole. Silové pole může být buď gravitační nebo odstředivé a působí na koloidně disperzní systémy. Sedimentace může vést až k úplnému usazení částic nebo k jejich rovnovážnému rozdělení, které se provádí podle velikosti. Rychlost sedimentace pro kulové částice lze získat z takzvané Stokesovy rovnice:²⁰

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0) \cdot g}{9 \cdot \eta_0} \quad (3)$$

kde v je rychlost difúze, r je poloměr částic, ρ je hustota látky, ρ_0 je hustota kapaliny, g je gravitační zrychlení a η je viskozita

Osmóza

Velká část lidského těla je tvořena vodou. Difúze vody je důležitou součástí normální buněčné funkce. A tato difúze se nazývá *osmóza*. Voda je transportována přes polopropustnou membránu, která odděluje prostory s různou koncentrací rozpuštěných látek.^{25, 26} Polopropustná membrána je membrána, která umožňuje pohyb vody, ale nikoliv ostatních látek. Osmóza má velký význam pro živé organismy. Tlak, který je potřebný pro pohyb vody osmózou je takzvaný *osmotický tlak*. Osmotickým tlakem lze charakterizovat roztok a určit jeho molární hmotnost. Malá koncentrace rozpuštěné látky vytváří poměrně velký osmotický tlak. Závislost osmotického tlaku na koncentraci roztoku je reprezentována van't Hoffovou rovnicí, která vychází z rovnosti chemických potenciálů.^{26, 27}

$$\Pi = c \cdot R \cdot T \quad (4)$$

kde Π je osmotický tlak, c je koncentrace roztoku, R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota

2.2 Zlaté nanočástice

Nanočástice zlata jsou typické velikostí v rozsahu 1 – 100 nm. Hlavní vlastností nanočástic obecně je jejich velký povrch.²⁸ Je dobře známo, že nanočástice zlata jsou nejdůležitějším ušlechtilým kovovým materiálem, který má široké uplatnění díky svým jedinečným optickým, katalytickým i elektrickým vlastnostem. Tyto vlastnosti silně závisí na velikosti, tvaru, složení a morfologii těchto nanočástic.²⁹ Zlato jako takové má žlutou barvu v odraženém světle. V závislosti na snižování velikosti částic ~20 nm se tato charakteristika mění na oranžovou přes mnoho tónů fialové a červené.³⁰

Nanočástice zlata mají bohatou historii, která začíná někdy v 5. nebo 4. století před naším letopočtem v Egyptě a v Číně. Nanočástice zlata byly dříve známy pouze jako rozpustné zlato, protože “nanočástice” jako slovo je relativně nedávné označení. Zlatý prášek byl vyvinut ve staré Číně. Tento zlatý prášek byl používán pro léčebné účely, malby, zdobení oblečení apod. Rozpustné zlato bylo také hojně používáno k výrobě rubínového skla a keramiky. Jako příklad lze uvést takzvaný *Lykurgův pohár* (obr. 9), který pochází z 5. nebo 4. století před naším letopočtem. Pohár je červený při procházejícím světle, ale mění se na zelenou při odraženém světle.³¹



Obr. 9: Lykurgovy poháry³¹

Využití kovových nanočástic v různých biotechnologických a lékařských aplikacích představuje jednu z nejintenzivněji zkoumané oblasti současné vědy o materiálech.^{28, 32} Zlaté nanočástice byly používány po mnoho desetiletí jako léčebné prostředky při léčbě lidských nemocí, jako je například revmatoidní artritida. Jsou také velmi atraktivní pro použití v biologických aplikacích z několika důvodů. Prvním z nich je, že zlato je ušlechtilý kov s inertními chemickými vlastnostmi a je odolné vůči korozi. Nanočástice zlata se dají také relativně snadno syntetizovat a mají nízkou toxicitu.³³

2.2.1 Metody přípravy zlatých nanočástic

Způsob přípravy nanočástic zlata má významný vliv na jejich velikost a tím i na jejich vlastnosti. V zásadě existují dvě hlavní skupiny metod přípravy nanočástic zlata: chemické a fyzikální metody.³⁴

Chemické metody

M. Faraday (1857) byl první, kdo se zasloužil o vědecký přístup k syntéze nanočástic zlata. Chemické metody jsou obvykle založeny na redukci zlatých solí. Ze všech metod, které jsou používány pro redukci HAuCl_4 , jsou nejčastěji používány redukce citrátem a redukce borohydridem.³⁴

Citrátová redukční metoda byla poprvé publikována J. Turkevichem (1951).³⁴ Tato metoda je první kvantitativní, velmi snadnou a stále široce používanou metodou. Citrátová redukční metoda se využívá k redukci HAuCl_4 citrátem sodným a vede k syntéze zlatých nanočástic o průměrné velikosti 20 nm. Citrát v této metodě má dvojí roli – jednak roli redukční a také roli stabilizační. Nadbytek citrátu stabilizuje částice a tím brání agregaci těchto částic.³⁴

Brust a Schiffrin (1994) představili novou metodu pro syntézu zlatých nanočástic pomocí borohydridu sodného, jakožto redukčního činidla. Tato metoda se nazývá *borohydridová redukční metoda*. Takto vytvořené nanočástice jsou tepelně stabilní, stabilní na vzduchu a mají velikost od 1,5 do 5 nm.³⁴

Fyzikální metody

Nejběžnější fyzikální metody pro přípravu zlatých nanočástic jsou metoda chemické depozice z plynné fáze a metoda laserové ablace.

Chemická syntéza se týká procesu, ve kterém se rozkládá pára v reaktoru a vytváří stálý anorganický produkt. Anorganická pára, která se vytváří, je velmi přesycená. Homogenní nukleace a růst srážek vede k syntéze částic. Tato metoda je nazývána *metodou chemické depozice z plynné fáze*.³⁵

Metoda laserové ablace je reprodukovatelný způsob přípravy nanočástic z plynné fáze za laboratorních podmínek. Obvykle je pulzní laserový paprsek fokusován na pevný cíl, který se částečně odpařuje při každém pulsu. Vlastnosti při syntéze

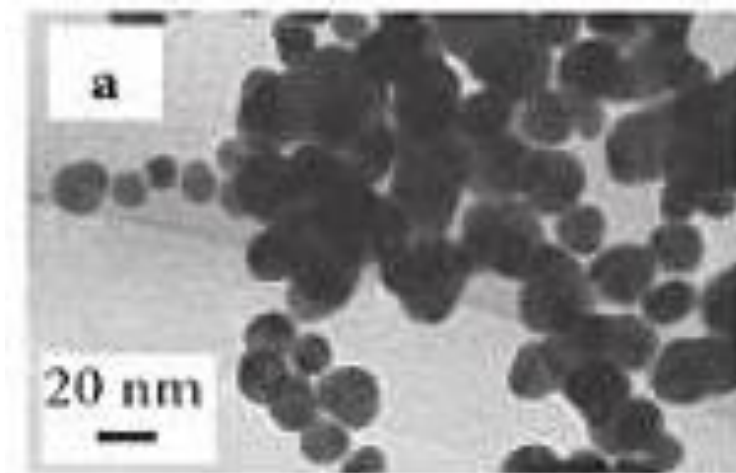
kovových koloidů jsou silně závislé na energii pulzního laseru, času ablace, fokusaci laserového paprsku a přítomnosti dalších iontů.³⁵

2.2.2 Charakterizace zlatých nanočástic

Existuje mnoho analytických metod, kterými lze charakterizovat zlaté nanočástice. Mezi nejznámější z nich bezesporu patří transmisní elektronová mikroskopie (TEM), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a metoda dynamického rozptylu světla (DLS)¹²

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Charakteristika pomocí *transmisní elektronové mikroskopie* poskytuje představy o vnitřní struktuře vzorku o velmi vysokém rozlišení. Tyto vzorky musí být připraveny v ultratenké formě. Většina přístrojů by měla být schopna rozlišení alespoň 0,34 nm. Na přístroji transmisní elektronové mikroskopie se snímky (*obr. 10*) vytváří fokusováním elektronových paprsků na ultratenký vzorek.³⁶

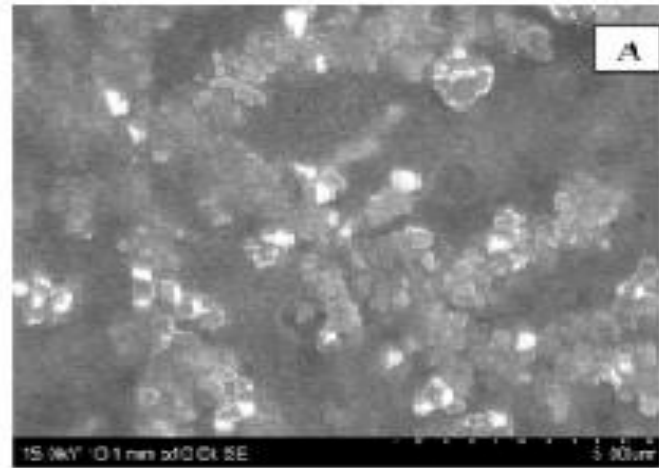


Obr. 10: Snímek Au nanočástic z transmisní elektronové mikroskopie³⁷

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Další metodou mikroskopie, která nám umožňuje stanovit nejen velikost částic různých nanomateriálů, je *skenovací elektronová mikroskopie*. Skenovací elektronový mikroskop je jedním z nejuniverzálnějších přístrojů, kterým je možno zjistit strukturu, morfologii či chemické složení různých látek. Tato metoda je založena na podobném

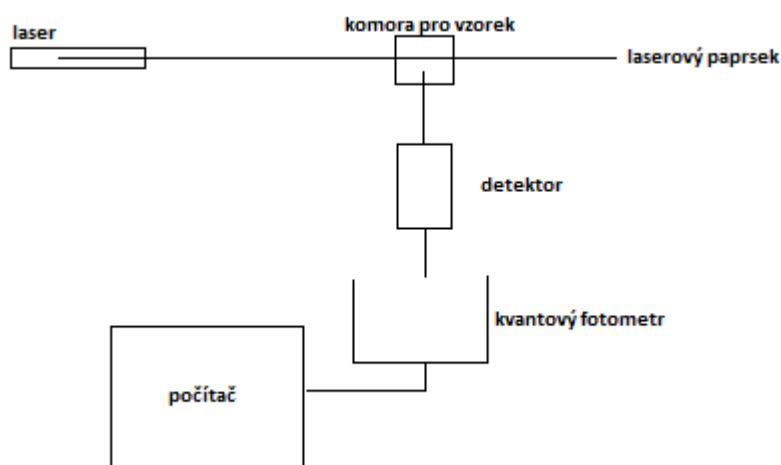
principu jako transmisní elektronová mikroskopie. Vzorke jsou bombardovány vysokou rychlostí elektronů, elektrony interagují s atomy vzorku a vytvářejí konečný snímek (*obr. 11*), ze kterého se dá stanovit právě velikost částic, ale poskytuje také velmi důležité informace o tvaru a složení.³⁸



Obr. 11: Snímek Au nanočástic ze skenovací elektronové mikroskopie³⁹

Dynamický rozptyl světla (DLS)

Metoda dynamického rozptylu světla je metoda, která poskytuje informace o velikosti malých částic s průměrem od nano až k mikrometrům. Princip dynamického rozptylu světla je znám poměrně dlouho, dnes se tato metoda stala běžně používanou. Principem metody DLS je rozptyl světla pohybujících se částic.^{40, 41, 42} Dynamický rozptyl světla snímá časové změny prostorového uspořádání částic v měřící cele.⁴³ Dynamický rozptyl světla měří intenzitu fluktuace v rozptýleném světle. Tyto fluktuace jsou přímo spojeny s pohybem (Brownovým pohybem) nanočástic. Metoda dynamického rozptylu světla se používá jak v oblasti kontroly výrobních procesů, tak i pro diagnostické testy na biomedicínské vzorky. Tato metoda se nyní stává standardní technikou zejména pro syntetické koloidní materiály (polymerní kuličky, makromolekuly a mikroemulze) a to v rozmezí 2 - 2000 nm.^{41, 44} Na (obr. 12) je znázorněno schéma DLS spektrometru.



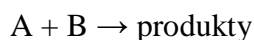
Obr. 12: Blokové schéma DLS spektrometru⁴²

2.3 Chemická kinetika

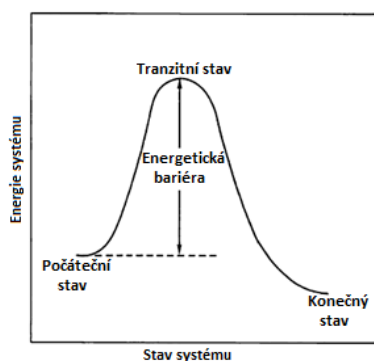
Chemická kinetika je část fyzikální chemie, která se zabývá studiem rychlosti chemických reakcí a mechanismem, jakým reakce probíhají.

2.3.1 Mechanismus chemické reakce

Jedním z hlavních cílů chemické kinetiky je pochopit kroky, kterými chemická reakce probíhá. Tyto kroky jsou nazývány *reakčním mechanismem*. Pochopení mechanismu umožňuje najít způsoby, jak usnadnit chemickou reakci.⁴⁵ Obecný zápis chemické reakce bývá nejčastěji ve tvaru:



Komponenty na levé straně této rovnice jsou nazývány jako *počáteční stav systému* (reaktanty), na pravé straně naopak jako *konečný stav systému* (produkty). Existuje mnoho reakcí tohoto obecného typu. Je to proto, že reaktanty nemusí být okamžitě přeměňovány na produkty. Významný vliv na průběh reakce má stabilita výchozích látek a produktů. Tato různá odolnost vůči chemické reakci je dána tím, že pro přechod od reaktantů k produktům je zapotřebí různého množství energie. Stav maxima energie se nazývá *přechodový stav reakce* nebo tzv. *tranzitní stav reakce*. Rozdíl energií mezi počátečním stavem a tranzitním stavem systému je nazýván jako *energetická bariéra reakce*. (obr. 13)⁴⁶

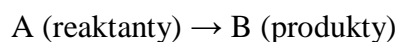


Obr. 13: Diagram reakce probíhající v jednom kroku⁴⁶

Jak lze vidět na (obr. 13), produkt (v konečném stavu) má nejnižší energii a nachází se tudíž v nejstabilnějším stavu. Systém, který se nachází v přechodovém stavu, je jasně nestabilní, protože s časem snižuje svou energii přechodem do pozice počátečního stavu nebo do pozice konečného stavu. Reaktant (v počátečním stavu) je také nestabilní, ale musí překonat energetickou bariéru, aby dosáhl stabilnějšího stavu produktu.⁴⁷

2.3.2 Rychlost chemické reakce

Rychlost chemické reakce je obvykle definována jako změna v počtu molekul reaktantu nebo produktu za jednotku času. Vezměme si jednoduchou reakci:



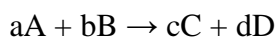
potom rychlost reakce zapíšeme jako:⁴⁸

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{+d[B]}{dt} \quad (5)$$

kde v je rychlost reakce, dt je časový úsek, $d[A]$ v rovnici představuje změnu koncentrace látky A , $d[B]$ naopak představuje změnu koncentrace látky B , záporná znaménka značí pokles, kladná naopak nárůst koncentrace

C. M. Guldberg a P. Waag (1864) zjistili, že rychlost homogenní reakce je úměrná určité koncentraci reaktantů.^{48,49}

Pro obecnou reakci:



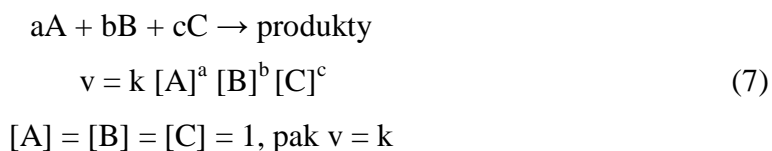
můžeme rychlost této rovnice vyjádřit rovnicí:

$$v = k [A]^a [B]^b \quad (6)$$

kde v je rychlost chemické reakce, k vyjadřuje v této rovnici rychlostní konstantu, $[A]$, $[B]$ je koncentrace látky A , resp. látky B , a , b jsou stechiometrické koeficienty

Rychlostní konstanta je rovna rychlosti reakce, pokud se koncentrace každého z reaktantů rovná jedné.

Mějme obecnou rovnici:



Hodnota rychlostní konstanty je popsána charakteristickou rovnicí a danou teplotou pro danou reakci. Reakce se většinou liší hodnotou rychlostní konstanty. V případě stejného řádu reakcí, větší hodnota rychlostní konstanty vyjadřuje rychlejší reakci, zatímco menší hodnota této konstanty odkazuje na reakce pomalejší. Rychlostní konstanta je závislá na teplotě. Vliv teploty na rychlostní konstantu chemické reakce je dobře reprezentována takzvanou Arrheniovou rovnicí:^{48, 49}

$$k = A \cdot \exp(-E / RT) \quad (8)$$

kde k představuje rychlostní konstantu chemické rovnice, A je frekvenční faktor, E vystupuje v této rovnici jako aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta, T je termodynamická teplota

Jak již bylo řečeno výše, chemická kinetika se zabývá rychlostí chemické reakce. Mimo to zkoumá také vliv různých faktorů, které ovlivňují rychlost chemické reakce. Mezi tyto faktory se řadí především *povaha reaktantů, teplota rozpouštědla, koncentrace reaktantů, fyzický stav reaktantů, přítomnost katalyzátorů a inhibitorů* a v neposlední řadě také *ozáření*.⁵⁰

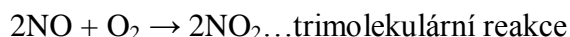
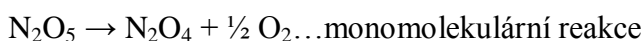
2.3.3 Molekularita a řád chemické reakce

Chemická reakce může být klasifikována podle molekularity nebo řádu určité chemické reakce. Je třeba rozlišit molekularitu, která se vztahuje na teoretický mechanismus a řád reakce, který se používá k experimentálnímu stanovení. Molekularita nebo řád

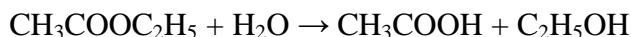
chemické reakce nelze vždy jednoduše předpovědět ze stechiometrické rovnice reakce, avšak v mnoha reakcích je molekularita a řád chemické reakce číselně totožný.^{51, 52}

Počet reagujících atomů, iontů nebo molekul, které se musí současně srazit tak, aby vznikla chemická reakce, udává *molekularitu chemické reakce*. Ve většině reakcí dochází ke srážce a reakci dvou molekul, molekularita je v tomto případě 2 a reakce se nazývá *bimolekulární*. Reakce, ve kterých je zapojena pouze jedna molekula se nazývají *monomolekulární*. Tyto reakce jsou méně časté. Reakce s molekularitou 3 nejsou v literatuře popsány. Pravděpodobnost, že dojde k účinné srážce 3 a více molekul je zanedbatelná. Tyto reakce se nazývají *trimolekulární reakce*.^{52, 53}

Příklady molekularity reakce.^{48, 52}



Molekularita a řád chemické reakce, jak již bylo dříve napsáno, nemusí být stejné. Reakce hydrolýzy:⁵⁴



je bimolekulární, ale vzhledem k výrazným rozdílům v koncentraci reaktantů se uvažuje řád této reakce jednotkový. Stechiometrie elementární reakce určuje řád reakce. Reakce, ve kterých neuvažujeme změnu koncentrace jedné z látek s časem, jsou potom nazývány jako *reakce pseudomonomolekulární*.⁵⁴

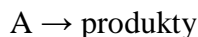
Celkový řád chemické reakce je dán součtem exponentů molárních koncentrací reaktantů v rychlostní rovnici reakce. Jak již bylo řečeno, řád chemické reakce nelze získat z prosté rovnice. Můžeme ho získat experimentálními prostředky. Záleží to hlavně na podmínkách dané reakce. Řád reakce může být buď celé číslo, zlomek nebo nula.

