

*Asociace českých chemických společností, Slovenská chemická spoločnosť, Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie
ve spolupráci s katedrou chemie Jihočeské univerzity a Ústavem ekologie krajiny AV ČR*

pořádají

52. SJEZD CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

s mezinárodní účastí

17. – 20. září 2000 České Budějovice



Motto: „Chemie pro třetí tisíciletí a udržitelný rozvoj“

Vážení účastníci sjezdu, milí čtenáři,

zářijové číslo Chemických listů je již potřetí věnováno příspěvkům prezentovaným na Sjezdu chemických společností. Letošní 52. sjezd se koná za spolupráce Asociace českých chemických společností, slovenských partnerských společností, katedry chemie Jihočeské univerzity a Ústavu ekologie krajiny AV ČR ve dnech 17.–20.9.2000 v Českých Budějovicích. Sjezd navazuje na již tradiční každoroční setkání chemiků z České republiky a ze Slovenské republiky; vedle chemiků z pořádajících zemí je přihlášena i početná skupina z Polské chemické společnosti a další zahraniční účastníci. Mezi přihlášenými je téměř třetina mladých chemiků z řad studentů a studentů postgraduálního studia. Jednací řečí je čeština, slovenština a angličtina.

Součástí slavnostního zahájení Sjezdu bude vedle plenárních přednášek i předání ocenění Českou společností chemickou a ceny Shimadzu 2000. Odborný program je doplněn i možností exkurze do JE Temelín, fakultativních výletů do malebného jihočeského kraje a společenských setkání.

Příspěvky téměř 500 účastníků jsou rozděleny do 11 sekcí – anorganická chemie; organická a farmaceutická chemie a biochemie; anorganické materiály; analytická chemie, chemometrie, potravinářská chemie a biotechnologie; chemie životního prostředí, procesy pro ochranu životního prostředí; fyzikální chemie a chemická fyzika, jaderná a laserová che-

mie; chemie a technologie polymerů, organické materiály; chemická informatika; výuka chemie, historie chemie, prezentace chemie veřejnosti; technologie dřeva, buničiny a papíru. Plenární přednášky, přednesené v rámci zahajovacího dne sjezdu, jsou zařazeny do devátého čísla časopisu Chemické listy a abstrakty ostatních přednášek a posterů jsou zařazeny ve zvláštním čísle Chemických listů.

Již tradičně proběhne během Sjezdu výstava laboratorní techniky a významných domácích a zahraničních firem zabývajících se chemií nebo obory jí blízkými, v letošním roce bude spojena i s možností nákupu knih spolupracujících nakladatelství.

Pořádání Sjezdu by se neobešlo bez spolupráce všech národních chemických společností a také bez účasti a finanční podpory sponzorských firem. Organizační výbor děkuje všem sponzorům za poskytnutou pomoc.

Každoročně je chemické veřejnosti nabízen velký počet konferencí, symposií a kongresů, konajících se ve všech částech světa, od velmi úzce specializovaných po multioborová setkání. Věříme, že ti kteří dali přednost našemu Sjezdu si vybrali dobře a budou vzpomínat na toto setkání, které je jedinečným diskusním forem o postavení a dalším rozvoji chemie na přelomu tisíciletí, a která jak doufáme naplní motto tohoto sjezdu.

Jan Tríska
předseda Organizačního výboru 52. sjezdu

P02 ÚLOHA TECHNICKÉ CHEMIE V ŽIVOTĚ SPOLEČNOSTI 20. STOLETÍ A PERSPEKTIVA JEJÍHO VÝVOJE

JOSEF HORÁK

*Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28
Praha 6, Česká republika, e-mail: Josef.Horak@vscht.cz*

Při hodnocení úlohy chemie je často zdůrazňována především její poznávací funkce. Při tomto přístupu je opomíjena skutečnost, že technická chemie zajišťuje základní produkty nezbytné pro život společnosti. Nejdůležitějším úspěchem chemie je patrně to, že spolu se strojírenstvím zajistila společnosti dostatek potravin výrobou průmyslových hnojiv, prostředků na ochranu rostlin, pohonných hmot a pneumatik.

Století heterogenní katalýzy

Za počátek vzniku moderního chemického průmyslu je možné označit zavedení katalytické výroby amoniaku, kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Vývoj těchto procesů byl motivován vojenskými cíli. Zavedení procesů však současně zajistilo zdroj základních chemikálií pro výrobu průmyslových hnojiv a jiných produktů. Katalytické procesy pak se staly součástí většiny velkokapacitních výrob, příklady budou uvedeny dále.

Vývoj katalytických procesů byl založen na empirickém průmyslovém výzkumu, jehož systematická a úspěšnost je nutné obdivovat, současně však vyvolal vznik teoretických oborů, jejichž rozvoj pak zpětně ovlivnil vývoj technických procesů. V souvislosti s výrobou amoniaku se rozvíjela termodynamika a kinetika vratných chemických exotermních reakcí. Jejich typickým rysem chování je protichůdný vliv teploty na rovnovážné složení směsi a rychlost, jakou se směs rovnovážnému složení přibližuje. Vývoj vyústil k formulování teorie trajektorie nejvyššího výkonu reaktorů. Vznikl i nový obor – technická heterogenní katalýza, který studoval např. interakci mezi povrchovou katalytickou reakcí a difúzí reagujících látek v zrně pórovitého katalyzátoru. Výzkum umožnil formulovat vztah mezi velikostí zrn katalyzátoru, texturou zrna katalyzátoru a rychlostí chemické reakce. Vznikl i obor – teorie chemických reaktorů, jehož vývoj byl zprvu dramaticky omezen obtížností řešit analyticky diferenciální rovnice popisující chování chemických reaktorů, ale který se výbušně rozvinul po vstupu počítačů do výzkumné a průmyslové praxe. Uvedené obory umožnily zvýšit výkon vysokotlakých reaktorů na výrobu amoniaku o jeden řád, oproti výkonu v době jejich zavedení a výrazně se pak uplatnily ve zvyšování výkonu reaktorů pro další procesy. Pro výrobu amoniaku byly vyvinuty reaktory různé konstrukce, např. reaktory s vestavěnými výměníky tepla, reaktory chlazené postupným vstříkáváním studené vstupní směsi, byly využity reaktory s radiálním tokem reakční směsi, ve kterých bylo možné použít drobně zrněný katalyzátor. Vysokotlaké velkokapacitní reaktory na výrobu amoniaku (a methanolu) představují špičková díla strojírenství a chemie. Do jejich vývoje zasáhly i výzkumné skupiny Československé republiky – VŠCHT Praha, Chemoprojekt, Chemické závody v Záluží.

Pyrolýza uhlovodíků jako klíčový proces chemického průmyslu

Dalším mezníkem vývoje moderního chemického průmyslu bylo zavedení pyrolýzy ropných frakcí. Tento proces otevřel cestu k využití ropy jako hlavní suroviny chemického průmyslu. Na počátku století byl hlavním zdrojem surovin pro výrobu organických sloučenin kamenouhelný dehet. V meziválečném období byla rozvinuta v Německu chemie acetyleny vyráběného z koksu s dodáním drahé elektrické energie. Zavedení pyrolýzy zajistilo surovinovou základnu pro chemický průmysl. Produkty průmyslové pyrolýzy jsou reaktivní látky, olefiny a aromatické uhlovodíky, které jsou používány jako monomery, a z nichž jsou dále vyráběny základní chemické látky, např. alkoholy, fenol, aldehydy a kyseliny využívané ve farmaceutickém průmyslu a ve výrobních chemických specialit. Přesto, že je pyrolýza patrně nejdůležitějším chemickým procesem vůbec, je jí v učebnicích organické chemie věnována zpravidla jen malá pozornost, protože se zdá být z pohledu organického chemika nezajímavá.

Pro využití pyrolýzy však bylo nutné zvládnout technické obtíže spojené s prováděním velmi rychlých, silně endotermních vysokoteplotních chemických reakcí, vyžadující intenzivní výměnu tepla při vysoké reakční teplotě. Princip pyrolýzy uhlovodíků je jednoduchý: směs vodní páry a ropné frakce proudí trubkou umístěnou v peci vytápěné topným plynem a je během jedné sekundy ohřata na teplotu nad 800 °C a opět ochlazená na teplotu pod 500 °C. Technické problémy spojené s realizací jsou však značné. Trubka reaktoru je totiž vystavena teplotám, při nichž již antikorozi oceli ztrácí pevnost (tečou) a reagují se složkami reakční směsi, čímž křehnou. Protože v reaktoru se zpracovává přes 10 t ropné frakce za hodinu, je nutné zajistit intenzivní dodávání tepla. Tepelný příkon reaktoru se pohybuje okolo 100 MW. Problémem je i tvorba vrstvy uhlíku na stěně trubky reaktoru. Vrstva uhlíku musí být po jisté době odstraněna reakcí s vodní parou a kyslíkem. Složitým technickým problémem je i nízkoteplotní dělení produktů destilací při nízké teplotě varu. Vývoj reaktorů na pyrolýzu uhlovodíků je výsledkem spolupráce chemiků a strojních inženýrů. S využitím matematického modelování interakcí mezi silně endotermní chemickou reakcí a přenosem tepla sáláním a konvekcí byly vyvinuty konstrukce větvených trubek reaktoru umožňující dosáhnout vysokého výkonu reaktoru a vysokého výtěžku hodnotných produktů při vysoké bezpečnosti procesu. Výzkumu a vývoji reaktorů pro pyrolýzu se věnovala i skupina specialistů v Československé republice, z Výzkumného ústavu chemických zařízení v Brně, VUT Brno, VŠCHT Praha, Chemopetrolu Litvínov a Slovnaftu Bratislava. Byl např. vyvíjen a testován nový typ reaktoru pro pyrolýzu, tzv. milisekundová pyrolýza, využívající konstrukci „trubka v trubce“, při níž je možné dosáhnout vysokých výtěžků hodnotných produktů. Proniknout na světový trh se však nepodařilo, protože světový trh zařízení ovládá malý počet výrobců.

Benzín jako složitý chemický výrobek a prostředek konkurenčního boje

Z hlediska finančního objemu je motorový benzín jedním z nejdůležitějších výrobků chemického průmyslu. Většina laiků má patrně představu, že benzín se získává z ropy jed-

noduchou destilací. Ve skutečnosti je benzín složitým chemickým výrobkem. Splnění technických požadavků kladených na benzín a splnění regulačních opatření kladených na jeho složení není možné bez výstavby nákladných výrobních zařízení. Požadavek vyrábět vysokooktanové benzíny se objevil za druhé světové války, kdy bylo nutné zajistit pohonné hmoty pro pístové motory letadel. Výzkum vlastností benzínu prokázal, že odolnost benzínu vůči samozápalům při stlačení par (vůči klepání) je možné zvýšit zvýšením podílu rozvětvených alifatických uhlovodíků a zvýšením podílu aromatických uhlovodíků. Dále bylo zjištěno, že kvalitu benzínu zvyšuje přídavek tetraethylolova.

V USA byla použita obohacování benzínu rozvětvenými uhlovodíky a jako podpůrný proces pro výrobu benzínu bylo využito katalytické krakování. V procesu katalytického krakování se směs uhlovodíků vyšší molové hmotnosti štěpí na kyselém katalyzátoru na směs uhlovodíků nižší molové hmotnosti, přičemž vzniká vysoký podíl uhlovodíků s rozvětveným řetězcem. Vedlejším produktem krakování je uhlík, který zanáší povrch zrn katalyzátoru. Pro zvládnutí procesu bylo nutné vyřešit dodávání tepla pro exotermní chemickou reakci a regeneraci katalyzátoru zanášeného uhlíkem. Řešení bylo nalezeno ve spojení dvou reaktorů s fluidní vrstvou katalyzátoru, mezi nimiž katalyzátor cirkuluje. V jednom reaktoru probíhá katalytická reakce, ve druhém je uhlík na katalyzátoru spalován vzduchem. Soustava reaktorů pracuje v autotermním režimu, tj. bez dodávání tepla z externího zdroje, protože teplo na chemickou reakci je získáváno spalováním uhlíku. Reaktory katalytického krakování patří mezi největší chemické reaktory vůbec. Na jejich řízení byla vyvíjena teorie stability autotermního režimu chemických reaktorů. Do vývoje teorie stability režimu chemických reaktorů zasáhla i tzv. „Pražská škola reaktorového inženýrství“.

V Evropě byla zvolena cesta obohacování benzínů aromatickými uhlovodíky a základním procesem pro výrobu vysokooktanových benzínů bylo tzv. reformování benzínů. V tomto procesu je benzín obohacován aromatickými uhlovodíky katalytickou reakcí, v níž cyklické nasycené uhlovodíky, a zčásti i nesyklické nasycené uhlovodíky přecházejí na uhlovodíky aromatické. Reakční teplo se dodává z externího zdroje, získává se spalováním topného plynu.

Racionální ochrana životního prostředí nebo konkurenční boj?

Na regulačních opatřeních kladených na složení benzínu je možné ilustrovat složité sociálně-ekonomické jevy současné doby, kdy legislativa a regulační opatření tolerují z ekonomických důvodů používání výrobků poškozujících životní prostředí, např. benzínu s přísadou sloučenin olova. Jde tedy o ekologicko-ekonomický kompromis. Když však finálně a politicky silné výrobní společnosti zavedou nové procesy k výrobě výrobku šetrnějšího, či výrobku označovaného jako šetrnější k životnímu prostředí, prosadí často legislativu a regulační opatření, kterou ekonomicky slabší výrobci nemohou splnit. Jde tedy o využití ochranné legislativy v konkurenčním boji. Tento jev bude pokračovat i v příštím století.

Právě regulační opatření předpisující omezení kladená na složení benzínu vedla k tomu, že se významným zdrojem surovin pro přípravu motorových benzínů se stala i pyrolyza

uhlovodíků. Do benzínů se přidávají některé frakce produktu pyrolyzy bohaté na aromatické uhlovodíky, aby bylo možné nepřidávat do benzínu sloučeniny olova. Produkty pyrolyzy, např. 2-methylpropen, jsou navíc využívány k přípravě přísad zvyšujících oktanové číslo (např. methyl-*terc*-butyletheru – MTBE), umožňujících snížit i obsah aromatických uhlovodíků v benzínu, protože i obsah aromatických uhlovodíků je již také limitován. Výroba těchto přísad je nezbytnou podmínkou výroby bezolovnatých benzínů vyhovujících regulačním předpisům.

Výroba polymerů

Zavedení výroby polymerů zasáhlo do průmyslového i běžného života současných generací stejně jako výroba kovů, skla, porcelánu a papíru do života našich předků. Polymery se uplatňují v automobilovém průmyslu, ve výrobě nábytku, polymery ovlivnily výrobu oděvů, obalovou techniku i výrobu sportovních potřeb. Zavádění výroby polymerů vyvolalo vývoj velkokapacitních reaktorů pro exotermní reakce v plynné i kapalně fázi. Řízení teploty při polymeracích je ztíženo tím, že do reaktoru nemohou být vloženy přídavné chladicí hady, protože by se na nich vylučovala vrstva polymeru. Pak reakční teplo musí být odvedeno jen stěnou reaktoru. Bylo proto nutné vyřešit odvod reakčního tepla z velkých reaktorů s nepříznivým poměrem povrchu k objemu. Výměna tepla je ztížena často vysokou viskozitou reakční směsi a tvorbou úsad na povrchu výměnných ploch. K řízení teploty byly vyvinuty metody zpětnovazebního řízení, včetně řízení teploty v pracovních bodech nestabilních při otevřené regulační smyčce. Do vývoje teorie stability teplotního režimu a metod zpětnovazebního řízení teploty přispěla i „Pražská škola reaktorového inženýrství“. Vývoj polymerací ovlivnil i vývoj průmyslových separačních procesů, protože mnohé polymerace probíhají řetězovým radikálovým mechanismem a vyžadují, aby monomery byly velmi čisté.

Technická chemie a ochrana životního prostředí

Přestože je chemie v obecném povědomí vnímána jako hlavní viník za škody na životním prostředí, právě znalosti postupů technické chemie umožnily vývoj účinných metod ochrany životního prostředí. Příkladem jsou postupy čištění odpadních vod a postupy odsiřování spalin z tepláren a elektráren. Jsou to velkokapacitní chemické procesy, jejichž cílem je odstranit některé složky z odpadních proudů. I katalytické jednotky v automobilech jsou výsledkem zkušeností získaných s katalyzátory v chemickém průmyslu.

Perspektivy dalšího vývoje technické chemie

Podle mého názoru, v první polovině, ale pravděpodobně ani ve druhé polovině 21. století, není možné očekávat v oboru technické chemie žádnou revoluční změnu. Úkolem technické chemie bude zajistit pro společnost produkty, které společnost potřebuje, na které je zvyklá. Na vývoj budou působit tři protichůdně působící vlivy:

- pokles zásob ropy, a s tím spojená rostoucí cena ropy,
- rostoucí tlak na ochranu životního prostředí vyvolávající

regulace výroby některých výrobků, např. organických derivátů chloru,

- sílící tlak tzv. třetího světa na dostupnost chemických produktů běžného života,
- zavedená filozofie průmyslové společnosti, že spotřeba musí růst.

Řešením bude ekonomicko-ekologický kompromis.

Surovinová základna pro výrobu organických látek

Obecně je možné říci, že na zeměkouli jsou velké zásoby surovin pro výrobu organických látek i pro výrobu energie. Jsou to ložiska uhlí, ložiska zemního plynu a ložiska hydrátu methanu na dnech oceánů. Jistým, omezeným zdrojem jsou obnovitelné zdroje surovin, např. zemědělské produkty a dřevo. Žádný z těchto zdrojů není však tak pohodlným zdrojem surovin jako ropa. To poznamenalo současný vývoj. Technická chemie již má k dispozici postupy, jak neropné zdroje využít, zatím však je nevyužívá, protože je lacinější a pohodlnější využívat ropu. Vývoj budou charakterizovat tyto rysy:

Hluboké zpracování ropy. Nejhodnotnějším produktem zpracování ropy jsou „světlé frakce“, tj. destilovatelné frakce. Již dnes je jejich podíl při zpracování ropy zvyšován hydrokrakováním nedestilovatelných frakcí. Hydrokrakování je katalytický rozklad v atmosféře vodíku. V budoucnosti budou tyto postupy standardně využívány k dokonalejšímu využití ropy, spalování mazutu bude omezováno a nahrazováno spalováním zemního plynu nebo produktů získávaných z uhlí.

Využití karbonizace uhlí. Dehty získávané karbonizací jsou ropě podobné produkty. Jejich rafinací, hydrogenací a hydrokrakováním je možné získat jednak přímo některé chemické látky, jednak směs podobnou benzínu. Koks pak může sloužit k výrobě plynu nebo vodíku. Postupy jsou již připraveny. Současná technická chemie již může zajistit i ochranu životního prostředí při zavádění těchto procesů.

Využití syntézy organických látek ze syntézního plynu. Syntézní plyn je směs oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku. Jeho výroba z methanu nebo koksu reakcí s vodní parou je již standardním postupem. Ze syntézního plynu je možné připravit např. methanol, který může být přímo použit jako pohonná hmota, dále pak směsi uhlovodíků podobné benzínu. Tyto postupy jsou již známy.

Náhrada motorového benzínu z ropy pro pohon automobilů

Spalování nejhodnotnějších frakcí ropy v motorech je barbarství, které nám budoucí generace budou vyčítat. V budoucnosti, s tím, jak budou klesat zásoby ropy, budou světlé frakce ropy využívány především jako surovina pro pyrolýzu. Jednou z cest, jak nahradit benzín, bude přímé využití methanu jako pohonných hmot. Vyrábět z methanu benzín a ten pak spalovat v motorech je neekonomické. Je možné, že bude ekonomické používat k pohonu automobilů benzín vyráběný z uhelných dehtů.

Náhrada surovin pro výrobu chemických látek

Zatím nejasná je náhrada ropných surovin pro výrobu

organických látek pyrolýzou. Používat jako surovinu pro tak neselektivní proces, jakým je pyrolýza uhlovodíků, směs uhlovodíků připravenou z uhelných dehtů nebo ze syntézního plynu, se zdá zatím neracionální. Perspektivním úkolem a snem technických chemiků budoucnosti bude přímá syntéza olefinů, aromatických uhlovodíků a jiných základních chemických látek buď přímo z methanu, nebo alespoň ze syntézního plynu. Na vývoj těchto procesů bude však společnost ochotna poskytnout prostředky až v době, kdy bude ropa hodně drahá. Ekonomické chování společnosti je pragmatické a barské: „Nevěnovat prostředky na výzkum a vývoj, dokud není potřeba dramaticky aktuální, a pokud se na ní nedá vydělat.“

J. Horák: The Roles of Technical Chemistry in Life of Human Society During 20th Century and its Perspectives

Development of chemical industries and the contribution of chemical engineering science are reviewed using the following processes as examples: ammonia synthesis, steam cracking, gasoline production and production of polymers. Perspectives of the chemical industry development in the next century are discussed.

P03 VÝSKUM SACHARIDOV AKO DIVERZIFIKAČNÉHO FAKTORA ŽIVEJ HMOTY¹

LADISLAV PETRUŠ, JARMILA NAHÁLKOVÁ, PETER GEMEINER a MÁRIA PETRUŠOVÁ

Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 842 38 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: chemlpet@savba.sk

Záznam a prenos informácií v živých organizmoch bol donedávna výlučne pripisovaný nukleovým kyselinám a proteínom. Sacharidy, najrozšírenejšie organické látky na Zemi, boli v rámci tejto koncepcie chápania biologických vlastností organických zlúčenín považované v podstate za nezaujímavé molekuly slúžiace ako stavebný materiál rastlín a ako zásobáreň chemickej energie. Aj napriek objavu glykozylácie slepačieho albumínu v roku 1938 tento názor v podstate vládol až do päťdesiatych rokov. Dovtedy boli totiž (glyko)proteíny stále považované za polypeptidy a prítomnosť sacharidov v nich sa považovala za kontamináciu. Až neskôr, vďaka postupnému zlepšovaniu analytických postupov sa ukázalo, že sacharidový a bielkovinový materiál týchto glykokonjugátov nie je kompletne oddeliteľný, a že tieto dve zložky sú vzájomne viazané kovalentnými väzbami.

Približne od šesťdesiatych rokov sa začali hromadiť poznatky o tom, že väčšina proteínov je glykozylovaná, a teda, že táto glykozylácia zrejme aj zohráva nejakú biologickú úlohu. Dnes je stále viac a viac zrejme, že sacharidy viazané na proteínoch ale aj lipidoch sa zúčastňujú na mnohých normálnych ale aj patologických životných procesoch. Je už napr. všeobecne známe, že sacharidová zložka glykoproteínov špecifikuje štyri typy ľudskej krvi. Doteraz bolo objavených mnoho ďalších rôznych biologických funkcií sacharidov, ako je stabilizácia nadmolekulovej štruktúry proteínov, ochrana

proteínov proti účinku proteináz, vylučovanie proteínov cez membrány alebo zvyšovanie rozpustnosti proteínov. Taktiež sa zistilo, že sacharidové reťazce viazané na proteíny alebo lipidy lokalizované na povrchu buniek sprostredkujú biologické rozpoznávanie na úrovni medzibunkových interakcií, ale aj riadia a ovplyvňujú rast a diferenciáciu buniek, tvorbu orgánov, oplodňovanie, procesy bakteriálnej a vírusovej infekcie, tvorbu nádorov, atď.

V dôsledku týchto poznatkov sa postupne začína meniť aj v biologických vedách donedávna sledovaná koncepcia jednoty živej hmoty, demonštrovaná tzv. centrálnou dogmou „DNA \leftrightarrow RNA \rightarrow proteín“ a reprezentovaná dvomi unikátnymi polymérnymi molekulami, nukleovými kyselinami a proteínami². Už niečo vyše desať rokov existujúca glykobiológia, ktorá študuje biologické funkcie sacharidov v procese vývoja buniek a biologických druhov vôbec, prispieva k poznaniu o vývoji organizmov. Ukazuje sa, že sacharidové reťazce, ktoré sú charakteristické svojou enormnou a unikátnou molekulovou rôznorodosťou, ďaleko prevyšujúcou izoméritnosť tak nukleových kyselín ako aj polypeptidov, sa v glykoproteínoch a glykolipidoch živej hmoty líšia počnúc jednotlivými biologickými druhmi, individuami, orgánmi, tkanivami a končiac jednotlivými bunkami. V priebehu vývoja embrya, počnúc jednoduchou oplodnenou gametovou bunkou, sa tieto sacharidové reťazce ustavične menia v závislosti na štádiu jeho vývoja. V dôsledku toho vznikajú nové bunkové populácie tvoriace rôzne tkanivá a orgány. Za motívujúci faktor tejto diferenciácie a morfogénzy sa považujú práve medzibunkové interakcie, medzi ktoré patrí aj adhézia, rozpoznávanie a roztriedenie, založené na sacharid-proteínovej interakcii obvykle medzi koncovým monosacharidom, prípadne aj disacharidom glykoproteínu alebo glykolipidu inkorporovaného do bunkovej steny jednej bunky a peptidom (glyko)proteínu bunkovej steny druhej bunky. Práve sacharidové reťazce glykoproteínov a glykolipidov, nazývané anténové alebo tykadlové oligosacharidy, niekedy nesprávne aj ako glykány, sú v rámci dnešnej úrovne poznania považované za zdroj biologickej diverzity živej hmoty³.

Bližšie sledovanie rozsahu a distribúcie rozličnosti oligosacharidových reťazcov glykoproteínov a glykolipidov v rámci taxonomických skupín vedie k možnému vysvetleniu, že táto rozličnosť je spôsobená evolučným výberom podmieni-

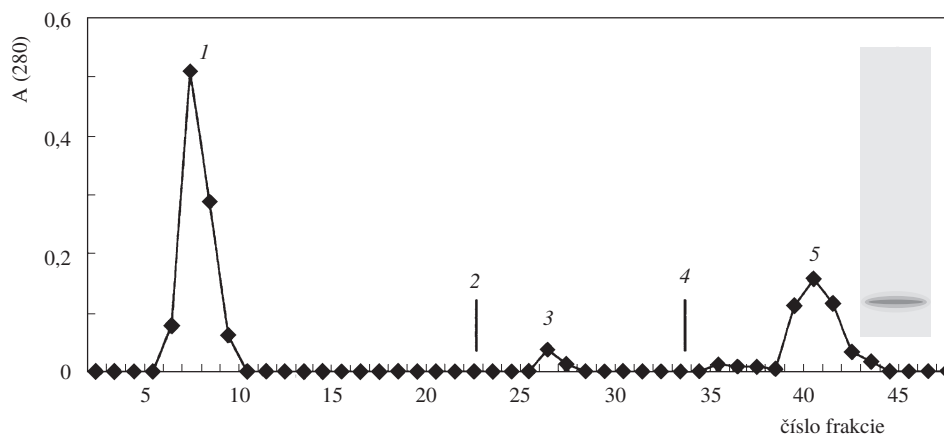
ným vnútornými aj vonkajšími faktormi. Pravdepodobnejšími vonkajšími činiteľmi podmieňujúcimi túto vnútrodrohovú a medzidruhovou diferenciáciu boli vírusové a mikrobiálne patogény a parazity. Doteraz bolo navrhnutých viacero takýchto evolučných mechanizmov⁴.

Tretia skupina glykokonjugátov, proteoglykány, sú zložené z proteínov a poly-sacharidových komponentov s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré sa nazývajú aj glykozylaminoglykány. Tieto látky zabezpečujú integritu väzbových tkanív a sú taktiež zásobárňou biologicky aktívnych látok. Glykozylaminoglykány ako napr. heparín majú schopnosť sa viazať na rôzne proteíny, čím sú sprostredkované také biologické funkcie ako je zrážanie krvi, tvorba nových ciev alebo prichytenie buniek na extracelulárne proteíny, akým je napr. kolagén v chrupavkách⁵.

Špeciálnou skupinou veľmi dôležitých proteínov sú lektíny, nazývané aj adhezíny, ktoré špecificky viažu niektoré sacharidy a majú schopnosť zhlukovať bunky, tj. aglutinovať ich. Keďže povrchy živočíšnych buniek obsahujú sacharidové reťazce a tieto sacharidy sú špecifické pre rôzne bunky, aglutinačná schopnosť lektínov sa využíva na skúmanie sacharidových štruktúr bunkových povrchov a zmien v ich štruktúre v dôsledku ich rastu a diferenciácie, ale aj nekontrolovaného bujnenia⁶.

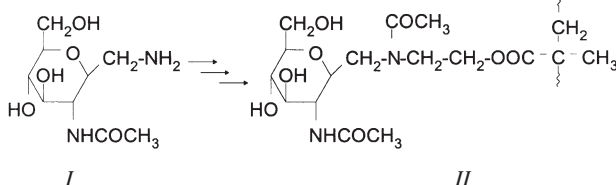
Dnes poznáme štruktúru a väzbovú špecificitu mnohých rastlinných lektínov. Biologický význam týchto proteínov však ostáva v podstate otvorenou otázkou. Otázniky vyvstávajú najmä pri nápadných schopnostiach rastlinných lektínov rozpoznávať a viazať určité monosacharidy a oligosacharidy. Napr. *N*-acetyl-D-glukózamín je špecificky viazaný mnohými rastlinnými lektínmi napriek tomu, že sa vo všeobecnosti nevyskytuje v rastlinách. Toxické lektíny zrejme ochraňujú rastliny proti požieraniu živočíchmi, zatiaľ čo fungicídne lektíny pravdepodobne chránia proti infekciám. čo sa týka strukovínových lektínov, úlohou niektorých z nich je napr. kolonizácia baktérií fixujúcich dusík. Napriek týmto špecifickým funkciám zatiaľ nemožno priradiť všetkým lektínom žiadnu spoločnú biologickú funkciu. Táto pretrvávajúca nejasnosť dôležitosti rastlinných lektínov vyplýva aj z toho, že sa nevyznačujú enzýmovou aktivitou a nemajú funkciu analogickú protilátkam imunitného systému živočíchov⁷.

Na izoláciu lektínov sa využívajú práve tieto ich schop-



Obr. 1. Afinitná chromatografia surového proteínového extraktu z proteínových teliesok *Pinus nigra* na GlcNAc-C-glykozylovanom nosiči Spheron 300 poskytujúca *P. nigra* lektín 5 homogénny v SDS-PAGE (pre detaily pozri cit.⁹)

nosti špecificky viazať sacharidové štruktúry. Dnes je už komerčne dostupný veľký počet rôznych glykozylovaných matric na afinitnú izoláciu rôznych lektínov ale aj sacharidovoaktívnych enzýmov. Lahko dostupné glykozylmethylamíny (napr. 2-acetamido-2-deoxy- β -D-gluko-pyranozylmethylamín⁸, *I*) ako nehydrolyzovateľné analógy glykozylamínov predstavujú ďalšiu, alternatívnu možnosť takého využitia, napr. po ich konjugácii s chloráciou aktivovaným poly(2-hydroxyetylmetakrylát)ovým nosičom Spheron (Lachema) na prípravu glykozylovanej matrice *II*.



Táto matrica sa ukázala ako veľmi výhodná na izoláciu lektínu borovice čiernej (*Pinus nigra* Arn.), ktorý mohol byť získaný v jedinom separačnom stupni (obr. 1)⁹.

Glykozylmethylamín *I* ako aj analogické deriváty odvodené od iných monosacharidov boli využité aj v ďalších nových aplikáciách na výskum lektínov. Týmto aspektom ako aj možnostiam využitia sacharidov v medicíne¹⁰ je venovaná posledná časť prednášky.

LITERATÚRA

- Grant č. 2/7144, VEGA MŠ SR, grant 2/5059, SAV.
- Nagai Y.: Pure Appl. Chem. 69, 1893 (1997).
- Nagai Y.: Pure Appl. Chem. 70, 49 (1998).
- Gagneux P., Varki A.: Glycobiology 9, 747 (1999).
- Varki A.: Glycobiology 3, 97 (1993).
- Nicolson G. L.: Biochim. Biophys. Acta 457, 57 (1976); 458, 1 (1976).
- Lehmann J.: Carbohydrates. Structure and Biology. Thieme, Stuttgart, New York 1998.
- Petrušová M., Fedoroňko M., Petruš L.: Chem. Papers 44, 267 (1990).
- Nahálková J., Pribulová B., Švitel J., Königstein J., Petrušová M., Gemeiner P., Petruš L.: Chem Papers 53, 340 (1999).
- McAuliffe J. C., Hindsgaul O.: Chem. Ind. 170, 3 March 1997.

L. Petruš, J. Nahálková, P. Gemeiner and M. Petrušová: Research of Carbohydrates as the Diversity Factor of the Living Matter

An overview of the biological roles of carbohydrate chains in glycoconjugates is given with respect to their immediate impact on the diversity of the living matter. Some space is devoted also to new applications of glycosylmethylamines in the lectin research.

P04 STAV CHEMICKÉHO PRŮMYSLU NA ÚZEMÍ ČR A PŘÍLEŽITOSTI PRO JEHO ROZVOJ

ANTONÍN MLČOCH a FRANTIŠEK DVOŘÁK

Svaz chemického průmyslu České republiky

Krátký pohled do historie

Charakteru průmyslové výroby doznává produkce chemických výrobků v 19. století, kdy byl vytvořen základ chemického průmyslu v českých zemích, orientovaný v té době především na výrobu anorganických produktů a hnojiv. Koncem 19. století a začátkem 20. století dochází k bouřlivému rozvoji celé řady dalších oborů chemického průmyslu, jako výroby léčiv, barviv, nátěrových hmot, organických sloučenin, výbušnin, technických plynů, chemického využívání vedlejších produktů koksování černého uhlí a dalších oborů.

Také zpracování kaučuku má dlouholetou tradici. První závody byly vybudovány ve 2. polovině 19. století. Koncem 19. a začátkem 20. století vznikly první rafinerie ropy.

V období mezi 1. a 2. světovou válkou byl již chemický průmysl v tehdejší Československu významným průmyslovým odvětvím, rozvíjeným též za účasti zahraničního kapitálu, zejména anglického, francouzského, německého a některé významné chemické společnosti v Československu naopak rozvíjely své aktivity v zahraničí.

Po druhé světové válce podíl chemického průmyslu dosáhl cca 7 % na celkové průmyslové produkci. Jeho rozvoj byl orientován v souladu s tehdejší hospodářskou strategií na vysokou soběstačnost v klíčových výrobcích surovinového charakteru a zapojení chemického průmyslu v ČR do trhu východního bloku. Byla rozvíjena především výroba ropných a petrochemických produktů, primárních plastických hmot, průmyslových hnojiv, syntetických kaučuků a vláken a základních anorganických a organických výrobků.

Po rozpadu východoevropského trhu počátkem 90. let se chemickému průmyslu tehdejšího Československa podařilo v poměrně krátké době přeorientovat zahraniční obchodní vztahy na země západní Evropy, které se staly největším obchodním partnerem ve vývozu i dovozu. Přetrvávající výrobová struktura chemického průmyslu ČR, orientovaná převážně na velkotonážní produkty a vysoký růst domácí poptávky po liberalizaci domácího trhu v 90. letech byly příčinou vzniku nevyvážené obchodní bilance zahraničního obchodu s chemickými produkty s vysokým podílem výrobků s relativně nízkou přidanou hodnotou ve vývozu a naopak vysokým podílem výrobků s vyšší přidanou hodnotou, jako jsou například léčiva a chemické speciality, v dovozu. Ke změnám výrobové struktury chemického průmyslu v České republice dochází v posledních letech zejména velmi dynamickým rozvojem gumárenského průmyslu, výrobků z plastů a také čistících a pracích prostředků nejen pro krytí domácí spotřeby, ale i pro vývoz.

Současnost chemického průmyslu v České republice

Do chemického průmyslu jsou v České republice zahrnovány tři agregace, a to:

- rafinérské zpracování ropy,

Tabulka I

Přehled produkčních a ekonomických ukazatelů chemického průmyslu v ČR v r. 1999

Ukazatel	Jednotka	Průmysl							
		zpracování ropy ^a		chemický a farmaceutický		gumárenský a plastikářský		chemický celkem	
		1999	index 99/98 v %	1999	index 99/98 v %	1999	index 99/98 v %	1999	index 99/98 v %
Tržby z prům. činnosti v běžných cenách	mil. Kč	40 440	111,2	92 417	98,2	58 927	108,3	191 784	103,8
Tržby z prům. činnosti ve stálých cenách	mil. Kč	34 011	98,7	78 353	98,4	46 124	108,1	158 488	101,1
Vývoz (včetně zušlechťovacího styku)	mil. Kč	7 020	124,8	61 162	99,7	42 213	121,8	110 395	108,6
Dovoz ^b (včetně zušlechťovacího styku)	mil. Kč	19 824	139,4	112 399	106,4	53 860	113,8	186 083	111,3
Počet pracovníků	osob	3 875	93,7	42 125	88,7	42 530	99,1	88 530	93,6
Přidaná hodnota ^c	mil. Kč	4 470	84,2	22 752	94,9	14 583	108,2	41 805	97,8
Hospodářský výsledek před zdaněním ^c	mil. Kč	1 798	54,2	1 615	51,3	4 381	140,4	7 794	81,3
Vlastní jmění ^c	mil. Kč	20 368	99,2	56 367	99,1	19 124	105,6	95 859	100,4
Výkony ^c	mil. Kč	40 832	112,5	85 532	99,6	44 540	98,5	170 904	102,1
Investice v běžných cenách	mil. Kč	4 837	329,0	7 107	59,1	7 054	126,9	18 998	99,7

^a Údaje zahrnují i koksárenský průmysl kromě vývozu a dovozu, ^b údaje zahrnují veškerý dovoz tj. i dovoz výrobků chemického průmyslu i pro jiná odvětví, ^c údaje za organizace se 100 a více zaměstnanci, ostatní ukazatele za organizace s 20 a více zaměstnanci

- chemický a farmaceutický průmysl,
- gumárenský a plastikářský průmysl.

Pozici chemického průmyslu v průmyslu České republiky vyjadřují jeho podíly na tržbách celého průmyslu v % (v roce 1999):

chemický průmysl celkem	12 %
v tom: zpracování ropy	2 %
chemický a farmaceutický průmysl	6 %
gumárenský a plastikářský průmysl	4 %

Chemický průmysl zaujímá v tržbách čtvrtou až pátou pozici mezi průmyslovými odvětvími České republiky spolu s odvětvím výroby dopravních prostředků (po výrobě a rozvodu elektřiny, plynu a vody, výrobě kovů a kovodělných výrobků a průmyslu potravin a nápojů).

Rozhodující hospodářské ukazatele, vykázané chemickým průmyslem a jeho agregacemi v roce 1999 jsou uvedeny v tabulce I.

Pro odvětví chemického průmyslu ČR byl rok 1999 rokem mírného oživení po ztrátě dynamiky v letech 1997 a 1998. V běžných cenách došlo v tomto roce k růstu tržeb o 3,8 % oproti r. 1998.

Vývoj objemu výroby lze odvozovat z dynamiky tržeb ve stálých cenách. Proti roku 1998 se zvýšily o 1,1 % (průmysl celkem zaznamenal pokles o 0,5 %) při diferencovaném vývoji v jednotlivých agregacích. V agregaci zpracování ropy došlo k mírnému poklesu tržeb o 1,3 % ve stálých cenách, ačkoliv v běžných cenách vzrostly o 11,2 % v důsledku růstu cen ropy na světovém trhu, devizových kurzů a na tyto příčiny navazujícího růstu cen ropných produktů. U ostatních dvou agregací

(chemický a farmaceutický průmysl, gumárenský a plastikářský průmysl) byl vliv cenového vývoje minimální, neboť zvýšení cen ropy a ropných výrobků se promítalo do cen produktů těchto agregací s několikaměsíčním zpožděním.

V roce 1999 byla kryta tuzemská spotřeba chemických produktů výrobci na území ČR zhruba ze 42 % (z toho výrobci ropných produktů z 82,6 %, chemických a farmaceutických produktů ze 33,8 %, gumárenských a plastikářských produktů z 28,4 %). Celková tuzemská spotřeba (tržby – vývoz + dovoz) činila 267 mld Kč a zvýšila se oproti r. 1998 o necelých 7 %.

Zahraněční obchod výrobky chemického průmyslu

je jedním z klíčových faktorů, ovlivňujících hospodářské výsledky chemického průmyslu v České republice. Podíl prodeje na vývoz na celkových tržbách se v chemickém průmyslu zvýšil ze 43 % v roce 1993 na 57 % v roce 1999 a dosáhl v roce 1999 110 mld. Kč (zvýšení o 100 % oproti roku 1993).

I přes trvale poměrně vysokou dynamiku vývozu ještě rychleji rostl dovoz, který se v roce 1999 zvýšil proti roku 1993 o 160 % a v roce 1999 činil 186 mld. Kč. V důsledku toho bilance zahraničního obchodu výrobky chemického průmyslu dosáhla v roce 1999 záporné hodnoty ve výši 76 mld. Kč proti 16 mld. Kč v roce 1993. Jednou z hlavních příčin je vysoká dynamika růstu domácí spotřeby v produktech, jejichž výroba není v České republice dostatečně rozvinuta. To se projevuje i v odlišné struktuře vývozu a dovozu.

Ve vývozu tvoří produkty s vyšší přidanou hodnotou (far-

maceutické produkty, barvy a barviva, kosmetika a čisticí prostředky a ostatní chemikálie) jen 28 % podíl, zatím co v dovozu téměř 43 % podíl.

Největším obchodním partnerem České republiky s chemickými produkty jsou země Evropské unie. Na ně připadá také největší podíl pasivní bilance zahraničního obchodu ve výši 65 mld. Kč, zatímco bilance se středoevropskými zeměmi je vcelku vyrovnaná a s ostatními zeměmi pasivní ve výši 11 mld. Kč, z toho se Švýcarskem činí pasivní bilance 4,1 mld. Kč a s USA 4,2 mld. Kč.

Nejvýznamějším obchodním partnerem je Německo, se kterým činil objem zahraničního obchodu v r. 1999:

Vývoz		Dovoz		Bilance mld. Kč
mld. Kč	podíl %	mld. Kč	podíl %	
35,2	32,1	64,0	34,4	-28,8

Ve vývozu z České republiky je Německo dominantním odběratelem průmyslových hnojiv, výrobků z plastů a gumárenských výrobků. Naopak v dovozu do České republiky zaujímá Německo zvlášť vysoký podíl na celkovém dovozu rovněž u výrobků z plastů, barev a barviv a chemických vláken.

Výrobní základnu chemického průmyslu v České republice tvoří 563 výrobních podniků s počtem zaměstnanců 20 a více, z toho v agregacích:

	Počet	
	podniků	zaměstnanců v podniku (průměr)
Zpracování ropy	6	698
Chem. a farm. průmyslu	152	277
Gum. a plastik. průmyslu	405	105

Rozhodující úlohu hraje 12 největších společností, které se podílejí na tržbách celého chemického průmyslu České republiky cca 60 %. Z 12 největších společností patří dvě do agregace zpracování ropy, osm do chemického a farmaceutického průmyslu a dvě do gumárenského průmyslu.

Podíl podniků se zahraniční kapitálovou účastí na celkovém počtu podniků chemického průmyslu v ČR činí cca 20 %, ale z toho šest největších se podílí na tržbách celého chemického průmyslu ČR více jak 33 %.

Mezi nejvýznamnější priority chemického průmyslu ČR patří péče o ochranu zdraví, bezpečnosti a životního prostředí. Chemický průmysl ČR se přihlásil k celosvětovému programu Responsible Care a jeho principy byly rozpracovány v programu „Odpovědné podnikání v chemii“, jehož úkoly plní všechny rozhodující podniky odvětví. Konkrétním výsledkem je výrazné zlepšení negativních vlivů chemického průmyslu na životní prostředí.

Šest významných společností chemického průmyslu již zavedlo řízení podle standartu EMS (Environmental Management System), nejčastěji podle ISO 14000 a šest dalších se na jeho zavedení připravuje. Velká pozornost se věnuje postupné harmonizaci legislativy ČR s legislativou Evropské unie v ob-

lasti ochrany zdraví, bezpečnosti a ochrany životního prostředí, týkající se chemického průmyslu.

Perspektivy a priority

Chemický průmysl je významnou součástí hospodářství České republiky a jeho výsledky výrazně ovlivňují její ekonomiku. V další perspektivě budou působit na vývoj chemického průmyslu na území ČR jako hybné síly:

- mobilizace vnitřních zdrojů a prostředků (finanční a lidské zdroje),
 - postupná integrace do globálních světových hospodářských struktur, zejména dosažení plného členství v EU.
- Další vývoj bude ovlivňován zejména využitím nabízejících se příležitostí, ke kterým patří:
- rozšíření integrace a zapojení českého chemického průmyslu do struktur evropského a světového chemického průmyslu, využití k tomu privatizaci zbývajících státních majetkových účastí v podnicích chemického průmyslu fúzí a akvizicí se zahraničními strategickými investory včetně investičních pobídek státu,
 - stabilizace a případná restrukturalizace majoritních majetkových podílů ve výrobní základně s cílem posílení hospodářského potenciálu a okruhu strategických rozhodování v oblasti ucelených provázaných programů rozvoje, modernizace a specializace,
 - zvýšení inovačních aktivit a jejich frekvence využíváním státních pobídek, pobídek EU i vlastních zdrojů pro rozvoj vědy a výzkumu a přístup k programům a financování EU v této oblasti,
 - urychlená harmonizace legislativy ČR s legislativou EU týkající se specificky chemického průmyslu vedoucí ke zlepšení volného vstupu do trhů EU,
 - důsledné uplatňování strategie Responsible Care a principů EMS a EMAS v podnicích českého chemického průmyslu,
 - zvýšení exportní výkonnosti, zlepšení vývozního portfolia ve prospěch produktů s vyšší přidanou hodnotou a lepší využívání všech potencionálních zdrojů,
 - výrazné zvýšení produktivity práce včetně racionalizace obslužných činností,
 - další zvyšování kvalifikace pracovníků, zejména v oblastech řízení, marketingu a obchodu, informačních technologií, legislativy i jazykových znalostí,
 - přístup k programům EU orientovaným na rozvoj méně rozvinutých regionů.

P05 NEW PATHWAYS FOR PROVIDING CHEMICAL INFORMATION TO ACADEMIC RESEARCH AND EDUCATION

PAUL PETERS

Science Information Int. Ltd, The Hague, Netherlands, e-mail: ppeters@siil.com

The year 2000 marks the fifth anniversary of SciFinder, a desktop research tool created by Chemical Abstracts Service (CAS). Looking back on the progress of this innovative research service and its acceptance by scientists around the

world, one can see that SciFinder has lived up to its stated objective to change the way scientists conduct research. CAS has brought the SciFinder interface to its databases also to the academic community under the name SciFinder Scholar. The year 2000 has seen a breakthrough development in pricing and added functionality for the academic organizations interested in making this powerful tool available to all scientists on their campus.

From the beginning of the publication Chemical Abstracts in 1907, the organization now called Chemical Abstracts Service (CAS) has been dedicated to leading chemists and other scientists to the chemistry-related literature and patents they need. Some means of surveying this information is necessary for scientists to build upon the work of their colleagues and also to avoid duplication of effort. Moreover, the patenting process requires a careful examination of "prior art"; that is, previously published information that relates to an invention or novel substance. It has been possible since the mid-1960s to search and retrieve information from CAS databases electronically. Since 1983, CAS has made all of these databases available on the STN International network, an online system that CAS operates in cooperation with FIZ Karlsruhe and the Japan Science and Technology Corporation.

But most scientists lack the training or time to master the techniques of information retrieval that online services have traditionally required. For many years, the task of online searching was left to the information specialist, a specially trained librarian, in many organizations, and the chemist was one step removed from the information he used to find for himself in the printed CA. Traditional online services are very effective in the hands of a trained information specialist, but to the uninitiated they are difficult to use. Searching online has typically meant selecting the right databases, phrasing the query in the appropriate "command language" with carefully chosen search terms and Boolean logic operators, and then executing the search.

CAS wondered to what extent chemists were really going to information specialists with their research questions. In an earlier study an information audit conducted by CAS found that only 32 % of inquiries from the company's chemists were sent to information specialists. Of the remaining 68 %, 41 % were handled through printed publications, while 27 % simply were not answered. Many academic organizations make certain information tools available to their scientists and students. If a research tool could be produced to enable scientists to answer 80 % of their own questions, while the remaining 20 % (presumably the more complex search questions, e.g. for patentability) were referred to the organization's information specialists, the gain in productivity would be enormous. CAS set out to do just that.

A New Approach to Finding Information

After assessing user needs, CAS decided a key objective of the new product would be to give scientists more control over the direction they wanted to follow in their research. The new program would find multiple answer sets, providing possible answers despite any syntax errors, spelling mistakes, or other problems that novices encounter. CAS also wanted to give chemists faster access to scientific journals and an easy way to become aware of the new studies regularly recorded in

the CAS database. Most importantly, the process of asking a question had to be conversational and intuitive. This required a Graphical User Interface (GUI) that scientists could start using with virtually no training.

Software development and testing progressed during 1993 and 1994 and the product was subjected to extensive testing by chemical and pharmaceutical companies worldwide, beginning with the first prototype in July 1993. The alpha test included 100 users from five sites, one in Europe, using a variety of hardware and operating systems. A year later, beta testing began with eight additional companies, concluding in March 1995. A significant internal testing effort at CAS complemented the customers' tests.

With so much planning and testing, it was no surprise that SciFinder was an immediate success upon its introduction in 1995. The information Industry Association honored SciFinder with the HotShots award in 1995, naming it "Best Science/Technology Service" of the year. Both the original SciFinder version and a substructure search capability introduced later won the prestigious R & D 100 awards as the most technologically significant new products of the year. SciFinder Scholar saw its first sales in Europe in December of 1998 with the University of Manchester. Especially in 2000 over 30 universities (by mid June 2000) have now purchased access to SciFinder Scholar. A large number of universities are currently in a trial period.

Access to the World's Leading Chemical Databases

SciFinder provides access to several CAS databases, including the comprehensive file of bibliographic records, CAplus. Like the familiar publication Chemical Abstracts, the database covers worldwide literature from all areas of chemistry, biochemistry, chemical engineering, and related sciences from 1967 to the present. CAplus contains records for all the documents selected for coverage and indexing by CAS. Document types include journal articles from some 8,000 journals plus conference proceedings, technical reports, books, dissertations and reviews. Unlike any other database of its kind, CAS contains both scientific literature and patent documents from more than 30 national and international patent offices.

CAplus also includes references to documents not indexed by CAS for coverage in the printed CA. These additional references are derived from cover-to-cover analysis of more than 1,400 key scientific journals. Some of the additional references are to journal articles while others are for document types not covered in CA, such as biographical items, book reviews, editorials, errata, letters to the editor, news announcements, product reviews, and other material.

To make CAplus as current as possible, CAS includes not only fully indexed records but also additional records in the process of being indexed by CAS analysts. The latter include bibliographic information, even if an abstract is not yet available. CAS also covers information found at preprint servers and ASAP articles. The abstracts are added as soon as they become available.

Complementing the bibliographic information in CAplus is the CAS Registry database, the largest substance identification system in the world. The substances represented in Registry are derived primarily from the literature and patents that

CAS scientists index for the CA databases. For each newly encountered substance a unique CAS Registry Number is assigned. These concise numeric identifiers are used in reference works, databases, and regulatory compliance documents around the world to identify substances without the ambiguity of chemical nomenclature.

CAS has made other databases accessible through SciFinder since its introduction. SciFinder and SciFinder Scholar access now includes a chemical reaction database called CAS-REACT. This database offers reaction information derived from documents covered in the organic sections of Chemical Abstracts – journals from 1985 to the present and patents from January, 1991 to date. Both single-step and multistep reactions are included. The reactants, reagents, and products are structure-searchable with a single reaction query. Roles, reaction sites, and mapping of atoms between reactants and products are also structure-searchable. Additionally SciFinder and Scholar also provide access to CHEMCATS, a database with information on commercially available chemicals from over 580 catalogues. Users will find a hypertext link indicating “Commercial Sources” to indicate their substance has information from at least one supplier in this database.

Research from the Czech Republic covered in Chemical Abstracts

CAS covers information from 150 countries in scientific publications written in over 60 languages. The bibliographic information characterizing the source of the publication also captures the affiliation of the first author. If we use this information for an analysis of the publications originating from Czech companies, research institutes, academia and individuals we get an idea of the international coverage of the information in the CAS databases. In the last 5 years, 17,500 publications have been covered in CAplus which have the affiliation of the first author listed as the Czech Republic.

The type of documents of the 17,500 publication shows 90 % to be from journals, 5 % from patents, and 5 % from conference papers. Since the CAplus database consists of 18 % patents for all publications, it is clear that scientists in the Czech Republic more dominantly publish their research finding in journals. The language distribution of the 17,500 publications shows that 75 % of these publications being published in English, 22 % in Czech and 1 % for Slovak, German and all other languages. CAS covers about 70 journals in Czech representing 3,232 references in the period 1995-present. The top referenced journals in Czech are given in the following Table I.

Out of these 17,500 publications 38 % were from authors at the Academy of Sciences of the Czech Republic, 29 % from all Czech universities combined and the remaining 33 % from other research organizations, companies and individuals. An analysis of the 4,537 publications from the different universities shows a distribution shown in the Figure 1.

CAS covers a large variety of chemistry and related scientific areas. Over a 40 % of the new information coming into the CAS databases is devoted to biochemistry, with subjects like pharmacology, toxicology, genetic methods, plant biochemistry, food chemistry, etc. About 27 % are for physical, inorganic and analytical sections with subjects like electric and magnetic phenomena of materials, thermodynamics, nuclear

Table I
Top referenced journals

Journal title	Number of refs.
Chem. Listy	559
Hutn. Listy	242
Cesk. Slov. Farm.	241
Chem. Prum.	175
Slevarenstvi	168
Vodni Hospod.	146
Sklar Keram.	122
Kovove Mater.	107
Plasty Kauc.	106
Zvaranie	96

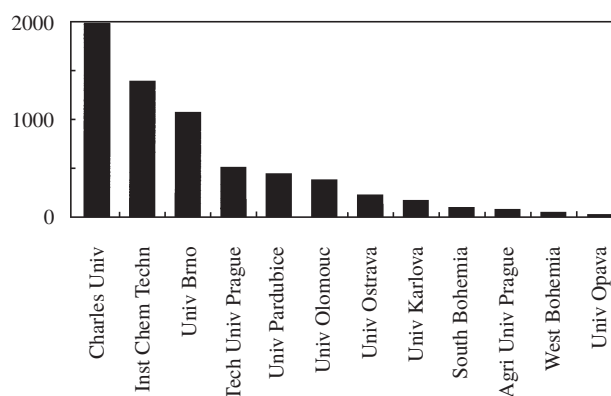


Fig. 1. Distribution of publications originating from Czech universities

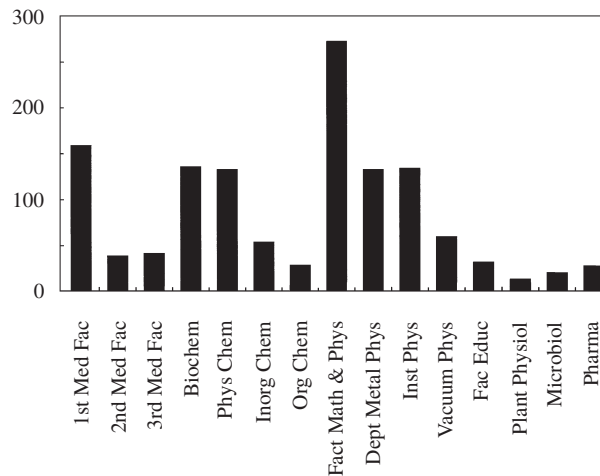


Fig. 2. CAS subject areas for the different units of the Charles University

technology, etc. More than 20 % is for applied chemistry giving a wide range of technologies and products like detergents, textiles, pharmaceuticals, ferrous and non-ferrous metals and fossil fuels. The remaining part is for the pure organic

and macromolecular chemistry sections. A full list of the 80 sections for subject coverage can be found on the CAS website at <http://www.cas.org.PRINTED/sects.html>

The subject areas can also be illustrated by examining the different departments, faculties and institutes of one university. Figure 2 shows the top ranked divisions of the Charles University at Prague. It is clear that CAS databases are a valuable source for a larger variety of faculties and institutes in natural sciences.

How SciFinder Works

Upon its arrival on the desktops of Beta testers, SciFinder clearly demonstrated a new and simpler approach to finding information. The basic interface is still in effect today. Instead of a blinking cursor waiting for the users to enter a command, the opening screen of SciFinder's graphical user interface (GUI) presents several pathways to knowledge: The SciFinder and SciFinder Scholar user explores information easily by chemical substance (exact structure, molecular formula or substance ID), reaction, substructure, research topic, author or document identifier. Searches are conducted in a user-friendly, question-and-answer format, using internal dictionaries and a thesaurus to look up key terms in the request phrase and increase the search power.

Most importantly, SciFinder is designed to make searching easy for the scientist despite the sophisticated algorithms that come into play in the background. Unlike "command line" search systems that expect the user to anticipate the variety of terms a database may contain for a certain concept, SciFinder automatically takes synonyms into account. For example, let's say the scientist describes the research topic as follows: "I am interested in catalysts for coupling in Stille reactions."

There is no need for the scientist to specify other terms such as "catalysis, catalyzed, catalytic, etc" that may have been used in the literature in place of "catalysts". Furthermore, there is no need for the SciFinder user to decide whether the answers should include literature that discusses that discusses all 3 concepts of this search or should be limited to just those documents that discuss both catalysts and Stille reactions. SciFinder reports the results for these concepts separately and in combination. For a combination of the terms, the user can select an answer set where the terms are closely associated with one another (appear in the same sentence) or anywhere in the reference

After obtaining the list of references from the scientists' selected candidate, the scientist can examine all the relevant answers, or may choose to refine his answer set. SciFinder includes a "Refine" tool that makes it possible to select a subset of the answers, limited by any of several criteria: author name, research topic, document type (e.g. journals or patents), language, or publication year. The other tool offering a better understanding of the answers retrieved is the "Analyze" tool. This tool offers a view of the statistical breakdown of the retrieved answers by several criteria, including author name, index term, company/organization name, CAS Registry number, publication year, CA Section title or journal name. From the listed entries in this overview, the scientist can select relevant terms and use these again to narrow down the answers.

Today, as with all CAS electronic search services, SciFinder provides not only a set of references in response to the

user's questions but also a link to the full-text of the identified journal article or patent, whenever possible. This is accomplished through the ChemPort Connection feature that works automatically behind the scenes when the user clicks on the PC icon that appears to the right of an applicable reference to signal the availability of electronic full text. The user is then presented with a ChemPort options page that may show a number of choices for accessing the full-text document.

For example, if the user or the user's company subscribes to the journal in which the referenced article was published, the user will want to engage the ChemPort option that says "Subscribers view e-article". The user can click to view either an HTML or PDF version on the publisher's Web site. If applicable, other options appear for accessing the full-text through a subscription agent or the user's in-house library.

CAS is not content to rest upon the success and renown that SciFinder has already won in the scientific community. A major new set of capabilities is planned for introduction in the SciFinder 2000 and SciFinder Scholar 2000 version.

SciFinder is one of several search tools that CAS offers professional information specialists, scientists, or other less frequent searchers to enable them to draw up on the wealth of information in CAS databases. Other products include traditional online searching offered in the STN network, assisted searching with STN Express personal computer software by which most STN users search the network, and new interfaces available on the World Wide Web-STN Easy and STN on the Web.

If a scientist desires both ease of use, convenience, and a set of sophisticated search and retrieval tools that operate smoothly in the background in response to questions asked simply and naturally, SciFinder is an excellent research assistant that will soon be even better.

P06 ADVANCES AND TRENDS IN ENVIRONMENTAL CHEMISTRY – THE CASE OF PERSISTENT, BIOACCUMULATIVE AND TOXIC COMPOUNDS (PBTs) IN THE ENVIRONMENT

IVAN HOLOUBEK

*RECETOX – TOCOEN & Associates, Veslářská 230B, 637 00
Brno, Czech Republic, e-mail: holoubek@chemi.muni.cz, http:
//recetox.chemi.muni.cz/*

Introduction

Organic substances that are persistent, bioaccumulative and possess toxic characteristics likely to cause adverse human health or environmental effects are called PBTs (Persistent, Bioaccumulative, Toxic substances). In this context, "substance" means a single chemical species, or a number of chemical species which form a specific group by virtue of *a*) having similar properties and being emitted together into the environment or *b*) forming a mixture normally marketed as a single product. Depending on their mobility in the environment, PBTs could be of local, regional or global concern¹.

Subclass of PBTs so called POPs (persistent organic pollutants) is group of compounds, which are prone to long-range atmospheric transport and deposition^{1,2}. The global extent of POP pollution became apparent with their detection in areas such as the Arctic, where they have never been used or produced, at levels posing risks to both wildlife³ and humans⁴.

UN-ECE initiative, which was started within the UN-ECE region (comprising eastern and western Europe, Canada and USA) in 1992, had prepared the Protocol on POPs². The Protocol includes 16 POPs and the main objective of it is to control, reduce or eliminate discharges, emissions and losses of POPs. Beside this UN-ECE initiative was started similar programme of United Nations Environment Programme in the co-operation with the International Forum for Chemical Safety⁵. This UNEP/IFCS programme includes 12 POPs.

The expert groups of both international bodies call for new data needs for exposure and fate assessments. Especially, for data which are available for a particular region and they should obviously be used in the assessment process. These international experts strongly recommend to study the fate and distribution of the selected chemicals in different regions using compartment mass balance models which must be verified by used of real measured data. The most serious data gap for the prediction of environmental behaviour is degradation rates and their regional variability based on specific transport conditions, more data need to be collected in this area. The main topic of further research is study of deposition/emission processes, transformation processes and bioavailability of POPs and PBTs in terrestrial ecosystems¹.

Global Distribution of POPs

During the past three decades, analytical data have revealed global contamination of aquatic and terrestrial environments^{6,7}. In large measure, this is the logical consequence of the physical and chemical properties of POPs:

- POPs are highly resistant to chemical and biological degradation. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and other chlorinated pollutants, particularly the highly chlorinated ones, have been known for some time to persist in soils, water, sediment and biota for long periods of time.
- POPs are non-polar molecules that can accumulate in fatty tissues. This results in their biomagnification in the higher trophic levels of the food chain^{8,9}.
- Many from various POPs were/are found in pristine areas where there are no known sources of release to the environment, demonstrating that POPs are subject to long-large transport from their initial source.

Researchers have concluded that the major mechanism for this mobility is a cyclical evaporation from soil and water surfaces in which winds lift POPs into the air along with water vapour and dust, eventually depositing them with rain, snow, or adsorbed to particles. With repeated evaporation and deposition, the net result is movement of POPs such as PCBs and some organochlorinated pesticides (OCPs) over long distances in the direction of atmospheric air movements. Models of this mobile behaviour correlate well with the measured POP concentrations in the northern hemisphere¹⁰.

For example, Tanabe et al.⁶ measured PCB concentrations in southern and eastern Asia and the surrounding seas, and pin-pointed the contribution of various PCB sources. From

their work, in addition to data gathered from North America and Europe, it is possible to draw some general conclusions:

- Because of their environmental mobility, PCBs eventually enter a global pool of these contaminants and are available for recycling and redistribution^{11,12};
- Because of the mobility and persistence of PCBs, environmental concentrations of PCBs tend to be uniform throughout the globe⁶;
- Based on monitoring data, the polar regions appear to be an environmental sink for PCBs¹³.

Similar results were measured for many other POPs from various regions round the world. Recently, the review of POPs problems in the Central and eastern European countries were prepared¹⁴.

Trends and Environmental Recycling of POPs

The basic trends of usage and emission to the environment consist from the following steps – they are common for many other POPs¹⁵:

- 1) synthesis and development for use earlier in this century, in this case in the 1930s;
- 2) increasingly widespread use in Europe and North America and other industrialised regions through the 1950s and 1960s;
- 3) concerns over environmental persistence and food-chain accumulation in the 1960s/early 1970s, resulting in restrictions in usage in Europe and North America; and
- 4) reductions in emissions in Europe, North America and other industrialised regions arising from the bans/controls in the 1970s through the 1980s and 1990s.

This general pattern may be unrepresentative of the global emission profile when the chemical is used extensively outside of Europe and North America (following a global shift in the place of manufacture).

These trends in emission have had fundamental implications for concentration trends in air, soil, water and sediments and for magnitude and direction of fluxes between these compartments for POPs capable of dynamic, multimedia exchange. Likely the response to the maximum of emission phase in the 1950s and 1960s has been deposition from the atmosphere to greatly exceed volatilisation to it in the 1940–60/70s and for reverse to have applied in the more recent past. Base on these approaches we can describe the hypothetical responses of the air and the soil compartments to the emission pulse. Air concentration can be expected to respond rapidly to the increasing emission (1940–60s) and to reflect it. However, as the primary sources became controlled/reduced air concentrations initially reduced, but in more recent times may actually have been “maintained” by volatilisation (“outgassing”) of recyclable POP compounds from the terrestrial and aquatic compartments. The time over which they are maintained will be dependent on a number of factors, such as the size of the “reservoir” of compound in the soil/sediment/water compartments, persistence in the soil/sediment compartments, physical-chemical properties of the compound and whether there is free exchange of the compound which has been deposited in the past (i.e. is adsorption/desorption of the POP completely reversible?). For some compounds, which may have entered the soil or water body primarily associated with particula-

te deposition, outgassing will be limited and concentrations/burdens in these compartments will tend to remain high/increase¹⁵⁻¹⁷.

For others, which readily enter the gas phase, outgassing will result in the soil/water body concentration/burden declining. Research in the Great Lakes area provides powerful evidence for these long-term trends and reversals of the air-surface exchange flux¹⁵. Sediments cores show deposition of POPs to the lakes reflecting the hypothetical emission trend, whilst mass balance calculations, analysis of paired air-water samples and monitoring of air concentrations all provide evidence that volatilisation now exceeds deposition, i.e. the water bodies now act as sources to atmosphere, rather than as sinks. Historical reconstructions of soil and air concentrations for PCBs in the U.K. also suggest a reversal in the long-term net flux¹⁸. Several researchers have shown atmospheric concentrations of re-cyclable POPs respond to seasonal or diurnal changes in temperature¹⁹⁻²¹. When this happens, it suggests that the air concentration is “controlled by” secondary re-cycling rather than fresh/ongoing primary emissions (e.g. as for PCBs). In contrast, PCDDs/Fs and PAHs air concentrations are generally higher in the winter than the summer – probably indicating that primary combustion sources are still the principal source to air^{15,16,22}.

Bioaccumulation, Metabolism and Effects of PBT Compounds

Bioconcentration and the bioconcentration factor (BCF) refer to the uptake of a chemical by an aquatic organism from water¹. Bioaccumulation refers to uptake from both water and food and the bioaccumulation factor (BAF) is the ratio of organism and water concentrations. Biomagnification factors are usually the ratio of concentration in the predator to that in the prey, possibly on a lipid-adjusted basis. Not all of the chemical present in the water is necessarily available because of sorption to suspended and dissolved matter, usually organic in nature. The phenomenon is referred to as bioavailability. The most frequently employed descriptor of bioconcentration and bioaccumulation for non-polar organic compounds is the octanol-water partition coefficient, which quantifies hydrophobicity as a determinant of partitioning from water to lipid phases.

Because of their low solubility in water and their resistance to chemical and metabolic degradation, most PBTs are eliminated from organisms very slowly¹. As a consequence of this persistence, PBTs can accumulate to relatively high levels in biota even at low environmental exposures. Phytoplankton can sorb dissolved DDT, HCB and PCBs directly from the water and it has been suggested that DDDT may be accumulated directly through gill membranes in Arctic char²³. However, in the aquatic environment the primary route of initial entry into the food chain is through active uptake of PBT-contaminated particulate matter by filter-feeders and plankton²⁴ and at higher trophic levels dietary uptake is more important than direct absorption. Deposition and degradation processes and the bioavailability of POPs in terrestrial ecosystems are less well understood. However, it is known that PBTs can be absorbed through plant surfaces; pine needles have been found to be useful indicators of atmospheric contamination by PBTs. For many from them (HCB, HCHs), the indications are that the

air/plant/animal contaminant pathways is the major route taken by these compounds into terrestrial food chain, for example in the Arctic.

