

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

OXIDAČNÍ DEGRADACE 1,4-DIOXANU, MORFOLINU, CYKLOHEXANONU A HERBICIDU BENTAZONU FENTONOVOU A MODIFIKOVANOU FENTONOVOU REAKCÍ

JOSEF PROUSEK a EVA PALACKOVÁ

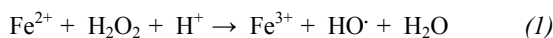
Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
jozef.prousek@stuba.sk

Došlo, prepracováno, prijato.

Klíčová slova: Fentonova reakce, Mohrova sůl, použití neutrálního pH, oxidační systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$

Úvod

V současnosti se používají na čištění těžko rozložitelných polutantů hydrosféry různé oxidační AOPs (Advanced Oxidation Processes) postupy, pomocí kterých je možné odstranit persistentní sloučeniny ve všech druzích odpadních vod¹⁻⁶. Společnou vlastností těchto oxidačních postupů je generování hydroxylových radikálů. Mezi tyto procesy patří i Fentonova reakce a její modifikace^{7,8}. Vlastní Fentonova reakce (1) má mnohá omezení, která se dotýkají na straně jedné použitých reagentů a na straně druhé reakčních podmínek.

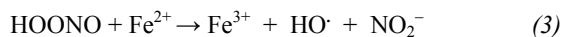


V různých modifikacích Fentonovy reakce (Fenton-like reactions, FLR) se potom hledají nové možnosti jejího praktického použití. Oxidační sílu Fentonova systému lze zvýšit přidávkou nebo generováním *in situ* další silné oxidační složky. Jak bylo pozorováno v chemii⁹ a hlavně v biologii^{10,11}, je takovou látkou kyselina peroxydusitá, která vzniká v kyselém prostředí Fentonovy reakce přidávkou NaNO_2 (HNO_2). V prvním kroku reakce se kyselina dusitá oxiduje přítomným peroxidem vodíku na kyselinu peroxydusitou (2):

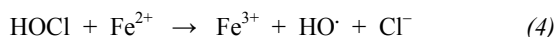


Takto vzniknutá kyselina peroxydusitá reaguje ve

druhém kroku FLR reakcí s Fe^{2+} za vzniku hydroxylového radikálu (3):



V tomto novém FLR oxidačním systému $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ se vedle sebe uplatňují jako zdroje hydroxylových radikálů klasická Fentonova reakce a FLR reakce kyseliny peroxydusité. Jak vyplývá z práce⁹, při dostatečném množství H_2O_2 a v kyselém prostředí se vzniknutý NO_2^- anion (resp. HNO_2) opět oxiduje na kyselinu peroxydusitou podle rovnice (2). Podobnou je i dříve námi testovaná reakce HOCl s Fe^{2+} (4) vedoucí k vzniku hydroxylových radikálů¹²:



Všechny uvedené reakce produkují v různých biosystémech reaktivní kyslíkaté a dusíkaté částice (ROS – Reactive Oxygen Species, RNS – Reactive Nitrogen Species), z nichž hydroxylový radikál patří k nejdůležitějším.

Jedním z klíčových problémů Fentonovy reakce je použité pH. Jak bylo zjištěno v klasické Fentonově reakci s použitím FeSO_4 jako zdroje Fe^{2+} kationtů, je optimální hodnota pH 3, tedy kyselá oblast¹³. Z anorganické i analytické chemie je ale známo, že Mohrova sůl je dostatečně stálá proti oxidaci vzdušným kyslíkem¹⁴, co je výhodné při její aplikaci v klasické Fentonově reakci. V předložené práci je ukázáno, že použití $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mohrova sůl) jako zdroje Fe^{2+} kationtů je možné i v neutrální oblasti s prakticky stejnými a často i lepšími výsledky odstranění chemické spotřeby kyslíku (CHSK).

Uvedené modifikace byly testovány při degradaci organických polutantů jako je 1,4-dioxan, morfolin, cyklohexan a herbicid bentazon.