2.3.4 Izolované reakce

Chemických reakcí je celá řada. Z hlediska této diplomové práce jsou ze všech chemických reakcí nejzajímavější *reakce izolované*. V této kapitole budou objasněny *reakce nultého řádu*, *reakce prvního a pseudo-prvního řádu* a také *reakce druhého řádu*.

Reakce nultého řádu

Pokud jsou reaktanty v přebytku tak, že se jejich koncentrace v průběhu reakce nemění, pak bude rychlost reakce konstantní a nezávislá na okamžité koncentraci. Tato reakce potom bude *nultého řádu*. Uvažujme reakci:^{55, 56, 57}



Rychlost reakce můžeme matematicky vyjádřit jako:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \quad (9)$$

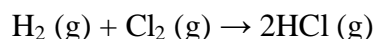
kde dx/dt je rychlost reakce, k_0 je rychlostní konstanta nultého řádu

Poločas rozpadu reakce nultého řádu je přímo úměrný výchozí koncentraci. Čím větší je koncentrace, tím větší je poločas rozpadu.⁵⁸ Poločas reakce nultého řádu se může vyjádřit:

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (10)$$

kde $t_{1/2}$ je poločas reakce, a je počáteční koncentrace látky A, k_0 představuje rychlostní koncentraci nultého řádu

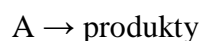
Jako příklad reakce nultého řádu můžeme uvést reakci:



Reakce prvního řádu

Rychlost *reakce prvního řádu* je určena koncentrací jedné látky.

Reakci prvního řádu můžeme schematicky vyjádřit:



Rychlost reakce prvního řádu napíšeme jako:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \quad (11)$$

kde dx/dt je rychlost reakce, k_1 je v této rovnici rychlostní konstanta prvního řádu, $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t

Kinetická rovnice reakce prvního řádu má tvar:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (12)$$

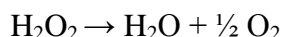
kde a odpovídá výchozí koncentraci látky A , $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů

Poločas reakce prvního řádu zůstává konstantní po celou dobu reakce a je nezávislý na koncentraci. Poločas reakce prvního řádu můžeme vyjádřit:⁵⁷

$$t_{1/2} = \frac{\log 2}{k_1} \quad (13)$$

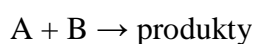
kde $t_{1/2}$ je poločas reakce a hodnota k_1 je rychlostní konstanta reakce prvního řádu

Příkladem reakce prvního řádu může být například rozklad peroxidu vodíku:



Reakce druhého řádu

Rychlost *reakce druhého řádu* je určena koncentrací dvou spolu reagujících látek. Prvním případem je situace, kdy se reakce účastní dva různé reaktanty. Tento proces bývá reprezentován schématem:



Rychlostní rovnice této reakce může být zapsána ve tvaru:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)(b - x) \quad (14)$$

kde dx/dt je rychlost reakce, k_2 je rychlostní konstanta druhého řádu, $a-x$, $b-x$ je okamžitá koncentrace látky A resp. látky B v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů

Kinetická rovnice odpovídající obecné bimolekulární reakci typu $A + B \rightarrow \text{produkty}$ je dána vztahem:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (15)$$

kde k_2 je rychlostní konstanta druhého řádu $a-x$ resp. $b-x$ je okamžitá koncentrace látky A resp. látky B v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů, a resp. b je počáteční koncentrace látky A resp. látky B

Vzhledem k obtížnostem experimentálního měření reakcí tohoto typu, často se využívá možného zjednodušení této kinetické rovnice:

První případ nastává za podmínky:

1) $a \equiv b$... je to reakce s takzvanými ekvimolárními koncentracemi, v tomto případě může být kinetická rovnice zapsána ve tvaru:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (16)$$

kde k je rychlostní konstanta, $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t , a je počáteční koncentrace látky A , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů

2) $b \gg a$... je to reakce, která se blíží reakci pseudo-prvního řádu, v tomto případě může být kinetická rovnice vyjádřena vztahem:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \quad (17)$$

kde k je rychlostní konstanta, $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů, a je počáteční koncentrace látky A . Takto určená rychlostní konstanta je dána součinem skutečné rychlostní konstanty reakce druhého řádu k_2 a výchozí koncentrace látky B

Reakce pseudo-prvního řádu

Pro některé reakce může být rychlost reakce nezávislá na koncentraci jednoho nebo více reagujících látek. K tomu může dojít na základě několika podmínek. První podmínkou je, že jeden nebo více reaktantů vstoupí do rychlostní reakce ve výrazném nadbytku, oproti ostatním. Druhou podmínkou je, že jeden z reaktantů je katalyzátor. Další podmínkou je, že jeden nebo více reaktantů je v průběhu neustále doplňován. Takové reakce se často setkávají se studiem stability léčiv, které hydrolyzují v roztoku. Voda je v tomto případě v takovém nadbytku, že změny v koncentraci jsou zanedbatelné. Proto rychlost reakce závisí pouze na koncentraci daného léčiva. Takovéto reakce se chovají

jako reakce prvního řádu a jsou nazývány jako *reakce pseudo-prvního řádu*.^{55, 57, 59} Jako příklad reakce pseudo-prvního řádu můžeme uvést reakci hydratace acetanhydridu:

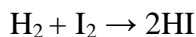


Poločas reakce druhého řádu je závislý na počáteční koncentraci, na rozdíl od reakcí prvního řádu, kdy, jak již bylo řečeno, poločas je nezávislý na koncentraci. Poločas reakce druhého řádu pro reakci typu $A + B \rightarrow \text{produkty}$ můžeme vyjádřit:

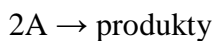
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} - \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \quad (18)$$

kde $t_{1/2}$ je poločas reakce, k_2 je rychlostní konstanta reakce druhého řádu, $a-x$ resp. $b-x$ je okamžitá koncentrace látky A resp. látky B v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů, a resp. b je počáteční koncentrace látky A resp. látky B

Jako příklad tohoto typu reakce můžeme uvést reakci:



Dalším případem je situace, kdy se reakce účastní pouze jeden reaktant. Tento případ můžeme schématicky vyjádřit:⁵⁷



Obecná rychlostní rovnice je dána rovnicí:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \quad (19)$$

kde dx/dt je rychlost reakce, k_2 je rychlostní konstanta druhého řádu, $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t

Kinetická rovnice odpovídající obecné reakci typu $2A \rightarrow \text{produkty}$ je dána vztahem:⁵⁷

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (20)$$

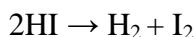
kde k_2 je rychlostní konstanta druhého řádu, $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů, a je počáteční koncentrace látky A

Poločas reakce druhého řádu pro reakci typu $2A \rightarrow \text{produkty}$ můžeme vyjádřit:⁵⁷

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2(a-x)} - \frac{1}{k_2 a} \quad (21)$$

kde $t_{1/2}$ je poločas reakce, k_2 je rychlostní konstanta reakce druhého řádu, $a-x$ je okamžitá koncentrace látky A v čase t , x je úbytek reaktantů nebo přírůstek produktů, a je počáteční koncentrace látky A

Jako příklad pro reakci tohoto typu můžeme uvést reakci:



2.4 Chemická katalýza

Katalýza je historicky úzce provázána s chemickou reakční kinetikou.⁶⁰ Pojem "*katalýza*" byl poprvé zaveden J. J. Berzeliem (1836). Až do této doby byla jako chemická řídicí síla známá pouze "*afinita*". Afinitu můžeme jednoduše vysvětlit jako snahu po chemickém slučování různých látek.^{61, 62}

Míra chemické afinity, pro případ, kdy je konstantní teplota a tlak, je popsána Gibbsovou energií (G). Změnu této energie můžeme definovat:⁶²

$$\Delta G = G_{(\text{prod.})} - G_{(\text{vých. l.})} \quad (22)$$

Pokud je $\Delta G = 0$, systém je v *rovnováze*. Je-li $\Delta G > 0$, jedná se o takzvané *endergonické reakce*, které probíhají pouze při dodání neobjemové práce. Pokud

je $\Delta G < 0$, jedná se o takzvané *exergonické reakce* a ty probíhají zcela samovolně. Čím větší je vykonaná práce, tím později se chemická reakce dostane do rovnováhy.

Pro reakci, která probíhá při konstantní teplotě, platí vztah:⁶²

$$(-\Delta G) = (-\Delta H) - (-T\Delta S) \quad (23)$$

kde $(-\Delta G)$ je úbytek Gibbsovy energie, H značí entalpii, výraz $(-\Delta H)$ je teplo, které se uvolní, pokud se určitá reakce uskuteční za konstantního tlaku, T je termodynamická teplota, S je symbol entropie, výraz $(-T\Delta S)$ je teplo, které by se uvolnilo, pokud by se určitá reakce uskutečnila vratně

Úbytek Gibbsovy energie je označována jako hnací síla reakce, která, jak již bylo řečeno, probíhá za konstantního tlaku a teploty. Je závislá na koncentraci výchozích látek a produktů, na teplotě a na tlaku.⁶²

Pro reakci, která probíhá za konstantního objemu a teploty platí vztah:⁶²

$$(-\Delta A) = (-\Delta U) - (-T\Delta S) \quad (24)$$

kde $(-\Delta A)$ je úbytek Helmholtzovy energie, U je vnitřní energie, výraz $(-\Delta U)$ je teplo, které se uvolní, pokud se určitá reakce uskuteční za konstantního objemu, T je termodynamická teplota, výraz $(-T\Delta S)$ je teplo, které by se uvolnilo, pokud by se určitá reakce uskutečnila vratně

Pro případ, kdy daná reakce probíhá za konstantního objemu a teploty je hnací silou úbytek Helmholtzovy energie.⁶²

J. J. Berzelius uvedl, že k reakcím dochází tzv. "*katalytickým kontaktem*". Na druhé straně W. Ostwald (1883) popsal podrobněji podstatu katalýzy. Popsal katalýzu jako jev, v němž malé množství určité látky zvyšuje rychlost chemické reakce nebo se rychlost chemické reakce blíží rovnováze, aniž by se sama výrazně spotřebovávala.⁶¹

Jednou z definic, která by mohla popisovat princip katalýzy je, že *katalýza* je cyklický reakční mechanismus. V tomto reakčním mechanismu se vyskytuje látka, která je zapojena do jednotlivých kroků. Tato látka se nazývá *katalyzátor* a je obnovena po vzniku produktu, aby se zúčastnila dalšího katalytického cyklu.⁶³

Katalyzátor je látka, která neovlivňuje reakční rovnováhu. Množství katalyzátoru se v průběhu reakce nemění, i když v některých ze svých vlastností změnami projít může. Katalyzátor nemá vliv na chemickou povahu produktů.^{63, 64} Katalytickou aktivitu katalyzátoru můžeme zvýšit působením jiných látek. Tyto látky bývají označovány jako *aktivátory*. Na druhé straně jsou i látky, které aktivitu katalyzátoru snižují. Tyto látky jsou nazývány jako *inhibitory*. Existují také látky, které při některých reakcích, ať už katalytických či nekatalytických, samy působí příznivě na rychlost chemické reakce. Takové reakce se nazývají *autokatalytické*.^{64, 65, 66}

Pokud se katalyzátor nachází ve stejné fázi jako látka reagující, jedná se tzv. *homogenní katalýzu*. Jestliže se katalyzátor nachází s reagující látkou v odlišné fázi, jde o tzv. *heterogenní katalýzu*. Známa je také *enzymová katalýza*, která se uplatňuje především při biochemických procesech.⁶⁴

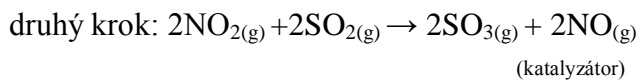
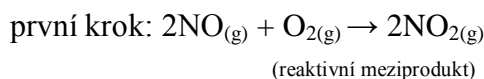
2.4.1 Typy katalýzy

Můžeme rozlišovat katalýzy různých druhů, a to především na základě katalytické aktivity látek. Zde uvedeme pouze dva základní typy.

Homogenní katalýza

Homogenní katalýza se samozřejmě týká katalytického systému. V tomto systému se vyskytují substráty potřebné pro reakci a součásti katalyzátoru sdružených v jedné fázi. Principem homogenní katalýzy je, že katalyzátor reaguje s jednou molekulou reaktantu za vzniku reaktivního produktu. Tato částice pak reaguje s druhou molekulou reaktantu za vzniku hlavního produktu reakce. Na konci reakce se katalyzátor regeneruje.^{65, 66}

Jako příklad homogenní katalýzy můžeme uvést oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový za přítomnosti oxidu dusnatého, jakožto katalyzátoru:⁶⁶

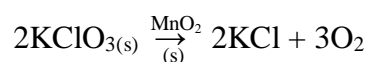


Hlavní výhodou homogenní katalýzy je její vysoká aktivita a selektivita, která může být řízena změnou molekulárních vlastností katalyzátoru. Naopak *hlavní nevýhodou* homogenní katalýzy je problém separace a obnovení katalyzátoru.⁶⁷

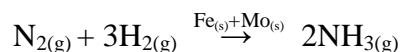
Heterogenní katalýza

Heterogenní katalýza nastává v okamžiku, kdy katalyzátor existuje ve fázi zřetelně odlišné od fáze reakčního média. Ve většině případů, v heterogenní katalýze, je katalyzátor pevná látka, která přichází do styku s plynnými nebo kapalnými reaktanty. Z toho pochází výraz "*kontaktní katalýza*", který je často užíván pro označení heterogenní katalýzy.⁶⁸

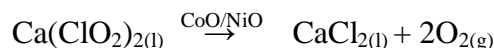
Reakce, ve které jsou katalyzátor i reagující látky v pevném stavu je velmi vzácná. Tento případ můžeme ukázat na rozkladu chlorečnanu draselného za přítomnosti katalyzátoru, který je v tomto případě oxid manganičitý. Tato reakce dává vzniku heterogenní směsi.⁶⁶



Reakce heterogenní katalýzy jsou častější v průmyslových procesech. Pro případ, kdy reaktanty jsou v plynné fázi, zatímco katalyzátor ve fázi pevné můžeme uvést reakci výroby amoniaku za přítomnosti rozptýleného železa s příměsí granulovaného molybdenu jako katalyzátoru:⁶⁶



Jako příklad reakce, kdy reaktanty jsou v kapalně fázi a katalyzátor ve fázi pevné, může být rozklad chlornanu vápenatého ve vodném roztoku za přítomnosti katalyzátoru, jako jsou oxidy kobaltu nebo niklu:⁶⁶



Heterogenní katalýza zpravidla závisí nejméně na jednom reaktantu, který je adsorbován a obvykle upraven do podoby, ve které snadno podléhá reakci. Tato úprava se často podobá fragmentaci molekul reaktantu.⁶⁹

Heterogenní katalytická reakce probíhá většinou ve tvaru:



kde A představuje v rovnici reaktant a S adsorpční plochu povrchu. Pokud jsou uvažovány rychlostní konstanty pro adsorpci, desorpci a reakci k_1 , k_{-1} a k_2 , potom se celková rychlost reakce může vyjádřit:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{AS} = k_2 \Theta C_S \quad (25)$$

kde C_{AS} je koncentrace obsazených míst, Θ je pokrytí povrchu a C_S je celkový počet obsazených či neobsazených míst

Pokud použijeme hodnotu AS v rovnovážném stavu (princip kvazistacionárních koncentrací), pak dostaneme reakci:

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = 0 = k_1 C_A C_S (1 - \Theta) - k_2 \Theta C_S - k_{-1} \Theta C_S \quad (26)$$

Vyjádřením povrchového pokrytí tato rovnice přejde ve tvar:

$$\Theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (27)$$

a také:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A C_S}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (28)$$

Pro mechanismus reakce jsou důležité dva jevy: adsorpce a desorpce. Pokud dochází k adsorpci či desorpci pak platí $k_2 \ll k_1 C_A, k_{-1}$

a rychlost je potom:

$$v \approx k_1 C_A C_S \quad (29)$$

dalším případem je, že $k_2 \gg k_1 C_A, k_{-1}$

z tohoto vyplývá rovnice:

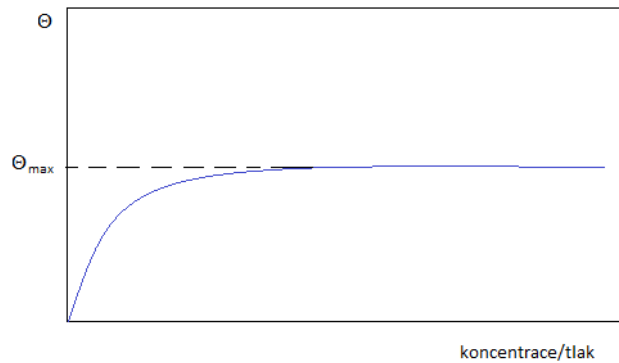
$$\Theta = \frac{k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1}} \quad (30)$$

Pokud je rychlost úměrná povrchovému pokrytí, můžeme zapsat rovnici pro výpočet této rychlosti. Tato rovnice je známá pod názvem *Langmuirova adsorpční izoterma*.⁶⁹

$$r = \frac{K_1 k_2 C_A C_S}{K_1 C_A + 1} \quad (31)$$

kde K představuje v rovnici adsorpční izotermu

Pokud dochází k adsorpci molekul tuhého sorbentu na povrch za izotermických podmínek, rovnováhu tohoto jevu popisuje Langmuirova izoterma. Je to vyjádření závislosti množství neadsorbované látky na koncentraci či parciálním tlaku.



Obr.14: Jednovrstvá Langmuirova adsorpční izoterma

Předpokládáme, že molekuly jsou adsorbovány v jedné vrstvě a že jednotlivá adsorpční místa mají stejnou energii. Předpokládá se také, že v rovnovážném stavu se rychlost adsorpce rovná rychlosti desorpce.

Existují dva případy:

Pokud se jedná o nízké koncentrace reaktantů, potom platí $K_1 C_S \ll 1$ a rovnice (31) přejde na tvar:

$$v = K_1 k_2 C_A C_S \quad (32)$$

toto platí pro reakce prvního řádu.

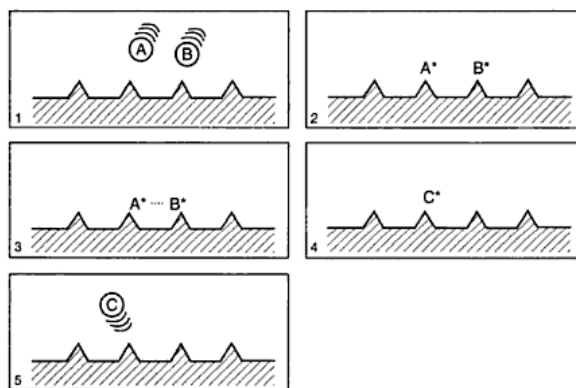
Pokud se jedná o nízké koncentrace reaktantů, je rychlost reakce vyjádřena:

$$v = k_2 C_S \quad (33)$$

toto platí pro reakce nultého řádu.