The resistance of PBTs to chemical and metabolic degradation means that they can become more concentrated the further they move up through food chains (biomagnification)¹. Biomagnification can lead to concentrations in top predators many orders of magnitude higher than in the environment. This is especially true of aquatic food chains, which tend to be more complex and longer than terrestrial food chains.

The concept of biotic persistence implies that compounds undergoing biomagnification are unlikely to be transformed at a high rate in living cells¹. It might be expected that PBTs would not tend to exert toxicity following metabolic transformation and indeed, high toxicity is generally associated with metabolically stable compounds such as PCDDs/Fs and coplanar PCBs.

Research during recent years has demonstrated a number of important exceptions to this general rule with methylsulphonyl-containing PBT metabolites (e.g. of PCBs and DDT) having been found in mothers milk, as well as in the tissues of marine and terrestrial mammals and birds¹. Recently, a large number of hydroxylated metabolites derived from chlorinated and brominated aromatic compounds have been demonstrated in human blood plasma as well as in the blood of wild mammals (seals), birds (albatrosses) and fish (salmon). These metabolites exhibit a number of specific effects that add to the profile of activities of their parent compounds^{1,25}.

The rate of formation of metabolites is highly dependent on the degree and position of chlorination¹. In general, metabolite formation decreases with increasing chlorination. In addition, the position of the chlorine-substituents is an important factor. Therefore, POP congeners with chlorine substitution on *meta* and *para*-positions show much lower rates of metabolism (2,3,7,8-substituted PCDDs/Fs). The rate of metabolism is highly species dependent. In general, lower organisms like crustacea and fish have a lower metabolising capacity than mammals. These species and congener-dependent differences in the congener patterns of parent compounds and the presence and amount of metabolites formed in different species. This may have important implications for the toxic potency as well as the profile of effects of POPs. In fact, there is a wide species difference in sensitivity and toxic profile for PBTs such as PCBs, PCDDs or PCDFs.

The acute effects of intoxication on animals (from laboratory studies, and accidental spills) and on humans (from accidental consumption of contaminated food) have been fairly well documented for certain PBTs¹. The long-term effects of high-level accidental releases are still not very well known. Acute and chronic occupational exposure to PBTs of concern in some development countries where they continue to be used in tropical agriculture.

The often complex and subtle effects of chronic, low-level environmental exposure to PBTs are less well understood¹. In the environment, the universal exposure of organisms to low levels of a wide range of chemical contaminants (and possibly, to stresses of a non-chemical nature) makes it extremely difficult to ascribe an observed effect to any particular one of them. There is also the possibility that, in the environment, toxic substances in combination may act additively, antagonistically or synergistically. There are experimental animal

data indicating the existence of interactive effects for complex mixtures of PBTs.

There is experimental evidence for some PBTs that cumulative low level exposures in animals may be associated with chronic sub-lethal effects such as immunotoxicity, dermal effects, impairment of reproductive performance and carcinogenesis^{1,25}. The wide range of neurobehavioural, reproductive and endocrine alterations observed in experimental animals following in utero and lactational exposure to PCBs or PCDDs/Fs, have been described²⁵. There are also subtle changes observable in neurodevelopmental and thyroid hormone parameters in human infants at background human body burdens.

Future Research Topics

The environmental chemistry and ecotoxicology of PBTs is a fascinating, multidisciplinary, active and energetic area of scientific enquiry¹⁵.

We can define the future research topics for the next years in this field^{1,15,22}:

- improvements in the source inventories and refinements in pathways and exposure analyses, so that reliable, quantitative assessments can be undertaken;
 - more detailed, sophisticated and refined studies on the air-surface exchange of PBTs, drawing on the considerable expertise of other research communities who have studied trace gas/particulates fluxes for other contaminants; a key aspect of this work will be improvements in understanding and use of chiral compound techniques;
 - more measurements of the physicochemical properties of PBTs at different environmental temperatures are needed since many of the processes involved in air-soil and air-water exchange are strongly temperature-dependent;
 - global scale inventories, budgets and models, supplemented by a more comprehensive geographical coverage of chemical concentration and flux data;
 - increasing refinement and sophistication in the development of physico-chemical property-based models; this will be paralleled by improvements in the quality and reliability of the physico-chemical property databases for PBTs;
 - studies on the form, bioavailability/sequestration and remediation of PBTs in soils, sediments and groundwaters;
 - studies to further elucidate and quantify the subtle effects of PBTs on human and wildlife, including molecular modelling of biodegradation, transformation and toxicity mechanisms;
 - a shift from detailed studies on the more traditional PBTs (i.e. PCBs, PCDDs/Fs) to metabolites and newer class of PBTs (e.g. PBDEs, chlorinated paraffins, toxaphene) and perhaps more polar persistent compounds; and
 - further improvement of analytical methods to identify and quantify new or hitherto unknown PBTs, notably metabolites, stereoisomers and more polar PBTs.
- Further research is also¹:
- required on deposition/emission processes, transformation processes and bioavailability of PBTs in terrestrial ecosystems;
 - required on the phytotoxic effects of PBTs and their effects on soil microbial populations and soil fauna;
 - needed on transport processes, persistence, fate and effects of PBTs in aquatic media;

- required into the effects of mixtures of chemical similar to those actually encountered in the environment.

REFERENCES

1. Walack H. W., Bakker D. J., Brandt I., Brostrom-Lundén E., Brouwer A., Bull K. R., Gough C., Guardans R., Holoubek I., Jansson B., Koch R., Kuylenstirna J., Lecloux A., Mackay D., McCutcheon P., Mocarelli P., Taalman R. D. F.: *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 6, 143 (1998).
2. UN-ECE (1998): Draft Protocol to the Convention on Long-range Air Pollution on Persistent Organic Pollutants (EB.AIR/1998/2), The Convention on Long-range Transboundary Air Pollution. United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe, 1998.
3. Barrie L. A., Gregor D., Hargrave B., Lake R., Muir D., Shearer R., Tracey B., Bidleman T. F.: *Sci. Total Environ.* 122, 1 (1992).
4. Mulvad G., Pederson H. S., Hansen J. C., Dewailly E., Jul E., Pedersen M. B., Bjerregaard P., Malcom G. T., Deguchi Y., Middaugh J. P.: *Sci. Total Environ.* 186, 137 (1996).
5. UNEP (1996): UNEP Survey on sources of POPs. A report prepared for an IFCS expert meeting on POPs. Manila, Philippines, 17–19 June 1996, UNEP, Geneva.
6. Tanabe S.: *Environ. Pollut.* 50, 5 (1988).
7. Brydon J., Herod D., Thomson J., Szenasy-Boch E., Deocadiz E. S.: Polychlorinated biphenyls: overview and selected case studies. In *MBR* (1995), III/62-77.
8. Shaw G. R., Connell D. W., in: *PCBs and the Environment* (Waid J. S., ed.), Vol. 1, p. 121–133. CRC Press, Boca Raton 1986.
9. Shaw G. R., Connell D. W., in: *PCBs and the Environment* (Waid J. S., ed.), Vol. 1, p. 135–141. CRC Press, Boca Raton 1986.
10. Delzell E., Giesy J. P., Munro I., Doull J., Mackay D., Williams G., in: *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (Coulston F., Kolbey Jr. A. C., ed.), Ch. 5, p. 187–307. Academic Press, Inc., San Diego, CA 1994.
11. Iwata H., Tanabe S., Ueda K., Tatsukawa R.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 792 (1995).
12. Tanabe S., Iwata H., Tatsukawa R.: *Sci. Total Environ.* 154, 163 (1994).
13. Muir D. C. G., Wagemann R., Hargrave B. T., Thomas D. J., Peakall D. B., Norstrom R. J.: *Sci. Total Environ.* 122, 75 (1992).
14. Holoubek I., Kočan A., Holoubková I., Hilscherová K., Kohoutek J., Falandysz J., Roots O.: *Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals in the Central and Eastern European Countries – State-of-the-Art Report. The 2nd version.* TOCOEN REPORT No. 150a, 2000, RECETOX – TOCOEN & Associates, Brno, Czech Republic. Internet: <http://recetox.chemi.muni.cz/>.
15. Jones K. C., de Voogt P.: *Environ. Pollut.* 100, 209 (1999).
16. Holoubek I., Kohoutek J., Machálek P., Dvořáková I., Bretschneider B., Mitera J., Bureš V., Fara M.: The emission inventory of POPs (PAHs, PCBs, PCDDs/Fs, HCB) in the Czech Republic. *Organohalogen Compd.* (to be submitted; Dioxin'2000, Monterey).
17. Holoubek I., Ansorgová, A., Kohoutek J., Holoubková I.: *Organohalogen Compounds*, to be submitted.

18. Harner T., Mackay D., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 1200 (1995).
19. Hallsall C. J., Lee R. G. M., Coleman P.J., Burnett V., Harding-Jones P., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 2368 (1995).
20. Hillery B. R., Basu I., Sweet C. W., Hites R. A.: *Environ. Sci. Technol.* 31, 1811 (1997).
21. Lee R. G. M., Hung H., Mackay D., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2172 (1998).
22. Lohmann R., Jones K. C.: *Sci. Total Environ.* 219, 53 (1998).
23. Swain W., Colborn T., Bason C., Howarth R., Lamey L., Palmer B., Swackhamer D.: *The Great Waters Program Report*, Ch. 22. US EPA 1992.
24. Thoman R. V., Connolly J. P., Parkerton T. F.: *Environ. Toxicol. Chem.* 11, 615 (1992).
25. Brower A., Morse D. C., Lans M. C., Schuur A. G., Murk A. J., Klasson-Wehler E., Bergman A., Visser T. J.: *Toxicol. Ind. Hlth.* 14, 59 (1998).

P07 TVORBA APATITU NA CHEMICKY UPRAVENÉM TITANU

LENKA JONÁŠOVÁ a JAKUB STRNAD

Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Lenka.Jonasova@vscht.cz

Tato práce získala „Cenu Shimadzu 2000“

1. Úvod

Skelné a keramické materiály, které vytvářejí přímou pevnou vazbu s kostí prostřednictvím tvorby biologicky aktivního apatitu na svém povrchu, jsou již klinicky používány jako náhrady lidských kostí¹⁻³. Omezujícím faktorem většího rozšíření těchto materiálů jsou jejich nízké mechanické charakteristiky, zejména pevnost v ohybu a lomová houževnatost⁴. Za podmínek vysokého zatížení jsou klinicky používány kovové materiály (titan a jeho slitiny). Ty však nevytvářejí přímou vazbu s kostí, proto jsou testovány různé modifikace jejich povrchu, které by vedly k dostatečně rychlé tvorbě povrchové vrstvy hydroxyapatitu (HA)⁴⁻⁶.

Pro bioaktivitu materiálu je důležitá především rychlost tvorby HA na jeho povrchu při kontaktu s tělní tekutinou⁷. Tento děj je možné napodobit v prostředí simulované tělní tekutiny (SBF), jejíž složení se blíží složení anorganické části lidské krevní plazmy. Kokubo et al⁸ ukázali, že po úpravě titanu v NaOH se vytváří amorfní gelová vrstva TiO₂ obsahující Na⁺ ionty, na níž po expozici v SBF precipituje HA a lze proto usuzovat na bioaktivitu takto upraveného titanu *in vivo*

Tabulka I

Složení SBF v porovnání se složením anorganické části lidské krevní plazmy [mmol.l⁻¹]

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ⁺	Cl ⁻	(HCO ₃) ⁻	(SO ₄) ²⁻	(HPO ₄) ²⁻
SBF	142,0	5,0	2,5	1,0	131,0	5,0	1,0	1,0
Krevní plazma	142,0	3,6–5,5	2,12–2,6	1,0	95–107	27,0	1,0	0,65–1,45

(v živém organismu). Kim et al.^{8,11} dále zjistily, že následnou tepelnou úpravou lze tuto gelovou vrstvu stabilizovat, avšak se stoupající teplotou dochází k tvorbě apatitu pomaleji.

Další experimenty ukázaly, že tvorba sodno-titanicité vrstvy a následně i tvorba HA v povrchu po expozici v SBF není zcela reprodukovatelná, patrně následkem rozdílů v povrchové struktuře titanu, jež je závislá jednak na výrobním postupu, jednak na opracování předcházejícím alkalickému loužení⁹. Jako nejvhodnější úprava, která by potlačila rozdíly v povrchové struktuře, se ukázala expozice titanu v HCl za kontrolovaných redoxních podmínek za vzniku TiH₂ (cit.¹¹). Cílem předkládané práce bylo zjistit, jaký vliv na tvorbu HA má množství Na⁺ iontů zbylých v povrchové vrstvě po alkalické úpravě a různě násobném oplachu vodou s následnou tepelnou úpravou nebo bez ní.

2. Experimentální část

2.1. Vzorky a jejich úprava

Pro přípravu vzorků byl použit čistý titan (Austenal Dental-material, Sweden) ve formě disků o průměru 10 mm a tloušťce 1 mm. Po ultrasonickém umytí v benzínu a ethanolu byl povrch vzorků vystaven působení koncentrované HCl s přidávkou TiCl₃ v inertní atmosféře a to nejprve 90 min při 50 °C a následně 60 min při 40 °C. Po této úpravě byly vzorky dále upravovány 10 M vodným roztokem NaOH po dobu 24 hodin při 60 °C a následně omyty 1×, 2×, 3× nebo 5× ve 100 ml destilované vody a vysušeny při 100 °C.

2.2. Expozice vzorků

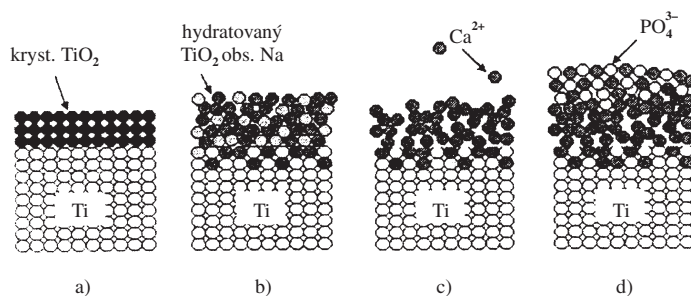
Vliv oplachu a tepelné úpravy na precipitaci apatitu v povrchu vzorků byl sledován v prostředí, které simuluje anorganickou část lidské krevní plazmy (SBF). Složení modelové tekutiny je uvedeno v tabulce I. Roztok byl pufrován 50 mM TRISem a pH bylo upraveno HCl na hodnotu 7,3 při 37 °C. Do roztoku byl přidán 0,1 % NaN₃, který zabraňuje kontaminaci a vzniku bakteriálních kultur.

Vzorky byly louženy za statických podmínek při 37 °C ± 0,4 °C po dobu max. 10 dní. Poměr povrchu vzorku a objemu roztoku byl S/V ≈ 0,05 cm². Po expozici v SBF byly vzorky omyty destilovanou vodou.

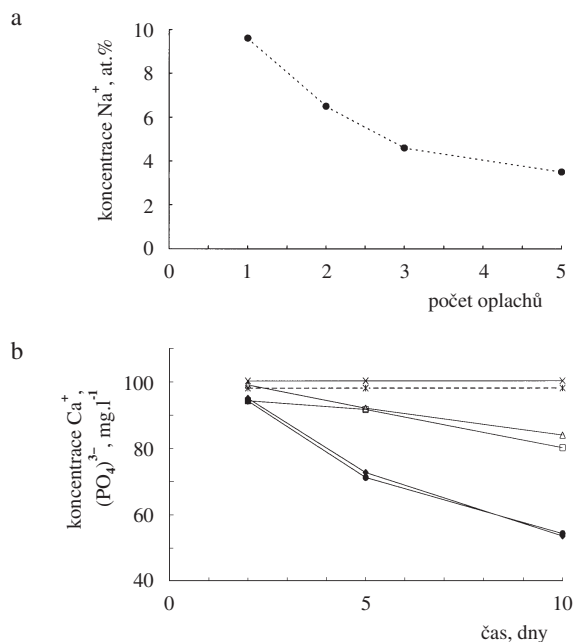
2.3. Analytické metody

Při sledování vlivu množství Na⁺ iontů v povrchové vrstvě byly koncentrace Na⁺ stanoveny metodou ESCA. Interakce vzorků s modelovým roztokem byly vyhodnocovány na základě analýz výluhů a sledováním změn v povrchu skel (RTG difrakční analýza).

Z hlediska hodnocení schopnosti a rychlosti tvorby hydro-



Obr. 1. Schématické znázornění možných změn na povrchu titanu po chemické úpravě a následné expozici v SBF

Obr. 2. a) Závislost koncentrace Na⁺ v povrchové vrstvě po různě násobném oplachu, b) časová závislost koncentrace Ca²⁺ a (PO₄)³⁻ v SBF při expozici vzorků po jedno- a pětinasobném oplachu ve srovnání s s teoretickou koncentrací roztoku bez vzorku, x Ca²⁺ – teor., x (PO₄)³⁻ teor., Δ Ca 1x, □ Ca 5x, ● (PO₄)³⁻ 1x, ◆ (PO₄)³⁻ 5x

xyapatitu na povrchu skel byly v loužicích roztocích sledovány změny koncentrace fosforečnanů a vápníku. Lze předpokládat, že úbytky těchto komponent indikují vznik vrstvy obohacené o P a Ca na povrchu vzorků. Koncentrace Ca²⁺ byly stanovovány metodou AAS na přístroji VARIAN, koncentrace (PO₄)³⁻ spektrofotometricky na spektrofotometru Shimadzu UV-1201. Pro správné spektrofotometrické stanovení fosforečnanů byla nejprve proměřena absorbní křivka. Maximum bylo nalezeno při vlnové délce 830 nm. Změny povrchu vzorků následkem tepelné úpravy byly sledovány difúzní reflexní IČ spektroskopii (DRIFT).

3. Výsledky a diskuse

3.1. Vliv množství Na⁺ iontů v povrchu na tvorbu HA

Na obrázku 1 je znázorněna představa o dějích, které by

mohly probíhat na povrchu titanu po chemické úpravě (a, b) a následné expozici v SBF (c, d). Po chemické úpravě v NaOH se vytváří vrstva hydrátovaného TiO₂ s Na⁺ ionty (b), které se po expozici v SBF „vyměňují“ s Ca²⁺ ionty z roztoku (c) a následně dochází k precipitaci apatitu (d).

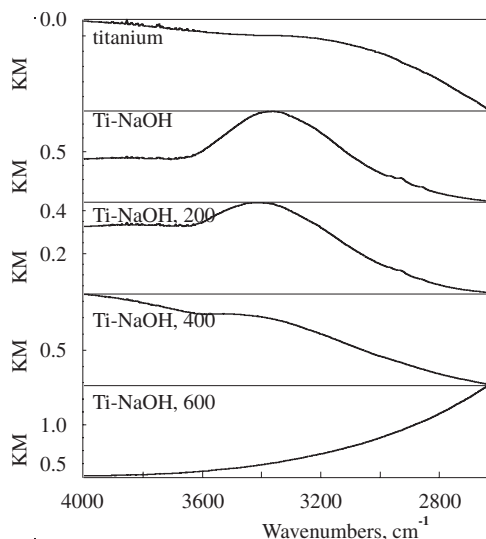
Cílem experimentů bylo zjistit, jaký vliv na tvorbu HA má množství Na⁺ iontů zbylých v povrchové vrstvě po alkalické úpravě a různě násobném oplachu vodou. Na obr. 2a) je vynesena závislost množství Na⁺ iontů po 1x, 2x, 3x nebo 5x oplachu. Rozdíl v obsahu Na⁺ je největší po jedno- a dvojnásobném oplachu, po troj- a pětinasobném je úbytek Na⁺ z povrchu téměř srovnatelný. Na obr. 2b) je porovnávána koncentrace (PO₄)³⁻ a Ca²⁺ po expozici vzorků v SBF s teoretickou koncentrací těchto iontů v modelovém roztoku. Při analýze výluhů byl naměřen výraznější pokles koncentrace (PO₄)³⁻ a Ca²⁺ po 5 dnech expozice vzorků v SBF. Z úbytků těchto komponent je možné usoudit na jejich zpětné srážení v povrchu titanu a na vznik vrstvy obohacené o fosfor a vápník. Změny koncentrace fosforečnanů a vápníku byly pro všechny vzorky srovnatelné.

Výsledky gravimetrické analýzy byly v souladu s výsledky analýz výluhů. Po 5 dnech expozice byl zjištěn výraznější a srovnatelný nárůst hmotnosti precipitovaného apatitu u všech vzorků, což odpovídá i výraznějšímu úbytku fosforu a vápníku z roztoku. Po 10 dnech byla změna již tak výrazná, že byl RTG difrakční analýzou potvrzen HA. Z naměřených hodnot lze usoudit, že se neprojevil vliv oplachu na rychlost tvorby HA, protože koncentrace sledovaných složek v roztoku a změny hmotnosti byly v jednotlivých časech srovnatelné.

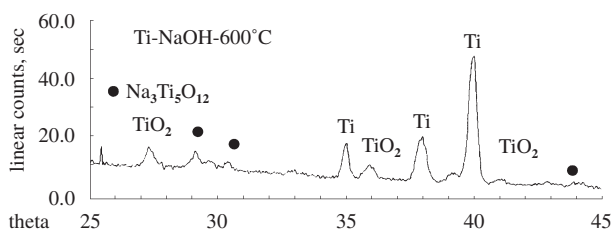
3.2. Vliv tepelné úpravy na tvorbu HA

Cílem dalších experimentů bylo ověřit, zda a jakým způsobem ovlivňuje tepelné zpracování po alkalické úpravě tvorbu HA. Experimenty byly prováděny na vzorcích upravených HCl a následně NaOH. Po jedno- nebo pětinasobném oplachu destilovanou vodou byly vzorky dále tepelně upravovány 1 h při 600 °C.

Při analýze výluhů byl naměřen výraznější pokles koncentrace fosforečnanů a vápníku po 10 dnech expozice v SBF. Tyto úbytky odpovídají koncentracím naměřeným na vzorcích bez tepelné úpravy ale již po 5 dnech expozice. Naměřené množství P a Ca bylo srovnatelné na obou typech tepelně upravených vzorků po 5 i 10 dnech expozice v SBF. Při sledování nárůstu hmotnosti vzorků byla výraznější změna zaznamenána po 10 dnech expozice v SBF, což je v souladu s výsledky analýz výluhů, kdy byl pozorován úbytek fosforu



Obr. 3. IČ (DRIFT) spektrum vzorků čistého titanu, titanu po chemické úpravě v NaOH a následné tepelné úpravě na 200, 400 a 600 °C



Obr. 4. Difraktogram vzorků titanu po chemické úpravě v NaOH a zahřívání na 600 °C

a vápníku z roztoku, a je proto možné usoudit na jejich srážení v povrchu a tvorbu HA.

Vliv tepelné úpravy na změny v amorfnní vrstvě vytvořené chemickou úpravou v NaOH byly sledovány pomocí DRIFT a RTG difrakce.

Vysoká linie OH skupin na IČ spektru vzorku po chemické úpravě významně klesá již po zahřátí na 200 °C. K dalšímu poklesu dochází při 400 °C a při použité teplotě 600 °C linie zcela chybí (obr. 3). To ukazuje na přítomnost chemickou úpravou vzniklé hydratované amorfnní vrstvy, jejíž hydratace další úpravou klesá. Tento pokles je v dobré korelaci s tvorbou apatitu, která byla po tepelné úpravě vzorku na 600 °C pomalejší v porovnání s tepelně neupravenými vzorky. Toto pozorování je ve shodě s výsledky Kokubo et al.⁴, kteří přisuzují hydroxylovým skupinám, přítomným v SiO₂ a TiO₂ gelech, schopnost indukovat precipitaci apatitu.

Po zahřátí na teplotu 600 °C dochází k přeměně povrchové amorfnní vrstvy na vrstvu krystalickou (obr. 4). Zatímco až do teploty úpravy 400 °C nebyla prokázána přítomnost žádné krystalické fáze (kromě Ti), při 600 °C se tvoří TiO₂-rutil a Na₂Ti₆O₁₃. Přítomnost titaničitanu sodného a především rutilu je výraznější při zahřívání na 800 °C, kdy již nebyl detekován titanový substrát.

4. Závěr

Při sledování vlivu množství Na⁺ iontů zbylých v povrchové vrstvě po různě násobném oplachu na tvorbu HA, nebylo vylučování HA ovlivněno počtem oplachů, i když se koncentrace Na⁺ iontů v povrchu lišila. Z úbytku fosforu a vápníku z roztoku bylo možné usoudit na jejich srážení a tvorbu HA na všech vzorcích již po 5 dnech expozice v SBF. Po 10 dnech byl v povrchu RTG difrakční analýzou potvrzen HA.

Pokud byly vzorky po alkalické úpravě dále tepelně zpracovány, docházelo k úbytku fosforu a vápníku z roztoku až po 10 dnech expozice. Tento negativní vliv zahřívání je možné vysvětlit dehydratací charakterizovanou poklesem obsahu hydroxylových skupin v povrchové vrstvě a krystalizací původně amorfnní struktury.

Bioaktivita byla popsána poprvé v případě bioaktivních skel ze systému Na₂O–CaO–P₂O₅–SiO₂, kde se jako hlavní podmínky precipitace HA uvádí uvolňování sodných a vápenatých iontů z povrchu skla (způsobují lokální přesycení okolního roztoku vůči HA) a následný vznik gelové vrstvy SiO₂. Na titanu se gelová vrstva TiO₂ obsahující sodné ionty vytváří po úpravě v alkalických roztocích. Zde je dominantní podmínkou tvorby HA přítomnost gelové vrstvy bohaté na hydroxylové skupiny, i když je obsah Na⁺ iontů snížen několikanásobným oplachem. Naopak dehydratací a krystalizací amorfnní vrstvy s původním obsahem Na⁺ iontů je tvorba HA inhibována.

LITERATURA

1. Hench L. L., Splinter R. J., Allen W. C., Greenlee T. K.: *J. Biomed. Mat. Res. Symp.* 2, 149 (1971).
2. Jarcho M., Kay J. F., Guamer R. H., Drobeck H. P.: *J. Bieng.* 1, 79 (1977).
3. Kokubo T., Shigematsu M., Nagashima Y., et al.: *Bull. Inst. Chem Res, Kyoto Univ.* 60, 260 (1982).
4. Kokubo T., Miyaji F., Kim H. M., Nakamura T.: *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1127 (1996).
5. De Groot K., Geesing R. G. T., Klein C. P. A. T., Serekian P.: *J. Biomed. Mat. Res.* 21, 1375 (1987).
6. Klein C. P. A. T., Patka P., van der Lubbe H. B. M., Wolke J. G. C., de Groot K.: *J. Biomed. Mat. Res.* 25, 53 (1991).
7. Hench L. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 4, 1487 (1991)
8. Kim H. M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T.: *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 8, 341 (1997).
9. Strnad J., Helebrant A., v: *Proc. 5th ESG Conference* (Helebrant A., Maryška M., Kasa S., ed.), Czech Glass Soc., B2, Prague 1999.
10. Miyaji F., et al.: *Bioceramics* 7, 119 (1994).
11. Jonášová L., Hlaváč J., v: *Proc. Euromat'99* (Stahlforth H., Revell P., ed.). Wiley-VCH Verlag, München 1999.

L. Jonášová and J. Strnad: Apatite Formation on Chemically Treated Titanium

This work was awarded "Shimadzu Prize 2000".

Bioactive behaviour of inorganic materials, which is characterized by hydroxyapatite formation (HA), was first described on glasses (so-called bioactive) from the Na₂O–CaO–P₂O₅–SiO₂ system. The leaching of Na⁺ and Ca²⁺ ions from

the glass surface and subsequent silica gel layer formation were described as the main conditions for HA formation. On titanium the gel layer is formed after a treatment in alkaline solutions.

In this work the influence of Na^+ content in the surface layer after different multiple washing on HA formation was observed. No difference among samples was found even if the Na^+ content was considerable different. From the loss of phosphorus and calcium in solution it could be gathered that HA surface layer was formed on each sample after 5 days of exposure in SBF. Using X-ray, HA was confirmed after 10 days of exposure in SBF.

When the alkali treated titanium was subsequently thermally treated, the losses of phosphorus and calcium were observed as lately as 10 days of exposure in SBF. This negative effect of the heat treatment on apatite formation could be explained by the dehydration (the decrease of the hydroxyl groups content in surface layer was analysed by DRIFT) and by the crystallization of the initial amorphous layer.

The results show that the presence of the gel layer rich in hydroxyl groups is the main condition for the apatite formation on chemically treated titanium. On contrary, the HA formation is inhibited due to the dehydration and the crystallization of the amorphous surface layer with the initial Na^+ content.

01 DEFERITIZÁCIA MLETÝCH PRÁŠKOV KREMÍKA¹

MAGDALÉNA BÁLINTOVÁ^a
a NADEŽDA ŠTEVULOVÁ^{a,b}

^aÚstav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: balint@saske.sk, ^bKatedra environmentalistiky Stavebnej fakulty TU, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika

Voľba metódy intenzívneho mletia v kvapalnom prostredí pre prípravu špičkových materiálov vysokej jemnosti je motivovaná intenzifikáciou dispergácie a ochranou mletého prášku pred oxidáciou. Pri energetických a materiálových interakciách mlecích telies, mletej látky a mlecieho prostredia počas intenzívneho mletia dochádza k opotrebovaniu mlecích nástrojov a následnému znečisteniu mletých práškov. Výsledky vibračného mletia kremíka s ocelovými guľčkami v kvapalinách rôznej polarizácie (acetón, metanol, benzén) potvrdili, že kontaminácia práškov kremíka železom rastie exponenciálne s klesajúcou veľkosťou častíc v závislosti od fyzikálnych vlastností kvapalného prostredia^{2,3}. Špecifické znečistenie (Fe znečistenie) pripadajúce na jednotku špecifického povrchu prášku kremíka narastá s klesajúcim povrchovým napätím kvapaliny, je najnižšie pri mletí v benzéne⁴.

Štúdium stavu primletého železa v produktoch mletia v kvapalnom prostredí Mössbauerovou spektroskopiou ukázalo, že v procese opotrebovania ocelových telies vznikajú na povrchu mletých kremíkových častíc vrstvičky jemnodisperzného nanokryštalického železa a/alebo oxidických zlúčenín železa ako produktov mechanochemickej reakcie prebiehajúcej medzi povrchom ocelových nástrojov, povrchom častíc mletej látky a molekulami kvapalného prostredia^{5,6}.

Cieľom tejto práce bolo optimalizovať proces deferitizácie kontaminovaných práškov kremíka primletými kovovými nečistotami a pripraviť produkty požadovanej čistoty.

Pre pokusy rafinácie sme zvolili vzorky kremíka s rôznym stupňom znečistenia, ktoré boli mleté 4 h vo vibračnom mlyne vo vzdušnom a kvapalnom prostredí. Pokusy deferitizácie sme realizovali v zriedenej kyseline chlorovodíkovej. Voľba kyseliny chlorovodíkovej bola podmienená výsledkami práce⁷, v ktorej sa sledovala purifikácia metalurgického kremíka v roztokoch anorganických kyselín a ich zmesí.

Optimálne podmienky rozpúšťania Fe v kyseline chlorovodíkovej sme stanovili na základe výsledkov simplexového plánu pokusov u vzorky kremíka masívne znečistenej železom (4 h mletá v methanole – 8,65 % Fe). Sledoval sa vplyv koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej, teploty a času rozpúšťania. Navážky 1 g znečistenej vzorky sme rozpúšťali v 250 ml kyseliny o koncentrácii 0,33 mol.l⁻¹ pri teplote 69 °C a čase rozpúšťania 1 h. Rafináciou produktov vibračného mletia kremíka sa obsah železa znížil a pohyboval sa v intervale 0,001 až 0,03 %, čím sa získali produkty čistoty ~99,99 %.

Po ukončení pokusov rafinácie u vibračne mletých vzoriek kremíka sme testovali ich aktivitu meraním špecifického povrchu a stanovením obsahu röntgenamorfnej fázy. Kým rozdiely v nameraných hodnotách obsahu röntgenamorfnej fázy pred a po deferitizácii sme nezistili, u hodnôt špecifického povrchu sa rozdiely pozorovali. V súlade so závermi práce⁸, kde sa sledoval proces odželezenia produktov mletia kremeňa

v organických kyselinách, je treba hľadať príčinu poklesu veľkosti špecifického povrchu po deferitizácii v rozpustení tenkej vrstvičky železa a/alebo oxidov, či hydroxidov železa prítomnej na povrchu kremíkových častíc, ktorá prispieva k celkovej hodnote adsorpčne stanoveného povrchu.

LITERATÚRA

1. Projekt č.2/7040/2000, VEGA-Vedecká grantová agentúra MŠ SR a SAV.
2. Številová N., Bálintová M., v: *51. Zjazd chemických spoločností*, Nitra, B-P10, 1999.
3. Bálintová M., Številová N., v: *Proc. Int. Conf. New Trends in Mineral Processing III.*, VŠB TU, Ostrava, sv. 1, str. 111–116, 1999.
4. Bálintová M.: *Doktorandská dizertačná práca*. Ústav geotechniky SAV, Košice, 1999.
5. Tkáčová K., Številová N., Lipka J., Šepelák V.: *Powder Technol.* 83, 163 (1995).
6. Številová N., Bálintová M., v: *Proc. Int. Conf. New Trends in Mineral Processing IV.*, VŠB TU, Ostrava, (Fečko P., ed.), 2000, in press.
7. Santos I. C., Goncalves A. P., Silva Santos C., Almeida M., Afonso M. H., Joaquina Cruz M.: *Hydrometallurgy* 23, 237 (1990).
8. Številová N., Tkáčová K.: *Keramische Z.* 49, 611 (1997).

02 TERMODYNAMIKA POLARIZOVANÉHO FÁZOVÉHO ROZHRAŇIA HLINÍK – TAVENINA NA BÁZE KRYOLITU¹

VLADIMÍR DANIELIK, PAVEL FELLNER
a JANA GABČOVÁ

Katedra anorganickej technológie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: danielik@chtf.stuba.sk

Hliník sa vyrába elektrolyzou oxidu hlinitého, ktorý je rozpustený v tavenine na báze kryolitu. V takto vyrobenom hliníku je vždy ako nežiaduca prímes prítomný sodík. Podľa najnovších štúdií obsah sodíka v hliníku sa môže použiť ako indikátor práce priemyselného elektrolyzéra². Čím vyšší obsah sodíka v hliníku, tým vyššia je prúdová účinnosť elektrolyzy. Elektrolyt zvyčajne obsahuje aj CaF₂ a niekedy i LiF a MgF₂. Z týchto prísad sa do hliníka dostáva vápnik, lítium a horčík ako ďalšie neželané prímеси.

Štúdium obsahu sodíka, lítia, vápnika a horčíka v hliníku, ktorý je v kontakte s taveninou sústavy NaF–AlF₃–MF_x (M = Li, Ca, Mg) sa realizovalo v laboratórnych aj priemyselných elektrolyzéroch v teplotnej oblasti 950–1030 °C. Do taveniny sa zvyčajne pridával ešte aj oxid hlinitý. Vzorka bola umiestnená v grafitovom tégliku, v ktorom boli steny chránené korundovým obložením. Ako anóda slúžil grafit, ako katóda hliník. Po roztavení sa vzorka udržiavala ešte ďalších 30 minút pri danej teplote, čo stačilo na ustálenie rovnováhy (v prípade elektrolyzy stacionárneho stavu), potom sa odobrala vzorka hliníka (cca 0,8 g) upravenou striekačkou do rúrky z kremenitého skla. Po očistení sa analyzovala pomocou AAS alebo ICP. V prípade, ak vzorka nemala obsahovať oxid hlinitý, používal sa téglik z pyrolytického nitridu boritého.

Štandardná odchýlka v prípade stanovenia lítia a vápnika bola $\pm 0,3$ ppm. V prípade sodíka, štandardná odchýlka pri analýze závisela od jeho koncentrácie a bola cca 5 % z obsahu sodíka v hliníku. Táto chyba výrazne presahuje chybu použitej analytickej metódy a je pravdepodobne spôsobená vyparovaním sodíka z roztaveného hliníka počas tuhnutia.

Vzorky roztaveného hliníka z priemyselných Söderbergových elektrolyzéroov sa chladili v oceľových nádobách. Táto metóda nie je vhodná na určenie sodíka, ale dáva spoľahlivé údaje pre lítiu a horčík. Obsahy nečistôt boli analyzované vyššie spomínanými metódami.

Z výsledkov vyplýva, že prídavok oxidu hlinitého a fluorida vápenatého má len malý vplyv na rovnovážny obsah sodíka v hliníku. Rovnovážny obsah vápnika a horčíka v hliníku závisí aj od koncentrácie CaF_2 (resp. MgF_2) a aj od pomeru NaF/AlF_3 (tzv. kryolitový pomer) v tavenine. Správanie vápnika v hliníku študoval aj Thonstad et al.³ V laboratórnych elektrolyzérooch získal údaje pre taveninu $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ pri teplote 1020°C , ktoré sú v dobrej zhode s touto prácou. Kvalitatívne sa vplyv prídavku CaF_2 a MgF_2 na termodynamické vlastnosti elektrolytu dá popísať na základe acido-bázického konceptu^{4,5}. V prípade CaF_2 sa táto prísada správa neutrálne a obsah sodíka v hliníku ovplyvňuje len zriedovacím efektom. MgF_2 v tavenine reaguje s NaF za vzniku komplexov (NaMgF_3 a Na_2MgF_4), pričom zvyšuje kyslosť elektrolytu a znižuje obsah sodíka v hliníku.

Katodická polarizácia zvyšuje obsah sodíka v hliníku. Tento jav sa v laboratórnych elektrolyzérooch pozoroval aj pri lítiu, ale bol významný len pri vysokých prúdových hustotách. V priemyselných elektrolyzérooch bol vplyv katodickej polarizácie na obsahy lítia, vápnika a horčíka zanedbateľný.

Záverom možno povedať, že polarizácia hliníkovej katódy pri prúdových hustotách používaných v priemysle ($0,5\text{--}0,6\text{ A cm}^{-2}$) významne neovplyvňuje obsahy lítia a kovov alkalických zemín v hliníku. Koncentrácie týchto nečistôt sa môžu určiť na základe rovnovážnych hodnôt vypočítaných z termodynamických údajov.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA 1/6250/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Tabereaux A. T.: *Light Metals 1996*, 319.
3. Thonstad, J., Slättavik A., Abrahamsen J.: *Aluminium 49*, 674 (1973).
4. Peterson R. D., Tabereaux A. T.: *Light Metals 1986*, 491.
5. Dewing E. W.: *Light Metals 1989*, 303.

03 VPLYV VLNOVEJ DĹŽKY ŽIARENIA NA ÚČINNOSŤ FOTOREDOXNÝCH DEJOV

JOZEF ŠIMA

Katedra anorganickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: sima@chelin.chtf.stuba.sk

Fotoredoxné reakcie komplexov zohrávajú kľúčovú úlohu v teoretickom výskume dynamiky elementárnych chemických dejov a mimoriadne je ich význam pre technologické a bio-

chemické procesy. Jednou z vážnych úloh fotochémie je nachádzanie, objasňovanie a využívanie poznatkov o optimalizácii priebehu fotochemických zmien. Výsledky týkajúce sa možnosti a obmedzení optimalizácie rýchlostnej konštanty prenosu elektrónu, prahovej energie a kvantového výťažku fotoreakcie sú zhrnuté v práci¹. Predmetom tohto príspevku je diskusia pôvodu vplyvu vlnovej dĺžky žiarenia λ_{irr} na účinnosť fotoredoxných zmien vyjadrenú kvantovým výťažkom Φ .

Vo fotoredoxnej chémii komplexov sa pozorovali tri druhy závislosti Φ na λ_{irr} . Najbežnejším prípadom je pokles Φ so vzrastajúcou λ_{irr} . Tento fenomén sme systematicky sledovali na našom pracovisku, pričom ako objekty štúdia boli použité komplexy *trans*- $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{CH}_3\text{OH})\text{X}]$, *cis*- α - $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{OO})]$ a $[\text{Fe}(\text{OO})_3]$, kde $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ sú štvorfunkčné nocyklické Schiffove zásady typu salen, benacen, X^- sú acidoligandy, OO^- sú dvojfunkčné anióny kyseliny kojovej a jej derivátov.

Do druhej skupiny možno zaradiť komplexy, pre ktoré Φ fotoredoxného deja prakticky nezávisí v širokom rozmedzí od λ_{irr} . Najznámejším z tejto skupiny komplexov je $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ktorý sa používa doteraz ako najbežnejší chemický aktinometer².

Vo vybraných prípadoch má závislosť Φ na vlnovej dĺžke tvar zvona (bell-like) s maximom pri istej vlnovej dĺžke a poklesom výťažku na stranu tak vyšších ako nižších vlnových dĺžok. Z týchto komplexov bol predmetom nášho štúdia $[\text{Fe}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]$.

Vyhodnotením veľkého množstva dostupných kinetických, termodynamických údajov a mechanizmov fotoredoxných procesov sa dospelo k záveru, že tvar závislosti Φ od λ_{irr} je podmienený piatimi základnými faktormi, ktorými nielen pre nami študované komplexy $\text{Fe}(\text{III})$, ale aj pre iné druhy komplexov a dejov, sú:

1. podiel rýchlostnej konštanty vnútornej konverzie (ic) a vonkosystémového prechodu (isc) k rýchlostnej konštanty vibračno-rotačnej relaxácie a tým možnosť dosiahnutia excitovaného stavu, ktorý je v termickej rovnováhe s okolím („thexi“ stavu),
2. možnosť jednonábojovej alebo viacnábojovej komunikácie medzi jednotlivými excitovanými stavmi a tým otvorenie iba jednej alebo viacerých chemických spôsobov dezaktivácie,
3. možnosť dosiahnutia viacerých excitovaných stavov prenosu náboja z ligandu na centrálny atóm (LMCT stavy) líšiacich sa v multiplicitate, dobe životnosti a reaktivite,
4. účinnosť separácie redoxne zmenených zložiek, resp. účinnosť ich rekombinácie,
5. redoxná reverzibilita oxidovaného ligandu.

Ak sa Φ fotoredoxného deja mení s λ_{irr} len v malej miere, možno predpokladať, že je to v dôsledku dosiahnutia jedného fotoreaktívneho LMCT excitovaného stavu, ktorý má bez ohľadu na λ_{irr} približne rovnaký obsah vibračno-rotačnej energie a produktom primárneho deja je redoxne nereverzibilná časť.

V prípadoch, kedy je vibračno-rotačná relaxácia pomalším dejom, ako prechod medzi jednotlivými elektrónovo excitovanými stavmi³, môže mať fotoredoxne reaktívny LMCT stav obsah vibračno-rotačnej energie závisiaci od energie absorbovaného fotónu, čo ovplyvňuje účinnosť rekombinácie produktov primárneho deja a tým, v prípade reverzibilných produktov, aj Φ . Druhým možným faktorom je, že z rozdielnych primárne populovaných excitovaných stavov sa vytvárajú via-

ceré fotoredoxne reaktívne LMCT stavy (sextetový a kvartetový pre vysokospinové Fe(III) komplexy).

U posledného typu závislosti Φ od λ_{irr} je zaujímavý najmä jeho pokles so vzrastajúcou energiou absorbovaných fotónov. Táto časť závislosti svedčí o otvorení novej fotochemickej dezaktivačnej cesty, ktorá nezahŕňa zmeny centrálného atómu. V prípade komplexu [Fe(Hedta)(H₂O)] je to konkrétne fotochemický rozklad samotného ligandu podmienený populovaním vysokoenergetických intraligandových stavov bez účasti centrálného atómu.

LITERATÚRA

1. Šima J.: Coord. Chem. Rev. 159, 195 (1997).
2. Hatchard C. G., Parker C. A.: Proc. Roy. Soc., Ser. A. 235, 518 (1956).
3. McKusker J. K., Walda K. N., Dunn R. C., Simon R. C., Madge D., Hendrickson D. N.: J. Am. Chem. Soc. 115, 298 (1993).

04 KORELACE FOTOELEKTRONOVÝCH A ELEKTRONOVÝCH CT-SPEKTER d^0 KOMPLEXŮ ($\eta^5-C_5H_5$)₂MX₂ (cit.^{1,2})

JAROMÍR VINKLÁREK^a, MARTIN PAVLIŠTA^b,
MILAN ERBEN^a a IVAN PAVLÍK^a

^aKatedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: jaromir.vinklarek@upce.cz, ^bVýzkumný ústav organických syntéz, Rybitví, 532 18 Pardubice, Česká republika

Bis (η^5 -cyklopentadieny)dihalogenidové komplexy Cp₂MX₂ prechodných kovů skupiny 4 jsou v současné době předmětem intenzivního zájmu v souvislosti s jejich biologickou 1) a katalytickou 2) aktivitou.

1) Ukázalo se, že nezbytným předpokladem jejich biologické aktivity je přibližná shoda metrických parametrů seskupení MX₂ s týmiž parametry seskupení *cis*-PtCl₂ v *cis*-diammindi-chloroplatnatém komplexu. Další výzkumy ukázaly, že podstatným faktorem určujícím antitumorovou aktivitu komplexu Cp₂MX₂ je povaha centrálního atomu kovu. Ve většině biologických experimentů byl neaktivnějším metallocenovým komplexem titanocen dichlorid (Cp₂TiCl₂) (cit.³⁻⁵). Cp₂TiCl₂ byl první sloučeninou, která byla vyzkoušena v preklinickém stadiu vůči rozsáhlému panelu lidských karcinomů (heterotransplantovaných na bezthymové myši). Toxikologický obraz, na rozdíl od *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂, titanocendichlorid nejeví (nefrototoxicita, myelotoxicita, teratogennicit). Z těchto důvodů byl Cp₂TiCl₂ podroben klinickým zkouškám. V prosinci 1993 skončila první fáze klinických zkoušek a v roce 1995 byla zahájena fáze druhá^{6,7}.

2) Objevem katalyzátorů metallocenového typu se otevřela nová éra Zieglerovy-Nattovy katalýzy. Metallocenové katalyzátory jsou nesmírně účinné s výtěžky až 25 t polyethylenu na gram katalyzátoru za hodinu, umožňují velice přesné řízení stejnoměrnosti délky řetězce, stupně rozvětvení a stereoregularit⁸.

Pro pochopení funkce těchto metallocenových komplexů je nutné detailně porozumět elektronovým a sterickým efek-

tům. Klíčovými strukturálními faktory molekuly L₂MX₂ jsou úhly L-M-L (α) a X-M-X (β), které vymezují sterické možnosti v klínovitém prostoru mezi ligandy L, a nadto určují též energie hraničních orbitalů metallocenového komplexu.

Z výše uvedených důvodů byla zkoumána elektronová absorpční spektra sérií lomených metallocenových dihalogenidových komplexů Cp₂MX₂ (Cp = $\eta^5-C_5H_5$; M=Ti, Zr; X = F, Cl, Br, J). Nalezené CT-pásky (získané Gaussovou analýzou absorpční spektrální křivky) byly přiřazeny přechodům z energeticky nejvyšších obsazených molekulových orbitalů do nejnižšího neobsazeného orbitalu, jímž je nejnižší d-orbital centrálního kovu.

Tyto přechody byly přiřazeny s přihlédnutím k

- 1) MO modelu získaného kvantově chemickými výpočty (metodami *ab initio* a dft),
- 2) korelací s fotoelektronovými spektry⁹.

Budou diskutovány předpoklady, za nichž lze korelovat energii fotoelektronového pásu s energií s ním korelujícího CT-pásu.

LITERATURA

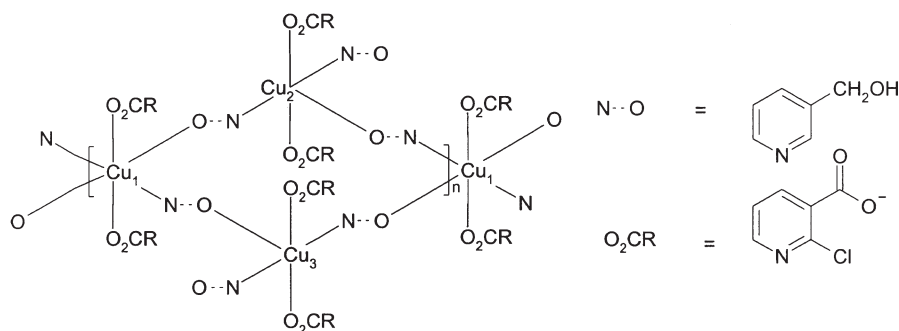
1. Grant č.203/98/P255, Grantová agentura České republiky.
2. Grant č.203/00/0920, Grantová agentura České republiky.
3. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).
4. Köpf-Maier P., Köpf H.: Struct. Bonding 70, 103 (1988).
5. Köpf-Maier P.: Eur. J. Clin.Pharmacol. 47, 1 (1994).
6. Berdel W. E., et al.: J. Cancer Res. Clin. Oncol. 120 (Suppl.), R-172 (1994).
7. Korfel A., et al.: Akt. Oncol. 84, 51 (1995).
8. Feldman D., Barbalata A.: *Synthetic Polymers*. Chapman & Hall, London, 1996.
9. Cauletti C., et al.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 18, 61 (1980).

05 ŠTRUKTÚRNE ASPEKTY 2-CHLÓRNİKOTÍNÁTOV MEĎNATÝCH

JÁN MONCOL^a, MARIAN KOMAN^a,
MILAN MELNÍK^a a TADEUSZ GLOWIAK^b

^aKatedra anorganickej chémie, Slovenská technická univerzita, Račinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail:moncol@chtf.stuba.sk, ^bÚstav chémie, Univerzita Wrocław, 50383 Wrocław, Poľsko

Meď je významný esenciálny prvok prítomný v množstve procesov v biologických systémoch. Štúdium interakcie medzi bioaktívnymi organickými ligandmi je napomocné pri objasňovaní procesov, ktoré sa odohrávajú v živých systémoch, na ktorých sa podieľa práve meď. Významnú skupinu takýchto bioligandov tvoria deriváty pyridínu, ako sú kyselina nikotínová [Hnic], ronikol (3-pyridylkarbinol) [ron] a *N,N*-dietylnikotínamid [den]. Za účelom štúdia interakcie bioligandu v komplexoch medzi boli pripravené nasledovné 2-chlórnikotínáty meďnaté: [Cu₂(2-Clnic)₄(H₂O)₂], [Cu(2-Clnic)₂(den)₂(H₂O)₂] a [Cu(2-Clnic)₂(ron)₂]. Výsledky monokryštálovej RTG analýzy komplexu [Cu₂(2-Clnic)₄(H₂O)₂] (snímkovaný

Obr. 1. Schématické znázornenie štruktúry komplexu $[\text{Cu}(2\text{-Clnic})_2(\text{ron})_2]$

pri 298 ako aj 80K) ukazujú, že tento komplex má dimérnu štruktúru, typickú pre celý rad karboxyláto-meďnatých komplexov¹⁻³. Dva atómy Cu(II) sú v štvorcovo-pyramidálnom usporiadaní s chromofórom CuO_5 , pričom dva atómy Cu(II) sú mostíkovo viazané štyrmi karboxylovými skupinami 2-chlórnikotínatových aniónov viazaných v equatoriálnej rovine. Molekula vody sa viaže cez atóm kyslíka vo vrchole tetragonálnej pyramídy. Z výsledkov RTG analýzy pri rôznych teplotách vidieť výrazné predĺženie vzdialenosť Cu-Cu z 2,6404(8) Å pri 80 K na 2,6515(8) Å pri 298 K. Komplex $[\text{Cu}(2\text{-Clnic})_2(\text{den})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (cit.⁴) je monomérny, kde atóm Cu je koordinovaný tetragonálno-bipyramidálne s chromofórom CuO_4N_2 . Ekvatoriálnu rovinu tvoria v *trans* polohách dva atómy N pyridínového kruhu *N,N*-dietylnikotínamidu a dva atómy O monodentátne viazaných karboxylových skupín 2-chlórnikotínatových aniónov. Vrcholy tetragonálnej bipyramídy dopĺňajú dva atómy O molekúl vody. Polymérnu štruktúru má komplex $[\text{Cu}(2\text{-Clnic})_2(\text{ron})_2]$ s neobvyklým počtom vzorových jednotiek v základnej bunke $Z = 3$ v priestorovej grupe P-1. Atómy meďi sú v tomto komplexe koordinované v dvoch rôznych koordinačných číslach (pozri obr. 1). V základnej bunke je jeden atóm meďi Cu1 v špeciálnej polohe, koordinovaný tetragonálno-bipyramidálne s chromofórom CuO_3N_2 . Jednotlivé atómy meďi sú pospájané ronikolovými mostíkmi $[\text{Cu}-\text{N} \dots \text{O}-\text{Cu}]$. Equatoriálna rovina tetragonálnej bipyramídy v okolí atómu Cu1 je tvorená dvoma atómami O monodentátne viazaných 2-chlórnikotínatových aniónov v *trans* polohách a dvoma atómami N pyridínového kruhu mostíkových ligandov ronikolu. V axiálnych polohách sa viažu ďalšie dve mostíkové molekuly ronikolu cez atóm kyslíka. Equatoriálna rovina v tetragonálnych pyramídach v okolí atómov Cu2 a Cu3 je tvorená dvoma atómami O monodentátne viazaných karboxylových skupín 2-chlórnikotínatových aniónov v *trans* polohách a dvoma atómami N pyridínového kruhu ronikolu, pričom jedna molekula ronikolu predstavuje mostíkový ligand, kým druhá len jednodonorový ligand. Axiálne polohy tetragonálnych pyramíd dopĺňajú atómy kyslíka hydroxylových skupín mostíkových molekúl ronikolu.

LITERATÚRA

1. Melník M.: *Coord. Chem. Rev.* 42, 259 (1982).
2. Melník M., Kabešová M., Koman, M., Macáškova L.,

Garaj J., Holloway C. E., Valent A.: *J. Coord. Chem.* 45, 147 (1998).

3. Sundberg M. R., Uggla R., Melník M.: *Polyhedron* 15, 1157 (1996).
4. Moncol J., Palicová M., Segla P., Koman M., Melník M., Glowiak T.: *Eur. J. Inorg. Chem.*, v tisku.

06 SPEKTROSKOPICKÉ ŠTÚDIUM MEĎNATÝCH KARBOXYLÁTOV S *N*-HETEROCYKlickÝMI LIGANDMI¹

PETER SEGLA, MARTINA PALICOVÁ,
MARIÁN KOMAN a MILAN MELNÍK

Katedra anorganickej chéme, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: segla@chelin.chtf.stuba.sk

Z literatúry² je známe, že karboxylátomeďnaté komplexy s molekulovými ligandmi *N*-heterocyklického typu sú zaujímavé nielen z chemického, ale aj biologického hľadiska¹. Pri výbere karboxylových kyselín a molekulových ligandov sme venovali zvýšenú pozornosť najmä tým, ktoré sú schopné vystupovať ako mostíkové ligandy. Pri príprave aduktov sme vychádzali buď z monomérneho oktaédrického komplexu $[\text{Cu}(\text{isonic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (isonic = anión kyseliny izonikotínovej) alebo dimérneho komplexu acetátového typu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (2-MeSnic = anión kyseliny 2-metyltio-nikotínovej). Ako molekulové ligandy v predkladanej práci sa použili nikotínamid (nia), *N,N*-dietylnikotínamid (Et_2nia), 3-hydroxymetylpyridín-ronikol (ron), etylester kyseliny nikotínovej (Étnic) a butylester kyseliny nikotínovej (Bunic). Zloženie a stereochemia pripravených zlúčenín boli určené na základe štúdia infračervených, elektrónových a EPR spektier.

Pri reakcii východiskových pyridínkarboxylátomeďnatých komplexov s Et_2nia sa izolovali tuhé monomérne komplexy všeobecného zloženia $[\text{CuX}_2(\text{Et}_2\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (X = isonic, resp. 2-MeSnic). Aj keď uvedené karboxylátové anióny majú rozdielne koordinačné schopnosti, v prípade oboch komplexov sa predpokladá rovnaká koordinácia aniónov karboxylových kyselín len jedným atómom kyslíka karboxylovej skupiny. Molekuly Et_2nia sú koordinované jednofunkčne atómom dusíka pyridínového kruhu. Molekuly H_2O sa nachádzajú v axiálnych polohách, tvoriacimi predĺženú tetragonálne bipyramidálnu štruktúru. Podobný typ monomérnej štruktúry pred-

pokladáme aj v prípade komplexu $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a to aj napriek zvýšenej schopnosti nia vystupovať vo funkcii mostíkového ligandu. Uvedený typ štruktúry bol dokázaný RTG štruktúrnou analýzou³ aj pre ďalšie meďnaté karboxyláty obsahujúce Et_2nia .

Komplexy zloženia $[\text{CuX}_2(\text{ron})_2]$ ($X = \text{isonic}$ a 2-MeSnic) s polymérnou štruktúrou sa pripravili reakciou východiskových karboxylátových komplexov s ronikolom. Aj v prípade uvedených komplexov sa predpokladá koordinácia aniónov karboxylových kyselín len jedným atómom kyslíka karboxylovej skupiny. V tomto prípade však už molekula ronikolu vystupuje vo funkcii mostíkového ligandu koordinovaného atómom dusíka pyridínového kruhu a atómom kyslíka hydroxymetylovej skupiny. Tento typ štruktúry bol v prípade komplexu $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{ron})_2]$ potvrdený RTG štruktúrnou analýzou.

Reakciou východiskového dimérneho komplexu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ s alkylestermi kyseliny nikotínovej (Etnic a Bunic) sa pripravili polymérne komplexy typu $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2\text{L}_2]$ ($L = \text{Etnic}$ a Bunic). V tomto prípade však už vo funkcii mostíkového ligandu vystupujú anióny 2-MeSnic , ktoré sa koordinujú obidvoma atómami kyslíka karboxylovej skupiny (podobne, ako je to vo východiskovom dimérnom komplexe). Molekulové ligandy Etnic a Bunic sa koordinujú jednofunkčne len atómom dusíka pyridínového kruhu.

Na základe spektroskopických údajov predpokladáme, že všetky pripravené polymérne komplexy s ronikolom a alkylestermi kyseliny nikotínovej majú oktaédrickú stereochemiu s rôznym stupňom tetragonálnej distorzie okolo atómu $\text{Cu}(\text{II})$.

Záverom môžeme konštatovať, že rozdielne koordináčne schopnosti aniónov pyridínkarboxylových kyselín ako aj molekulových *N*-heterocyklických ligandov vedú k tvorbe meďnatých komplexov s rozmanitou štruktúrou (monomérnou, dimérnou ako aj polymérnou).

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6106/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Melník M., Macášková L., Mroziński J.: *Polyhedron* 7, 1745 (1988).
3. Hökelek T., Budak K., Necefoglu H.: *Acta Cryst. C* 53, 1049 (1997).

07 ŠTÚDIUM ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTI MEĎNATÝCH KARBOXYLÁTOV S DUSÍKOVÝMI LIGANDMI CHELÁTOVÉHO TYPU¹

MARTINA PALICOVÁ, PETER SEGĽA,
DUŠAN MIKLOŠ, MIROSLAVA KOPCOVÁ
a MILAN MELNÍK

Katedra anorganickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: palicova@chelin.chtf.stuba.sk

V literatúre sa skúmala štruktúra a vlastnosti *trans*-oktaédrických monomérnych komplexov $[\text{Cu}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ a $[\text{Cu}(\text{isonic})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ obsahujúcich nikotínato (*nic*) a isono-

kotínato (*isonic*) aniónové ligandy². V závislosti od reakčných podmienok sme pripravili zlúčeniny s menším počtom molekúl vody alebo aj bezvodé komplexy. V prípade keď sme pri syntéze použili anióny kyseliny 2-metyltionikotínovej (2-MeSnic), izolovali sme už dimérny komplex acetátového typu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

V tomto príspevku sa popisuje príprava, štruktúra a spektrálne vlastnosti (elektrónové, IČ a EPR spektrá) aduktov, pripravených z uvedených komplexov reakciou s chelátujúcimi ligandmi, ako sú etyléndiamín (*en*) a dietyléntriamín (*dien*). Pri reakcii pyridínkarboxylátomeďnatých komplexov s *en* v metanole sa vždy izolovali len monomérne oktaédrické komplexy typu $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ($X = \text{nic}$, *isonic* a 2-MeSnic) obsahujúce len nekoordinované anióny pyridínkarboxylových kyselín. V prípade komplexu $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{isonic})_2$ sa navrhovaná štruktúra s dvomi chelátovo koordinovanými molekulami *en* v ekvatoriálnej rovine a dvomi molekulami vody v axiálnych polohách tvoriacimi predĺženú tetragonálnu bipyramidu (4+2) potvrdila aj RTG štruktúrnou analýzou³.

Odlíšny typ komplexov sa pripravil pri analogickej reakcii pyridínkarboxyláto-meďnatých komplexov s dietyléntriamínom v metanole v roztoku. V prítomnosti aniónov *nic* alebo *isonic* sa pozoruje tvorba pentakoordinovaných komplexov typu $[\text{CuX}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$ ($X = \text{nic}$ a *isonic*), ktoré obsahujú ako *N*-koordinované tak aj nekoordinované pyridínkarboxylátové anióny. V prípade aniónov 2-MeSnic je koordinácia atómom dusíka pyridínového kruhu znemožnená prítomnosťou substituenta v 2-polohe a preto sa pozoruje tvorba pentakoordinovaného komplexu $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2](2\text{-MeSnic})_2$, ktorý obsahuje len nekoordinované 2-metyltiopyridínkarboxylátové anióny. Navrhovaná štruktúra uvedeného komplexu bola taktiež potvrdená monokryštálovou analýzou.

Ak sa pri príprave aduktov nevychádzalo priamo z meďnatých pyridínkarboxylátov, ale z vodno-etanolového roztoku síranu alebo dusičnanu meďnatého pripravili sa komplexy $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}].0,5\text{SO}_4.2,5\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{dien})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})].\text{H}_2\text{O}$. Z výsledkov RTG štruktúrnej analýzy vyplýva, že síranový komplex obsahuje dva rozdielne kationy, pätkoordinovaný $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})]^+$ a hexakoordinovaný $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. V prípade nitrátokomplexu sú v axiálnych polohách koordinované v rôznych vzdialenostiach (4+1+1) nitráto-ligand a molekula vody. Anióny *nic* a *isonic* sú koordinované jednofunkčne atómom dusíka v ekvatoriálnej rovine. Síranová ako aj nitráto-skupina sú zapojené do systému vodíkových väzieb, ktorých sa zúčastňujú ako koordinované tak aj nekoordinované molekuly vody.

V literatúre sú známe aj polymérne komplexy $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3).\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁴) a $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3).\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁵), obsahujúce aromatické chelátové ligandy, ako sú 2,2'-bipyridín (*bipy*) a 1,10-fenantrolín (*phen*), v ktorých nikotínátové anióny vystupujú ako mostíkové ligandy koordinované ako dusíkom pyridínového kruhu tak aj kyslíkmi karboxylovej skupiny.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6106/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Waizumi K., Takuno M., Fukushima N., Masuda J.: *J. Coord. Chem.* 44, 269 (1998).
3. Segľa P., Palicová M., Koman M., Mikloš D., Melník M.: *Inorg. Chem. Com.* 3, 120 (2000).

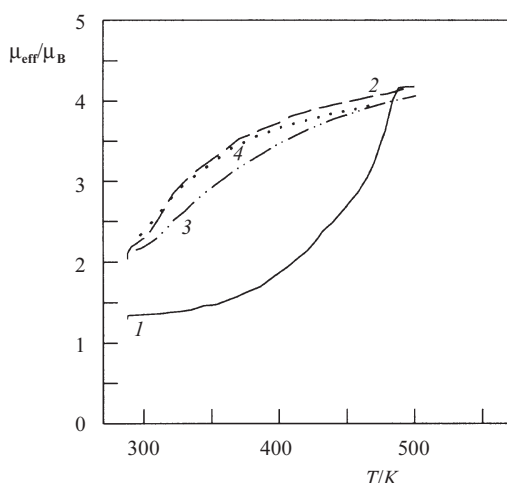
- Xu D., Xie A., Xu Y., Zhang C., Chen W.: J. Coord. Chem. 39, 273 (1996).
- Xu D., Xie A., Xu Y., Nishikawa K., Yasuoka N.: J. Coord. Chem. 43, 115 (1998).

08 METÓDY ŠTÚDIA A CHARAKTERIZÁCIA ŽELEZNATÝCH KOMPLEXOV N-DONOROVÝCH LIGANDOV, VYKAZUJÚCICH SPIN CROSS-OVER

MARTINA VRBOVÁ^a, ROMAN BOČA^a,
BLAŽENA PAPÁNKOVÁ^a, PETER ŠIMON^b,
RÜDIGER WERNER^c, GERHARD MIEHE^d
a FRANZ RENZ^c

^aKatedra anorganickej chémie, ^bKatedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: martina.vrbova@chemist.com, ^cInštitút fyzikálnej chémie, ^dInštitút výskumu materiálov, Technická Univerzita Darmstadt, 64289 Darmstadt, ^eKatedra anorganickej a analytickej chémie, Univerzita J. Gutenberga, 55099 Mainz, SRN

Mnohé komplexy kovov prvého prechodného radu, špeciálne v elektrónovej konfigurácii kovu d^4 až d^7 môžu existovať v nízko spinovom (low-spin, LS), alebo vysoko spinovom (high-spin, HS) stave. V prípade, že základný stav komplexu je LS, môže byť pozorovaný prechod do HS stavu, tzv. spin cross-over (SC). Tento je v prevažnej väčšine indukovaný vplyvom teploty, ale i vplyvom tlaku, koncentrácie, no i opticky. SC je sprevádzaný zmenou mnohých fyzikálnych veličín, spojených s indukovanou zmenou spinu. Schopnosťou merať tieto veličiny rôznymi fyzikálnymi metódami existuje široké spektrum možností na identifikáciu a stanovenie priebehu SC¹. V posledných desiatich rokoch SC systémy vzbudzujú pozornosť so vzrastajúcou intenzitou, vzhľadom k ich potenciálnemu využitiu ako nových, vysoko kapacitný typ pamäťových a displayových jednotiek^{2,3}. Z literatúry je zrejmé,



Obr. 1. Závislosť efektívneho magnetického momentu od teploty pre $[\text{Fe}(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 – 1. ohrev, 2 – 1. chladenie, 3 – 2. ohrev, 4 – 2. chladenie)

že najviac systémov vykazujúcich SC pozorujeme pre komplexy hexa-koordinovaných atómov Fe^{II} , Fe^{III} a Co^{II} (cit.⁴⁻⁶). V súvislosti s uvedeným, boli v minulosti v našom laboratóriu študované SC systémy N-donorových ligandov *bzimpy* (L1), (2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridín) a *pybzim* (L2), (2-(2'-pyridyl)benzimidazol) v komplexoch s $\text{Fe}(\text{II})$, $[\text{Fe}(\text{L}1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{LH}_2\text{O}$ (cit.⁷), $[\text{Fe}(\text{L}1)_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁸), $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{BPh}_4)_2$ (cit.⁹). V snahe o zmenu charakteristiky SC pre uvedené systémy, sme pripravili komplex s deprotonovanou formou ligandu *bzimpy-1H* (L3) (cit.¹⁰) a komplex $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na základe merania viacerých fyzikálnych metód: meranie magnetickej susceptibility, kalorimetrické merania DSC, meranie teplotne závislých IR spektier a meranie teplotne závislých práškových difrakčných záznamov, vyplýva vzájomná dobrá zhoda, vypovedajúca o magnetických vlastnostiach týchto látok. Komplex $[\text{Fe}(\text{L}3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je SC systém, vykazujúci ireverzibilnú zmenu po prvom ohreve, v súvislosti s uvoľnením dvoch molekúl vody zo štruktúry komplexu, napriek tomu v druhom cykle opäť vykazuje črty spinového prechodu (obr. 1). Komplex $[\text{Fe}(\text{L}2)_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v teplotnom rozsahu 77–325 K je vo vysokospinovom stave.