Experimentální část

Použité chemikálie byly p.a. čistoty. Čistý bentazon se získal z komerčního přípravku Basagranu (BASF) kyselým vysrážením a dvojnásobnou krystalizací z etanolu s t.t. = 135–136 °C (cit.¹⁵, t.t. = 135–136 °C). Vodné roztoky byly připraveny z demineralizované vody. Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK) se uskutečnilo modifikovanou semimikrometodou podle¹⁶ podobně jako stanovení amoniaku. Hodnoty pH byly měřeny pH-metrem (Ion-Activity Meter MS 20). Jako koagulant byl použit polyaluminiumchlorid (PAC-10, Novafloc, NCHZ Nováky) a jako flokulant 0,1% vodný roztok flokulantu Zetag 57 (Allied Colloids). Jednotlivé experimenty se prováděly v 500 ml Erlenmayerově baňce na elektromagnetickém míchadle MM2A při 300 ot.min⁻¹. Kyselina peroxydusitá byla gene-

rována *in situ* přidáním NaNO_2 do kyselého roztoku H_2O_2 . Dále uvedenými postupy byly degradovány komerčně dostupné chemikálie 1,4-dioxan, morfolin, cyklohexanon a herbicid bentazon.

O x i d a č n í d e g r a d a c e c h e m i k á l i í

K degradaci výše uvedených chemikálií Fentonovou reakcí při pH 3 byl použit tento obecný postup: Po upravení pH vzorku na hodnotu pH 3 5% kyselinou sírovou se odebralo 300 ml do Erlenmayerovy baňky a za míchání se přidaly potřebná množství $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a 30% H_2O_2 . Po 2 h míchání při laboratorní teplotě (24 °C) reakční směs stála 1 h. Potom se zneutralizovala 20% roztokem NaOH a za intenzivního míchání se přidaly 2 kapky koagulantu PAC a 1 kapka roztoku flokulantu. Po 24 h stání se v čiré kapalině stanovila hodnota CHSK.

V případě použití Mohrovy soli byly reakce prováděny při pH 3 i pH 7.

V případě použití NaNO_2 se přidávalo zjištěné optimální množství 167 mg.l^{-1} , a to následujícím postupem. Ke kyselému roztoku látky a H_2O_2 se přidalo NaNO_2 a nakonec potřebné množství železnaté soli.

V ý s l e d k y a d i s k u s e

Systematické zkoumání degradačních možností jednotlivých polutantů vody nám pomáhá při určení vhodné technologie čištění odpadních vod známého chemického složení. V této souvislosti se účinností i ekonomickými nároky ukázaly Fentonova reakce a její modifikace jako vhodné čisticí postupy. Cílem této i diplomové práce¹⁷ proto bylo prozkoumání některých AOPs postupů, a to hlavně Fentonovy reakce a jejich některých modifikací. Nejdříve jsme se zaměřili na možnost uskutečnění Fentonovy reakce při neutrálním pH. Tato série pokusů se prováděla při použití Mohrovy soli jako zdroje Fe^{2+} ve Fentonově reakci. Z uvedených, jakož i z mnoha našich ještě nepublikovaných výsledků, jasně vyplývá, že toto použití je obecné. Dalším cílem bylo zvětšení oxidační síly klasické Fentonovy reakce přidávkou NaNO_2 , tedy generováním kyseliny peroxydusité HOONO *in situ*. Samotná HOONO je silným oxidačním činidlem¹¹, které se vyskytuje vedle biologických systémů rovněž v životním prostředí. Katalýza Fe^{2+} ionty tuto oxidační sílu ještě zvyšuje¹⁸. Tuto skutečnost jsme si poprvé uvědomili při čištění odpadní vody závodu Duslo, Šaľa, kde významným minerálním znečištěním byl právě dusitan sodný¹⁹. Z průběhu koncentrační závislosti přidávaného NaNO_2 vyplynulo jako optimální množství 167 mg.l^{-1} (tj. 50 mg na 300 ml v jednotlivých experimentech). Další přidávání, a to v množství 200, 234, 267, 300 a 334 mg.l^{-1} (tj. 60, 70, 80, 90 a 100 mg na 300 ml), vedlo k postupnému poklesu účinnosti odstraněné CHSK až k úplnému potlačení reakce. Důležitým zjištěním je skutečnost, že systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}$ je silným oxidačním činidlem jen v případě katalýzy Fe^{2+} solemi. Podle dostupných literárních údajů byl oxidační systém $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ prakticky použit poprvé.