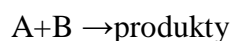
V zásadě jsou v literatuře popsány dva hlavní mechanismy heterogenní katalýzy. Bimolekulární reakce mohou tedy probíhat dvěma mechanismy, které se nazývají *Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus* a *Eleyův-Ridealův mechanismus*.⁶⁹

Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus (1921) je založen na předpokladu, že reaktanty *A* a *B* jsou adsorbovány na povrch katalyzátoru. Poté následuje vlastní povrchová reakce mezi sousedními chemisorbovanými molekulami za vzniku produktu *C*. Produkt *C* je adsorbován na povrchu. V posledním kroku tohoto mechanismu dochází k desorpci produktu *C*. Tento mechanismus vystihuje (*obr. 15*).^{69, 70}



Obr. 15: Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus⁷⁰

Příkladem pro tento mechanismus může být katalytická oxidace oxidu uhelnatého na oxid uhličitý.⁶⁹ Takto probíhající obecnou reakcí:

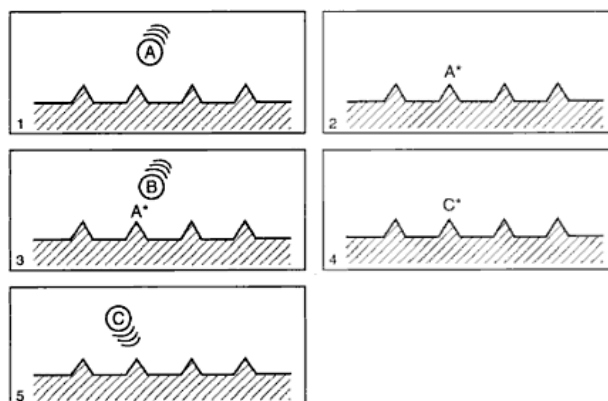


pak můžeme vyjádřit rychlost této reakce:^{69, 70}

$$r = kC_s^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (34)$$

kde k je rychlostní konstanta, C_s představuje celkový počet obsazených i neobsazených míst, K_1, K_2 jsou adsorpční konstanty a C_A, C_B jsou koncentrace obsazených míst.

Eleyův-Ridealův mechanismus (1943) je založen na chemisorpci pouze jedné z plynných reaktantů (např. A). Složka A poté reaguje s výchozím materiálem B z plynné fáze za vzniku chemisorbovaného produktu C . V posledním kroku je produkt C desorbován z povrchu. Tento mechanismus vystihuje (*obr. 16*).^{69, 70}



Obr. 16: Eley-Ridealův mechanismus⁷⁰

Pro tento mechanismus můžeme rychlostní rovnici zapsat ve tvaru:^{69, 70}

$$r = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1} \quad (35)$$

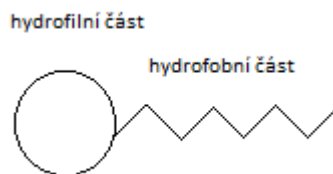
kde C_S představuje celkový počet obsazených i neobsazených míst, K_1 je adsorpční konstanta, C_A , C_B jsou koncentrace obsazených míst

Jako příklad tohoto mechanismu může být uvedena oxidace etylenu na etylen-oxid.⁷⁰

Hlavní výhodou heterogenní katalýzy je snadná separace katalyzátoru a produktu a je také vhodná pro průběžné zpracování. *Hlavní nevýhodou* této katalýzy je problém s přenosem tepla, ale i nízká aktivita a vysoká selektivita.⁷¹

2.5 Surfaktanty a polymery

Surfaktanty nebo - li povrchově aktivní látky jsou organické sloučeniny s alespoň jednou lyofilní a jednou lyofobní skupinou v této molekule. Z jednoduššího hlediska povrchově aktivní látka obsahuje alespoň jednu nepolární a jednu polární část molekuly (*obr. 17*).⁷²

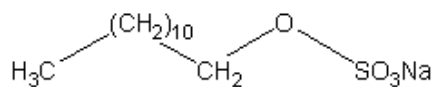


Obr. 17: Zjednodušená struktura povrchově aktivní látky

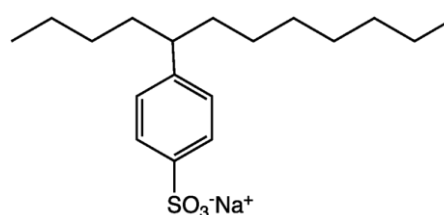
Povrchově aktivní látky představují nejen běžně používaná smáčedla, ale také látky, které mohou být použity jako růstové modifikátory v procesu přípravy pevných nanočástic. Vliv povrchově aktivních molekul úzce souvisí nejen s jejich koncentrací v systému, ale také s jejich povahou (s přítomností nebo absencí náboje ve svých molekulách). To záleží na tom, jestli jsou povahy iontové nebo neiontové. Klasifikace povrchově aktivních látek je běžně založena na povaze hydrofilní skupiny. Můžeme tedy tyto povrchově aktivní látky rozdělit na anionické, kationické a amfoterní.^{73,74}

Anionické povrchově aktivní látky

Anionické povrchově aktivní látky jsou vyráběny a používány ve větším objemu než ostatní typy povrchově aktivních látek. Anionické povrchově aktivní látky jsou ionizované soli, ve kterých aniont (záporný náboj) disponuje dlouhým hydrofobním řetězcem. Mezi tyto typy povrchově aktivních látek patří především *SDS* (dodecylsíran sodný), *SBDS* (dodecylbenzensíran sodný).^{18,75}



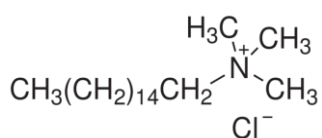
Obr. 18a: Vzorec SDS



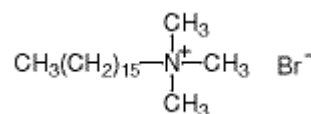
Obr. 18b: Vzorec SBDS

Kationické povrchově aktivní látky

Kationické povrchově aktivní látky se obvykle používají jako konzervační přípravky v lékové formulaci díky jejich antimikrobiálním vlastnostem. Mnoho kationických povrchově aktivních látek při vyšší koncentraci dráždí sliznici. Kationické povrchově aktivních látky jsou ionizované soli, ve kterých kationt (kladný náboj) je druh povrchově aktivní látky. Mezi tyto povrchově aktivní látky patří hlavně *CTAC* (cetyltrimethylammonium chlorid), *CTAB* (cetyltrimethylammonium bromid).^{18, 76}



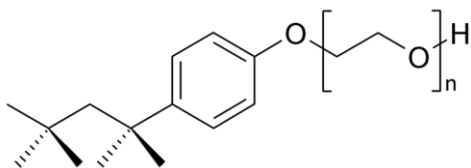
Obr. 19a: Vzorec CTAC



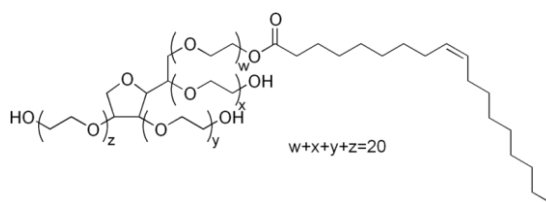
Obr. 19b: Vzorec CTAB

Neionické povrchově aktivní látky

Zdaleka největší skupinou povrchově aktivních látek používaných při výrobě farmaceutických suspenzí jsou právě *neionické povrchově aktivní látky*. Nejběžnější neionické povrchově aktivní látky jsou založeny etylen oxidu, a tyto látky jsou označovány jako etoxylované povrchově aktivní látky. Nejznámějšími neionickými povrchovými látkami jsou *Triton X100* a *Tween 80*.^{18, 76}



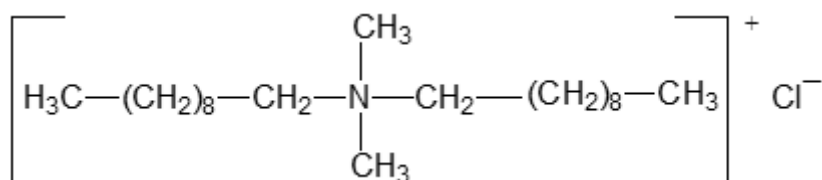
Obr. 20a: Vzorec Tritonu X100



Obr.20b: Vzorec Tweenu 80

Amfoterní povrchově aktivní látky

Amfoterní povrchově aktivní látky jsou látky, ve kterých hydrofilní část obsahuje jak pozitivní tak negativní náboj. Používají se převážně na výrobu suspenzí, které se používají jako krémy či šampony na vlasy, ale nikoliv na vnitřní použití.^{76, 77} Jsou obecně mírnější na kůži a na oči než anionické, kationické a některé neionické povrchově aktivní látky. Vzhledem ke své schopnosti podporovat jak pozitivní, tak negativní náboje, mají obvykle velké hydrofilní části molekuly, která vykazuje afinitu k vodní fázi. Mezi tyto povrchově aktivní látky můžeme zařadit *DDAC* (dodecyldimethylammonium chlorid).^{78, 79}

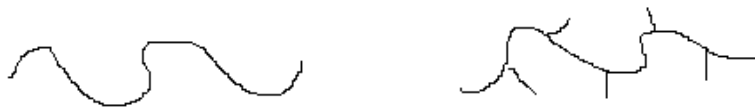


Obr. 21: Vzorec DDAC

Polymer je velká molekula, která je složena z mnoha opakujících se nízkomolekulárních strukturních jednotek. Malé molekuly, které slouží jako základní stavební jednotky pro tyto velké molekuly, se nazývají *monomery*. Polymery bývají také nazývány jako *makromolekuly*. Pokud jsou základní stavební jednotky identické, nazýváme je *homopolymery*. V případě, že existuje více typů základních stavebních jednotek, nazýváme tyto polymery jako *kopolymery*.^{80, 81}

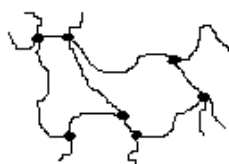
Polymery můžeme klasifikovat několika způsoby. Polymery mohou být klasifikovány podle struktury a to na *lineární*, *rozvětvené* nebo *zesítěné*.

Nejjednodušší polymer je *polymer lineární* (obr. 22a). Jako příklad tohoto polymeru můžeme uvést polyethylen. Alternativou k lineárnímu polymeru je *polymer rozvětvený* (obr. 22b). Větve, kterými se polymer větví, mohou být krátké i dlouhé. Pokud se větve dalších polymeru proplétají mezi sebou jedná se o *polymer zesítěný* (obr. 22c).⁸²



Obr. 22a: Lineární polymer

Obr. 22b: Rozvětvený polymer



Obr. 22c: Zesítěný polymer

Polymery můžeme rozdělit i podle vlastností. Podle tohoto kritéria lze polymery klasifikovat jako *termoplasty*, *elastomery* nebo *termosety*.⁸¹

Termoplasty jsou látky, které při zahřívání měknou (případně zkapalní) a ztvrdnou při procesu chladnutí. Tyto procesy zahřívání a chladnutí jsou zcela reverzibilní a mohou se opakovat. Termoplasty jsou relativně měkké. Tyto materiály jsou obvykle vyráběny za současného použití teploty a tlaku. Příklady běžných termoplastických polymerů jsou polyethylen, polystyren a polyvinylchlorid.⁸³

Elastomery jsou skupinou polymerů, které mohou podstoupit velmi velké reverzibilní prodloužení (až 1000%) při relativně nízkém napětí. Je to polymer velmi vysokou elasticitou díky jeho stočené struktuře. Typickým elastomerem je nevulkanizovaná pryž. Dalším příkladem může být polyurethan.^{84,85}

Termosety jsou zesítěné polymery. Při jejich tvorbě se stávají trvale pevné a při zahřívání nezměknou. Termosety jsou obecně pevnější a silnější než termoplasty. Jsou také tvarově stabilnější. Mezi tyto polymery můžeme zařadit například vulkanizovanou pryž, epoxidy či fenoly.⁸³

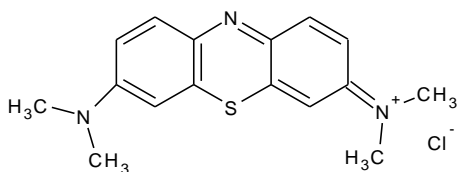
Termoplasty a termosety se řadí do skupiny syntetických polymerů, proto zde uvedu také rozdělení na polymery *syntetické* a *přírodní*.⁸⁶

V našem každodenním životě jsme obklopeni zdánlivě nekonečnými řadami syntetických polymerů. *Syntetické polymery* jsou materiály, které obvykle nazýváme plasty a pryže.⁸⁷ Příkladem těchto polymerů mohou být polyethylenglykol (PEG)⁸⁸, polyvinylpyrrolidon (PVP)⁸⁸ či polyvinylchlorid (PVC)⁸⁹.

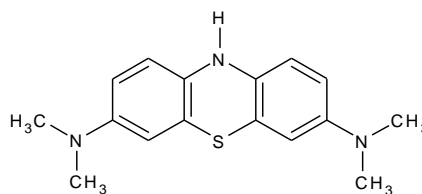
Život jak ho známe, by nemohl existovat bez přírodních polymerů. Jen si vezměme například velmi známou kyselinu deoxyribonukleovou (DNA) nebo kyselinu ribonukleovou (RNA). To jsou přírodní polymery, které jsou podstatné v mnoha životních procesech. *Přírodní polymery* jsou odvozeny z obnovitelných zdrojů, zejména z rostlin, živočichů či mikroorganismů, a proto jsou široce distribuovány v přírodě.⁹⁰ Mezi přírodní polymery můžeme dále zařadit želatinu⁹¹, agar⁹¹ či celulosu⁹².

2.6 Thiazinová barviva

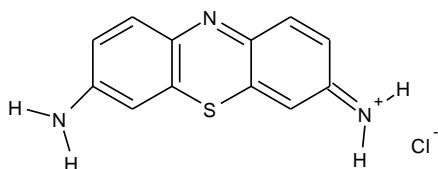
Thiazinová barviva jako například methylenová modř nebo thionin jsou známá tím, že se redukuje příslušnými redukčními činidly. Tato redukce probíhá z barevné formy na formu bezbarvou.⁹³ Zde jsou struktury methylenové modři v oxidované (*obr. 23a*), redukované formě (*obr. 23b*) a thioninu v oxidované (*obr. 24a*) a redukované formě (*obr. 24b*):



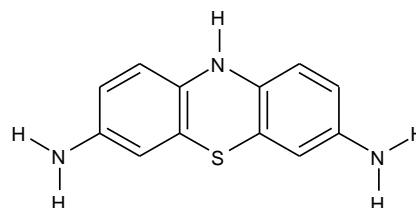
Obr. 23a: Methylenová modř (modrá)



Obr. 23b: Methylenová modř (bezbarvá)



Obr. 24a: Thionin (fialová)



Obr. 24b: Thionin (bezbarvá)

Produkty redukce jsou velmi citlivé a náchylné k oxidaci, pokud je v systému přítomen vzduch. Thiazoniová barviva mají barevné rozmezí od zelené po modrou a bývají používány na celulosová vlákna, hedvábí, lýková vlákna, kůže a k barvení papíru.^{93,94}

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Chemikálie a přístrojové vybavení

K přípravě zlatých nanočástic, které byly zapotřebí pro experimenty pro tuto diplomovou práci, byly použity následující chemikálie: *trihydrát kyseliny tetrachlorozlatité* ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich, 99,9%), *hydroxid sodný* (NaOH ; Lach-Ner, p. a.) a *D (+) maltosa monohydrát* ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich, 99%). Pro ředění těchto roztoků byla použita destilovaná voda.

Pro kinetický experiment, který byl prováděn v rámci této diplomové práce, byly použity následující chemikálie: *borohydrid sodný* (NaBH_4 ; Sigma-Aldrich, $\leq 98,5\%$), *amoniak* (NH_3 28-30% vodný roztok; Lach-Ner, p. a.), *chlorid amonný* (NH_4Cl , Lachema, p. a.), *methylenová modř* ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$; Lachema, p. a.), *thionin* ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{S}$, Lachema, p. a.), *cetyltrimethylammonium chlorid, CTAC* ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$; Sigma-Aldrich, $>98\%$), *dodecylsírán sodný, SDS* ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$; Sigma-Aldrich, $>98\%$), *dodecylbenzensírán sodný, SBDS* ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$; Sigma-Aldrich, p. a.), *Tween 80* ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$; Sigma-Aldrich, p. a.) *polyvinylpyrollidon, PVP* (Sigma-Aldrich, p. a.), *polyethylengykol, PEG 35000* (Fluka, p. a.), *želatina* (Penta, p. a.). I pro ředění těchto roztoků byla použita destilovaná voda.

Pro měření velikosti částic koloidního zlata popř. stříbra byl použit přístroj *Zeta Sizer Nano ZS* (Malvern, UK) (obr. 25). Pro měření kinetických experimentů byl použit *UV-VIS spektrofotometr S 600* doplněn peltierovým termostatem (*Analytic Jena, SRN*) (obr. 26).



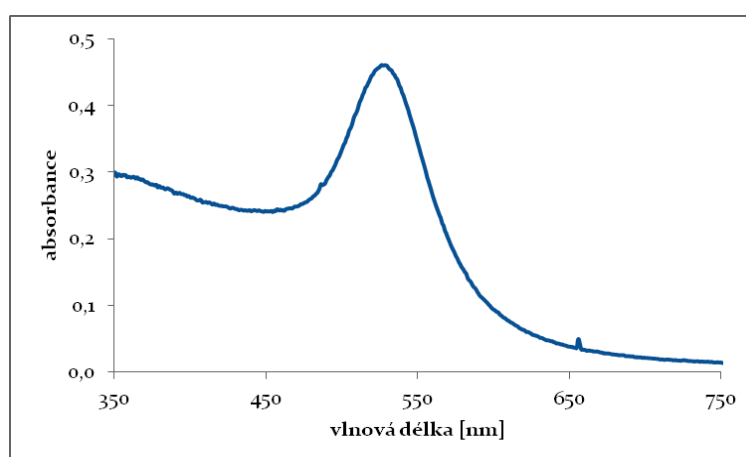
Obr. 25: Zeta Sizer Nano Series



Obr. 26: Specord S 600

3.2 Příprava nanočástic zlata

Nanočástice zlata byly připraveny redukcí trihydrátu kyseliny tetrachlorozlatité ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Postup přípravy zlatých nanočástic byl takový, že kádinka o objemu 50 ml byla postavena na elektromagnetickou míchačku, do této kádinky bylo vpraveno magnetické míchátko. Do kádinky byl nejprve vpraven roztok trihydrátu kyseliny tetrachlorozlatité o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. K roztoku trihydrátu kyseliny tetrachlorozlatité byla přidána destilovaná voda pro zředění. V tomto okamžiku byla zapnuta elektromagnetická míchačka. K tomuto roztoku byl poté přidán hydroxid sodný o koncentraci $0,048 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a to z důvodu úpravy pH výsledného roztoku. Na konci této redukce byla do roztoku za velmi intenzivního míchání vpravena redukční látka, v tomto případě D (+) maltosa monohydrát o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Výsledný zlatý koloid byl v celkovém objemu 25ml a pH bylo v rozmezí 11,8-11,9. Pokud by pH v daném rozmezí nebylo dodrženo, výsledný koloid by se nezbarvil, jak by měl. Trihydrát kyseliny tetrachlorozlatité je jasně žlutý. Po přidavku hydroxidu sodného jasně žlutá barva zmizí a vznikne bezbarvý roztok. Ke konci, kdy je do roztoku přidána D (+) maltosa monohydrát se reakční směs maximálně do tří minut zbarví na tmavě fialovou. Toto tmavě fialové zbarvení do druhého dne přejde na rubínově červenou. Takto barevný roztok koloidního zlata je velmi stabilní. Takto připravené nanočástice zlata měly velikost okolo 30 nm a absorpce probíhala v oblasti okolo 535 nm (*obr. 27*).



