

PL-01

HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE VE FORENZNÍ ANALÝZE

KAREL LEMR

RCPTM, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc

Karel.Lemr@upol.cz

Hmotnostní spektrometrie v posledních dvaceti letech proniká ze specializovaných laboratoří do výzkumných i aplikačních laboratoří nejrůznějšího zaměření. Její rozšíření je spojeno s poznáním základních dějů při ionizaci látek, separaci a fragmentaci iontů a s navazujícím instrumentálním vývojem. Dnes lze podrobit hmotnostně spektrometrické analýze prvky a izotopy, malé organické molekuly, ale i velké proteiny, látky polární i nepolární, těkavé i termolabilní, a to vše často ve složitých maticích. Technický pokrok rovněž zjednodušil obsluhu přístrojů a zvýšil jejich robustnost. Hmotnostní spektrometrie se například využívá jako nástroj výzkumu v biologických oborech, při hledání i výrobě nových léků, při kontrole potravin a životního prostředí. Jako nástroj anti-dopingové kontroly je neodmyslitelnou součástí zajištění i vrcholných sportovních událostí včetně olympijských her. Hmotnostní spektrometry jsou instalovány i na palubách vesmírných sond. Jejich významu pro forenzní vědy a vyšetřování trestných činů si všimli i autoři televizních seriálů, kteří ji, byť v poněkud zjednodušené podobě, představují divákům jako vysoce výkonnou analytickou techniku.

Možnosti hmotnostní spektrometrie lze dokumentovat na řadě příkladů právě z oblasti forenzní. Prvková analýza hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) byla aplikována při analýze materiálu střel, přičemž kromě zastoupení prvků byly sledovány i vybrané izotopy s cílem prokázat, že které zbraně byl vystřelen smrtící projektil¹. ICP-MS s laserovou ablací může poskytnout informace pro odlišení pozůstatků různých jedinců na základě distribuce prvků v kostech a zubech². Určení poměru stabilních izotopů uhlíku hmotnostním spektrometrem dovoluje odhalit dopování testosteronem³ či přispívá k zachycení pančování potravin⁴, např. přimíchávání levnějšího sirupu do sirupu javorového.

Do oblasti analýzy organických molekul patří značný počet aplikací věnovaných identifikaci a stanovení drog nebo kontrole potravních doplňků, kdy údajný účinek přírodního materiálu je podpořen přidáním syntetizované účinné látky. Významnou oblastí je i problematika nových drog a tzv. „suvenýrů z Amsterdam shopů“.

Přímá analýza vzorků bez jejich předchozí úpravy nebo pouze s velmi jednoduchou úpravou se opírá o tzv. ambientní ionizační techniky studované v posledních letech. Prokázat lze jimi drogy na bankovkách⁵, což může potenciálně pomoci při vyšetřování prodeje a distribuce drog, nebo lze odhalit výbušniny přímo na zkoumaném povrchu⁶ (možné využití při kontrolách na letištích). Zmíněné techniky dovolují potvrdit přítomnost drogy či toxinu v biologickém materiálu, kontrolovat přibarvování vín⁷. Ambientní ionizace i další přístupy založené na hmotnostní spektrometrii jsou testovány pro účely odhalování úmyslně založených požárů^{8,9}. Zajímavou ob-

lastí je také analýza inkoustů a barviv při odhalování falešných bankovek a podvrhů listin¹⁰ či při datování uměleckých děl. Příkladem dokumentujícím využití analýzy proteinů může být metoda prokazující přimíchání kravského mléka do kozího¹¹.

Do oblasti forenzní analýzy vstupuje i zobrazování hmotnostní spektrometrií. Lze sledovat distribuci drogy v jediném vlasu drogově závislého jedince¹² nebo zobrazit chemický otisk prstu s prokreslením papilárních linií, což může prokázat manipulaci jedince s kondomem při vyšetřování sexuálního útoku¹³.

Uvedený přehled zahrnuje i metody, které ještě zdaleka nejsou součástí běžné vyšetřovací praxe, a není zcela jisté vyčerpávající, ale dokládá potenciál hmotnostní spektrometrie při odhalování trestných činů. Pro její plné využití je zcela nezbytné, aby kvalifikovaný analytik dokázal efektivně spolupracovat jak s kriminalisty, tak s ostatními odborníky, kteří se na vyšetřování podílejí. V součinnosti pak správně interpretoval získaná data v kontextu vyšetřovaného skutku či události.

Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, projekt ME10013 (Kontakt) a CZ.1.05/2.1.00/03.0058 (Operační program Výzkum a vývoj pro inovace, Evropský fond pro regionální rozvoj).

LITERATURA

1. Ulrich A., Moor Ch., Vonmont H., Jordi H.-R., Lory M.: Anal. Bioanal. Chem. 378, 1059 (2004).
2. Castro W., Hoogewerff J., Latkoczy Ch., Almirall J. R.: Forensic Sci. Int. 195, 17 (2010).
3. Cawley A. T., Flenker U.: J. Mass Spectrom. 43, 854 (2008).
4. Meier-Augenstein W., Liu R. H., v knize: *Adv. in Forensic Applications of Mass Spectrometry*, (J. Yinon, ed.), kap. Forensic Applications of Isotope Ratio Mass Spectrometry. CRC Press LLC, New York 2004.
5. Armata S., de la Guardia M.: TRAC-Trends Anal. Chem. 27, 344 (2008).
6. Cotte-Rodríguez I., Takáts Z., Talaty N., Chen H., Cooks R. G.: Anal. Chem. 77, 6755 (2005).
7. Hartmanová L., Ranc V., Papoušková, B., Bednář P., Havlíček V., Lemr K.: J. Chromatogr., A 1217, 4223 (2010).
8. Cody R. B., Laramée J. A., Dupont Durst H.: Anal. Chem. 77, 2297 (2005).
9. Montani I., Comment S., Delémont O.: Forensic Sci. Int. 194, 115 (2010).
10. Tang H.-W., Wong M. Y.-M., Chan S. L.-F., Che C.-M., Ng K.-M.: Anal. Chem. 83, 453 (2011).
11. Müller L., Barták P., Bednář P., Fryšová I., Ševčík J., Lemr K.: Electrophoresis 29, 2088 (2008).
12. Porta T., Grivet C., Kraemer T., Varesio E., Hopfgartner G.: Anal. Chem. 83, 4266 (2011).
13. Bradshaw R., Wolstenholme R., Blakledge R. D., Clench M. R., Ferguson L. S., Francese S.: Rapid Commun. Mass Spectrom. 25, 415 (2011).

PL-02

BIO-INSPIRED STRUCTURES AND FUNCTIONS

EHUD KEINAN

Schulich Faculty of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel, Department of Molecular Biology and the Skaggs Institute for Chemical Biology, The Scripps Research Institute, La Jolla, California 92037, USA

Understanding how nature solves specific problems and achieves specific task may lead to new concepts and new technologies. The following four examples were inspired by biological principles.

Catalytic Antibodies. A relatively unexplored opportunity in the science of biocatalysis is the *in vivo* modification of an organism phenotype by incorporating the gene that encodes for a catalytic antibody into the genome of that organism. An attractive application of this concept would be the expression of such a catalyst in transgenic plants to award the plant with a beneficial trait. For example, introduction of herbicide-resistance trait in commercial plants is highly desirable because it allows growing the crop plant in the presence of a non-selective herbicide that affects only weeds and other undesired plant species. We have shown that herbicide-resistant plants can be engineered by designing both herbicide and a catalytic antibody that destroys it *in planta*.

Bio-Molecular computing is defined as a programmable cascade of chemical events. We have developed various programmable finite automata that compute autonomously with all of their hardware, software, input and output being soluble biomolecules mixed in solution. Various aspects and applications of this concept will be discussed as encryption and deciphering of images and construction of a molecular transducer.

Cucurbituril-based rotaxanes, sensors and rotary motors. The cucurbituril host-guest chemistry has been exploited for the development of specific chemical sensors via interconnected cascades of binding equilibria and for initial attempts to construct rotary motors. The following topics will be discussed: Switchable cucurbituril fluorescent beacons, studies towards the construction of molecular rotary motors, and the mechanochemistry of rotaxanes.