D e g r a d a c e 1,4-dioxanu

Předběžné pokusy ukázaly, že použití Mohrovy soli (MS) jak při pH 3, tak i při pH 7 vede k poměrně dobrým výsledkům. Tak v případě koncentrace dioxanu $c_d = 200 \text{ mg.l}^{-1}$ a pro koncentrační poměr Fentonova činidla (FČ) $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MS} = 1750 : 2580 \text{ mg.l}^{-1}$ byla CHSK při pH 3 odstraněna na 66 % a při pH 7 na 59 %. Z průzkumu přidavku NaNO_2 se pro koncentrační poměr Fentonova činidla $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$ ukázalo množství 167 mg.l^{-1} jako nejvýhodnější, kdy pro $c_d = 200 \text{ mg.l}^{-1}$ byla CHSK odstraněna na 60 %. Jak vyplývá z tabulky I, použití klasické Fentonovy reakce vedlo v tomto případě k vyšším hodnotám odstraněné CHSK (pro $c_d = 204,3 \text{ mg.l}^{-1}$ a uvedený poměr FČ až 83 %). Z výsledků modifikované Fentonovy reakce (FR) dále vyplývá, že nejvyšších účinností odstraněné CHSK se dosáhlo právě pro poměr FČ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$.

Tabulka I

Odstraněná CHSK (%) v případě 1,4-dioxanu pro uvedené koncentrační poměry Fentonova činidla

Koncentrace [mg.l^{-1}]	$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4$ [mg.l^{-1}]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
102,2	54	78	57
154,1	61	88	49
204,3	52	83	55
245,8	55	83	41
302,8	50	65	30

D e g r a d a c e m o r f o l i n u

Morfolin byl degradován jen s použitím klasické Fentonovy reakce. Vzhledem k tomu, že tento heterocyklus obsahuje vedle kyslíku rovněž dusík, bylo možné na základě uvolněného NH_3 stanovit i jeho degradaci. Z koncentračních poměrů FČ uvedených v tabulce II opět vyplývá, že CHSK byla odstraněna nejvíce pro poměr $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$. Pro tento poměr byl morfolin rovněž v největší míře degradován.

D e g r a d a c e c y k l o h e x a n o n u

Jak vyplývá z tabulky III, byla CHSK v klasické Fentonově reakci odstraněna v největší míře pro poměr FČ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{FeSO}_4 = 1750 : 1000 \text{ mg.l}^{-1}$. Z údajů této tabulky dále vyplývá, že se zvyšováním jeho koncentrace byl cyklohexanon degradován s podobnou účinností. V případě cyklohexanonu byla testována i Mohrova sůl a to při pH 3 a při pH 7. Jak z tabulky IV vyplývá, nejvyšší účinnosti bylo dosaženo pro koncentrační poměr FČ $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MS} = 1750 : 2580 \text{ mg.l}^{-1}$, a to pro obě použité hodnoty pH 3 i 7. Přídavek NaNO_2 v tomto případě rovněž nevedl k zvýšení účinnosti systému.