Obr. 27: Absorpční spektrum zlatých nanočástic s velikostí okolo 30 nm

3.3 Kinetický experiment

Abychom pro výpočty mohli počítat se změnou absorbance místo okamžité koncentrace, musel být ověřen Lambertův – Beerův zákon pro zvolená thiazinová barviva. Toto ověření bylo prováděno při koncentracích:

$$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$7,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

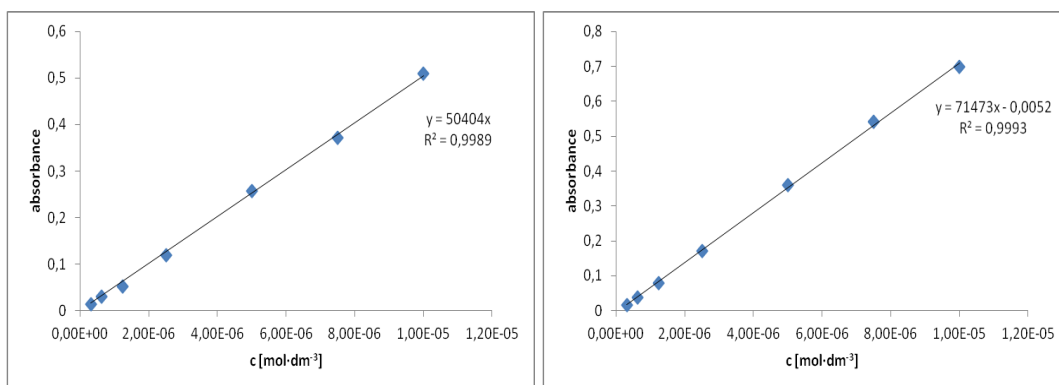
$$5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$1,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$6,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$3,13 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

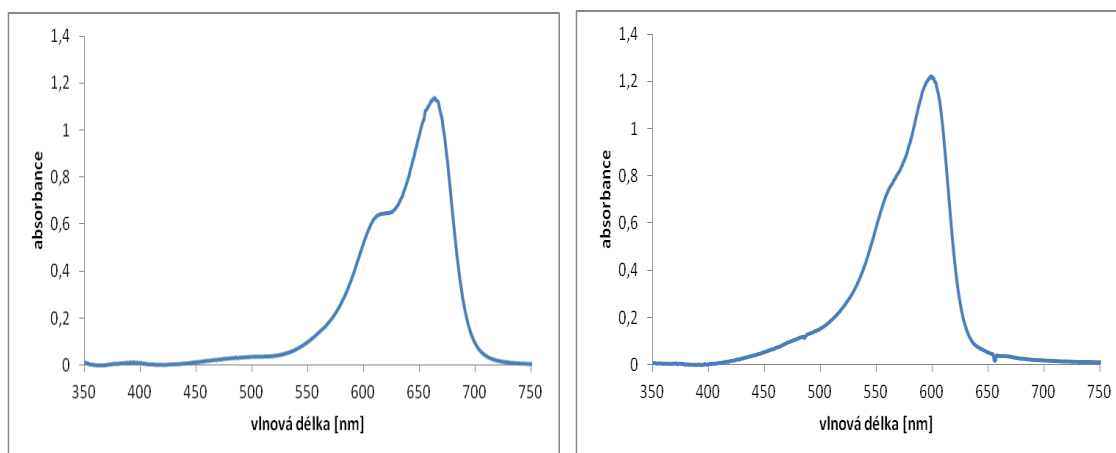


Obr. 28: Ověření Lambertova – Beerova zákona pro thiazinová barviva, methylenovou modř (vlevo) a thionin (vpravo)

Experimenty sledování kinetiky redukce barviv byly prováděny nejprve s připravenými nemodifikovanými nanočásticemi zlata. Poté byla sledována i katalytická aktivita nanočástic modifikovaných. Jako modifikátory byly použity polymery a surfaktanty. Ze skupiny polymerů byly vybrány tři látky, a to *PEG 35000* (polyethylenglykol), *PVP* (polyvinylpyrrolidon) a *želatina*. Ze skupiny surfaktantů byly také vybrány tři zástupci, a to *SDS* (dodecylsírán sodný), *SBDS* (dodecylbenzensírán sodný), *CTAC* (cetyltrimethylammonium chlorid) a Tween 80.

Jako barviva pro kinetický experiment byly použity methylenová modř a thionin. Experimentálně bylo zjištěno, že methylenová modř má absorpční maximum v oblasti

okolo 666 nm a thionin v oblasti okolo 602 nm. Absorpční maxima methylenové modři a thioninu můžeme vidět na těchto absorpčních spektrech.



Obr. 29: Absorpční spektrum methylenové modři (vlevo) a thioninu (vpravo)

Postup kinetického experimentu byl následující: Nejprve byly připraveny zásobní roztoky příslušných látek. Tyto zásobní roztoky byly:

Borohydrid sodný (NaBH₄) o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Amoniak (NH₃) o koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Chlorid amonný (NH₄Cl) o koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Methylenová modř (C₁₆H₁₈ClN₃S) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Thionin (C₁₂H₁₀ClN₃S) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Polyethylengykol (PEG 35000) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Polyvinylpyrollidon (PVP) o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Želatina o koncentraci $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Dodecylsírán sodný (SDS; C₁₂H₂₅NaO₄S) o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Dodecylbenzensírán sodný (SBDS; C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na) o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Cetyltrimethylammonium chlorid (CTAC; CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl) o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Tween 80 (C₆₄H₁₂₄O₂₆) o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Pro sledování kinetiky redukce methylenové modři borohydridem sodným bylo nutné připravit roztok methylenové modře. Tento roztok sestával z amoniakálního pufru, který se skládal z 0,7 ml NH₃ a 0,3 ml NH₄Cl. Ke směsi těchto látek byl přidán 1 ml

methylenové modři a 3 ml destilované vody. V případě povrchové úpravy nanočástic zlata byly modifikátory (polymery a surfaktanty) přidávány do reakční směsi po syntéze těchto nanočástic. Z takto připraveného roztoku byl odebrán 1 ml a vpraven do křemenné kyvety. Poté bylo z roztoku NaBH_4 odebráno 5 ml a přidán příslušný objem katalyzátoru. Roztok NaBH_4 byl uchováván v ledové lázni a vytemperován přibližně na 1-2 °C. V ledové lázni musel být NaBH_4 uchováván z důvodu vysoké nestability. Z vytemperovaného roztoku s příslušným a také proměnlivým přídatkem tohoto katalyzátoru byl odebrán 1 ml a vpraven do křemenné kyvety. Obě kyvety byly poté vloženy do termostatovaného kyvetového prostoru spektrofotometru *Analytic Jena, Specord S 600*. Teplota kyvetového prostoru byla nastavena na 6,0 °C ± 0,5 °C. Experimentálním měřením bylo zjištěno, že tato teplota je teplotou stabilní pro tento kinetický experiment. Roztoky se nechaly temperovat přibližně 3-5 min. Poté co oba roztoky dosáhly požadované teploty, byl roztok NaBH_4 s příslušným katalyzátorem vpraven do roztoku methylenové modře. V okamžiku smíchání těchto roztoků byla ihned spuštěna spektrofotometrická analýza.

Výstupem byla absorpční spektra časové závislosti změny absorbance. Z výsledných absorpčních spekter byly odečteny hodnoty absorbancí při vlnové délce absorpčního maxima methylenové modři. Z hodnot absorbancí byl sestaven graf závislosti absorbance na čase a proložením odečtených hodnot exponenciální spojnicí trendu vyšla rovnice regrese. V této rovnici je exponentem námi zjišťovaná rychlostní konstanta.

Pro sledování kinetiky redukce thioninu borohydridem sodným byl postup stejný až na výjimku přípravy roztoku thioninu. Pro přípravu roztoku thioninu nebyla použita destilovaná voda, ale pouze amoniakální pufr, ke kterému byly přidány 4 ml thioninu. I v tomto případě byly modifikátory (polymery a surfaktanty) přidávány do reakční směsi až po syntéze nanočástic zlata. Destilovaná voda v tomto systému nebyla použita, protože thionin má nízký absorpční koeficient.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Redukce methylenové modři

V tomto experimentu byla sledována rychlost redukce methylenové modři v závislosti na čase. Tato kinetická studie probíhala za již zmíněné konstantní teploty $6,0 \pm 0,5$ °C a změna absorbance byla sledována v rozmezí vlnových délek 350-750 nm. Ze získaných hodnot absorbance při vlnové délce 666 nm byly zpracovány grafy závislosti absorbance na čase. Z těchto grafů byly zjištěny, z rovnice regrese, rychlostní konstanty, které byly rovny exponentu v této rovnici. Poté byly rychlostní konstanty spočítány podle rovnice:

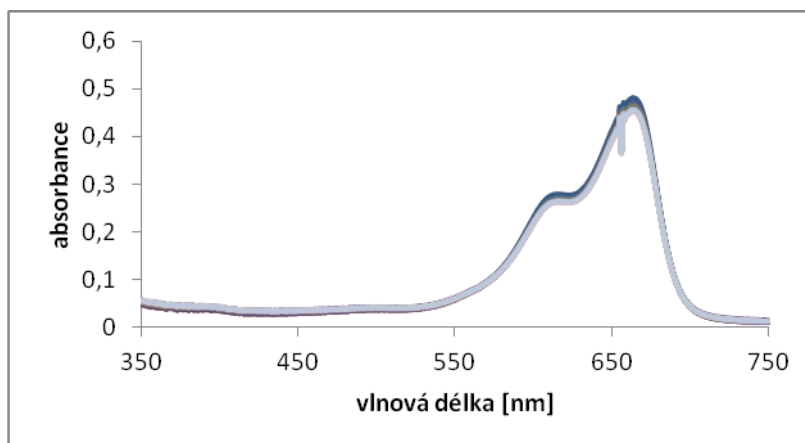
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A_{\max} - A_{\infty}}{A_t - A_{\infty}} \quad (36)$$

Dále byla spočítána plocha povrchu nanočástic zlata a sestaven graf závislosti rychlostní konstanty na celkové ploše povrchu zlatých nanočástic. A nakonec byly porovnány rychlostní konstanty získané z grafu a rychlostní konstanty spočítané podle rovnice (36).

4.1.1 Redukce methylenové modři (MM) v nemodifikovaném systému

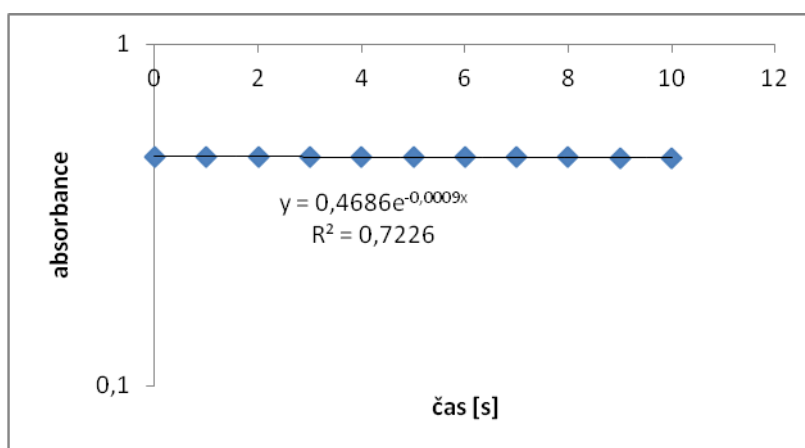
Nejdříve byla sledována redukce tohoto thiazinového barviva bez přítomnosti zlata, jakožto heterogenního katalyzátoru. Tato redukce byla spektrofotometricky sledována na UV-VIS spektrofotometru Specord S600.

Na následujícím grafu (*obr. 30*) je znázorněna časová závislost poklesu absorbance v rozsahu vlnových délek 350 – 750 nm nemodifikovaného systému bez použití katalyzátoru.



Obr. 30: Pokles absorpčního maxima MM v nemodifikovaném systému bez použití katalyzátoru při vlnové délce 666 nm

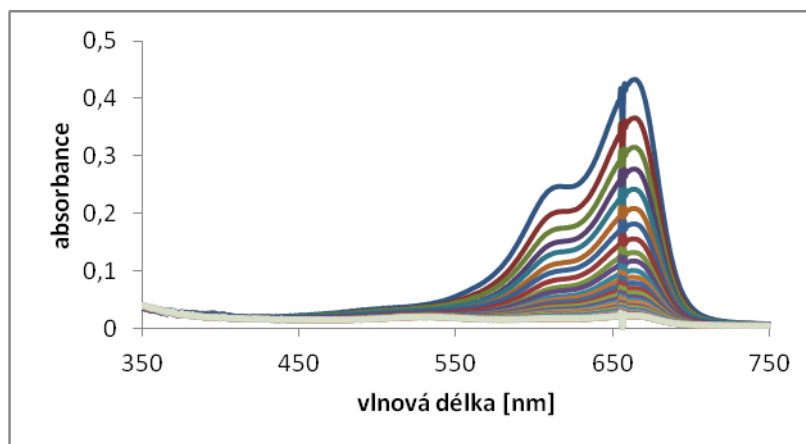
Z hodnot absorbancí v jednotlivých časech byl sestaven logaritmický graf, který je znázorněn na níže uvedeném grafu (*obr. 31*).



Obr. 31: Logaritmický graf znázorňující pokles absorbance v závislosti na čase pro redukci MM borohydridem sodným v nemodifikovaném systému bez použití katalyzátoru

Z grafu (*obr. 31*), je patrné, že studovaná reakce v nemodifikovaném systému bez použití katalyzátoru prakticky neprobíhá. Z takovýchto typu grafů se odečítala rychlostní konstanta pro všechny typy systémů studovaných v této diplomové práci. Jak již bylo řečeno, rychlostní konstanty, které byly použity v této výsledkové části, představují exponent v rovnici regrese. V tomto případě je odečtená rychlostní konstanta $0,0009 \text{ s}^{-1}$.

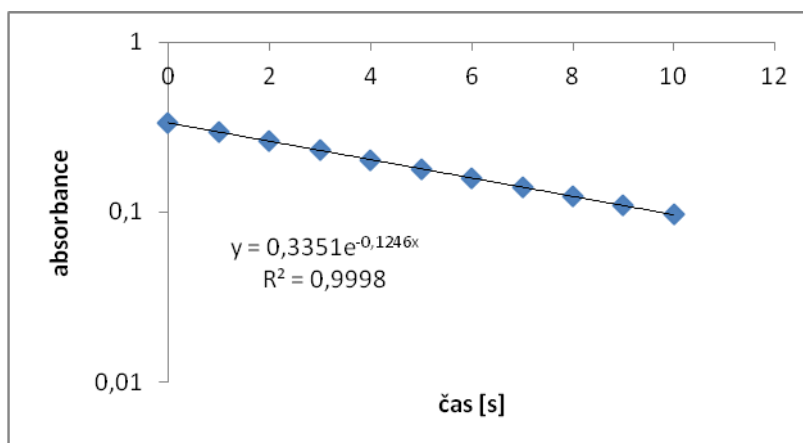
Pro ilustraci je na grafu (*obr. 32*) znázorněn pokles absorpčního maxima při vlnové délce MM 666 nm v závislosti na čase s přidavkem 30 μ l katalyzátoru.



Obr. 32: Pokles absorpčního maxima MM v nemodifikovaném systému při přidavku 30 μ l katalyzátoru při vlnové délce 666 nm

Je patrné, že průběh studované reakce je při přidavku 30 μ l výrazně rychlejší než tomu bylo v případě redukce v nemodifikovaném systému bez přítomnosti katalyzátoru (*obr. 32*).

Z hodnot absorbancí v jednotlivých časech byl sestrojen logaritmický graf, který je znázorněn na níže uvedeném grafu (*obr. 33*).

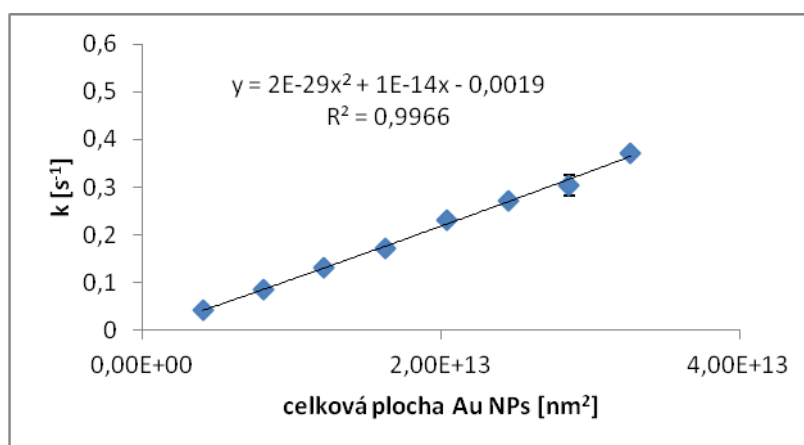


Obr. 33: Logaritmický graf znázorňující pokles absorbance v závislosti na čase pro redukci MM borohydridem sodným v nemodifikovaném systému při použití 30 μ l katalyzátoru

Z grafu (obr. 33) je patrné, že reakce v nemodifikovaném systému při přidavku 30 μl katalyzátoru oproti reakci v nemodifikovaném systému při 0 μl přidavku katalyzátoru probíhá výrazně rychleji. Rychlostní konstanty se jak i v případě 0 μl přidavku katalyzátoru odečítaly stejným způsobem. Z tohoto grafu byla odečtena rychlostní konstanta o hodnotě $0,1246 \text{ s}^{-1}$.

Tab. 1: Vliv přidavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro nemodifikovaný systém ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0008	0,0009	0,0009	$0,0009 \pm 0,00007$	0
10	0,038	0,044	0,044	$0,042 \pm 0,004$	$4,08\text{E}+12$
20	0,084	0,093	0,081	$0,086 \pm 0,006$	$8,16\text{E}+12$
30	0,124	0,134	0,125	$0,128 \pm 0,006$	$1,22\text{E}+13$
40	0,170	0,177	0,171	$0,173 \pm 0,004$	$1,63\text{E}+13$
50	0,227	0,240	0,230	$0,232 \pm 0,007$	$2,04\text{E}+13$
60	0,266	0,277	0,269	$0,271 \pm 0,006$	$2,45\text{E}+13$
70	0,280	0,318	0,314	$0,304 \pm 0,021$	$2,86\text{E}+13$
80	0,368	0,378	0,366	$0,371 \pm 0,006$	$3,27\text{E}+13$



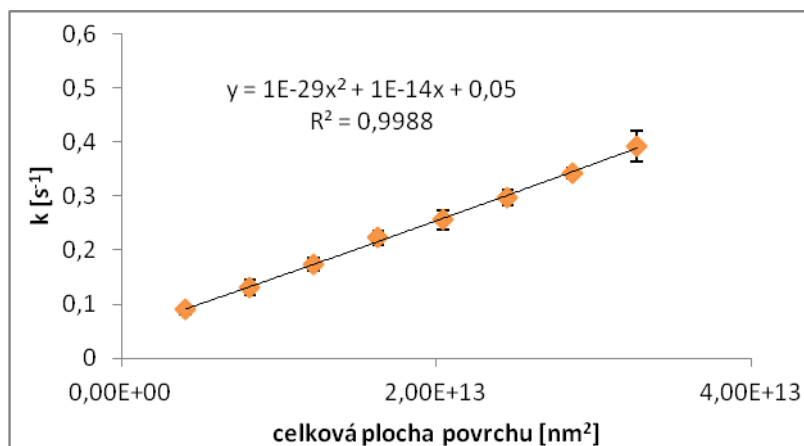
Obr. 34: Vliv celkové plochy nemodifikovaných nanočástic Au na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

4.1.2 Redukce MM v systému modifikovaném polyvinylpyrrolidonem (PVP)

Další studie sledovala vliv různých modifikátorů. Při přípravě roztoku MM byl místo vody, která se do roztoku tohoto barviva přidávala pro kinetický experiment nemodifikovaného systému, vpraven polymer PVP. Redukce tohoto barviva byla opět sledována spektrofotometricky.