LITERATÚRA

- Boča R.: *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, Amsterdam 1999.
- Gatteschi D.: Adv. Mater. 6, 635 (1994).
- Kahn O., Kröber J., Jay C.: Adv. Mater. 4, 718 (1992).
- Létard J. F., Guionneau P., Rabardel L.: Inorg. Chem. 37, 4432 (1998).
- Hibbs W., Arif A.M.: CrystEngComm 4, (1999).
- Gütlich P., Hauser A., Spiering H.: Angew. Chem. 106, 2109 (1994).
- Boča R., Baran P., Dlháň L., Fuess H., Haase W., Renz F., Linert W., Svoboda I., Werner R.: Inorg. Chim. Acta 260, 129 (1997)
- Boča R., Baran P., Boča M., Dlháň L., Fuess H., Haase W., Renz F., Linert W., Papánková B., Werner R.: Inorg. Chim. Acta 278, 190 (1998)
- Boča R., Baran P., Dlháň L., Šima J., Wiesinger G., Renz F., El-Ayaan U., Linert W.: Polyhedron 16, 47 (1997)
- Boča R., Dlháň L., Falk K., Fuess H., Haase W., Renz F., Vrbová M.: bude publikované

09 A DINUCLEAR NICKEL(II) COMPLEX BRIDGED BY TRICYANOMETHANIDE: STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

MILAN GEMBICKÝ^a, ROMAN BOČA^a,
LOTHAR JÄGER^b, and CHRISTOPH WAGNER^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 38 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: gembicky@chelin.chtf.stuba.sk, ^bDepartment of Chemistry, Martin-Luther-University, 06099 Halle/Saale, Germany

Complexation of Ni^{II} ion with triethylenetetramine (teta) and potassium tricyanomethanide $\text{KC}(\text{CN})_3$ yielded a new binuclear complex, $[(\text{teta})\text{Ni}(\text{C}(\text{CN})_3)_2\text{Ni}(\text{teta})](\text{ClO}_4)_2$ (1,

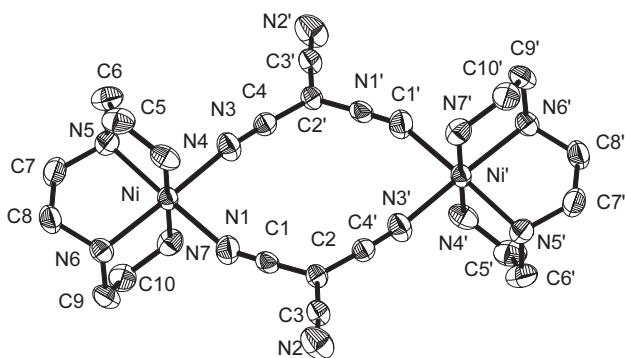


Fig. 1. Molecular structure of the cationic part of **1** with displacement ellipsoids drawn at the 50 % probability. Hydrogen atoms are omitted for clarity

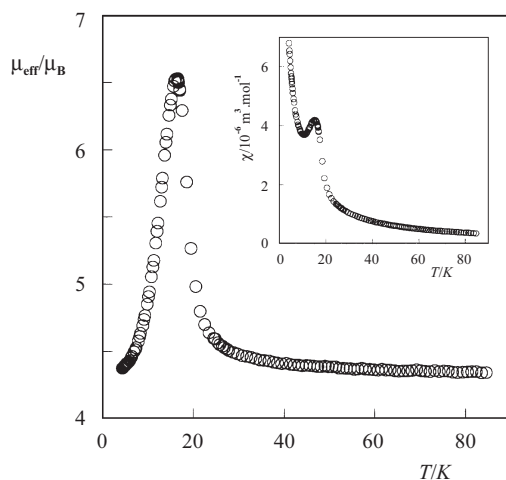


Fig. 2. Temperature dependence of the magnetic functions: effective magnetic moment; molar magnetic susceptibility (inset)

Fig. 1), where two nickel(II) centres are held together by two tricyanomethanide bridges¹⁻⁴. The dinuclear units are aggregated into ladders; four of them being identified inside the unit cell. The effective magnetic moment on the cooling exhibits a slight gradual increase until 25 K; below this limit a strong, abrupt ferromagnetic interaction culminating at 16 K appears (Fig. 2).

REFERENCES

- Escuer A., Castro I., Mautner F., Salah El Fallah M., Vicente R. R.: *Inorg. Chem.* **36**, 4633 (1997).
- Březina F., Trávníček Z., Šindelář Z., Pastorek R., Marek J.: *Trans. Met. Chem.* **24**, 459 (1999).
- Kahn O.: *Molecular Magnetism*. VCH, New York 1993.
- Boča R.: *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*. Elsevier, Amsterdam 1999.

10 SELENIČITANY ORGANICKÝCH BÁZÍ TYPU PIPERAZINU¹

VÍT CHUDOBA, ZDENĚK MIČKA,
DAVID HAVLÍČEK a IVAN NĚMEC

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, katedra anorganické chemie, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, Česká republika, e-mail: vit.chudoba@volny.cz

Rychlé iontové vodiče jsou krystalické látky s vysokou elektrickou vodivostí, která se zvyšuje s teplotou. Mezi látkami, které vykazují iontovou vodivost představují významnou skupinu protonové vodiče.

Protonovou vodivost vykazují látky, které splňují určitá kritéria, z nichž je rozhodující především jejich složení^{2,3}. Slabší vzájemné interakce kationtů a aniontů s vyššími koordinacími čísly umožňují velké mřížkové vibrace, při kterých dochází k přechodnému vytvoření velmi krátkých vodíkových vazeb, jejichž prostřednictvím dochází k přenosu protonů. Tyto podmínky splňuje několik skupin sloučenin, především hydrogensoli oxokyselin síry (VI) a selenu (IV, VI) s velkými kationty alkalických kovů. V současné době je pozornost v dané oblasti soustředována na soli oxokyselin daných prvků s další skupinou velkých kationtů, kterou představují organické dusíkaté báze.

Úkolem této práce je příprava a charakterizace monohydrátu seleničitanu piperazinia (2+) – dále jen pipSeO₃·H₂O, diseleničitanu piperazinia (2+) – (pipSe₂O₅) a hydrogenseleničitanu *N,N'*-dimethylpiperazinia – dimepip(HSeO₃)₂) jako potenciálních iontových vodičů. U všech připravených sloučenin byly stanoveny rentgenové struktury, látky byly charakterizovány molekulovou spektroskopií a termoanalytickými metodami.

Studované sloučeniny byly připraveny neutralizací vodných roztoků kyseliny seleničité příslušnými organickými báze. Vzniklé krystaly byly odsáty na fritě S3, promyty malým množstvím studené vody a sušeny na filtračním papíře. Obsah selenu (IV) byl určen odměrným stanovením⁴, obsah N, C, H byl získán elementární analýzou na přístroji CHN Analyzer 2400 fy Perkin – Elmer.

Vstupní data pro rentgenovou strukturní analýzu byla získána na čtyřkruhovém difraktometru (MoK_α, grafitový monochromátor) CAD 4 – MACH III fy Enraf – Nonius.

Infračervená spektra byla měřena na FTIR spektrometru Genesis fy Mattson metodou nujolové a fluorolubové suspenze v rozsahu 400–4000 cm⁻¹ s rozlišením 2 cm⁻¹. Ramanova spektra byla získána za pomoci spektrometru FTIR Equino55/S fy Bruker s excitací NdYAG laserem (λ = 1064 nm) v oblasti 50–4000 cm⁻¹ s rozlišením 2 cm⁻¹.

Termoanalytické křivky byly získány na přístroji Derivatograph OD-102 v teplotním rozsahu 20–400 °C při rychlosti ohřevu 10 °C min⁻¹. Pro měření fázových přechodů byl použit přístroj DSC 7 fy Perkin – Elmer. Měření bylo prováděno v teplotním rozsahu od –178 °C do teploty rozkladu látky při rychlosti ohřevu 10 °C min⁻¹ v heliové, případně dusíkové atmosféře.

Všechny získané sloučeniny jsou bílé krystalické látky, dobře rozpustné ve vodě, málo rozpustné v ethanolu. Základní krystalografická data studovaných jsou uvedena v tabulce I.

Struktura pipSeO₃·H₂O se skládá z kationtů piperazinia (2+) v židličkové konformaci, které jsou uspořádány planparalelně nad sebou, seleničitanových aniontů a molekul vo-

Tabulka I
Základní krystalografická data studovaných sloučenin

Sloučenina	pipSeO ₃ ·H ₂ O	pipSe ₂ O ₅	dimepip (HSeO ₃) ₂
Krystalová soustava	jednoklonná	trojklonná	kosočtverečná
Bodová grupa	P2 ₁ /c	P1	Pbcn
Z	4	2	8
Teplota	20 °C	-123 °C	-123 °C
Parametry elementární buňky	a = 12,308(2) Å b = 6,5530(7) Å c = 10,4936(6) Å β = 92,915(7)° V = 845,26(17) Å ³	a = 7,0801(8) Å b = 8,3250(10) Å c = 8,4960(10) Å α = 97,130(10)° β = 105,927(9)° γ = 101,240(10)° V = 463,86(9) Å ³	a = 14,682(2) Å b = 6,4910(10) Å c = 13,065(2) Å V = 1245,1(3) Å ³

dy. Krystalová struktura této sloučeniny je podobná struktuře monohydrátu selenanu piperazinia (2+) (cit.⁵), pouze vodíkové vazby mezi atomy dusíku piperaziniového kruhu a kyslíkovými atomy aniontů jsou v případě seleničitanového aniontu kratší. Struktura dále vykazuje vodíkové vazby mezi molekulami vody a anionty o délkách blízkých 2,8 Å.

Struktura sloučeniny pipSe₂O₅ je tvořena kationty piperazinia (2+), jejichž kruhy jsou na sebe téměř kolmé a diseleničitanovými anionty (2,6 Å). Kationty piperazinia (2+) a diseleničitanové anionty jsou ve struktuře propojeny systémem vodíkových vazeb typu N-H...O o délkách 2,67–2,76 Å.

Ve struktuře dimepip(HSeO₃)₂ jsou kationty *N,N'*-dimethylpiperazinia (2+) s židličkovou konformací uspořádány planparalelně nad sebou. Hydrogenseleničitanové anionty vytvářejí dvojice, které jsou propojeny relativně krátkými vodíkovými vazbami (2,6 Å). Struktura vykazuje další vodíkové vazby typu N-H...O mezi atomy dusíku heterocyklu a kyslíkovými atomy aniontů.

Výsledky analýzy vibračních spekter jsou plně v souladu se závěry řešení rentgenové struktury. Pozornost byla především zaměřena na vibrační projevy oxoaniontů selenu. V případě pipSeO₃·H₂O jsou ve spektrech velmi dobře patrné pásy skupiny SeO₃²⁻ v oblasti ~800 cm⁻¹ (ν₁ SeO₃²⁻) a ~720 cm⁻¹ (ν₃ SeO₃²⁻). Ve spektrech pipSe₂O₅ jsou zřetelné projevy diseleničitanového aniontu zvláště v oblasti valenčních vibrací ν Se-O-Se (500–550 cm⁻¹) a deformačních vibrací δ Se₂O₅²⁻ (430–300 cm⁻¹). Velmi charakteristické jsou i projevy částice HSeO₃⁻ ve spektrech dimepip(HSeO₃)₂ v oblasti ~1290 cm⁻¹ (δ Se-O-H) a 350–300 cm⁻¹ (δ O-Se-OH).

Ve spektrech pipSeO₃·H₂O a dimepip(HSeO₃)₂ lze velmi dobře korelovat délku nalezených vodíkových vazeb typu O-H...O a N-H...O s polohou odpovídajících pásů vibrací ν P-H, ν N-H či γ O-H...O a γ N-H...O.

Vazebné poměry ve studovaných látkách byly charakterizovány i studiem termoanalytických vlastností. Látky pipSeO₃·H₂O a dimepip(HSeO₃)₂ při zahřívání ztrácejí krystalovou resp. konstituční vodu. Při teplotách blízkých ukončení dehydratace a odpovídajících teplotám varu příslušných dusíkatých bází se rozkládají. Vazebné interakce mezi seleničitanovým aniontem s příslušnou organickou bází nejsou proto významné a jejich struktury jsou stabilizovány pouze systémem vodíkových vazeb. Při teplotě rozkladu se ze studovaných látek uvolňují dusíkaté báze, které destilují nebo sub-

limují. Při tomto procesu navíc dochází k redoxně-oxidačnímu procesu, při kterém se částečně vylučuje selen.

Studium všech tří látek metodou DSC neprokázalo přítomnost fázových přechodů, které tak lze očekávat především u hydrogenseleničitanu *N,N'*-dimethylpiperazinia (2+), ale v oblasti mimo rozsah studovaných teplot.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/1198, Grantová agentura České republiky.
- Merinov B. V., Shuvalov L. A.: *Kristallografiya* 37, 410 (1992).
- Dippel Th., Hainovsky N., Kreuer K. D., Münch W., Maier J.: *Ferroelectrics* 167, 161 (1995).
- Janickij I. V., Zelionkajte V. I., Pacauskas E. I.: *Zh. Neorg. Khim.* 2, 1341 (1957).
- Havlíček D., Plocek J., Němec I., Gyepes R., Mička Z.: *J. Solid State Chem.* 150, 305 (2000).

11 VPLYV ESTERIFIKOVANÝCH FORIEM KYSELINY GLUTÁMOVEJ NA VLASTNOSTI *N*-SALICYLIDÉN-GLUTAMÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV¹

MÁRIA KOHÚTOVÁ^a, ALADÁR VALENT^a
a MARIÁN BUKOVSKÝ^b

^aKatedra chemickej teórie liečiv, ^bKatedra bunkovej a molekulárnej biológie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: kcht1@fpharm.uniba.sk

Komplexy Cu(II) obsahujúce tridentátne Schiffove zásady, odvodené od salicylaldehydu a rôznych aminokyselín majú v bioorganickej chémii významné postavenie. Zistilo sa, že mnohé z nich vykazujú biologickú aktivitu, ktorá sa prejavuje antimikróbnyimi vlastnosťami a antiradikálovou aktivitou² a preto ich možno považovať tiež za potenciálne SOD mimetiká³. Z uvedenej skupiny komplexných zlúčenín boli pripravené a študované *N*-salicylidén-glutamátomeďnaté komplexy zloženia Cu(sal-L-glu)X, kde X predstavuje neutrálne molekulový ligand typu imidazolu, pyridínu a ich metylderivátov⁴. Výber uvedenej skupiny látok bol stimulovaný

ich dobrou rozpustnosťou v bežných rozpúšťadlách, dôležitou z hľadiska testovania ich biologickej aktivity, ako aj potenciálnej praktickej aplikácie. Spomenutá rozpustnosť týchto zlúčenín sa pripisuje nekoordinovanej karboxylovej skupine v kyseliny glutámovej⁵. Jej modifikáciou, napr. neutralizáciou⁶ alebo esterifikáciou⁷, sa predpokladá možnosť cielenej prípravy zlúčenín s požadovaným stupňom rozpustnosti a tiež možnosť sledovať vplyv zloženia na ich biologickú aktivitu.

Základné, východiskové, akvakomplexy zloženia [Cu(sal-L-glu)(H₂O)₂](H₂O), Cu(sal-5-met-L-glu)(H₂O)₂, Cu(sal-5-et-L-glu)(H₂O)₂ boli pripravené reakciou salicylaldehydu s kyselinou L-glutámovou (jej metyl-, príp. etylesterom) a octanom mednatým v molárnom pomere 1:1:1 vo vodnom prostredí. Reakciou týchto produktov s N-donorovými ligandmi X (pyridín, imidazol a ich metylderiváty) v molárnom pomere 1:2, v prospech molekulového liganda, za laboratórnej teploty, v etanol-propanolovom prostredí, boli pripravené látky zloženia Cu(sal-L-glu)X, Cu(sal-5-met-L-glu)X a Cu(sal-5-et-L-glu)X. Na základe zisteného chemického zloženia, vlastností a porovnaním s vlastnosťami látok podobného zloženia^{8,9} sa v pripravených látkach predpokladá zachovanie typu koordinačného polyédra (štvorboká pyramída) a chelátového spôsobu väzby tridentátneho aniónového liganda za súčasnej substitúcie molekuly vody v základni pyramídy príslušným N-donorovým ligandom. Predpokladané antimikrobiálne vlastnosti prezentovaných zlúčenín boli sledované voči baktériám *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* a kvasinkám *Candida albicans*. Výrazná aktivita (vyjadrená ako minimálna inhibičná koncentrácia) bola zistená v prípade baktérií *S. aureus*, 39–312 µg.ml⁻¹, oproti hodnotám 625–2500 µg.ml⁻¹ voči ostatným druhom. Vplyv metylovej, príp. etylovej skupiny viazanej na kyselinu glutámovú sa vo väčšine prípadov prejavil zvýšenou aktivitou príslušných zlúčenín. Výraznejší vplyv týchto esterifikovaných skupín sa prejavil pri štúdiu antiradikálovej aktivity troch vybraných zlúčenín. V prípade Cu(sal-5-met-L-glu)(2-Meim) a Cu(sal-5-et-L-glu)(2-Meim) pozorovaná účinnosť bola o 10 % vyššia, tj. 42 %, oproti hodnote 31,2 %, zistenej pre zlúčeninu Cu(sal-L-glu)(2-Meim)¹⁰.

LITERATÚRA

- Grant č.1/7277/20, VEGA MŠ SR.
- Valentová J., Gombošová I., Žemlička M., Laginová V., Švec P.: *Pharmazie* 50, 442 (1995).
- Ďuračková Z.: *Volné radikály a antioxidanty v medicíne (I)*. Slovak Academic Press, Bratislava 1998.
- Kohútová M., Valent A., Mišková E., Mlynarčík D.: *Chem. Papers*, v tlači.
- Nakao Y., Sakurai K., Nakahara A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn* 40, 1536 (1967).
- Jursík E., Hájek B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 1652 (1972).
- Feníková L., Valent A., Ďuračková Z., Kohútová M.: *Progress in Coordination Chemistry*, sv. 3, str. 263. STU Press, Bratislava 1997.
- Krätšmár-Šmogrovič J., Soldánová J., Pavelčík F., Sokolík J., v: *Proc. 10th Conf. Coord. Chem.*, str. 209, Smolenice 1985.
- Kožíšek J., Kožíšková Z., Valko M., Pelikán P., Krätšmár-Šmogrovič J., v: *Proc. 13th Conf. Coord. Chem.*, str. 12, Smolenice 1991.
- Valentová J., súkromné oznámenie.

12 ANTIMIKROBIÁLNA AKTIVITA NOVÝCH MEĎNATÝCH KOMPLEXOV S BIOAKTÍVNIMI LIGANDAMI¹

BARBORA DUDOVÁ^a, JÁN MONCOL^b,
DANIELA HUDECOVÁ^a a MILAN MELNÍK^b

^aKatedra biochémie a mikrobiológie, ^bKatedra anorganickej chémie, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: dudova@chelin.chtf.stuba.sk

Meď sa vyznačuje výbornou chlátočnou a komplexotvornou aktivitou. Z farmakologického hľadiska je zaujímavá antiflogistická, antiulcerózna, antikonvulzívna, antineoplastická, antidiabetická, rádioprotektívna a antimikrobiálna aktivita medi².

Sledovala sa antimikrobiálna aktivita novosyntetizovaných zlúčenín CuX₂L₂ – X = kyselina klofibrínová (clof), 2,6-pyridínkarboxylová (2,6-pyr), 5-chlórsalicylová (5ClSal), deriváty kyseliny nikotínovej, tj. kyseliny izonikotínová (inic), 2-metylnikotínová (mnic) a 5-brómnikotínová (5Brnic); L = nikotínamid (nia), ronikol (ron), kofeín (caf) a etyléndiamín (en) na vybraných zástupcoch baktérií *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli* a na kvasinkách *Candida albicans* a *C. parapsilosis* makrodilučnou metódou počas reciprokej kultivácie. Účinok na vláknité huby *Rhizopus oryzae*, *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea* a *Microsporum gypseum* bol sledovaný počas statickej kultivácie makrodilučnou metódou na agarizovaných pôdach. Inhibičný účinok zlúčenín bol charakterizovaný pomocou hodnôt IC₅₀ a MIC (cit.³).

Vplyv vybranej zlúčeniny Cu(clof)₂(caf)₂ s výraznou antimikrobiálnou aktivitou na biosyntézu makromolekúl v *Pseudomonas aeruginosa* sa určil na základe ovplyvnenia rýchlosti inkorporácie [¹⁴C] adenínu (DNA, RNA) a [¹⁴C] leucínu (bielkoviny)⁴.

Výraznejší antibakteriálny účinok bol zaznamenaný pri Cu(5ClSal)₂, Cu(clof)₂(caf)₂ a Cu(5ClSal)₂.2H₂O (IC₅₀ = 2,0–2,8 mmol.l⁻¹). Kvasinky boli najviac inhibované mednatými komplexami kyselín mnic a 5Brnic (IC₅₀ = 1,5–2,1 mmol.l⁻¹). Z vláknitých húb najvýraznejšie ovplyvnili mednaté komplexy rast dermatofytnej huby *M. gypseum*, pričom najvyššiu aktivitu sme zaznamenali pri Cu(5ClSal)₂ a Cu(5ClSal)₂.2H₂O (IC₅₀ = 1,7 mmol.l⁻¹). Komplex Cu(clof)₂(ron)₂ parciálne inhiboval rast fytopatogénnej huby *A. alternata* a súčasne indukoval aj zmeny makrovzhľadu kolónií.

Biosyntéza nukleových kyselín ovplyvnená Cu(clof)₂(caf)₂ indikovaná inkorporáciou [¹⁴C] adenínu (IC₅₀ = 0,38 mmol.l⁻¹) bola dvakrát „citlivejšia“ než proteosyntéza indikovaná inkorporáciou [¹⁴C] leucínu (IC₅₀ = 0,64 mmol.l⁻¹).

LITERATURA

- Granty č. 1/4203/97, 95/5195/199 a 95/909, Slovenská Grantová agentúra VEGA.
- Sorenson J. R. J.: *J. Med. Chem.* 27, 1747 (1984).
- Jantová S., Hudecová D., Stankovský Š., Špirková K., Ružeková L.: *Folia Microbiol.* 40, 611 (1995).
- Majtán V., Majtánová L.: *Drug. Res.* 45, 1021 (1995).

01 HOW WELL DO QUANTITATIVE DEFINITIONS OF AROMATICITY AGREE?

MICHAŁ K. CYRAŃSKI,^a TADEUSZ M. KRYGOWSKI,^a PAUL VON RAGUÉ SCHLEYER^b, and ALAN R. KATRITZKY^c

^aDepartment of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, e-mail: tmkryg@chem.uw.edu.pl, ^bUniversität Erlangen-Nürnberg, Henkestrasse 42, 91054 Erlangen, Germany; Computational Chemistry Annex, University of Georgia, Athens, GA 30602-2525, USA, ^cCenter for Heterocyclic Compounds, University of Florida, Gainesville, Florida 32611, USA

Aromaticity is one of the most important concepts used in modern organic chemistry¹. Although there is no general agreement in a precise definition of the term², usually aromatic character is defined in terms of energetic, geometric and magnetic criteria. In the last decade an intensive discussion has been carried on – whether aromaticity in a statistical sense is a multidimensional phenomenon³ or one-dimensional phenomenon⁴. In order to give a refined answer, the following indices of aromaticity: ASE (Aromatic Stabilisation Energies), RE (Resonance Energies), Λ (Magnetic Susceptibility Exaltation), $\Delta\chi$ (Magnetic Susceptibility Anisotropy), NICS (Nucleus Independent Chemical Shift)⁵, HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity)⁶, I_5 (Ref.⁷) and A_J (Ref.⁸) have been evaluated using improved methods and applied to assess to aromaticity of the following five-membered ring systems⁹:



Where: X: N, P or C; Y: O, S, NH or PH



Where: Y: CH⁻, CH₂, N⁻, NH₂⁺, P⁻, PH₂⁺, As⁻, AsH, AsH₂⁺, Se, SiH⁻, SiH₂, GeH⁻, GeH₂, GeH₂⁺, B⁻, BH, BH₂⁻, Al⁻, AlH, AlH₂⁻, BeH⁻, GaH, GaH₂⁻, C=CH₂, C=O, C=S, C=Se, CF₂

Statistical analyses were carried out over the whole set of unsaturated five membered rings (A+B). These reveal statistically significant correlations among the various aromaticity criteria, if the whole set including both aromatic, anti-aromatic and non-aromatic compounds is taken into account. However, when some restricted regions or groups of compounds are considered, e.g. the aromatic compounds with ASE > 5 kcal.mol⁻¹ or polyhetero-five membered rings (A), the correlations can deteriorate or even vanish. The implications of these findings will be discussed.

Michał K. Cyrański gratefully acknowledges Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) for fellowship (1999).

REFERENCES

1. Krygowski T. M., Cyrański M. K., Czarnocki Z., Hae-

felinger G., Katritzky A. R.: *Tetrahedron Rep.* 56, 1783 (2000).

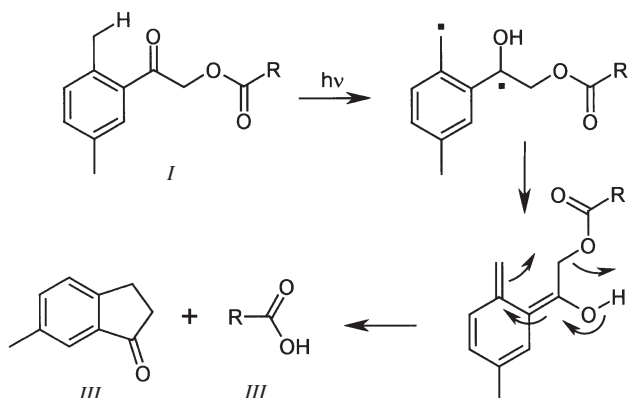
2. Minkin V. I., Glukhovtsev M. N., Simkin B. Ya.: *Aromaticity and Antiaromaticity. Electronic and Structural Aspects.* J. Wiley, New York 1994.
3. Katritzky A. R., Barczyński P., Musumurra G., Pisano D., Szafran M.: *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7 (1989); Katritzky A. R., Karelson M., Sild S., Krygowski T. M., Jug K.: *J. Org. Chem.* 63, 5228 (1998).
4. Schleyer P. v. R., Freeman P. K., Jiao H., Goldfuss B.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 34, 337 (1995).
5. Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6317 (1996).
6. Krygowski T. M.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33, 70 (1993); Krygowski T. M., Cyrański M.: *Tetrahedron* 52, 10255 (1996).
7. Jug A., François Ph.: *Theor. Chim. Acta* 7, 249 (1967).
8. Bird C. W.: *Tetrahedron* 41, 1409 (1985).
9. Cyrański M. K., Krygowski T. M., Schleyer P. v. R., Katritzky A. R.: in preparation.

02 2,5-DIMETHYLFENACYLESTER JAKO NOVÁ FOTOLABILNÍ CHRÁŇICÍ SKUPINA KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

PETR KLÁN, MIROSLAV ZABADAL a DOMINIK HEGER

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: klan@sci.muni.cz

V posledních letech se zvyšuje zájem o fotolabilní chráňicí skupiny karboxylových kyselin, zejména v souvislosti se syntézou peptidů v organické chemii¹ a s *photochemical switches* v biochemii². Fenacyl nebo *para* substituovaná fenacyl skupina se úspěšně používá již několik let. Na jejich odstranění je ovšem nezbytná přítomnost senzibilizátoru³. Předložená práce se zabývá syntézou a použitím 2,5-dimethylfenacyl (DMP) chráňicí skupiny, která se štěpí přímým ozářením UV světlem o vlnové délce 250–366 nm díky efektivní intramolekulární reakci⁴.



Alkylarylketony substituované v *ortho* poloze alkyl skupinami podléhají účinné fotoindukované enolizaci. Tato reakce probíhá přes tripletově excitovaný keton intramolekulárním odštěpením vodíku za vzniku 1,4-biradikálu⁵. Syntetizovali jsme řadu 2,5-dimethylfenacyl esterů (*I*), u nichž byla pozorována podobná fotoenolizace, avšak reakce pokračovala odštěpením karboxylové kyseliny (*II*) a za vzniku příslušného derivátu indanonu (*III*). Kvantové výtěžky vzniku kyseliny se pohybovaly od 0,20 do 0,25, což je srovnatelné s efektivitou odštěpení nepoužívanější fotolabilní chránící *o*-nitrobenzyl skupiny⁶. Chemické výtěžky izolace karboxylové kyseliny byly ve všech případech téměř kvantitativní – pohybovaly se v rozmezí 85–96 %.

Takto navrhovaná chránící skupina splňuje všechna kritéria pro chránící skupinu v organické syntéze i v biochemických aplikacích: 1. snadná syntéza s vysokým výtěžkem, 2. dobrá stabilita, 3. absorpce světla v širokém pásmu vlnových délek, 4. vysoký kvantový výtěžek odštěpení chráněné kyseliny, 5. jednoduchost fotochemického experimentu a 6. nepřítomnost dalších sloučenin, tedy snadná purifikace produktu.

LITERATURA

- Green T. W., Wuts P. G. M.: *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1991.
- Corrie J. E. T., Trentham D. R.: *Biological Applications of Photochemical Switches* (Morrison H., ed.), str. 243–305. Wiley, New York 1993.
- (a) Banerjee A., Lee K., Yu Q., Fang A. G., Falvey D. E.: *Tetrahedron Lett.* 39, 4635 (1998). (b) Banerjee A., Falvey D. E.: *J. Org. Chem.* 62, 6245 (1997).
- Klán P., Zabadal M., Heger D.: *Org. Lett.*, zasláno k publikaci.
- Netto-Ferreira J. C., Scaiano J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5800 (1991).
- Gee K. R., Niu L., Schaper K., Hess G. P.: *J. Org. Chem.* 60, 4260 (1995).

03 SYNTÉZA A KINETIKA CYKLIZACE POSKYTUJÍCÍ DERIVÁTY 2-FENYLCHINAZOLIN-4-THIONU

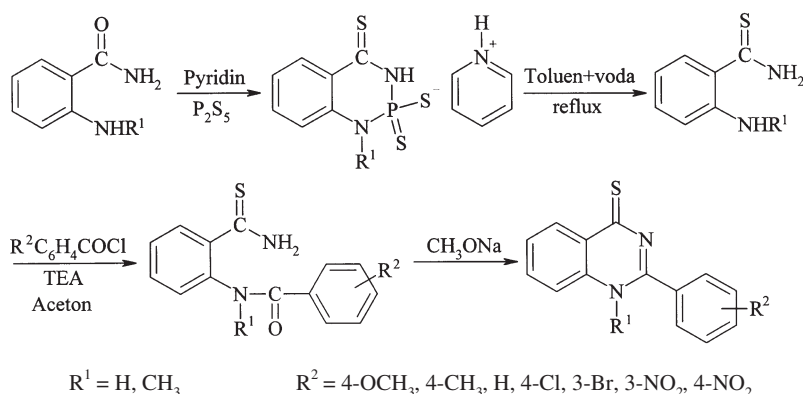
JIRÍ HANUSEK a MILOŠ SEDLÁK

Katedra organické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Jiri.Hanusek@upce.cz

Chinazolin-4-ony a jejich deriváty jsou dobře známy pro svou farmakologickou aktivitu¹. Jejich syntéza většinou vychází z derivátů kyseliny 2-aminobenzoové, především z jejich *N*-acylamidů^{2,3}. V naší práci jsme se zaměřili na přípravu sirmých analogů 2-benzoylaminobenzamidů, které nejsou dosud v literatuře popsány a jim odpovídajících 2-fenylchinazolin-4-thionů. U obou skupin látek se dá očekávat výrazná biologická aktivita. Řada sloučenin, známých jako inhibitory přenosu elektronu ve fotosyntetickém řetězci, obsahuje ve své molekule skupinu X = C–NH– (X = O, S nebo N) a jejich inhibiční účinek je vyvolán interakcí vodíkových vazeb s aminokyselinami v polypeptidech fotosyntetických reakčních center^{4,5}.

Pro konstrukci heterocyklického skeletu chinazolin-4-thionu je možno zvolit několik metod. Jednou z nich je možné převést kyslíkatý derivát na sirmý analog působením⁶ P₂S₅. Rovněž lze využít reaktivity vhodně substituovaných isothiokyanátů⁷. V naší práci jsme zvolili dosud nepublikovanou syntetickou cestu, která spočívá v acylaci 2-aminothiobenzamidu nebo 2-methylaminothiobenzamidu substituovaným benzoylchloridem a takto získané 2-benzoylaminothiobenzamidy byly v bazickém prostředí cyklizovány na požadované 2-fenylchinazolin-4-thiony (viz reakční schéma). Východí 2-aminothiobenzamid a 2-methylaminothiobenzamid jsme připravili metodou popsanou v literatuře z 2-aminobenzamidu resp. 2-methylaminobenzamidu a sulfidu fosforečného v pyridinu⁸. Vzniklá pyridiniová sůl 2-merkapto-(1*H*, 3*H*)-1,3,2-benzo[e]diazafosfin-2,4-dithionu resp. jeho 1-methyl derivátu byla následně hydrolyzována v heterogenním dvoufázovém systému toluen + voda (viz schéma).

Rovněž byly sledovány cyklizační reakce substituovaných 2-benzoylaminothiobenzamidů v prostředí methanolátu sodného za podmínek pseudoprvního řádu. Bylo zjištěno, že reakční rychlost nelineárně roste se zvyšující se koncentrací methanolátu sodného. Ze změřené závislosti pozorované rychlostní konstanty cyklizace na koncentraci methanolátu sod-



ného bylo možné určit hodnoty cyklizačních konstant a hodnoty pK_a výchozích 2-benzoylaminothiobenzamidů.

LITERATURA

1. Amin A. H., Mehta D. R., Samarth S. S.: *Fortsch. der Arzneimittelforsch.* 14, 218 (1970).
2. Partridge M. W., Butler K. J.: *J. Chem. Soc.* 2396 (1959).
3. Gardner B., Kanagasooriam A. J. S., Smyth R. M., Williams A.: *J. Org. Chem.* 59, 6245 (1994).
4. Good N. E.: *Plant Physiol.* 36, 788 (1961).
5. Draber W., Tietjen K., Kluth J. F., Trebst A.: *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.* 30, 1621 (1991).
6. Chaurasia M. R., Sharma S. K.: *Heterocycles* 16, 621 (1981).
7. Blatter H. B., Lukaszewski H.: *Tetrahedron Lett.*, 799 (1964).
8. Acheson R. M., et al.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1913 (1985).

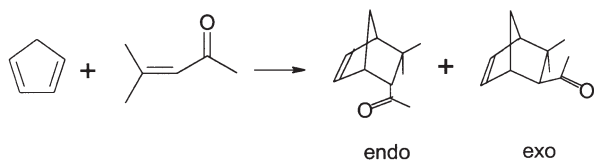
04 VONNÉ LÁTKY NA BÁZI CYKLOPENTADIENU

MICHAELA BARTOŠOVÁ a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Česká republika, e-mail: bartosom@vscht.cz

Byly studovány možnosti využití cyklopentadienu pro syntézu vonných látek, s důrazem na jeho reakci s mesityloxidem a estery kyseliny akrylové, s případným následujícím syntetickým využitím produktů cykloadice jako meziproduktů pro látky vonné¹⁻⁸. Experimentálně byla ověřována reakce cyklopentadienu s mesityloxidem s cílem optimalizace reakčních podmínek pro dosažení maximálních výtěžků. Byly vypracovány analytické metody kontroly jednotlivých reakčních stupňů a studovány základní parametry reakcí, ovlivňující jejich průběh^{1,9}.

Cykloadiční reakci cyklopentadienu a mesityloxidu lze dospět k 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketonu (rovnice I), nenasycenému ketonu, který může být hydrogenován na nasycený keton resp. nasycený alkohol. Tyto produkty jsou ve výrobním sortimentu firmy IFF, přičemž při zvládnutí technologie by mohly být vyráběny firmou Aroma.



Z provedených experimentů vyplývá, že optimální podmínky pro cykloadici cyklopentadienu a mesityloxidu jsou: teplota 0 °C, molární poměr cyklopentadien:mesityloxid:AlCl₃ = 1:2:0,1. Za těchto podmínek byly provedeny experimenty v preparativním měřítku a byl získán 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketon ve výtěžku 56,4 % (185,6 g). Byly tak potvrzeny z literatury známé údaje.

Získaný 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketon byl nejprve parciálně hydrogenován^{1,9} na niklovém

katalyzátoru Ni/g-Al₂O₃ (1 hm.%) vztaženo na substrát, za teploty 130 °C a tlaku 1 MPa. Byl získán nasycený keton 2,2-dimethyl-3,6-endo-methano-cyklohexylmethylketon. Následnou hydrogenací při teplotě 160 °C, tlaku 5 MPa a 3 hm.% niklového katalyzátoru byl získán nasycený alkohol, jako směs čtyř izomerů. Z uvedených poznatků vyplývá, že optimální podmínky pro získání nasyceného ketonu jsou teplota 130 °C, tlak 1–0,9 MPa a množství niklového katalyzátoru 1 hm.% Pokud byl konečným produktem nasycený alkohol, bylo nutné zvýšit teplotu, tlak a množství niklového katalyzátoru: teplota 160 °C, tlak 5–4 MPa, množství niklového katalyzátoru 3 hm.% vztaženo na substrát. V případě, že konečným produktem měl být 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexylethyl-2-ol a nešlo o zachycení stadia nasyceného ketonu, byly reakční podmínky stejné jako při hydrogenaci nasyceného ketonu již od počátku s tím, že k ohřevu reakční směsi bylo využito teplo, uvolněné v počátečním stadiu reakce.

Byly získány zkušenosti s cykloadicí cyklopentadienu a mesityloxidu pro přípravu 2,2-di-methyl-3,6-endo-methanocyklohexenylmethylketonu, který je výchozí látkou pro následné hydrogenace na 2,2-dimethyl-3,6-endo-methano-cyklohexylmethylketon (komerční název CAMEK) a 2,2-dimethyl-3,6-endo-methanocyklohexylethyl-2-ol (komerční název CAMEKOL). Vzhledem k vysoké ceně obou látek získaných parciálně a totální hydrogenací lze doporučit, aby se věnovala tomuto problému pozornost i v budoucnosti.

LITERATURA

1. Buchbauer G., Hana G. W., Koch H.: *Monatsh. Chem.* 107, 387 (1976).
2. Bruson H. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 2457 (1942).
3. Hana G. W.: *Dissertation*. Univ. Wien 1971.
4. Buchbauer G.: *Dissertation*. Univ. Wien 1971.
5. Buchbauer G., Klissenbauer E.: *Monatsh. Chem.* 109, 499 (1978).
6. Watanabe T., Suwabe S., Tsuruta H., Yoshida T.: *Perf. & Flav.* 4, 19 (1979).
7. Boelens H., Ter Heide R.: *Dtsch. Offenlegungsschrift* 2944412 (1980).
8. Hall J. B., Sanders J. M.: *Dtsch. Offenlegungsschrift* 2361138 (1974).
9. Vaughan W. R., Perry E.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5355 (1952).

05 SYNTÉZA DERIVÁTŮ

4λ⁴-1,2-DITHIOLO[1,5-b][1,2,4]DITHIAZOLU
A 3-(R-KARBONYLMINO)-3H-1,2-DITHIOLŮ

RICHARD ČMELÍK a PAVEL PAZDERA

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: cmelik@chemi.muni.cz

V předchozí studii¹ jsme sledovali reaktivitu alkylačních a acylačních činidel vůči funkčním derivátům 5-amino-3-thio-oxo-3H-1,2-dithiol-4-karboxylové kyseliny I. Zatímco alkylace probíhaly na atomu síry, acylhalogenidy a izokyanáty poskytují reakci na aminoskupině příslušné N-acyl, resp. N-

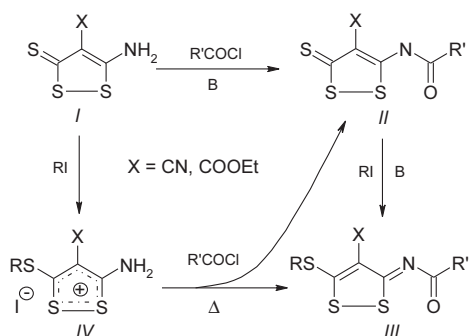


Schéma 1

-karbamoylové deriváty *II*. Současné působení alkylačních a acylačních činidel, jakož i alkylace následující v dalším reakčním kroku acylací, vede ke vzniku 3-acylimino-3*H*-1,2-dithiolů *III*. Obdobného výsledku lze dosáhnout tehdy, jestliže se pořadí činidel vymění², tj. transformace probíhá přes sůl *IV* (schéma 1). Vedlejším produktem je zde, v důsledku dealkylace, *N*-acylovaný derivát *II*. Poměr vzniklých látek je určen charakterem substituentu *R* tak, že *R* = CH₃ upřednostňuje *II*, *R* = PhCH₂ naopak *III*.

Acylhalogenidy mohou být v reakční sledu *I*→*II*→*III* nahrazeny alkyl, aryl nebo acylisothiokyanáty. I v případě použití ekvivalentu alkylačního činidla doprovází očekávaný produkt *V* (resp. *VI*) dialkylovaná sloučenina *VII*.

Další heterokumulenovou strukturou³ aplikovanou ve studovaném typu reakcí byl sirouhlík. Za typických reakčních podmínek (triethylamin/DMF) vzniklý trithiapentalen *VIII* byl dále podroben působení aminů. Reakce s primárními aminy vede k substituci obou alkylsulfanyl skupin za tvorby látky *IX*. Naproti tomu sekundární aminy v nadbytku nahrazují pouze jednu funkci, a to v poloze 2, příslušnou skupinou R''₂N-. Vzniká sloučenina *X*, obdoba *V*. Použití anilinů nevyvolávalo žádnou přeměnu (schéma 2).

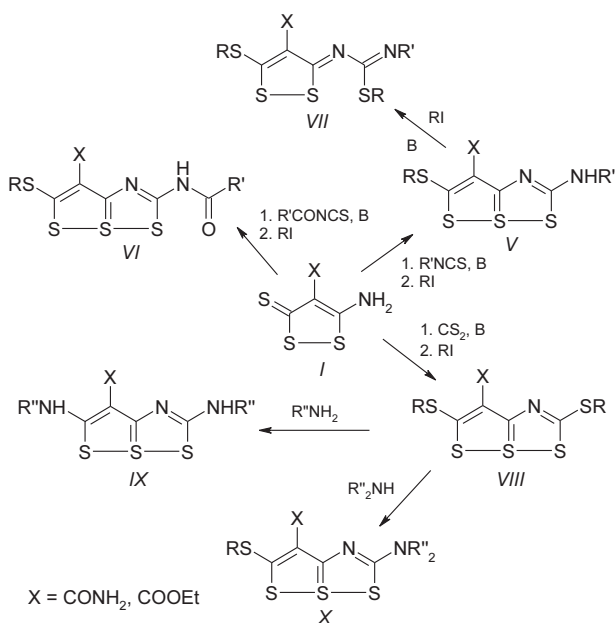


Schéma 2

Struktura syntetizovaných látek byla odvozena z FTIR, ¹H a ¹³C NMR spekter; v některých případech pak potvrzena dvoudimenzionálními NMR experimenty a rentgenovou strukturní analýzou.

Obdobný průběh reakcí předpokládáme pro analogické edukty odvozené od 1,2-thiaselenolového a 1,2-thiatellurolového kruhu. Zde lze odůvodněně očekávat strukturně zajímavá uspořádání^{4,5} zahrnující vazebné interakce atomů chalogenů.

LITERATURA

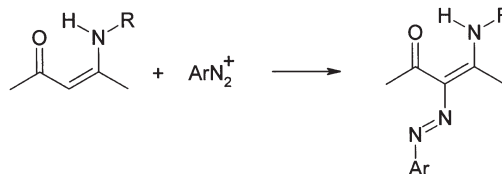
1. (a) Čmelík R., Pazdera P., v: *Zb. příspěvků 51. zjazdu chem. spoloč.* (Uher M., ed.), Nitra, 1999, H-PO 37. STU, Bratislava 1999; (b) Pazdera P., Marek J., Čajan M., Čmelík R., v: *Zb. příspěvků 51. zjazdu chem. spoloč.* (Uher M., ed.), Nitra, 1999, H-P 10. STU, Bratislava 1999.
2. Behringer H., Bender D.: *Chem. Ber.* 100, 4027 (1967).
3. Brois S. J., Scattergood R., Czyzewski J. (Exxon Research and Engineering Co.): *Brit. Patent* 1,575,202; *Appl.* 75/52,636; *Chem. Abst.* 95, P45828d (1981).
4. Detty M. R., Luss H. R.: *J. Org. Chem.* 48, 5149 (1983).
5. Billing D. G., Levendis D. C., Reid D. H., Rose B. G.: *Acta Cryst. Sect. C*, 2057 (1995).

06 NEKONVENČNÍ PRŮBĚH AZOKOPULACE ARENDIAZONIOVÝCH SOLÍ U ENAMINONŮ S TERCIÁRNÍ AMINOSKUPINOU

PETR ŠIMŮNEK^a, ANTONÍN LYČKA^b
a VLADIMÍR MACHÁČEK^a

^aUniverzita Pardubice, Katedra organické chemie, n. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: p.simunek@email.cz, ^bVýzkumný ústav organických syntéz, 532 18 Pardubice-Rybitví, Česká republika

Azokopulované deriváty 4-substituovaných amino-3-penten-2-onů (tzv. enaminonů – rovnice 1) představují vděčný objekt pro strukturální studie pomocí multinukleární NMR spektroskopie. Ve své poměrně malé molekule zahrnují několik potenciálně tautomerních systémů (keto-enolový, azo-hydrazonový a ketimin-enaminový – schéma 1) a navíc jejich dvojná vazba má strukturu tzv. polarizovaného ethylenu¹, se kterou je spojena možnost rotace kolem této násobné vazby a s tím i možnost tvorby geometrických izomerů lišících se polohou intramolekulárních vodíkových vazeb. Znalost toho, jak se tyto stereochemické jevy soustředěně v jedné molekule



Rovnice 1. Azokopulace na enaminony s primární a sekundární aminoskupinou

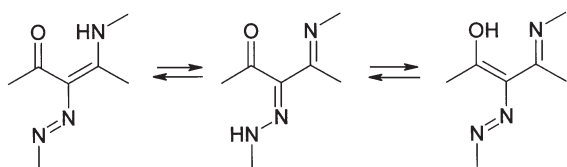
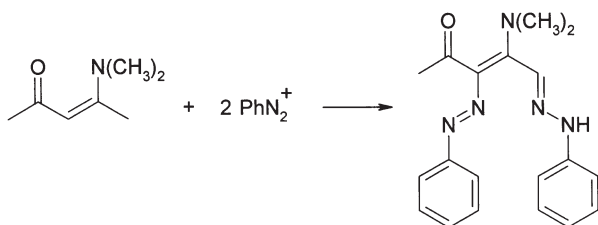


Schéma 1. Možné tautomerní rovnováhy u molekul azokopulovaných enamiionů



Rovnice 2. Anomální chování enamiionů s terciární aminoskupinou při azokopulaci

budou projevovat, je jistě přínosem pro organickou stereochemii.

Produkty reakce enaminonů nesoucích primární a sekundární aminoskupinu s arendiazoniovými solemi byly podrobně zkoumány na naší katedře^{2,3}. Byly učiněny závěry týkající se struktury těchto azokopulačních produktů a mechanismu jejich vzniku. Tyto produkty se vyskytují jako rovnovážná směs azo a hydrazo tautomerů, přičemž poloha této dynamické tautomerní rovnováhy závisí na substituci aminoskupiny^{2,3}.

Logickým pokračováním těchto studií bylo zkoumání struktury produktů azokopulace arendiazoniových solí s enaminony s terciární aminoskupinou. Důkladným studiem struktury těchto látek bylo zjištěno, že reagují způsobem zcela odlišným od enaminonů s primární či sekundární aminoskupinou (rovnice 2). Velmi rychle dochází ke vzniku dvojnásobně kopulovaných produktů, přičemž produkty jednoduché azokopulace nebyly nikdy zachyceny. Nejedná se přitom o látky typu formazanů, které byly až doposud při dvojnásobných azokopulacích pozorovány. Navíc je pravděpodobné, že tato reakce je obecnou reakcí pro enaminony s terciární aminoskupinou.

LITERATURA

1. Dahlquist K.-I., Forsen S.: Acta. Chem. Scand. 24, 2075 (1970).
2. Macháček V., Čegan A., Halama A., Štěrba V., Rožňavská O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1367 (1995).
3. Macháček V., Lyčka A., Šimůnek P., Weidlich T.: Magn. Reson. Chem., v tisku.

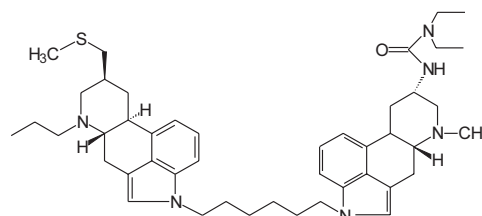
07 MULTIVALENT LIGANDS BASED ON ERGOT ALKALOIDS¹

VLADIMÍR KŘEN, LENKA WEIGNEROVÁ,
PETR SEDMERA, PETR HALADA, JAN TRNKA,
and ANNA FIŠEROVÁ

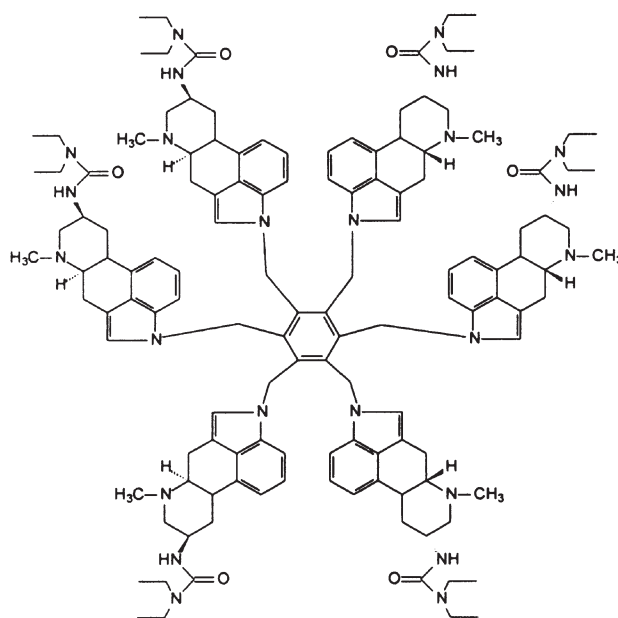
Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Vídeňská 1083, 142 20 Prague 4, Czech Republic, e-mail: kren@biomed.cas.cz

Ergot alkaloids (EA) cover a large field of therapeutic uses as the drugs of high potency in the treatment of various disorders, as, e.g., uterine atonia, postpartum bleeding, migraine, orthostatic circulatory disturbances, senile cerebral insufficiency, hypertension, hyperprolactinemia, acromegaly, and parkinsonism. Among compounds from natural sources, ergolines are of great importance as ligands for serotonin (5-hydroxy-tryptamine, 5-HT) receptors, dopamine receptors and adrenoreceptors. Recently, new type of activities of ergot alkaloids have been discovered, e.g., immunomodulatory activities. Multivalent effects are well known to improve various ligand binding to cell surface receptors.

For the multivalent presentation of some ergot alkaloids dimers of agroclavine, Terguride and Pergolide (compounds used currently in therapy and/or in clinical research) were



Heterodimer of Pergolide and Terguride



Hexamer of Terguride

prepared using various aliphatic and aromatic spacers. Trimer, tetramer and hexamer of terguride were prepared using aromatic cores and pentaerythritol.

Heterodimers of ergot alkaloids bearing two types of effector molecules were prepared.

The compounds were tested for immuno-modulatory and anticancer activities.

REFERENCES

- Grant No. A4020901, Grant Agency of the Academy of Sciences CR, grant No. 310/98/0347, Grant Agency of the Czech Republic, grant of the British Royal Society of Chemistry.

08 CHARAKTERIZACE RELATIVNÍ BAZICITY KATALYZÁTORŮ

LADISLAV KURC, VÁCLAV VOPRAVIL
a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, VŠCHT, Technická 5, 166 28
Praha 6, e-mail: Vaclav.Vopravil@vscht.cz

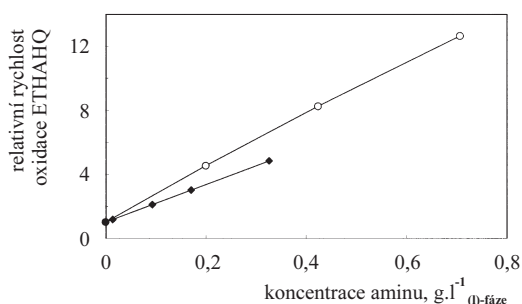
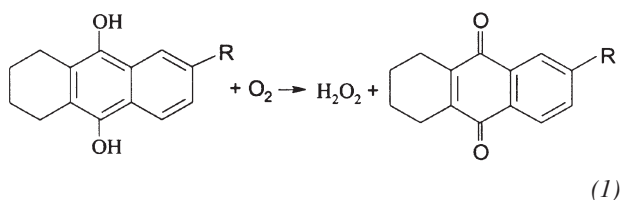
Pro predikci aktivity katalyzátorů se často využívají fyzikální nebo fyzikálně-chemické metody (např. NMR-, UV-VIS-NIR-, IČ-, ISS-spektroskopie...). V literatuře je popsána řada metod, které obvykle mají společné nevýhody – speciální úpravu vzorků, zkoumání za mimořádných podmínek (např. velmi nízkém tlaku), obtížnou interpretaci výsledků pro reálné systémy, nutnost jejich vzájemné kombinace. Tyto metody navíc často selhávají pro charakterizaci v kapalných fázích.

Z těchto důvodů se jeví experimentálně jednodušší charakterizovat katalyzátory pomocí chemických reakcí. Mezi takové reakce patří např. dehydrogenace propanolu nebo butan-2-olu, rozklad 2-methyl-3-butan-2-olu. Další výhodou použití testovacích reakcí je fakt, že katalyzátor je zkoumán během chemické reakce.

Cílem této práce je představit experimentálně jednoduchou metodu pro charakterizaci bazických katalyzátorů – aminů rozpuštěných v nevodné kapalných fázích.

Práce předkládá studium katalytických účinků vybraných organických aminů a hydroxidu sodného na rychlost oxidace 2-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-9,10-anthrahydrochinonu (ETHAHQ) s možností využití pro posouzení jejich relativní bazicity. Testovací reakci zachycuje rovnice (1).

Oxidace ETHAHQ probíhá kvantitativně s vysokou reakční rychlostí i při laboratorní teplotě. Jednoduchost je umocněna snadným sledováním kinetiky reakce pomocí spotřeby kyslíku. Reakce (1) byla prováděna za atmosférického tlaku v temperovaném promíchávaném reaktoru. Prekursorem sub-



Obr. 1. Závislost relativní rychlosti oxidace ETHAHQ na typu a koncentraci aminu, $T_{\text{reakce}} = 1^\circ\text{C}$; $P_{\text{kyslík}} = 101,3\text{ kPa}$, \blacklozenge butyldimethylamin, \circ diethylamin

strátu byl roztok 2-ethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthracinonu o koncentraci $0,55\text{ mol.l}^{-1}$ rozpuštěný ve směsi xylenu (70 %) a oktanolu (30 %). Substrát byl připraven hydrogenací tohoto roztoku při teplotě 60°C do 50 % konverze. Jako hydrogenační katalyzátor byl použit 2% Pd/Al₂O₃, SiO₂ (konc. 0,2 % v kapalných reakční směsi). Těsně před oxidací substrátu byl separován hydrogenační katalyzátor a nadávkován bazický katalyzátor (aminy nebo roztok NaOH).

Reakční rychlost oxidace ETHAHQ významně závisí na přítomnosti bazického katalyzátoru. Bylo zjištěno, že rychlost oxidace roste s koncentrací aminu lineárně (viz obr. 1). Z toho lze usuzovat, že rychlost reakce je určena relativní bazicitou katalyzátorů. Dávkováním odlišných katalyzátorů o stejné koncentraci je tedy možné zjistit jejich relativní bazicitu.

Pomocí navržené reakce byla změřena relativní bazicita 19 odlišných aminů a hydroxidu sodného. Aminy se lišily v počtu, objemnosti a sterickém uspořádání substituentů. Byla potvrzena známá skutečnost, že bazicita ethylaminů klesá v řadě sekundární > terciární > primární. Navíc pomocí navržené testovací reakce lze srovnat bazicitu typicky Brønstedovské (NaOH) a Lewisovské (aminy) baze. Například při stejné molární koncentraci NaOH a (Et)₂NH, resp. (n-Bu)₂NH, je rychlost oxidace ETHAHQ v přítomnosti aminů dvakrát resp. čtyřikrát vyšší oproti NaOH. U katalyzátorů je obvyklejší vztahovat rychlost na hmotu katalyzátoru. V uvedeném příkladu je pak aktivita katalyzátorů srovnatelná.

09 VPLYV ULTRAZVUKU NA HETEROGÉNNE OXIDÁCIE S KMnO₄ / CuSO₄·5H₂O (cit.¹)

MÁRIA MEČIAROVÁ, ŠTEFAN TOMA
a ANDREA HERIBANOVÁ

Katedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH 2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: mmeciarova@fns.uniba.sk

KMnO₄ je oxidačné činidlo často využívané v organickej syntéze. Je dobre rozpustný vo vode a v rozpúšťadlách s vodou miešateľných. V nepolárnych organických rozpúšťadlách je možné použiť ho s katalyzátormi fázového prenosu, cyklickými polyétermi, resp. adsorbovaný na pevných anorganických nosičoch [CuSO₄·5H₂O, Al₂O₃, SiO₂...]².

Nedávno boli publikované zaujímavé práce^{3,4} o využití KMnO₄ adsorbovaného na CuSO₄·5H₂O, resp. Al₂O₃ pri oxidáciách alkylarénov. Bočné alifatické reťazce alkylarénov sa oxidujú v polohe α vzhľadom k aromatickému jadrú na príslušné karbonylové zlúčeniny. Výťažky týchto reakcií dosahovali síce 30–95 %, ale čas potrebný na ich dosiahnutie bol 48–72 h v prípade, ak sa ako nosič KMnO₄ použil CuSO₄·5H₂O a 66–328 h, ak bol nosičom vlhký Al₂O₃.

Pretože sa jedná o reakcie prebiehajúce v heterogénnom systéme, v mechanizme ktorých sa predpokladá prenos elektrónu, pokúsili sme sa zefektívniť ich priebeh využitím ultrazvukového žiarenia. Ako zdroj ultrazvuku sme použili ultrazvukový ponorný reaktor Jencons VCX (20 kHz, 400 W). Vplyv ultrazvukového žiarenia sme študovali na oxidáciách nasledujúcich substrátov: toluén, etylbenzén, ftalan, izochróman, 1,2,3,4-tetrahydronaftalén, indán, 2-etyltiofén, 2,5-dimetylfurán. Všetky oxidačné reakcie boli uskutočnené v CH₂Cl₂ a KMnO₄ bol adsorbovaný na CuSO₄·5H₂O. Sonochemické oxidácie prebiehali pri laboratórnej teplote namiesto teploty refluxujúceho rozpúšťadla (40 °C) ako opísal Noureldin.³

Konverzia východiskových látok, ako aj vyťažky príslušných karbonylových zlúčenín dosahovali po 0,5–4 h sonochemických reakcií 40–96 %. Analogickými reakciami v klasických podmienkach (miešanie) sa dosiahli vyťažky 0–20 %.

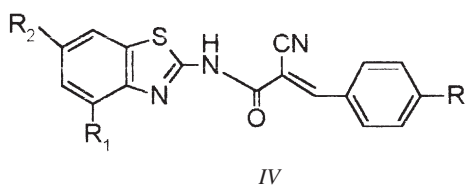
Aj alkoholy allylového a benzylového typu boli KMnO₄ adsorbovaným na CuSO₄·5H₂O oxidované s veľmi dobrými vyťažkami. Sekundárne alkoholy boli po 1 h sonochemickej reakcie kvantitatívne zoxidované na príslušné ketóny. Po analogických reakciách bez ultrazvukového žiarenia boli v reakčných zmesiach zistené len stopy produktov.

Primárne allylové a benzylové alkoholy boli selektívne oxidované na aldehydy. 100 % konverzia benzylalkoholu sa dosiahla už po 1,5 h sonochemickej reakcie pri laboratórnej teplote, zatiaľ čo v prípade reakcie v klasických podmienkach bolo na dosiahnutie 100 % konverzie treba 24 h a teplotu 40 °C. Reakcie v klasických podmienkach boli tiež menej selektívne. Pomer benzaldehyd:kyselina benzoová bol približne 1:1.

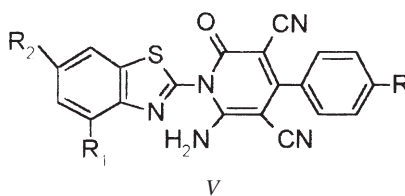
Zaujímavé výsledky sa dosiahli pri oxidácií ekvimolárnej zmesi primárneho a sekundárneho alkoholu. Primárny alkohol sa oxidoval podstatne rýchlejšie. Pomer konverzie primárneho a sekundárneho alkoholu sa pohyboval od 2,3:1 až po 8,5:1 v závislosti od množstva oxidačného činidla.

LITERATÚRA

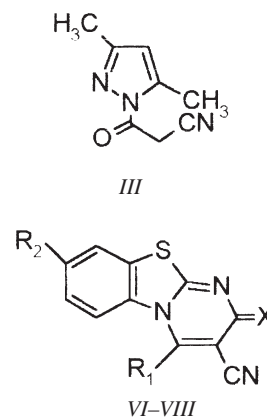
- Grant COST D-10/0008/98.
- Lee D. G., v: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Paquette L. A., ed.), str. 4274–4281. Wiley, New York 1995.



IV



V



III

VI-VIII

I R = H, R₁ = H, Cl, R₂ = H, Cl, Me
II R = NHCOCH₂CN, R₁ = H, Cl, R₂ = H, Cl, Me

IV, V R = H, Me, OMe, F, Cl, NO₂, R₁ = H, Cl, R₂ = H, Cl, Me
VI, VII R₁ = H, Me, R₂ = Cl, Me, X = O
VIII R₁ = Me, R₂ = Cl, Me, X = S

Scheme 1

- Noureldin N. A., Zhao D., Lee D. G.: *J. Org. Chem.* 62, 8767 (1997).
- Zhao D., Lee D. G.: *Synthesis* 915 (1994).

10 BENZOTHIAZOLYL CYANOACETAMIDES AS BUILDING BLOCKS IN THE SYNTHESIS OF HETEROCYCLES¹

JARMILA ŠTETINOVÁ^a, RUDOLF KADA^a,
and JÁN LEŠKO^b

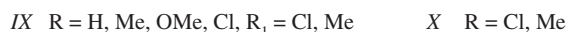
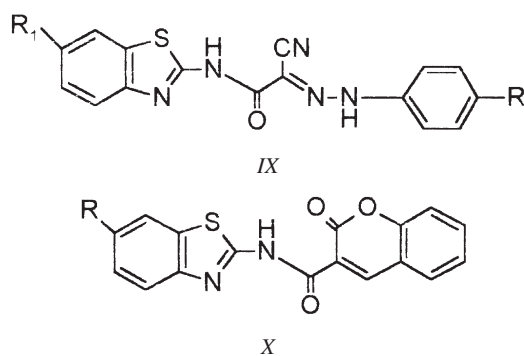
^aDepartment of Organic Chemistry, ^bMass Spectrometry Laboratory, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: stetin@chf.stuba.sk

The chemistry of benzothiazoles is interesting from both the biological^{2,3} and theoretical point of view. In continuation of our previous research^{4,5}, this contribution concerns the synthesis and study of properties of chloro and methyl substituted *N*-(benzothiazol-2-yl)cyanoacetamides of general formula II, derivatives serving as building blocks for other heterocyclic compounds.

The starting 4-chloro- or 6-chloro-*N*-(benzothiazol-2-yl)cyanoacetamides (IIa–IIb) and their 6-methyl analogue IIc were prepared from the corresponding 2-aminobenzothiazole I and 1-cyanoacetyl-3,5-dimethylpyrazole (III) (Ref.⁶) in boiling toluene (yields 72–93 %).

1-(Benzothiazol-2-yl)pyridin-2-ones V were obtained in two steps: first by the Knoevenagel reaction of a C-H acid II with 4-substituted benzaldehydes followed by cyclization of originated 3-aryl-2-cyanoprop-2-enamides IV with malonodinitrile. The first reaction was carried out in boiling solution of potassium acetate in acetic acid (yields 70–95 %); the second one in hot ethanol in the presence of piperidine (yields 18–41 %).

Fused 2-oxo-2H-pyrimido[2,1-*b*]benzothiazole-3-carbonitriles VI (Ref.⁷) and their 4-methyl derivatives VII resulted in a one-pot reaction of the parent compound II with triethyl orthoformate, or triethyl orthoacetate, followed by cyclization and splitting off of ethanol (yields 22–55 %). β -Ketonitriles VIII gave the corresponding thioketones VIII (yields 40–60 %) by thionation with Lawesson's reagent in boiling dioxane.



Scheme 2

After reaction with diazonium salts or salicylaldehyde starting cyanoacetamides *II* have been transformed to the phenylhydrazono derivatives *IX* and 2*H*-1-benzopyran-2-ones *X*, respectively (yields 52–84 % and 40–65 %). The structure of the compounds synthesized has been confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS data.

REFERENCES

- Grant No. 1/6095/99, VEGA Slovak Grant Agency.
- Lewis D. K.: *J. Sci. Food Agric.* 20, 185 (1969).
- Sutoris V., Mikulášek S., Sekerka V., Konečný V.: *CZ* 252 502 (1988).
- Štetinová J., Kada R., Leško J., Zalibera L., Ilavský D., Bartovič A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 999 (1995).
- Štetinová J., Kada R., Leško J., Dandárová M., Krublová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 921 (1966).
- Ried W., Meyer A.: *Chem. Ber.* 90, 2841 (1957).
- Štetinová J., Kada R., Leško J.: *Molecules* 1, 251 (1996).

11 DVOJÍ FLUORESCENCE U NĚKTERÝCH DERIVÁTŮ 3-AMINOANTHRONU¹

MILOŠ NEPRAŠ^a, JOSEF URBANEC^a,
PETER KAPUSTA^b a VLASTIMIL FIDLER^b

^a*Katedra technologie organických látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, e-mail: Milos.Nepras@upce.cz,* ^b*Katedra fyzikální elektroniky, FJFI, ČVUT Praha, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8, Česká republika*

V souvislosti se studiem nových fluorescenčních sond pro molekulární genetiku^{2,3} a studiem přenosu elektronové exci-

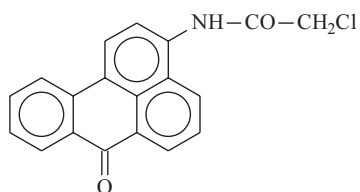


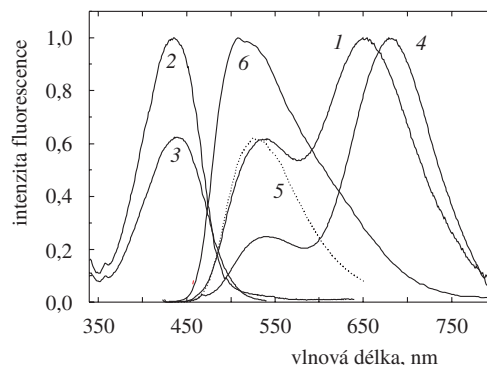
Schéma 1

tační energie⁴ jsme syntetizovali na bázi 3-aminobenzanthronu sérii bifluoroformních látek podle schématu 1.