Tabulka II
Odstraněná CHSK (%) / účinnost degradace morfolinu (%)

Koncentrace [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ [mg.l ⁻¹]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
97,4	36/75	65/80	52/78
161,4	33/82	64/86	49/38
200,7	25/62	40/83	36/67
248,9	25/39	46/43	37/33
299,8	46/35	53/85	42/71

Tabulka III
Odstraněná CHSK (%) v případě cyklohexanonu pro uvedené koncentrace Fentonova činidla

Koncentrace [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ [mg.l ⁻¹]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
102,0	69	82	72
149,8	78	88	68
201,0	46	89	47
250,0	47	84	28
301,9	56	73	36

Tabulka IV
Odstraněná CHSK (%) v případě cyklohexanonu (c = 300 mg.l⁻¹) pro uvedené koncentrační poměry Fentonova činidla

H ₂ O ₂ :FeSO ₄ :MS:NaNO ₂ [mg.l ⁻¹]	pH	η _{CHSK} [%]
875 : 0 : 1290 : 0	3/7	39/44
1750 : 0 : 2580 : 0	3/7	84/74
875 : 0 : 2580 : 0	3/7	43/45
875 : 0 : 1290 : 167	3	53
1750 : 0 : 2580 : 167	3	69
875 : 0 : 2580 : 167	3	22
875 : 500 : 0 : 167	3	52
1750 : 1000 : 0 : 167	3	55
875 : 1000 : 0 : 167	3	23

Degradace herbicidu bentazonu

Bentazon našel své široké uplatnění v zemědělství jako vysoce účinný herbicid. Z tohoto důvodu se často dostává do odpadních i přírodních vod jako nečistota. Podrobně byla zkoumána jeho toxicita, případně toxický dopad produktů jeho rozkladu. Biologická degradace v půdě a rostlinách je pomalá, avšak bentazon je fotochemicky labilní a rozkládá se už vlivem slunečního záření na mnoho rozkladných produktů²⁰. O některých z nich můžeme soudit, že budou mít vyšší toxicitu jako výchozí látka²¹.

Z hlediska degradace bentazonu klasickou Fentonovou reakcí lze konstatovat (tabulka V), že pro všechny uvedené koncentrační poměry FČ byl tento herbicid degradován ve vysoké míře, což je poněkud v rozporu se závěry práce²².

Tabulka V

Odstraněná CHSK (%) v případě herbicidu bentazonu pro uvedené koncentrační poměry Fentonova činidla

Koncentrace [mg.l ⁻¹]	H ₂ O ₂ : FeSO ₄ [mg.l ⁻¹]		
	875 : 500	1750 : 1000	875 : 1000
100,6	77	80	63
149,8	75	79	71
200,0	70	78	68
250,7	87	91	79
300,4	81	87	75

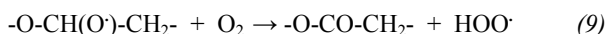
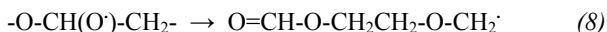
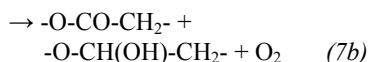
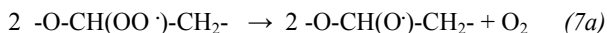
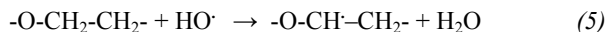
Z výše uvedeného vyplývá, že zkoumané látky lze úspěšně degradovat jak klasickou Fentonovou reakcí, tak i některými jejími modifikacemi. Důležitým výsledkem této práce je praktické provedení Fentonovy reakce s použitím Mohrovy soli při pH 7. I když testování nového oxidačního systému H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ nepřineslo v případě uvedených látek významné pozitivní výsledky, v případě degradace barviv šlo o systém úspěšný¹⁷.

O stále širším použití Fentonovy reakce svědčí i značný nárůst počtu citací této reakce v Chemical Abstracts. Ze srovnávacích studií s jinými AOPs systémy vychází tato reakce prakticky vždy jako nejúspěšnější²³. Její významnou novou modifikací je elektro-Fentonova reakce²⁴. Můžeme tedy konstatovat, že praktické použití Fentonovy reakce v rámci AOPs systémů patří dnes k nejpoužívanějším^{25,26}, i když problémy spojené s mechanismem této reakce nejsou ještě zdaleka vyřešeny^{27,28}.