Tab. 2: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný PVP ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005 \pm 0,00007	0
10	0,085	0,092	0,094	0,090 \pm 0,005	4,08E+12
20	0,118	0,129	0,146	0,131 \pm 0,014	8,16E+12
30	0,179	0,172	0,175	0,175 \pm 0,004	1,22E+13
40	0,223	0,210	0,235	0,223 \pm 0,012	1,63E+13
50	0,260	0,237	0,272	0,256 \pm 0,018	2,04E+13
60	0,287	0,291	0,314	0,297 \pm 0,015	2,45E+13
70	0,342	0,340	0,347	0,343 \pm 0,004	2,86E+13
80	0,387	0,396	0,392	0,392 \pm 0,005	3,27E+13



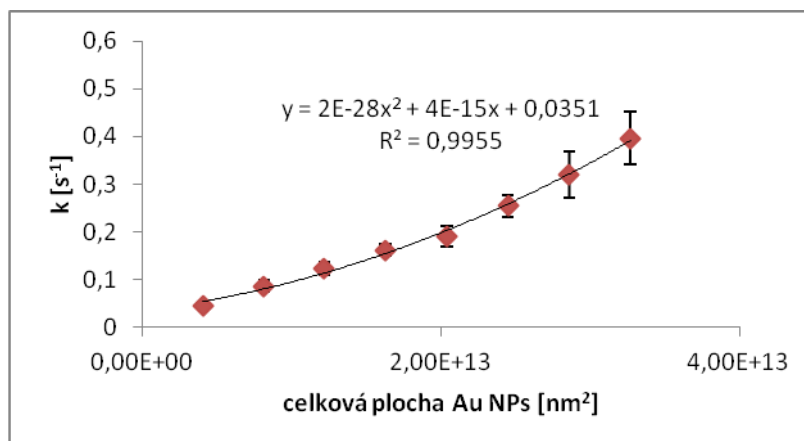
Obr. 35: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném PVP na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

4.1.3 Redukce MM v systému modifikovaném polyethylenglykolem (PEG)

Dalším kinetickým experimentem bylo, že místo vody při přípravě roztoku MM byl přidáván polymer, v tomto případě PEG. I tento experiment byl sledován spektrofotometricky.

Tab. 3: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný PEG ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0011	0,0010	0,0009	$0,0010 \pm 0,0001$	0
10	0,044	0,048	0,047	$0,046 \pm 0,002$	$4,08\text{E}+12$
20	0,091	0,094	0,073	$0,086 \pm 0,012$	$8,16\text{E}+12$
30	0,136	0,126	0,108	$0,123 \pm 0,014$	$1,22\text{E}+13$
40	0,171	0,167	0,149	$0,162 \pm 0,012$	$1,63\text{E}+13$
50	0,187	0,214	0,170	$0,190 \pm 0,022$	$2,04\text{E}+13$
60	0,270	0,265	0,227	$0,254 \pm 0,024$	$2,45\text{E}+13$
70	0,345	0,351	0,265	$0,320 \pm 0,048$	$2,86\text{E}+13$
80	0,408	0,446	0,336	$0,397 \pm 0,056$	$3,27\text{E}+13$



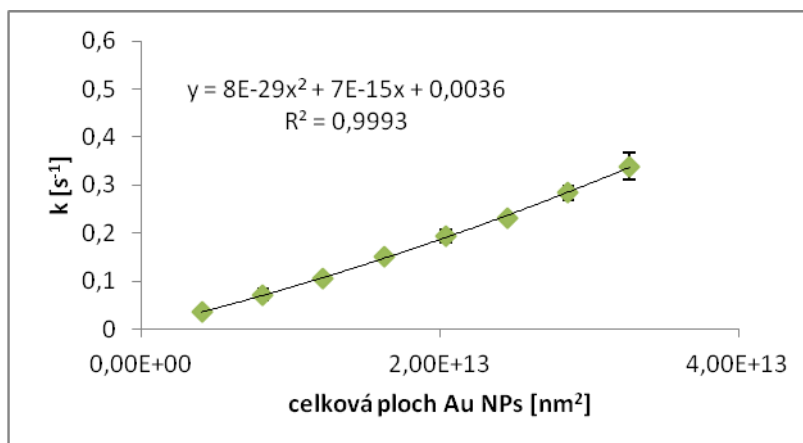
Obř. 36: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném PEG na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

4.1.4 Redukce MM v systému modifikovaném želatinou (ŽEL)

Posledním experimentem kinetického měření, byl přídavek polymeru, v tomto případě ŽEL, přidán do roztoku methylenové modři místo vody, která byla použita v nemodifikovaném systému. I tato kinetická studie byla sledována spektrofotometricky.

Tab. 4: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný ŽEL ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

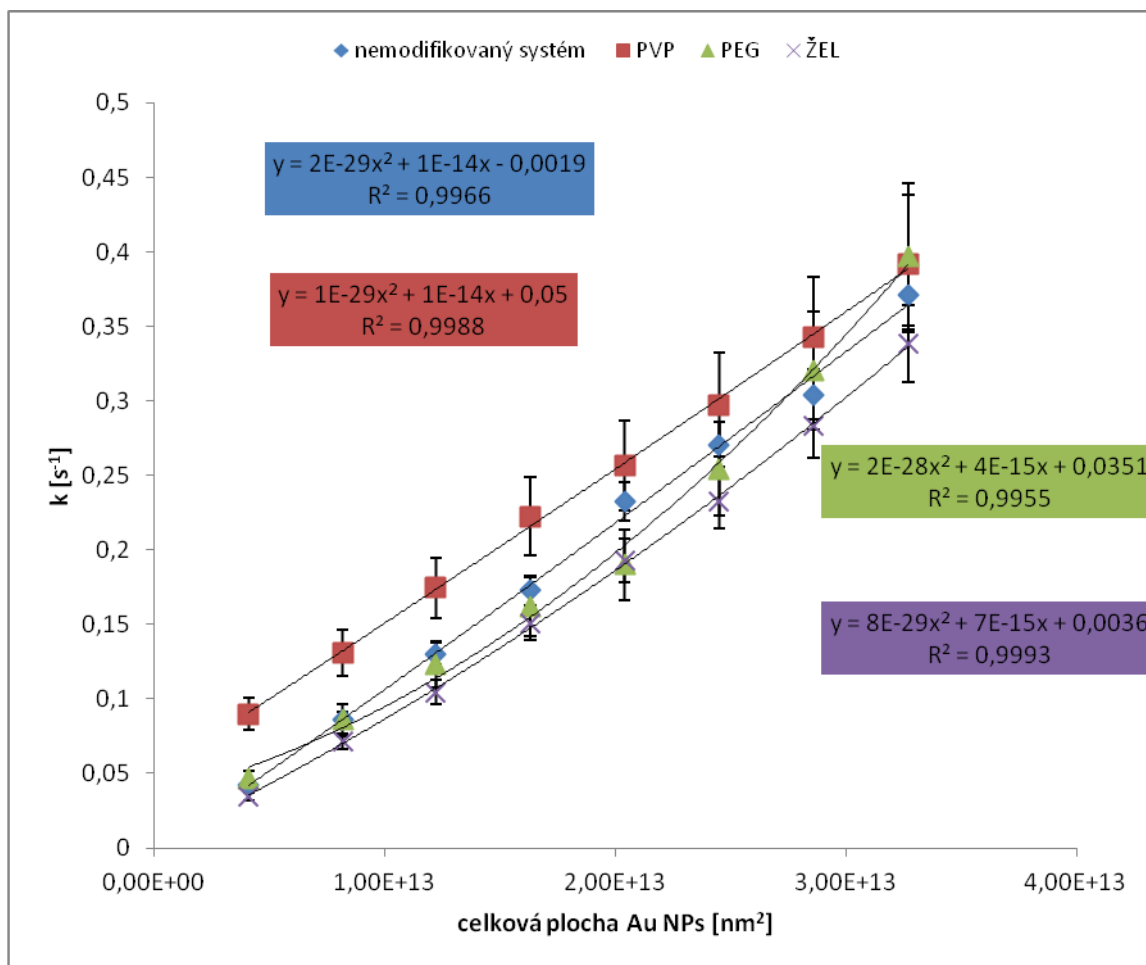
Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s ⁻¹]	2.série k [s ⁻¹]	3.série k [s ⁻¹]	k _{prům.} ± σ [s ⁻¹]	S _{celk.} [nm ²]
0	0,0009	0,0007	0,0008	0,0008±0,0001	0
10	0,037	0,031	0,036	0,035±0,003	4,08E+12
20	0,085	0,066	0,064	0,072±0,012	8,16E+12
30	0,108	0,103	0,103	0,105±0,003	1,22E+13
40	0,159	0,151	0,144	0,151±0,008	1,63E+13
50	0,209	0,186	0,184	0,193±0,014	2,04E+13
60	0,233	0,237	0,226	0,232±0,006	2,45E+13
70	0,279	0,300	0,273	0,284±0,014	2,86E+13
80	0,367	0,338	0,311	0,339±0,028	3,27E+13



Obr. 37: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném ŽEL na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

Tab. 5: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém nemodifikovaný a systémy modifikované PVP, PEG a ŽEL ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	nemodifikovaný s. $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	PVP $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	PEG $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	ŽEL $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$
0	0,0009	0,0005	0,0010	0,0008
10	0,042	0,062	0,046	0,035
20	0,086	0,131	0,086	0,072
30	0,128	0,188	0,132	0,105
40	0,173	0,223	0,162	0,151
50	0,232	0,256	0,190	0,193
60	0,271	0,297	0,254	0,232
70	0,304	0,337	0,320	0,284
80	0,371	0,373	0,397	0,339



Obr. 38: Srovnání vlivu celkové plochy nanočástic Au v systému nemodifikovaném a systému modifikovaném PVP, PEG a ŽEL na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným (rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu)

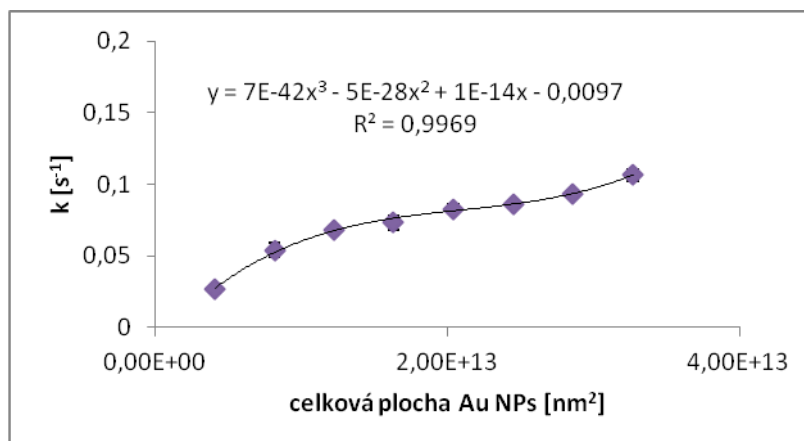
Při redukci methylenové modři borohydridem sodným za přítomnosti katalyzátoru, zlatých nanočástic, nedochází k viditelnému rozdílu rychlosti reakce. Ze závislosti celkové plochy povrchu nanočástic zlata na rychlostní konstantě je patrné, že modifikovaný systém jakýmkoliv použitým polymerem výrazně danou reakci neovlivňuje. U nemodifikovaného systému, stejně jako u systémů modifikovaných polymery, byly získané rychlostní konstanty proloženy polynomem 2, což poukazuje na mechanismus dle *Langmuir – Hinshelwooda*. Dle tohoto mechanismu se na povrch adsorbují obě reakční složky (*obr. 38*).

4.1.5 Redukce MM v systému modifikovaném cetyltrimethylammonium chloridem (CTAC)

Po kinetické studii, kdy modifikovaný systém sestával z vybraných polymerů, bylo rozhodnuto zkusit tento kinetický experiment s některými zástupci surfaktantů. První z nich byl kationický surfaktant CTAC, který byl jako v případě polymerů přidáván do roztoku methylenové modři místo destilované vody, která, jak již bylo zmíněno, byla použita pouze u systému nemodifikovaného. I tento kinetický experiment byl sledován spektrofotometricky.

Tab. 6: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný CTAC ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0008	0,0007	0,0006	$0,0007 \pm 0,0001$	0
10	0,028	0,026	0,026	$0,027 \pm 0,001$	$4,08\text{E}+12$
20	0,057	0,049	0,056	$0,054 \pm 0,005$	$8,16\text{E}+12$
30	0,070	0,068	0,067	$0,068 \pm 0,001$	$1,22\text{E}+13$
40	0,071	0,070	0,078	$0,073 \pm 0,005$	$1,63\text{E}+13$
50	0,084	0,080	0,085	$0,083 \pm 0,003$	$2,04\text{E}+13$
60	0,088	0,086	0,086	$0,087 \pm 0,001$	$2,45\text{E}+13$
70	0,093	0,092	0,096	$0,094 \pm 0,002$	$2,86\text{E}+13$
80	0,111	0,103	0,106	$0,106 \pm 0,004$	$3,27\text{E}+13$



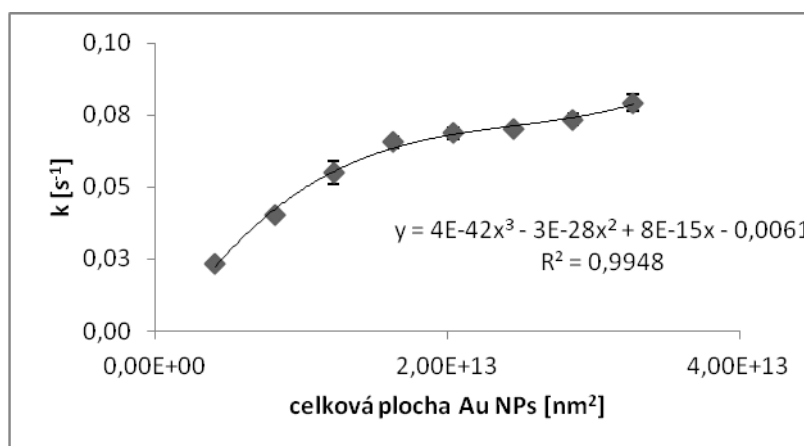
Obr. 39: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném CTAC na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

4.1.6 Redukce MM v systému modifikovaném dodecylbenzensíranem sodným (SBDS)

Dalším kinetickým experimentem byla redukce methylenové modři za použití anionického surfaktantu, jakožto modifikátoru, a to SBDS. V rámci přípravy roztoku methylenové modři, byl tento modifikátor přidáván do tohoto systému místo destilované vody. Tento experiment byl sledován spektrofotometricky.

Tab. 7: Vliv přidavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný SBDS ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0015	0,0030	0,0041	$0,0010 \pm 0,0001$	0
10	0,022	0,024	0,024	$0,023 \pm 0,0009$	$4,08\text{E}+12$
20	0,041	0,039	0,040	$0,040 \pm 0,0009$	$8,16\text{E}+12$
30	0,052	0,059	0,055	$0,055 \pm 0,004$	$1,22\text{E}+13$
40	0,068	0,065	0,064	$0,066 \pm 0,002$	$1,63\text{E}+13$
50	0,070	0,068	0,068	$0,069 \pm 0,002$	$2,04\text{E}+13$
60	0,071	0,069	0,071	$0,070 \pm 0,001$	$2,45\text{E}+13$
70	0,076	0,073	0,071	$0,073 \pm 0,002$	$2,86\text{E}+13$
80	0,082	0,077	0,079	$0,079 \pm 0,003$	$3,27\text{E}+13$



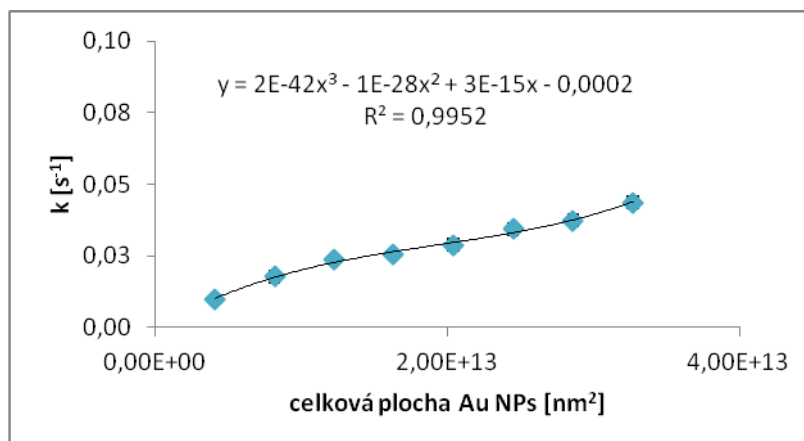
Obr. 40: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném SBDS na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

4.1.7 Redukce MM v systému modifikovaném dodecylsíránem sodným (SDS)

Další kinetickou studií v rámci redukce methylenové modři byla studie za použití surfaktantu, SDS. I tento anionický surfaktant byl přidáván do roztoku methylenové modři místo destilované vody. Kinetický experiment byl opět sledován spektrofotometricky.

Tab. 8: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný SDS ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0006	0,0009	0,0008	$0,0007 \pm 0,0002$	0
10	0,010	0,009	0,011	$0,010 \pm 0,001$	$4,08\text{E}+12$
20	0,016	0,019	0,019	$0,019 \pm 0,002$	$8,16\text{E}+12$
30	0,024	0,024	0,023	$0,024 \pm 0,001$	$1,22\text{E}+13$
40	0,024	0,026	0,027	$0,026 \pm 0,001$	$1,63\text{E}+13$
50	0,026	0,030	0,030	$0,029 \pm 0,002$	$2,04\text{E}+13$
60	0,034	0,033	0,036	$0,034 \pm 0,002$	$2,45\text{E}+13$
70	0,039	0,035	0,039	$0,037 \pm 0,002$	$2,86\text{E}+13$
80	0,045	0,044	0,042	$0,044 \pm 0,002$	$3,27\text{E}+13$



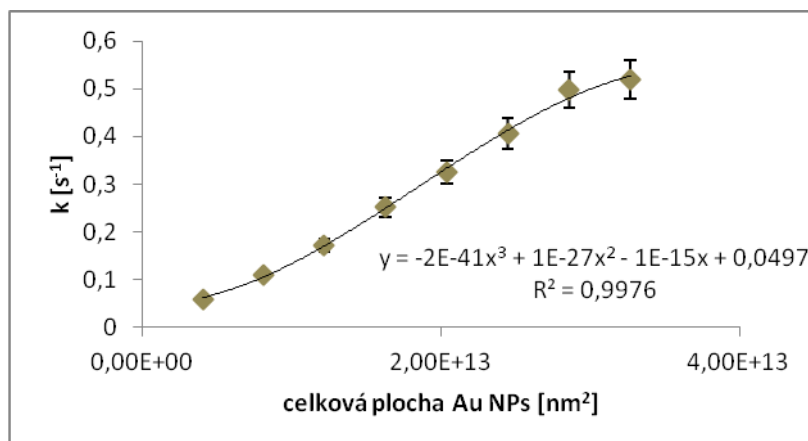
Obr. 41: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném SDS na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

4.1.8 Redukce MM v systému modifikovaném Tweenem 80

Pro redukci methylenové modři borohydridem sodným byl jako poslední modifikátor použit Tween 80 ze skupiny neionických surfaktantů. Tento neionický surfaktant byl, jako i předchozích případech přidáván do roztoku methylenové modři místo destilované vody. Tento kinetický experiment byl sledován spektrofotometricky.