Zatímco výměna chloru za aromatické aminy probíhala obtížně, reakce s dimethylaminem a diethylaminem probíhala snadno a jednoznačně. Při studiu fluorescenčních charakteristik připravených dialkylaminoderivátů jsme zjistili, že obě látky nezávisle na koncentraci vykazují v polárních rozpouštědlech dvojí fluorescenci s maximy v oblasti 540 nm (žlutá fluorescence) a 650 nm (červená fluorescence). Protože fenomen dvojí fluorescence je významný z hlediska přenosu excitační energie a poutá v poslední době značnou pozornost, např.^{5,6}, studovali jsme podrobně fluorescenční charakteristiky obou dialkylaminoderivátů. Zde prezentujeme výsledky zkoumání u derivátu, kde R₁ = R₂ = methyl (DMA).

Z fluorescenčních spekter (obr. 1, křivky 1, 4 a 6) je zřejmé, že poměr intenzity červené fluorescence ku žluté vzrůstá se zvyšující se polaritou rozpouštědla. Dále jsme zjistili, že tvar a poloha excitačního spektra jsou identické se spektrem absorpčním a nezávisí na vlnové délce fluorescence, při které je excitační spektrum snímáno (obr. 1, křivky 2 a 3); přitom výšky pásů excitačních spekter odpovídají intenzitě fluorescence při příslušné vlnové délce. To jednoznačně dokazuje, že dvojí fluorescence odpovídá emisi ze dvou excitovaných stavů (excitovaných konfigurací) jednoho a téhož molekulárního systému.

Vznik dvojí fluorescence lze znázornit obecně schématem 2.



Obr. 1. Fluorescenční emisní spektrum DMA ($\lambda_{exc.} = 430$ nm): 1 – v acetonu, 4 – v DMSO, 6 – v ethylacetátu, 5 – fluorescenční emisní spektrum *N*-acetylaminobenzanthronu v acetonu ($\lambda_{exc.} = 430$ nm), fluorescenční excitační spektrum DMA v acetonu: 2 – snímáno při $\lambda_{em.} = 650$ nm, 3 – snímáno při $\lambda_{em.} = 540$ nm

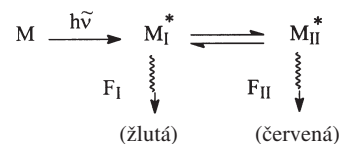
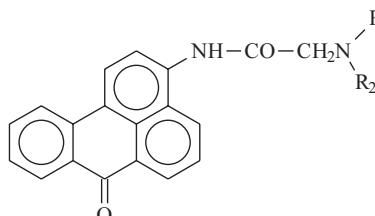
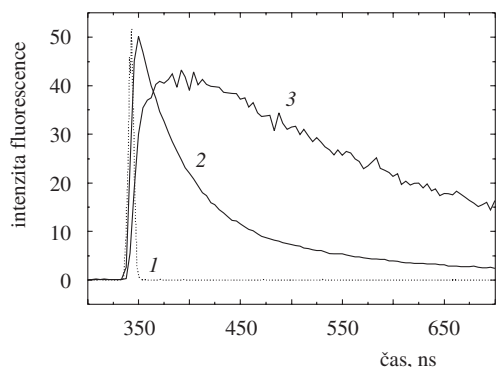


Schéma 2

R₁, R₂ = H, alkyl, aryl



Obr. 2. Časový průběh fluorescence DMA v acetonu při 295 K, 1 – časový průběh excitačního pulsu (397 nm, FWHM=100 ps), 2 – „přímá“ žlutá fluorescence F_I snímaná při 540 nm, 3 – červená fluorescence F_{II} snímaná při 650 nm

Z velké podobnosti absorpčního spektra DMA a emisních charakteristik žluté fluorescence F_I s absorpčním spektrem a fluorescenčními charakteristikami *N*-acetylaminobenzanthronu² plyne, že excitovaný stav M_I^* je lokalizovaný na *N*-acetylaminobenzanthronovém subsystému látky DMA; dále předpokládáme, že excitovaný stav M_{II}^* odpovídá intramolekulové exciplexové konfiguraci; F_I a F_{II} jsou fluorescence z příslušných excitovaných stavů.

Ze závislosti fluorescence na polaritě rozpouštědla je zřejmé, že v polárním rozpouštědle je rovnováha posunuta na stranu polárnější species s červenou fluorescencí.

Pokud jde o molekulovou strukturu zkoumané látky, rozhodující význam pro vznik červené fluorescence má dimethylaminoskupina. Samotný *N*-acetylaminobenzanthron vykazuje totiž v celé řadě rozpouštědel pouze žlutou fluorescenci² (obr. 1, křivka 5).

Žlutá fluorescence F_I (obr.2, křivka 2) dohasíná za uvedených podmínek monoexponenciálně s dobou života 0,8 ns. Průběh exciplexové červené fluorescence F_{II} (obr. 2, křivka 3) je biexponenciální a sestává z náběhu s dobou života 0,8 ns a z dohasínání s dobou života 7,8 ns. Amplituda těchto dvou komponent je až na znaménko stejná; z toho vyplývá, že exciplexová fluorescence se tvoří jen a pouze procesem s rychlostní konstantou $1/0,8$ ns, tj. červená fluorescence není excitována přímo. Shoda doby dohasínání „přímé“ žluté fluorescence F_I a doby náběhu červené fluorescence F_{II} dokazuje, že se jedná právě o přeměnu tohoto primárně excitovaného stavu M_I^* ve stav M_{II}^* .

Fluorescence *N*-acetylaminobenzanthronu za stejných podmínek je monoexponenciální s dobou života 9,7 ns, rychlostní konstanta fluorescence k_F je cca $7 \cdot 10^7$ s⁻¹. Aby tato fluorescence dohasínala s dobou života 0,8 ns, musí mít další zhášecí proces rychlostní konstantu $1,1 \cdot 10^9$ s⁻¹, tj. cca 0,9 ns.

Dvojí fluorescenci s analogickými charakteristikami vykazuje i diethylaminoderivát.

Za účelem studia vztahů mezi molekulovou strukturou a vznikem dvojí fluorescence bude syntetizována a zkoumána série dalších derivátů uvedeného typu.

LITERATURA

- Grant č. 202/98/0566, Grantová agentura České republiky.

- Nepraš M., Machalický O., Šeps M., Hrdina R., Kapusta P., Fidler V.: *Dyes and Pigments* 35, 31 (1977).
- Kapusta P., Fidler V., Nepraš M., Blachut T., Šeps M., v: *Fluorescence Microscopy and Fluorescence Probes* (Slavík J., ed.), sv. 2, 133–139. Plenum Press, N.Y., London 1988.
- Fidler V., Kapusta P., Nepraš M., Schroeder J., Rubtsov I.V., Yoshihara K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1460 (1998).
- Leinhos U., Kuhnle W., Zachariasse K. A.: *J. Phys. Chem.* 95, 2013 (1991).
- Rettig W., Zietz B.: *Chem. Phys. Lett.* 317, 187 (2000).

12 ELEKTROCHEMIE AZINŮ: JE SYSTÉM $>C=N-N=C<$ DELOKALIZOVANÝ? (cit.¹)

JIRÍ LUDVÍK^a, HANA KRÝSOVÁ^a, JAROMÍR JIRKOVSKÝ^a a PETR ZUMAN^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: ludvik@jh-inst.cas.cz, ^bDepartment of Chemistry, Clarkson University, Potsdam 13699 – N.Y., USA

Při studiu míry elektronové delokalizace u krystalické látky je výhodné použít data o délkách vazeb a velikostech úhlů z rentgenstrukturní analýzy. U organických látek v roztoku je možné delokalizaci experimentálně sledovat pomocí IR či NMR spekter, další přímou a jednoduchou metodou je elektrochemie. Při studiu delokalizace u látky $X=C-C=Y$ porovnáváme její redukční potenciál s redukčním potenciálem sloučeniny obsahující pouze fragment $X=C-CH_2$. V případě delokalizovaného systému se skupina $X=C$ u látky $X=C-C=Y$ redukuje u podstatně pozitivnějších potenciálů než tatáž skupina u látky $X=C-CH_2$. Rozdíl mezi oběma hodnotami pak vyjadřuje míru delokalizace, v případě její absence by byly tyto potenciály totožné.

Delokalizace u molekul obsahujících skupinu $X=C-C=Y$ (kde X a Y jsou C, O, S nebo NR) byla v minulosti elektrochemicky prokázána jak u cyklických, tak i u acyklických látek. Jak se ukazuje, zcela odlišná je situace u podobných látek nesoucích skupinu $C=N-N=C$, u azinů.

V roztocích 1,2,4-triazin-5-onů probíhá elektrochemická redukce přednostně na protonované azomethinové vazbě 1,6 za vzniku 1,6-dihydroderivátu (cit.^{2,3}). Potenciál tohoto děje je však s přesností ± 2 mV totožný s potenciálem redukce téže vazby u 2,3-dihydro-1,2,4-triazin-5-onu. Tato shoda redukčních potenciálů u skupin $C=N-N=C$ a $C=N-NH-CH$ ukazuje, že u systému $C=N-N=C$ k delokalizaci elektronů nedochází, že se jedná o dvě izolované dvojně vazby, které se vzájemně neovlivňují.

Tento závěr byl u zmíněných triazinů podpořen i sledováním vlivu substituentů na redukční potenciál⁴: půlvalnové potenciály redukce vazby 1,6 se posouvají vlivem různých substituentů v poloze 6 zcela podle Taftovy rovnice⁵. Naproti tomu jakákoli substituce v poloze 3 se na redukci vazby 1,6 neprojeví. Údaje z rentgenstrukturní analýzy ukazují, že vazba N1-N2 u 4-amino-3-methylthio-6-*tert*-butyl-1,2,4-triazin-5-onu má charakter typické jednoduché vazby, současně však byla zjištěna planarita celého triazinového kruhu.

Absence překryvu π -orbitalů u azinů díky vazbě N-N se zřejmě neomezuje jen na heterocyklické sloučeniny. Už v padesátých letech bylo pozorováno⁶ (ale nediskutováno), že redukční potenciál benzalazinu (Ph-CH=N-N=CH-Ph) a benzyl-benzaldehyd hydrazonu (Ph-CH=N-NH-CH₂-Ph) jsou prakticky identické. Proto byla syntetizována v naší laboratoři série symetrických i asymetrických aromatických azinů typu R₁-C₆H₄-CH=N-N=CH-C₆H₄-R₂, u kterých byly studovány jednak změny redukčních potenciálů v závislosti na struktuře molekuly, jednak porovnávání rychlosti hydrolyz vedoucích k příslušným benzaldehydům a k hydrazinu. Ukazuje se, že nepřítomnost delokalizace u molekul obsahujících vazbu C=N-N=C je obecnějším jevem.

LITERATURA

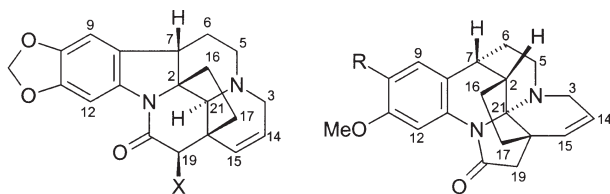
1. Grant č. 203/99/0763, Grantová agentura České republiky.
2. Riedl F., Ludvík J., Liška F., Zuman P.: J. Heterocycl. Chem. 33, 2063 (1996).
2. Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 457, 177 (1998).
3. Ludvík J., Zuman P.: rukopis v přípravě
4. Zuman P.: *Substituent Effects in Organic Polarography*. Plenum Press, New York, 1967.
5. Lund H.: Acta Chem. Scand. 13, 249 (1959).

13 19-HYDROXY-6,7-DIDEHYDROSCHIZOZYGIN N-OXID: NOVÝ ALKALOID ZE SCHIZOZYGIA CAFFAEOIDES (BOJ.) BAILL.

JOSEF HÁJÍČEK

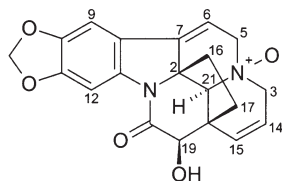
Výzkumný ústav pro farmacii a biochemii, Kouřimská 17, 130 60 Praha 3, Česká republika, e-mail: hajicek@vufb.cz

Alkaloidy ze *Schizozygie caffaeoides*, keře rostoucího v tropické východní Africe, představují malou skupinu post-sekondinových hexacyklických indolových bází; hlavním alkaloidem je schizozygin (1) (cit.¹). Nedávno jsme ukázali, že isoschizogamin (2) (cit.²) a isoschizogalin (3) (cit.³), další alkaloidy z tohoto rostlinného druhu, jsou zástupci nového



- 1 X = H
- 4 X = OH

- 2 R = OMe
- 3 R = H



5

alkaloidního typu, a rovněž jsme referovali⁴ o izolaci a určení struktury 19-hydroxyschizozyginu (4).

Z listů *S. caffaeoides* jsme nyní izolovali další alkaloid. Zatímco ¹H NMR spektrum naznačilo jeho příbuznost se schizozyginem (přítomnost 10,11-methylenedioxykupiny, ethylenového můstku a allylaminového systému), hmotnostní spektrum ukázalo, že alkaloid má o 30 hmotnostních jednotek větší hmotnost (tj. +20–2H). Přítomnost signálů v ¹³C NMR spektru u δ 170,3 a 75,6 ppm naznačovala příbuznost nového alkaloidu s 19-hydroxyschizozyginem (4); obdobně jako u této báze se ukázalo, že 19-OH má β -konfiguraci, jak plyne z long-range (W) kaplinku vodíku H-19 (δ 4,03 ppm) s H-17a ($J = 1.8$ Hz), a rovněž jeho kontaktu v NOESY spektru s H-21. Ve srovnání s 1 a 4 však v ¹H NMR spektru chyběl spinový systém pěti vodíků na C-5, C-6 a C-7. Místo něj byly identifikovány tři interagující vodíky, z nichž jeden byl umístěn na dvojnou vazbu dalšího allylaminového seskupení (δ 5,24 ppm). Rozbor 1D a 2D ¹H a ¹³C NMR spekter, spolu s inspekcí molekulárních modelů, umožnil přiřazení všech vodíků a uhlíků. Zbývající kyslík je tedy přítomen ve formě N-oxidu a alkaloid má strukturu 19-hydroxy-6,7-didehydroschizozyginu N-oxidu (5).

LITERATURA

1. Renner U., Fritz H.: Helv. Chim. Acta 48, 308 (1965).
2. Hájíček J., Taimr J., Buděšínský M.: Tetrahedron Lett. 39, 505 (1998).
3. Hájíček J., Taimr J., Buděšínský M., v: *Sb. XXIII. konf. org. chemiků*, Litomyšl, KS06, Univerzita Pardubice, 1998.
4. Hájíček J., Taimr J., Buděšínský M.: Chem. Listy 92, 951 (1998).

14 NOVÉ STEROIDNÍ OLIGOPYRROLOVÉ MAKROCYKLY¹

MIKAYLO DUKH^{a,b}, VLADIMÍR POUZAR^a,
IVAN ČERNÝ^a, MAREK URBANSKÝ^a,
VLADIMÍR KRÁL^b a PAVEL DRAŠAR^a

^aÚstav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo 2, 166 10 Praha 6, e-mail: drasar@uochb.cas.cz, ^bVysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha 6, Česká republika

Nová skupina oligopyrrolových makrocyklů se steroidními substituenty v *meso*-polohách byla zpřístupněna syntézou aldehydového a ketonového derivátu odvozeného od cholové kyseliny jako steroidního prekursoru².

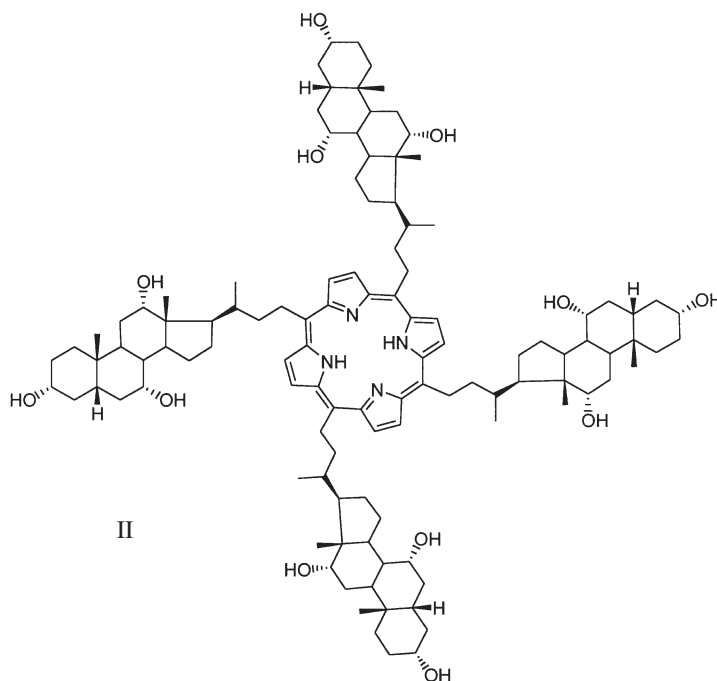
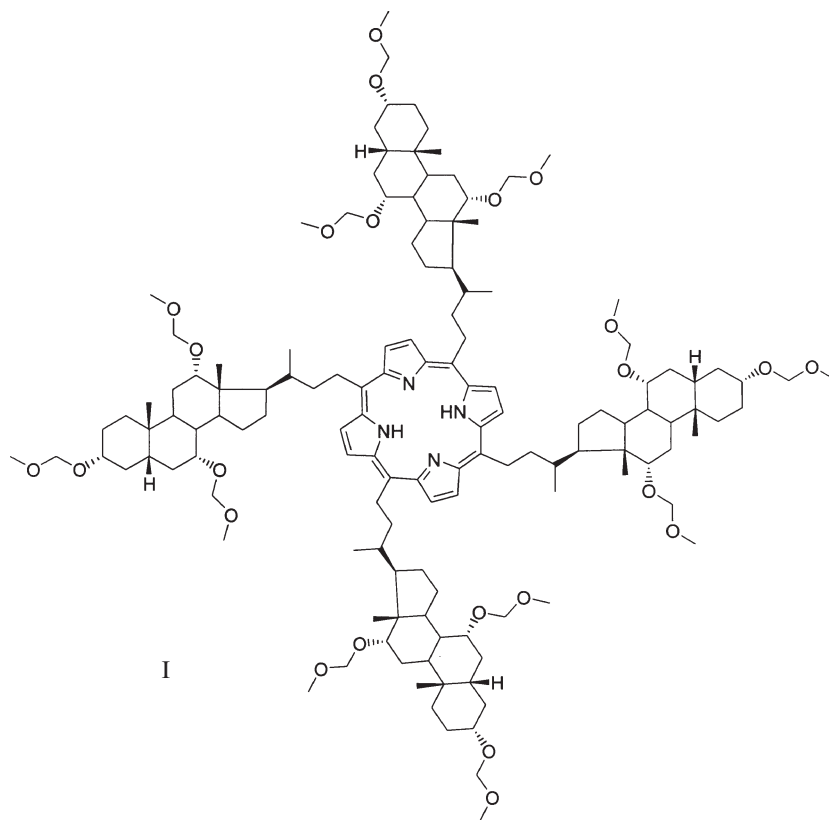
Pro syntézu tetrasteroidního *meso*-porfyrinového derivátu byla využita celá řada steroidů. Prozatím se jako nejzajímavější makrocyklus se ukázal dodekahydroxyderivát odvozený od cholové kyseliny, (*meso*-tetrakis(3 α ,7 α ,12 α -trihydroxy-25,26,27-trinor-5b-cholestan-24-yl)porfyrin II), který je jedním z mála porfyrinových derivátů, schopných ve vodním prostředí komplexovat mono-, di- i trisacharidy³. Charakteristickou vlastností připraveného makrocyklu je inherentní chiralita a přítomnost 12 OH-skupin, prostorově přesně organizovaných svojí pozicí na rigidním steroidním jádru. Dva-

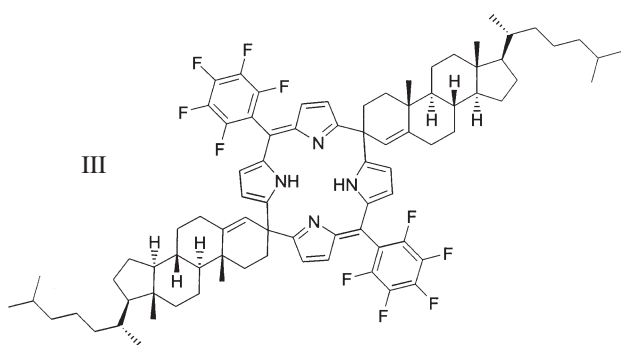
náct hydroxyskupin je relativně svobodně v prostoru dosažitelných solvatací, což je i faktorem, který výslednému derivátu uděluje vlastnost nepostradatelnou pro zamýšlené biomedicínské aplikace, jakou je rozpustnost ve vodném prostředí.

V současné době je dokumentováno několik pokusů po-

užití preorganizovaných receptorů pro rozpoznání biologicky významných substrátů⁴⁻⁹.

Vzhledem k tomu, že deriváty, ve kterých je steroidní skelet připojen k porfyrinu steroidním bočním řetězcem, mají volnou pohyblivost kolem této spojky ($<1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), posky-





tují flexibilní systém pracující při vazbě substrátu na principu indukovaného přizpůsobení. Vedle toho byl koncipován i návrh semirigidních a rigidních systémů, kde steroidní část je k oligopyrrolovému makrocyklu připojena spiro-vazbou v *meso*-poloze. Návrh syntézy byl proveden tak, aby bylo možné skelet makrocyklu modifikovat, kromě steroidu, i jiným vhodným systémem, který by umožnil bifunkční modifikaci vlastností systému za tvorby di-, nebo polytopického receptoru.

Tak byl připraven kondenzací pentafluorobenzaldehydu s bis(2-pyrrolyl)-cholestenem makrocyclický derivát III, jenž splňuje zadané parametry bifunkcionalita a rigidity steroidního připojení.

Vazebné studie nových porfyrinů, kalixfyrinů a dalších

makrocyklů jsou sledovány pomocí UV-VIS a NMR titrací. Vedle selektivních vazebných vlastností, umožňujících vývoj specifických receptorů pro vývoj sensorů, jsou studovány i biologické vlastnosti, především transport důležitých látek přes membránu a vlastnosti sebeskladné.

LITERATURA

1. Grant č. 04/91, ÚOCHB AV ČR; grant VS 97135, MŠMT ČR.
2. Dukh M., Černý I., Urbanský M., Pouzar V., Král V., Drašar P.: Czech Pat. Appl., PV3098-99 (31. 08. 1999).
3. Rusin O., Král V.: Chem. Commun. 2367 (1999).
4. Lustenberger P., Marinborough E., Mordasini Denti T., Diedrich F.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 747 (1998).
5. Alcázar V., Moran J. R., Diedrich F.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 31, 1521 (1992).
6. Martinborough E., Mordasini Denti T., Castro P. P., Wymann T. B., Knobler C. B., Diedrich F.: Helv. Chim. Acta 78, 1037 (1995).
7. Anderson S., Neidlein U., Gramlich V., Diedrich F.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 34, 1596 (1995).
8. Savage P. B., Gellman S. H.: J. Am. Chem. Soc. 115, 10448 (1993).
9. Král V., Rusin O., Shishkanova T., Volf R., Matějka P., Volka K.: Chem. Listy 93, 546 (1999).

01 ODHAD TEPELNÝCH KAPACIT SMĚSNÝCH OXIDŮ¹

JINDŘICH LEITNER^a, PAVEL CHUCHVALEC^b,
PETR ABRMAN^b a DAVID SEDMIDUBSKÝ^c

^aÚstav inženýrství pevných látek, ^bÚstav fyzikální chemie, ^cÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Jindrich.Leitner@vscht.cz

Materiály na bázi oxidů nacházejí v současné době velice široké uplatnění v řadě aplikací, např. speciální skla pro optiku a optická vlákna, konstrukční keramika, kompozitní materiály, povlaky a tenké vrstvy, materiály pro magnetický záznam, konstrukční prvky palivových článků nebo vysokoteplotní supravodiče. Při podrobném studiu procesů přípravy a zpracování těchto materiálů je často užívána termodynamika jako nástroj k hlubšímu pochopení vztahů mezi podmínkami procesu, složením a strukturou daného materiálu a jeho užitnými vlastnostmi. Aby bylo možné požadované termodynamické výpočty provádět, jsou pro každou z uvažovaných látek nezbytná vstupní termodynamická data.

Standardní molární tepelné kapacity při stálém tlaku (C_{pm}°) jsou jednou ze základních termodynamických funkcí pevných látek. Pro řadu pevných oxidů jsou hodnoty C_{pm}° (298,15 K), resp. konstanty teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^{\circ}(T)$ tabelovány nebo dostupné v počítačových databázích. V některých případech však experimentální data dosud chybějí. Pro získání dosud neznámých hodnot C_{pm}° anorganických sloučenin v pevném stavu byla navržena celá řada empirických odhadových metod. Cílem předložené práce je ověření vybraných metod pro odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů při teplotě 298,15 K a posouzení spolehlivosti takto získaných údajů při rovnovážných výpočtech v oxidických systémech (pod pojmem směsný oxid zde rozumíme ternární a vyšší sloučeniny kyslíku obsahující buď oxidový anion O^{2-} , nebo komplexní anion tvořený atomy kyslíku a dalších prvků, např. CrO_4^{2-}).

Pro odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů byly užity následující metody:

1. Neumannovo-Koppovo pravidlo, podle kterého je molární tepelná kapacita směsného oxidu počítána jako suma molárních tepelných kapacit oxidů binárních.
2. Příspěvková metoda navržená Bermanem a Brownem², na základě které je molární tepelná kapacita směsného oxidu počítána jako suma příspěvků binárních oxidů.
3. Příspěvková metoda původně navržená Kelloggem³ a rozšířená Kubaschewskim⁴ a Spencerem⁵, v rámci které je molární tepelná kapacita směsného oxidu počítána jako suma příspěvků kationtů a komplexních aniontů.

Uvedené metody byly testovány v souboru hodnot C_{pm}° (298,15 K) pro 226 směsných oxidů tvořených 52 binárními oxidy a byla posuzována jejich obecnost a shoda odhadnutých hodnot s údaji experimentálními (kalorimetrickými). Nejobecnější je Neumannova-Koppova metoda umožňující odhad pro všechny uvažované oxidy s průměrnou chybou 4,5 %, resp. 2,5 %, neuvažujeme-li 20 oxidů s chybou odhadu větší jak 10 %. Další metody vedou sice k lepší shodě (průměrná chyba cca 2–3 %), avšak za cenu omezené použitelnosti. V rámci Bermanovy-Brownovy metody byly vyhodnoceny příspěvky pouze pro 9 oxidů. Spencer uvádí příspěvky pro 26 různých

komplexních aniontů. Užití všech uvedených metod je omezeno na přesně stechiometrické fáze, přičemž žádná neumožňuje rozlišit mezi různými strukturálními modifikacemi téhož oxidu. U látek vykazujících změny magnetického uspořádání je možné odhadnout pouze nemagnetickou část C_{pm}° .

Vliv chyby odhadnutých hodnot C_{pm}° (298,15 K) na výsledky rovnovážných výpočtů byl posuzován na základě výpočtu rovnovážné teploty vzniku směsných oxidů z příslušných binárních oxidů. Průměrná chyba odhadu molární tepelné kapacity 4,5 % vede v oboru teplot 1000 až 1500 K k relativní chybě cca 1 až 2 %.

Získané výsledky ukazují, že Neumannova-Koppova metoda poskytuje dobrý odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů, jehož chyba je v naprosté většině případů srovnatelná s chybou experimentálního stanovení. Je velmi obecná a umožňuje rovněž odhad teplotní závislosti $C_{\text{pm}}^{\circ}(T)$.

LITERATURA

1. Grant č.106/00/0568, GA ČR, grant č. VS 96070, MŠMT ČR.
2. Berman R. G., Brown T. H.: *Contrib. Mineral. Petrol.* 89, 168 (1985).
3. Kellogg H. H., in: *Applications of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Processes* (Fitterer G. R., ed.), str. 357. Gordon and Breach, 1967.
4. Kubaschewski O., Ünal H.: *High Temp. – High Pressures* 9, 361 (1977).
5. Spencer P. J.: *Thermochim. Acta* 314, 1 (1998).

02 KINETIKA TRANSPORTU IONTŮ PŘES NOVÉ TYPY IONTOMĚNIČOVÝCH MEMBRÁN¹

KAREL BOUZEK^a, ZDENĚK SAMEC^b
a JAN SCHAUER^c

^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: bouzekk@vscht.cz, ^bÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^cÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského n. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika

Polymerní iontoměničové membrány nalézají v současnosti uplatnění v širokém spektru elektrochemických aplikací, jako např. elektrolytická produkce chlóru a NaOH, elektrolyza vody, elektrodialýza, elektrochemické senzory a palivové články². Jejich úloha spočívá v separaci elektrolytu od rozpouštědla nebo jiného elektrolytu, popřípadě v oddělení elektrod a použití jako pevného elektrolytu.

Typickými představiteli tohoto typu membrán jsou sulfonované fluoropolymery jako např. Nafion³. Proto se na tento materiál v uplynulých letech soustředila pozornost řady výzkumných pracovišť. Cílem výzkumu bylo hlubší pochopení mechanismu a kinetiky transportu iontů touto membránou^{4,5}.

Membrány typu Nafion patří v současnosti k nejpoužívanějším rovněž při výzkumu a konstrukci nízkoteplotních palivových článků s pevným elektrolytem (PEMFC). Vedle vysoké ceny však tento materiál vykazuje nedostatky rovněž v propustnosti pro perspektivní palivo tohoto typu článku – metha-

nol. Pozornost se proto v poslední době obrací k výzkumu nových, alternativních iontově výměnných membrán. V rámci předkládané práce byly syntetizovány nové typy membrán založené na sulfonovaném poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) (PPO) a intermolekulárně komplexovaného polyanilinu se sulfonovaným PPO. PPO byl sulfonován chlorsulfonovou kyselinou tak, aby ve výsledném produktu 25 % aromatických jader neslo sulfoskupinu. (Takto sulfonovaný PPO má i ve vodou zbobtnalém stavu velmi dobré mechanické vlastnosti). Poly(2-butylanilin) byl připraven oxidativní polymerací 2-butylanilinu pomocí peroxidisíranu amonného. Membrány byly připraveny smícháním roztoků v dimethylformamidu sulfonovaného PPO v NH_4^+ formě a poly(2-butylanilinu), odlitím výsledného roztoku ve formě filmu a kontrolovaným odpařením rozpouštědla. Výsledné membrány připravené ze směsi obou polymerů nejsou v organických rozpouštědlech rozpustné. Membrány jsou stále podle termální analýzy (TGA) do teploty 240 °C a zároveň zabezpečují dobré transportní vlastnosti pro přenos iontů v elektrickém poli. Jako takové jsou principiálně vhodné k náhradě membrán typu Nafion při konstrukci PEMFC.

Takto připravené sady membrán byly následně podrobeny srovnání kinetiky transportu iontů. Byly použity dva základní druhy experimentálních technik, a to elektrochemická impedanční spektroskopie a metoda iontové výměny.

Pomocí impedanční spektroskopie byla určena iontová vodivost membrány upnuté mezi dvě terminální Pt elektrody pokryté vrstvou Hg a umístěné v nádobce o definované tenzi vodní páry. Z experimentálně určené vodivosti membrány byl za použití iontové výměnné kapacity vypočten odpovídající difúzní koeficient iontu uvnitř membrány. Bylo zjištěno, že rychlost transportu iontů roste s rostoucí tenzí vodní páry (obsahem vody v membráně). Hodnoty difúzního koeficientu jsou pro čistý sulfonovaný PPO srovnatelné s membránou typu Nafion.

Kinetika iontové výměny byla sledována pomocí chronopotenciometrického měření. Pomocí modelu spřažené difúze⁶ byl ze směrnice lineární části závislosti nárůstu koncentrace s odmocninou bezrozměrného času uplynulého od okamžiku ponoření membrány do roztoku vyhodnocen poměr difúzních koeficientů protonu ku Na^+ a Li^+ iontu v membráně. Bylo zjištěno, že hodnota difúzních koeficientů klesá s přibývajícím množstvím hydrofobního poly(2-butylanilinu) v sulfonovaném PPO. To je zřejmě dáno nižším obsahem vody v tomto typu membrán.

Určena byla rovněž iontově výměnná kapacita nově syntetizovaných typů membrán. Bylo zjištěno, že rovněž iontově výměnná kapacita klesá s přidáním poly(2-butylanilinu), přičemž kapacita čistého sulfonovaného PPO dosáhla $1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. To představuje přibližně dvojnásobek výměnné kapacity Nafionu 117.

LITERATURA

- Grant č. 203/99/0575, Grantová agentura České republiky.
- Pletcher D., Walsh F. C.: *Industrial Electrochemistry*, 2nd edition. Chapman and Hall, London 1990.
- Nafion Perfluorosulfonic Acid Products*, Bulletin of E. I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.), Plastic Products and Resins Department, Wilmington, DE 19898

- Chen R. S., Jayakody J. P., Greenbaum S. G., Pak Y. S., Xu G., McLin M. G., Fontanella J. J.: *J. Electrochem. Soc.* 140, 889 (1993).
- Cappadonia M., Erning J. W., Stimming U.: *J. Electroanal. Chem.* 376, 189 (1994).
- Samec Z., Trojánek A., Samcová E.: *J. Phys. Chem.* 98, 6352 (1994).

03 VYUŽITÍ AMORFNÍCH CHALKOGENIDŮ VE VÝROBĚ TRANSPARENTNÍCH HOLOGRAMŮ¹

MIROSLAV VLČEK a ALEŠ SKLENÁŘ

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: miroslav.vlcek@upce.cz

V posledních letech roste výrazně poptávka po hologramech, a to jak pro záznam obrazu nebo informace, tak zejména v zabezpečovací technice, při ochraně původnosti výrobku, zabezpečení cenin proti jejich falzifikaci, v reklamě apod. Téměř dvě třetiny současné světové produkce hologramů nacházejí své využití jako zabezpečovací ochranné prvky potvrzující originalnost dokladů, dokumentů, cestovních dokladů, kreditních karet, bankovek apod., nebo jako ochranného prvku potvrzujícího pravost výrobku².

Ekonomicky efektivní výroba hologramů v masovém měřítku se provádí zejména reliéfním ražením za tepla do transparentních polymerních fólií³. Používané polymery se vyznačují nízkou hodnotou indexu lomu n (např. polyetylen $n = 1,50$ – $1,54$, PVC $n = 1,52$ – $1,55$, polyester $n = 1,52$ – $1,57$ atd.)⁴. Ta determinuje i nízkou reflektivitu ($R \cong 4 \%$) transparentních polymerů a holografický efekt difrakční reliéfní struktury vytvořený ve vrstvách těchto materiálů je proto minimální³. Holografický efekt hologramu zaznamenaného ve vrstvě polymeru (dále vrstva 1) lze zlepšit pokrytím jinou transparentní, tzv. holografický efekt zesilující vrstvou (dále vrstva 2) s rozdílným indexem lomu n . V případě transparentních hologramů se zpravidla vrstva 1 pokrývá ze strany naraženého hologramu metodou vakuového napařování velmi tenkou vrstvou ($d < 20 \text{ nm}$) kovu, jeho oxidu či halogenidu o indexu lomu nižším (např. Ag $n = 0,8$, Cu $n = 0,7$, Al $n = 1$, SiO_2 $n = 1,5$) nebo vyšším (např. Cr $n = 3,3$, Mn $n = 2,5$, Te $n = 4,9$, PbO $n = 2,6$), než je index lomu transparentní vrstvy 1 ($n \cong 1,5$) (cit.⁴). Čím větší je rozdíl mezi indexy lomu polymerní nosné vrstvy 1 a holografický efekt zesilující vrstvy 2, tím výraznější je zesílení holografického efektu^{3,4}. Nevýhodou užití tenkých vrstev kovů jako holografický efekt zesilujících materiálů je obtížné odpařování řady těchto kovů a značné deviace v optické propustnosti výsledného hologramu při malých deviacích v tloušťce napařené vrstvy kovu.

Z námi provedených experimentů vyplývá, že pro výrobu vysoce účinných transparentních hologramů lze jako vrstvu 2 úspěšně použít anorganické polymerní vrstvy na bázi amorfních chalkogenidů⁵. Tyto materiály se snadno napařují (řada má nízké teploty odpařování) a jedná se o holografický efekt silně zesilující materiály (díky vysokým hodnotám indexu lomu n , běžně $n = 2$ – 3). Vzhledem k amorfní struktuře navíc dokonale „vyplňují“ i nejjemnější motivy vyražené ve vrst-

vě 1. Vzhledem k vysokým hodnotám optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} (obvykle 2,5–4 eV) a nízkým hodnotám absorpčního koeficientu a v oblasti za absorpční hranou jsou tenké vrstvy amorfních chalcogenidů vysoce transparentní prakticky v celé viditelné oblasti spektra, a to i v tloušťkách řádově stovek nanometrů.

Zcela novým parametrem hologramů připravených postupem uvedeným v práci⁵, která se může uplatnit zejména při aplikaci transparentních hologramů v zabezpečující technice, je možnost tvorby doplňkových ochranných prvků ve vrstvě 2 tvořené chalcogenidem. Řada amorfních chalcogenidů je totiž citlivá na expozici vhodným zářením (UV, resp. VIS zářením, svazkem elektronů, rentgenovým zářením apod.). Lokální expozicí, resp. temperací lze tak do této vrstvy zapsat další ochranný prvek (včetně hologramu), případně změnit optický vjem reliéfního hologramu vyraženého ve vrstvě polymeru⁵. Využití při tom lze jak expozicí indukovaných změn optické propustnosti a indexu lomu, tak i fotoindukované difúze kovů a fotoindukovaného selektivního rozpouštění chalcogenidů v alkalických leptacích lázních. Studium podstaty a mechanismu těchto jevů je součástí řešeného projektu¹.

LITERATURA

1. Grant č. 203/99/0420, Grantová agentura České republiky.
2. Lancaster I. M.: *European Optical Society Topical Meetings, Digests Series: Vol. 12 Diffractive Optics*, p. 86, Savonlinna 1997, Finsko.
3. Gale M. T.: *J. Imaging Sci. Technol.* 41, 211 (1997).
4. Takeuchi S., et al.: US 4 856 857 (3.15. 8. 1989).
5. Vlček M., Sklenář A.: CZ 286 152 (24. 11. 1999).

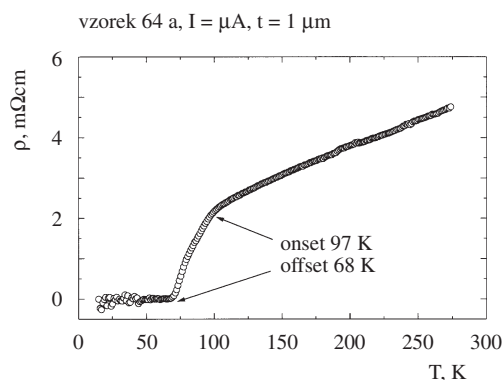
04 SUPRAVODIVÉ TENKÉ VRSTVY NA BÁZI OXIDOVÉHO SYSTÉMU BiSrCaCuO^1

PŘEMYSL BERAN, JOSEF STEJSKAL,
ALEŠ STREJC, DAVID SEMIDUBSKÝ
a MILOŠ NEVRIVA

Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: beranp@vscht.cz

Příprava a vlastnosti tenkých vrstev oxidových systémů prvků se směsnou valencí jsou v současné době středem zájmu materiálového inženýrství, a to zejména díky jejich širokému využití v mikroelektronice. Mezi intenzivně studované systémy patří mimo jiné systém Bi–Sr–Ca–Cu–O s možností vzniku supravodivých fází $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 80$ K, 2212) a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ($T_c = 110$ K, 2223). Tenké vrstvy materiálů lze připravit metodami PVD (Physical Vapour Deposition), jako jsou například reaktivní napařování, magnetronové napařování, laserová ablace, molekulová epitaxe, atd.²⁻⁴ Technologie PVD jsou však limitovány velikostí podložky, produkční kapacitou řádu $10^0 \text{ cm}^2 \cdot \text{cykl}^{-1}$ a požadavkem vysokého vakua v depoziční oblasti zařízení. Tato omezení lze částečně eliminovat použitím technologií CVD (Chemical Vapour Deposition)⁵.

Tenké vrstvy oxidového systému Bi–Sr–Ca–Cu–O byly



Obr. 1. Závislost odporu tenké vrstvy (vzorek 64a) na podložce SrTiO_3 na teplotě, $\circ \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta} + \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

připraveny technologií MOCVD (MetalOrganic Chemical Vapour Deposition) na zařízení vlastní konstrukce⁶. Jako prekurzorů bylo použito 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato mědnatého, vápenatého a strontnatého komplexu a trifenyl bizmutia. Tyto prekurzory byly odpařovány při teplotách 130, 210, 220 a 125 °C a nosným plynem (Ar – 6N) transportovány do depoziční oblasti zařízení. Zde byl umístěn substrát (SrTiO_3 , $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) vyhříván indukativně na teplotu 800–850 °C. Do depoziční oblasti zařízení byl samostatně přiváděn kyslík o průtoku $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Celkový tlak v aparatuře byl udržován na hodnotě 1,5 kPa rotační olejovou vývěvou.

Připravené tenké vrstvy byly analyzovány RTG difrakční analýzou, která potvrdila přítomnost supravodivých fází 2212 a 2223 v různém poměrném zastoupení. Dále byly vrstvy analyzovány elektronovou řádkovací mikroskopií a elektronovou mikroskopií. Magnetické a elektrické vlastnosti vrstev byly analyzovány měřením závislosti magnetické susceptibilita a odporu na teplotě (viz obr.1). Měření prokázala supravodivý přechod v intervalu teplot 65–97 K. Technologicky problematická zatím zůstává příprava těchto supravodivých materiálů ve formě jednofázových vzorků. Možnost přípravy čisté vysokoteplotní fáze 2223 částečnou substitucí bizmutu olovem² je předmětem našich současných výzkumů.

LITERATURA

1. Grant č. VS 960 70
2. Leskelä M., Mölsä H., Niinistö L.: *Supercond. Sci. Technol.* 6, 627 (1993).
3. Shinohara K., Munakata F., Yamaka M.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1683 (1988).
4. Sugimoto T., Kubota N., Shiohara Y., Tanaka S.: *Appl. Phys. Lett.* 60, 1387 (1992).
5. Endo K., Hayashida S., Junichi I., Matsuki Y., Ikeda Y., Misawa S., Yoshida S.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 294 (1990).
6. Stejskal J.: *Chem. Listy* 93, 36 (1999).

05 STUDIUM OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ α -APE:LiNbO₃ (cit.¹)

PAVLA NEKVINDOVÁ^a, ZDENĚK BRYCHTA^b,
JIRÍ VACÍK^c, JARMILA ČERVENÁ^c
a JARMILA ŠPIRKOVÁ^a

^aÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha, e-mail: nekvindp@vscht.cz, ^bKatedra mikroelektroniky, Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení technické, 166 27 Praha, ^cÚstav jaderné fyziky, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, Česká republika

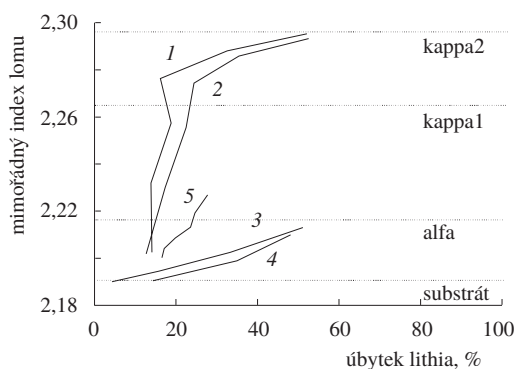
Monokrystalický niobičnan lithný patří v současné době k nejčastěji používaným dielektrickým materiálům pro konstrukci vysoce sofistikovaných optoelektronických součástek a systémů. Výhodou tohoto materiálu je jeho vysoká chemická i mechanická odolnost, snadná dostupnost kvalitních krystalů za relativně nízkou cenu a možnost přípravy optických vlnodů poměrně jednoduchým způsobem. Velmi atraktivní je rovněž možnost obohacení niobičnanu lithného laserově aktivními ionty. Velmi významnou vlastností necentrosymetrických optických krystalů jsou elektrooptické vlastnosti charakterizované elektrooptickými koeficienty, které lze chápat jako míru, do jaké je možné ovládat vlastnosti vlnodů v těchto materiálech působením vnějšího elektrického pole. U niobičnanu lithného je zajímavá především vysoká hodnota jeho elektrooptického koeficientu r_{33} ($30 \cdot 10^{-12}$ m.V⁻¹).

Protonová výměna jako metoda pro přípravu optických vlnodů v niobičnanu lithném byla poprvé publikována v roce 1982 (cit.²). Tato metoda je založena na výměnné reakci $H^+ \leftrightarrow Li^+$ probíhající v povrchu monokrystalických substrátových destiček po ponoření do taveniny vhodného protonového zdroje. Po protonové výměně se zvýší mimořádný index lomu (n_e) tenké povrchové vrstvy (jejíž složení lze obecně formulovat jako $Li_{(1-x)}H_xNbO_3$) a tato (PE) vrstva může vést optické záření vhodné vlnové délky. PE vlnovody mají velmi vysoké optické ztráty a hodnota jejich elektrooptického koeficientu r_{33} je snížena téměř k nule. Příprava kvalitních optických vlnodů s nízkými optickými ztrátami vyžaduje, aby po prvním kroku, protonové výměně, následovala stabilizace PE vrstev zahříváním. Takto připravené optické vrstvy se pak označují APE (annealed proton exchanged) a podle podmínek obou kroků přípravy mohou být hluboké až 20 μ m a může se jimi šířit jeden až 20 vidů. Jejich celková kladná změna indexu lomu (Δn_e) je nižší než u původních PE vlnodů, zatímco jejich hodnota r_{33} se zvyšuje.

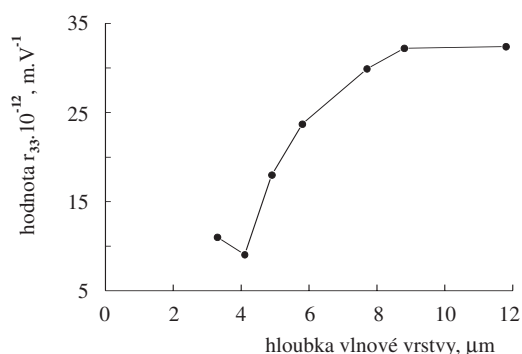
Během celého procesu přípravy vlnovodu dochází také ke změně krystalové struktury vlnodné vrstvy a udává se, že výsledná APE vrstva může být složena až se sedmi odlišných krystalických fází³.

Pro praktické použití jsou nejvhodnější vlnovody vedoucí pouze několik vidů a obsahující pouze fázi α . Široké možnosti použití těchto vlnodů (od silně vedených vlnodů pro odbočnice až po slabě vedené vlnovody se silným evanescentním polem pro speciální senzory) vyžadují i úpravu tvarů hlubkových profilů indexu lomu (od skokových po gradientní). Připravit vlnovody s přesně definovanými vlastnostmi podle požadavků zadavatele vyžaduje dobrou znalost celého procesu vzniku vlnovodu.

Během našeho studia procesu APE s použitím kyseliny



Obr. 1. Změny závislosti n_e na c_{Li} vlivem různé doby stabilizace v Z-rezu LiNbO₃, oblasti alfa a kappa fází jsou převzaty z cit.³ (PE: čistá kys. adipová, 2 hod., 213 °C, A: 0,5 hod. až 100 hod. 300 °C)



Obr. 2. Závislost hodnoty elektrooptického koeficientu r_{33} na hloubce optického APE:LiNbO₃ vlnovodu (PE: čistá kys. adipová, 2 hod., 213 °C, A: 10 hod. 350 °C)

adipové jako protonového zdroje jsme se mimo jiné zaměřili na zjištění souvislostí mezi vlastnostmi vlnodů a jejich složením. Připravené vlnovody byly charakterizovány jejich profily mimořádného indexu lomu (měřené vidovou spektroskopii), hlubkovými koncentračními profily lithia ve vlnodné vrstvě (měřené metodou Neutron Depth Profiling, NDP), obsahem vodíku ve vlnodné vrstvě (zjišťovaného z intenzity pásů $\nu(OH)$ v reflektančních IR spektrech) a měřením jejich elektrooptických vlastností interferenční metodou⁴.

Na obr. 1 je znázorněn typický příklad, jak lze vhodnou úpravou technologických podmínek připravit řadu APE vlnodů s postupně se měnícími vlastnostmi. Klíčovým faktorem „ladění“ jejich vlastností je způsob jejich stabilizace zahříváním. Z obr. 1 je rovněž patrné, že i v rozsahu fáze α je v principu možné připravit několik typů vlnodů, které se liší distribucí lithia.

Na obr. 2 je znázorněn rozvoj hodnoty r_{33} v závislosti na hloubce jednotlivých vidů ve vlnovodu. Z obrázku je zřejmé, že hodnota r_{33} roste se zvětšující se hloubkou šířícího se vidu. Toto zjištění není překvapivé, protože složení vlnodné vrstvy se v α -fázi postupně blíží složení čistého LiNbO₃. Přesto však i v této strukturální fázi se jednotlivé vlnovody liší právě hodnotou r_{33} . Podle⁵ hodnota r_{33} závisí na pravidelnosti uspořádání oktaedrů LiO₆ ve struktuře niobičnanu lithného. Nej-

vyšší námi naměřené hodnoty tohoto koeficientu byly ve zřetelné souvislosti s rovnoměrnou distribucí lithia ve vrstvě a s velmi malým obsahem vodíku ve vrstvě. Toto zjištění lze interpretovat tak, že při velmi dlouhé stabilizaci dochází ve struktuře vlnovodné vrstvy k výraznému úbytku vodíku a zároveň k takové redistribuci atomů lithia (kterých je méně než odpovídá stechiometrii LiNbO_3). Výsledné uspořádání vlnovodné vrstvy se pak blíží původní struktuře LiNbO_3 (ve které je atom Li umístěn blíže k jedné rovině tří kyslíkových atomů), ale v průměru dosahuje vyšší symetrie oktaedru $[\text{LiO}_6]$. Znamená to tedy, že při přípravě APE vlnovodů s nejlepšími elektrooptickými vlastnostmi je skutečně právě způsob stabilizace PE vlnovodů klíčovým krokem.

LITERATURA

1. Grants GA ČR č. 102/99/1391 a 102/99/D017, a grant International Atomic Energy Agency CRP CZR 10031.
2. Jackel J. L., Rice C., Veselka J.: Appl. Phys. Lett. 41, 607 (1982).
3. Korkishko J. N., Fedorov V. A. L.: J. Appl. Phys. 82 (3), 1010 (1997).
4. Novák P., Kolářová P., Schröfel J., Hradilová J., Čtyroký J.: PHOTONICS '95 (Prague, August 23–25), European Optical Society Annual Meeting Digest Series 2A, 1995, str. 182.
5. Chach K., Fontana M. D., Aillerie M., Bourson P., Malovichko G.: Appl. Phys. B 67, 65 (1998).

06 PLANÁRNÍ OPTICKÉ VLNOVODY VE SKLENĚNÝCH PODLOŽKÁCH OBSAHUJÍCÍ MĚD NEBO ERBIUM¹

PAVLÍNA NEBOLOVÁ^a, VRATISLAV PEŘINA^b,
IVAN JIRKA^c, ZDENĚK BASTL^c
a JARMILA ŠPIRKOVÁ^a

^aÚstav anorganické chemie VŠCHT, 166 28 Praha, e-mail: pavlina.nebolova@vscht.cz, ^bÚstav jaderné fyziky AV ČR, 250 68 Řež, ^cÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, 182 23 Praha, Česká republika

Optické vlnovody připravené iontovou výměnou ve skleněných podložkách se dnes již běžně používají jako základní prvky součástí fotonických struktur, např. v mnoha typech odbočnic, v multiplexorech, speciálních vlnovodných senzorech apod. V poslední době je věnována velká pozornost tzv. aktivním optickým vlnovodům, které mimo běžně využívané pasivní funkce vlnovodu mají možnost vedené záření zesílit nebo mohou sloužit jako tzv. sekundární zdroje. Aktivní funkce vlnovodu je zajištěna přítomností „aktivního“ prvku. Z tohoto hlediska je jedním z nejčastěji používaným dopantem erbium (Er^{3+}), jehož emise při 1,55 μm slouží k zesílení telekomunikačního optického signálu. Jiným, velmi zajímavým „aktivním“ dopantem je měď, která díky svým dvěma stabilním oxidačním stavům (I a II) může zajistit zároveň pasivní i aktivní funkci vlnovodu.

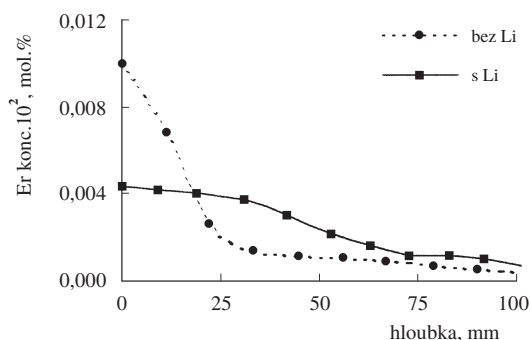
Pro přípravu vlnovodů s nízkými optickými ztrátami a co největším optickým ziskem je žádoucí, aby „aktivní“ dopanty

byly obsaženy pouze v oblasti vlnovodu, tj. aby byly do vlnovodů zavedeny právě iontovou výměnou, namísto dotace v celém objemovém vzorku během tavení skla. Tento vnější způsob dotace je v případě kovalentních iontů, jakým je např. Er^{3+} , velmi obtížný a v literatuře nebyl do skleněných podložek dosud s úspěchem popsán. V případě iontů mědi se jedná o odlišný problém. Difúze mědi do skla je poměrně snadná a byla již mnohokrát v literatuře popsána ve spojení s barevným sklem. Použití mědi jako aktivní složky vlnovodu je velmi novou alternativou a v tomto případě se jedná o ovlivnění poměru zastoupení obou oxidačních stavů mědi ve vlnovodné vrstvě.

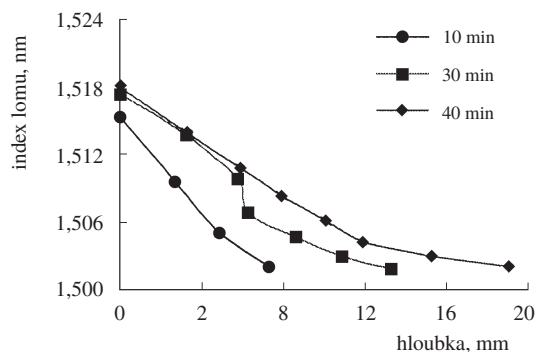
Naše experimenty se zaváděním iontů mědi a erbia do skleněných podložek byly prováděny ze směsí obsahujících příslušné soli jak čistě termickou difúzí, tak difúzí s použitím elektrického pole. Jako materiály podložek byla použita komerční i speciálně připravená optická skla, lišící se především obsahem iontů alkalických kovů. Optické vlastnosti připravených vlnovodů (profily indexu lomu) byly měřeny vidovou spektroskopií při vlnové délce 671 nm. Přítomnost, resp. hloubkové koncentrační profily aktivního prvku byly stanovovány metodou RBS. Studium složení povrchových vrstev vlnovodů bylo prováděno metodou ESCA.

Pro experimenty s difúzí erbia byla jako reakční tavenina byla použita směs dusičnanu sodného a dusičnanu erbitého a difúze byla prováděna při teplotě 350 °C. Klíčovým faktorem při čistě termické difúzi erbia se ukázala být přítomnost lithia v substrátu. Ve sklech obsahujících lithium docházelo k difúzi erbia do podložky, zatímco u skel, které lithium neobsahovaly, nedocházelo ke vzniku vlnovodů a nebyla zjištěna přítomnost Er^{3+} v povrchu vzorků. Podstatně účinnější je použití vnějšího elektrického pole, kdy bez ohledu na přítomnost lithia v substrátu bylo erbium nalezeno ve všech vzorcích (obr. 1).

Difúze mědi byla prováděna podobně jako difúze erbia. Hlavním problémem našich experimentů s difúzí mědi však bylo nalezení vhodných reakčních směsí, které by umožňovaly difúzi iontů s převážně jedním oxidačním číslem, tj. Cu^{I} nebo Cu^{II} . V literatuře uváděné vlnovody byly připraveny s použitím taveniny obsahující síran měďnatý (cit.² a citace v tomto článku), my jsme se zaměřili především na reakční směsi s mědí v oxidačním stavu I. Vlnovod obsahující převážně Cu^{I} by měl mít velmi malé tlakové i tahové pnutí a tím by nedocházelo ke vzniku optického dvojlomu ve vlnovodné



Obr. 1. Srovnání koncentračních profilů Er^{3+} měřených metodou RBS ve skleněných podložkách bez lithia a obsahujících lithium (difúze v elektrickém poli ze směsi $\text{NaNO}_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 350 °C)



Obr. 2. Změny hloubkových profilů indexu lomu vlnodů v závislosti na různých dobách iontové výměny (čistě termická difúze z Cu_2Cl_2 , 500 °C, 10–40 min)

vrstvě. Podle³ by také ionty Cu^I zajišťovaly aktivní funkci vlnovodu. K tomuto účelu byly použity směsi obsahující Cu_2Cl_2 a/nebo CuI , a difúze byly opět prováděny čistě termickým způsobem a s použitím vnějšího elektrického pole. Připravené vlnovody měly velmi dobrou kvalitu (obr. 2) – nepoškozený povrch a malé optické ztráty, vlnovodem se šířilo až 8 vidů (40 min. 500 °C, Cu_2Cl_2), hloubka vlnovodu dosahovala až 20 μm a změna indexu lomu byla až 0,019.

Z dosavadních výsledků vyplývá, že je velmi obtížné, ne-li nemožné, získat vlnovod, který by obsahoval měď pouze v jednom oxidačním stavu. K přechodu Cu^I na Cu^{II} a opačně může docházet již při zahřívání reakční směsi, případně ke změně oxidačního stavu přispívá i složení substrátu.

Velmi zajímavým aspektem vlnodů „mědi“ je jejich možné použití ve speciálních vlnodných biosenzorech založených na excitaci povrchových plasmonů. Pro tento účel jsou vhodné velmi mělké vlnodné vrstvy připravené výměnou iontů s podobným iontovým poloměrem, tj. např. právě $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$. Z tohoto hlediska je velmi důležité znát vlastnosti, resp. složení vlnodů ve velmi tenkých povrchových vrstvách, případně možnosti jejich úmyslného i neúmyslného ovlivnění (např. při čištění připravených vlnodů). Měření ESCA prokázalo, že v povrchových vrstvách vlnodů snadno dochází k pohybu menších částic Cu^{II} do hlubších podpovrchových vrstev a následkem toho ke zvyšování relativní koncentrace Cu^I na povrchu vzorku.

LITERATURA

1. Granty GA ČR č. 102/99/1391 a 102/99/0549.
2. Gonella F., Caccavale F., Bogomolova L. D., D'Acipito F., Quaranta A.: *J. Appl. Phys.* 83, 1200 (1998).
3. Ehrhart D., Brettschneider A.: *Proc. of XVII. International Congress on Glass*, sv. 3, str. 157, Chinese Ceramic Society, Beijing 1995.

07 NĚKTERÉ ASPEKTY PŘÍPRAVY TENKÝCH VRSTEV NITRIDŮ PRVKŮ 3. PODSKUPINY¹

JOSEF STEJSKAL^a a JINDŘICH LEITNER^b

^aÚstav anorganické chemie, ^bÚstav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 1905, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Josef.Stejskal@vscht.cz

Nitridy prvků 3. podskupiny, AlN , GaN , InN a jejich pevné roztoky, např. $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, jsou polovodivé materiály s přímým přechodem a širí zakázaného pásu energie, E_g , v rozmezí od 1,9 eV (InN) do 6,2 eV (AlN). Jsou chemicky značně inertní, mají vysokou tepelnou vodivost a jsou odolné vůči záření. Jejich aplikace jsou proto směřovány do oblasti přípravy zdrojů záření v krátkovlnné oblasti viditelné části spektra, UV fotodetektorů, slunečních článků, tranzistorů s vysokou elektronovou pohyblivostí, povrchových akustických vlnodů a výkonových elektronických součástek². Nejčastěji aplikovanou technologií jejich přípravy je technologie VPE (Vapor Phase Epitaxy) z organokovových systémů³.

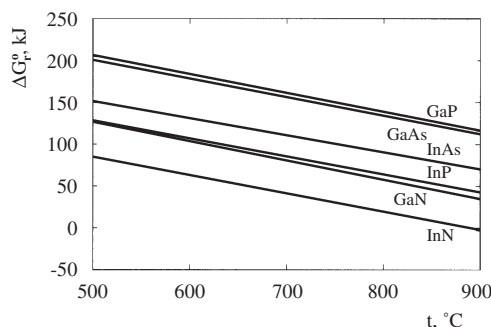
Z technologického hlediska existují tři zásadní problémy přípravy strukturně dokonalých epitaxních vrstev, vhodných pro aplikace v elektronice:

1. Obtížná dostupnost monokrystalických objemových A^{III} nitridů v požadované strukturní kvalitě, a tím i absence homoepitaxního růstu.
2. Nízká termodynamická stabilita nitridů při běžných deponičních teplotách (viz obr. 1).

Tabulka I

Rovnovážné fázové složení systému $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3\text{-In}(\text{CH}_3)_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$ při tlaku 101,325 kPa (s – pevný roztok (Ga, In)N, l – tavenina (Ga, In), B^V/A^{III} – vstupní poměr složek B^V a A^{III})

t [°C]	Fázové složení pro různé hodnoty poměru B^V/A^{III}				
	10000	1000	100	10	1
500	s	s	s	s	s, l
600	s	s	s	s	s, l
700	s	s	s, l	s, l	l
800	s, l	s, l	s, l	l	l
900	s, l	l	l	l	l



Obr. 1. Teplotní závislost standardní Gibbsovy energie pro reakce: $2 \text{A}^{III}\text{B}^V(\text{s}) = 2 \text{A}^{III}(\text{l}) + \text{B}_2^V(\text{g})$

3. Vysoká termodynamická stabilita amoniaku jako nejčastěji používaného dusíkového prekurzoru a hledání alternativních zdrojů, např. azidovodík, 1,1-dimethylhydrazin.

Podobně jako u jiných materiálů A^{III}B^V byl i zde proveden termodynamický rozbor v příslušných chemických systémech^{4,5} a byly vymezeny podmínky jejich přípravy. V současné době je v Ústavu anorganické chemie VŠCHT konstruováno laboratorní zařízení pro přípravu těchto látek metodou MOVPE.

LITERATURA

1. Grant č. 104/00/0572, Grantová agentura České republiky.
2. Neumayer D. A., Ekerdt J.G.: Chem. Mater. 8, 9 (1996).
3. Nakamura S., Harada Y., Seno M.: Appl. Phys. Lett. 58, 2021 (1991).
4. Leitner J., Stejskal J.: Mater. Lett. 28, 197 (1996).
5. Leitner J., Stejskal J.: Mater. Lett. 35, 85 (1998).

08 TRANSPARENTNÉ MULLITOVÉ VRSTVY¹

ZUZANA HOLKOVÁ a LADISLAV PACH

Katedra keramiky, skla a cementu Chemickotechnologickej fakulty, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: holkova@chelin.chtf.stuba.sk

Keramiky mullitového zloženia pripravená sál-gél procesom má výborné mechanické, chemické a tepelné vlastnosti.² Stáva sa dôležitým inžinierskym materiálom a nachádza tiež uplatnenie v optike a elektronike. Pórovitá mullitová keramiky môže byť použitá pre vysokoteplotné separácie. Gélový prekurzor mullitového zloženia môže byť jednofázový (použitie alkoxydov – Si, Al) alebo dvojfázový (koloidné roztoky SiO₂, AlOOH) (cit.³). V jednofázovom géle zložky Si, O, Al sú premiešané na atomárnej úrovni (Si–O–Al), preto tento gél kryštalizuje už pri teplote 980 °C, ale jeho spekanie je pomalé až do teplôt 1600 °C. Dvojfázový gél naopak, najprv sa intenzívne speká už pri teplote 1220 °C a až potom kryštalizuje na mullit. Z tohto dôvodu dvojfázový gél je vhodný na prípravu mullitovej keramiky.

Práca je zameraná na prípravu a meranie optickej priepustnosti (transparentnosti) dvojfázových monolitických mullitových vrstiev pripravených z koloidných SiO₂ (~20 nm) a AlOOH (~10 nm) častíc a na sledovanie vzťahu optických vlastností (UV-VIS spektrá) od množstva pridávaného oxidu železitého.

Mullitový gél so stechiometrickým zložením (3Al₂O₃, 2SiO₂) sa pripravil z böhmitu (Condea, SRN, veľkosť častíc 10 nm) a SiO₂ sólu (Tosil, veľkosť častíc 20 nm). Do böhmitového sólu, ktorý sa získal peptizáciou AlOOH kyselinou dusičnou sa pridával za mixovania SiO₂ sál a Fe(NO₃)₃ v množstvách 1 hm.%, 0,5 hm.%, 0,2 hm.%, 0,05 hm.% ako Fe₂O₃/na mullit. Zo získaného sólu sa vytvorili tenké filmy, ktoré sa voľne sušili pri laboratórnej teplote a potom sa spekali pri teplotách 1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C, po dobu 1 min, 10 min, 1 hod. Transparentnosť mullitových vrstiev sa merala v oblasti vlnovej dĺžky $\lambda = 200\text{--}1000$ nm na UNICAM HELIO α spektrofotometri. Fázové zloženie sa sledovalo Rtg. difrakčnou analýzou pomocou difraktometra Dron 2 so žiarením CoK α .

Transparentnosť mullitových vrstiev závisí od teploty spekania, doby spekania a množstva prídavku Fe₂O₃. Prítomnosť oxidu železitého urýchľuje kryštalizáciu mullitu, tiež pôsobí na farebnosť a svetelnú priepustnosť vzoriek. Mullitové vrstvy spekané pri uvedených teplotách a časoch vykazujú transparentnosť od vlnovej dĺžky $\lambda \sim 350$ nm. Najvyššia transparentnosť vrstiev sa dosiahla pred kryštalizáciou mullitu pri teplote 1200 °C, v rôzne dlhých časových intervaloch spekania vo všetkých vzorkách. Vrstvy s obsahom 0,5 hm.% Fe₂O₃ a 0,2 hm.% Fe₂O₃ spekané pri 1200 °C/1 hod dosahujú hodnoty transmitancie pri vlnovej dĺžke $\lambda = 900$ nm nad 70 %. Vrstvy s obsahom 1 hm.% Fe₂O₃ a 0,05 hm.% Fe₂O₃ pri tej istej teplote a dobe spekania dosahujú hodnoty transmitancie nad 60 %. Pri teplote spekania 1250 °C, po kryštalizácii mullitu nastáva výrazný vplyv teploty a doby spekania v závislosti od obsahu oxidu železitého na transparentnosť vrstiev. A to hlavne vo vzorkách obsahujúcich 0,05 hm.% Fe₂O₃ a 1 hm.% Fe₂O₃. Hodnoty transmitancií (pri vlnovej dĺžke $\lambda = 900$ nm) týchto vrstiev spekaných pri 1250 °C/1 hod poklesli o ~20 % oproti vrstvám spekaným pri tej istej teplote 10 minút. Vplyv doby spekania so stúpajúcou teplotou postupne slabne a pri 1350 °C sa úplne stráca. Ale, s rastúcou teplotou sa výrazne mení transparentnosť. Medzi hodnotami transmitancií ($\lambda = 900$ nm) pri 1250 °C/1 hod a 1350 °C/1 hod je rozdiel až 40 %. Pri obsahoch 0,5 hm.% Fe₂O₃ a 0,2 hm.% Fe₂O₃ hodnoty transmitancií klesajú pozvoľna s rastúcou teplotou a dobou spekania. Rtg.-difrakčnou analýzou sa dokázala prítomnosť mullitovej fázy a α -Fe₂O₃ v transparentných mullitových vrstvách spekaných pri teplote 1250 °C/1 hod.