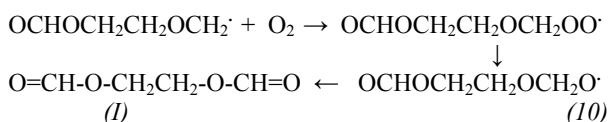
Mechanismus degradace

1,4-Dioxan, morfolin a cyklohexanon představují cyklické deriváty, u kterých můžeme v prvním kroku degradace předpokládat abstrakci vodíku hydroxylovým radikálem z -CH₂- skupiny sousedící s etherickým kyslíkem nebo karbonylovou skupinou za vytvoření příslušného -CH·- radikálu a vody. Na základě podrobných mode-

lových studií degradace těchto látek v ovzduší^{29–31} můžeme pro dotknutou $-O-CH_2-CH_2-$ skupinu v 1,4-dioxanu ilustrovat jednotlivé degradační kroky následujícím způsobem²⁹:



Tedy po vytvoření příslušného C-radikálu v rovnici 5, reaguje tento radikál s kyslíkem v rovnici 6 za vzniku odpovídajícího alkylperoxylového radikálu. Tento přechází obecnou rovnici 7a na příslušný alkyloxylový radikál nebo podle Russellova mechanismu^{32,33} na příslušnou karbonylovou sloučeninu, alkohol a kyslík (rovnice 7b). Alkyloxylový radikál má potom další dvě možnosti. Podle rovnice 8 podléhá jiné obecné reakci, a to homolytickému štěpení σ -vazby vedle alkoxylového radikálu za otevření cyklu nebo reakci s kyslíkem podle rovnice 9 vytvoří příslušnou karbonylovou sloučeninu a hydroperoxylový radikál $HOO\cdot$. Zajímavým je osud C-radikálu vznikajícího v rovnici 8, protože právě výsledné dikarbonylové sloučeniny jsou, vedle jiných, pozorovány jako finální produkty degradace 1,4-dioxanu. Stručně můžeme vznik ethylenglykolmravenčanu (I) z $OCHOCH_2CH_2OCH_2\cdot$ radikálu znázornit takto (10):



Z uvedeného vyplývá, že degradace testovaných sloučenin vede k celé řadě reaktivních meziproduktů i finálních produktů. Je potřebné zdůraznit, že cyklické i heterocyklické uhlovodíky patří ke skupině obtížně degradovatelných sloučenin. Z tohoto důvodu v práci popsané postupy představují poměrně účinné degradační metody uvedených nečistot životního prostředí.

Závěr

V uvedené práci byly Fentonovou reakcí degradovány 1,4-dioxan, morfolin, cyklohexanon a herbicid bentazon. Vedle klasického provedení Fentonovy reakce byla odzkoušena i nová varianta s pomocí Mohrovy soli při neutrálním pH. Jako FLR reakce byl testován nový oxidační

systém $H_2O_2/HOONO/Fe^{2+}$. Z výsledků práce vyplývá, že Fentonovu reakci je prakticky možné provádět při pH 7 s použitím Mohrovy soli a že nový oxidační systém $H_2O_2/HOONO/Fe^{2+}$ je pro testované chemikálie méně vhodný.

Tato práce vznikla s podporou projektu VEGA evid. č. 1-7346/20.