Tab. 9: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém modifikovaný Tween 80 ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

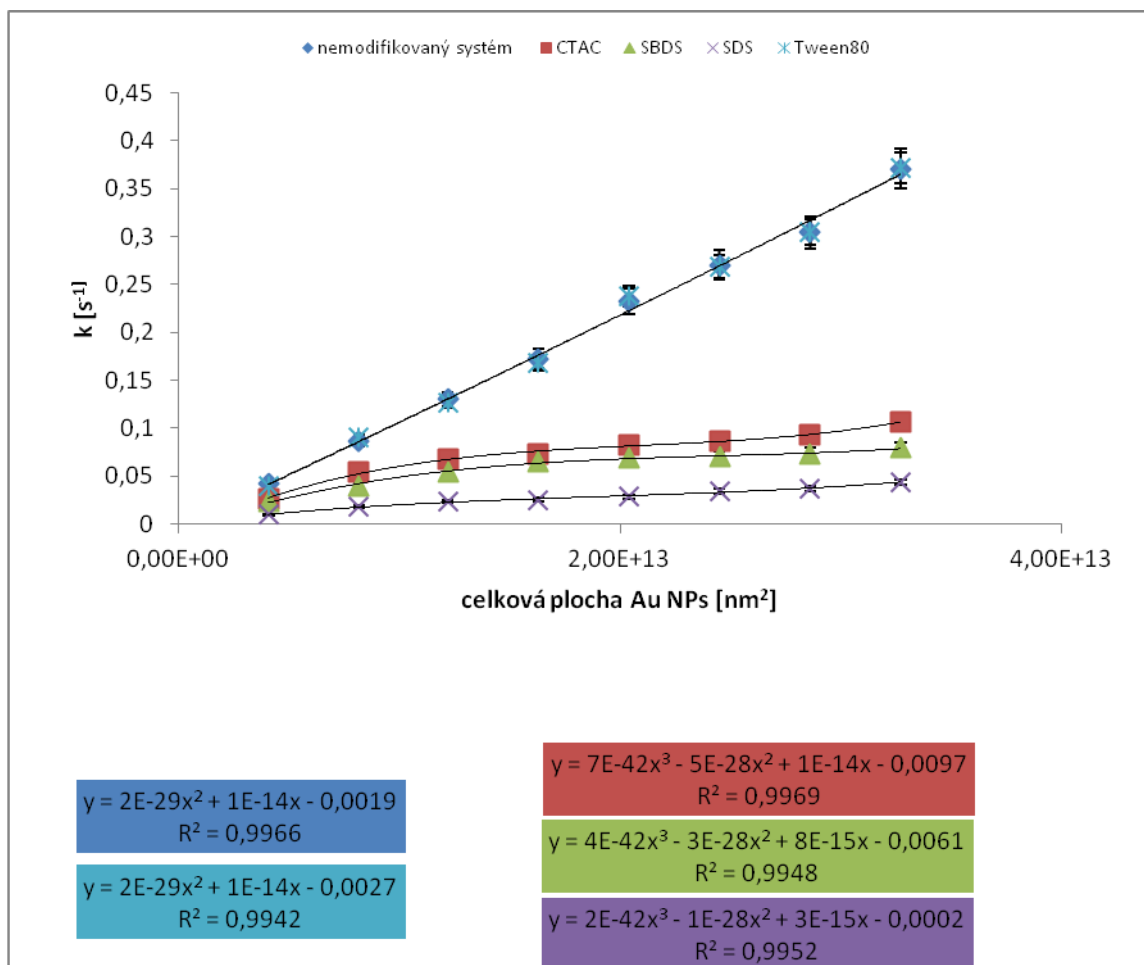
Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s ⁻¹]	2.série k [s ⁻¹]	3.série k [s ⁻¹]	k _{prům.} ± σ [s ⁻¹]	S _{celk.} [nm ²]
0	0,0011	0,0012	0,0009	0,0011±0,0002	0
10	0,038	0,041	0,041	0,040±0,002	4,08E+12
20	0,090	0,090	0,090	0,090±0,00	8,16E+12
30	0,127	0,122	0,132	0,127±0,005	1,22E+13
40	0,150	0,173	0,181	0,168±0,016	1,63E+13
50	0,236	0,245	0,234	0,238±0,006	2,04E+13
60	0,283	0,259	0,264	0,269±0,013	2,45E+13
70	0,302	0,305	0,308	0,305±0,003	2,86E+13
80	0,378	0,360	0,376	0,371±0,010	3,27E+13



Obr. 42: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném Tweenem 80 na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným

Tab. 10: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro systém nemodifikovaný a systémy modifikované CTAC, SBDS, SDS a Tweenem 80 ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	nemodifikovaný s. $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	CTAC $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	SBDS $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	SDS $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	Tween 80 $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$
0	0,0009	0,0007	0,0010	0,0007	0,0011
10	0,042	0,027	0,023	0,010	0,040
20	0,086	0,054	0,040	0,019	0,090
30	0,128	0,068	0,055	0,024	0,127
40	0,173	0,073	0,066	0,026	0,168
50	0,232	0,083	0,069	0,029	0,238
60	0,271	0,087	0,070	0,034	0,269
70	0,304	0,094	0,073	0,037	0,305
80	0,371	0,106	0,079	0,044	0,371



Obr. 43: Srovnání vlivu celkové plochy nanočástic Au v systému nemodifikovaném a systému modifikovaném CTAC, SBDS, SDS a Tween 80 na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce MM borohydridem sodným (rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu)

Redukce methylenové modři borohydridem sodným za přítomnosti modifikátorů, jimiž v tomto případě byly vybrané surfaktanty, probíhá oproti nemodifikovanému systému pomaleji pouze u ionických surfaktantů. Neionický surfaktant (Tween 80) redukci MM prakticky neovlivňuje. V případě redukce MM v systémech modifikovaných ionickými surfaktanty dochází k inhibici třetí látkou, již je pravděpodobně daný surfaktant. Protože dochází k inhibici daným surfaktantem, získané rychlostní konstanty nejlépe proloží polynom 3. Z tohoto zjištění můžeme usuzovat na mechanismus dle *Langmuir – Hinshelwooda s inhibicí třetí látkou*, ionickým surfaktantem. V tomto případě se na povrch adsorbují tři složky reakce. Oproti tomu, u neionického surfaktantu, Tweenu 80, není pozorována inhibice, tudíž výše sledovanou závislost nejlépe prokládá

polynom 2 a u tohoto systému se jedná pravděpodobně o klasický *mechanismus dle Langmuir - Hinshelwooda* (obr. 43).

Tab. 11: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro nemodifikovaný systém a systém modifikovaný PVP a CTAC ($t = 6^\circ\text{C}$). Srovnání rychlostních konstant vyhodnocovaných z grafu a počítaných dle rovnice (36):

Přídavek Au NPs [μl]	MM nemodifikovaný		MM+PVP		MM+CTAC	
	k z grafu [s^{-1}]	k počítané [s^{-1}]	k z grafu [s^{-1}]	k počítané [s^{-1}]	k z grafu [s^{-1}]	k počítané [s^{-1}]
0	0,0009	0,0010 \pm 0,0000	0,0005	0,0006 \pm 0,0001	0,0007	0,0007 \pm 0,0002
10	0,042	0,045 \pm 0,004	0,062	0,068 \pm 0,009	0,027	0,029 \pm 0,003
20	0,086	0,088 \pm 0,008	0,131	0,136 \pm 0,018	0,054	0,057 \pm 0,014
30	0,128	0,128 \pm 0,003	0,188	0,201 \pm 0,023	0,068	0,080 \pm 0,005
40	0,173	0,174 \pm 0,012	0,223	0,246 \pm 0,023	0,073	0,085 \pm 0,007
50	0,232	0,237 \pm 0,009	0,256	0,291 \pm 0,001	0,083	0,102 \pm 0,006
60	0,271	0,292 \pm 0,010	0,2970	0,318 \pm 0,001	0,087	0,103 \pm 0,004
70	0,304	0,334 \pm 0,013	0,337	0,342 \pm 0,005	0,094	0,103 \pm 0,006
80	0,371	0,412 \pm 0,008	0,373	0,398 \pm 0,026	0,106	0,117 \pm 0,005

Pro ověření správnosti vyhodnocování rychlostní konstanty k jako exponentu v rovnici $a-x = a \cdot e^{-kt}$ byl proveden výpočet těchto konstant k z absorbancí v daných časech dle rovnice (36). Vzhledem k tomu, že takto počítané rychlostní konstanty velmi dobře splňovaly zvolenou kinetickou rovnici, pro ukázkou je v této práci uvedeno porovnání těchto konstant jen v několika případech.

4.2 Redukce thioninu

Tento experiment byl zaměřen na sledování rychlosti redukce thioninu v závislosti na čase. Teplota byla stejně jako při redukci MM nastavena na konstantních $6 \pm 0,5$ °C a tato kinetická studie probíhala v rozmezí vlnových délek 350 - 750 nm. Opět byla ze spektrofotometrického měření získána absorpční spektra. Ta byla pro toto barvivo zpracována při vlnové délce 602 nm.

Nejdříve, jak i v předchozím případě, byly odečteny rychlostní konstanty ze zpracovaných grafů závislosti absorbance na čase. Příslušná rychlostní konstanta představovala exponent v rovnici regrese.

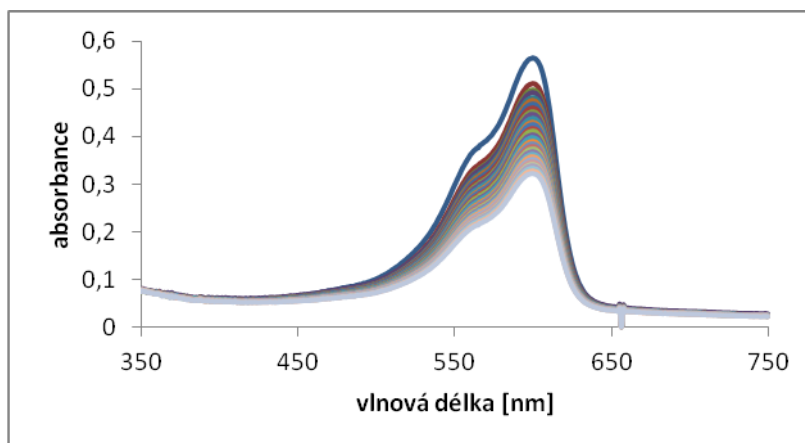
Následně byla spočítána plocha povrchu nanočástic zlata a sestaven graf závislosti rychlostní konstanty na ploše povrchu zlatých nanočástic.

Nakonec byly všechny rychlostní konstanty přepočítány podle rovnice (36). Všechny dále uvedené závislosti, kdy rychlostní konstanty byly odečítány z exponentu rovnice regrese, byly porovnány se závislostmi, kdy hodnoty rychlostních konstant byly počítány podle rovnice (36).

4.2.1 Redukce thioninu (Th) v nemodifikovaném systému

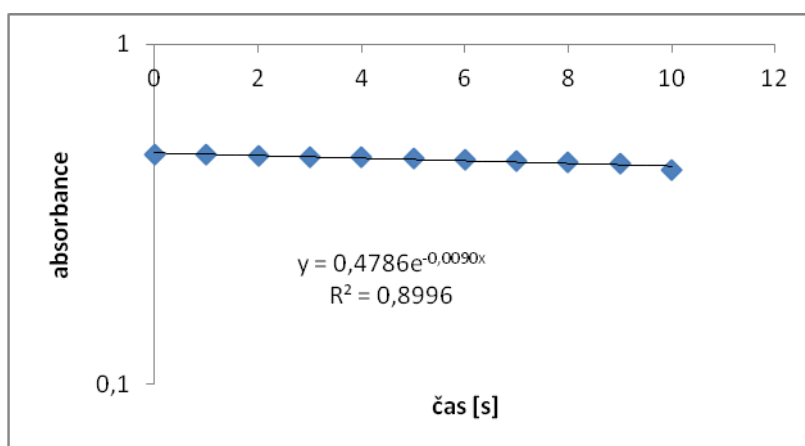
Nejprve byla sledována rychlost redukce Th bez přítomnosti heterogenního katalyzátoru, v našem případě nanočástic zlata. Celý tento kinetický experiment byl spektrofotometricky sledován na UV - VIS spektrofotometru.

Na následujícím grafu (*obr. 44*) můžeme pozorovat časovou závislost poklesu absorbance v rozsahu vlnových délek 350 – 750 nm nemodifikovaného systému bez použití katalyzátoru.



Obr. 44: Pokles absorpčního maxima Th v nemodifikovaném systému bez použití katalyzátoru při vlnové délce 602 nm

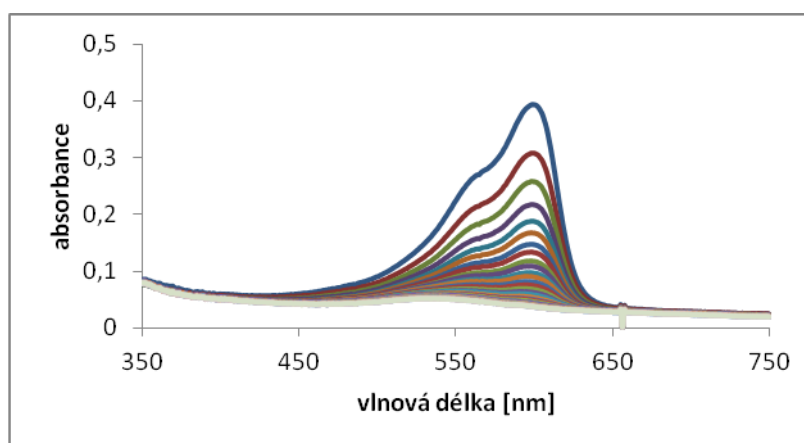
Z hodnot absorbancí v jednotlivých časech byl sestrojen logaritmický graf, který je znázorněn na níže uvedeném grafu (*obr. 45*).



Obr. 45: Logaritmický graf znázorňující pokles absorbance v závislosti na čase pro redukci Th borohydridem sodným v nemodifikovaném systému bez použití katalyzátoru

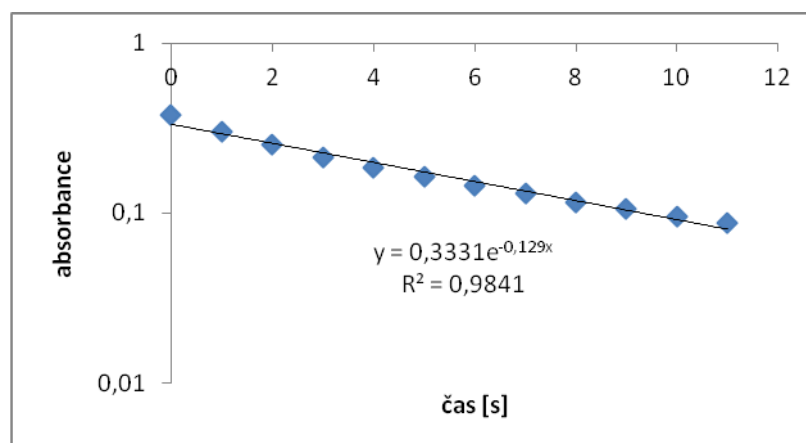
Redukce Th borohydridem sodným bez přítomnosti katalyzátoru probíhá dle odečtené rychlostní konstanty $0,0090 \text{ s}^{-1}$ 10x rychleji než tomu bylo ve stejném případě při redukci MM (*obr. 45*).

Pro ilustraci je na grafu (*obr. 46*) znázorněn pokles absorpčního maxima při vlnové délce Th 602 nm v závislosti na čase s přidávkem 30 μl katalyzátoru



Obr. 46: Pokles absorpčního maxima Th v nemodifikovaném systému při přidavku 30 μl katalyzátoru při vlnové délce 602 nm

Z hodnot absorbancí v jednotlivých časech byl sestrojen logaritmický graf, který je znázorněn na níže uvedeném grafu (*obr. 47*).

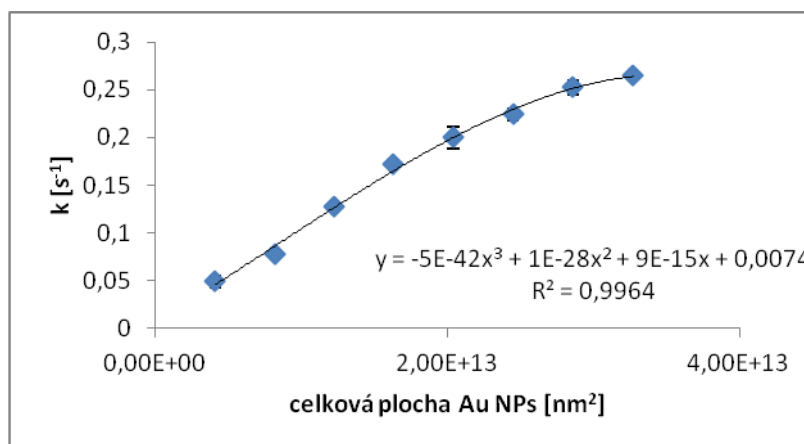


Obr. 47: Logaritmický graf znázorňující pokles absorbance v závislosti na čase pro redukci MM borohydridem sodným v nemodifikovaném systému při použití 30 μl katalyzátoru

Z grafu (*obr. 47*) je patrné, že reakce v nemodifikovaném systému při přidavku 30 μl katalyzátoru probíhá výrazně rychleji, než tomu bylo v tomto systému bez použití katalyzátoru. Rychlostní konstanta je z tohoto grafu odečtena jako hodnota 0,129 s^{-1} . Odečtení rychlostní konstanty jako exponent v rovnici regrese bylo prováděno i u všech dalších modifikovaných systémů.

Tab. 12: Vliv přidavku Au na rychlostní konstantu redukce Th borohydridem sodným pro nemodifikovaný systém ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s ⁻¹]	2.série k [s ⁻¹]	3.série k [s ⁻¹]	k _{prům.} ± σ [s ⁻¹]	S _{celk.} [nm ²]
0	0,0110	0,0090	0,0080	0,0093±0,0015	0
10	0,045	0,048	0,056	0,049±0,006	4,08E+12
20	0,078	0,077	0,079	0,078±0,001	8,16E+12
30	0,124	0,129	0,129	0,127±0,003	1,22E+13
40	0,175	0,167	0,174	0,172±0,004	1,63E+13
50	0,187	0,208	0,205	0,200±0,012	2,04E+13
60	0,224	0,219	0,230	0,224±0,006	2,45E+13
70	0,254	0,245	0,258	0,253±0,007	2,86E+13
80	0,264	0,262	0,268	0,265±0,003	3,27E+13



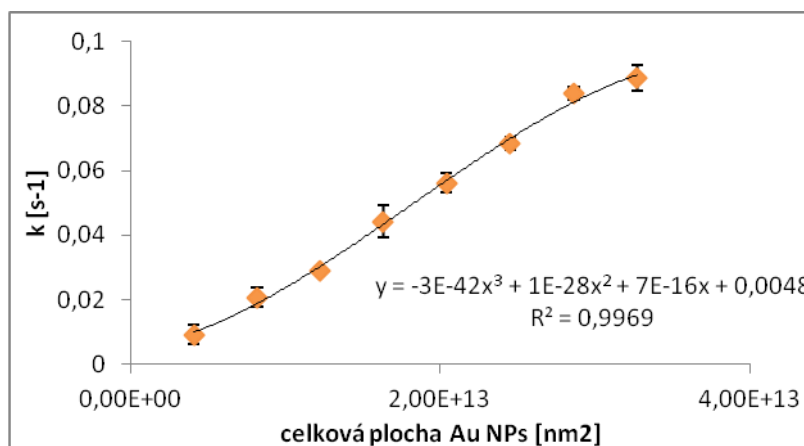
Obr. 48: Vliv celkové plochy nemodifikovaných nanočástic Au na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce Th borohydridem sodným

4.2.2 Redukce Th v systému modifikovaném polyvinylpyrrolidonem (PVP)

Pro první kinetický experiment byl vybrán polymer PVP, který byl přidáván přímo do zásobního roztoku thioninu, ze kterého se poté připravil roztok thioninu pro kinetický experiment. Redukce thioninu borohydridem sodným v systému modifikovaném PVP a za přítomnosti katalyzátoru, zlatých nanočástic byla sledována spektrofotometricky.