Kryštalizácia mullitu zhoršuje transparentnosť vrstiev. Transformácia medziproduktu pri spekaní je kľúčovým bodom pri zachovaní si vysokej počiatkovej transparentnosti surových vrstiev. Preto monitorovanie transparentnosti počas tepelného procesu je dôležité.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA č. 1/7353/20, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Pach L., Komarneni S., Liu Ch.: J. Porous Mat. 1, 155 (1995).
3. Sundaresan S., Aksay I. A.: J. Am. Ceram. Soc. 74,10 (1995).

09 MECHANOCHEMICKÁ MODIFIKÁCIA ŠTRUKTÚRY ZMESI HYDROXIDOV HORČÍKA A HLINÍKA PRI INTENZÍVNOU MLETÍ¹

NADEŽDA ŠTEVULOVÁ^{a,b}
a MAGDALÉNA LUXOVÁ^a

^aÚstav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, e-mail: stevula@saske.sk, ^bKatedra environmentalistiky Stavebnej fakulty TU, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika

Komplexné oxidy so spinelovou štruktúrou, často nazývané „spinely“, sa radia ku skupine strategických materiálov, ktoré sa používajú v širokej oblasti moderných technológií. Spinely na báze hlinitanu horečnatého (MA spinely) nachá-

dzajú priame uplatnenie v priemysle žiaruvzdorných keramických materiálov a stavív. Moderné aplikácie MA spinelu sa uplatňujú pri výrobe katalyzátorov, článkov a vlhkostných senzorov². Pre jeho vynikajúce optické vlastnosti je MA spinel úspešným substrátom pre tenké polovodičové filmy³. Tradične sa MA spinel pripravuje vysokoteplotnou tuhofázovou syntézou. Dosiahnutie vysokej fázovej čistoty spinelu touto konvenčnou cestou prípravy pre jeho špeciálne aplikácie je obtiažne. Čoraz väčší význam z hľadiska intenzifikácie tuhofázových reakcií a dosiahnutia cieľových vlastností materiálov nadobúdajú neštandardné mechanochemické postupy⁴. Ich aplikácia pre tuhofázovú syntézu má výhody pred tradičnými chemickými metódami, lebo sa redukovujú mnohé environmentálne problémy.

Cieľom tejto práce je študovať mechanochemickú modifikáciu štruktúry zmesi prekurzorov hydroxidového typu v zariadení intenzívneho mletia a vývoj spinelovej štruktúry pri následnom ohreve mehanosyntetizovaných vzoriek.

Zmes štartujúcich homogenizovaných zmesí práškov gibbsitu (Lachema) a brucitu (Fluka) vysokej čistoty a jemnosti v molárnom pomere 2:1 sme podrobili planetárnemu mletiu vo volfrámkarbidovej komore pri relatívnom zrýchlení 12,9 g v časoch mletia 0,5 až 12 hodín. Produkty mehanosyntézy i porovnávajúcej neaktivovanej zmesi sme podrobili výpalu v rozmedzí teplôt 200–1300 °C v muflovej peci po dobu 3 hodín. Zmeny štruktúry a vývoj novej fázy počas mletia a v kombinácii s výpalom zmesi prekurzorov sme sledovali röntgenograficky a metódou IČ.

Získané výsledky vedú k nasledovným záverom:

1. Zmes brucitu a gibbsitu je jednoduchou fyzikálnou zmesou častíc zložiek len v počiatočnom štádiu mletia. Počas predlžujúceho sa intenzívneho mletia zmesi hydroxidov Mg a Al dochádza k ich amorfizácii a mechanochemickej dehydratácii za vytvorenia vysokoreaktívnych medziproduktov, reakciou ktorých po 8 h mletia vzniká amorfný hlinitan hořečnatý.

2. Porovnávacie štúdium vývoja spinelovej štruktúry pri následnom ohreve neaktivovanej a mehanosyntetizovanej vzorky zmesi (mletá 8 h) potvrdilo priaznivý vplyv zárodkov amorfného spinelu na proces kryštalizácie. Zatiaľ čo röntgen-amorfna mehanosyntetizovaná vzorka je tepelne stála do teploty 500 °C a intenzívna kryštalizácia začína už pri 700 °C, u neaktivovanej zmesi sa na difraktogramoch pri nižších teplotách pozorujú aj fázy produktov dehydratácie – böhmít a periklas a náznaky líní spinelovej fázy až pri teplote 900 °C. Tieto skutočnosti potvrdzujú aj IČ spektrá. Absorpčné pásy pri vlnkách 540 a 680 cm⁻¹ typické pre vibrácie Mg–O a Al–O skupín spinelovej štruktúry sa pozorovali len v prípade kalcinátu mehanosyntetizovanej vzorky. Kalcinát z neaktivovanej zmesi pri 1300 °C ešte stále obsahuje nezreagované produkty dehydratácie, zatiaľ čo kalcinát mehanosyntetizovanej vzorky dokazuje vysokú homogenitu spinelovej štruktúry.

3. Kryštalizácia amorfnej mehanosyntetizovanej fázy na MA spinel prebieha pri teplote, ktorá je o 400 °C nižšia ako v prípade neaktivovanej zmesi hydroxidov⁶.

LITERATÚRA

1. Projekt č. 2/7040/2000, VEGA – Vedecká grantová agentúra MŠ SR a SAV.

2. Yamazoe Y., Shimizu Y.: Sens. Actuators 10, 379 (1986).
3. Gusmano G., Montesperelli G., Traversa E.: J. Am. Ceram. Soc. 76, 743 (1993).
4. Tkáčová K., Številová N.: Ceramics-Silikáty 36, 109 (1992).
5. Lepkova D., Batarjav A., Samuneva B., Ivanova Y., Georgieva L.: J. Mat. Sci. 26, 4861 (1991).
6. Številová N., Luxová M., Boldižárová E., Kaňuchová M., Plešingerová B., v: Zb. III. seminára „Príprava keramických materiálov“ (Plešingerová B, Kuffa T., ed.), str 81. HF TU Košice 1999.

10 KINETIKA ROZPOUŠTĚNÍ KŘEMENNÉHO SKLA¹

ALEŠ HELEBRANT A KAMILA POLNICKÁ

Ústav skla a keramiky, Fakulta chemické technologie VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: ales.helebrant@vscht.cz

Koroze křemičitých skel je komplexní proces interakce mezi povrchem skla a vodnými roztoky. Výsledkem interakce rozpouštění skla jsou změny ve složení korozního roztoku i změny v povrchu skla. Kinetika interakce je popisována pomocí třech dílčích kroků³: 1) rozpouštění matrice SiO₂; 2) zpětné srážení rozpuštěných složek skla ve formě málo rozpustných sloučenin (křemičitany, sírany, uhličitany) a 3) interdifúze alkalických iontů a H₃O⁺ v povrchové vrstvě skla. Existuje celá řada modelů popisujících kinetiku koroze skel³. Vzhledem ke složitosti procesu obsahují kinetické rovnice řadu konstant a parametrů dílčích dějů, u kterých není vždy jisté, zda jsou skutečně nezávislé na dějích ostatních. Aby bylo možné modelů využít pro predikci chování skel, je nutné ověřit platnost modelů pro jednotlivé dílčí děje. Tato práce je zaměřena na první z nich, tj. na rozpouštění matrice SiO₂.

Cílem práce je 1) ověřit modelový předpoklad, podle kterého je rychlost rozpouštění skelné matrice tvořené tetraedry SiO₂ přímo úměrná rozdíl mezi nasycenou a aktuální koncentrací SiO₂ v roztoku; 2) Zjistit rychlost rozpouštění křemičité sítě pro případ, kdy dojde k přeměně povrchové vrstvy skla na gel. Aby byl vyloučen vliv zpětného srážení a interdifúze, bylo sledováno rozpouštění křemenného skla a gelu SiO₂ připraveného metodou sol-gel. Rychlost rozpouštění křemenného skla byla sledována na drti (frakce 0,315–0,5 mm) ve třech roztocích se zvýšenou koncentrací SiO₂ (c₀ = 50; 150; 300 g.m⁻³). Jeden gram drti byl korodován v 50 ml roztoku o pH 7 po dobu od 24 do 144 hodin. Tvorba gelové vrstvy na povrchu skla byla simulována pomocí křemičité vrstvy, vytvořené na mikroskopických podložních sklech metodou sol-gel z tetraethoxysilanu. Vysušením naneseného gelu na 100 a 450 °C byly připraveny dvě řady vzorků s vrstvami obsahujícími různé koncentrace hydroxylových skupin. Tak byl simulován různý stupeň přeměny povrchu skla v křemičitý gel po delší době interakce. Celkový potažený povrch skla (27,5 cm²) byl exponován v 50 ml roztoku NaOH s počátečním pH 10,5 po dobu 5–168 hodin. V důsledku rozpouštění SiO₂ došlo k rychlému poklesu pH na hodnotu 7,7, která zůstala po zbytek měření přibližně konstantní. Interakce byla ve všech

případech sledována při teplotě 60 °C. Koncentrace SiO₂ v ko-rozním roztoku byla určena spektrofotometricky.

Během prvního dne interakce skelné drtě s koncentrovanými roztoky zůstala koncentrace SiO₂ prakticky nezměněna, poté nastal její plynulý nárůst, který je možný popsat rovnicí (1):

$$c = c_0 + (c_s - c_0) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{S}{V} k(t - t_0) \right] \right\} \quad \text{pro } t \geq t_0 \quad (1)$$

Hodnoty nasycené koncentrace $c_s = 636 \text{ g.m}^{-3}$ a rychlostní konstanty $k = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ m.h}^{-1}$ byly určeny z experimentálních dat metodou nejmenších čtverců. Stejně hodnoty lze použít nezávisle na počáteční hodnotě koncentrace SiO₂ v roztoku.

Z hodnot k a c_s lze určit i hodnotu rychlosti rozpouštění³ odpovídajícího rychlosti posunu rozhraní sklo-roztok za předpokladu nulové počáteční koncentrace SiO₂ v roztoku:

$$a_0 = k \frac{c_s}{\rho x_{Si}} \quad (2)$$

kde $r = 2,6 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-3}$ je hustota křemenného skla, $x_{Si} \approx 1$ je hmotnostní zlomek SiO₂ ve skle. Hodnota $a_0 = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ m.h}^{-1}$. Hodnota $t_0 = 24$ hodin určuje čas, při kterém začíná rozpouštění. Vysvětlení tohoto zpoždění může spočívat ve faktu, že nejprve dochází k relativně pomalé přeměně povrchové vrstvy skla na gel SiO₂ a teprve vzniklá gelová vrstva se rozpouští. Jde tedy o dva následné děje. Při vyšších teplotách interakce⁴ ($T > 85$ °C) nebylo toto časové prodloužení pozorováno. Vznik gelové vrstvy je v tomto případě pravděpodobně mnohem rychlejší. Zmíněné vysvětlení podporuje i srovnání rychlosti rozpouštění křemenné drtě s rychlostí rozpouštění gelové vrstvy připravené na podkladovém skle metodou sol-gel. Ta se v případě vrstvy vysušené na 100 °C rozpouštěla rychlostí $a_0 = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ m.h}^{-1}$ a v případě vrstvy vysušené na 450 °C byla z časové závislosti koncentrace SiO₂ v roztoku získána hodnota $a_0 = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ m.h}^{-1}$. Rychlost rozpouštění skelné matrice byla tedy velmi blízká rychlosti rozpouštění gelu SiO₂.

LITERATURA

1. Výzkumný záměr MSM:223100002 Chemie a technologie materiálů pro technické aplikace, ochranu zdraví a životního prostředí.
2. Grant č. 106/99/1419 Grantové agentury České republiky.
3. Helebrant A.: *Ceramics 41*, 147 (1997).
4. Helebrant A., Jiříčka A., v: *Proc. 5th ESG Conf. Glass Science and Technology for the 21st Century* (Helebrant A., Maryška M., Kasa S., ed.), sv B1, str. 11–17. The Czech Glass Society, Prague 1999.

11 PRÍPRAVA A SPEKANIE GÉLOV HYDROXYAPATITU¹

RADOSLAVA ĎUROVČÍKOVÁ^a a JÁN MAJLING^b

^a*Katedra environmentalistiky, Stavebná fakulta TU, Vysoká školská 4, 042 00 Košice, e-mail: durovcik@ccsun.tuke.sk,*

^b*Katedra keramiky, skla a cementu, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

Keramika na báze hydroxyapatitu patrí medzi biokompatibilné keramické materiály. Hlavnou požiadavkou na takéto materiály je ich biokompatibilita, resp. bioaktívnosť. Hutná apatitová keramika sa používa predovšetkým ako náhrada kostí. Jednou z najdôležitejších vlastností keramických materiálov je ich mechanická pevnosť. Pozornosť pri dosahovaní vysokej hutnosti keramických telies sa sústreďuje na elimináciu defektov mikroštruktúry, či už v procese tvarovania alebo výpalu.

Vysoká hustota surových výliskov keramických práškov vo všeobecnosti prednaznačuje aj vysokú hustotu preparátov po ich výpale.

Cieľom tejto práce bolo dosiahnuť vysokú hustotu preparátov pomocou tvarovania gélov hydroxyapatitu izostatickým lisovaním tlakmi až na úroveň 1000 MPa. Precipitácia gélov sa uskutočnila z nasýteného roztoku Ca(OH)₂ a roztoku H₃PO₄. Výhodou tohto postupu je, že reakciou nevzniká žiadny vedľajší produkt okrem vody, ktorý by bolo potrebné pracne premývať.

Pri tomto spôsobe prípravy gélu sa využilo viacnásobné sýtenie s Ca(OH)₂. Hydroxyapatit vysedimentovaný v prvom zrážacom cykle sa označuje ako gél A. Analogickým postupom prebehlo zrážanie hydroxyapatitu z novonasýteného roztoku Ca(OH)₂. Získaný produkt sa označuje ako gél B. Zo supernatantu sa znova získal nasýtený roztok Ca(OH)₂ pre tretí zrážací cyklus, pričom precipitácia hydroxyapatitu prebehla rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch. Produkt sa označil ako gél C.

Zo suchých práškov sa vylisovali tlakom 45 MPa tabletky ($\varnothing = 15,0 \text{ mm}$, $m \approx 0,3 \text{ g}$), ktoré sa následne izostaticky dolisovali tlakmi 150, 300, 500, 700 a 1000 MPa v osobitnej tlakovej komore.

Z výsledkov rtg-fázovej analýzy vyplýva, že gély A a C predstavovali jednofázové systémy hydroxyapatitu, pričom gél B obsahoval ako sprievodnú fázu C₃P ($\approx 7,5 \text{ hm.}\%$).

Výskyt C₃P u gélu B môže byť vysvetlený nedostatočnou dĺžkou miešania precipitovaného gélu, kedy sa ešte v precipitáte vyskytoval nezreagovaný C₃P².

Zmerané hodnoty špecifických povrchov boli nasledovné – gél A: 128 m².g⁻¹, gél B: 111 m².g⁻¹, gél C: 120 m².g⁻¹. Vzorky po izostatickom lisovaní mali sklovitý vzhľad. S výškou lisovacieho tlaku sa zvyšovala translucencia vzoriek. Lisovateľnosť pripravených gélov je približne rovnaká. Závislosť hustoty teliesok od lisovacieho tlaku je v prvom priblížení lineárna, čo poukazuje na neprítomnosť tvrdých agregátov častíc prášku.

Z dilatometrických záznamov vyplýva, že najlepšiu spekavosť má hydroxyapatitový xerogél B, ktorý obsahuje malú prímes trikalciumpfosfátu. Prítomnosť tejto sekundárnej fázy (C₃P) síce obmedzuje rast zrn, ale napomáha zhutňovaciemu

procesu. Z vyhodnotenia relatívnych hustôt (pričom za teoretickú hustotu hydroxyapatitu sa považovala hustota $3,16 \text{ g.cm}^{-3}$) vyplýva, že hustota teliesok po ich výpale nekorešponduje vo všetkých prípadoch s hustotou surových výliskov, tj. vyššia hustota surových výliskov nezodpovedá vyššej hustote teliesok po výpale, ako je to v iných keramických systémoch bežným zvykom. Príčinou je expandácia teliesok pri teplotách, pri ktorých bol už spekací proces (eliminácia pórov) ukončený.

Analogické poznatky o chovaní gélov hydroxyapatitu lisovaného vysokými tlakmi boli dosiahnuté v práci³.

Môžeme zhrnúť, že vykonaným zrážacím postupom je možno pripraviť gély hydroxyapatitu s vysokým špecifickým povrchom, ktoré začínajú dobre spekať už pri teplotách blízkych $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Telieska lisované vysokým tlakom vykazujú termickú nestabilitu, ktorá sa prejavuje ich expanziou pri teplotách, pri ktorých bol už spekací proces ukončený.

LITERATÚRA

1. Grant Copernicus CIPA-CT94-0233.
2. Bakó Z., Kotsis I: *Ceram. Int.* 18, 373 (1992).
3. Majling J., Znášik P., Pálová A., Svetík Š.: *J. Mater. Res.* 12, 198 (1997).

12 CHEMICKÉ ÚPRAVY TITANU PRO DENTÁLNÍ APLIKACE¹

LENKA JONÁŠOVÁ a ALEŠ HELEBRANT

Ústav skla a keramiky VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: jonasovl@vscht.cz

Silikátové materiály, ktoré vytvárajú priamu pevnou väzbu s kosť prostredníctvom tvorby biologicky aktívneho apatitu na svém povrchu, jsou již široce klinicky používány jako náhrady lidských kostí²⁻⁴, avšak nemohou nahradit vysoce zatížené kosti, protože jejich lomová houževnatost je nižší než lomová houževnatost lidských kortikálních kostí⁵. Za podmínek vysokého zatížení jsou klinicky používány kovové materiály (titan a jeho slitiny). Ty však nevytvářejí přímou väzbu s kostí, proto jsou testovány různé modifikace jejich povrchu, které by vedly k tvorbě povrchové vrstvy hydroxyapatitu (HA)^{6,7}.

Mezi nejnovější metody aktivace povrchu titanu patří úprava v alkalických roztocích. Autoři popisují, že po expozici v NaOH za zvýšené teploty se na povrchu Ti vytváří vrstva hydratovaného gelu TiO_2 s adsorbovanými Na^+ ionty, které po tepelném zpracování na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ přechází na titaničitan sodný, resp. až na nereaktivní rutil⁸. Dřívějšími experimenty bylo zjištěno, že tvorba sodno-titaničité vrstvy a následně i tvorba HA v povrchu po expozici v SBF (simulated body fluid) není zcela reprodukovatelná, patrně následkem rozdílů v povrchové struktuře titanu⁹. Vznikla tak otázka, zda by bylo možné provést takovou úpravu povrchu, kterou by se rozdílů zmíněného druhu setřely a zároveň se vytvořil zdrsňený povrch, který by mohl přetrvat i po alkalickém loužení a zvýšit nukleární aktivitu i po tepelném zpracování.

Jako nejvhodnější metoda se ukázala expozice Ti v HCl za kontrolovaných redox podmínek za vzniku TiH_2 , který

způsobí nerovnoměrné rozpouštění kovu a tím vzniká nerovný členitý povrch. K potvrzení, že úprava Ti roztokem HCl s následnou alkalickou úpravou má zřetelný efekt na růst vrstvy HA po expozici v SBF, byla provedena řada experimentů s vyhodnocením výsledků optickou mikroskopií. U povrchů tepelně nezpracovaných byla zjištěna tvorba izolovaných sférolitů HA již po dvou dnech expozice v SBF, avšak jejich četnost byla větší u vzorků předupravených HCl. Po 10 dnech byla na vzorcích upravených HCl souvislá vrstva HA, zatímco na vzorcích bez této úpravy byla vrstva nesouvislá. Výsledky svědčí o reprodukovatelnější a rovnoměrnější tvorbě HA, je-li povrch předem upraven leptáním v HCl.

Cílem dalších experimentů bylo zjistit, jaký vliv na tvorbu HA má množství Na^+ iontů, zbylých v povrchové vrstvě po alkalické úpravě a různénásobným oplachu vodou. Vylučování HA nebylo ovlivněno počtem oplachů, i když se koncentrace Na^+ iontů v povrchu značně lišila. Po 10 dnech byla tloušťka vrstvy u všech typů vzorků dostačující k tomu, aby byl RTG difrakční analýzou potvrzen HA.

Tento experiment byl opakován s tím, že po leptání v HCl a úpravě v NaOH s jedno- nebo pětínásobným oplachem byl vzorek vystaven teplotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Optickou mikroskopií byly pozorovány izolované sférolity po 5 dnech expozice a celistvá vrstva HA po 10 dnech u obou typů vzorků. Výsledky naznačují, že po tepelné úpravě dochází k tvorbě HA pomaleji, pravděpodobně díky menší hydrataci povrchové vrstvy.

Při moření Ti v prostředí HCl za kontrolovaných redox podmínek se uvolňuje H_2 , který částečně přechází do Ti, vytváří tuhý roztok, což může ovlivňovat mechanické vlastnosti Ti. Při měření pevnosti v tahu se hodnoty na upravených a neupravených vzorcích lišily, ale pokles pevnosti způsobený chemickou úpravou byl malý (cca 5 %).

Výše uvedené výsledky naznačily, že navrhovaná úprava povrchu Ti uvažovaného pro implantace, ovlivňuje rovnoměrnost tvorby HA a nemá výrazný vliv na snížení pevnosti vzorků.

LITERATURA

1. Výzkumný záměr CEZ 223100002, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR.
2. Hench L. L., Splinter R. J., Allen W. C., Greenlee T. K.: *J. Biomed. Mat. Res. Symp.* 2, 149 (1971).
3. Jarcho M., Kay J. F., Guamer R. H., Drobeck H. P.: *J. Bioeng.* 1, 79 (1977).
4. Kokubo T., Shigematsu M., Nagashima Y., et al.: *Bull. Inst. Chem Res, Kyoto Univ.* 60, 260 (1982).
5. Kokubo T., Miyaji F., Kim H. M.: *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1127 (1996).
6. De Groot K., Geesing R. G. T., Klein C. P. A. T., Serekian P.: *J. Biomed. Mat. Res.* 21, 1375 (1987).
7. Klein C. P. A. T., Patka P., van der Lubbe H. B. M., Wolke J. G. C., de Groot K.: *J. Biomed. Mat. Res.* 25, 53 (1991).
8. Miyaji F., et al.: *Bioceramics* 7, 119 (1994).
9. Strnad J., Helebrant A.: *Procc. 5th ESG Conference* (Helebrant A., Maryška M., Kasa S., eds.), Czech Glass Soc., Prague, CZ, 1999, B2 str. 81–87.

13 LITHNÁ SKLA SE ZVÝŠENOU IONTOVOU VODIVOSTÍ^{1,2}

MARTIN MÍKA^a, JIŘÍ VONDRÁK^b
a BŘETISLAV KLÁPŠTĚ^b

^aÚstav skla a keramiky Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: mikam@vscht.cz, ^bÚstav anorganické chemie Akademie věd České republiky, 250 68 Řež u Prahy, Česká republika

Stálý zájem vědců o skla se zvýšenou iontovou vodivostí i za pokojové teploty svědčí o tom, že se jedná o nové perspektivní materiály^{3,4}. Tato skla označovaná též jako skelné elektrolyty patří do větší skupiny pevných iontových vodičů nazývaných pevné elektrolyty. Tyto materiály mají řadu výhod oproti elektrolytům kapalným. Jsou pevné, proto nemůže dojít k jejich vytečení, a obvykle nejsou korozivní. Elektrochemická zařízení s těmito elektrolyty mohou být často vyrobena ve velmi kompaktní formě umožňující miniaturizaci⁵. Pevné elektrolyty mohou nalézt uplatnění při konstrukci primárních a sekundárních baterií, iontově selektivních elektrod a řady dalších slaboproudých prvků^{5,6}. Předností skelných elektrolytů je absence hranic zrn, jež mohou komplikovat transport iontů. Při vývoji materiálů požadovaného chování je výhodou možnost vhodně ovlivňovat vlastnosti skel kontinuální změnou chemického složení. Elektrický náboj je v těchto sklech přenášen pouze jedním druhem jednomocných kationtů. Nejčastějšími nosiči náboje jsou kationty Li⁺, Na⁺, Cu⁺, nebo Ag⁺. K dosažení zvýšené iontové vodivosti musí tato skla obsahovat vysokou koncentraci těchto nosičů, jež se do skla vnášejí jako oxidy nebo halogenidy. To často vede ke snížení sklotvornosti taveniny i stability skel vůči devitrifikaci.

Zvláštní pozornost je v současné době věnována skelným elektrolytům obsahujícím Li, neboť Li je lehké a vysoce elektropozitivní, což je výhodné např. při vývoji baterií s vysokou měrnou energií. Proto byla tato práce zaměřena právě na přípravu lithných skel se zvýšenou iontovou vodivostí. Nejdříve byla vybrána sklotvorná soustava. Skelné elektrolyty s Ag či Cu dosahují vysokých iontových vodivostí v soustavách na bázi P₂O₅ (cit.⁷) nebo MoO₃ (cit.⁸). MoO₃ netvoří sklo s Li₂O, ale P₂O₅ má výraznou sklotvornou schopnost, proto jsme se rozhodli připravit skla v soustavě Li₂O-MoO₃-P₂O₅.

Tabulka I

Složení skel v ion. %, stejnosměrná iontová vodivost při 25 °C (σ_{25}), předexponenciální faktory (σ_0) a aktivační energie (E_a)

Sklo	Li ion. %	P ion. %	Mo ion. %	$\sigma_{25} \cdot 10^6$ S.m ⁻¹	$\ln \sigma_0$ σ_0 v S.m ⁻¹ K	E_a kJ.mol ⁻¹
G1	50,00	50,00	0,00	0,05	14,985	64,60
G2	52,38	42,86	4,76	0,09	17,165	68,65
G3	54,55	36,36	9,09	2,88	14,138	52,55
G4	56,52	30,44	13,04	6,41	14,447	51,33
G5	58,33	25,00	16,67	7,67	13,017	47,34
G6	56,53	43,47	0,00	0,11	17,402	68,78
G7	50,00	40,00	10,00	2,39	20,764	69,43
G8	50,00	30,00	20,00	14,22	18,056	58,30
G9	50,00	20,00	30,00	16,88	17,703	57,00
G10	60,00	30,00	10,00	51,16	18,699	56,72

Složení skel vyjádřené v iontových procentech elektropozitivních prvků je uvedeno v tabulce I. Výchozí suroviny Li₂CO₃, LiPO₃ a MoO₃ byly navažovány tak, aby vzniklo 10 g skla. Směs surovin byla pečlivě promíchána po dobu 5 minut a pak byla tavena 30 minut v porcelánovém kelímku s víčkem při teplotě 950 °C. Poté byla tavenina prudce zchlazena vylitím do ocelové nerezové formy. Aby se zabránilo popraskání vzorku, byla forma předeřhřata na 90 °C a vzorek ve tvaru kruhové destičky byl rychle přemístěn z formy do temperovací pece na teplotu 300 °C, kde byl hodinu temperován a posléze pomalu zchlazen. Skelný stav připravených vzorků byl kontrolován rentgenovou difrakční analýzou.

Elektrická vodivost připravených skel byla určována z impedančních měření prováděných na elektrochemickém článku Pt|Li⁺-sklo|Pt, který byl tvořen vzorkem skla ve tvaru disku se třemi kruhovými Pt elektrodami (dvě středové elektrody a ochranný prstec). Impedance byla měřena v rozsahu frekvencí od 0,1 Hz do 100 kHz v teplotním intervalu 100 až 22 °C. Střídavé napětí vložené na vzorek mělo amplitudu 0,01 V. Naměřené impedance byly vyhodnoceny komplexní analýzou s použitím navržených náhradních obvodů a byla určena celková stejnosměrná elektrická vodivost. Celková vodivost skel se obecně skládá z iontové a elektronové vodivosti. Elektronová vodivost je však z důvodu neuspořádané struktury skel většinou velmi malá³, ale přítomnost stejných prvků v různých oxidačních stupních může vést k jejímu významnějšímu podílu. Studovaná skla byla připravována na vzduchu, a proto jsme předpokládali, že lithium bude přítomno pouze jako Li^I, fosfor jako P^V a molybden jako Mo^{VI}.

Vzhledem k tomu jsme považovali elektronovou vodivost za zanedbatelnou a celková vodivost byla považována za vodivost iontovou. Teplotní závislost stejnosměrné iontové vodivosti (σ) byla proložena funkcí $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$, kde T je termodynamická teplota, σ_0 je předexponenciální faktor, E_a je aktivační energie a R je plynová konstanta. Touto funkcí byly vypočteny stejnosměrné iontové vodivosti při 25 °C (σ_{25}), jež jsou společně s ostatními parametry uvedeny v tab. I.

První série skel (G1–G5) vycházela z LiPO₃, jež byl postupně nahrazován Li₂MoO₄. Skla byla získána až do 40 mol.% Li₂MoO₄. Jak ukazuje tab. I, σ_{25} rostla s rostoucím obsahem Li₂MoO₄. To mohlo být způsobeno rostoucím obsahem Li a Mo. Zvyšování vodivosti skla s rostoucím obsahem Li je dobře známo. Pro určení vlivu Mo bylo připraveno sklo G6,

ktoré neobsahovalo Mo a mělo stejný obsah Li jako sklo G4 obsahující 13 ion. % Mo. Hodnota σ_{25} u skla s Mo byla 58x vyšší než u skla bez Mo, což ukazuje na velmi pozitivní vliv Mo na vodivost. Toto zajímavé zjištění bylo ověřeno druhou sérií skel (G1, G7–G9), která měla konstantní obsah Li 50 ion. % a P byl postupně nahrazován Mo. Hranice sklotvornosti byla při 30 ion. % Mo. Hodnota σ_{25} rostla s rostoucím obsahem Mo, přičemž nejvyšší nárůst nastal po přidání prvních 10 ion. % Mo (G7). Avšak s rostoucím obsahem Li a Mo klesala sklotvornost taveniny a také stabilita skel představovaná klesajícím rozdílem mezi transformační teplotou a teplotou krystalizace určenými diferenční termickou analýzou. Při přípravě skla s nejvyšší hodnotou σ_{25} jsme vyšli ze složení, které obsahovalo 10 ion. % Mo, a přidali jsme maximální možné množství Li 60 ion. %. Připravené sklo G10 dosáhlo nejvyšší hodnoty $\sigma_{25} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

LITERATURA

1. Grant č. 106/98/P241, Grantová agentura České republiky.
2. Výzkumný záměr CEZ: MSM 223100002 Chemie a technologie materiálů pro technické aplikace, zdraví a ochranu prostředí.
3. Ravaine D.: *J. Non-Cryst. Solids* 38-39, 353 (1980).
4. Bunde A., Funke K., Ingram M. D.: *Solid State Ionics* 105, 1 (1998).
5. Linford R. G.: *Solid State Ionics* 28–30, 831 (1988).
6. Antonín V.: *Keramicke pevné elektrolyty*. SNTL, Praha 1985.
7. Minami T.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 273 (1985).
8. Shastry M. C. R., Rao K. J.: *Solid State Ionics* 37, 17 (1989).

14 PODMIENKY KVALITNÉHO TEPELNÉHO SPRACOVANIA TECHNICKÉHO PORCELÁNU DO TEPLoty 1000 °C

TOMÁŠ KOZÍK

Katedra technickej výchovy, Pedagogická fakulta, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Hornočermánska 4, 949 74 Nitra, Slovenská republika, e-mail: tkozik@ukf.sk

Stanovenie režimu výpalu technickej keramiky závisí od úrovne dosiahnutých poznatkov:

- o technologických vlastnostiach použitej keramickej zmesi vo vzťahu k použitým technológiám pri výrobe surového keramickeho telesa,
- o vplyve veľkosti a tvaru vypaľovaného výrobku na vznik napätových stavov v objeme výrobku počas jeho výpalu,
- o procesoch prebiehajúcich v keramickej zmesi pri tepelnom spracovaní a ich vplyve na tie fyzikálne vlastnosti keramickej zmesi, od ktorých závisia podmienky výpalu, najmä rýchlosti ohrevu,
- o technologických možnostiach a technickom stave páliačej pece dodržať stanovený režim výpalu.

V nízkoteplotnej oblasti výpalu, do teploty 400 °C, je režim výpalu limitovaný procesom uvoľňovania fyzikálne viazanej vody z keramickej zmesi, z ktorej je vyrobený výrobok. Podrobný rozbor výsledkov diferenčialnej termickej analýzy a výsledkov meraní jednosmernej a striedavej elektrickej vodivosti ukázal, že uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody v nízkoteplotnej oblasti do 120 °C prebieha v dvoch stupňoch¹.

Najslabšie viazané molekuly vody na povrchoch pórov a kapilár sú uvoľňované pri teplote 40–45 °C. Druhý stupeň uvoľňovania fyzikálne viazanej vody naväzuje na prvý s najväčšou intenzitou uvoľňovania pri 100–105 °C (cit.²). Najsilnejšie viazané formy vody sú uvoľňované v intervale teplôt 200–300 °C (cit.³).

Poznatky o uvoľňovaní fyzikálne viazanej vody v nízkoteplotnej oblasti vedie technológ výpalu orientovať sa na využívanie nízkoteplotného izotermického ohrevu, vo fáze nábehu ostrého ohrevu (teplota okolo 80 °C).

Proces uvoľňovania vysokoteplotnej fyzikálne viazanej formy vody z vypaľovaného telesa, v súvislosti s jeho veľkosťou a tvarom, môže byť prekrytý dehydroxidačným procesom. Prekrytie týchto dvoch procesov môže spôsobiť, pri nevhodne zvolenom režime výpalu, znehodnotenie pálenej produkcie vznikom trhlin v kriticky namáhaných miestach telesa. Je preto vhodné, pri výpale objemných a tvarovo zložitých telies, dosiahnuť v nich čo najlepšie objemové teplotné vyrovnanie pred začiatkom dehydroxidačného procesu^{4,5}.

Teplotná oblasť dehydroxidačného procesu 400–600 °C je obzvlášť významná pri vedení výpalu. Uvoľňovanie chemicky viazanej formy vody spôsobuje rozpad a defektnosť v usporiadaní oktaedrickej vrstvy, v prítomnom kaolinite keramickej zmesi. Prejavom tohto procesu je zníženie mechanickej pevnosti keramickej zmesi. V prípade, že vypaľované teleso bolo vyrobené technológiou vytvárajúcou technologickú textúru v objeme telesa, potom anizotropia zmien fyzikálnych vlastností v teplotných závislostiach má za následok vznik nežiadúcich medzivrstvových napätí, ktorých nepriaznivý účinok je zvýšený v dôsledku poklesu mechanickej pevnosti keramickej zmesi počas dehydroxidácie.

Pre technológiu výpalu to znamená, viesť výpal tak, aby pri výpale nedochádzalo k stotožneniu kritických miest napätosti daných tvarom telesa, s miestami najväčších objemových zmien v telese spôsobených textúrou a dehydroxidačným procesom.

V teplotnej oblasti od 600 °C do 800 °C je dôležité, aby pri výpale nedochádzalo k predčasnému uzatváraniu pórov na povrchu telies a tým zabráneniu odplynenia celého objemu vypaľovaného telesa. Ak je rýchlosť ohrevu zvolená tak, že uvedený jav nastane, potom vo vnútorných vrstvách objemu zostanú prítomné drobné póry, ktoré sa na vybrúsenej ploche prejavujú vo forme malých trhlín.

Okrem uvedených procesov, ktoré ovplyvňujú režim výpalu, v priebehu výpalu dochádza k lokálnym zmenám kvality materiálu spôsobených modifikačnou premenou SiO₂. Je preto dôležité, z pohľadu kvality výsledného produktu, sledovať množstvo a veľkosť prítomnej voľnej formy SiO₂ (cit.⁶).

LITERATÚRA

1. Kozík T., Štubňa I., Roháč J.: *Zb. konf. Výpal keramiky 91*. Karlovy Vary, Dům techniky Plzeň, 1991, str. 3–13.
2. Trnovcová V., Kozík T., Mariani E., Štubňa I.: *Silikáty* 32, 233 (1988).
3. Kozík T., Roháč J., Štubňa I.: *Zb. konf. Výpal keramiky 94*. Karlovy Vary, Dům techniky Plzeň, 1994, str. 29–37.
4. Kozík T., Roháč J., Štubňa I.: *Sklář a keramik* 40, 208 (1990).
5. Kozík T., Roháč J., Štubňa I.: *Sklář a keramik* 40, 232 (1990).
6. Kozík T., Štubňa I., Roháč J.: *Zb. konf. XXVI. Konference o porcelánu*. Karlovy Vary, Dům techniky Plzeň, 1996, str. 91–99.

01 CO NABÍZEJÍ UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODY V ELEKTROANALÝZE

KAREL VYTRÁS, IVAN ŠVANCARA,
JITKA JEŽKOVÁ a JIŘÍ KONVALINA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Karel.Vytras@upce.cz

V roce 1958 uveřejnil Adams předběžné sdělení¹, v němž upozornil na nový typ uhlíkových elektrod pro voltametrii. Původní ideou bylo najít alternativu k tehdy široce využívané rtuťové kapkové elektrodě, která kvůli rozpouštění rtuti nemohla být aplikována v oblasti anodických potenciálů. Tato původní idea „kapající uhlíkové pasty“ se sice vůbec neosvědčila, avšak později v souvislosti s vývojem technik rozpouštěcí voltametrie tyto elektrody umožnily akumulaci analytů založenou na dosud nepoužívaných principech (jedná se především o extraktivní akumulaci). To lze doložit odkazy na nedávné přehledové práce²⁻⁶. V tomto příspěvku bychom rádi ukázali na možnosti využití uhlíkových pastových elektrod v různých elektroanalytických technikách, počínaje rovnovážnou potenciometrií až po tzv. stripping metody.

Se zřetelem na měření potenciálu v rovnovážném stavu, uhlíkové pastové elektrody mohou být vzhledem k jejich složení klasifikovány jako iontově-selektivní elektrody s kapalinovou membránou. Pastová kapalina obvykle vykazuje velmi dobré extrakční schopnosti, zejména vzhledem k iontovým pářím složeným z lipofilních částic. Potenciál takové elektrody je pak určen především iontovou výměnou na mezifázovém rozhraní mezi uhlíkovou pastou a roztokem vzorku, což vede k vytvoření Donnanova potenciálu

$$\Delta\phi = RT/z_i F \ln a_i(\text{roztok})/a_i(\text{pasta})$$

Při využití uhlíkových pastových iontově-selektivních elektrod lze tedy aplikovat všechny principy a doporučení známé pro elektrody s kapalinovými/polymerními membránami⁷.

Před časem jsme uveřejnili práci⁸ o nových typech uhlíkových pastových elektrod, když jsme dosud používané nepolární pastové kapaliny (parafinový nebo silikonový olej) nahradili polárnějšími, často využívanými také jako plastifikátory polymerních membrán iontově-selektivních elektrod. Brzy se ukázalo, že takto upravené elektrody jsou schopny akumulovat ionty na základě tvorby iontových asociátů, které se případně extrahují do pastové kapaliny. Některé nově použité pastové kapaliny se v kyselém prostředí chovaly jako iontoměniče, neboť obsahují skupiny schopné vázat protony. Takto se například chovají elektrody obsahující trikresylfosfát, které se osvědčily jako čidla schopná akumulovat některé lipofilní anionty ve formě iontových pářů. Tyto pak mohou být následně redukovány buď voltametriky⁸⁻¹⁰, kdy se postupně mění potenciál elektrody k záporným hodnotám a sleduje se proudový signál, nebo konstantním proudem za sledování změny elektrodového potenciálu (tzv. potenciometrická stripping analýza)^{11,12}.

LITERATURA

1. Adams R. N.: *Anal. Chem.* 30, 1576 (1958).
2. Kalcher K.: *Electroanalysis* 2, 419 (1990).

3. Vytřas K., Švancara I.: *Chem. Listy* 88, 412 (1994).
4. Kalcher K., Kauffmann J.-M., Wang J., Švancara I., Vytřas K., Neuhold C., Yang Z.P.: *Electroanalysis* 7, 5 (1995).
5. Kalcher K., Schachl K., Švancara I., Vytřas K., Alemu H.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* 3, 57 (1997).
6. Walcarus A.: *Electroanalysis* 10, 1217 (1999).
7. Vytřas K., v: *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology* (Swarbrick J., Boylan J. C., ed.), sv. 12, str. 347. Marcel Dekker, New York 1995.
8. Švancara I., Vytřas K.: *Anal. Chim. Acta* 273, 195 (1993).
9. Vytřas K., Švancara I., Renger F., Srey M., Vaňková R., Hvizdalová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 2039 (1993).
10. Švancara I., Konvalina J., Schachl K., Kalcher K., Vytřas K.: *Electroanalysis* 10, 435 (1998).
11. Vytřas K., Konvalina J.: *Electroanalysis* 10, 787 (1998).
12. Konvalina J., Vytřas K.: v: *Monitorování cizorodých látek v životním prostředí* (Vytřas K., Kellner J., Fischer J., ed.), str. 99. Univerzita Pardubice, Pardubice 1999.

02 SPEKTRÁLNÍ A VOLTAMETRICKÉ STUDIUM VLASTNOSTÍ KOMPLEXŮ KOVŮ¹

TOMÁŠ NAVRÁTIL^a, LADISLAV NOVOTNÝ^a,
PAVLÍNA BAŠOVÁ^a a SYLVIA SANDER^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz, ^bTechnische Universität Clausthal-Zellerfeld, Abt. für Analytische Chemie, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

Prezentovaná práce je součástí širší studie komplexů kovů a jejich adsorpčních vlastností, na jejímž řešení se podílí obě výše uvedená pracoviště. Jejím cílem je výzkum vlastností běžně se vyskytujících a v analytické praxi užívaných komplexů kovů. Jedná se o studium komplexů, které se díky své adsorptivitě používají jako pomocné sloučeniny pro stanovení některých kovů při aplikaci adsorptivních stripping voltametrických metod.

Principem takovýcho stanovení je převedení kovu do komplexu, jenž se adsorptivně nahromadí na měřicí elektrodě (v této práci byla užívaná rtuťová kapková elektroda) a následně je pak stanovován voltametriky. Tento princip je užíván již několik desetiletí (nikl-dimethylglyoxim, aj.). Jak je však známo, voltametrické stanovení je rušeno přítomností organických látek, které je nutné odstranit většinou časově náročným postupem. Naproti tomu je však známo, že u některých komplexotvorných činidel je možné provádět stanovení i bez předúpravy. Tak je tomu např. i v případě v této práci zkoumaného uranu a chloranilové kyseliny.

Výběry odpovídajícího komplexového ligandu, stejně jako volba parametrů potenciostatického obohacování, bývají voleny povětšinou empiricky. Sterické uspořádání, mechanismy tvorby komplexu a adsorpce jsou ve většině případů doposud neobjasněny. Cílem práce bylo provést vymezená spektroskopická a mezifázová měření vybraných ligandů i komplexů, provést jejich porovnání (např. na základě jejich adsorpčních parametrů, tj. adsorpční koeficientů, adsorpční energie maximálního stupně pokrytí, konstant stability komplexů na povr-

chu elektrody) a z výsledků usuzovat na jejich chování ve vztahu k možnému analytickému využití jak samotného komplexotvorného ligandu, tak i vytvářeného komplexu.

Předmětem výzkumu byly komplexy diethylentriaminpentaoctové kyseliny s chromem (III) i (VI), molybdenem, vanadu a uranu s kyselinou chloranilovou a uranu s cupferonem.

Aplikovanými pracovními metodami byly adsorptivní stripping voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě, cyklická voltametrie, AC voltametrie, UV-VIS spektrometrie, ať již při proměnné, tak i při konstantní vlnové délce. Tímto způsobem byly získávány informace především o reakčních mechanismech.

V této práci byla největší pozornost věnována reakcím užívaným v analytické praxi při stanovení chromu jako sumy Cr(III) + Cr(VI) metodou adsorptivní rozpouštěcí voltametrie po nahromadění na povrchu rtuťové kapkové elektrody ve formě chelátu s kyselinou diethylentriaminpentaoctovou; elektrochemické rozpuštění se provádí katodickou polarizací s využitím katalytického efektu iontů NO_3^- .

Tato reakce je poměrně komplikovaná a její průběh je ovlivňována mnoha faktory (čas, teplota, pH, stupeň hydratace, mocnost iontů, vliv dusičnanových iontů atd.).

Komplexy chromu(III), chromu(VI) s diethylentriaminpentaoctovou kyselinou za i bez přítomnosti dusičnanových iontů byly studovány za pomoci adsorptivní stripping voltametrie, cyklické voltametrie, AC voltametrie, UV-VIS spektrometrie, ať již při proměnné, tak i při konstantní vlnové délce.

Pro objasnění přesného průběhu dějů byly změřené cyklické voltamogramy srovnávány s jejich matematickou simulací. Simulace byly prováděny na několika programech od různých výrobců, což umožnilo mj. srovnání možností softwaru.

Samostatnou kapitolou výzkumu adsorptivity vznikajících komplexů tvořila elektrokapilární měření (v kombinaci s aplikací moderního chemometrického software – ať již komerčního či speciálně zhotoveného za tímto účelem), která přispěla k upřesnění a kvantifikování některých představ o mezifázovém chování studovaných komplexů a o aplikaci konkrétních experimentálních podmínek (vč. druhu základního elektrodu), za nichž měření probíhala.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/P239, Grantová agentura České republiky.

03 VIBRAČNÍ CÍRKULÁRNÍ DICHROISMUS PŘÍRODNÍCH CHIRÁLNÍCH LÁTEK¹

VLADIMÍR SETNÍČKA^a, MARIE URBANOVÁ^b,
VLADIMÍR KRÁL^a a KAREL VOLKA^a

^aÚstav analytické chemie, ^bÚstav fyziky a měřicí techniky, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: vladimir.setnicka@vscht.cz

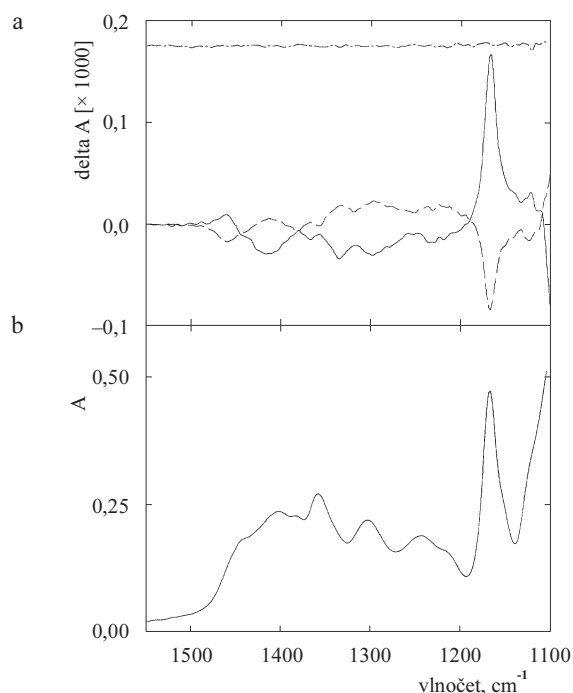
Spektroskopie vibračního cirkulárního dichroismu² (VCD) představuje moderní techniku v oboru vibrační spektroskopie, která zaujímá významné postavení při studiu opticky aktiv-

ních látek. Spektrum VCD je rozdílem absorpce levotočivého a pravotočivého cirkulárně polarizovaného infračerveného záření chirální molekulou a je měřeno jako rozdíl příslušných absorbancí $\Delta A = A_L - A_R$. VCD představuje citlivou metodu pro určování enantiomerické čistoty vzorků (např. farmaceutických produktů), studium konformace opticky aktivních molekul a sledování konformačních změn složitých biologických polymerů (např. polypeptidů, bílkovin a nukleových kyselin), kde je použití ostatních fyzikálně chemických metod značně omezeno.

Na Ústavu analytické chemie VŠCHT byl nainstalován první komerční VCD systém v Evropě, který se skládá z FT-IR spektrometru IFS-66/S (Bruker), vybaveného VCD/IRRAS modulem PMA 37. V současnosti umožňuje toto zařízení měřit VCD spektra v oblasti 1800–600 cm^{-1} .

V příspěvku jsou prezentovány obecné principy VCD spektroskopie a její experimentální uspořádání. Důraz je kladen na praktické aplikace této prozatím málo rozšířené techniky. Je demonstrována schopnost spolehlivě měřit velmi malé VCD signály přírodních terpenových látek (např. α -pinenu, limonenu, borneolu), na jejichž základě lze s jistotou rozlišit jednotlivé enantiomery. Konkrétní analytickou aplikaci představuje stanovení enantiomerické čistoty vzorků, které je testováno zjišťováním enantiomerických přebytků (+)- a (-)- α -pinenu ve směsích³.

Citlivost VCD k různým typům sekundárních struktur chirálních biomakromolekul ve vodném prostředí je dokumentována měřením spekter bílkovin (např. hemoglobinu, albuminu, konkanavalinu, lysozymu) s různými podíly α -helikální struktury a β -konformace.



Obr. 1. VCD (a) a absorpční (b) spektra L-(-)-fukosy ($c = 1,22 \text{ mol.l}^{-1}$, plná čára) a D-(+)-fukosy (čárkovaná) v $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$. S/N je vyjádřen jako polovina rozdílu dvou po sobě naměřených bloků skenů (čerchovaná)

CD spektroskopie byla využita rovněž pro studium oligosacharidů a jejich derivátů, které patří mezi jedny z nejvýznamnějších chirálních biologických látek, neboť představují zásobárnu energie pro organismus, zajišťují růst buněk a účastní se imunologické ochrany organismu^{4,5}. V bioorganické chemii nacházejí tyto látky využití jako selektivní bioreceptory^{4,6}. V příspěvku jsou prezentována VCD spektra vybraných oligosacharidů (např. fukosa (obr. 1), D-glukosa, α -, β - a γ -cyklohextrín, D-glukopyranosid), měřených v dimethylsulfoxidu v oblasti 1550–1100 cm^{-1} . Jedna skupina oligosacharidů, cyklohextriny, jsou navíc schopny tvořit inkluzní komplexy s řadou organických látek. Tato komplexace se substituovanými aromáty (např. kyselinou benzoovou) byla sledována pomocí VCD spektroskopie a výsledky jsou taktéž diskutovány.

LITERATURA

1. Grant č. VS97135, Ministerstvo školství České republiky.
2. Nafie L. A.: *Appl. Spectrosc.* 50, 14A (1996).
3. Urbanová M., Setnička V., Volka K.: *Chirality* (2000), v tisku.
4. Dwek R. A.: *Chem. Rev.* 96, 683 (1996).
5. Lemieux R. U.: *Chem. Soc. Rev.* 18, 347 (1989).
6. Rusin O., Král V.: *Chem. Commun.* 1999, 2367.

04 PŘEHLED ANALYTICKÝCH METOD PRO STANOVENÍ PŮDNÍHO FOSFORU

VÁCLAV MACHÁČEK

Výzkumný ústav rostlinné výroby, Odbor výživy rostlin, Drnovská 507, 161 06 Praha 6, Česká republika, e-mail: machacek@hb.vurv.cz

Obsah fosforu (fosforečnanů) v půdě je v rozmezí 0,031–0,128 %. Vyskytuje se v anorganických (40–80 %) a organických (20–60 %) sloučeninách. Problematikou stanovení fosforu v půdě se agrochemici zabývají více než 100 let. Jejich závěry se v principu příliš nelišily od současných názorů. Analytické metody používané ke stanovení půdního fosforu se rozdělují podle formy půdního fosforu, kterou chceme stanovit: 1. Metody pro stanovení celkového fosforu. 2. Metody pro stanovení fosforu v anorganických a organických sloučeninách. 3. Frakcionační stanovení anorganického fosforu. 4. Metody pro stanovení přístupného fosforu. 5. Stanovení dynamiky fosforu v půdě.

Stanovení celkového fosforu je založeno na rozkladu vzorku půdy pomocí alkalického tavení a tavení s HF, rozkladem působením různých kyselin: směsi HCl + HNO₃, HNO₃ + KMnO₄, HClO₄ + HNO₃, H₂SO₄, H₂SO₄ + KClO₄, HF + HNO₃, atd. Celkově se používá ve světě asi 12 metod a z nich jsou nejrozšířenější metody s HClO₄ a H₂SO₄ (cit.¹⁻⁴).

Stanovení fosforu v anorganických a organických sloučeninách je založeno na stanovení anorganicky vázaného fosforu a celkového fosforu. Z rozdílu se určí množství fosforu, které je vázáno v organických sloučeninách. Fosfor vázaný v anorganických sloučeninách se většinou stanoví jako součet množ-

ství fosforu získaného rozkladem půdního vzorku roztokem kyselin (hlavně HCl) a hydroxidů (hlavně NaOH). Celkově se používá ve světě asi 9 metod¹⁻⁴.

Frakcionační stanovení tzv. anorganického fosforu je většinou založeno na postupné extrakci jednoho půdního vzorku (3 až 7 frakcí) různými roztoky neutrálních solí, roztoky silných a slabých kyselin a roztoky hydroxidů. Starší metody vycházely ze samostatné navážky pro každou extrakci. Nejrozšířenější je použití různých modifikací původní Chang-Jacksonovy metody¹⁻⁴ – 5 metod a v bývalém východním bloku metoda podle Ginzburg-Lebeděvov³. Celkově je známo asi 11 metod.

Metody pro stanovení přístupného fosforu jsou založeny na extrakci tzv. rostlinám přístupného fosforu různými extrakčními činidly: roztoky silných a slabých kyselin, roztoky neutrálních solí, alkalickými roztoky, tlumivými roztoky a roztoky fluoridů. Používají se i směsi těchto roztoků, i s různými chelatony. Novější metody používají anex nebo katex, různé sorpční papírky nebo tablety, radioisotopy nebo elektroultrafiltrace (EUF). Aplikace vhodné metody podle Ginzburgov³ závisí na půdní varietě: kyselé a slabě kyselé půdy – kyselé extrakční roztoky nebo pufované roztoky s pH v rozmezí 1–4,5, karbonátové nebo alkalické půdy – pufované roztoky s pH v rozmezí 3,2–5,5 nebo neutrální až alkalické roztoky s pH 6,5–8,0, různé půdní typy – slabé roztoky neutrálních solí, extrakce vodou a již uvedené všechny novější metody. Toto jsou nejvíce používané metody v agrochemické praxi a použití vhodné metody závisí na různých faktorech, např. anglicky mluvící země a rozvojové země používají většinou Olsenovu metodu⁴, německy mluvící země a část zemí v oblasti německého vlivu používají různé laktátové metody (CAL, DL a AL – metody)⁵, v některých zemích se používá extrakce s CaCl₂ (cit.²). V České republice je zavedena metoda podle Mehlich, varianta 3 (cit.⁴). Tyto metody se mohou dělit na hlavní a doplňkové: hlavní metoda je celostátně zavedená metoda v příslušné zemi a doplňková metoda slouží ve sporných případech pro bližší informaci o stavu přístupného fosforu (např. metoda Mehlich 3 a extrakce s 0,01 M-CaCl₂). Mám přehled o 51 metodách tohoto typu.

Stanovení dynamiky fosforu v půdě (kinetické metody) – metody slouží ke stanovení vlastností půdy, která ovlivňuje chování fosforu v půdě, hlavně jeho uvolňování z půdního komplexu do půdního roztoku. Jsou to následující čtyři ukazatele:

Faktor intenzity – I (úroveň okamžité přístupnosti fosforu rostlinám) – určuje se jako fosfátový potenciál – obdoba chemického potenciálu³. Nejvíce se používá extrakce 0,001–0,01 M roztoky CaCl₂ (KCl, NaCl a K₂SO₄) a výsledky se vyjadřují obvykle v mmol P na 1000 ml (cit.³). Existuje asi 6 metod. Používá se i stanovení pomocí EUF nebo výpočet z pufrací kapacity.

Faktor kapacity – Q (množství přístupného fosforu, které je schopno se uvolnit z povrchu pevné fáze půdy do roztoku). Přímé stanovení je velmi problematické, proto se používá vždy po dohodě jedna z metod pro stanovení přístupného fosforu^{3,5}. Nepřímé stanovení je založeno na výpočtu z rozdílu celkově přístupného fosforu a vodorozpuštěného fosforu⁶. Existují asi 4 metody.

Faktor kinetiky – R (rychlost uvolňování fosforu z povrchu pevné fáze půdy do roztoku). Stanovení se provádí pomocí anexu^{4,5} nebo katexu⁶, a to sledováním časové závislosti uvol-

ňování fosforu. Lze i využít EUF. Existují 3 způsoby stanovení.

Adsorpční charakteristika půdy – stanovuje se adsorpční maximum pomocí různých izoterm²⁻⁵ a sorpční index – jeden bod sorpční izoterm^{4,5}. Celkově se používá 5 způsobů.

Pufrační kapacita – PK (vyskytuje se i pod názvem diferenciální PK, fosfátová PK, rovnovážná PK) – Vypočte se z adsorpční a desorpční závislosti jako podíl dQ/dI . Z křivky lze i získat faktor intenzity a rovnováhu, kdy adsorpce $P =$ desorpce P . Používají se tři základní metody^{3,4}.

LITERATURA

1. Brown J. E.: *Soil Testing*. SSSA, Madison 1987.
2. Houbá V. J. G., Novozamský J.: *Soil Analysis I+II*. Agric. University, Wageningen 1989.
3. Sokolov A. V.: *Agrochimičeské metody issledovanija počv*. A. Nauk, Moskva 1975.
4. Olsen S. R.: *Soil Testing and Plant Analysis*. SSSA, Madison 1990.
5. Richter D., et al.: *Agrochemische Methoden für die Untersuchung des Phosphathaushaltes der Boden*. Akad. Landwirtschaftswissenschaften, Jena 1982.
6. Macháček V.: Patenty AO 247522 a AO247986. Praha 1987.

05 VÝSTAVBA REGRESNÍHO MODELU V ANALYTICKÉ LABORATOŘI

MILAN MELOUN

Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
e-mail: milan.meloun@upce.cz

Při výstavbě regresních modelů se užívá metody nejmenších čtverců (MNC). Metoda nejmenších čtverců poskytuje postačující odhady parametrů jenom při současném splnění všech předpokladů o datech a o regresním modelu. Pokud není splněno následujících sedm předpokladů, ztrácí metoda nejmenších čtverců své vlastnosti:

- I. Regresní parametry β mohou nabývat libovolných hodnot.
- II. Regresní model je lineární v parametrech a platí aditivní model měření.
- III. Matice nenáhodných, nastavovaných hodnot vysvětlujících proměnných X má hodnost rovnou právě m , žádné její dva sloupce x_j, x_k nejsou kolineární.
- IV. Náhodné chyby ε_i mají nulovou střední hodnotu $E(\varepsilon_i) = 0$.
- V. Náhodné chyby ε_i mají konstantní a konečný rozptyl $E(\hat{\varepsilon}_i^2) = \sigma^2$.
- VI. Náhodné chyby ε_i jsou vzájemně nekorelované a platí $\text{cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = E(\varepsilon_i \varepsilon_j) = 0$.
- VII. Chyby ε_i mají normální rozdělení $N(0, \sigma^2)$.

Postup hledání regresního modelu se skládá z kroků: 1. Návrh modelu začíná vždy od nejjednoduššího modelu, lineárního. 2. Předběžná analýza dat sleduje proměnlivost proměnných na rozptylových diagramech, indexových grafech. Vyšetřuje se multikolinearita, heteroskedasticita, autokorelace a vlivné body. 3. Odhadování parametrů se provádí klasickou

metodou nejmenších čtverců, následuje testování významnosti parametrů Studentovým t-testem. Střední kvadratická chyba predikce MEP a Akaikovo informační kritérium AIC jsou rozhodčí kritéria při hledání modelu. 4. Regresní diagnostika provádí identifikaci vlivných bodů a ověření předpokladů metody nejmenších čtverců. V případě více vysvětlujících proměnných se posoudí vhodnost proměnných pomocí parciálních regresních grafů a parciálních reziduálních grafů. 5. Konstrukce zpřesněného modelu: parametry zpřesněného modelu jsou odhadovány s využitím a) metody vážených nejmenších čtverců při nekonstantnosti rozptylu, b) metody zobecněných nejmenších čtverců při autokorelaci, c) metody podmínkových nejmenších čtverců při omezení kladených na parametry, d) metody racionálních hodnotí u multikolinearity, e) metody rozšířených nejmenších čtverců pro případ, že všechny proměnné jsou zatíženy náhodnými chybami, a konečně f) robustních metod pro jiná rozdělení než normální a data s vybočujícími hodnotami a extrémny. Regresní diagnostika: metoda MNC nezajišťuje obecně nalezení přijatelného modelu. Musí být splněny podmínky, odpovídající složkám tzv. regresního tripletu (data, model, metoda odhadu): a. vhodnosti dat pro navržený regresní model (data), b. vhodnosti modelu pro daná data (model), c. splnění základních předpokladů MNC (metoda).

1. Data: sleduje se výskyt vlivných bodů: Vybočující pozorování, které se liší v hodnotách vysvětlované (závislé) proměnné y od ostatních, a extrémny, které se liší v hodnotách nezávislé proměnných x . Jsou však i body jak vybočující, tak i extrémní.

2. Model: kvalitu regresního modelu lze posoudit v případě jedné vysvětlující proměnné x přímo z grafu závislosti y na x . Omezíme se na parciální regresní grafy, jež umožňují posouzení kvality navrženého regresního modelu a indikují i vybočující body.

3. Metoda: v praxi bývají některé předpoklady MNC porušeny: a) Na parametry jsou kladena omezení, následuje užití podmínkových nejmenších čtverců. b) Kovarianční matice chyb není diagonální (autokorelace) a data nemají stejný rozptyl (heteroskedasticita), pak je nutno užít metody zobecněných nejmenších čtverců, či metody vážených nejmenších čtverců. c) Rozdělení dat nelze považovat za normální nebo se v datech vyskytují vlivné body a užije se robustního kritéria, které je na porušení předpokladu o rozdělení chyb a na vlivné body málo citlivé. Pro odhad parametrů b se užívá iterační metody vážených nejmenších čtverců. d) Také proměnné x mohou být zatíženy náhodnými chybami, což vede k užití metody rozšířených nejmenších čtverců. e) Pro špatně podmíněné matice $X^T X$ se používá metoda racionálních hodnotí, vedoucí k systému vychýlených odhadů, kde vychýlení je řízeno jedním parametrem.

LITERATURA

1. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Plus, Praha 1994, resp. East Publishing, Praha 1998.
2. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat – Sbíрка úloh*. Univerzita Pardubice 1996.
3. ADSTAT 1.25, 2.0 a verze 3.0, TriloByte Statistical Software Pardubice, 1999.

06 ZPRACOVÁNÍ DAT S NEGAUSSOVSKÝM ROZDĚLENÍM – FAKTOROVÁ ANALÝZA BIOLOGICKÝCH DAT¹

MARTIN HILL^a, MARTIN KODL^a
a RENÁTA JANEČKOVÁ^b

^aEndokrinologický ústav, Národní třída 8, 116 94 Praha 1, Česká republika, e-mail: mhill@endo.cz, ^bPediatrická klinika Fakultní nemocnice v Motole, 2. LF UK Praha, Česká republika

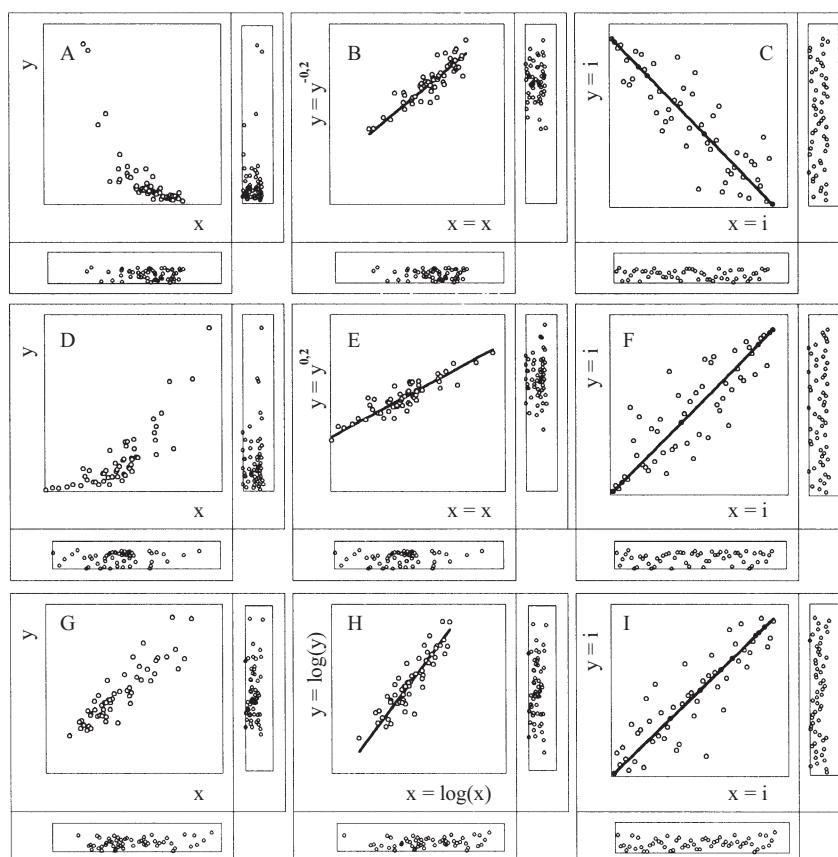
Jedním z předpokladů použití většiny metod statistické analýzy dat je jejich přiblížení gaussovskému nebo alespoň symetrickému rozdělení². Tento předpoklad není většinou u biologických dat splněn. Data jsou často nehomogenní. Soubory dat jsou charakteristické velkým počtem proměnných s vysokým podílem sdílené variability a současně omezeným počtem měření. Naměřené hodnoty všech proměnných bývají zatíženy značnou experimentální chybou.

Cestou k úpravě dat směrem k symetrii je jejich transformace. Použití transformací je však běžné pouze u jedno- nebo maximálně dvourozměrných dat (Spearmanovy pořadové korelace). Transformací lze však obvykle dospět k symetrii v rozdělení i u dat dvou- a vícerozměrných. Navíc většinou bývá stabilizován i jejich rozptyl³ (obr. 1) a při použití pořadové transformace bývá vyřešen i problém s jejich nehomogenitou, přinejmenším v jednotlivých dimenzích^{4,5}.

Jak je demonstrováno na obrázku 1, po transformaci zpravidla dochází i k napřimění monotónních křivkových vztahů mezi dvěma proměnnými. K popisu vztahů mezi proměnnými pak není nutné použít polynomickou, nebo nelineární regresi. Na takto upravená data lze aplikovat běžnou korelační analýzu³ a vypočítané korelační matice lze dále použít jako základ pro některou z vícerozměrných statistických metod⁵.

Jako optimální postup k vyčerpání maximální informace z negaussovských dat při zachování věrohodnosti a interpretovatelnosti výsledků lze navrhnout faktorovou analýzu v kombinaci s mocninnou transformací (nesymetrická, ale homogenní data), nebo v kombinaci s pořadovou transformací původních dat (nehomogenní data). Výsledky jsou dokumentovány na dvou příkladech. První příklad se zabývá zpracováním souboru oběžných dětí, u kterých byly hodnoceny vztahy mezi proměnnými charakterizující stupeň pohlavního vývoje, stupeň obezity, steroidy a leptinem⁴. Druhý příklad se zabývá zjišťováním vztahu mezi inzulinovou rezistencí a funkcí dvou enzymů steroidogeneze v nadledvinách a gonádách. V obou případech byly získány dobře interpretovatelné a konzistentní výsledky.

Kombinace faktorové analýzy a transformace původních proměnných je robustní k negaussovskému rozdělení, umožňuje pracovat i s takovými daty, kdy mezi dvojicemi proměnných existují některé monotónní křivkové vztahy. Jejich výsledky jsou i v těchto případech většinou interpretovatelné. Obecně pak faktorová analýza respektuje existenci experimentální



Obr. 1. Transformace dat z negaussovským rozdělením ve vztahu mezi dvěma proměnnými. V prvním sloupci (A, D, G) jsou znázorněna původní data. Druhý sloupec (B, E, H) představuje data po mocninné nebo logaritmické transformaci a třetí sloupec (C, F, I) znázorňuje data transformovaná na pořadí

chyby u všech proměnných a nerozlišuje závisle a nezávisle proměnnou^{1,2}. Umožňuje nejlepší orientaci ve vztazích mezi proměnnými^{1,2}. Vede rovněž k redukci dimenzionality systému a obvykle i k nalezení jeho podstatných vlastností^{1,2}.