Synthetic capsids. Stable structures of icosahedral symmetry can serve numerous functional roles, including chemical micro-encapsulation and delivery of drugs and biomolecules, epitope presentation to allow for an efficient immunization process, and synthesis of nanoparticles of uniform size. By examining physical models of spherical virus assembly we have arrived at a general synthetic strategy for producing chemical capsids at size scales between fullerenes and spherical viruses. Such capsids can be formed by self-assembly of pentagonal molecules based on the corannulene core and equipped with specific binding mechanisms, including hydrogen bonding, metal binding and disulfide bonds.

REFERENCES

1. Weiss Y., Shulman A., Ben Shir I., Keinan E., Wolf S.: *Nature Biotechnology* 24, 713 (2006).
2. Weiss Y., Rubin B., Shulman A., Ben Shir I., Keinan E.,

Wolf S.: *Nature Protocols* 1, 2282 (2006).

3. Olson A. J., Hu Y. H. E., Keinan E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104, 20731 (2007).
4. Pappo D., Mejuch T., Reany O., Solel E., Gurram M., Keinan E.: *Org. Lett.* 11, 1063 (2009).
5. Gershoni-Poranne R., Pappo D., Solel E., Keinan E.: *Org. Lett.* 11, 5146 (2009).
6. Benenson Y., Paz-Elizur T., Adar R., Keinan E., Livneh Z., Shapiro E.: *Nature* 414, 430 (2001).
7. Soreni M., Yogev S., Kossoy E., Shoham Y., Keinan E.: *J. Am. Chem. Soc.* 127, 3935 (2005).
8. Kossoy E., Lavid N., Soreni-Harari M., Shoham Y., Keinan E.: *ChemBioChem* 8, 1255 (2007).
9. Ratner T., Reany O., Keinan E.: *ChemPhysChem* 10, 3303. (2009).
10. Piran R., Halperin E., Guttman-Raviv N., Keinan E., Reshef, R.: *Development* 136, 3831 (2009).
11. Ben Shir I., Sasmal S., Mejuch T., Sinha M. K., Kapon M., Keinan E.: *J. Org. Chem.* 73, 8772 (2008).
12. Sinha M. K., Reany O., Parvari G., Karmakar A., Keinan E.: *Chem. Eur. J.* 16, 9056. (2010).
13. Sinha M. K., Reany O., Yefet M., Botoshanski M., Keinan E.: *Chem. Eur. J.* 16, in press (2012).

PL-03

ADVANCES IN MOLECULAR MAGNETISM

ROMAN BOČA

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak University of Technology, SK-812 37 Bratislava, and Department of Chemistry, University of SS Cyril and Methodius, Trnava roman.boca@stuba.sk

Knowledge in the molecular magnetism has been enriched substantially in recent two decades. In addition to the molecular analogues of the Prussian blue forming 3D-networks of cyanido-complexes, the organic ferromagnets assembled of 1D-chains of metal complexes linked by TCNE and TCNQ ligands are well known^{1,2}. The most fascinating class, however, is represented by single-molecule magnets. Pioneered by the famous “Mn12” complex, an initial period was characterized by searching for the clusters of Mn(III) and Fe(III) as big as possible possessing structure of plaquettes, wheels, grids, or endohedral keplerates^{3,4}.

The life-time of the definite spin state $|S_z M_s\rangle$ is determined by the barrier to spin reversal; its height Δ is proportional to the square of the spin and the anisotropy constant that is given by the axial zero-field splitting parameter D : $\Delta = |D|S^2$. Therefore, large total spin provided by the ferromagnetic interaction gives a predisposition of high relaxation time. The second factor, however, is also in the play so that even with small spin but with large D , the low-nuclearity complexes could behave as single molecule magnets. Mononuclear Fe(II) and Co(II) complexes are examples of such a situation.

A tuning of the magnetic anisotropy, i.e. a tailoring of the axial zero-field splitting parameter D is far from being routine. This represents one of the open questions addressed to experimental and theoretical chemists nowadays.

In literature various magnetostructural J-correlations were proposed where the isotropic exchange constant J correlates with a suitably chosen geometrical parameter (M-X-M bond angle, M-X distance)⁵. A new type has been proposed recently: the magnetostructural D-correlations^{6,7}. Here the axial zero-field splitting parameter correlates with the structural tetragonality D_{str} . The latter is defined as a distortion from the ideal octahedron: $D_{\text{str}} = R_{\text{axial}} - R_{\text{equatorial}}$.