Tab. 13: Vliv přidavku Au na rychlostní konstantu redukce Th borohydridem sodným pro systém modifikovaný PVP ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s^{-1}]	2.série k [s^{-1}]	3.série k [s^{-1}]	$k_{\text{prům.}} \pm \sigma$ [s^{-1}]	$S_{\text{celk.}}$ [nm^2]
0	0,0054	0,0013	0,0081	0,0020 \pm 0,0007	0
10	0,011	0,006	0,011	0,009 \pm 0,003	4,08E+12
20	0,020	0,024	0,018	0,021 \pm 0,003	8,16E+12
30	0,029	0,028	0,029	0,029 \pm 0,001	1,22E+13
40	0,048	0,046	0,039	0,044 \pm 0,005	1,63E+13
50	0,057	0,059	0,053	0,056 \pm 0,003	2,04E+13
60	0,066	0,069	0,069	0,068 \pm 0,002	2,45E+13
70	0,086	0,083	0,083	0,084 \pm 0,002	2,86E+13
80	0,090	0,084	0,092	0,089 \pm 0,004	3,27E+13



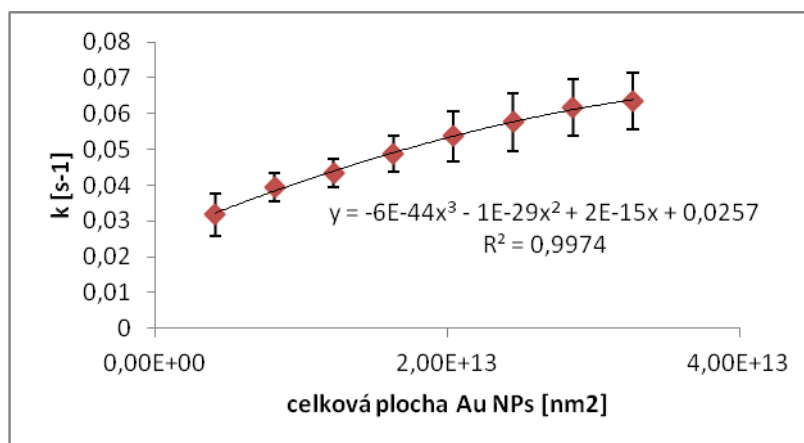
Obr. 49: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném PVP na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce Th borohydridem sodným

4.2.3 Redukce Th v systému modifikovaném polyethylenglykolem (PEG)

Druhým modifikátorem, který byl přítomen při redukci Th borohydridem sodným byl PEG. I tento polymer byl přidáván přímo do zásobního roztoku Th, ze kterého byl dále přípravek roztok thioninu pro kinetická měření. Tato kinetická studie byla opět sledována spektrofotometricky.

Tab. 15: Vliv přidavku Au na rychlostní konstantu redukce Th borohydridem sodným pro systém modifikovaný PEG ($t = 6^{\circ}\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s ⁻¹]	2.série k [s ⁻¹]	3.série k [s ⁻¹]	k _{prům.} ± σ [s ⁻¹]	S _{celk.} [nm ²]
0	0,0090	0,0080	0,0090	0,0087±0,0006	0
10	0,026	0,032	0,037	0,032±0,006	4,08E+12
20	0,035	0,042	0,041	0,040±0,004	8,16E+12
30	0,039	0,045	0,046	0,044±0,004	1,22E+13
40	0,044	0,054	0,048	0,049±0,005	1,63E+13
50	0,047	0,061	0,054	0,054±0,007	2,04E+13
60	0,051	0,066	0,056	0,058±0,008	2,45E+13
70	0,054	0,070	0,061	0,062±0,008	2,86E+13
80	0,055	0,071	0,065	0,064±0,008	3,27E+13



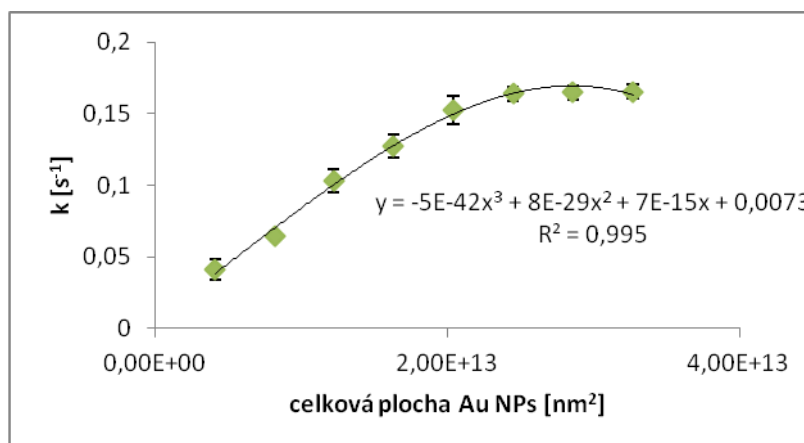
Obr. 50: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném PVP na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce Th borohydridem sodným

4.2.4 Redukce Th v systému modifikovaném želatinou (ŽEL)

Posledním studovaným systémem byl systém modifikovaný želatinou. ŽEL byla opět přidávána přímo do zásobního roztoku Th, který byl použit pro přípravu roztoku Th pro kinetické měření. Redukce Th v takovémto systému byla sledována spektrofotometricky.

Tab. 16: Vliv přidavku Au na rychlostní konstantu redukce Th borohydridem sodným pro systém modifikovaný ŽEL ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

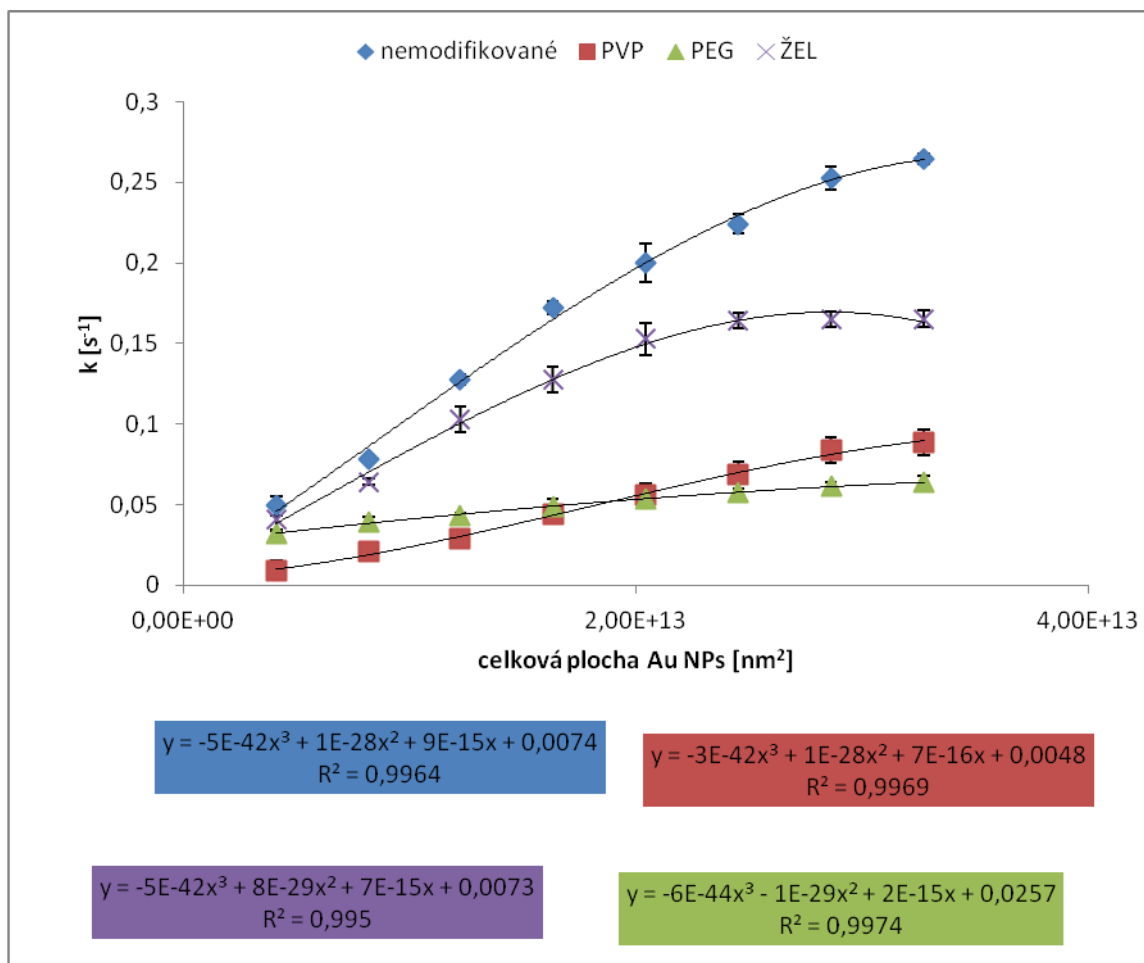
Přídavek Au NPs [μl]	1.série k [s ⁻¹]	2.série k [s ⁻¹]	3.série k [s ⁻¹]	k _{prům.} ± σ [s ⁻¹]	S _{celk.} [nm ²]
0	0,0087	0,0091	0,0085	0,0088±0,0003	0
10	0,044	0,034	0,046	0,041±0,007	4,08E+12
20	0,062	0,066	0,065	0,064±0,002	8,16E+12
30	0,107	0,094	0,108	0,103±0,008	1,22E+13
40	0,128	0,119	0,135	0,128±0,008	1,63E+13
50	0,153	0,141	0,164	0,153±0,010	2,04E+13
60	0,162	0,160	0,170	0,164±0,005	2,45E+13
70	0,163	0,161	0,171	0,165±0,005	2,86E+13
80	0,163	0,161	0,171	0,165±0,005	3,27E+13



Obr. 51: Vliv celkové plochy nanočástic Au v systému modifikovaném ŽEL na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce Th borohydridem sodným

Tab. 17: Vliv přídavku Au na rychlostní konstantu redukce Th borohydridem sodným pro systém nemodifikovaný a systémy modifikované PVP, PEG a ŽEL ($t = 6^\circ\text{C}$). Rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu.

Přídavek Au NPs [μl]	nemodifikovaný s. $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	PVP $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	PEG $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$	ŽEL $k_{\text{prům.}} [\text{s}^{-1}]$
0	0,0093	0,0020	0,0087	0,0088
10	0,049	0,009	0,032	0,041
20	0,078	0,021	0,040	0,064
30	0,127	0,029	0,044	0,103
40	0,172	0,044	0,049	0,128
50	0,200	0,056	0,054	0,153
60	0,224	0,068	0,058	0,164
70	0,253	0,084	0,062	0,165
80	0,265	0,089	0,064	0,165



Obr. 52: Srovnání vlivu celkové plochy nanočástic Au v systému nemodifikovaném a systému modifikovaném PVP, PEG a ŽEL na rychlostní konstantu (průměrná hodnota ze 3 sérií měření) redukce Th borohydridem sodným (rychlostní konstanta byla vyhodnocovaná z grafu)

Redukce Th borohydridem sodným v systému modifikovaném vybranými polymery docházelo k opačnému průběhu reakce, oproti redukci MM těmito polymery. Ve srovnání systému nemodifikovaného a modifikovaného polymery má celková plocha povrchu katalyzátoru vliv na rychlostní konstantu. S vyšší plochou povrchu katalyzátoru v reakční směsi roste hodnota rychlostní konstanty. Již u redukce Th v nemodifikovaném systému se objevuje inhibice třetí složkou, v tomto případě se redukovaná forma thioninu adsorbuje více než forma oxidovaná. Oxidovaná forma thioninu se oproti oxidované formě methylenové modři adsorbuje velmi slabě a to má

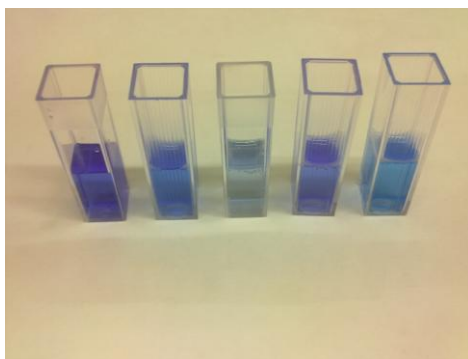
za následek, že polymery snižují rychlost studované reakce. K inhibici produktem dochází u všech modifikovaných systémů polymery. Protože dochází k inhibici třetí látkou, nejlépe studovanou závislost proloží polynom 3. (obr. 52).

Tab. 18: Vliv přídatku Au na rychlostní konstantu redukce MM borohydridem sodným pro nemodifikovaný systém a systém modifikovaný PVP a CTAC ($t = 6^\circ\text{C}$). Srovnání rychlostních konstant vyhodnocovaných z grafu a počítaných dle rovnice (36):

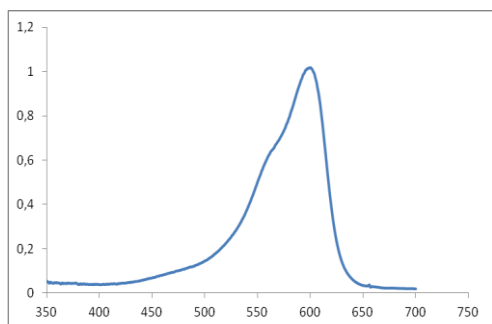
Přídavek Au NPs [μl]	Th nemodifikovaný		Th+PVP	
	k z grafu [s^{-1}]	k počítané [s^{-1}]	k z grafu [s^{-1}]	k počítané [s^{-1}]
0	0,0093	0,0123 \pm 0,0076	0,0020	0,0051 \pm 0,0003
10	0,049	0,058 \pm 0,008	0,009	0,011 \pm 0,003
20	0,078	0,095 \pm 0,002	0,021	0,024 \pm 0,001
30	0,127	0,153 \pm 0,015	0,029	0,033 \pm 0,001
40	0,172	0,194 \pm 0,016	0,044	0,047 \pm 0,003
50	0,200	0,226 \pm 0,042	0,056	0,064 \pm 0,004
60	0,224	0,252 \pm 0,020	0,068	0,079 \pm 0,005
70	0,253	0,279 \pm 0,008	0,084	0,092 \pm 0,001
80	0,265	0,296 \pm 0,005	0,089	0,102 \pm 0,010

Zde je opět porovnání rychlostních konstanty odečítaných jako exponent v rovnici $a - x = a \cdot c^{-kt}$ a rychlostní konstanty počítané z absorbancí v daných časech dle rovnice (36). Takto spočítané rychlostní konstanty velmi dobře splňovaly zvolenou kinetickou rovnici. Pro ukázkou je zde uveden porovnání pouze v několika případech.

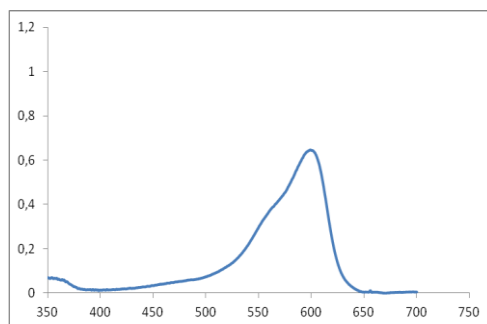
Byl zkoušen i kinetický experiment redukce Th v systému modifikovaném surfaktanty, avšak výsledky byly nereprodukovatelné. Surfaktanty, jakožto modifikátory mají snahu vytvářet micely. Část barviva se v tomto případě naváže přímo do těchto micel. To může být příčinou, že thionin se v přítomnosti kteréhokoliv surfaktantu odbarvuje již při přípravě zásobního roztoku (obr. 53) a způsobuje přímo změnu spektra (obr. 54a, b, c, d, e). Tyto barevné změny jsou znázorněny na (obr. 53) na dalších obrázcích jsou znázorněny pro ilustraci přímo spektra barviv.



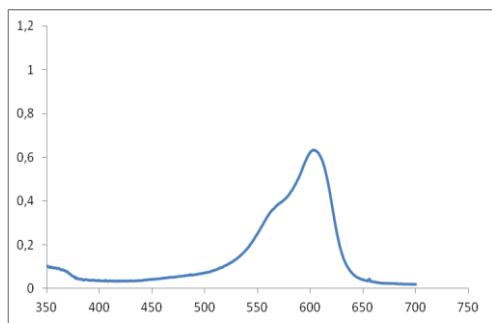
Obr. 53: Zleva: vzorek čistého roztoku thioninu, vzorek roztoku thioninu s Tweenem 80, vzorek roztoku thioninu s SDS, vzorek roztoku thioninu s CTAC, vzorek roztoku thioninu s SBDS



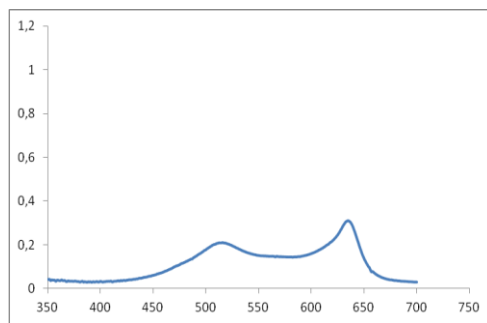
Obr.54a: Absorpční spektrum Th



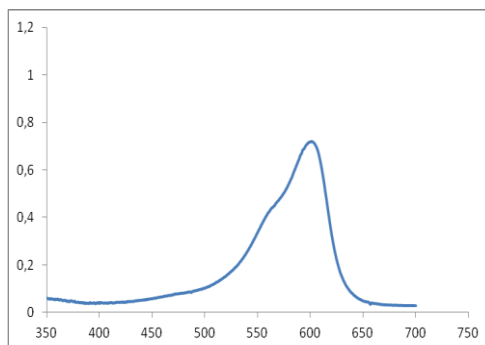
Obr.54b: Absorpční spektrum Th+CTAC



Obr.54c: Absorpční spektrum Th+SBDS



Obr.54d: Absorpční spektrum Th+SDS



Obr.54e: Absorpční spektrum Th+Tween 80

5 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce popisuje problematiku katalýzy redukce thiazinových barviv za přítomnosti nanočástic zlata, jakožto heterogenního katalyzátoru. Nanočástice zlata byly připraveny redukcí trihydrátu kyseliny tetrachlorozlatité. V tomto případě byla redukční látkou D (+) maltosa monohydrát. Všechny kinetické studie byly spektrofotometricky sledovány a nanočástice zlata byly charakterizovány pomocí přístroje pracujícího na principu dynamického rozptylu světla.