LITERATURA

- Grant NB 5398-3, Interní grantová agentura Ministerstva zdravotnictví České republiky.
- Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice PLUS, Praha 1994.
- Johnson D. E.: *Applied Multivariate Methods for Data Analysts*. Duxbury Press, Pacific Grove 1998.
- Hill M., Bílek R., Šafařík L., Stárka L.: *Physiol. Res.* (2000), v tisku.
- Janečková R., Lisá L., Šulcová J., Hill M., Blaha P.: *J. Endocrinol.* 164 Suppl., 101 (2000).
- Vrbíková J., Hill M., Stárka L., Šnajderová M., Vondra K., Bendlová B.: *J. Endocrinol.* 164 Suppl., 101 (2000).

07 FINGERPRINT DESCRIPTORS IN TAILORING NEW DRUGS USING GUHA METHOD

JAROSLAVA HÁLOVÁ^a and PŘEMYSL ŽÁK^b

^aInstitute of Inorganic Chemistry AS CR, 250 68 Řež, Czech Republic, e-mail: halova@iic.caz.cz, ^bInstitute of Computer Science AS CR, Pod vodárenskou věží 2, 182 07 Prague 8, Czech Republic

Malignant melanoma is a tumor with a worldwide increasing incidence. Intervention into melanin synthesis in melanocytes¹ is a widespread approach to the chemotherapy of melanoma.

We have classified analogs of melanin precursors (catechol analogs) from the viewpoint of their activity against melanoma and pharmacophoric hypotheses were generated by GUHA² method using unique fingerprint descriptors³ and CATALYST RTM⁴. This is the first successful use of fingerprint descriptors in QSAR. The results (Fig. 1) of both methods are in full accordance, which support our pharmacophoric hypotheses. They may be used to estimate the biological activity of proposed targets allowing a rank ordering of synthetic priorities.

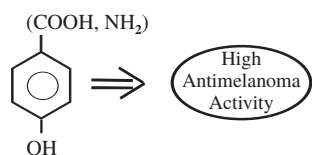


Fig. 1. The best pharmacophoric hypothesis generated by both independent methods is: carboxyl and free amino group in the side chain with hydroxyl in para position imply high antimelanoma activity

It seems that the interaction of tyrosine and DOPA analogs in tyrosinase directed step of melanin biosynthesis¹ can be explained mainly by the presence of structural characteristics of benzene ring side chain substituent R. The pattern of hydroxyl substitution of the benzene ring is also important.

– The late Dr. Oldrich Strouf found detailed data on 37 catechol analogs against malignant melanoma and classified them

Table I

Classes of therapeutic activity are expressed in equivalents of IC 50. The 10***(Class-1) activity ought to be used for PC-GUHA and CATALYST RTM calculations, which were thus more sensitive to therapeutic activity

Class	as IC 50 equiv. [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	CATALYST class
1	up to 0.1	1
2	0.3	10
3	0.5	100
4	0.7	1000
5	over 1.0	10000

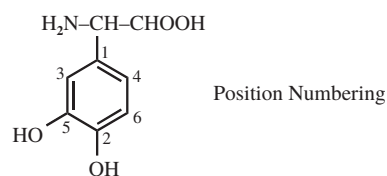


Fig. 2. Example of particular substituent positions numbering

into five classes according to their therapeutic activity (Table I). The common structural part of all compounds is the benzene ring. The particular substituent positions are numbered according to Fig 2.

– GUHA^{2,5} is acronym of General Unary Hypotheses Automaton. PC GUHA is academic software distributed by the Institute of Computer Science of the Academy of Sciences of the Czech Republic. GUHA has been successfully used in applied research. The main feature which distinguishes GUHA among various data processing software is its explorative character, as opposed to the mainstream approach of testing hypotheses formulated in advance. GUHA systematically generates – with regard to certain specific criteria – all hypotheses supported by given empirical data. Therefore it falls in the category sometimes referred to as data mining methods.

– CATALYST RTM is a registered trade mark of Molecular Simulation, Inc. One application of CATALYST RTM software package⁴ is the generation of hypotheses that attempt to correlate the biological activity observed for a series of compounds to their chemical structure⁶. The hypotheses generated are three-dimensional descriptions of a pharmacophore model proposed for the series of compounds examined.

REFERENCES

- Karlson P., et al.: *Pathobiochemie*. Georg Thieme Verl., Stuttgart, New York 1982.
- Hájek P., et al.: *Comput. Statist. Data Anal.* 19, 149 (1995).
- Hálová J., et al.: *Quant. Struct.-Act. Relat.* 17, 37 (1998).
- Sprague P.W.: *Perspect. Drug Discovery Des.*, 3, 1 (1995).
- GUHA+/- Users Guide –Version 1.3, Institute of Computer Science, Prague 1999.
- Kaminski J. L., et al.: *J. Med. Chem.* 40, 4103 (1997).
- Rosowsky A., Wick M. M., Kim S.-H.: *J. Med. Chem.* 22, 1034 (1979).

01 ANTIOXIDAČNÍ KOMPLEX BIOFLAVONOIDŮ A ASKORBOVÉ KYSELINY V JABLKÁCH (*MALUS PUMILA* MILL.)¹

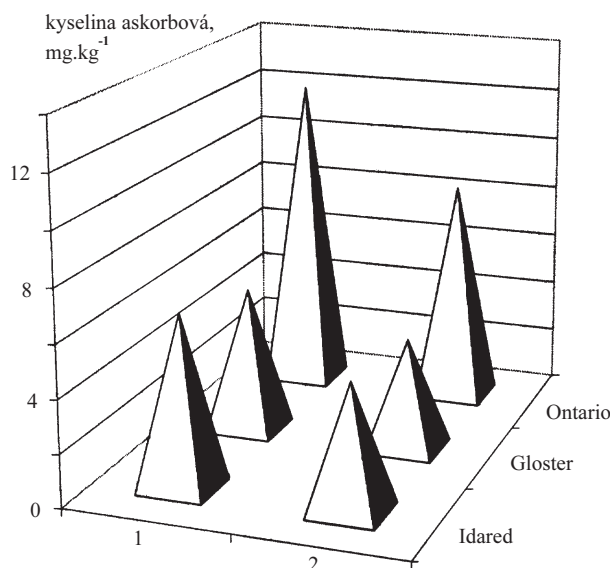
JAROMÍR LACHMAN, MATYÁŠ ORSÁK
a VLADIMÍR PIVEC

Katedra chemie Agronomické fakulty České zemědělské univerzity, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Česká republika, e-mail: lachman@af.czu.cz

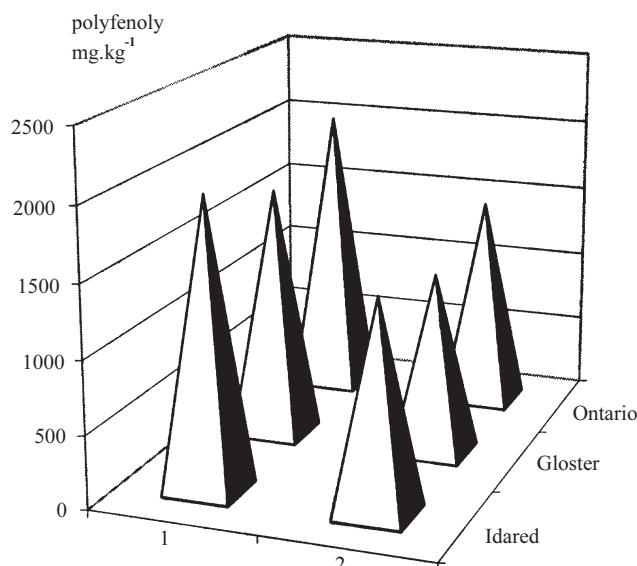
Polyfenolické látky, zejména flavonoidy a askorbová kyselina, jsou účinnými antioxidanty vzhledem k jejich schopnosti reagovat s volnými radikály mastných kyselin a kyslíku. Jedním z nejbohatších zdrojů flavonoidů v lidské výživě jsou jablka (*Malus pumila* Mill.), ve kterých je obsažen velmi široký komplex. Jejich obsah flavonolů snižuje aterosklerotické procesy, inhibuje akumulaci cholesterolu v krevním séru a zvyšuje rezistenci cévních stěn a snižuje riziko koronárních onemocnění.

Jablka představují významný zdroj konzumace polyfenolických antioxidantů a askorbové kyseliny^{2,3}. Jejich obsah je ovlivněn řadou faktorů, např. obsah kvercetinů u jablek se pohybuje v rozmezí 21–72 mg.kg⁻¹ v závislosti na odrůdě⁴, u kultivaru Scugog bylo stanoveno 95–100 mg.kg⁻¹ anthokyanů⁵. Pomocí HPLC byl nalezen obsah celkových polyfenolů⁶ v jablečných šťávách v rozmezí 28,9–115,5 mg.l⁻¹. Obsah vitamínu C⁷ v jablkách je uváděn v hodnotách 1,8–6,4 mg.100 g⁻¹, jablečném kompotu 1,0 mg.100 g⁻¹ a sušených jablkách 12,0 mg.100 g⁻¹. Aktivita askorbové kyseliny představuje pouze malou část celkové antioxidační aktivity jablek a jablečné šťávy (cca 1 %), zatímco chlorogenová kyselina a glykosidy floretinu⁸ 32 % a 11 %. Obsah polyfenolů závisí i na ranosti odrůd⁹ – největší množství polyfenolů bylo stanoveno v jablečných koncentrátech z raných odrůd. U červených odrůd dochází při dozrávání k syntéze anthokyanů, např. u odrůdy Splendour až na obsah 1 mg.g⁻¹ glykosidů kyanidinu. Dochází také k přeměně monomerních prokyanidinů na oligomerní struktury¹⁰. Při skladování jablečné šťávy jsou polyfenolické antioxidanty stabilní, zatímco obsah askorbové kyseliny se snižuje⁸.

U tří vybraných odrůd (Idared, Gloster, Ontario) jsme sledovali obsah askorbové kyseliny (AK) titrační metodou s 2,6-dichlorfenolindofenolem a celkových polyfenolů (CP) spektrofotometrickou metodou s Folin-Ciocalteuovým činidlem. Vzorčky byly pěstovány za stejných podmínek na pokusném pozemku ČZU v Praze – Suchdole v letech 1997 a 1998 a analyzovány po sklizni a v průběhu skladování po dobu 6 měsíců při teplotě +5 °C. V průběhu skladování docházelo ke statisticky významnému poklesu obsahu AK i CP. Byly zjištěny značné meziodrůdové a meziročníkové rozdíly, které však nedosáhly meze statistické průkaznosti. Nejvyšších hodnot AK a CP dosahovala v obou letech odrůda Ontario (12,1 mg.kg⁻¹ a 2012 mg.kg⁻¹), nejnižších odrůda Gloster (5,5 mg.kg⁻¹ a 1738 mg.kg⁻¹, obrázky 1 a 2). Přes největší pokles obsahu AK u odrůdy Ontario po šestiměsíčním skladování (–30,1 %) a nejmenší pokles u odrůdy Gloster (–22,9 %), zůstává odrůda Ontario z hlediska obsahu antioxidantů typu AK a CP jejich nejbohatším zdrojem z ověřovaných odrůd a má pozitivní vliv na zdraví člověka.



Obr. 1. Průměrný obsah askorbové kyseliny v jablkách: 1 – po sklizni; 2 – po 6 měsících skladování



Obr. 2. Průměrný obsah celkových polyfenolů v jablkách: 1 – po sklizni; 2 – po 6 měsících skladování

LITERATURA

1. Výzkumný záměr č. MSM 4100002, AF, Česká zemědělská univerzita v Praze.
2. Hertog M. G. L., Hollman P. C. H., Katan M. B., Kromhout D.: *Nutr. Cancer* 20, 21 (1993).
3. Knekt P., Jarvinen R., Reunanen A., Maatela J.: *Br. Med. J.* 312, 478 (1996).
4. Hertog M. G. L., Hollman P. C. H., Katan M. B.: *J. Agric. Food Chem.* 40, 2379 (1992).
5. Mazza G., Velioglu Y. S.: *Food Chem.* 43,113 (1992).

6. Kermasha S., Goetghebeur M., Dumont J., Couture R.: *Food Res. Int.* 28, 245 (1995).
7. Fragner J., et al.: *Vitamíny, jejich chemie a biochemie*. ČSAV, Praha 1961.
8. Miller N. J., Diplock A. T., Rice-Evans C. A.: *J. Agric. Food Chem.* 43, 1794 (1995).
9. Pierzynowska-Korniak G., Zadernowski R., Markiewicz K.: *Przem. Ferment. Owocowo-Warzywny* 37, 20 (1993).
10. Mayr U., Treutter D., Santos-Buelga C., Bauer H., Feucht W.: *Phytochemistry* 38, 1151 (1995).

02 BIOGENNÍ AMINY V KYSANÉM ZELÍ¹

PAVEL KALAC, JIŘÍ ŠPIČKA, MARTIN KRÍŽEK
a TAMARA PELIKÁNOVÁ

Katedra chemie Zemědělské fakulty, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika, e-mail: kalac@zf.jcu.cz

Biogenní aminy (BA) vznikají v potravinách především dekarboxylací přirozených aminokyselin působením dekarboxylas, kterými jsou vybaveny četné druhy hnilobných bakterií, ale také řada druhů bakterií mléčného kvašení. Podle chemické struktury se nejběžnější BA člení na aromatické (tyramin – TY a 2-fenylethylamin), heterocyklické (histamin – HI a tryptamin), alifatické diaminy (putrescin – PUT a kadaverin – KAD) a polyaminy (spermidin a spermin, případně agmatin). Z biologického hlediska se však mezi polyaminy řadí i putrescin jako prekursor spermidinu a spermidinu. Aminy s nejvyššími obsahy v potravinách jsou TY vznikající z tyrosinu, HI z histidinu, PUT z ornithinu a KAD z lysinu.

Zvýšený zájem o BA v potravinách vyplývá z prohlubujících se poznatků o jejich biologickém působení na člověka. HI a TY mohou při nadměrném příjmu působit psychoaktivně a ovlivňovat krevní tlak. PUT a KAD jsou považovány za indikátory nežádoucích přeměn bílkovin. Zvýšený výskyt BA v potravinách se proto posuzuje jako nežádoucí². Mění se však pohled na roli polyaminů, které se zřejmě podílejí na růstu a množení buněk. To může být příznivé např. pro hojení ran, ale nežádoucí např. pro růst nádorů³.

Vyšší obsahy BA se uvádějí v mléčně kvašených potravinách, mezi něž patří kysané zelí, hojně konzumované v mnoha zemích. Literární přehled⁴ uvádí především značné obsahy HI, považovaného za biologicky nejúčinnější z BA. Proto jsme se věnovali průzkumu výskytu BA v konzumovaném kysaném zelí, dynamice tvorby aminů během kvašení a skladování a možnostem snížit obsahy BA použitím vhodných kultur mléčných bakterií. Pokusy byly prováděny v modelových laboratorních podmínkách. BA byly z kysaného zelí extrahovány kyselinou chloristou, reakcí s benzoylchloridem převedeny na *N*-benzamidy a stanovovány micelární elektrokinetickou kapilární chromatografií na přístroji SpectraPHORESIS 2000 (cit.⁵). Současně bylo stanovováno sedm kvalitativních ukazatelů kysaného zelí.

Při průzkumu obsahů BA v konzumovaném kysaném⁶ zelí jsme během let 1996 až 1998 analyzovali 121 vzorků, rozdě-

lených do čtyř skupin: vyrobené českými výrobci, rakouskými výrobci, připravené v domácnostech a kysaného zelí sterilovaného v nálevu ve sklenicích. Průměrné obsahy (mg.kg⁻¹) byly 174 pro TY, 146 pro PUT a 50 pro KAD, avšak hodnoty kolísaly ve velmi širokém rozpětí. Nejnižší obsahy byly v kysaném zelí připraveném v domácnostech. Určité rozdíly existovaly i mezi jednotlivými výrobci. Na rozdíl od údajů literatury byly zjištěny jen nízké obsahy HI – hranici 10 mg.kg⁻¹ překročilo jen 19 % vzorků. Obsahy tryptaminu, spermidinu a zejména sperminu byly velmi nízké.

Podobné výsledky v obsazích jednotlivých BA jsme zjistili i v modelových pokusech. Při sledování dynamiky tvorby aminů v průběhu 12 měsíců skladování za optimálních podmínek při 5–6 °C se ukázalo, že k rozhodující tvorbě aminů dochází v počáteční fázi výroby, pravděpodobně již při počátečním kvašení. Pouze obsah TY se průkazně ($p < 0,01$) zvyšoval s pokračující dobou skladování. Mezi obsahy aminů v kysaném zelí a v odpovídajícím láku nejsou průkazné rozdíly⁷.

Kysané zelí se v podmínkách ČR vyrábí i připravuje v domácnostech spontánním kvašením, což je jednou z příčin výkyvů v jakosti. Ověřili jsme proto jako inokulanty pět kultur mléčných bakterií, vyráběných firmou Medipharm CZ Hustopeče pro silážování pícnin. Kultury byly aplikovány v roztoku v dávce 5.10⁶ KTJ na gram nakládaného zelí, spontánně kvašené zelí sloužilo jako kontrolní varianta. Po kvašení při 22 °C po dobu dvou týdnů bylo zelí skladováno šest měsíců při 5–6 °C. K výraznému snížení obsahu BA, zlepšení kvalitativních ukazatelů (zejména snížení tvorby kyseliny octové a amoniaku) a k velmi příznivému smyslovému hodnocení došlo při použití *Lactobacillus plantarum* a preparátu Microsil, který obsahuje *L. plantarum*, *L. casei*, *Enterococcus faecium* a *Pediococcus* spp. Inokulanty *L. casei*, *P. pentosaceus* a *E. faecium* měly jen omezené účinky na sledované ukazatele⁸. V současné době pokračují pokusy s cílem určit optimální dávky obou účinných inokulantů.

Souhrnně je možné uvést, že obsah tyraminu řadí kysané zelí mezi potraviny, které mohou u citlivých jedinců vyvolávat některé nežádoucí účinky, zejména zvýšení krevního tlaku. Ukazuje se však možnost snížit obsah tyraminu, ale i dalších biogenních aminů, přidávkou inokulantů některých mléčných bakterií.

LITERATURA

1. Grant č. 203/96/0316, Grantová agentura České republiky.
2. Krížek M., Kalac P.: *Czech J. Food Sci.* 16, 151 (1998).
3. Bardócz S., Duguid T.J., Brown D.S., Grant G., Pusztai A., White A., Ralph A.: *Br. J. Nutr.* 73, 819 (1995).
4. Buckenhüskes H. J., Sabatke I., Gierschner K.: *Industr. Obst- u. Gemüsewert.* 77, 255 (1992).
5. Krížek M., Pelikánová T.: *J. Chromatogr. A* 815, 243 (1998).
6. Kalac P., Špička J., Krížek M., Steidlová Š., Pelikánová T.: *Food Chem.* 67, 275 (1999).
7. Kalac P., Špička J., Krížek M., Pelikánová T.: *Food Chem.* 69, 309 (2000).
8. Kalac P., Špička J., Krížek M., Pelikánová T.: *Food Chem.* 70, 355 (2000).

03 BIOGENNÍ AMINY JAKO INDIKÁTORY ROZKLADU KAPŘÍHO MASA¹

MARTIN KRÍŽEK^a, TOMÁŠ PAVLÍČEK^b
a FRANTIŠEK VÁCHA^b

^aKatedra chemie Zemědělské fakulty, Jihočeská univerzita, Studentská 13, 370 05 Č. Budějovice, Česká republika, e-mail: krizek@zf.jcu.cz, ^bVýzkumný ústav rybářský a hydrobiologický, 389 01 Vodňany, Česká republika

Biogenní aminy, mezi něž řadíme např. putrescin, kadaverin, spermidin, spermin, histamin a tyramin, jsou látky vyskytující se zejména v potravinách bílkovinné povahy. Jejich výskyt je vyvolán dvěma příčinami. Jde jednak o látky toxické (zejména v případě histaminu či tyraminu), na druhé straně je lze považovat za indikátory rozkladu potravin. Hledisko jakostní je významné především u nefermentovaných potravin s vysokým obsahem bílkovin. Typickým materiálem této kategorie je rybí maso. Toxicita biogenních aminů výrazně kolísá v závislosti na geneticky podmíněných individuálních detoxikačních schopnostech organismu². Pro vnímavé jednotlivce představují především histamin a tyramin značnou míru rizika, zejména v případě současného požití alkoholu či některých druhů léků (antiděpresiv nebo tuberkulostatik). Doprovodné polyaminy – putrescin a kadaverin, mohou v důsledku synergického efektu nepříznivou situaci ještě zhoršovat. O tvorbě aminů ve významných mořských rybách (tuňák, makrela aj.) je k dispozici řada údajů³⁻⁶, situace u sladkovodních ryb dosud nebyla systematicky studována. Cílem předložené práce je posouzení, v jakém rozsahu dochází ke tvorbě vybraných biogenních aminů v masu kapra obecného (*Cyprinus carpio*) s ohledem na toxikologické a kvalitativní hledisko.

Vzorky kapřího masa byly získány z čerstvě zabitých ryb o průměrné hmotnosti 2,3 kg. Maso bylo omyto v destilované vodě a nakrájeno na kusy o hmotnosti cca 40 g. Jednotlivé porce masa byly rozděleny do čtyř skupin. První skupina byla ponechána jako kontrolní, zbylé tři byly ošetřeny konzervantem Purac (účinnou látkou je kyselina mléčná) v koncentracích 2, 3 a 5 % (m/m). Vzorky byly do roztoku konzervantu ponořeny po dobu 1 minuty (v případě kontrolních vzorků byla použita destilovaná voda). Po ošetření konzervační látkou byly vzorky volně zabaleny do PE sáčků a skladovány při teplotách 3, 15 a 25 °C. Teplota 3 °C je doporučována pro krátkodobé skladování rybího masa. Cílem skladování při vyšších teplotách bylo zjištění odlišností v tvorbě biogenních aminů, neboť v nežádoucích případech mohou podobné teplotní výkyvy v praxi též krátkodobě nastat.

Aminy byly stanovovány po extrakci kyselinou chloristou (0,6 M) metodou kapilární zónové elektroforézy jako *N*-substituované benzamidů⁷. K separaci benzamidů byla použita křemenná kapilára o celkové délce 43 cm (vzdálenost k detektoru 36 cm) s vnitřním průměrem 75 μm a přístroj SpectraPHORESIS 2000 (Thermo Separation Products, USA).

Je známo, že čerstvé rybí maso je náchylné k rozkladu. Experimenty byly proto pojaty jako dynamické, s ohledem na teplotu, koncentraci konzervantu a dobu skladování. Jelikož nebylo účelné prodloužovat dobu skladování za hranici zjevného rozkladu, vzorky uložené při 15 a 25 °C byly likvidovány

již po 3–4 dnech. Vzorky temperované na 3 °C bylo možno sledovat po dobu 14 dnů.

Z hlediska toxikologického nepředstavují biogenní aminy u kapřího masa významné riziko pro konzumenty, neboť nepříznivé senzoričké signály předcházejí kumulaci nebezpečných koncentrací těchto látek. Tato situace je bezpochyby dána rozdílem mezi kapřím masem a masem makrelovitých ryb, které obsahuje též volný prekurzor histaminu – histidin. I při 25 °C se koncentrace histaminu po třech dnech skladování pohybovaly v rozmezí 6–28 mg.kg⁻¹, tedy výrazně pod hygienicky přijatelnou mezí (100 mg.kg⁻¹). Jelikož toxikologické hledisko se neukázalo pro kapří maso jako významný faktor, soustředili jsme se na možnost využití stanovení biogenních aminů jako alternativního kritéria jakosti.

Za slibný indikátor jakosti, nejvíce korespondující s organoleptickými vlastnostmi vzorků, lze považovat putrescin. Výsledky experimentů naznačují, že vzorky dobré kvality obsahovaly méně než 10 mg putrescinu na kg. Interval 10–20 mg.kg⁻¹ představuje přechodnou oblast s pozorovatelnými náznaky rozkladu, u vzorků s koncentrací putrescinu převyšující 20 mg.kg⁻¹ byl již rozklad z hlediska organoleptických vlastností zřetelný.

Na obsah aminů ve vzorcích měla rozhodující vliv teplota uložení. Vliv konzervantu byl patrný, avšak teplota představovala zásadní faktor. Konzervant prodloužil skladovatelnost vzorků zejména při teplotě 3 °C, méně účinně bránil rozkladu při 15 °C a jeho vliv byl minimální při teplotě 25 °C. Vezmeme-li za základ kritickou úroveň 20 mg.kg⁻¹, pak aplikace konzervantu při teplotě 3 °C prodloužila skladovatelnost kapřího masa o 5 dnů a při teplotě 15 °C o 1 den.

LITERATURA

1. Grant EU COST 917/10, projekt na národní úrovni spravovaný MŠMT ČR.
2. Wu M. L., et al.: *Vet. Hum. Toxicol.* 39, 236 (1997).
3. Yamanaka H., Shiomi K., Kikuchi T.: *J. Food Hyg. Soc. Japan* 30, 170 (1989).
4. Sato T., Okuzumi M., Fujii Z.: *J. Food Hyg. Soc. Jpn* 36, 743 (1995).
5. Veciana-Nogués M. T., et al.: *J. Food Protect.* 59, 1218 (1996).
6. Mackie I. M., et al.: *Food Chem.* 60, 291 (1995).
7. Krížek M., Pelikánová T.: *J. Chromatogr. A* 815, 243 (1998).

04 NEJNOVĚJŠÍ TRENDY V OŠETŘOVÁNÍ POTRAVIN IONIZUJÍCÍM ZÁŘENÍM

MILENA ŘEŘICHOVÁ A ZDENĚK PRÁŠIL

Artim, s.r.o., Radiová 1, 102 27 Praha 10, Česká republika, e-mail: artim1@jts.cz

Ošetřování potravin ionizujícím zářením za účelem zajištění mikrobiální nezávadnosti a prodloužení skladovatelnosti se již u mnohých potravinářských komodit a v mnoha zemích stalo běžnou technologickou záležitostí, jejíž pravidla jsou určována legislativou dané země. V současné době většina těchto legislativ se opírá o mezinárodní doporučení, tj. při

ozařování nesmí dávky absorbované v ošetřované komoditě přesáhnout 10 kGy (Codex Alimentarius).

Vývoj této technologie a snaha rozšířit ošetřovaný sortiment potravin však směřují zejména k vytvoření technologických i legislativních podmínek pro ošetřování různých druhů masa, především drůbežího, hovězího a vepřového. Po technologické stránce to vyžaduje vyřešení otázek spojených s ozařováním za nízkých teplot a v inertní atmosféře nebo vakuu, po legislativní stránce pak opuštění koncepce nejvyšší povolené dávky a limitování dávky pouze zachováním nutričních a senzoričkových kvalit ošetřovaných potravinářských výrobků.

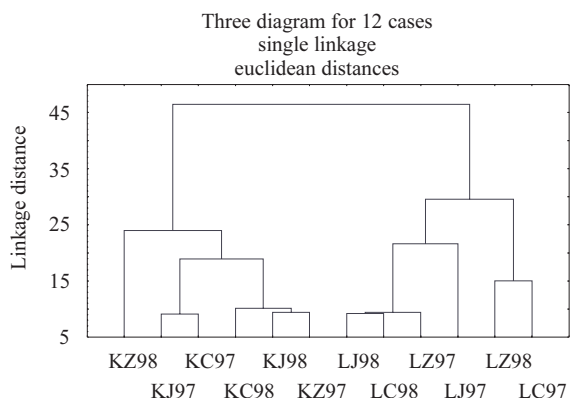
V řadě zemí již byly tyto problémy vyřešeny a na trhu se ve stále větší míře objevují nové potravinářské výrobky, při jejichž výrobě se uplatňují radiační technologie. Významný průlom se projevuje např. v nabídce hotových jídel, vakuově zabalených, které je možno skladovat za pokojové teploty po dobu minimálně dvou let. Existující zásoby takových jídel pak významně ovlivňují ekonomiku tvoření strategických zásob a jejich distribuci v případech přírodních a sociálních katastrof (povodní, sucha, zemětřesení, při zásobování uprchlíků, vojenských konfliktech, apod.).

05 OBRAZOVÁ ANALÝZA ZRNITÝCH POTRAVINÁŘSKÝCH MATERIÁLŮ

FRANTIŠEK PUDIL, ALENA ŠEDIVÁ
a ZDENĚK PLACHÝ

Ústav chemie a analýzy potravin VŠCHT, Technická 5, 166 28
Praha 6, Česká republika, e-mail: pudil@vscht.cz

Počítačová obrazová analýza je moderní analytická metoda, která je velmi vhodná pro posuzování některých kvalitativních ukazatelů nejrůznějších materiálů. Využívá se zejména pro vyhodnocování morfologických a barevných ukazatelů částicových materiálů jako je koření, luštěniny, mák, obiloviny aj. Výsledkem analýzy jsou distribuce parametrů charakterizující velikost (plocha, objem, šířka, délka, aj.), tvar (obvod, cirkularita) a barvu (průměrné intenzity červené, modré a zelené barvy, aj). Statistickým zpracováním (testy shodnosti, shlukovou analýzou) je možno s vysokou pravděpodobností klasifikovat nebo porovnávat analyzované vzorky.



Obr. 1. Hierarchické shlukování dat (morfologických a barevných parametrů) získaných obrazovou analýzou dvou odrůd hrachů (označení L a K) pěstovaných na třech stanovištích (označení Z, C a J) v letech 1997 a 1998

V práci jsou shrnuty výsledky analýz nového koření, kmínu, koriandru, hořčice, máku a hrachu obrazovým analyzátozem LUCIA G 3.52 (Laboratory Imaging, s.r.o., Praha) a jsou diskutovány možnosti využití získaných údajů pro posuzování kvality analyzovaných materiálů.

Na obr. 1 je vidět ukázka hierarchické klasifikace dvou odrůd hrachů pěstovaných na třech stanovištích po dobu dvou let. Od každé varianty bylo proměřeno obrazovým analyzátozem asi dva tisíce zrn a stanoveny parametry charakterizující velikost, tvar a barvu zrn. Získané údaje byly statisticky vyhodnoceny s pomocí programu STATISTICA/W 5.1 (StatSoft, USA). I přes velkou variabilitu materiálu je oddělení odrůd jednoznačné.

Obrazová analýza má jako nedestruktivní a relativně levná analytická metoda i řadu dalších výhod, jako je rychlost, nenáročnost a možnost automatizovaného zpracování.

LITERATURA

1. Statistica for Windows, reference manual., sv. I.–V., StatSoft 1995.
2. LUCIA G uživatelská příručka, Laboratory Imaging, 1998.

01 APLIKACE MATEMATICKÉHO MODELOVÁNÍ PRO ANALÝZU A OPTIMALIZACI AKTIVAČNÍCH SYSTÉMŮ S BIOLOGICKÝM ODSTRAŇOVÁNÍM NUTRIENTŮ¹

ONDŘEJ BENEŠ a JIŘÍ WANNER

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: beneso@vscht.cz

Úvod

Matematické modelování aktivačních systémů pro biologické čištění odpadní vody nalézá v současnosti stále větší uplatnění, zejména však při řešení provozních problémů čistíren odpadní vody (ČOV). Problémy se v ČR různí, neboť ČOV pracují na odlišných procesních principech, čistí rozdílné druhy odpadní vody (OV) a jsou také různě provozovány. Pro řešení problémů se též využívá laboratorních experimentů s aktivovaným kalem a odpadní vodou a mikroskopických rozborů.

ČOV vybrané k matematickým simulacím

Mezi sledovanými ČOV byly vybrány tři, u kterých bylo možné získat maximální množství potřebných dat. Jednalo se o ČOV Plzeň, ČOV Ústí nad Labem a ÚČOV Praha.

Parametry popisující aktivitu biomasy ve sledovaných ČOV

V uplynulých 10 letech byl učiněn značný pokrok ve znalostech o vlastnostech specifických druhů mikroorganismů (MO)^{2,3}. Experimenty s čistými kulturami MO umožnily získání parametrů popisujících jejich chování v různých podmínkách. Tyto parametry jsou vyjadřovány různě, nejčastěji však formou kinetických koeficientů. Rozdílné hodnoty těchto koeficientů umožňují rozdělení MO do podskupin podle různých hledisek a také určení prostředků k potlačení či naopak upřednostnění druhu MO v populaci aktivovaného kalu. V praxi jsou ovšem parametry určovány pro směsnou kulturu MO – aktivovaný kal. Pro ukázkou sledovaných koeficientů jsou v tabulce I uvedeny zjištěné koeficienty pro vybrané tři ČOV sledované v roce 1999, získané ze série laboratorních experimentů zahrnujících testy respirační, nitrifikační, denitrifikační a testy akumulace fosforu.

Z tabulky I je patrný rozdíl mezi ÚČOV Praha a ČOV

Plzeň, resp. ČOV Ústí nad Labem v parametru $\mu_{H,max}$ – maximální specifické růstové rychlosti heterotrofních MO. Mezi důvody vyšší hodnoty pro ÚČOV Praha (C) oproti ostatním ČOV (CNP) jsou:

- typ použitého aktivačního systému,
- vyšší stáří kalu potřebné pro navrženou funkčnost R-AN-D-N procesu.

Z uvedeného rozdílu rychlostí plyne poznatek potvrzovaný odbornou literaturou – MO adaptované v systému s odstraňováním pouze organického znečištění (C, s nízkým stářím kalu) jsou schopné odstraňovat substrát vyšší rychlostí ve srovnání s MO ze systémů se zvýšeným biologickým odstraňováním nutrientů (CNP, s vysokým stářím kalu). Zde je nutné zmínit předpokládanou souvislost mezi zastoupením vláknitých MO a vyšším stářím kalu. Naopak výrazně vyšší hodnota maximální specifické růstové rychlosti autotrofních MO u ČOV Plzeň ukazuje na zvýšenou schopnost biocenózy aktivovaného kalu nitrifikovat amoniakální dusík přítomný v odpadní vodě.

Použité matematické modely a modelovací software

S vývojem čistírenských procesů v druhé polovině 20. století se začaly objevovat i definice matematických modelů aktivačních systémů, které zahrnovaly specifikace různých druhů přítomných mikroorganismů. Pro prováděné simulace v roce 1999 byly vybrány matematické modely pracovní skupiny IAWQ (ASM No. 1 (cit.⁴) a ASM No. 2 (cit.⁵)), ale také model UCT³. Rozdělení složek modelovaných systémů je u obou modelů obdobné, liší se spíše v oblasti kinetické specifikace jednotlivých dějů. Pro většinu simulací byl použit program ASIM 3.0 s aplikovaným modelem ASM No. 2. Pro srovnání byla provedena simulace sledovaných ČOV v programu SASSPro s použitím matematického modelu UCT. Kritické srovnání vlastností a parametrů jednotlivých programů a použitých matematických modelů již bylo provedeno⁶. Pro rok 2000 bude na Ústavu technologie vody program ASIM nahrazen programem AQUASIM ve verzi 2, který pochází taktéž ze švýcarského výzkumného centra EAWAG. Program SASSPro bude nahrazen programem GPS-X, jenž tvoří absolutní špičku mezi modelovacími softwarem, a který exkluzivně získal Ústav technologie vody VŠCHT v roce 2000.

Aplikace simulace provozu ČOV Ústí nad Labem

Na ČOV Ústí nad Labem-Neštěmice je v současné době přiváděna OV v průměru do $Q_{24} = 300 \text{ l.s}^{-1}$. To odpovídá

Tabulka I
Kinetické parametry zjištěné v experimentech (T = 15 °C)

Parametr	Jednotka	Název	ČOV		
			ÚČOV Praha	Ústí n. L.	Plzeň
$\mu_{AUT,max}$	d^{-1}	max. specifická růstová rychlost autotrofních MO	0,37	0,31	0,785
$\mu_{H,max}$	max.	specifická růstová rychlost heterotrofních MO	9,6	3,5	5,0
K_S	$mg(CHSK).l^{-1}$	substrátová saturační konstanta	6,8	5	5,5
K_{OH}	$mg(O_2).l^{-1}$	kyslíková saturační konstanta	0,4	0,4	0,4

Tabulka II
Srovnání modelových a reálných výsledků ČOV Ústí n. Labem

Ukazatel	Přítok na biol. část ČOV I.–VI. 1999	Průměrný odtok z ČOV I.–VI. 1999	Modelový odtok z ČOV I.–VI. 1999		Přítok na biol. část ČOV VII.–XII. 1999	Průměrný odtok z ČOV VII.–XII. 1999	Modelový odtok z ČOV VII.–XII. 1999	
			(ASIM)	(SASSPro)			(ASIM)	(SASSPro)
N-NH ₄ ⁺	18,7	2,3	2,2	1,5	18,3	2,1	2,2	1,6
N-NO ₃ ⁻	4,7	8,2	7,5	10,2	3,2	8,0	7,4	9,9
P _{celk.}	5,0	3,2	3,1	3,2	5,1	3,2	3,1	3,2
P-PO ₄ ³⁻	3,0	3,0	3,0	3,0	3,3	3,3	3,0	3,1
N _{celk.}	27,0	9,9	8,9	11,0	30,1	10,5	9,2	11,3
CHSK _{Cr}	168,0	27,0	27,0	30,0	181,0	32,0	32,0	30,0
NL	54,0	9,0	^a	^a	48,0	10,1	^a	^a

^a Modely nejsou schopny simulovat NL v odtoku

I. etapě zkušebního provozu (dle návrhu Hydroprojektu, a.s.). Ve II. etapě se uvažuje se zvýšením přítoku na čistírnu až do výše Q₂₄ = 600 l.s⁻¹, a to společně s modifikací současného uspořádání. Na základě dat získávaných průběžně na ČOV byl vytvořen a nakalibrován matematický model ČOV v programu ASIM 3.0. i v konkurenčním produktu SassPro. Ověření funkčnosti modelu proběhlo též formou srovnání výsledků modelu v programu ASIM 3.0 a programu SASSPro s dlouhodobými průměrnými výsledky (vždy za polovinu roku 1999, tab. II).

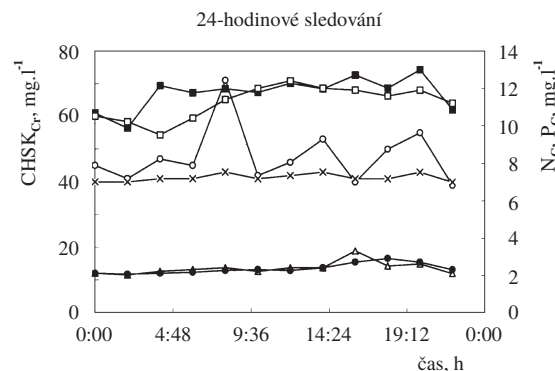
Na základě výsledků modelu bylo možné konstatovat, že aplikovaný proces R-AN-D-N je možné bez problémů simulovat pomocí obou modelů. Oba modely ČOV při simulacích na hraně návrhových parametrů (T < 11 °C, c(N-NH₄⁺ v přítoku na biologickou část ČOV) > 35 mg.l⁻¹) ovšem prokazovaly velkou citlivost procesu nitrifikace, takže parametry garantované navrhovatelem mohou být udrženy pouze při dostatečně vysokém stáří kalu (> 20 dnů).

Simulace provozu ČOV Plzeň

Čistírna odpadních vod v Plzni je specifická složením přítékajících odpadních vod. Z velké části obsahují látky snadno biologicky rozložitelné a také mají poměrně vysoký obsah nutrientů. Aplikovaný systém R-AN-D-N během průběhu zkušební doby prokázal velmi dobrou schopnost odstraňovat jak fosfor, tak dusík v přiváděné odpadní vodě. Aby mohlo být vytvořeno srovnání o kvalitě používaných programů a implementovaných modelů, byly pro modelování využity program ASIM 3.0 i program SASSPro. Pro určení kvality kalibrace bylo provedeno 24-hodinové sledování ČOV. Následovala kompletní analýza všech vzorků na profilech nátku na biologickou část ČOV; aktivace a odtoku z ČOV.

Výsledků získané ze sledování byly poté srovnány se simulovanými daty (viz obr. 1).

Srovnání výsledků nakalibrovaného modelu s reálnými daty prokázalo dobrou adaptabilitu modelu na dynamické změny ve složení a kvantitě přiváděné odpadní vody. Oproti referencím ze zahraniční literatury se bez problémů podařilo

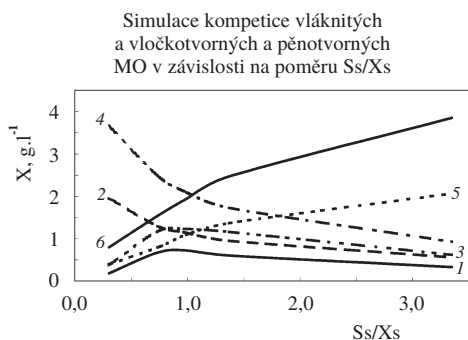


Obr. 1. Srovnání modelovaných a reálných výsledků na ČOV Plzeň, O CHSK_{Cr}, × CHSK_{Cr}, Δ P_{cel.}, ■ N_{cel.}, □ N_c simulace, ● P_c simulace

nakalibrovat proces zvýšeného biologického odstraňování fosforu.

Simulace vlivů na složení biomasy na ČOV Plzeň

V 70. letech byly získány důležité poznatky o vlastnostech a chování vláknitých MO, které vyústily ve vytvoření specifického matematického modelu popisujícího růst vláknité populace v aktivovaném kalu⁷. Tento model byl však natolik zjednodušený, že nebyl v praxi použitelný. Proto byla v roce 1985 provedena aktualizace modelových údajů⁸. Přesto nebyly výsledky modelu jednoznačně interpretovatelné. V roce 1992 byl poprvé publikován matematický model⁹, který popisuje a předpovídá rozvoj tří skupin MO v aktivovaném kalu. Tyto skupiny mikroorganismů jsou představovány jako tzv. vločkovatelné X_{Floc}, vláknité X_{Fil} (vláknité MO, které se nepodílejí na tvorbě biologické pěny) a pěnnotvorné X_{Noc} (představovány charakteristikami typu Nocardia). Model je založen na principu kompetice těchto typů MO o různé druhy substrátu. Navíc zde byl použit princip dvou rozličných dob zdržení – první pro vločkovatelné a vláknité MO a druhý pro pěnnotvorné vláknité MO, kde je brán v potaz i princip vynášení vláken na povrch aktivací směsi (důsledek tvorby pěn) s výsledným nižším



Obr. 2. Průběh simulace vývoje biocenózy aktivovaného kalu na ČOV Plzeň při změnách složení přítokové OV, 1 – X (Nocardia) D a N, 2 – X (vločky) D a N, 3 – X (Nocardia) D a N, 4 – X (vločky) R, 5 – X (vlákna) D a N, 6 – X (vlákna) R, symboly R, D a N označují zóny aktivační linky – regeneraci, denitrifikační a nitrifikační zónu

odstraňováním MO s přebytečným kalem. Do modelu dosud není zahrnut důležitý faktor při tvorbě biologických pěn – hydrofobicita povrchu vláknitých MO (cit. ¹⁰), která je do určité míry indikačním ukazatelem pro „náchyllost“ sledované ČOV pro vznik pěn. Hlavní tři skupiny MO jsou popsány specifickými charakteristikami (kinetickými konstantami popisujícími procesy růstu, odstraňování substrátu a úhynu biomasy) odpovídajícími průměrným hodnotám. Substrát je pro účely modelu rozdělen na snadno rozložitelný – S_S, obtížně rozložitelný – X_S, inertní rozpustný – S_p, inertní nerozpustný – X_i a substrát ve formě produktů hydrolyzy – S_H.

Pro prezentaci výsledků byly použity výsledky matematického modelu ČOV Plzeň (u dalších ČOV – např. Ústí n. Labem – byly výsledky obdobné) v programu ASIM 3.0, kde byly získány charakteristiky pro simulace vývoje poměru vláknité, vložkovité a pěnnotvorné populace v aktivovaném kalu. Na obrázku 2 jsou uvedeny výsledky provedených simulací při celkovém průměrném nátoce na biologickou část ČOV Plzeň ve složení (CHCK_C 514,8 mg.l⁻¹, NH₄⁺ 25,962 mg.l⁻¹, NO₃⁻ 0,8 mg.l⁻¹, N_c 34,51 mg.l⁻¹, P_c 5,245 mg.l⁻¹, Q₂₄ 42 000 m³.h⁻¹; θ_x 13 dnů). Simulace byla provedena s modelem obsahujícím kromě vložkovitých a vláknitých MO též populaci MO pěnnotvorných.

Z provedených simulací je evidentní závislost výskytu vláknité populace a také pěnnotvorných MO na složení OV, vyjádřené poměrem S_S/X_S. Právě složení OV přitékajících na ČOV Plzeň je unikátní, co se týče vysoké hodnoty S_S. Pro snížení efektu uvedeného poměru na složení biocenózy aktivovaného kalu byly provedeny analýzy OV před primárním usazováním a po něm. Procesy probíhající při primárním usazování přitékajících OV jsou velmi důležité pro finální složení OV, která přitéká do biologické části ČOV. Bilance je uvedena v tabulce III.

Z uvedené bilance je zřejmé, že účinnost odstranění filtrovaného podílu CHSK v primárních usazovacích nádržích je velmi nízká (14 %) a že absolutní hodnota CHSK filtrovaného vzorku OV (představovaná v modelu složkou S_S) je velmi vysoká. Pro získanou hodnotu S_S je tedy možné zjistit, že podíl vláknité populace bude v aktivovaném kalu vyšší než podíl vložkovitých MO. Odpovídající mikroskopické sledování ovšem v současnosti neumožňuje přesnou hmotnostní kvantifikaci jednotlivých podílů mikrobiální populace, pouze odha-

duje počet jedinců daného druhu v daném objemu vzorku. V tabulce IV (při sušině aktivovaného kalu 4,5 g.l⁻¹) je tedy uveden průměrný výsledek získaný ze série sledování ČOV v roce 1999 a hodnoty pro průměrné hmotnosti daných MO.

Srovnání experimentálně získané celkové hmotnosti jednotlivých částí mikrobiální populace s modelovými hodnotami ukázalo dobrou shodu zejména pro vláknité a vložkovité MO. Experimentálně dostupný údaj pro pěnnotvorné MO je ovšem nižší než výstup z matematického modelu. Tento fakt je pravděpodobně dán tím, že odhad průměrné hmotnosti pěnnotvorného MO je příliš nízký, nebo že matematický model přisuzuje pěnnotvorným MO příliš vysoké hodnoty μ_{max}, či příliš nízké hodnoty saturačních konstant, které způsobují modelovou větší konkurenceschopnost daného typu MO.

Tabulka III
Účinnost primárního usazování na ČOV Plzeň

Parametr [mg.l ⁻¹]	Přítok na ČOV část	Nátok na biologickou část ČOV	Účinnost primárního usazování
CHSK	792,19	514,8	0,350
CHSK _{filtr}	491,16	422,13	0,141
NL	392,25	116,37	0,703
NL-ZŽ	269,70	72,128	0,733
NH ₄ ⁺	26,87	25,962	0,034
NO ₃ ⁻	3,19	2,5805	0,191
N _{org}	21,43	16,735	0,219
N _c	42,99	34,047	0,208
TIN	24,39	19,044	0,219
P	10,68	5,2459	0,509

Tabulka IV
Typy a zastoupení MO v aktivovaném kalu ČOV Plzeň

Typ MO	Počet MO v 5 ml	Hmotnost	
		průměrná jednoho MO [g]	celková MO v 1 l aktivovaného kalu [g]
Vlákna	4 500	1,00E-09	0,900
Vločky	100	5,85E-08	0,117
Pěnnotvorná vlákna	3 000	1,00E-09	0,600

Závěry

Z množství provedených simulací byly vyvozeno, že charakteristické složení OV (zejména poměr S_S/X_S) má významný vliv na složení biocenózy aktivovaného kalu a také že úprava účinnosti primárního usazování přispěje k potlačení vláknité populace v aktivovaném kalu jen do určité míry, což je dáno faktem, že OV i před primárními usazovacími nádržemi obsahuje jen nízké množství partikulovaného (obtížně rozložitelného) substrátu. Při srovnávání výsledků matema-

tických modelů a mikrobiologického rozboru je zapotřebí přesné identifikace kinetických parametrů jednotlivých druhů aktinomyceet a také jejich hmotnostní kvantifikace. Používané modely je možno zhodnotit jako vhodné s výhradou k omezeným možnostem použitého modelovacího SW (např. nereaktivní dosazovací nádrže), který však bude vbrzku nahrazen.

LITERATURA

1. Grant č. EP 9259, Národní agentura pro zemědělský výzkum.
2. Jenkins D.: *Wat. Sci. Technol.* 6, 215 (1992).
3. Orhon D., Nazik A.: *Modelling of Activated Sludge Systems*. Technomic Publ. Co., Lancaster 1994.
4. Gujer W., Grady J., Marais G. v. R., Henze M., Matsuo T.: *Activated Sludge Model No. 1*, IAWPRC Sci. and Tech. Report No. 1, London 1987.
5. Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M. C., Marais G. R.: *Activated Sludge Model No. 2*, IAWQ Sci. and Tech. Report No. 3, London 1995.
6. Beneš O., Kučera J.: *Proc. of 8th IAWQ Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants*, Budapest 1999.
7. Chudoba J., Grau P., Ottava V.: *Wat. Res.* 7, 1389 (1973).
8. Chudoba J.: *Wat. Res.* 19, 1078 (1985).
9. Gujer W., Kappeler J.: *Wat. Sci. Technol.* 6, 93 (1992).
10. Hladíková K., Krhůtková O., Růžičková I., Wanner J.: Occurrence of biological foams in Czech activated sludge plants: Measurement of activated sludge and foam hydrophobicity. Poster will be submitted in Paris, 2000.

02 TOXIC METALS IN INDOOR ENVIRONMENT¹

NADEŽDA ŠTEVULOVÁ
and ADRIANA EŠTOKOVÁ

Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Technical University of Košice, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovak Republic, e-mail: stevula@tuke.sk

Indoor air quality is a major determinant of personal exposure to pollutants because people spend a substantial part of their time indoors. So the control of indoor air quality is an area of increasing interest and concern. The term "indoor air quality" is used with respect to conditions in commercial and residential buildings. The chemical pollutants in indoor air constitute the toxic, aerosol and ionizing microclimate. The most important indoor chemical pollutants include the particulate matters and asbestos, carbon oxides and nitrogen oxides, volatile organic compounds and formaldehyde and radon. The main sources of these indoor pollutants are the ambient air, the building materials, such indoor activities as cooking or gas-firing (the pollutants from the combustion processes), smoking or different equipments – photocopiers, faxes etc. The chemical pollutants in indoor environment may be a major source of exposure to airborne contamination. The health effects of indoor air pollution are often associated with complaints of some throat and eye and nose irritation. The carcinogenic effect of asbestos fibres and some volatile organic compounds (formaldehyde, benzopyrene) are also known².

The particulates in form of home dust or fibres are the very important indoor pollutants. In the air dispersed particulates in range from some nanometers to fractions of a millimeter are defined as aerosols. The most of the indoor aerosols particulates have a diameter less than 10 μm . The aerosols particu-

Table I
The chemical analysis of indoor dust samples in selected flats

Element	1		2		3		4		Hygienic limit [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	[%]	[$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	
Zn	1.02	2.01	1.60	0.71	0.33	0.42	3.96	1.59	40
Fe	4.69	9.23	6.40	2.85	2.24	2.83	6.29	2.53	150
Cu	1.22	2.41	1.80	0.80	0.55	0.69	8.42	3.38	0.5
Mn	0.200	0.396	0.100	0.044	0.023	0.029	0.083	0.034	10
Sb	0.0143	0.1574	0.0174	0.2781	0.0451	0.2036	0.1303	0.0382	15
Ca	4.75	9.41	13.33	5.93	3.30	4.16	4.72	1.90	150
Mg	0.99	1.96	0.80	0.36	0.42	0.53	0.42	0.17	150
Al	1.20	2.38	3.50	1.56	0.73	0.92	1.33	0.54	–
Pb	0.176	0.347	0.552	0.246	0.087	0.110	0.408	0.164	0.7
Hg	0.026	0.051	0.102	0.045	0.021	0.026	0.117	0.047	0.3
Cr	0.013	0.025	0.350	0.156	0.041	0.052	0.262	0.105	1.5
As	0.010	0.019	0.035	0.016	0.007	0.008	0.019	0.007	3.0
Ni	0.008	0.015	0.133	0.059	0.023	0.029	0.045	0.057	1.0
Co	<0.0001	<0.0002	<0.0001	<0.00004	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.00004	1.0
Cd	0.080	0.157	0.625	0.278	0.161	0.204	0.095	0.038	3.0

lates have a large surface, which can adsorb a various gases or liquids and these can affect the properties of aerosols³.

The toxic metals are cumulated in the finest fraction of aerosols. The toxic effect of heavy metals wears by local or total changes of human bodies. Some toxic metals cause the carcinogenic processes on the skin or in the respiratory tract (As, Cr, Ni). One of the most dangerous metals is lead, which affects the neurotic tissues and may cause the degeneration changes and has also a negative effect to blood pigment. The toxic metals as beryllium, manganese, copper, barium, antimony, zinc, iron, mercury, aluminium and other are also often present in the ambient air.

The indoor air quality in flats in five-floor buildings in term of dust concentration and toxic metals occurrence was monitored. Dust sampling involves sampling of dust particles to a collection material (membrane filter Synpor) by sampling pumps at average air flow 1640 l.h⁻¹. The sampling period was 30 hours and the dust concentration was determined gravimetrically. The total dust concentration ranged from 19.8 to 111.9 µg.m⁻³ and declined with the increasing stage. So the lowest total dust concentrations were measured in flats on the highest floors. This correlation is available for flats with old wooden windows. The total concentrations in flats with plastic windows at the same street were higher than in flats with wooden windows and the decrease of dust concentration in release of high of the floor was not recorded. The chemical analysis of the dust samples was realised by atomic absorption spectroscopy and the results for four selected flats are illustrated in Table I. The concentrations of toxic metals beyond copper did not exceed the ambient hygienic limits. The copper concentrations ranged from 0.69 to 3.38 µg.m⁻³, the highest concentration exceeds the hygienic limit value almost 7-times.

REFERENCES

1. The VEGA project No.1/7311/20, Grant Agency of the Slovak Republic.
2. Šenitková I.: *Proc. Int. Conf. Indoor Climate of Buildings '98*. High Tatras, Slovakia 1998, pp. 29–35.
3. Številová N., Eštoková A., Selecká I.: *Proc. 10th Conf. Indoor Climate '99*. Tatranská Lomnica, Slovakia 1999, pp. 65–69 (in Slovak).

03 HODNOTENIE STAVU KONTAMINÁCIE ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA ŤAŽKÝMI KOVMÍ V REGIÓNE NOVÉ ZÁMKY

ALŽBETA HEGEDŮSOVÁ^a, JURAJ GAŠPARÍK^b
a ONDREJ HEGEDŮS^b

^aKatedra chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, e-mail: ahegedusova@fpv.ukf.sk, ^bOdbor laboratórií Štátneho zdravotného ústavu, Slovenská ul. 13, 940 30 Nové Zámky, Slovenská republika

Poloha Slovenska v rámci Európy podmieňuje, že toto územie je dlhodobo kontaminované globálnym prenosom z veľkých priemyselných a energetických komplexov s regionálnym vplyvom. Tieto vplyvy negatívne pôsobia na ne-

obyčajne heterogénny pôdny pokryv so zvýšeným až extrémne vysokým obsahom rizikových prvkov prirodzeného pôvodu. Mieru kontaminácie pôd ťažkými kovmi nemožno objektívne odvodzovať zo stavu znečistenia ovzdušia. Je potrebné zvažovať prirodzený obsah rizikových látok v pôdach, ich priestorovú variabilitu a pomer medzi ich hmotnostnou koncentráciou v pôde a hmotnostnou koncentráciou v spadoch na pôdu¹.

V predkladanej práci sa získané poznatky o kontaminácii ovzdušia a pôd konkretizovali na región Nové Zámky vo forme zhodnotenia hygienického stavu týchto pôd a posúdenia hygienickej nezávadnosti vybraných druhov zeleniny doposťovanej na týchto pôdach v zmysle platnej legislatívy SR. Vzhľadom na možnú plošnú a špecifickú lokálnu kontamináciu tejto oblasti pozorovanie sa sústredilo na sledovanie obsahu kadmia a olova.

Kontaminácia ovzdušia sa charakterizovala množstvom prašneho spadu a obsahom Pb a Cd v prašnom spade na území mesta Nové Zámky.

Pôdny obsah Cd a Pb eluovateľné s HNO₃ c = 2 mol.dm⁻³ vo vzorkách sa zhodnocoval referenčnými hodnotami platnými v SR – pre Cd = 0,3 mg.kg⁻¹, pre Pb = 30,0 mg.kg⁻¹.

Priemerná hodnota prašneho spadu na území mesta Nové Zámky bola 4,0 g.m² za 30 dní. Hygienicky únosná hodnota prašneho spadu je 12,5 g.m² za 30 dní. Obsah Cd v prašnom spade sa pohyboval v rozmedzí 1,6 až 64,5 mg.kg⁻¹ s priemernou hodnotou 11,7 mg.kg⁻¹. Obsah Pb v rozmedzí 31,9 až 152,5 mg.kg⁻¹ s priemernou hodnotou 68,2 mg.kg⁻¹.

Analýzou pôdnych vzoriek sa zistilo, že dosiahnuté výsledky dokumentujú relatívne vyšší obsah Cd a Pb v humóznejších pôdach, akými sú fluvizeme, černozeme, černice na rozdiel od regozemí a hnedozemí, čo navodzuje relatívne väčšie riziko transferu do plodín.

Obsah Cd sa pohyboval od 0,01 do 0,77 mg.kg⁻¹. Z 50 analyzovaných pôdnych vzoriek 3 prekročilo referenčnú hodnotu pre Cd vo výluhu HNO₃ c = 2 mol.dm⁻³.

Všetky vzorky patrili medzi ČM, ČA resp. FM. – Kolárovo-Nesvady, Pribeta, Šurany. Vzhľadom na intenzívne hnojené pôdy, merateľný vplyv vysokej koncentrácie fosforu na obsah Cd nebol zistený.

Analýzy pôdnych vzoriek na obsah Pb dokumentujú rozptätie hodnôt od 3,1 po 20,1 mg.kg⁻¹, čo umožňuje konštatovať, že ani jedna z pôd nevykázala vyššiu hodnotu akou je referenčná hodnota pre Pb.

Možno konštatovať, že z 50 analyzovaných pôdnych vzoriek z regiónu Nové Zámky v 94 % vzorkách sa neprekročila referenčná hodnota kadmia vo výluhu HNO₃ c = 2 mol.dm⁻³, v prípade olova ani v jednej. Táto oblasť s najproduktívnejšími pôdami v rámci poľnohospodárskych pôd SR je súčasťou tých 69,5 % pôd, ktoré patria do kategórie nekontaminovaných².

Na hygienickej nezávadnosti pôd južného Slovenska dokumentovanej podlimitnými obsahmi Cd a Pb sa podieľa aj pôdna reakcia sledovaných pôd³. pH hodnoty pôdnych vzoriek sa pohybovali v rozpätí 4,49–8,04. Všeobecne je známe, že sa mobilita ťažkých kovov v oblasti neutrálnej až slaboalkalickej znižuje.

Nakoľko región Nové Zámky je jedným z najintenzívnejších producentov zeleniny, v uvedenej lokalitete sa analyzovalo 12 druhov zelenín na obsah Cd a Pb. Boli to: rajčiak, paprika, uhorky, patizón, melón cukrový, melón vodový, kel hlávkový, mrkva petržlen, cesnak, cibuľa a pór.

Obsah sledovaných ťažkých kovů sa porovnal s najvyšším prípustným množstvom kontaminantov pre čerstvú zeleninu (Potravínový kodex SR). Od priemeru vyššia koncentrácia Cd a Pb bola stanovená v cesnaku, v cibuli a v póre, ale najvyššie prípustné množstvo (NPM) pre Cd a Pb nebolo prekročené.

LITERATÚRA

1. Bielek P. a kol.: *Syntetická záverečná správa VTP č. 514-39. Potenciály a bariéry transportu škodlivín z pôdy do potravinového reťazca*. VÚPÚ, Bratislava 1997.
2. Chreneková E. a kol.: *Poľnohospodárstvo* 37, 137 (1991).
3. Linkeš V. a kol.: *Monitoring pôd Slovenskej republiky*. VÚPÚ Bratislava, Lesoprojekt Zvolen, ÚKSÚP Bratislava, LVÚ Zvolen, Bratislava 1997.

04 MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ PŘIROZENÉHO AEROSOLU V RŮZNÉ VÝŠCE NAD ZEMÍ V SEVERNÍCH ČECHÁCH¹

DAVID HAVLÍČEK^a, LUDMILA DOBIÁŠOVÁ^b
a JIŘÍ PLOCEK^a

^a*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta UK, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, e-mail: havlicek@prfdec.natur.cuni.cz*, ^b*Katedra fyziky elektronových struktur, MFF UK, Ke Karlovu 5, Praha 2, Česká republika*

Před nedávnem jsme publikovali práci zabývající se mineralogickým složením přirozeného aerosolu v Kopistech u Mostu v hladinách 2, 20, 40, 60 a 80 m nad zemským povrchem². Odběry prachu byly prováděny impaktorem s vysokým průtokem vzduchu v relativně krátkém časovém intervalu za pokud možno konstantní meteorologické situace. Úvodem nejprve shrneme závěry, ke kterým vedla experimentálně zjištěná fakta:

- mineralogicky nejpestřejší je přízemní hladina 2 m, ve které nalezneme běžné půdní minerály, nalézající se na povrchu v okolí odběrního místa,
- mineralogicky nejchudší je hladina 40 m, kde již většina půdních minerálů chybí,
- druhou nejbohatší hladinou je hladina 60 m, která obsahuje převážně minerály obsažené v elektrárenských popílcích (α -křemen, mullit a sádrovec),
- nejvyšší hladina (80 m) obsahuje převážně jemnou frakci popílků, kde prokazatelně difraktuje grafitický uhlík.

Závěrem celé práce bylo konstatování, že zatímco půdními minerály je nejvíce ovlivněna přízemní hladina, maximum znečištění elektrárenskými popílky se nalézá v hladině 60 m nad zemí. Byli jsme si vědomi toho, že naše závěry odpovídají konkrétní meteorologické situaci na konkrétním místě a nelze je snadno zobecnit. Z tohoto důvodu jsme se pokusili provést obdobný experiment *a)* na témže místě za odlišné meteorologické situace, *b)* na odlišném místě za přibližně stejné meteorologické situace. Zároveň jsme v důsledku poškození odběrního zařízení změnili techniku odběru i techniku studia vzorků rentgenovou difrakcí.

Odběry za odlišné meteorologické situace byly prováděny

na stejné observatoři jako v původní práci (Kopisty u Mostu) a ve stejných výškových hladinách. Odběry za podobné meteorologické situace, avšak lišící se polohou, byly prováděny na meteorologickém stožáru na observatoři Dlouhá Louka v hladinách 1, 15, 30 a 45 m nad zemí. Tato observatoř leží v nadmořské výšce cca 900 m n.m. a je vzdálená asi 15 km sz od Kopist.

Vzorky prachu byly odebírány na skleněné filtry (Whatman, GF/C, průměr 47 mm), které byly umístěny v hlavě přístroje „Tubular Aerosol Suspension Chamber – System B“ zakoupeného v laboratoři prof. Davise, School of Mines and Technology, South Dakota. Hlava byla otočena sacím otvorem směrem dolů a spojena hadicí s rotační olejovou vývěvou (průtok cca 6–8 m³.h⁻¹). Doba odběru byla závislá na obsahu prachových částic ve vzduchu, aby vrstva prachu zachycená na skleněném filtru byla u všech vzorků přibližně stejně silná. V našem případě to odpovídalo cca 2 mg na zachytnou plochu filtru (3,14 cm²), t.j. cca 0,65 mg.cm⁻³, což při hustotě prachu cca 2,5 g.cm⁻³ představuje vrstvu tlustou cca 2,5 μm. Doba odběru činila v Kopistech u Mostu cca 48 hodin pro každou hladinu, na Dlouhé Louce u Litvínova bylo v některých hladinách zapotřebí až 168 hodin.

Všechny filtry byly měřeny nejprve v Bragg-Brentanově uspořádání na difraktometru HZG4, Cu lampa, Ni filtr v rozsahu 5–60° 2 Θ s krokem 0,02° 2 Θ, doba setrvání na kroku 80 s. Vzhledem k poměrně dlouhé době odběru, během které přirozeně nebyla meteorologická situace zcela konstantní (střídání dne a noci, změny směru proudění) lze předpokládat nehomogenitu celé zachycené vrstvy. Proto jsme provedli měření také metodou paralelního svazku při úhlu dopadu primárního svazku 4° a 8° (Cu lampa, krok 0,05° 2 Θ, 60 s na kroku). Tento způsob měření nám umožnil sledovat změny v profilu celé prachové vrstvy. Zatímco v Bragg-Brentanově uspořádání jsme sledovali víceméně průměrné mineralogické složení celé vrstvy, při úhlu 4° jsme sledovali skutečně povrchovou vrstvu, tedy prach, který se usadil na filtru několik hodin před ukončením odběru a při úhlu 8° pak převážně vrstvu, která byla zachycena ve druhé polovině odběrní doby. Změny v mineralogickém složení vrstev pak vypovídají o časových změnách složení aerosolu v době jednoho odběru.

Vliv meteorologické situace. Nejprve je třeba charakterizovat zásadní změnu meteorologických podmínek v Kopistech u Mostu při odběrech impaktorem v původní práci a při odběrech na filtry v předkládané studii. Zatímco veškeré odběry impaktorem byly prováděny za suchého nebo vlhkého povrchu (v době odběru přízemní hladiny byl povrch zcela suchý), odběry na filtry byly prováděny v době, kdy byl povrch pokryt převážně mokřím sněhem.

Podíváme-li se z tohoto pohledu na difrakční záznamy různých hladin získaných Bragg-Brentanovou metodou, zjistíme, že „nejpestřejší“ hladinou je hladina 20 m na rozdíl od původního experimentu, kde bylo nejvíce minerálů zastoupeno v přízemní hladině 2 m. Výklad tohoto jevu není obtížný. Je-li povrch pokryt vrstvou vlhkého sněhu, je přítomnost prachu pocházejícího z běžných půdních minerálů značně snížena. Zajímavé je, že tyto minerály nalezneme v největší míře v hladině 20 m. Půdní prach je tedy stále v ovzduší přítomen, nicméně v přízemní hladině je jeho koncentrace vlivem vlhké sněhové pokrývky značně snížena. Hladina 40 m je oproti dvěma nižším hladinám mineralogicky chudší, podobně jako u odběrů impaktorem. Druhé maximum znečištění,

způsobené převážně elektrárenskými popílky, je však posunuto až do hladin 80 m oproti původnímu experimentu, kde se nalézalo v 60 m.

Časové změny. Porovnáme-li difrakční záznamy stejných vzorků změřených metodou paralelního svazku při úhlech dopadu 4° a 8° , zjistíme významné rozdíly. Pozoruhodná je zejména difrakce při cca $44,5^\circ 2\theta$, objevující se v hladině 20 a 40 m, která nejen že je velmi slabě patrná při měření v Bragg-Brentanově uspořádání, ale dokonce není zřetelná ani při úhlu dopadu 4° . Jde tedy o látku, která byla přítomna v ovzduší poměrně krátkou dobu a tato doba skončila několik hodin před ukončením odběru. Tato látka nepatří mezi běžné půdní minerály. Na základě předběžné kvalitativní analýzy práškových dat difraktuje při tomto úhlu grafit, avšak s relativní intenzitou cca 1/10 nejintenzivnější linie při $26,6^\circ 2\theta$, dále pak např. kamenec hlinito amonný. Nejpravděpodobnější výklad uvedeného jevu by mohlo poskytnout např. zjištění, že se s touto látkou pracuje v blízkém Chemapolu. Při dočasné změně proudění pak může dojít k transportu kamencového prachu od Chemapolu směrem na Kopisty.