In hexacoordinate Ni(II) complexes with the chromophores $\{\text{NiN}_6\}$, $\{\text{NiN}_4\text{N}'_2\}$, $\{\text{NiN}_4\text{O}_2\}$, $\{\text{NiN}_2\text{O}_2\text{O}'_2\}$ and $\{\text{NiN}_2\text{O}_4\}$, along the reaction path retaining the (approximate) D_{4h} symmetry, the ground electronic state is ${}^3B_{1g}$ (${}^3A_{2g}$ for the regular octahedron). This is split by the spin-orbit interaction into the crystal-field multiplets Γ_4 and $\Gamma_5(2\times)$. With $D > 0$ the ground multiplet is Γ_4 and this situation is consistent with an elongated tetragonal bipyramid. On the contrary, for a tetragonally compressed bipyramid $D < 0$ holds true and the ground state is the magnetoprotective Γ_5 multiplet. The magnitude of the D-parameter is tuned by the excitation energies and the orbital reduction factors: $D = 4(\xi/2S)^2[\kappa_{xy}^2/\Delta({}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g) - \kappa_z^2/\Delta({}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g})]$. The first magnetostructural correlation is then D_{mag} vs D_{str} along a straight line with positive slope (Fig. 1). This correlation predicts that the hexacoordinate Ni(II) complexes in the geometry of a compressed tetragonal bipyramid possess negative D (until $D/hc = -8 \text{ cm}^{-1}$) and thus they are candidates to be single molecule magnets.

ground state stays ${}^4A_{1g}$ and the spin-orbit coupling causes its splitting into two Kramers doublets: $\Gamma_6(2\times)$ is the ground multiplet separated from $\Gamma_7(2\times)$ by $2D$. The magnetostructural D-correlation is strongly non-linear and the D-parameter rises progressively on approaching the octahedral geometry.

This work is supported by the Slovak grant agency (VEGA, projects 1/0052/11 and 1/0233/12).

REFERENCES

- Verdaguer M., et al. *Coord. Chem. Rev.* 190–192, 1023 (1999).
- Miller J. S.: *Inorg. Chem.* 39, 4392 (2000).
- Winpenny R. (ed.): *Struct. Bonding* 122, 1 (2006).
- Gatteschi D., Sessoli R., Villain J.: *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, 2006.
- Gorun S. M., Lippard S. J.: *Inorg. Chem.* 30, 1625 (1991).
- Boča R., Titiš J., in: *Coordination Chemistry Research Progress*, p. 247. Nova, New York 2008.
- Titiš J., Boča R.: *Inorg. Chem.* 49, 3971 (2010); 50, 11838 (2011).

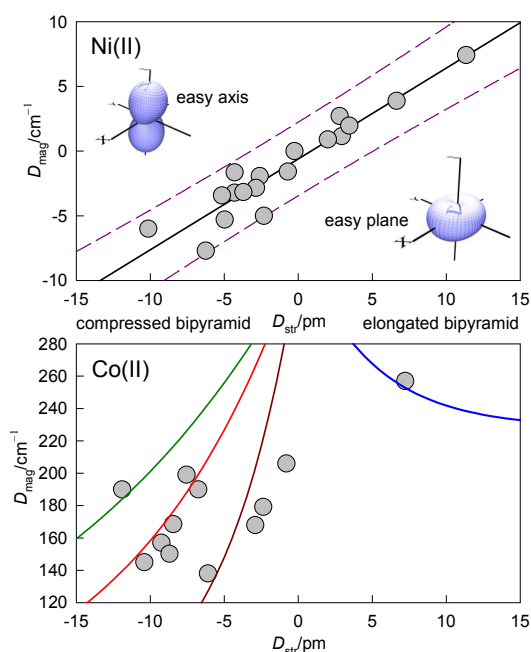


Fig. 1. Magnetostructural D-correlations for hexacoordinate Ni(II) and Co(II) complexes. Lines – predicted

In hexacoordinate Co(II) complexes the situation is completely different. First, the ground crystal-field term in the octahedral geometry ${}^4T_{1g}$ is orbitally degenerate and subjected to the Jahn-Teller effect. On tetragonal elongation the ground term 4E_g stays degenerate and cannot be described by the spin-Hamiltonian formalism. On tetragonal compression the