Experimentálně bylo prokázáno, že zlaté nanočástice vykazují vysokou katalytickou aktivitu. V některých případech dochází v průběhu katalytických procesů ke shlukování nanočástic. Je to proto, že nanočástice kovů jsou v roztoku aktivní a náchylné k agregaci, zvláště díky van der Waalovým silám a vysoké povrchové energii. V tomto ohledu byly nanočástice zlata povrchově upraveny pomocí polymerů a povrchově aktivních látek.⁹⁵ Ze skupiny polymerů byly vybrány látky, jako jsou polyethylenglykol, polyvinylpyrrolidon a želatina. Z povrchově aktivních látek byly vybrány tři skupiny (anionické, kationické a neionické) povrchově aktivní látky. Z anionických povrchově aktivních látek byly vybrány látky, a to dodecylsírán sodný a dodecylbenzensírán sodný. Z kationických povrchově aktivních látek byl použit cetyltrimethylammonium chlorid. A nakonec jako neionická povrchově aktivní látka byl použit Tween 80. Všechny uvedené modifikátory byly použity k modifikaci nanočástic zlata a následně použity při redukci dvou vybraných thiazinových barviv, methylenové modři a thioninu borohydridem sodným.

Zjištěné výsledky prokázaly, že se rychlost redukce methylenové modři borohydridem sodným v systémech modifikovaných polymery se vzrůstající plochou nanočástic zlata v reakčním systému oproti systému nemodifikovanému příliš neliší. To znamená, že polymery neovlivňují tuto reakci. Z polynomických rovnic bylo usouzeno, že kinetika redukce methylenové modři v systémech modifikovaných polymery probíhá mechanismem dle Langmuir – Hinshelwooda. Redukce tohoto barviva v systémech modifikovaných surfaktanty probíhala pomaleji, než tomu bylo v systémech modifikovaných polymery. Kinetika této redukce probíhala mechanismem dle Langmuir – Hinshelwooda s inhibicí produktu s výjimkou neionického surfaktantu

Tweenu 80, kde kinetika probíhala klasickým mechanismem dle Langmuir – Hinshelwooda.

V případě redukce thioninu borohydridem sodným docházelo k inhibici již u nemodifikovaného systému a dále i u systémů modifikovaných polymery. To je důsledek mechanismu dle Langmuir – Hinshelwooda. Je nutné podotknout, že thiazinové barvivo thionin se nedokáže redukovat v přítomnosti vybraných surfaktantů. Surfaktanty mají tendenci vytvářet micely. V tomto případě se část barviva naváže přímo do těchto micel a dochází k deformaci absorpčních spekter.

6 SUMMARY

The submitted diploma thesis considers possible catalytic effect of gold nanoparticles, as heterogeneous catalyst, on the reduction of thiazine dyes. Gold nanoparticles were prepared via the reduction of trihydrate of tetrachloroauric acid by D (+) maltose monohydrate. All kinetic studies were monitored by UV / VIS spectrophotometry and the gold nanoparticles were characterized by dynamic light scattering.

Experimentally it has been proved that the gold nanoparticles exhibit high catalytic activity. In some cases the nanoparticles became aggregated of these during the catalytic process. This is because the metal nanoparticles in solution are active and prone to aggregation, especially due to van der Waals forces and high surface energy. In this regard, the gold nanoparticles were surface modified with polymers and surfactants.⁹⁵ From the group of polymers polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone and gelatin were chosen. From surfactants representatives from three groups (anionic, cationic and non-ionic) of surfactants were chosen. From anionic surfactants sodium dodecyl sulphate and sodium dodecylbenzene sulphate were chosen substances. From cationic surfactants cetyltrimethylammonium chloride was used. And finally, Tween 80 was used as the representative of a non-ionic surfactant. All of these modifiers were used to modify the gold nanoparticles and then were used for the reduction of two selected thiazine dyes, methylene blue and thionine by sodium borohydride.

The results demonstrate that the rate of reduction of methylene blue by sodium borohydride in the systems modified by polymers (with the increasing area of gold nanoparticles in reaction system) is not much different in contrast to the unmodified system. This means that polymers do not affect this reaction. From polynomial equations, it was considered that the reduction of methylene blue in systems modified by polymers follows the Langmuir – Hinshelwood mechanism. The reduction of this dye proceeds more slowly than in the systems modified by polymers. The kinetics of this reduction follows Langmuir – Hinshelwood mechanism with the inhibition of the product except for the nonionic surfactant, Tween 80, where the kinetics follows the classical mechanism of Langmuir – Hinshelwood.

In the case of the thionine reduction by sodium borohydride the inhibition of product occurs already for the unmodified system, but also in modified system by

polymers. This is a consequence of the mechanism following the Langmuir – Hinshelwood mechanism. It should be noted that thiazine dye, thionin does not reduce in the presence of selected surfactants. Surfactants have a tendency to create micelles. In this case, a part of the dye directly binds to the micelles and the deformation of the absorption spectra occurs.

7 LITERATURA

1. Sahoo S.K., Parveen S, Panda J.J.; *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 3 (2007) 20-31
2. Hough R.M., Noble R.R.P., Reich M.; *Ore Geology Reviews* 42 (2011) 55-61
3. Cheng G., Walker A.R.H.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 (2007) 31-35
4. Guo S., Wang E.; *Analytica Chimica Acta* 598 (2007) 181-192
5. Poole Ch.P., Owens F.J.; *Introduction to nanotechnology*; Hoboken: John Wiley (2003) 388s.; ISBN 04-710-7935-9
6. Darrin M.A.G., Barth J.L.; *Systems engineering for microscale and nanoscale technologies*; Boca Raton, FL: CRC Press (2012); ISBN 978-143-9837-320
7. Vollath D.; *Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application*; Weinheim: Wiley-VCH (c2008) 352s.; ISBN 978-352-7315-314
8. Cao G., Wang Y.; *Nanostructures: synthesis, properties, and applications, 2nd ed.*; New Jersey: World Scientific (c2011) 581s.; ISBN 98-143-2250-4
9. Ashby M.F., Ferreira P.J., Schodek D.L.; *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*; Amsterdam: Butterworth-Heinemann (2009); ISBN 978-075-0681-490
10. Fischer T.E.; *Materials science for engineering students*; Burlington, MA: Elsevier/Academic Press (c2009) 581s.; ISBN 01-237-3587-4
11. Bréchnignac C., Houdy P., Lahmani M.; *Nanomaterials and nanochemistry*; New York: Springer (c2007) 747s.; ISBN 978-354-0729-921
12. Kumar Ch.S.S.R.; *Metallic nanomaterials*; Weinheim: Wiley-VCH Verlag (c2009) 571s.; *Nanomaterials for the life science, vol.1*; ISBN 978-352-7321-513
13. Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., Vyvyan J.R.; *Introduction to spectroscopy, 4th ed.*; Belmont, CA: Brooks/Coole, Cengage Learning (c2009) xv, 656, 48, 815; ISBN 04-951-1478-2

14. Xu R.; *Particle characterization: light scattering methods*; Digital print, Dordrecht [u.a.]: Kluwer (2001); ISBN 14-020-0357-9
15. Kumar Ch.S.S.R.; *Mixed metal nanomaterials*; Weinheim: Wiley-VCH (c2009) 507s.; ISBN 35-273-2153-5
16. Saka M.; *Metallic micro and nano materials: fabrication with atomic diffusion*; New York: Springer (2010); ISBN 978-364-2154-102
17. Mc Cafferty; *Introduction to corrosion science, 1st ed.*; New York: Springer (2010); ISBN 978-144-1904-546
18. Berg J.C.; *An introduction to interfaces: the bridge to nanoscience*; Hackensack, NJ: World Scientific (c2010) 785s.; ISBN 98-142-9307-5
19. Zaki A.; *Principles of corrosion engineering and corrosion control, 1st ed.*; Boston, Mass: Elsevier/BH (2006) 656s.; ISBN 07-506-5924-6
20. Bartovská L., Šišková M.; *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, 6th ed.*; Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha (2010); ISBN 978-80-7080-745-3
21. Raicu V., Popescu A.; *Integrated molecular and cellular biophysics*; Dordrecht: Springer (c2008) 250s.; ISBN 14-020-8268-1
22. Mahato R.I., Narang A.S.; *Pharmaceutical dosage forms and drug delivery, 2nd ed.*; Boca Raton, FL: CRC Press (2012); CRC Press pharmacy education series; ISBN 978-143-9849-187
23. Ede A.; *The rise and decline of colloid science in North America, 1900-1935: the neglected dimension*; Burlington, VT: Ashgate (c2007) 208s.; ISBN 07-546-5786-8
24. Ščukin E.D., Percov A.V., Amelinová E.A.; *Koloidní chemie*, Vyd. 1 Praha: Academia (1990) 484s.; ISBN 80-200-0259-6
25. Kvítek L., Panáček A.; *Základy koloidní chemie*; Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, Olomouc (2007)
26. Hinwood B.; *A textbook of science for the health profession, 2nd ed.*; Cheltenham, UK: Stanley Thorton (1997); ISBN 07-487-3377-9
27. Zumdahl S.S., Zumdahl S.A.; *Chemistry, 8th ed.*; Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning (c2010) xxv, 106494; ISBN 05-471-2532-1
28. Rai M., Duran N.; *Metal nanoparticles in microbiology*; New York: Springer (2011); ISBN 978-364-2183-119

29. Bock C., Li J., Traversa E.; *Nanotechnology general session*; Pennington, NJ: Electrochemical Society (**2010**); ISBN 978-156-6777-971
30. Ottenbrite R.M., Park K., Okano T.; *Biomedical applications of hydrogels handbook, 1st ed.*; New York: Springer (**2010**); ISBN 978-144-1959-195
31. *Nanočástice-Nanočástice I.* [online]; [cit. **2012-04-13**]; Available from: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
32. Dallas P., Sharma V.K., Zboril R.; *Advances in Colloid and Interface Science 166* (**2011**) 119-135
33. Webster T.J.; *Safety of nanoparticles: from manufacturing to medical applications*; New York: Springer (**2009**) 239s.; ISBN 978-0-387-78607-0
34. Kumar Ch.S.S.R.; *Nanomaterials for cancer diagnosis*; Weinheim: Wiley-VCH (**2007**) 423s.; ISBN 35-273-1387-7
35. Sattler K.D.; *Handbook of nanophysics*; Boca Raton: Taylor (**2009**); ISBN 978-142-0075-410
36. Loadman M.J.R.; *Analysis of rubber and rubber-like polymers, 4th ed.*; Dordrecht: Kluwer Academic (**1998**); ISBN 04-128-1970-8
37. Sankaran R.M.; *Plasma processing of nanomaterials*; Boca Raton: CRC Press (**2012**) 408s.; ISBN 978-143-9866-764
38. Zhou W., Wang Z.L.; *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*; New York: Springer (**2007**) 522s.; ISBN 03-873-3325-8
39. Kumar V.G., Gokavarapu S.D., Rajeswari A., Dhas T.S., Karthick V., Kapadia Z., Shrestha T., Barathy I.A., Roy A., Sinha S.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 87* (**2011**) 159-163
40. Kammerlander N.; *Metallized DNA synthesis, analysis and properties*; Hamburg: Diplomica-Verl (**2009**); ISBN 978-383-6674-652
41. Ru E.C., Etchegoin P.G.; *Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy: and related plasmonic effects, 1st ed.*; Boston: Elsevier (**2009**) 663s.; ISBN 04-445-2779-6
42. Dalgleish D.G., Hallet F.R.; *Food Research International 28* (**1995**) 181-193
43. Babick F., Gropp S., Kätzel U., Vorbau M.; *Powder Technology 217* (**2012**) 39-45
44. Muller F.L.L.; *Analytica Chimica Acta 331* (**1996**) 1-15

45. Zumdahl S.S.; *Chemical principles, 6th ed.*; Boston: Houghton Mifflin (2009); ISBN 978-054-7004-877
46. Connors K.A.; *Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution*; New York [u.a.]: VCH (1990); ISBN 15-608-1053-X
47. Walther J.V.; *Essentials of geochemistry, 2nd ed.*; Sudbary, Mass: Jones and Bartlett Publishers (c2009) 797s.; ISBN 07-637-5922-8
48. Pahari A.K., Chauhan B.S.; *Engineering chemistry*; Laxmi Publications (P) LTD (2006); ISBN 81-7008-956-5
49. Richardson J.F., Peacock D.G.; *Coulson & Richardson's chemical engineering: vol. 3 chemical and biochemical reactors and process control, 3rd ed.*; Oxford: Butterworth-Heinemann (1991) 776s.; ISBN 00-804-1003-0
50. Sivasankar B.; *Engineering chemistry*; New Delhi: Tata McGraw-Hill (2008); ISBN 978-007-0669-321
51. Leskovac V.; *Comprehensive enzyme kinetics*; New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers (c2003) 438s.; ISBN 03-064-6712-7
52. Arnikar H.J., Kadam S.S., Gujar K.N.; *Essentials of physical chemistry and pharmacy*; Sangam (1992); ISBN 08-631-1084-3
53. Cairns D.; *Essentials of pharmaceutical chemistry, 4th ed.*; Great Britain: Royal Pharmaceutical Society (2012); ISBN 978-0-85369-979-8
54. Hadkar U.B.; *Physical pharmacy, 9th ed.*; Nirali Prakashan (2008); ISBN 81-85790-01-9
55. Florence A.T., Attwood D.; *Physicochemical principles of pharmacy, 4th ed.*; reprinted London [u.a.]: Pharmaceutical Press (2007); ISBN 08-536-9608-X
56. Gupta Ch.K.; *Chemical metallurgy: principles and practice*; Cambridge: Wiley-VCH (c2003) 811s.; ISBN 35-273-0376-6
57. Raj G.; *Chemical kinetics, 8th ed.*; Meerut: Goel Publishing House (2010); ISBN 8187224-62-2
58. Upadhyay S.K.; *Chemical kinetics and reaction dynamics*; New Delhi, India: Anamaya (c2006) 256s.; ISBN 978-140-2045-462
59. Troy D.B.; *Remington: the science and practice of pharmacy, 21st ed.*; Philadelphia, PA: Lippincott, Williams (2005); ISBN 07-817-4673-6

60. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W.; *Concepts of modern catalysis and kinetics, 2nd ed.*; Weinheim: Wiley-VCH (**c2007**) 457s.; ISBN 978-3-527-31672-4
61. Kragl U.; *Technology transfer in biotechnology: from lab to industry to production*; Berlin [u.a.]: Springer (**2005**); ISBN 35-402-2412-2
62. Moore W.J.; *Fyzikální chemie*; STNL: Praha (**1981**)
63. Missen R.W., Mims Ch.A., Saville B.A.; *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*; New York: John Wiley (**c1999**) 672s.; ISBN 04-711-6339-2
64. Bartovská L.; *Chemická kinetika*, ver. 1.0.; Praha: Vydavatelství VŠCHT (**2008**); ISBN 978-80-7080-670-8
65. Leeuwen P.W.N.M.; *Homogeneous catalysis: understanding the art*; Boston: Kluwer Academic Publishers (**c2004**) 407s.; ISBN 14-020-1999-8
66. Patra B.B., Samantray B.; *Engineering chemistry I*; India: Dorling Kindersley (**2011**); ISBN 978-81-317-5402-3
67. Rothenberg G.; *Catalysis: concepts and green applications*; 1.Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag (**2008**); ISBN 978-352-7318-247
68. Page J.F.; *Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts*; Paris:Éditions Technip (**1987**) 515s.; Publications de l'Institute français du pétrole; ISBN 27-108-0531-6
69. Atkins P., Paula J.; *Atkins' physical chemistry, 8th ed.*; Oxford: Oxford University Press (**2006**) 1064s.; ISBN 01-987-0072-5
70. Hagen J.; *Industrial catalysis: a practical approach, 2nd ed.*; Weinheim: Wiley-VCH (**c2006**) 507s.; ISBN 978-352-7311-446
71. Guisnet M., Barrault J., Bouchoule C., Duprez D., Pérot G., Maurel R., Montassier C.; *Heterogeneous catalysis and fine chemicals II.: studies in surface science and catalysis*; New York: Elsevier (**1991**) 608s.; ISBN 04-448-8514-5
72. Kjelin M., Johansson I.; *Surfactants from renewable resources*; Chichester, U.K: Wiley (**2010**) 320s.; ISBN 04-707-6041-9
73. Soukupová J., Kvítek L., Panáček A., Nevěčná T., Zbořil R.; *Material Chemistry and Physics 111* (**2008**) 77-81

74. Tadros T.F.; *Applied surfactants: principles and applications, 1st ed.*; Weinheim: Wiley-VCH (2005) 634s.; ISBN 35-273-0629-3
75. Gunstone F.; *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties, and use*; Boca Raton, FL: CRC Press (2004) 288s.; ISBN 978-084-9323-737
76. Kulshreshtha A.K., Singh O.N., Wall G.M.; *Pharmaceutical suspension: from formulation development to manufacturing*; New York: Springer (c2010) 327s.; ISBN 14-419-1087-5
77. Cullum D.C.; *Introduction to surfactants analysis, 1st ed.*; New York: Blackie Academic (1994) 352s.; ISBN 07-514-0025-4
78. Farn R.J.; *Chemistry and technology of surfactants*; Oxford: Blackwell Publishing (2006) 315s.; ISBN 14-051-2696-5
79. Board N.; *The complete technology book on detergents*; Delhi: National Institute of Industrial Research (2006); ISBN 81-866-2378-7
80. Nicholson J.W.; *The chemistry of polymers, 4th ed.*; Cambridge: Royal Society of Chemistry (2012); ISBN 978-1-84973-391-5
81. Bower D.I.; *An introduction to polymer physics*; New York: Cambridge University Press (2002) 444s.; ISBN 05-216-3721-X
82. Ravve A.; *Principles of polymer chemistry, 2nd ed.*; New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers (c2000) 626s.; ISBN 03-064-6368-7
83. Callister W.D., Rethwisch D.G.; *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach, 4th ed.*; Hoboken, N.J: Wiley (c2012); ISBN 978-111-8061-602
84. Misra G.S.; *Introductory polymer chemistry*; New York: John Wiley (c1993) 253s.; ISBN 81-224-0471-5
85. Martin J.W.; *Concise encyclopedia of the structure of materials, 1st ed.*; Boston: Elsevier (c2007) 499s.; ISBN 978-0-08-045127-5
86. Ciardelli F., Penczek S.; *Modification and blending of synthetic and natural macromolecules*; Boston: Kluwer Academic Publishers (c2004) 343s.; ISBN 978-140-2027-345
87. Peacock A., Calhoun A.; *Polymers chemistry: properties and applications*; Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications (c2006) 397s.; ISBN 978-344-6222-830

88. Jabbari E., Khademhosseini A.; *Biologically- responsive hybrid biomaterials: a reference for material scientists and bioengineers*; Hackensack, N.J: World Scientific (**c2010**) 423s.; ISBN 98-142-9567-1
89. Hill J; *Senior science: excel HSC & preliminary*; Glebe, N.S.W: Pascal Press (**2002**); ISBN 17-412-5116-8
90. Blitterswijk C.A.; *Tissue engineering, 1st ed.*; London: Academic (**2007**); ISBN 978-012-3708-694
91. Abd-El-Aziz A.S.; *Nanoscale interactions of metal- containing polymers*; Hoboken, N.J: Wiley- Interscience (**c2006**) 234s.; ISBN 978-047-1684-404
92. Gooch J.W.; *Encyclopedic dictionary of polymers, 2nd ed.*; New York: Springer (**2011**); ISBN 978-144-1962-478
93. Crano J.C., Guglielmetti R.J.; *Organic photochromic and thermochromic compounds*; New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers (**c1999**); ISBN 030-6458-837-2
94. Satake M., Mido Y.; *Chemistry of colour*; New Delhi: India, Discovery Publishing House (**1995**); ISBN 81-7141-276-9
95. Jiang Z.-J., Liu Ch.-Y., Sun L.-W.; *J. Phys. Chem. B* 109 (**2005**) 1730-1735