Závislost na místě odběru. Také difrakční záznamy prachů z observatoře Dlouhá Louka se v jednotlivých hladinách značně liší. Liší se i od difraktogramů z Kopist. Zatím však nelze z těchto výsledků činit vážné závěry, neboť fázová analýza těchto vzorků se teprve zpracovává.

Doposud provedené experimenty ukázaly, že RTG difrakční analýza prachu v různých hladinách nad zemským povrchem poskytuje celou řadu informací, které po pečlivém zpracování poskytnou závěry, které jednak vysvětlí některé konkrétní zvláštní jevy a dále umožní provést i určitá zobecnění (viz vliv stavu zemského povrchu). Předloženou zprávu je třeba chápat jako předběžnou informaci o probíhajícím výzkumu, nikoliv jako soubor výsledků s jejich uspokojivým výkladem.

LITERATURA

1. Grant č. 64/1998/M/PřF, Grantová agentura Univerzity Karlovy.
2. Havlíček D., Příbil R., Dubovský O., Dobiášová L., Sedlák P: Atmosph. Environ. 34, 2000, v tisku.

05 CIZORODÉ LÁTKY V POVRCHOVÝCH VODÁCH V POVODÍ MORAVY

VĚRA JAHNOVÁ

Povodí Moravy a.s., Dřevařská 11, 601 75 Brno, Česká republika, e-mail: Jahnova@povodi.cz

Systematické sledování čistoty povrchových vod začalo na našem území v 60. letech. Zpočátku šlo pouze o několik profilů ve správě jednotlivých podniků Povodí a byly sledovány jen základní fyzikální a chemické ukazatele, důraz se kladl na ukazatele kyslíkového režimu¹. Do našich řek se však vlivem lidské činnosti dostává řada chemických látek, které ohrožují život v nich a zprostředkovaně přes potravní řetězce často i nás samé. V názoru na to, co naše řeky skutečně

ohrožuje a je tedy třeba sledovat, došlo k silnému posunu. Prudký rozvoj nastal také v analytických metodách a následněm přístrojovém vybavení laboratoří. Dnešní vodohospodářská laboratoř je schopná s velkou spolehlivostí analyzovat povrchové vody řádově ve stovkách ukazatelů, z nichž se po roce 1990 klade důraz především na eutrofizační faktory, těžké kovy a speciální organické sloučeniny.

Norma pro klasifikaci jakosti povrchových vod, platná od roku 1990 do roku 1998 (cit.²), stanovovala limity pouze pro některé sumární ukazatele ze skupiny speciálních organických látek – nepolární extrahovatelné látky (NEL), aniontové tenzidy (PAL-A), fenoly těkající s vodní parou (FN 1) a extrahovatelný organicky vázaný chlor (EOCI). Mimo tyto látky byly stanovovány především na vodárenských tocích polychlorované bifenyly (PCB jako suma šesti kongenerů), chlorované alifatické sloučeniny (TOL) a polyaromáty (PAU). V povrchových vodách se vyskytuje poměrně široké spektrum těchto látek, jednotlivě pouze v malých koncentracích. Podle nové úpravy normy³ jsou stanoveny limity i pro tyto ukazatele (PAU jako suma šesti sloučenin, některé TOL jednotlivě), EOCl je nahrazen sumárním ukazatelem AOX (adsorbovatelné organické halogeny).

V posledních dvou letech se pod vlivem norem EU v některých našich profilech sledují také triazinové a organochlorové pesticidní látky (OCP) a chlorované fenoly. Naše norma stanovuje z této skupiny látek limity pouze pro lindan (gamma hexachlorcyklohexan).

Analýzy speciálních organických sloučenin patří při sledování čistoty povrchových vod k nejdražším rozborům, proto si bohužel nemůžeme dovolit sledovat tyto látky ve všech kontrolních profilech systematicky s dostatečnou četností. Vyhodnotitelný počet analýz byl v uplynulém dvouletí pouze u 18 profilů na velkých tocích – Morava, Dyje, Bečva, Svratka, Svitava a Jihlava. Výsledek je velmi neutěšený. Vysoký je na všech sledovaných profilech hlavně obsah PCB, nejlepším výsledkem je 4. třída jakosti podle normy, deset profilů je v 5. třídě jakosti. Čtvrtá a pátá třída jakosti tuku se objevuje i v ukazatelích AOX, PAU a lindan.

Sloučeniny, pro které nejsou stanoveny naší normou limity pro hodnocení, jsou systematicky sledovány pouze v profilu Morava Lanžhot a Dyje Pohansko. Koncentrace žádné ze sledovaných látek nejsou celoročně zanedbatelné. Nejvýznamější z této skupiny látek je methoxychlor, endosulfany, endrin, hexachlorbenzen, DDT, DDD a DDE a chlorfenoly. Podobné výsledky naznačují i průzkumy z několika dalších závěrných profilů větších řek a dokonce i některých přítoků vodárenských nádrží.

Hodnocení zátěže řek na základě pouhých dvanácti náhodných bodových odběrů je dost problematické. Koncentrace jsou nízké a velmi kolísající, bilanční hodnocení není z těchto výsledků možné. Je třeba delšího sledování jak povrchové vody, tak říčních sedimentů, případně plavenin.

LITERATURA

1. ČSN 83 0602 z 23.6.1965.
2. ČSN 75 7221 z 4.8.1989.
3. ČSN 75 7221 z října 1998.

06 POROVNÁNÍ OBSAHU RTUTI V SEDIMENTECH, VODĚ A RYBÁCH RYBNÍKU BEZDREV A VODÁRENSKÉ NÁDRŽE ŘÍMOV^{1,2}

JAROSLAV ŠVEHLA, DAGMAR JANOUŠKOVÁ,
KAREL DRBAL a JAN BASTL

*Katedra chemie, Zemědělská fakulta, Jihočeská univerzita,
Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika,
e-mail: svehla@zf.jcu.cz*

Ryby jako konečný produkční článek vodních ekosystémů jsou významnými indikátory zatížení vodního prostředí cizorodými látkami. Jedním z nejvíce sledovaných mikroelementů je rtuť, vzhledem k vysoké toxicitě pro hydrobionty i pro člověka. Množství rtuti akumulované v rybách závisí na jejím obsahu v okolním prostředí, tedy ve vodě a především ve dnových sedimentech, což se projeví nejvíce u bentofágních druhů ryb³. Proto byly odebrány a analyzovány vzorky vody, sedimentu a jednotlivých tkání ryb z vodárenské nádrže Římov a produkčního rybníku Bezdrev. Obsah celkové rtuti byl stanoven přímo ve vzorku (bez předchozí mineralizace) metodou studených par na přístroji AMA 254 (Altec, s.r.o.).

Z výsledků vyplývá, že k nejvyšší akumulaci rtuti dochází ve svalovině ryb, méně v parenchymatózních orgánech (hepatopankreatu, ledvinách) a k nejnižší v gonádách a žábřácích (tab. I). To platí u dravých i nedravých druhů ryb v obou lokalitách. Maximální přípustný obsah Hg ve svalovině nedravých druhů činí 0,1 mg.kg⁻¹ čerstvé tkáně, pro dravé druhy platí hranice 0,5 mg.kg⁻¹ čerstvé tkáně. U vzorků tkání kapra obecného z rybníku Bezdrev byly obsahy Hg většinou hluboko pod přípustnou koncentrací (o řád nižší, tj. 0,01 mg.kg⁻¹), ve vzorcích vody a sedimentů byly koncentrace Hg také velice nízké. Naopak ve VN Římov byly proti očekávání zjištěny celkově vyšší koncentrace Hg ve všech sledovaných složkách ekosystému. Ve vodě a v některých druzích ryb byly maximální hygienické limity někdy dokonce překročeny (např. ve

Tabulka I

Obsah rtuti ve tkáních kapra obecného (*Cyprinus carpio*) z rybníku Bezdrev a cejna velkého (*Abramis brama*) z VN Římov

Druh		Hg [mg.kg ⁻¹ čerstvé tkáně] prům.		
ryby	tkáně	aritm.	odch.	STD v %
Kapr obecný	sval	0,0204	0,0006	2,88
	játra	0,0079	0,0003	2,98
	ledviny	0,0108	0,0004	3,27
	gonády	0,0050	0,0002	4,69
Cejn velký	sval	0,5453	0,0215	3,77
	játra	0,4216	0,0437	11,70
	ledviny	0,1996	0,0067	3,50
	gonády	0,1024	0,0047	3,97
	žábřa	0,1009	0,0056	4,99

Tabulka II

Průměrné obsahy rtuti v sedimentu rybníku Bezdrev (mg Hg.kg⁻¹ suš.)

Hloubka profilu [cm]	Stanoviště		
	u hráze	střed	u vtoku
0–5	0,0981	0,1140	0,1286
5–10	0,0883	0,0980	0,1293
0–10	0,0852	0,1154	n
10–20	0,0882	0,1257	0,1036
20–30	0,0926	0,1330	0,0800
30–40	0,0906	0,1217	0,0633
40–60	0,0762	0,0853	n
60–70	0,0754	0,0639	n

Tabulka III

Průměrné obsahy rtuti v sedimentech VN Římov v rozdílných partiích nádrže (mg.kg⁻¹ suš.)

Hloubka profilu [cm]	Stanoviště		
	hráz	střed	vtok
0–5	0,173	0,215	0,263
5–10	0,090	0,219	0,398
10–20	0,140	0,198	0,278
20–30	0,151	0,250	0,245

svalovině cejna velkého až 5x, 0,54 mg.kg⁻¹ čerstvé tkáně). V sedimentu z VN Římov (tab. III) byl nalezen více než trojnásobný (až 0,398 mg.kg⁻¹ sušiny v přítokové části) obsah rtuti ve srovnání s rybníkem Bezdrev (tab. II), avšak maximální limit⁴ (1,5 mg.kg⁻¹ sušiny) pro aplikaci sedimentu na půdy, kde se pěstují plodiny pro přímou spotřebu, nebyl ani zde dosažen.

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že obsah Hg ve vodě a sedimentu není zřejmě postačujícím kritériem pro monitoring zatížení vodních nádrží tímto rizikovým kovem.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/0358, Grantová agentura České republiky.
- Výzkumný záměr CEZ J06:122200003.
- Svobodová Z., et al.: Acta Vet. Brno 64, 195 (1995).
- Gergel J.: *Těžba a využití sedimentů z malých vodních nádrží*. Metodika 18/95, Výzk. ústav meliorací a ochrany půdy, Praha, str. 10.

07 HALOGENERIVÁTY C₂-UHLOVODÍKŮ A POŠKOZENÍ LESA: ÚČINEK KYSELINY TRICHLOROCTOVÉ NA SMRK ZTEPILÝ¹

MIROSLAV MATUCHA^a, HANA UHLÍŘOVÁ^b,
KVĚTA FUKSOVÁ^a a SÁNDOR TAMÁS FORCZEK^a

^aÚstav experimentální botaniky AV ČR, Praha, e-mail: matucha@biomed.cas.cz, ^bVýzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, Jiloviště-Strmady, Česká republika

Poškození lesa představuje polyfaktoriální problém. Kromě stresových faktorů přírodních (kupř. klimaticko-meteorologických, biologických a geologických) se uplatňují faktory antropogenní. V osmdesátých letech se začaly studovat účinky i jiných polutantů než jsou imise ze spaloven energetického uhlí (především oxid siřičitý), v našem výzkumu poškození lesa¹ se zabýváme účinkem kyseliny trichloroctové (TCA), známým sekundárním atmosférickým polutantem, na smrk ztepilý, nejdůležitější dřevinu v ČR. Našly se indicie svědčící o vlivu chlorovaných C₂-uhlovodíků v obrovských kvantech a průmyslově používaných především jako rozpouštědla (1,1,1-trichlorethanu, tri- a tetrachlorethenu) a unikajících do ovzduší². TCA vzniká jejich atmosférickou fotooxidací ve středních polohách, je známá mj. svými herbicidními vlastnostmi, v životním prostředí je považována za vsudypřítomnou a indikátor SAP. Byla nalezena v jehličí smrků, borovic, jedlí a dalších dřevin³ i v České republice⁴ v koncentracích mezi několika až 200 ppb (ng TCA.g⁻¹ jehličí). Dlouho se studoval účinek TCA na fotosyntetický aparát jehličnanů v přírodě a hledal vztah mezi dávkou a účinkem (obsahem TCA v jehličí a jeho ztrátou^{5,6}). Bylo zřejmé, že se jedná o polyfaktoriální problém. Rovněž studium účinku TCA na semenáčky borovic vedlo spíše jen ke kvalitativním zjištěním⁷. V našem sedmiletém studiu jsme užili TCA značenou radioaktivním izotopem uhlíku ¹⁴C, který je známý svojí vhodností pro studium příjmu, translokace i metabolismu xenobiotik⁸. Byla připravena [1,2-¹⁴C]TCA o maximální dosažitelné měrné radioaktivitě 3,7 GBq.mmol⁻¹, která se osvědčila při sledování příjmu TCA prýtem smrku ztepilého⁹. Výsledky (získané spalovací metodou) svědčily o preferování příjmu TCA kořeny. Dalším studiem se potvrdila závislost příjmu na intenzitě transpiračního proudu, tj. i na stáří a poloze jehličí (přeslenu). Ztráty radioaktivity do ovzduší (zjištěn ¹⁴CO₂) ukazovaly na biodegradaci TCA v systému rostlina/půda, jíž se evidentně zúčastnily i půdní mikroorganizmy^{10,11}. Příklad bilance radioaktivity pocházející z aplikované [1,2-¹⁴C]TCA je uveden v tabulce I.

Z tabulky I vyplývá, že důležitým kompartmentem je půda a pozornost je třeba věnovat i ovzduší. Rovněž časový faktor mění situaci stejně jako způsob kontaminace (jednorázová dávka či opakovaná). I námi dosažené výsledky jen potvrzují, že uhlíkem 14 značené sloučeniny poskytují velmi dobré možnosti studia osudu i účinku xenobiotik v životním prostředí.

Náš druhý přístup k řešení poškození smrku v přírodě spočívá v monitoringu TCA v jehličí vybraných smrkových porostů spolu s dalšími stresovými faktory. Byly stanoveny obsahy TCA, celkové síry, fluoru a chloru a ze zpracování prvních souborů výsledků¹¹ se ukazoval významný vztah mezi ztrátou jehličí a obsahem celkové síry, fluoru i TCA. Prokazuje se tak polyfaktoriální charakter poškození jehličnatých dřevin.

Tabulka I

Distribuce nalezené radioaktivity [1,2-¹⁴C]TCA mezi jednotlivé kompartmenty [%]

1. Půda	76,29
2. Ovzduší	15,38
3. Smrk celkově	8,34
dřevo kmene	0,08
dřevo větví	0,92
jehličí	3,94
kořeny	3,40

Pozn.: Aplikováno 1665 kBq [1,2-¹⁴C]TCA ke kořenům čtyřleté sazenice smrku ztepilého v květníku s 1,2 kg půdy; opět nalezeno 23 % přidané radioaktivity po dvoutýdenní kultivaci v obvyklém režimu. Kontaminace stěn pokusné nádoby nebyla zjištěna

V atmosféře však byly nalezeny i další halogenderiváty C₂-uhlovodíků (náhražky freonů, halothan) a produkty jejich fotooxidace (kyseliny halogenoctové jako monochlor-, dichlor-, bromchlor-, monofluor- a zejména trifluoroctová). Jejich monitoring, výzkum jejich vzniku, ekotoxikologických účinků i bilancování výskytu probíhá¹². Přitom se ukazuje, že přírodní pochody jsou složitější než se předpokládalo a jejich studium je determinováno analytickými možnostmi, kupř. stanovením nano- až pikogramových množství halogenoctových kyselin ve vzorcích při jejich současné přítomnosti v atmosféře i hydrosféře vyžadující práci v ultračistých laboratořích pro organickou analýzu.

LITERATURA

- Grant č. 522/99/1465, Grantová agentura České republiky.
- Frank H.: Nachr. Chem. Tech. Lab. 32, 298 (1984).
- Frank H., Scholl H., Renschen D., Rether B., Laouedj A., Norokorpi Y.: Environ. Sci. Pollut. Res. 1, 4 (1984).
- Matucha M., Uhlířová H., ve sbírce: *Ovzduší '99*, str. 86–90. Masaryk. Univ., Brno 1999.
- Norokorpi Y., Frank H.: Sci. Total Environ. 160/161, 459 (1995).
- Juuti S., Norokorpi Y., Helle T., Ruuskanen, J.: Sci. Total Environ. 180, 117 (1996).
- Sutinen S., Juuti S., Koivisto L., Turunen M., Ruuskanen J.: J. Exp. Bot. 46, 1223 (1995).
- Matucha M., Bubner M., Kubátová A., Erbanová P., Uhlířová H., Novotný C., Šašek V.: Acta Univ. Carolinae – Environmentalica 12, 49 (1998).
- Uhlířová H., Matucha M., Kretschmar M., Bubner M.: Z. Umweltchem. Ökotox. 8, 138 (1996).
- Forczek S. T., Matucha M., Uhlířová H.: 7th Int. Symp. *The Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labelled Compounds*, Dresden, Germany 2000.
- Matucha M., Uhlířová H., Hájek P.: *Polyfaktoriální charakter poškození smrku ztepilého v Krušných horách*. Zpráva pro ČEZ, a. s., Praha 1999.
- Hoekstra E. J., de Leer E. W. B., Brinkman U. A. Th.: Chemosphere 38, 2875 (1999).

08 BIODEGRADACE KOMPLEXOTVORNÝCH LÁTEK V PROSTŘEDÍ¹

PAVEL PITTER

Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: pavel.pitter@vscht.cz

Součástí prací a čistících prostředků jsou komplexotvorné látky, nejčastěji kyselina nitrilotrioctová (NTA) a látky na bázi tetrasubstituovaného ethylendiaminu (EDTA, PDTA, DTPA a HEDTA). Tyto posledně jmenované deriváty jsou biologicky těžko rozložitelné, na rozdíl od NTA, a v některých zemích bylo proto jejich použití omezeno. Příčiny biologické stability nejsou dosud zcela přesně známy. Cílem projektu bylo nalézt vztah mezi chemickou strukturou derivátů ethylendiaminu a jejich náchylností k biologické degradaci ve vodním prostředí¹.

Projekt se soustředil na studium biologické rozložitelnosti derivátů ethylendiaminu se symetricky a asymetricky substituovanými atomy dusíku funkčními skupinami $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Pokusy byly provedeny za podmínek, které se blížily prostředí na biologických čistírnách odpadních vod a v povrchových vodách.

Pro zkoušení biologické rozložitelnosti byly použity postupy, které zahrnovaly jak zkoušku na snadnou biologickou rozložitelnost, tak i zkoušku na potenciální biologickou rozložitelnost. Podrobné pracovní postupy jsou uvedeny v evropských normách (ČSN EN 7827, ČSN EN 29888) a ve vyhlášce MŽP č. 299/1998 Sb. doprovázející Zákon o chemických látkách č. 157/1998 Sb. Inokulem pro pokusy byla heterogenní bakteriální kultura (tzv. aktivovaný kal) odebraná na městské biologické čistírně odpadních vod, která byla podle potřeby za různých podmínek předem adaptována. Rozhodující na biologickou rozložitelnost je vliv stáří směsné bakteriální kultury (stáří kalu, MBRT – mean biomass retention time)². Stáří kalu bylo voleno v rozmezí 5 až 30 dnů, které se vyskytuje na středně zatížených až nízkou zatížených biologických čistírnách odpadních vod (pracujících s aerobní stabilizací kalu). Postup adaptace při různém stáří kalu je uveden v publikaci³.

Všechny di- až tetramethylderiváty ethylendiaminu lze považovat po dostatečně dlouhé době adaptace za biologicky poměrně snadno rozložitelné. Výsledky pokusů s biologickým rozkladem ethylderivátů ethylendiaminu byly výrazně horší než u methylderivátů. Polyethylderiváty lze zařadit mezi látky jen potenciálně (inherentně) rozložitelné. Z hlediska náchylnosti k biologickému rozkladu lze 2-hydroxyethylderiváty zařadit až za ethylderiváty. Všechny komplexotvorné látky na bázi polysubstituovaného ethylen(propylen)di(tri)aminu s karboxymethylovými skupinami $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (EDTA, PDTA, DTPA), případně se třemi karboxymethylovými skupinami a jednou 2-hydroxyethylovou (HEDTA), obsahující terciární aminoskupiny, byly za daných podmínek biologicky stabilní. Nepodařilo se prokázat jejich biologický rozklad ani při vysokých stáří směsné bakteriální kultury. Avšak snížení polysubstituce vedlo alespoň k potenciální biologické rozložitelnosti těchto látek.

Pro srovnání byly provedeny pokusy s biologickým rozkladem dvou acetylderivátů ethylendiaminu (N,N' -diacetyl- a N,N,N',N' -tetraacetyl-ethylendiaminu). Obě sloučeniny po-

dléhaly velmi snadno biologické degradaci i neadaptovanou směsnou bakteriální kulturou. Důvody pro snadnou biologickou rozložitelnost jsou zřejmé, protože skupiny $=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$ nebo $-\text{NH}-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ mohou snadno podléhat biologické hydrolýze za odštěpení kyseliny octové, na rozdíl od ostatních uvedených substituentů, kdy štěpení jednoduchou hydrolýzou nepřichází v úvahu.

Z provedených pokusů lze dospět k následujícím závěrům:

- biologická rozložitelnost derivátů ethylendiaminu závisí na druhu a počtu substituentů,
- jejich náchylnost k biologickému rozkladu a jeho rychlost se snižuje v pořadí substituentů $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ a $-\text{CH}_2\text{COOH}$ a snižuje se s polysubstitucí,
- největší rozdíl v biologické rozložitelnosti je mezi velmi snadno rozložitelným tetraacetylderivátem a v podstatě biologicky stabilním tetrakis(karboxymethyl)derivátem. Příčinou je zřejmě velmi snadná biologická hydrolýza vazby $\text{N}-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Biologická rozložitelnost uvedeného typu komplexotvorných látek závisí také na počtu a druhu atomů dusíku. Komplexotvorné látky jen s jedním atomem dusíku v molekule (jednou *terc*-aminoskupinou), např. NTA, podléhají poměrně snadno biologickému rozkladu, avšak komplexotvorné látky se dvěma nebo více terciárními atomy dusíku (*terc*-aminoskupinami) jsou biologicky velmi stabilní.

Snížení stupně substituce vede ke zlepšení náchylnosti těchto látek k biologické degradaci. Jde o náhradu terciárních aminoskupin skupinami sekundárními. Např. symetricky disubstituovaná N,N' -ethylendiamindioctová kyselina (EDDA) patří již do skupiny potenciálně biologicky rozložitelných sloučenin. Má ještě vyhovující komplexační schopnosti a lze předpokládat její potenciální odstranitelnost na biologických čistírnách odpadních vod. Tyto deriváty přicházejí z environmentálního hlediska v úvahu jako event. náhrada EDTA, PDTA, DTPA a HEDTA v různých přípravcích.

LITERATURA

1. Grant č. 203/97/0701, Grantová agentura České republiky.
2. Pitter P., Chudoba J.: *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*. CRC Press, Boca Raton 1990.
3. Pitter P., Sýkora V., v: *Environmental Xenobiotics* (Richardson M., ed.). Taylor & Francis, London 1996.

09 DEGRADACE POLYAROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ HOUBOU *PLEUROTUS OSTREATUS* V PŘIROZENÉM PROSTŘEDÍ JE OVLIVNĚNA TĚŽKÝMI KOVY¹

PETR BALDRIAN^a, JIŘÍ GABRIEL^a
a CARSTEN IN DER WIESCHE^b

^aLaboratoř biochemie dřevokazných hub, Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail baldrian@biomed.cas.cz, ^bInstitute of Plant Nutrition and Soil Science FAL, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, Germany

Dřevokazné houby tzv. bílé hniloby produkují kromě enzymů rozkládajících celulózu také enzymy ligninolytického

komplexu (lakasa, Mn-dependentní peroxidasa, ligninperoxidasa), schopné degradovat polyfenolický polymer lignin. Vzhledem k nízké specifitě mohou ligninolytické enzymy odbourávat i další látky obsahující aromatické kruhy, včetně mnoha organopolutantů typu PAH a PCB^{2,3}. Z praktického hlediska se osvědčil pro použití při biodegradacích zejména druh *Pleurotus ostreatus* (hlíva ústříčná), produkující lakasu a Mn-dependentní peroxidasu⁴. Kromě schopnosti produkovat velké množství degradativních enzymů je tato houba schopna také rychlého růstu na přirozeném substrátu – slámě a kolonizuje dobře i půdu⁵. Vzhledem k tomu, že znečištění půdy organickými látkami je často doprovázeno vysokými koncentracemi těžkých kovů, může jejich přítomnost výrazně ovlivnit účinnost biodegradativního procesu.

Vliv kadmia a rtuti na rozklad osmi polyaromatických uhlovodíků (pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*a*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*a*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen, benzo[*ghi*]perylene) byl studován v nesterilní půdě zaočkované myceliem *Pleurotus ostreatus*. Jako kontrola bylo použito půdy bez houbového mycelia. Do hlíny bylo přidáno 10–500 ppm Cd a 10–100 ppm Hg. V nesterilní půdě bez houby bylo během 15-týdenní inkubace odbouráno 80 % pyrenu a 10–40 % ostatních PAH. Vyšší koncentrace kovů vedly pouze k nevýraznému snížení degradace. Zaočkování půdy myceliem vedlo ke zvýšení degradace všech sledovaných PAH – v nepřítomnosti těžkých kovů bylo degradováno 83 % pyrenu, 56 % benzo[*a*]anthracenu, 32 % chrysenu, 41 % benzo[*a*]fluoranthenu, 48 % benzo[*k*]fluoranthenu, 56 % benzo[*a*]pyrenu, 31 % dibenzo[*a,h*]anthracenu a 50 % benzo[*ghi*]perylene. Zatímco v přítomnosti 10–100 ppm rtuti nebylo patrné výraznější snížení degradace oproti kontrole, v přítomnosti 500 ppm kadmia rozložila houba pouze zanedbatelné množství PAH.

Rozklad PAH byl korelovan s aktivitou ligninolytických enzymů lakasy a Mn-dependentní peroxidasy, stanovované v průběhu pokusu. V přítomnosti 10–100 ppm kadmia se aktivita lakasy příliš nelišila od kontroly, pouze v 500 ppm Cd bylo patrné snížení enzymové aktivity. Rozdíly mezi jednotlivými koncentracemi kovů se však v průběhu pokusu upravily a po 60 dnech dosáhly podobných hodnot. Přidání rtuti mělo za následek pozdější nástup produkce lakasy v hlíně, v průběhu času ale i zde dosáhla enzymová aktivita shodných hodnot, bez ohledu na koncentraci Hg. Mn-dependentní peroxidasa byla výrazně inhibována v přítomnosti 500 ppm kadmia – naměřené aktivity byly na hranici detekce. V průběhu růstu v hlíně byly patrné také rozdíly v rychlosti a stupni kolonizace substrátu myceliem houby. Vyšší koncentrace Hg a Cd obecně vedly k pomalejšímu prorůstání půdy hyfami a menší hustotě mycelia⁶.

Rovněž růst mycelia houby v trubicích naplněných nesterilní hlínou byl výrazně ovlivněn přítomností kovů. Houba byla schopna poměrně rychle kolonizovat hlínu obsahující 10 ppm Cd a Hg, ale v přítomnosti vyšších koncentrací těžkých kovů kolonizace neprobíhala, nebo byla velmi pomalá.

Jako zdroj pro růst *Pleurotus ostreatus* v půdě je používána pšeničná sláma. Proto byl sledován rovněž vliv těžkých kovů na aktivitu ligninolytických enzymů produkovaných ve slámě a rovněž jejich vliv na aktivitu enzymů celulólytických, poskytujících energii ve formě sacharidů pro růst. V přítomnosti kadmia byla výrazně snížena aktivita Mn-dependentní peroxidasy, zatímco aktivita lakasy i celulas byla výrazně zvýšena.

Interakce těžkých kovů s extracelulárními enzymy lakasou a Mn-peroxidasou probíhá zřejmě jak na úrovni jejich produkce, tak přímo v substrátu: přidání kadmia a rtuti k extraktu enzymů inhibuje Mn-dependentní peroxidasu, přidání rtuti navíc též aktivitu lakasy. Naopak přidání kadmia snižuje aktivitu lakasy pouze nepatrně.

Výsledky naznačují, že vliv těžkých kovů na biodegradativní proces probíhá na několika úrovních: 1) ovlivnění produkce a aktivity ligninolytických enzymů, 2) ovlivnění dalších enzymů, podílejících se na utilizaci substrátu, např. celulas a 3) inhibice růstu a kolonizace substrátu. Přestože inhibice ligninolytických enzymů těžkými kovy byla prokázána⁷, výsledky ukazují, že z hlediska biodegradace je důležitý hlavně jejich inhibiční vliv na Mn-peroxidasu. Jako daleko podstatnější se jeví vliv kovů na růst hub a kolonizaci substrátu, který může výrazně omezit jejich použitelnost v kontaminovaném prostředí. Stupeň senzitivity dřevokazných hub k těžkým kovům je však značně variabilní a existují i druhy, schopné tolerovat jejich vyšší koncentrace^{8,9}.

LITERATURA

1. Grant č. 204/99/1528, Grantová agentura České republiky.
2. Paszczyński A., Crawford R. L.: Biotechnol. Prog. 11, 368 (1995).
3. Bezalel L., Hadar Y., Fu P. P., Freeman J. P., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 2559 (1996).
4. Waldner R., Leisola S. A., Fiechter A.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 29, 400 (1988).
5. in der Wiesche C., Martens R., Zdražil F.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 46, 653 (1996).
6. Baldrian P., in der Wiesche C., Gabriel J., Nerud F., Zdražil F.: Appl. Environ. Microbiol. in press.
7. Baldrian P., Gabriel J., Nerud F.: Folia Microbiol. 41, 363 (1996).
8. Baldrian P., Gabriel J.: Folia Microbiol. 42, 521 (1997).
9. Mandal T. K., Baldrian P., Gabriel J., Nerud F., Zdražil F.: Chemosphere 36, 435 (1998).

10 DETECTION OF GENTIAN VIOLET IN WATER SAMPLES

IVO ŠAFAŘÍK and MIRKA ŠAFAŘÍKOVÁ

Laboratory of Biochemistry and Microbiology, Institute of Landscape Ecology, CAS, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, Czech Republic

Gentian violet (GV), a triphenylmethane dye, is on the Food and Drug Administration's (FDA) priority list for fish drugs that need analytical method development. Although GV is not approved by FDA for use in the aquaculture industry, it has the potential for misuse because of anti-parasitic and anti-fungal properties. GV is structurally related to other triphenylmethane dyes such as rosaniline which has been linked to increased risk of human bladder cancer¹.

Several methods have been reported for the assays of GV in various matrices. Most of these methods employed liquid chromatography with UV-VIS or electrochemical detection.

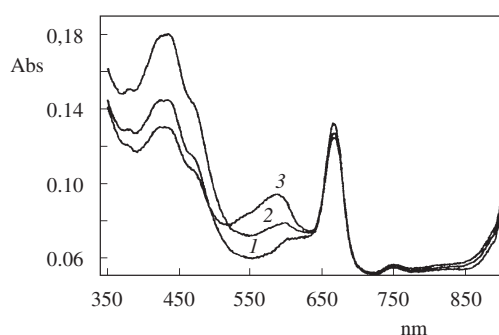


Fig. 1. Spectra of eluates after MSPE. Spectrum 1, control sample; spectrum 2, water spiked with 0.5 ppb of GV; spectrum 3, water spiked with 1 ppb of GV

In majority of analyses it is necessary to preconcentrate GV from the samples using liquid–liquid extraction or solid–phase extraction procedure.

Recently magnetic techniques have been used for the isolation and preconcentration of various compounds. Magnetic separation techniques have several advantages in comparison with the standard procedures like chromatography, liquid–liquid extraction or solid–phase extraction, especially due to the fact that they can be used for the treatment of samples containing suspended solids. A procedure called “Magnetic solid–phase extraction” (MSPE) enabled preconcentration of various low-molecular weight analytes from larger volumes of samples².

MSPE was used for the simple preconcentration of gentian violet from water samples and its subsequent spectrophotometric detection. The magnetic affinity adsorbent used for the adsorption of gentian violet was prepared by immobilization of a copper phthalocyanine dye on silanized magnetic particles. In the course of MSPE water samples (1000 ml), spiked with various amounts of GV, were mixed with the magnetic adsorbent (200 ml, sedimented volume). The adsorption step took 4 hours. After that the magnetic particles were collected using a flat magnetic separator. The adsorbed gentian violet was eluted from the adsorbent using a methanol – acetic acid mixture (50:1, v/v) and analyzed spectrophotometrically (analysis of the spectrum of the eluate, determination of absorbance at 590 nm).

It was observed that very low amounts of gentian violet can be detected using MSPE. Addition of 1 mg of gentian violet to 1000 ml of water (i.e., concentration 1 ppb) can be reproducibly determined. In most cases also GV concentration 0.5 ppb could be detected, too (see Fig. 1). Various types of water (distilled, tap, lake, river) were used for the experiments with similar results. Presence of particulate impurities in water samples caused the decrease of GV recovery due to its non-specific adsorption. The spectra of eluates from non-spiked water samples did not show the typical peak of gentian violet.

The described procedure enables simple and specific detection of gentian violet in a variety of liquid samples.

REFERENCES

1. Rushing L. G., Webb S. F., Thompson H. C., Jr.: J. Chromatogr. B 674, 125 (1995).

2. Šafaříková M., Šafařík I.: J. Magn. Magn. Mater. 194, 107 (1999).

11 CADMIUM–METAL INTERACTIONS DETERMINED THROUGH ROOT ELONGATION AND METAL ACCUMULATION IN *SINAPIS ALBA*¹

AGÁTA FARGAŠOVÁ^a and ERNEST BEINROHR^b

^aDepartment of Environmental Science, e-mail: agata@chtfstuba.sk, ^bDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Interactions between chemical elements may be both antagonistic and synergistic, and their imbalanced reactions may cause a real chemical stress in plants. Tests presented here have followed the mixture toxicity of Cd with three other metals (Cu, Fe(II), Zn) to the early growth of *Sinapis alba* seedlings and interactions between Cd and tested metals. All tested metal on the base of their behaviour (stability constants of metal complexes) could be inserted into the borderline metals which are either closer to type A (form complexes preferentially with the fluorine ion and ligands having oxygen as donor atoms) Fe(II) and Zn; or closer to type B (coordinate preferentially with ligands containing sulphur, nitrogen, or iodine as donor atoms) Cd and Cu². Toxicity of metals was evaluated in their pair combinations and the results were statistically compared with the toxicity of individual metals. Interactions were expressed in terms of synergism (unfavourable effect enhancement), additivity (indifferent effect), and antagonism (unfavourable effect reduction)³. In addition to inhibitory effect of metal pairs on root growth also the accumulation of metals in seedling roots and cotyledones was determined using AAS methods. Metals were used in combinations only in concentration corresponding with previously calculated IC₅₀ values for root growth inhibition⁴.

All metal–metal combinations significantly inhibited in comparison with the control as well as in comparison with both metals alone root growth. The exception was determined only for combination Cd+Zn when in comparison with both metals alone no significant difference in root length was confirmed. Therefore the reciprocal synergistic effect was confirmed between Cd and Cu, and Cu and Fe but not between Cd and Zn when additive effect was observed. Cd–Zn interactions are commonly observed, but findings appear contradictory, since both depressing and enhancing effects of each have been reported³. Cd–Cu and Cd–Fe interactions are also complex and for root growth antagonism and/or synergism between these metals was observed³.

The accumulation of metals, independently whether they were applied individually or in metal pairs, was higher in the roots than in the cotyledones^{3,5}. In the highest amount was accumulated Cd as individual metal in both plant parts, however, the accumulation of Cu was in both seedling parts also high enough. Although Cd is considered to be nonessential element for metabolic processes, it is effectively absorbed by root. Uptake can occur passively as well as metabolically. Within plants, it is very mobile. Its uptake is promoted by pH

values below 6 (during our tests the pH value was 5.5) and restrained by pH values above 7. Uptake of Cu seems to be active in the non-toxic range, whereas it seems to be passive in the toxic range. Uptake is also promoted by low pH. A moderate translocation from roots to other plant parts is found⁵. When metals were in solution in pairs, they mainly affected each other in their accumulation in the roots. Metals applied in combinations were accumulated in lower amounts than metals applied individually. Only Cd in combination with Zn and Fe was accumulated in amount insignificantly lower than in presence of Cd alone⁶. That indicates that Zn and Fe did not influence Cd accumulation and their effect to Cd was additive. In literature it is introduced that Zn and Cu may reduce the uptake of Cd by roots but interaction type depends on Cd/Zn or Cd/Cu ratio⁷. When the accumulation of metals in combinations was determined in cotyledones no significant differences in comparison with both metals alone were confirmed. Only accumulation of Fe was in combination with Cd rapidly decreased to 2.5 % and that indicates very strong antagonistic effect of Cd to Fe accumulation in cotyledones. The interactions between Fe and other metals are not well understood. Antagonistic interactions between Fe and heavy metals have been observed in several crops⁵.

REFERENCES

- Grant No. 1/7346/20 VEGA, Slovak Republic and COST Action 837.
- Pearson R. G., Songstad J.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1827 (1967).
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soils and Plants*. 2nd Edition. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London 1984.
- Fargašová A.: *Biologia (Bratislava)* 55, (2000), in press.
- Markert B. (Ed.): *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. VCH Weinheim-NewYork-Basel-Cambridge 1993.
- Ebbs S. D., Kochian L. V.: *J. Environ. Qual.* 26, 776 (1997).
- Babich H., Stotzky G.: *Adv. Appl. Microbiol.* 23, 55 (1978).

12 MONOMOLECULAR MODELS WITH ESTERASE ACTIVITY

JIRÍ MATOUŠEK

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: matousek@fch.vutbr.cz

In the research of the catalysts of non-biologic origin, conveniently modelling the esterase activity, we have found that some organic compounds of bifunctional character, having at least one hydroxyl group and in its neighbourhood another group bearing negative charge or at least one free electron pair (separated from the hydroxyl by at least two carbon chain) and activating the hydroxyl group by means of a hydrogen bond formed in an internal chelate complex, strongly accelerate hydrolysis of the substrate – 4-nitrophenyl

acetate (NPA). The catalytic effect is expressed by a substantial drop in the energy of activation of spontaneous hydrolysis of the substrate. Under standard conditions, the reaction rate of the spontaneous hydrolysis of substrate (NPA) is very low:

$$k_{sp}^{\circ} = 1.75 \times 10^{-3} \mu\text{mol min}^{-1}$$

The reaction rate of catalysed hydrolysis increases linearly with the catalyst concentration. The acceleration of the substrate hydrolysis, expressed as the ratio of the reaction rate of the catalysed hydrolysis (k_c) towards the reaction rate of

Table I
Catalysed hydrolysis of NPA (1×10^{-4} M) (catalyst concentration 1×10^{-4} M; 25 °C; pH 8.04)

Catalyst	$k_c^{\circ}/k_{sp}^{\circ}$
Pyrocatechol	1.96
Chromotropic acid	2.00
2,2'-Dipyridyl	2.00
Alizarine	2.40
Hydrochinone	2.63
Imidazole	2.96
Thiosalicylic acid	3.45
Furaloxime	4.50
Pyrogallol	4.97
Salicylaldoxime	11.09
Diacetylmonoxime	11.19
Salicylhydroxamic acid	14.20
1-Nitroso-2-naphthol	18.30
Benzohydroxamic acid	30.64
Isatine-3-oxime	40.40

Table II
Catalysed hydrolysis of NPA (1×10^{-4} M) in the presence of various pyridinealdoximes

R	X	$k_c^{\circ}/k_{sp}^{\circ}$	R	X	$k_c^{\circ}/k_{sp}^{\circ}$
H	–	1.20	H	–	2.20
H	J	1.46	H	Cl	1.30
CH ₃	F	4.70			
CH ₃	Cl	14.90			
CH ₃	Br	15.04			
CH ₃	J	19.77	CH ₃	J	14.25
C ₂ H ₅	Cl	11.75			
C ₂ H ₅	J	14.07	C ₂ H ₅	J	4.45
C ₃ H ₇	J	11.25			
CH ₂ CH=CH ₂	Br	10.66			
C ₄ H ₉	Cl	11.12	C ₄ H ₉	J	6.74
C ₆ H ₁₃	J	6.37	C ₆ H ₁₃	J	4.11
CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	9.58			
CH ₂ C ₆ H ₅	Br	6.00	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	8.74

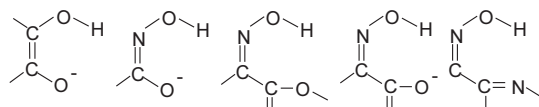
Table III
Catalysed hydrolysis of NPA (1×10^{-4} M) in the presence of N,N' -polymethylene-bis-(4-pyridinealoxime)-dihalogenides

X	n	k_c/k_{sp}
Cl	1	13.00
Cl	4	10.31
Cl	6	11.93
Br	1	13.75
Br	2	14.75
Br	4	50.50
Br	6	60.40

spontaneous hydrolysis (k_{sp}), i.e. k_c/k_{sp} reaches values up to 50–60 in the best cases.

Our results are presented in following tables. Table I shows various mainly aromatic mono- and polyfunctional oxo-compounds. To the most active compounds belong isatine-3-oxime, benzohydroxamic acid, 1-nitroso-2-naphthol and salicylhydroxyamic acid. Interesting results were achieved studying N -substituted pyridine seen from Table II. At comparable compounds, the most effective are N -methyl homologues. Comparison of the influence of halogen atoms shows the increasing catalytic effect with increasing electropositivity. To the most potent compounds belong bis-quarternary N,N' -polyethylene-bis(4-pyridinealoxime)dihalogenides.

The space configuration of active sites of the most effective catalysts is very similar:



The structure vs. activity relationship of 45 tested catalysts in four generic groups is discussed.

Conclusion for the possible utilisation in detection and decontamination of toxic esterase inhibitors are drawn from this model study.

13 BIOLOGICAL EFFICIENCY OF Cd(II) COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE ON FRESHWATER ALGAE¹

AGÁTA FARGAŠOVÁ

Department of Environmental Science, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: agata@chtf.stuba.sk

Cadmium is not essential element for organisms. It belongs into the metals which have tendency to undergo complex reactions². In living organisms metals can enter into the interactions with many biologically active compounds, such are for example heterocyclic nitrogen compounds. How binding in

complexes influence Cd activity was the main task of our study. During the tests Cd(II) complexes with heterocyclic N -donor ligand, nicotinamide (nia), and $Cd(NO_3)_2$ compound were tested. Complexes $[Cd(NCS)_2(nia)_2]$ and $[Cd(ac)_2(nia)_2]$ contain coordinate molecules of nia and anionic ligands NCS^- and CH_3COO^- (ac⁻), respectively. All ligands are unidentate coordinated to Cd(II). Nicotinamide molecule is coordinated to Cd(II) atom through the nitrogen atom of its heterocyclic ring².

Table I
 EC_{50} values (10^{-3} μM -Cd) for algal growth inhibition and chlorophylls production

Compound	GI ^a	Chl _a ^a	Chl _b ^a	Chl _t ^a
<i>Chlorella vulgaris</i>				
$Cd(NO_3)_2$	0.6	4.1	12.8	6.2
$Cd(ac)_2(nia)_2$	5.0	0.5	1.2	0.7
$Cd(NCS)_2(nia)_2$	8.0	2.9	4.2	7.1
<i>Scenedesmus quadricauda</i>				
$Cd(NO_3)_2$	0.4	4.6	12.8	6.3
$Cd(ac)_2(nia)_2$	5.9	0.4	0.5	0.4
$Cd(NCS)_2(nia)_2$	26.7	5.8	7.1	3.8

^a Mean of 3 determinations, standard deviation 6 % or less; GI – growth inhibition; Chl_a – chlorophyll a; Chl_b – chlorophyll b; Chl_t – total chlorophyll

Algae have several attributes what make them attractive as test organisms for the rapid screening of chemical pollution in natural water³. During study the growth rate and chlorophyll production of algae *Scenedesmus quadricauda* and *Chlorella vulgaris* were studied. The efficiency of Cd bounded in Cd(II) complexes was compared with the efficiency of Cd from comparative compound $Cd(NO_3)_2$. In aqueous solutions $Cd(NO_3)_2$ is present as aquacomplex $[Cd(H_2O)_n]^{2+}$ ($n = 2$ or 6), NO_3^- anion is not coordinated. Inhibitory effects of all tested compounds were expressed through EC_{50} values (50 % inhibition of observed parameter) and for both algae tested are introduced in Tab. I. On the base of obtained results it can be concluded that $Cd(NO_3)_2$ had stronger inhibitory effect on algal growth than Cd(II) complexes. Cd bounded with heterocyclic N -donor ligand nia decreased Cd toxicity as well as toxicity of other metals (e.g. Fe, Zn)³. In opposite, photosynthetic pigments production was more sensitive on Cd(II) complexes. The concentrations which reduced chlorophylls amount on 50 % were for Cd from complexes many times lower than those for Cd from $Cd(NO_3)_2$. Cadmium is known to be capable of causing damage to algal cells⁴. It was confirmed that in *C. vulgaris* was metallothionein-like proteins inductively synthesized when the cell was exposed to Cd (Ref.⁴). It was found that cadmium inhibits biosynthesis of chlorophylls and carotenoids in plants and after application of Cd disorganization of chloroplast ultrastructure was observed⁵. Stobart et al.⁶ reported that Cd reduces chlorophyll level by interacting with protochlorophyllide reductase and 5-aminolevulinic acid (ALA) formation. The inhibition of ALA-dehydratase activity by Cd may be due to the interaction of this metal with free –SH groups of the enzyme⁷. Baszynski et al.⁵ showed that Cd

inhibited chlorophyll synthesis as a primary event, before affecting photosynthesis. The effect of Cd on respiration and photosynthesis in algae has been described⁸. Between both alga species no significant differences in sensitivity to tested compound were confirmed. Results indicate that complexation of Cd(II) ion with nia reduce Cd toxicity mainly on algal growth but increase it unfavourable effect on photosynthetic pigment production. Similar results were confirmed for other metal complexes with nia³.

REFERENCES

1. Grant No. 1/7346/20 VEGA, Slovak Republic.
2. Nakamoto K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*. Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons. Inc. 1997.
3. Fargašová A., Derco J., Ondrejkočová I., Havránek E.: *J. Trace Microprobe Tech.* 18, 208 (1999).
4. Lue-Kim H., Piak R. A., Fletcher R. A.: *Can. J. Bot.* 58, 1780 (1980).
5. Bazsynski T., Wajda L., Krol M., Walinksa D., Krupa Z., Tukendorf A.: *Physiol. Plant.* 48, 364 (1980).
6. Stobart A. K., Griffiths K. T., Ameen-Bukhari I. A., Sherwood R. P.: *Physiol. Plant.* 63, 293 (1985).
7. Padmaja K., Prasad D. D. K., Prasad A. R. K.: *Photosynthetic 24*, 399 (1990).
8. Ilangovan K., Canizaresvillanueva R. O., Moreno S. G., Voltolina D.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 60, 396 (1998).

14 MIKROVLNNÉ ROZKLADY NĚKTERÝCH BIOLOGICKÝCH MATERIÁLŮ

JAROSLAV REJNEK a MARCELA PETRLÍKOVÁ

Katedra chemie Pedagogické fakulty Univerzity J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika, e-mail: rejnekj@pf.ujep.cz

Jedním ze způsobů posouzení míry znečištění životního prostředí regionu je zjištění expozice prostředí toxickými kontaminanty. Informace o jejich hladině mohou poskytnout biologické materiály odebrané z tohoto prostředí.

Příprava vzorku pro analýzu je jednou z nejdůležitějších a také nejrizikovějších fází analýzy. Instrumentální metody stanovení (spektroskopické i nespektroskopické) vyžadují analyzovaný materiál v kapalné formě a s odstraněnou organickou maticí. Tento požadavek může být splněn některou z dnes dostatečně propracovaných metod rozkladu¹⁻³. Stále častěji jsou používány aplikace mikrovlenného pole, ať už fokusovaného, nebo rozptýleného⁴⁻⁷. Ve vývojových trendech těchto zařízení lze spatřovat příklon k používání fokusovaného mikrovlenného pole a zlepšení kontroly parametrů procesu. Zejména sledování veličin jako je tlak a teplota umožní mineralizační proces efektivně optimalizovat.

Volba konkrétního postupu je závislá na řadě faktorů. Při rozhodování je třeba vzít v úvahu mj. měřicí techniku, jaké konkrétní analyty budou stanovovány, složitost matrice studovaného materiálu, koncentrační úroveň a z toho vyplývající velikost navážky.

Tabulka I
Použité rozkladné programy

Krok	NIST 1515		GBW 07601	
	m ₁ P/t/p	m ₂ P/t/p	m ₃ P/t/p	m ₄ P/t/p
1	80/1/2,3	50/1/2,3	90/1/2,3	60/1/2,3
2	90/3/3,3	60/1/2,3	0/0,6/-	0/0,6/-
3	100/10/5	80/1/3,3	100/5/5	40/1/2,3
4	-	90/1/5	-	0/0,6/-
5	-	80/2/3,3	-	100/5/5
6	-	100/2/5	-	-
Chlazení	10 min	10 min	10 min	10 min

Vysvětlivky: rozkládané vzorky NIST 1515 – Apple leaves, GBW 07601 – Human hair, navážky m₁ – 1 g, m₂ – 3 g, m₃ – 0,5 g, m₄ – 1 g, P – výkon mikrovlenného pole v % z maximální hodnoty 150 W, t – čas (min.), p – tlak (Mpa)

Volba mikrovlenného systému byla podmíněna velikostí navážky. Systém UniClever umožňuje několikagramovou navážku sušiny biologického materiálu. Postup destrukce vzorku byl volen se zřetelem na druh biologického materiálu a na množství navážky (tab. I). V případě rostlinného materiálu (NIST 1515) byly voleny navážky 1 g a 3 g, vlasů (GBW 07601) 0,5 g a 1 g. Rozklad prováděný v uzavřeném systému umožnil použití vyššího tlaku, jenž celý proces urychlil. Při volbě procesu bylo nutno ovšem přihlídnout k řadě faktorů. Z nejdůležitějších jsou to velikost navážky, složení oxidační směsi, maximální hranice dosaženého tlaku, výkon mineralizátoru a doba trvání rozkladu. Po vysokotlakém rozkladu byl systém otevřen a opatřen destilačním nástavcem. Programem, při kterém bylo využito maximálního výkonu mikrovlenného pole, bylo nadbytečné množství rozpouštědla oddestilováno v takovém množství, aby získaný objem mineralizátu nebyl větší než 3–5 cm³. Poté byl mineralizát zfiltrován a do požadovaného objemu doplněn deionizovanou vodou. Rozklad probíhal v prostředí vody, kyseliny dusičné a peroxidu vodíku v tříkrokovém nebo v šestikrokovém režimu u rostlin (podle velikosti navážky) a v tříkrokovém nebo pětikrokovém režimu u vlasů.

Pro stanovení koncentrace olova, kadmia, arsenu, železa, mědi a zinku ve zmineralizovaném certifikovaném referenčním materiálu bylo použito dvou na sobě nezávislých instrumentálních metod – atomové absorpční spektrometrie a galvanostatické rozpouštěcí chronopotenciometrie.

Na základě objektivně zjištěných hodnot koncentrace sledovaných analytů v mineralizátech certifikovaných referenčních materiálů můžeme konstatovat tyto závěry:

- vypracované metody mikrovlenné mineralizace umožňují dosáhnout totální destrukce organické matrice použitých biologických materiálů pro navážku 1 g a 3 g rostlinného materiálu a pro navážku 0,5 g a 1 g vlasového materiálu,
- vyšší navážky je možné mineralizovat fokusovaným mikrovlenným polem v uzavřeném systému pouze za použití větších objemů kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Zmineralizovaný vzorek je nutno následně zakoncentrovat oddestilováním,

- použitá metoda mineralizace je úsporná z hlediska spotřeby chemikálií, významná je také časová úspora.

LITERATURA

1. Pikhart J., Gasparič J.: Chem. Listy 87, 16 (1993).
2. Koplík R., Čurdová E., Holečková V., Vanclová Z., ve sbírce: *Mikroelementy '95*. Česká společnost chemická, Praha 1995.
3. Mader P., ve sbírce: *Trendy vývoje AAS a analýza biologických materiálů*. Spektroskopická společnost Jana Marci Marci, Olomouc 1996.
4. Rechcigl J. E., Payne, G. G.: Commun. Soil Sci. Plant Anal. 21, 2209 (1990).
5. Lajunen L. H. J., Piispanen J., Saari E.: Atom. Spectrosc. 13, 127 (1992).
6. Mermet J. M.: *Focused Microwaves in Analytical Chemistry*. Prolabo, Paris 1994.
7. Čurdová E.; Koplík R.: Chemagazín IX (5), 15 (1999).

15 KYSELINA THIODIGLYKOLOVÁ A VINYLCHLORID

ZDENKA DLASKOVÁ^a, JAROMÍRA CHÝLKOVÁ^b,
TOMÁŠ NAVRÁTIL^c a DANIELA PELCLOVÁ^b

^aKlinika nemocí z povolání 1. LF UK, Na Bojišti 1, 128 00 Praha 2, ^bÚstav životního prostředí, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Doubravice, 530 00 Pardubice, ^cÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Doletšova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika
e-mail: navratil@jh-inst.cas.cz

Vinylchlorid monomer (VCM) se v lidském organismu přeměňuje dvěma cestami: oxidační a redukční. Při jedné z nich vzniká kyselina thiodiglykolová (TDG), při druhé karboxymethylcystein. Předkládaná studie byla zaměřena na sledování kyseliny thiodiglykolové. V budoucnu bude sledován i druhý metabolit a jejich vzájemná korelace. Dle literatury bylo prokázáno, že zvýšená hladina kyseliny thiodiglykolové v moči může indikovat intoxikaci VCM, přičemž její koncentrace je úměrná stupni intoxikace.

Kyselina thiodiglykolová bývá zpravidla stanovována plynovou chromatografií, která je bohužel cenově poměrně nákladná a proto vhodná pro laboratoře se sériovým stanovením vzorků. Voltametrická metoda, která byla zvolena v případě této předkládané práce, se naproti tomu jeví jako dostupnější a levnější.

Analýza kyseliny thiodiglykolové byla nejprve prováděna na modelových vzorcích v prostředí acetátového pufru o pH 4,8, ale jak se ukázalo, toto prostředí nebylo vzhledem k výskytu rušivých složek příliš vhodné. Proto bylo zvoleno prostředí 0,1 M chloracetátového pufru s přidávkou měďnatých iontů. Výška DPV píku vykazovala reprodukovatelnost lepší než $\pm 1\%$ a jeho koncentrační závislost byla v měřeném koncentračním rozsahu lineární.

Poté co byly stanoveny podmínky měření na modelových vzorcích, přistoupilo se k měření upravených vzorků moči s přidávkou kyseliny thiodiglykolové. Opakovatelnost průběhu

i-E křivek se však v porovnání s obdobným měřením v čistém chloracetátovém pufru zhoršila, náběžná hrana píku i pozadí se zvýšily, poklesla citlivost stanovení a vyhodnocování se stalo nespolehlivým. Výrazný se též jevil vliv matrice vzorku a časového faktoru na výsledky měření. Ke kolísavým změnám kvality výsledků vedly úpravy parametrů, režimů a podmínek měření, zvláště proto, že obdobný signál jako kyselina thiodiglykolová poskytoval cystein a cystin. Kvůli eliminaci rušivých složek byl vzorek eluován přes kolonu naplněnou kyselým ionexem Chelate P (Fluka). Došlo ke snížení koncentrace rušivých složek roztoku bez zřetelného ovlivnění obsahu sledované kyseliny thiodiglykolové. Reprodukovatelnost analýzy byla lepší než $\pm 5\%$. Stanovení plně vyhovovalo potřebám klinické praxe.

Vypracovaný postup byl aplikován na sérii vzorků moči více než 70 osob neexponovaných vinylchloridu monomeru. Byla sledována hladina kyseliny thiodiglykolové v závislosti na požití potravy, nemocích, užívání léčiv, věku, atd., avšak v literatuře popisovaný vliv některých potravin (např. cibule, česnek, kečup) nebyl, na rozdíl od mírně zvýšené koncentrační hladiny po požití alkoholu, pozorován.

Nalezené hladiny kyseliny thiodiglykolové po korekci na hustotu kolísaly mezi 30 až 50 mg kyseliny thiodiglykolové v jednom litru (mez kontaminace kyselinou thiodiglykolovou činí 50 mg.l⁻¹).

Stejná měření byla provedena u osob exponovaných vinylchloridu, u nichž dosahovala koncentrační hladina i hodnot překračujících výše uvedené normální hodnoty.

Analytické výsledky získané DPV/CSV byly ověřeny u vybraných vzorků nezávisle provedenou izotachoforetickou analýzou při velmi dobré korelaci.

Souběžně s analytickým stanovením byla studována podstata dějů na rtuťové kapkové elektrodě poskytující měřený signál za uvedených podmínek. Zárveň byl sledován celkový metabolismus vinylchloridu monomeru v lidském organismu.

LITERATURA

1. Grant č. 203/98/P239, Grantová agentura České republiky.

16 NÁHRADA HALOGENOVANÝCH ROZPOUŠTĚDEL EKOLOGICKÝMI PROSTŘEDKY

JURAJ KIZLINK

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: Kizlink@fch.vutbr.cz

Ozónová vrstva chrání všechen život na zeměkouli před nebezpečným ultrafialovým zářením. Průmyslový svět už značně zničil ozónovou vrstvu produkcí a vypouštěním milionů tun látek, které rozkládají ozón (ozone depleting substances, ODS), jako jsou různé halogenované sloučeniny, ze kterých nejúčinnější jsou chlorfluorované uhlovodíky (CFC), tzv. tvrdé freony a hydrochlorfluorované uhlovodíky (HCFC), tzv. měkké freony^{1,2}. Nyní se CFC, pokud je to technicky

možné, nahrazují méně nebezpečnými HCFC, které nepředstavují přímou hrozbu pro ozónovou vrstvu, ale které se podílejí zase na globálním oteplování povrchu naší planety³. Jejich používání má rovněž další nepříznivé vlivy na životní prostředí, a proto nemohou být konečným řešením tohoto problému, ale pouze oddálením hrozící celkové katastrofy⁴⁻⁶.

Kromě ozónové vrstvy mají CFC a HCFC i negativní vliv na lidský organismus a to podle dlouhodobého sledování různých lidských aglomerací, hlavně na následující onemocnění resp. poruchy zdraví⁷:

- nádory mužských reprodukčních orgánů, hlavně rakovina varlat a celkový pokles mužské plodnosti, a to jak počtu, tak kvality spermií a také pokles hladiny hormonu testosteronu,
- nádory ženských reprodukčních orgánů, hlavně rakovina dělohy a prsu, endometrióza a pokles hladiny hormonu estrogenu,
- celkové poškození mnoha enzymů a neurotransmiterů navázaním CFC a HCFC na proteiny, což způsobuje změny hladin hormonů štítné žlázy, změnu metabolismu lipidů, imunotoxicitu a neurotoxicitu. Účinky se zde projevují už od narození dětí.

Spotřeba chlorovaných látek a chlorfluorovaných látek je v rámci celého průmyslu (papír, plasty, pesticidy a jiné) velmi vysoká. Pro naši sledovanou oblast je to např. v procentech světové produkce:

vehikula v oblasti barev, laků, mazadel a farmacie	2 %
chladiva pro chladicí zařízení a nosné plyny	2 %
rozpuštědla a čisticí prostředky pro technické účely	9 %
zpracování plastů, hlavně pěnové polyuretany	11 %

celkové množství jako průměr let 1994–1999 24 %

Z celkového množství min. 11 tisíc různých druhů chlorovaných a chlorfluorovaných látek se pro tyto účely používá hlavně asi 300 látek⁵. Nejvíce používanými jsou zatím: chloroform, metylchloroform, metylenchlorid, tetrachlormetan, CFC-113, H-1301, HCFC-22, HCFC-134, dibromchloropropan a jiné⁶. Jejich náhrada v praxi je zatím možná pouze omezeně a často si vyžaduje dodatečné technické úpravy na technologiích a také technických zařízeních.

Zde uvádíme pouze některé příklady:

vehikula: dusík, oxid dusný, mechanické pumpičky, resp. tlakový vzduch,

chlazení: amoniak, oxid uhličitý, isobutan tzv. chladivo R-600,

čištění: trichloretylen resp. perchloretylen, technický benzín, etery, pro mikroelektroniku hlavně isopropylalkohol a speciální pájecí pasty,

hašení: oxid uhličitý, pěny na bázi různých uhličitánů a močoviny,

pěnění: oxid uhličitý, dusík.

Podle Montrealského protokolu o látkách ničících ozónosféru (ODS) se průmyslové země zavázaly, že skončí s výrobou CFC a HCFC, a to postupně do roku 1996 a potom zrychleně tak, že se jejich výroba ukončí nejpozději do roku 2030. Rozvojové země (hlavně Čína) se zavázaly, že omezí výrobu CFC postupně do roku 2010 až o 100 % a do té doby také stanoví a oznámí datum zastavení výroby HCFC.

Vědecká zpráva o stavu ozónové vrstvy vypracovaná v rámci Programu pro životní prostředí OSN – United Nations

Environment Programme (UNEP) za rok 1994 uvádí, že jedním z mála zásadních kroků, které může svět podniknout, aby byl urychlen proces zlepšení stavu ozónové vrstvy během příštích padesáti let, je úplné zastavení emisí sloučenin HCFC do roku 2004 včetně¹.

I když se evropské země zavázaly přestat vyrábět a také používat HCFC nejpozději do roku 2015, stávající globální termíny vyloučení HCFC zásadním způsobem ale neodpovídají současné situaci². Chlorované etyleny svým účinkem ničí ozónovou vrstvu z řady chlorovaných rozpouštědel sice nejméně, přesto je jejich použití jako náhražek jen dočasné (chemické čištění textilu, odmašťování kovů apod.).

Zároveň se chemický průmysl snaží nahradit pokles použité CFC a HCFC na trhu zaváděním nových hydrofluorovaných uhlovodíků (HFC), protože tyto látky prakticky neničí ozón a tak se na ně nevztahují ustanovení Montrealského protokolu. V současnosti neexistuje pro emise HFC žádná závazná kontrola, což je nutno urychleně v rámci UNEP vyřešit.

LITERATURA

1. UNEP: *Montreal Protocol 1991*. Assessment, New York 1991.
2. UNEP: *Executive Summary, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone*. New York 1991.
3. Kolektiv: *Globální oteplování a jeho nebezpečí pro Zemi*. Greenpeace, Praha 1992.
4. Solomon S., Albritton D.: *Nature* 357, 33 (1992).
5. Solomon S., Mills M., Heidt L. E.: *J. Geophys. Res.* 97, 825 (1992).
6. Wagner J. C., Green A.: *Chemosphere* 26, 2039 (1993).
7. Hocman G.: *Chémia a karcinogenita*. Alfa, Bratislava 1986.

17 SORPCE HUMINOVÝCH LÁTEK NA VERMIKULITU

LUDEK JELÍNEK a ZDENĚK MATĚJKA

Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Ludek.Jelinek@vscht.cz

Huminové látky (HL) se vyskytují v půdách a povrchových vodách jako součást půdního a vodního humusu. Hlavní skupiny HL jsou fulvokyseliny (FK) a huminové kyseliny (HK). FK mají menší molekulu, obsahují více kyslíku než HK a jsou rozpustné jak v kyselém, tak v zásaditém prostředí. HK mají větší molekulu a vyšší podíl aromatického uhlíku než FK a jsou nerozpustné v kyselém prostředí. Významný podíl HL je v přírodě vázán na jílové minerály a hydratované oxidy kovů^{1,2}, je proto důležité sledovat roli struktury a vlastností HL na jejich adsorpci na jílových minerálech.

Vermikulit je vrstevnatý jílový minerál s vysokou kationtovou výměnnou kapacitou³. Složení ideálního vermikulitu se dá vyjádřit vzorcem $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}].nH_2O$, jedná se o 2:1 phyllosilikát, v kterém jsou dvě vrstvy tetraedrů SiO_2 spojeny oktaedrickou vrstvou $Mg(OH)_2$. Ve skutečnosti je v krystalické mřížce vermikulitu část atomů Si(IV) nahrazena atomy

Al(III) a Fe(III), tím vzniká na povrchu vrstvy (face surface) permanentní záporný náboj, který je kompenzován ionty K^+ . Náboj na hraně vrstvy (edge surface) je funkční pH a při nízkém pH je kladný podobně jako u dalších vrstevnatých minerálů³.

V této práci byl zkoumán vliv struktury HL, zejména HK na jejich adsorpci na vermikulitu. Byly použity půdní HL izolované z různých lokalit v Japonsku a izolované v souladu se standardní metodou IHSS⁵ a HK izolované z oxyhumolitu. 5 ml roztoku obsahujícího 50 mg.l⁻¹ HL a pufovaného pomocí 0,01 M-HEPES (*N*-[2-hydroxyethyl]piperazine-*N'*-[2-ethan-sulfonová kyselina]) o různém pH upravovaném pomocí NaOH a HNO₃ bylo třepáno s 0,02 g vermikulitu (průměr částic mezi 37–44 μm) 24 hodin při 303,14 K. Poté byl roztok zfiltrován a počáteční a konečné koncentrace HL byly stanoveny pomocí UV-VIS spektrofotometru ($\lambda = 400$ nm) uvažující závislost absorpance na pH.

Všechny HK vykázaly silnou sorpci na vermikulitu, zatímco sorpce FK byla zanedbatelná stejně jako v případě sorpce půdních huminových látek na vermikulitu v přítomnosti Pb(II) (cit.⁶). HK byly silně adsorbovány v oblasti nižšího pH (5–6) a se stoupajícím pH jejich sorpce klesala. To lze vysvětlit elektrostatickými interakcemi mezi záporně nabitými HK a kladně nabitým povrchem hran vermikulitu. Se vzrůstajícím pH dochází k desorpci HK jak se náboj hran vermikulitu mění na negativní a zároveň se zvyšuje záporný náboj HK neboť dochází k disociaci funkčních skupin.

Podíl HK navázaných na vermikulit silně závisí na jejich původu, tj. na struktuře. Některé HK jsou poměrně silně sorbovány v širokém rozmezí pH, zatímco u jiných dochází k silné desorpci v závislosti na pH. Jelikož obsah funkčních skupin je podobný u všech sledovaných HK, je pravděpodobné, že zde kromě elektrostatických interakcí hrají důležitou roli i další interakce mezi povrchem vermikulitu a HK, např. hydrofobní interakce.

Je možno vypořovovat závislost mezi aromaticitou (hydrofobicitou) skeletu HK a jejími adsorpčními vlastnostmi. Aromaticita HK byla určena UV spektroskopii při 254 a 273 nm (cit.⁷). Čím vyšší je aromaticita skeletu, tím vyšší je podíl HK adsorbovaný na vermikulitu. Jsou zde rozdíly mezi půdními HK a HK izolovanými z oxyhumolitu, které lze pravděpodobně připsat rozdílné molekulové hmotnosti, rozdílné struktuře a odlišné metodě přípravy HK.

U sledovaných vzorků byla pozorována dobrá korelace mezi podílem aromatického uhlíku a mírou adsorpcí na vermikulitu.