LITERATURA

- Esplugas S., Giménes J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M.: *Water Res.* 36, 1034 (2002).
- Benítez F. J., Acero J. L., Real F. J.: *J. Hazard. Mater. B* 89, 51 (2002).
- Goi A., Trapido M.: *Chemosphere* 46, 913 (2002).
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J. A., Doménech X., Peral J.: *Appl. Catal., B* 36, 63 (2002).
- Alaton I. A., Balcioglu I. A., Bahnemann D. W.: *Water Res.* 36, 1143 (2002).
- Lang K., Luňák S.: *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 588 (2002).
- Prousek J.: *Chem. Listy* 89, 11 (1995).
- Prousek J.: *Vlákna Textil* 8, 190 (2001).
- Vayssié S., Elias H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2088 (1998).
- Beckman J. S., Beckman T. W., Chen J., Marshall P. M., Freeman B. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 87, 1620 (1990).
- Radi R., Cassina A., Hodara R., Quijano C., Castro L.: *Free Radical Biol. Med.* 33, 1451 (2002).
- Prousek J., Dömötör J.: *Chem. Listy* 94, 331 (2000).
- Kuo W. G.: *Water Res.* 26, 881 (1992).
- Gažo J., Kohout J., Serátor M., Šramko T., Zikmund M.: *Všeobecná a anorganická chemia*, str. 636. Alfa, Bratislava 1981.
- Prousek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55, 2787 (1990).
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL, Praha 1986.
- Palacková E.: *Diplomová práce*. CHTF-STU, Bratislava 2000.
- Prousek J.: *Rizikové vlastnosti látok*. Vydavateľstvo STU, Bratislava 2001.
- Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy* 91, 48 (1997).
- Nilles G. P., Zabik M. J.: *J. Agric. Food Chem.* 23, 410 (1975).
- Bodíková E., Prousek J., Frank V.: *Chem. Listy* 84, 743 (1990).
- Ijpelaar G. F., Groenendijk M., Hopman R., Kruithof J. C.: *Water Sci. Technol.: Water Supply* 2, 129 (2002).
- Aplin R., Waite T. D.: *Water Sci. Technol.* 42, 345 (2000).
- Ventura A., Jacquet G., Bermond A., Camel V.: *Water Res.* 36, 3517 (2002).
- Southworth B. A., Voelker B. M.: *Environ. Sci. Tech-*

- nol. 37, 1130 (2003).
26. Kwan W. P., Voelker B. M.: Environ. Sci. Technol. 37, 1150 (2003).
 27. Gozzo F.: J. Mol. Catal., A 171, 1 (2001).
 28. Paczeński T., Sobkowiak A.: J. Mol. Catal., A 194, 1 (2003).
 29. Platz J., Sehested J., Mögelberg T., Nielsen O. J., Wallington T. J.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93, 2855 (1997).
 30. Sauer C. G., Barnes I., Becker K. H., Geiger H., Wallington T. J., Christensen L. K., Platz J., Nielsen O. J.: J. Phys. Chem., A 103, 5959 (1999).
 31. Maurer T., Geiger H., Barnes I., Becker K. H., Thüner L. P.: J. Phys. Chem., A 104, 11087 (2000).
 32. Russell G. A.: J. Am. Chem. Soc. 79, 3871 (1957).
 33. Prousek J.: Chem. Listy 85, 978 (1991).

J. Prousek and E. Palacková (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food*

Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Oxidative Degradation of 1,4-Dioxane, Morpholine, Cyclohexanone, and Herbicide Bentazone by Fenton- and Modified Fenton Reactions**

Fenton- and modified Fenton systems such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ have been studied for oxidative degradation of 1,4-dioxane, morpholine, cyclohexanone and bentazone. Both ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) and Mohr's salt ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) have been used as Fe^{2+} ion sources. With Mohr's salt the Fenton reaction was successfully carried out under both acid (pH 3) and neutral (pH 7) conditions. The degradation ability of the new Fenton-like system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ has also been tested. The main results of this study are the use of Mohr's salt under neutral conditions and practical utilization of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ system in the Fenton reaction. Some mechanistic aspects of the degradation initiated by H-atom abstraction with $\text{HO}^\cdot$ radical are also discussed.

Česká společnost chemická

uděluje

cenu Miloše Hudlického

za významnou práci publikovanou v časopisech konsorcia EurChemSoc v roce 2002

autorům

**Petru Šimůnkovi, Antonínu Lyčkovi
a Vladimíru Macháčkovi**

za práci „**Synthesis, ^1H , ^{13}C and ^{15}N NMR Study of Azo Coupling Products from Enaminones**“, publikovanou v European Journal of Organic Chemistry, vol. 2002, issue 16, pp 2764–2769

SRDEČNĚ BLAHOPŘEJEME