LITERATURA

1. Farrah H., Pickering W. F.: Proc. N. Z. Semin. Trace Elem. Health 200, 192 (1979).
2. Taylor M. D., Theng B. K. G.: Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 26, 765 (1995).
3. Jedinakova-Krizova V.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 208, 559 (1996).
4. Tomar K.P.: J. Indian Soc. Soil Sci. 45, 256 (1997).
5. Watanabe A., Itoh K., Arai S., Kuwatsuka S.: Soil Sci. Plant. Nutr. (Tokyo) 40, 601 (1994).
6. Jelinek L., Inoue K., Miyajima T.: Chem. Lett. 1999, 65 (1999).
7. Traina S. J., Novak J., Smeck N. E.: J. Environ. Qual. 19, 151 (1990).

18 SORPCE ARSENU NA ALUMINĚ

PETR JAREŠ, ZDENĚK MATĚJKA
a HELENA PARŠCHOVÁ

Ústav energetiky, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: jaresp@vscht.cz

Arsen – jeden z prvků, o kterém se dnes mluví v souvislosti se životním prostředím. V přírodě se vyskytuje ve formě sulfidů a doprovází často v malých množstvích další sulfidické rudy. Přirozeně se do vody dostává oxidací pyritu jako arseničnan. Následně se může vázat na hydratovaný oxid železitý, který se usazuje jako jedna ze součástí sedimentu. Antropogenním zdrojem arsenu jsou sklářský odpad, elektrárenský popílek, rudný průmysl, pesticidy atd.¹⁻³

Přestože se ve vodě vyskytuje v nízkých koncentracích (WHO doporučuje maximální koncentraci arsenu v pitné vodě na 10 μg.l⁻¹), je značně toxický pro svoje kumulování v organismu a inhibování biochemických oxidací. Jeho forma As^{III} je značně toxičtější než forma As^V. Proto je třeba arsen z vody odstraňovat¹.

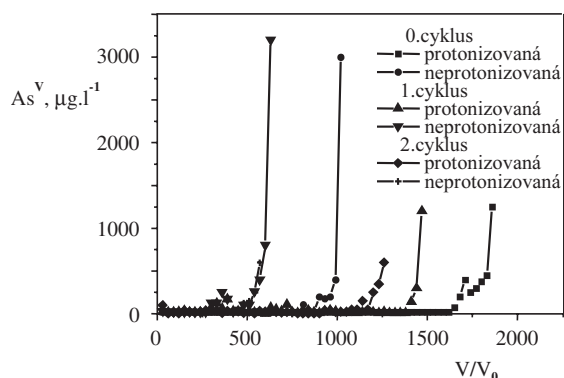
Existuje několik způsobů, jak jej odstranit. Při vyšších koncentracích, např. u odpadních vod s koncentracemi v mg.l⁻¹, se na snížení s úspěchem používá čiření železitými solemi. Další metodou je použití speciálně připravených sorbentů s polyolovou (sacharidovou) funkční skupinou. Mezi další metody lze zařadit ligandovou výměnu, membránové procesy a dokonce i použití silně basického anexu. Mezi nejvýznamnější metody patří použití aluminu (γ -forma Al₂O₃). Jedná se o anorganický sorbent, který je velice selektivní pro arsen. Jeho velkou nevýhodou je, jako u dalších anorganických sorbentů, jeho nízká mechanická stálost. Další nevýhodou je nedokonalá desorpce⁴⁻⁷.

Alumina, jakožto sorpční materiál, se používá v protonizované i neprotonizované formě. Regenerace se provádí 4 % NaOH. Protonizace se provádí 0,6 mol.l⁻¹ HCl. U regenerace i protonizace se používá zatížení kolony $s = 2 V/V_0 \cdot h^{-1}$ a objem roztoku 10 V/V₀. Při vlastní sorpci se používá zatížení $s = 6 V/V_0 \cdot h^{-1}$.

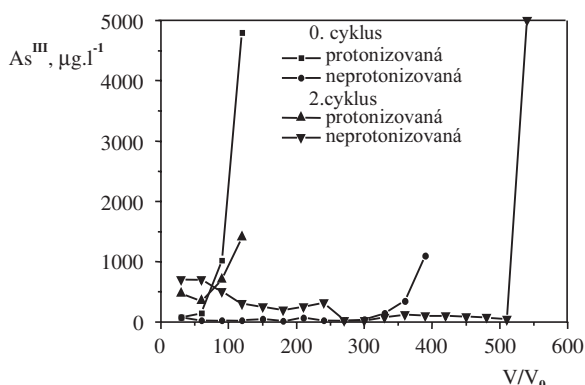
Na obě anorganické formy arsenu byla použita jak protonizovaná, tak neprotonizovaná alumina. Bylo použito kolonové uspořádání pokusu. Na vstupu bylo pro As^V použito 5 mg.l⁻¹ As jako Na₃AsO₄ a jako doprovodné anionty byly použity 1750 mg.l⁻¹ Cl⁻ a 600 mg.l⁻¹ SO₄²⁻, obě ve formě sodných solí. Pro As^{III} byla použita vstupní koncentrace 20 mg.l⁻¹ As jako NaAsO₂. Koncentrace doprovodných aniontů zůstávala stejná pro všechny typy pokusu.

Z obrázku 1 je patrný rozdíl užitkové kapacity pro As^V na protonizované a neprotonizované formě aluminu. U protonizované formy je patrný pokles užitkové kapacity v závislosti na počtu cyklů. Doprovázejícím jevem tohoto poklesu je též snižování objemu aluminu v koloně. U neprotonizované formy je zajímavé, že od 1. cyklu nedochází k zratelným poklesům jako u protonizované formy. Také zde není pozorovatelný pokles objemu aluminu v koloně.

Velice zajímavými výsledky se jeví sorpce As^{III} na alumině. Z obrázku 2 je vidět, že dochází k významné sorpci pouze na neprotonizované formě aluminu. Bohužel na této formě aluminu dochází ke zvýšenému pronikání, zvláště pak na začátku cyklu.



Obr. 1. As^{V} 5 mg.l^{-1} , SO_4^{2-} 600 mg.l^{-1} , Cl^- 1750 mg.l^{-1} zatížení $6 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$



Obr. 2. As^{III} 20 mg.l^{-1} , SO_4^{2-} 600 mg.l^{-1} , Cl^- 1750 mg.l^{-1} zatížení $6 \text{ V/V}_0 \text{ h}^{-1}$

Užití aluminu se jeví jako velice výhodné pro svoji velkou schopnost selektivně vázat arsen a pro její relativně nízkou cenu.

LITERATURA

1. Pitter P.: *Hydrochemie*, str. 219–221. SNTL, Praha 1990.
2. Cílek V.: *Vesmír* 77, 607 (1998).
3. Jakobson G.: Arsenic poisoning from groundwater in Bengal. *Cogeoenvironment Newsletter* 13, 1998, Australian Geological Survey.
4. Gupta A., Bandyopadhyay P., Mazumder D., Biswas R. K., Roy S. K., Alam M.: *Int. Workshop on Control of Arsenic Contamination in Ground Water*. Calcutta, India 2000.
5. Stoeber T., Roennfahrt K.: *Vom Wasser* 78, 363 (1992).
6. Brandhuber P., Amy G.: *Desalination* 117, 1 (1998).
7. Urase T., Oh J., Yamamoto K.: *Desalination* 117, 11 (1998).

19 SUBMERSNÍ KULTURY BASIDIOMYCETŮ – MATERIÁL PRO SORPCI TĚŽKÝCH KOVŮ Z ODPADNÍCH A PRŮMYSLŮVÝCH VOD¹

JIŘÍ GABRIEL a PETR BALDRIAN

Laboratoř biochemie dřevokazných hub, Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail gabriel@biomed.cas.cz

Basidiomycety, podobně jako jiné houby, obsahují ve svých povrchových strukturách vazebná místa pro těžké kovy. Jde z velké většiny o polysacharidy vnější vrstvy buněčné stěny, i když určitou roli hrají i pigmenty či peptidy. Schopnost hub akumulovat ze svého okolí kovy je velmi dobře známa z přírody: mezi nejznámější hyperakumulátory patří např. žampiony, muchomůrka červená nebo špičky. Dřevokazné basidiomycety (většinu z nich shrnuje veřejnost pod nepřesný název „choroše“) mají velmi nízké potravní nároky a z toho důvodu je lze poměrně snadno kultivovat laboratorně. Submersní kultivaci na třepačce lze získat pelety o velikosti 2 mm – 2 cm. Pelety mají velmi dobré mechanické vlastnosti a lze je tudíž snadno použít k biosorpčním experimentům ve vsádkovém i průtokovém uspořádání.

Jak bylo zjištěno, množství akumulovaného kovu závisí na několika faktorech. Nejdůležitější je chemická struktura sorbentu resp. „architektura“ buněčné stěny. Při experimentech se sorpcí kovů z ekvivalentních roztoků² jsme zjistili, že i blízké příbuzné druhy hub se chovají různě. Dále bylo zjištěno, že složení kultivačního média do značné míry ovlivnilo množství sorbovaného kovu. Laboratorními experimenty získané hodnoty obsahů kovů v houbových peletách bývají samozřejmě o několik řádů větší než obsahy kovů v běžně sbíraných plodnicích hub^{3,4}.

V konkrétním případě sorpce mědi dosahovaly hodnoty q_e ve vsádkových experimentech hodnot $0,022 \text{ mmol.g}^{-1}$ (*Daedalea quercina*, sítkovec dubový) až $0,099 \text{ mmol.g}^{-1}$ (*Lepista nuda*, čirůvka fialová) při pH optimu 3,5–4. Schopnost vázat kovy je možné někdy ještě zvýšit postkultivačními modifikacemi povrchu pelet. V případě mědi bylo např. nepatrně vyšších hodnot q_e dosaženo převařením pelet *Pleurotus sajor-caju* (hlíva) nebo *Schizophyllum commune* (klanolístky obecné), určitý vliv měla i expozice pelet mikrovlnnému záření (hlíva, sítkovec dubový; zvýšení q_e o 12 %). K výraznějšímu ovlivnění q_e dochází při expozici pelet koncentrovaným kyselinám nebo alkáliím⁵ (zdvojnásobení q_e při použití 1 M-HCl).

Obecně lze říci, že pelety dřevokazných hub vykazují stejné nebo i vyšší schopnosti vázat kovy z roztoků než řada dosud běžně studovaných plísňů nebo nižších hub. Protože však na rozdíl od nich je mycelium dřevokazných basidiomycetů obtížněji průmyslově dostupné, bude jejich využití patrně omezeno na speciální případy.

LITERATURA

1. Grant č. 204/99/1528, Grantová agentura České republiky.
2. Gabriel J., Mokrejš M., Bílý J., Rychlovský P.: *Folia Microbiol.* 39, 115 (1994).

3. Gabriel J., Vosáhlo J., Baldrian P.: *Biotechnol. Tech.* 10, 345 (1996).
4. Gabriel J., Baldrian P., Rychlovský P., Krenželok M.: *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 59, 595 (1997).
5. Gabriel J., Baldrian P.: *Mineralia Slovaca* 28, 343 (1996).

20 ELEKTROCHEMICKÉ ZPRACOVÁNÍ REGENERAČNÍHO ROZTOKU Z IONTOMĚNÍČOVÝCH KOLON PRO ODSTRAŇOVÁNÍ DUSIČNANOVÝCH IONTŮ¹

MARTIN PAIDAR^a, LUDĚK JELÍNEK^b,
KAREL BOUZEK^a a ZDENĚK MATĚJKA^b

^aÚstav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie, e-mail: paidarm@vscht.cz, ^bÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Jedním ze závažných problémů současnosti je znečištění zdrojů pitných a užitkových vod v řadě zemědělských oblastí dusíkatými látkami. Zdrojem dusičnanů v pitných vodách je zejména nadměrné používání průmyslových hnojiv. K odstranění dusičnanů z pitných a užitkových vod jsou nejčastěji používány silně bazické měniče aniontů (anexy) s funkční skupinou $-N^+Et_3$ nebo $-N^+Pr_3$ (cit.²). Tímto způsobem dochází k zakoncentrování dusičnanových iontů v odpadním regeneračním roztoku. S rostoucími nároky současné legislativy na ochranu životního prostředí rostou i požadavky na ekologicky přijatelnou likvidaci použitého regeneračního roztoku. To je důvod intenzivní snahy o nalezení vhodné kombinace ionoxového postupu s jiným procesem, který by dusičnany obsažené v regeneračním roztoku převedl na ekologicky méně závadnou formu, a tak umožnil roztok opakovaně použít k regeneraci iontoměniče v uzavřeném cyklu²⁻⁴. Výhodná se ukazuje kombinace iontové výměny s elektrochemickou redukcí. Jako regenerační činidlo pro regeneraci silně bazického anexu byl vybrán roztok $NaHCO_3$. Důvodem jsou jeho vlastnosti vhodné z hygienického hlediska.

Byl studován především vliv proudové hustoty na průběh katodické redukce dusičnanových iontů ve vsádkovém bezdiafragmovém elektrolyzátoru s Cu katodou a aktivovanou titanovou anodou při teplotě 20 °C. Složení regeneračního koncentrátu bylo: 1000 $mg \cdot dm^{-3}$ NO_3^- (ve formě $NaNO_3$); 84 $g \cdot dm^{-3}$ $NaHCO_3$; 400 $mg \cdot dm^{-3}$ $NaCl$; 400 $mg \cdot dm^{-3}$ Na_2SO_4 . Změny koncentrace dusičnanových, dusitanových a amonických iontů během redukce byly sledovány spektrofotometricky⁵. Koncentrace Cu iontů byla analyzována pomocí AAS (cit.⁶).

Byly provedeny experimenty při katodické proudové hustotě v rozsahu 1,9–6,7 $mA \cdot cm^{-2}$. Pro nízké proudové hustoty do 4 $mA \cdot cm^{-2}$ probíhá elektrochemická redukce dusičnanů s proudovými výtěžky přes 50 % při snížení koncentrace NO_3^- pod úroveň 50 $mg \cdot dm^{-3}$. Při proudových hustotách nad 4 $mA \cdot cm^{-2}$ dochází vlivem vývoje vodíku k postupné deaktivaci povrchu a to vede k inhibici redukce dusičnanů. Pokles aktivity elektrody připisujeme pravděpodobnému vzniku hydridu mědi.

Mechanismus redukce NO_3^- zahrnuje v prvním kroku pravděpodobně redukcí na NO_2^- . Tomu odpovídá prudký nárůst koncentrace NO_2^- na počátku elektrolyzy a následný pokles pod 5 $mg \cdot dm^{-3}$. Druhým krokem je redukce NO_2^- na amoniak. Během elektrolyzy dochází k zvyšování pH, jehož důsledkem dochází k odvětrávání amoniaku. Po elektrolyze byl roztok znovu použit k regeneraci anexu.

Po ukončení elektrolyzy dochází k rozpouštění Cu katody. Dlouhodobější rozpouštění může způsobit koncentraci Cu v elektrolytu v řádu desítek $mg \cdot dm^{-3}$. Proto byl studován vliv přítomnosti Cu iontů v regeneračním roztoku na kvalitu upravované vody a průběh desorpce. Přítomnost vyšších koncentrací Cu iontů (100 $mg \cdot dm^{-3}$) v regeneračním roztoku neměla pozorovatelný vliv na desorpci dusičnanů. Sorpce Cu iontů na anexu byla zanedbatelná. Nebylo prokázáno pronikání Cu do upravované vody. Koncentrace Cu v upravované vodě byla pod mezí detekce AAS (<0.01 $mg \cdot dm^{-3}$) a hluboko pod limitní hodnotou požadovanou normou na pitnou vodu ČSN 75 7111 (0,1 $mg \cdot dm^{-3}$)

LITERATURA

1. Grant č. 104/99/0433, Grantová agentura České republiky.
2. Matějka Z., Nevečeřalová D., Rejzlová O., Gromanová Š.: *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* 239, 26 (1999).
3. Pintar A., Batista J., Bercic G.: *Proc. 2nd European Congress of Chemical Engineering (EFCA Event 606)*. Montpellier, France 1999.
4. Paidar M., Roušar I., Bouzek K.: *J. Appl. Electrochem.* 29, 611 (1999).
5. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
6. Rubeška I., Moldan B.: *Atomová absorpční spektrofotometrie*. SNTL, Praha 1967.

21 KATALYZÁTORY PRO NÍZKOTEPLNÍ SPALOVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK¹

JAN RYMEŠ a KVĚTA JIRÁTOVÁ

Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 166 02 Praha, Česká republika, e-mail: rymes@icpf.cas.cz

Těkavé organické látky (VOC) jsou významným polutantem ovzduší ve velkých městech a průmyslových aglomeracích. Z umělých zdrojů souvisejících s lidskou činností pochází² přibližně 235 mil.t VOC ročně, zatímco globální emise uhlovodíků přírodní povahy se pohybují v rozmezí 830–2100 mil.t za rok. Evropa přispívá k celosvětově produkovánému množství VOC asi desetinou. Mezi tři hlavní zdroje VOC se řadí emise vzniklé při výrobě elektřiny (20 %), emise z automobilů (40 %) a emise vzniklé při výrobě a manipulaci s rozpouštědly (27 %).

Katalytické spalování VOC ve směsi se vzduchem představuje účinný a ekonomicky schůdný proces jejich odstranění z průmyslových odplynů. Účinnost procesu je závislá na vlastnostech katalyzátoru, uspořádání procesu, mimo to ji ovlivňuje i druhu spalované látky. Na podkladě experimentů²⁻⁴ byla

stanovena následující destrukční řada podle funkční skupiny VOC: alkoholy > aldehydy > aromáty > ketony > alkeny > alkany. Jako komerční spalovací katalyzátory se používají ušlechtilé kovy (Pt, Pd, Rh) na nosiči. Levnější alternativou k těmto katalyzátorům jsou sloučeniny na bázi oxidů přechodových kovů (Co_3O_4 , Mn_3O_4 , CuO , NiO), jež jsou ale méně stabilní, zejména v přítomnosti vody. Proto se na vývoji spalovacích katalyzátorů neustále pracuje. Zajímavá je kombinace malého množství Pt nebo Pd s oxidickým katalyzátorem.

Jinou možností je optimalizovat postup přípravy katalyzátorů a minimalizovat koncentraci drahých kovů na nosiči. Tato práce je věnována porovnání dvou postupů přípravy platinových katalyzátorů:

1) klasická impregnace nosiče Al_2O_3 vodným roztokem H_2PtCl_6 ,

2) nový postup nanášení platiny z W/O mikroemulzí.

W/O mikroemulzi můžeme definovat jako termodynamicky stabilní izotropní disperzi kapaliny v kapalném dispergujícím prostředí, oleji (obvykle nepolární nebo i polární organická látka). Dispergovanou fází je pak voda. Pro zabránění koalescence dispergovaných kapiček se používají povrchově aktivní látky (PAL). Význam metody spočívá v přípravě ultrajemných částic soli kovů nebo přímo částic kovů v roztoku mikroemulze s úzkou distribucí velikosti částic. Je známo, že disperzita kovu a velikost částic na nosiči hraje klíčovou roli při procesu spalování a je úzce spjata s aktivitou. Významné je také to, že mikroemulzní impregnace umožňuje připravit různé katalyzátory s úzkou distribucí velikosti částic a tak hledat optimum mezi velikostí částic a katalytickou aktivitou.

Katalytická aktivita připravených katalyzátorů stanovená při spalování toluenu byla porovnána s aktivitami komerčních katalyzátorů. Výsledky experimentů jsou uvedeny v tab. I. Z nich vyplývá, že katalyzátory na bázi Pt a Pd jsou při spalování toluenu aktivnější než oxidické CuMn katalyzátory. Katalyzátory obsahující Pt jsou aktivnější, tj. spalují toluen při nižších teplotách, než katalyzátory s Pd. Z hlediska metody impregnace nosiče se jednoznačně prokázalo, že katalyzátory připravené z W/O mikroemulzí jsou aktivnější než katalyzátory připravené impregnací z vodného roztoku. Další stu-

dium této nové metody pravděpodobně umožní získat ještě aktivnější katalyzátory než jsou stávající komerční.

LITERATURA

1. Grant č. A4072904/1999, Grantová agentura Akademie věd ČR.
2. O'Halley A., Hodnett B. K.: *Catal. Today* 54, 31 (1999).
3. Palazzolo M. A., Tichenor B. A.: *Environm. Progr.* 6, 172 (1987).
4. Hermia J., Vigneron S.: *Catal. Today* 17, 349 (1993).

22 CLEANER PRODUCTION – A FUNDAMENTAL PROBLEM IN EDUCATING GRADUATES IN APPLIED CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT

JIRÍ MATOUŠEK

Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: matousek@fch.vutbr.cz

Sustainable development is actually a complex and multifacet phenomenon and a true development strategy of the post-modern society, encompassing environmental, economic, scientific, scientific-technological, technological, socio-economic, political, socio-political, military-political, military-technological, legal, cultural, ethical, moral and pure human dimensions. Any anthropogenic and technological activities entering the 21st century should be carried out within the framework of this strategy (which has no reasonable alternative), respecting the limited carrying capacity of the Earth, meaning not only turn of fossil to the renewable resources but also all kinds of environmental impact.

Till now, the technocratic approach in the education of engineers still exists, aimed mainly to the highest productivity of all engineer's activities from ideas, over fundamental and applied research, advanced research and development, design

Tabulka I

Přehled testovaných katalyzátorů, reakční podmínky: $F/W = 10 \text{ l} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, koncentrace toluenu ve vzduchu $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, rychlost záhřevu pece $3,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$

Označení kat.	Aktivní složka	Obsah kovu [hm.%]	Výrobce	T_{50} [°C]	T_{90} [°C]
N-220	Pt	0,2	Süd Chemie AG	151	170
M02; M03; M04	Pt	0,3; 0,1; 0,05	ÚCHP Praha	154; 161; 167	177; 186; 189
3902R	Pt	0,5	Chemopetrol Litvínov	158	183
I01; I02	Pt	0,3; 0,1	ÚCHP Praha	206; 211	233; 246
4031	Pd	0,2	Chemopetrol Litvínov	191	228
BASF R 0-25/50	Pd	–	BASF Ludwigshafen	248	279
N-140	Cu/Mn	–	Süd Chemie AG	–	229
ENVICAT	Cu/Mn	–	Solvay catalysts GMBH	–	239
CuMnKAT2	Cu/Mn	–	Chemopetrol Litvínov	–	256
CCE	Cu/Mn	–	CCE Brusel	–	332

M – připravené z W/O mikroemulzí, I – připravené z vodných roztoků H_2PtCl_6

and control of production process and its cost-effectiveness. This has been in agreement with the leading idea of economic growth and high productivity in the modern capitalist society measuring the living standard only according to the material consumption and posing thus pressure on ever increasing productivity and volume of material production, consuming more and more non-renewable raw materials and energy and taking not into account limited resources and carrying capacity of the Earth.

Graduates of technical universities possess a specific position in the society's elite due to their role in material sphere and any technogenic activities connected with material production, flows of materials and energy, mobility, housing etc. and even to their role in non-material sphere, such as state and public administration, education, health care, media, inner and outer security, services etc. All these activities have environmental impact, both positive and negative, intentional and non-intentional, direct and indirect. The activities of engineers should be intentionally oriented towards forming and protection of environment and to considerable decrease of harmful consequences of their activities. It is to be stressed that the role of engineers in any society is inherently active and therefore their education must take this crucial element of engineer's characteristics into consideration.

The above mentioned technocratic approach of engineers is based on overestimation of general propedeutic and special disciplines and mostly fully neglecting formation of biological feeling, respect to nature and environment, social and environmental ethics, as well as a system of moral commitments and professional responsibility.

Some effort to inform undergraduates on the environmental impact of the industrialised society already exists. At all faculties, there is at least one discipline dealing with this problem but in general, with the exception of specialists educated for sanitation and remediation of already damaged or at least injured environment, engineers are not systematically prepared for the tasks awaiting the whole population of engineers (independent of their branch) in the 21st century, which are already envisaged in the legislation of EU and required by the legislation of some EU countries (The Netherlands, Germany, France, Sweden, Finland etc.) which have formulated their national environmental policy based on the principles of sustainable development.

It is obvious that the best elaborated system of environmental education exists at the faculties of chemical technology due to the character of chemistry, chemical technology, penetration and proliferation of their products into all human activities.

The development in minimizing environmental impact of chemical technologies has already proceeded through main steps, starting with dilution of emission, to contemporary

end-of-pipe solution, i.e. capture of emission to air, waste water cleanup and collection of waste.

Current and future requirement to chemical technologies, consistent with the strategy of sustainable development encompass a fully new approach, including the concept of cleaner technologies. This means pollution prevention and waste minimization, wasteless technologies or at least minimum wastes, indoor recycling or outdoor recycling assurance. Such new approach needs thorough analysis of material and energy flows, material and energy balance, avoiding of emissions to air, water and soil and thinking on the fate of product in its whole life cycle (i.e. from mining raw materials over all production and transportation steps till the moment of loss of useful properties and change to waste and reuse). This means that the solution lies in the first line in the pre-production steps, from ideas, over oriented fundamental and applied research, advanced research and development to projects and design of production. The only way in many cases is considerable change in the technological process or change of the product or of its precursors.

At present, there is already the first experience in the introduction of the concept of cleaner production within the framework of a system having environmental, economic and management facets. This can be witnessed by the approach of the pollution prevention, applied in the US or in the approach of the EU standards in the series of ISO 14000, including the EMS (environmental management system), EMAS (environmental managing and auditing scheme), EL (environmental labelling), LCA (life cycle analysis) and all other instruments of cleaner production, as reflected in the ISO series 14 000, consistent and cross-linked with the respective ISO series 7 000 and 9 000. This clearly shows the existing and build-up intercorrelation and interdependence of production and trade corresponding to the fundamentals of macro- and microeconomics not neglecting ecological and social aspects.

Experience of the Faculty of Chemistry, Brno University of Technology with its two-step system of environmental education, developed by the Institute of Environmental Chemistry and Technology is presented. The problem of sustainable development seems to be scattered, even if systematically among a couple of disciplines mainly of the study branch Environmental Chemistry and Technology.

Therefore we introduce a new discipline (in the 9th term) named as "Sustainable Development and Cleaner Production" with accumulated information till now contained in other disciplines. Planned introduction if this discipline reflects also requirements for engineer's knowledge and skill given by the membership of the Czech Republic in OECD, as well as by its association and future full membership in the EU.

Main goals and contents of this discipline are enlightened and discussed in details.

01 STUDIUM CHIRÁLNÍCH SYNTHONŮ AMINOKYSELIN

ALEXANDR POPKOV a MICHAL KUTÝ

Laboratoř biomembrán, Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika, e-mail: sasha@jcu.cz

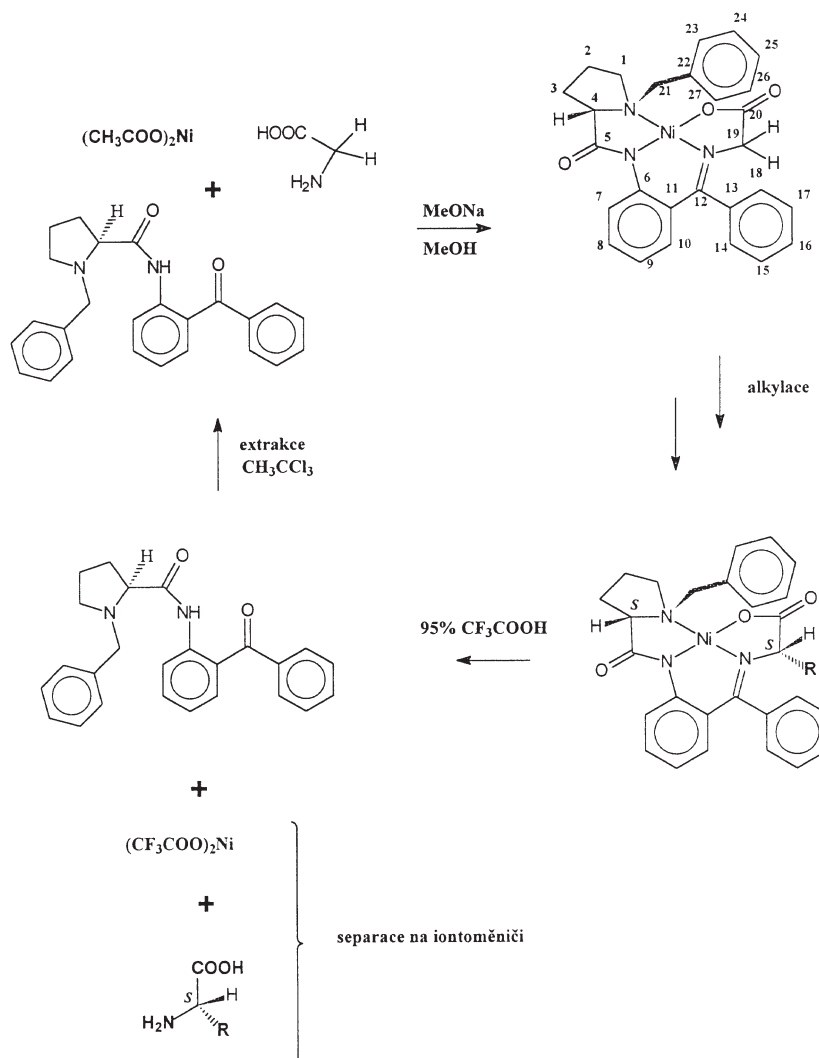
Vývoj chirálních Ni(II) komplexů jako synthonů α -aminokyselin probíhá od začátku 80. let¹. Úsilí skupin organických chemiků²⁻⁴ a radiochemiků⁵ bylo soustředěno na preparativní využití komplexů vyvinutých již v polovině 80. let (obrázek 1)⁶. Ojedinelé snahy o pochopení mechanismu vzniku asymetrické indukce neměly úspěch^{7,8}.

Naše skupina se zabývá výzkumem struktury těchto komplexů s cílem najít spolehlivou cestu zvýšení jejich užitečných vlastností jak pro preparativní využití ve farmaceutickém průmyslu, tak i pro přípravu vysoce radioaktivních (poločas rozpadu 20 min) [¹¹C]-značených aminokyselin používaných k diagnostice metastáz zhoubných nádorů v nemocnicích (vy-

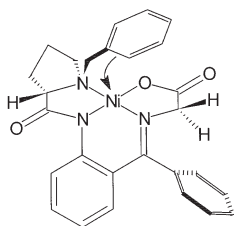
bavených pozitronovým emisním tomografem (PET) nebo jeho historickým předchůdcem, jednofotonovým emisním tomografem (SPECT))⁹.

Studium konformací několika komplexů v jejich deuteriochloroformových roztocích vedlo k úvahám o vhodnosti *ortho*-poloh benzylové skupiny pro zavedení substituentů s cílem zvýšit asymetrickou indukci alkylačních reakcí¹⁰.

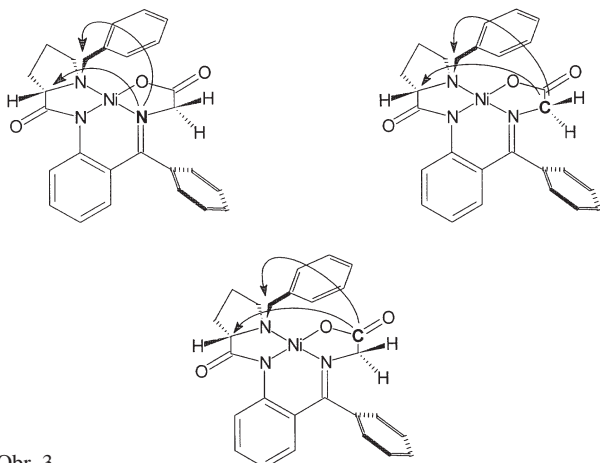
Blízkost π -systému benzylové skupiny a niklu zjištěná na základě rentgenové strukturní analýzy vedla k formulaci hypotézy o slabé vzájemné interakci (obrázek 2). Zesílení této interakce by mohlo být využito pro další zvýšení sterického stínění *re*-strany komplexů. Zbývalo vyřešit, zda zmíněná interakce se projevuje pouze v pevném stavu nebo také v roztoku. Částečnou interpretaci ¹³C-NMR spektra v pevném stavu komplexu odvozeného od glycinu byla prokázána podobnost jeho konformací v deuteriochloroformovém roztoku a v pevném stavu¹¹. Z praktických důvodů je však důležitější studium komplexů v aprotických rozpouštědlech nebo v methanolu, které se používají pro provedení alkylací. Srovnání chemických posunů uhlíků v NMR spektrech měřených v různých rozpouštědlech a v pevném stavu neposkytlo jednoznačné určení konformací vzhledem k obtížnosti úplné interpretace



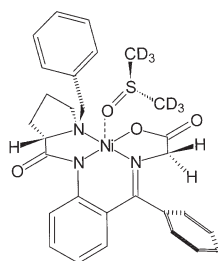
Obr. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.



Obr. 4.

^{13}C -NMR spekter v pevném stavu. Interakce mezi π -systémem benzylové skupiny a orbitály niklu byly sledovány prostřednictvím spin-spinových interakcí na velkou vzdálenost (obrázek 3)¹². Zmíněné interakce se projeví pouze v deuteriochloroformových roztocích. V deuteriodimethylsulfoxidových roztocích všech tří zkoumaných glycinových komplexů interakce zcela chyběly, což je pravděpodobně způsobeno vytlačováním benzylové skupiny z apikální polohy lépe koordinující molekulou dimethylsulfoxidu (obrázek 4)¹³.

Pro hlubší porozumění pozorovaných jevů bylo rovněž použito teoretického aparátu kvantové chemie.

Optimalizovaná geometrie komplexu odvozeného od glycinu (metodou RHF/6-311G*) vykazuje odchylku od geometrie v krystalickém stavu, což je zřejmě způsobeno nedostatečnou přesností použité metody. Výpočty aplikující metody poruchové a metody hustotního funkcionálu (DFT) s odpovídajícími bázemi jsou pro svoji výpočetní náročnost limitovány dosud dostupným hardwarem (superpočítači českých výpočetních center). Přes zmíněné nedostatky byla optimalizovaná geometrie použita pro výpočty posunů uhlíků v ^{13}C -NMR spektru. Většina vypočítaných posunů byla v dobré shodě

s experimentem (průměrná odchylka 7,4 ppm). Největší odchylky byly pozorovány u atomů C-6 ($\Delta\delta = -17$ ppm), C-12 ($\Delta\delta = -62$ ppm) a C-19 ($\Delta\delta = 15$ ppm), což je pravděpodobně způsobeno menším stíněním aromatickým systémem benzylové skupiny z důvodu větší vzdálenosti mezi tímto systémem a atomem niklu v optimalizované struktuře v porovnání s krystalovou geometrií.

Teoretické hodnoty řádu vazeb na experimentálně získané geometrii vypovídají o tom, že mezi atomem niklu a C-22 existuje slabá, 0,295 nm dlouhá kovalentní vazba řádu 0,3 (například řád vazby Ni-O je 0,6), což podporuje výšeformulovanou hypotézu.

Aplikace získaných poznatků vedla k návrhu nového stereospecifického synthonu¹⁴, pomocí kterého byl připraven [^{13}C]alanin s enantiomerním přebytkem převyšujícím 97 % (cit.¹⁵).

Autoři děkují dr. J. Czernekovi a dr. L. Rulíškoví za konzultace a Ústavu výpočetní techniky MU v Brně, Pražskému superpočítačovému centru při ÚVT UK a Společnému superpočítačovému centru ČVUT-VŠCHT-IBM v Praze za poskytnutí výpočetní a strojové kapacity.

LITERATURA

1. (a) Belokon Y. N., Zeltcer I. E., Ryzhov M. G., Saporovskaya M. B., Bakhmutov V. I., Belikov V. M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 180 (1982); (b) Belokon Y. N., Chernoglazova N. I., Kochetkov C. A., Garbalinskaya N. S., Belikov V. M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 171.
2. Belokon Y. N.: Pure Appl. Chem. 64, 1917 (1992).
3. Soloshonok V. A., Cai C., Hruby V. J.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., in press.
4. Fishwick C. W. G., Sanderson J. M., Findlay J. B. C.: Tetrahedron Lett. 35, 4611 (1994).
5. Fasth K. J., Langstrom B.: Acta Chem. Scand. 44, 720 (1990).
6. Belokon Y. N., Bulychev A. G., Vitt S. V., Struchkov Y. T., Batsanov A. S., Timofeeva T. V., Tsyryapkin V. A., Ryzhov M. G., Lysova L. A., Bakhmutov V. I., Belikov V. M. J. Am. Chem. Soc. 107, 4252 (1985).
7. Belokon Y. N., Maleev V. I., Saporovskaya M. B., Bakhmutov V. I., Timofeeva T. V., Batsanov A. S., Struchkov Y. T., Belikov V. M.: Koord. Khim. 14, 1565 (1988).
8. De B. D., Thomas N. R.: Tetrahedron: Asymmetry 8, 2687 (1997).
9. (a) Popkov A., Jirman J., Nádvořník M., Sopková J., Čísařová I., Manorik P. A., Gee A.: Chem. Listy 92, 266 (1998); (b) Popkov A., Nádvořník M., Hazell R., Lyčka A., Gee A.: Chem. Listy 93, 728 (1999).
10. Jirman J., Popkov A.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 990 (1995).
11. Popkov A., Hazell R., Jakobsen H. J., Manorik P. A., Lyčka A., Gee A.: XXIII. Konference organických chemiků, Litomyšl, KS17, Pardubice 1998.
12. (a) Jirman J., Nádvořník M., Sopková J., Popkov A.: Chem. Listy 91, 1018 (1997); (b) Jirman J., Nádvořník M., Sopková J., Popkov A.: Magn. Reson. Chem. 36, 351 (1998).

13. Popkov A., Manorik P. A., Weidlich T. Chem. Listy 93, 758 (1999).
14. Popkov A., Nádvořník M., Lyčka A., Gee, A. D.: *Proc. 219th Nat. Meet. Amer. Chem. Soc.*, San Francisco, Vol. 2, Paper 5, ACS, San Francisco 2000.
15. Popkoff A., Gee A.: *J. Labelled Compd. Radiopharm.* 42, 138 (1999) (Supplement 1).

02 STABLE AND UNSTABLE ROVIBRATIONAL STATES – ROUTE TO CHAOS

JERZY KONARSKI

Faculty of Chemistry, A.Mickiewicz University of Poznan, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland, e-mail: konarski@ROVIB.amu.edu.pl

Consequences of rotational-vibrational (rovibrational) states for stability of periodic or quasiperiodic internal motions of elements of a molecule around its equilibrium position which is defined as a configuration with minimum of internal energy will be discussed in this lecture.

For this purpose value of stability matrix A (see for example^{1,2}) was calculated for two fixed points, namely r_0 which describes distance between elements of a non-rotating molecule and r_1 which is the distance for rotating one.

The calculation³ shows that for all molecules the character of the fixed point depends on rotational and vibrational quantum numbers v and J , respectively.

Below some J called the critical rotation quantum number J_c , both fixed points, namely r_0 and r_1 are nodes i.e a motion considered in their vicinity is stable, but above J_c the motion around r_0 is unstable, whereas around r_1 is stable. As a consequence a molecule changes its shape above the critical value of J .

Confirmation of these conclusions have been obtained for water molecule⁴ for which Poincare sections, and power spectra have been calculated as a function of energy.

It has been shown that at the critical quantum state a molecule enter into a chaos state which may lead to its decomposition. The space of the chaos state has fractal dimension which may be calculated by the Kaplan-York conjecture⁵. This point of view has been confirmed by shape of Poincare sections, positive value of the Lapunov exponent and shape of the power spectrum.

However, above this point the system return to the periodic or quasiperiodic motion which have regular Poincare sections, as well as the power spectrum and zero value of the Lapunov exponent.

REFERENCES

1. Arnold V. I: *Mathematical Method in Classical Mechanics*. Springer Verlag, New York 1978.
2. Devaney R. O.: *An Introduction to Chaotic Dynamical System*, 2nd ed. Benjamin/Cummings, Menlo Park 1986.
3. Konarski J.: *Acta Phys. Pol.* 96, 353 (1999).
4. Stanek J., Konarski J.: *Int. J. Chaos Bifurc.* 10, 1 (2000).
5. Baker G. L., Gollub J. P.: *Chaotic Dynamics: An Introduction*, 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge 1996.

03 TERMODYNAMIKA MICELIZÁCIE DODECYL-, TETRADECYL-, HEXADECYL- A OKTADACYLTRIMETYLAMÓNÍUM BROMIDOV ZA PRÍTOMNOSTI ADITÍV¹

JARMILA OREMUSOVÁ a OLGA GREKSÁKOVÁ

Katedra fyzikálnej chémie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: Greksakova@fpharm.uniba.sk

Termodynamické údaje o micelizácii pri rôznych podmienkach sú potrebné pre pochopenie tvorby miciel iónových alebo neiónových tenzidov. Vlastnosti micelárnych roztokov, ako sú kritická micelová koncentrácia (CMC), agregáčnè číslo, veľkosť a tvar miciel a iné, závisia od rovnováhy medzi hydrofilnou a hydrofóbnou interakciou². Pre iónové tenzidy môžu byť tieto rovnováhy modifikované napr. prídavkom solí, komplexáciou protiiónov, prídavkom alkoholu a ďalších substancií, ktoré môžu byť solubilizované do miciel. Agregácia a povrchové vlastnosti tenzidov v roztokoch závisia od povahy a množstva pridaného aditíva. Pretože tenzid – alkohol – voda sú často používané médiá v mnohých praktických aplikáciách, je dôležité prešetriť vplyv rôznej dĺžky alkylového reťazca alkoholov na micelizáciu tenzidov. Vychádzajúc z týchto poznatkov, predložená práca pojednáva o micelárnych vlastnostiach štyroch komerčne dostupných tenzidov [dodecyl (DDTMABr), tetradecyl (TDTMABr), hexadecyl (HDTMABr) a oktadecyltrimetylamónium bromidov (ODTMABr)] vo vode a v alkoholoch [metylalkohol (MeOH), etylalkohol (EtOH), *n*-propylalkohol (PrOH) a *n*-butylalkohol (BuOH) konduktometricky.

Z nameraných konduktívnych kriviek vykazujúcich výrazné zlomy, bola metódou najmenších štvorcov vypočítaná CMC študovaných látok v rozpúšťadlách ako priesečník dvoch priamkových častí závislostí. Hodnoty CMC látok sa znižujú zvyšovaním dĺžky alkylového reťazca tenzidu i alkoholu. Zmeny CMC spôsobené zvyšovaním teploty sústavy, zmenou dĺžky alkylového reťazca ako aj prídavku aditív, môžu byť analyzované z hľadiska modelu fázovej separácie³, alebo rovnovážneho modelu tvorby miciel⁴.

Termodynamické veličiny micelizácie – zmena štandardnej mólovej Gibbsovej energie ($\Delta_m G^0$), entalpie ($\Delta_m H^0$) a entropie micelizácie ($\Delta_m S^0$) boli vypočítané podľa vzťahov⁵:

$$\Delta_m G^0 = RT \ln \text{CMC} \quad (1)$$

$$\Delta_m H^0 = -RT^2 \frac{\partial (\ln \text{CMC})}{\partial T} = -RT^2 (B + 2CT) \quad (2)$$

$$\Delta_m S^0 = \frac{\Delta_m H^0 - \Delta_m G^0}{T} \quad (3)$$

Hodnoty $\Delta_m G^0$ klesajú v sledovanom teplotnom intervale vo všetkých rozpúšťadlách len o 1 kJ.mol⁻¹, kým pokles hodnôt $\Delta_m H^0$ a $\Delta_m S^0$ je oveľa výraznejší.

Zo závislostí $\ln k = f(1/T)$ boli pre všetky študované

sústavy vypočítané aktivačné energie micelizácie E_A , ktoré pri všetkých študovaných látkach prechádzajú maximom v propylalkohole (tabuľka I).

Tabuľka I

Vypočítané aktivačné energie pre študované látky vo vode a v alkoholoch

Látka	E_A [kJ.mol ⁻¹]			
	DDTMABr	TDTMABr	HDTMABr	ODTMABr
Voda	16,99	19,93	23,04	26,85
MeOH	8,92	11,36	11,44	11,52
EtOH	16,03	17,09	13,67	15,49
PrOH	18,28	19,16	18,88	22,04
BuOH	15,09	17,75	16,48	17,26

LITERATÚRA

- Grant č. 1/5171/98, Vedecká grantová agentúra MŠ SR.
- De Lisi R., Milioto S.: Chem. Soc. Rev. 23, 67 (1994).
- Healy T. W., Drummond C. J., Greiser F., Murray B. S.: Langmuir 6, 506 (1993).
- Moroi Y.: J. Colloid Sci. 122, 308 (1988).
- Oremusová J., Greksáková O.: Tenside Surf. Det. 36, 322 (1999).

04 ÚLOHA SPECIFICKÉ A NESPECIFICKÉ SORPCE PŘI IMOBILIZACI TĚŽKÝCH KOVŮ NA ALTEROVANÉM ČERNÉM UHLÍ¹

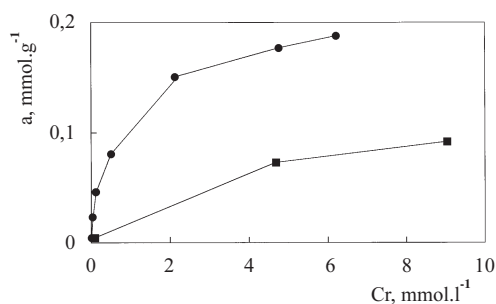
BOLESLAV TARABA a ROMAN MARŠÁLEK

Katedra chemie Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity, ul. 30. dubna 22, 701 03 Ostrava 1, Česká republika, e-mail: boleslav.taraba@osu.cz

Snaha nalézt levné sorbenty pro odstranění polutantů z odpadních vod přivedla k posouzení sorpčních vlastností rovněž přírodní uhelné hmoty. Byla popsána výrazná schopnost hnědých uhlí a lignitů imobilizovat těžké kovy^{2,3}, použití černých uhlí (bez dodatečných úprav) již tak nadějně není⁴. Určitý potenciál z tohoto pohledu ale skýtají tzv. alterovaná černá uhlí⁵, jejichž strukturní i texturní variabilita dává předpoklad i pro sorpční aplikace.

Cílem práce bylo zhodnotit imobilizační schopnosti alterovaných černých uhlí vůči Cd^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} iontům a posoudit úlohu specifické sorpce (iontové výměny) a nespecifické sorpce (coulombické interakce na elektrické dvojvrstvě⁶) při procesu imobilizace na těchto matricích.

Výchozí vzorkovou základnu tvořilo oxidačně alterované uhlí (vyznačující se mj. vyšším obsahem kyslíku), teplotně alterované uhlí (se zvýšeným obsahem uhlíku a rozsáhlejším specifickým povrchem) a původní, nealterované černé uhlí. Jako určitá porovnávací báze byl pak proměřen vzorek huminových kyselin (vyseparovaných z oxidačně alterovaného uhlí) a aktivní uhlí HS4 (MCHZ Hrušov). Vzorky byly po-



Obr. 1. Adsorpční izotermy Cu^{2+} na oxidačně alterovaném uhlí (●) a aktivním uhlí HS4 (■) při pH 3 (zrnitost vzorků 0,06–0,25 mm, teplota 22 ± 2 °C)

drobeny elementární analýze, byla stanovena distribuce kyslíkatých skupin (COOH, C=O, OH, –O–). Textura vzorků byla charakterizována smáčecí kalorimetrií, hodnotou pH jejich vodné suspenze a pomocí adsorpce dusíku při -196 °C. Vlastní sledování adsorpce Cd^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} iontů (jako dusičnanů) pak byla provedena vsádkovým (batch) uspořádáním s použitím ICP-AES jako analytické koncovky. Adsorpční izotermy byly proměřeny při úrovních pH 3 a 5.

Bylo zjištěno, že imobilizaci sledovaných iontů lze formálně kvantifikovat Langmuirovou izotermou (ve všech případech $r^2 > 0,952$), přičemž adsorpční afinita iontů vůči sledovaným sorbentům se zvýrazňuje s rostoucím pH a má posloupnost $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$. Z přírodních uhlí bylo maximální naadsorbované množství ($0,75$ mmol Pb^{2+} .g⁻¹, pH 5) stanoveno u oxidačně alterovaného uhlí, jehož adsorpční kapacita je zcela srovnatelná s hnědouhelnými typy^{2,3} a je výrazně vyšší nežli adsorpční kapacita aktivního uhlí HS4 (viz obr. 1).

Bylo prokázáno, že adsorpční kapacita vzorků je rozhodující měrou determinována koncentrací O + S funkčních skupin umožňujících výměnu kationtů. Dominantní roli přitom hrají karboxylové skupiny, ale evidentně se na výměně iontů podílejí i jiná funkční seskupení.

Úloha nespecifické sorpce při imobilizaci iontů na uhlíkatých látkách je zcela minoritní a stává se významnější pouze u vzorků s bohatě vyvinutým (mikro)porézním systémem – jako například u aktivního uhlí HS4 (vnitřní povrch HS4 = 1190 m².g⁻¹ oproti 1 až 10 m².g⁻¹ pro všechny ostatní sledované vzorky).

LITERATURA

- Grant č. 105/99/0225, Grantová agentura České republiky.
- Kuhr J. H., Robertson J. D., Lafferty C. J., Wong A. S., Stalnaker N. D.: Energy Fuels 11, 323 (1997).
- Horáček J., Soukupová M., Punčochář M., Slezák J., Drahoš J., Yoshida K., Tsutsumi A.: Proc. 2nd Int. Symp. Exhib. on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, 129, Budapest 1994.
- Brožová J.: Bakalářská práce. Ostravská univerzita 1997.
- Klika Z., Kraussová J.: Int. J. Coal Geol. 22, 217 (1993).
- Mattson J. S., Mark H. B. Jr.: Activated Carbon (Surface Chemistry and Adsorption from Solution. Marcel Dekker, New York 1971.

05 SONOELEKTROCHEMIE A HETEROGENNÍ SONOCHEMIE. FYZIKÁLNÍ POHLED¹

JIRÍ KLÍMA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha, Česká republika, e-mail: klima@jh-inst.cas.cz

Prvé sonochemické a sonoelektrochemické práce byly publikovány již kolem roku 1930 (cit.^{2,3}), využití ultrazvuku v chemii⁴ a elektrochemii⁵ prožívá v posledním desetiletí velký rozvoj a zdroj ultrazvuku – ultrazvukovou lázeň – najdeme skoro v každé chemické laboratoři. Přesto je využití ultrazvuku v chemické laboratoři většinou záležitostí „pokusu a omylu“ a v literatuře najdeme běžně nepřesné či dokonce chybné interpretace. Ve svém příspěvku se chci věnovat fyzikálnímu mechanismu působení ultrazvuku na (elektro)chemické reakce u rozhraní kapalinalpevná fáze a na něm a záležitostem experimentálními.

Sonikace (ozařování ultrazvukem) roztoku v blízkosti pevné fáze (katalyzátor, reaktant, elektroda) vede zejména ke třem efektům:

- radiační tlak ultrazvuku vznikající v důsledku jeho absorpce vede k makroskopickému pohybu roztoku (akustické proudění – acoustic streaming⁶);
- oscilace mikrobublin v blízkosti i přímo na povrchu pevné fáze (t.zv. stable cavitation) je spojena s mikroskopickým prouděním a turbulencí v jejich okolí (microstreaming⁷);
- kolapsy kavitujících bublin (transient cavitation) u povrchu elektrody vedou k vytváření mikroskopických „stříků“ roztoku (microjetting^{8,9}) dopadajících na povrch.

Všechny tyto tři mechanismy mohou vést ke zvýšení transportu látek (výchozích látek, meziproductů i produktů) k povrchu a od něj (vedou tedy např. k růstu elektrochemického proudu v případech jednoduchých procesů nekomplikovaných chemickou reakcí či adsorpcí).

Avšak pouze třetí z nich – mikrojetting, který je spojen s pulsy vysokého tlaku^{10,11}, může vést k modifikaci (aktivaci) povrchu. Podmínkou pro tvorbu mikrojetů je kavitace spojená s kolapsy kavitujících bublin. K té dochází pouze pokud je lokální intenzita ultrazvuku v blízkosti rozhraní vyšší než kavitační práh¹². K zajištění dostatečné intenzity je nutné nejen dosáhnout dostatečné intenzity na povrchu zdroje ultrazvuku, ale zajistit přenos ultrazvukové energie k rozhraní. To je možno zajistit volbou *a*) vhodného zdroje (výkon, tvar, rozměr), *b*) vhodného tvaru reakční nádoby (tvar, velikost, vzdálenost zdroj–rozhraní) a *c*) velikosti vnějšího tlaku. Vhodnou i nevhodnou volbu lze ilustrovat na příkladech z našich výsledků i z literatury (např.^{5,11,13}).

LITERATURA

- Grant č. 203/97/0866, Grantová agentura České republiky.
- Richards W. T., Loomis A. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 42, 3086 (1927).
- Moriguchi N.: *J. Chem. Soc. Jpn.* 55, 349 (1934).
- Lucas J. L.: *Synthetic Organic Sonochemistry*. Plenum Press, New York 1998.
- Walton D. J., Pull S. S.: *Advances in Sonochemistry* (Mason T. J., ed.), sv. 4. JAI Press, 1996.

- Nyborg W. L., v: *Physical Acoustics* (Mason W. P., ed.), sv. 11. Academic Press, New York 1975.
- Coakley W. T., Nyborg W. L., v: *Ultrasound: Its Applications in Medicine and Biology* (Fry F., ed.). Elsevier, Amsterdam 1978.
- Lauterborn W., Bolle H.: *J. Fluid Mech.* 72, 391 (1975).
- Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* 367, 297 (1994).
- Plesset M. S., Chapman R. B.: *J. Fluid. Mech.* 47, 283 (1971).
- Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* 399, 147 (1995).
- Neppiras A. E.: *Phys. Rep. (Rev. Sect. Phys. Lett.)* 61, 159 (1980).
- Klíma J., Bernard C.: *J. Electroanal. Chem.* 462, 181 (1999).

06 KLASTRY A AGREGÁTY V SOUČASNÉM POHLEDU

OLDŘICH FISCHER a EVA FISCHEROVÁ

Katedra teoretické a fyzikální chemie Masarykovy Univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

Jde o sdělení věnované sledování shluků atomů, iontů a molekul tvořících „nanočástice“ na základě sil krátkého a dlouhého dosahu. Vedle označení shluku částic anglickým výrazem *cluster* užívá se také prakticky pro stejný soubor názvu agregát zdůrazňující jeho vznik z jednotlivých částí či názvu „nanočástice“ upřednostňujícího velikost vzniklého shluku a jeho celistvost.

Klastry (shluky) molekul v plynné fázi sloužily původně k čistě statistickému popisu chování neideálních plynů. Současné fyzikální a chemické studie si všímají struktury, stability a využití klastrů (nanočástic) ve všech fázích. Na dřívější práce věnované klastrům (H₂O)_n při n<20 navazují výpočty stability klastrů vody složené z více molekul (32–35) (cit.¹) a spektrální studie shluků molekul vody až do n ≈ 1000 za nízkých teplot². Lze rozlišit silně strukturované jádro, přechodnou vrstvu a málo organizovaný povrch sférických útvarů. Modelování klastrů (H₂O)_n střední velikosti³ ukazuje, že při ozáření UV světlem mohou vznikat hydratované protony H⁺(H₂O)_n, OH radikály a hydratované elektrony. Studie klastrů nižších alkoholů C_nH_{3n-1}OH v plynném stavu zdůrazňují význam vodíkových vazeb při jejich asociaci⁴.

Možnosti praktického využití (chemická katalýza, fotoprocesy) vykazaly klastry – či spíše agregáty – jejichž jádro tvoří shluk kovových atomů (Ag, Au) chráněný před makroskopickou agregací vhodnou povrchově aktivní substancí (polyakrylát, glutathion, alkanthioláty)⁵⁻⁷. Vznikají ve vodných roztocích Ag⁺ resp. Au³⁺ solí redukcí borohydridem.

Elektrické i optické vlastnosti látek s charakterem polovodičů lze „ladit“ změnou jejich velikosti, jsou-li dispergovány na úrovni nanočástic. V jádru klastrů (CdS)_n lze prokázat spíše kovalentní charakter vazeb Cd–S, na periferii naopak charakter iontový⁸. U směsných chalkogenů CdS/CdTe dochází k přesunům S a Te atomů v předpokládané soustavě „jádro–obal“⁹.

Solvátové sféry iontů lze modelovat jako mikroklastry v dosahu silného elektrického pole. Ve starší práci¹⁰ pomocí

modelu polarizovateľných nabitých koulí byly vypočteny distribuční funkce pro molekuly vody v okolí iontů Li^+ až Cs^+ a aniontů F^- až I^- a tvorné entalpie klastřů $\text{A}^\pm (\text{H}_2\text{O})_n$ pro $1 \leq n \leq 6$. Závěr „čím větší ion, tím chudší je hydrátová sféra“ byl ve shodě s jinými metodami (vodivost). Předpoklad o „asymetrické“ solvataci aniontů byl nedávno potvrzen studiem hydrátů $\text{I}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ pro $1 \leq n \leq 3$ v plynné fázi¹¹.

V současnosti jsou ke studiu solvátů (hydrátů) používány především *ab initio* molekulární výpočty, na př. hydrátů $\text{Sc}^{3+} (\text{H}_2\text{O})_n$ kde $1 \leq n \leq 9$. Ramanova spektra¹² potvrdila dominantní výskyt komplexních hexaakva $\text{Sc}(\text{III})$ iontů. Sekundární hydratační sféra tvořená 12 molekulami H_2O se předpokládá. Studium klastřů $(\text{H}_2\text{O})_n \text{HX}$ při $n = 4$ a 7 optimalizuje¹³ struktury hydratovaných kyselin HX . Pro HF a H_2S je ionizace příznivější ve větších klastrech.

Model „kapalné kapky“ (LD) umožňuje predikci termodynamických funkcí iontů v klastru. Při zvětšování počtu molekul solventu (voda, acetonitril)¹⁴, tj. při $3 \leq n \leq 1000$, je konvergence k hodnotám pro „makro“ soustavu přijatelná, jde-li o kationty typu Na^+ . Pro anionty, konkrétně I^- , vyhovuje lépe umístění iontů poblíž povrchu klastru.

O tvorbě iontových agregátů (iontových klastřů) vznikajících působením převážně coulombických sil rozhoduje velikost jejich náboje a permitivita rozpouštědla. Při permitivitě $\epsilon < 10$ vznikají iontové páry (IP) již ve velmi zředěných roztocích, kdy anion nahradí jednu molekulu solventu v obalu kationtu. Vzniká $[\text{M}^+(\text{solv})_{n-1} \text{X}^-]$ bez náboje. Kontaktní iontové páry tvořené přímým stykem obou iontů vznikají při vyšších koncentracích elektrolytu. Mají velký dipólový moment ($\mu \approx 10 \text{ D}$). Interakcí IP se zbytkem volných iontů mohou vznikat trojné ionty $[\text{M}^+\text{X}^-\text{M}^+]$ resp. $[\text{X}^-\text{M}^+\text{X}^-]$, dimery a vyšší agregáty IP, tj. $[\text{M}^+\text{X}^-]_n$, kde $n \geq 2$. Redisociací vzniklých n-merů se vytvářejí v oblasti relativně vysokých koncentrací znovu volné ionty¹⁵ a nabitě agregáty.

O vzniku iontových agregátů ze složitějších iontů než jsou soli alkalických halogenidů rozhodují navíc donorová a akceptorová čísla rozpouštědla¹⁶. Vedle elektrostatických sil se tedy uplatňují i acidobazické interakce, případně jiné vazebné síly krátkého dosahu. Proto nacházíme iontové agregáty i v rozpouštědlech o vyšší permitivitě, např. v acetonitrilu a *N,N*-dimethylformamidu ($\epsilon \approx 36$) i v propylenkarbonátu ($\epsilon \approx 64$).

Pro sledování iontových agregátů jsou v současnosti převážně používány metody spektrální (IR a Raman). Zvláště výhodné jsou k těmto metodám elektrolyty s víceatomovými anionty, které jeví úzké absorpční pruhy citlivé na agregaci a nerušené absorpci rozpouštědla¹⁷.

LITERATURA

1. Khan A.: J. Phys. Chem. A 103, 1260 (1999).
2. Devlin J. P., Joyce C., Buch V.: J. Phys. Chem. A 104 1974 (2000).
3. Novakovskaya Yu. V., Stepanov N. F.: J. Phys. Chem. A 103, 3285 (1999).
4. Sum A. K., Sandler S. I.: J. Phys. Chem. A 104, 1121 (2000).
5. Zhang Z., Patel R. C., Kothari R., Johnson C. P. Friberg S. E., Aikens P. A.: J. Phys. Chem. B 104, 1176 (2000).
6. Schaaff T. G., Whetten R. L.: J. Phys. Chem. B 104, 2630 (2000).
7. Templeton A. C., Wuelfing W. P., Murray R. W.: Acc. Chem. Res. 33, 27 (2000).

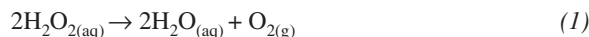
8. Joswig J.-O., Springborg M., Seifert G.: J. Phys. Chem. B 104, 2617 (2000).
9. Schreder B., Schmidt T., Platschek V., et al.: J. Phys. Chem. B 104, 1677 (2000).
10. Liu Su, Jordan C.: J. Phys. Chem. 89, 7492 (1988).
11. Ayotte P. Weddle G. H., Kim J., Kelley J., Johnson M. A.: J. Phys. Chem. A 103, 443 (1999).
12. Rudolph W. W., Pye C. C.: J. Phys. Chem. A 104, 1627 (2000).
13. Smith A., Vincent M. A., Hillier I. H.: J. Phys. Chem. A 103, 1132 (1999).
14. Peslherbe G. H., Ladanyi B. M., Hynes J. T.: J. Phys. Chem. A 103, 2561 (1999).
15. Nicolas M., Reich R.: J. Phys. Chem. 85, 2843 (1981).
16. Hojo M., Neda T., Nishimura M., Hamada H.: J. Phys. Chem. B 103, 8965 (1999).
17. Chabanel M., Legoff D., Touaj K.: J. Phys. Chem., Faraday Trans. 92, 4199, 4207 (1996).

07 NUMERICKÉ SIMULÁCIE EFEKTOV MEDZIFÁZOVEJ VÝMENY V OSCILAČNEJ BRAY – LIEBHAFSKÉHO REAKCII¹

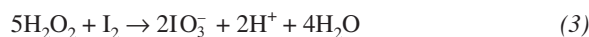
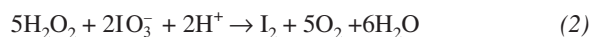
KATARÍNA KISSIMONOVÁ, IVAN VALENT,
LUBICA ADAMČÍKOVÁ a PETER ŠEVČÍK

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: sevcik@fns.uniba.sk

Bray-Liebhafského (BL) oscilačná reakcia je disproportionácia peroxidu vodíka na kyslík a vodu v kyslom prostredí katalyzovaná jodičnanovými iónmi. Celkovú chemickú zmenu v BL systéme možno popísať procesom (1)



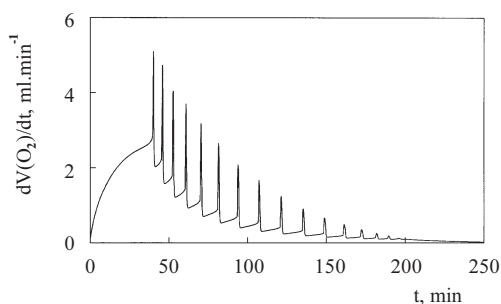
Reakcia (1) je sumarizácia reakcií (2) a (3), v ktorých striedavo dominuje buď oxidácia alebo redukcia peroxidu vodíka



a pozorujú sa oscilácie v koncentrácii jódu a periodický vývoj plynného kyslíka.

Modely a mechanizmy BL reakcie, v ktorých sa uvažujú len homogénne chemické procesy a im odpovedajúce rýchlostné rovnice však neposkytujú uspokojivé vysvetlenie vplyvu rôznych fyzikálnych faktorov na oscilačné správanie sa systému. Simulácie BL reakcie², založené na modifikovanom najnovšom modeli Kolar-Anič a Schmitza so spolupracovníkmi³ ukázali, že rýchlosť úniku molekulárneho jódu z reakčného roztoku možno považovať za bifurkačný parameter. Oscilácie v koncentrácii jódu sú potlačené v súlade s experimentom po prekročení istej kritickej hodnoty k_4 , definovanej rýchlostnou rovnicou

$$v_{\text{esc}}(\text{I}_2) = -d[\text{I}_2]_{\text{aq}}/dt = k_4[\text{I}_2]_{\text{aq}} \quad (4)$$



Obr. 1. Numerická simulácia časovej závislosti rýchlosti produkcie plynného kyslíka v BL reakcii

Aj nedávne monitorovanie objemu produkovaného kyslíka v BL reakcii a rýchlosti jeho vývoja potvrdilo, že fyzikálne faktory, akými sú rýchlosť miešania BL roztoku, jeho prebublávanie chemicky inertným plynom, redukcia vonkajšieho tlaku a zmena povrchového napätia, ovplyvňujú oscilačné parametre⁴ a naznačilo potrebu zahrnúť do kompletného reakčného mechanizmu aj reakciu (5)

$$v_{\text{esc}}(\text{O}_2) = -d[\text{O}_2]_{\text{aq}}/dt = k_5 \cdot [\text{O}_2]_{\text{aq}} \quad (5)$$

Numerické simulácie efektov medzifázovej výmeny v oscilačnej BL reakcii založené na numerickej integrácii diferenciálnych rovníc odvodených z 8 krokového chemického modelu Kolar-Anič a Schmitza³, doplneného o rovnice (4) a (5) sú predmetom tejto práce. Koncentrácie piatich medziproduktov z modelu (Γ , HIO, HIO₂, I₂, I₂O), H₂O₂ a tiež koncentrácia IO₃⁻ boli považované za premenné. Zistilo sa, že v daných experimentálnych podmienkach (začiatočné koncentrácie: 0,36 M-KIO₃, 0,05 M-HClO₄ a 0,32 M-H₂O₂, teplota 50–60 °C), keď BL roztok nie je izolovaná sústava a treba uvažovať medzifázový transport I₂, nie je oprávnený predpoklad považovať koncentráciu IO₃⁻ iónov počas reakcie za konštantnú. Vypočítaný exponenciálny pokles v [IO₃⁻] pre $k_4 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ limituje ku koncentrácii 0,351 mol.l⁻¹. Hoci pre $k_4 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ je tento pokles ešte menší (limita je 0,356 M-IO₃⁻), má časová závislosť koncentrácie jodičnanových iónov oscilačný charakter s 15 osciláciami a predlžujúcou sa periódou.

Numerické simulácie ukázali, že časová závislosť koncentrácie rozpusteného kyslíka v BL roztoku s $k_5 = 0 \text{ min}^{-1}$ schodkovo narastá a rýchlosť jeho produkcie je závislá od rýchlostného parametra k_4 . Po prekročení kritickej hodnoty sú oscilácie potlačené a pre $k_4 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (neoscilačný priebeh) dosahuje vypočítaná hypotetická koncentrácia kyslíka v roztoku hodnotu, vysoko prekračujúcu aj očakávanú supersaturačnú koncentráciu pri 60 °C (pri 25 °C a 101,3 kPa bola zistená hraničná supersaturačná hodnota 0,12 mol.l⁻¹, čo je približne 100 násobok rovnovážnej rozpustnosti kyslíka⁵). Supersaturáciu kyslíkom však možno odstrániť napr. rýchlym miešaním BL roztoku, čím sú súčasne ovplyvnené aj číselné hodnoty rýchlostných konštánt k_4 a k_5 .

Zvyšovanie hodnoty k_5 má za následok pokles v koncentrácii rozpusteného kyslíka. Simulácie ukázali, že objem produkovaného plynného kyslíka narastá tiež schodkovo, ak hodnota rýchlostného parametra k_5 sa zvyšuje. Pri dosiahnutí hodnoty $k_5 = 5 \text{ min}^{-1}$ (pre $k_4 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) má simulovaná časová závislosť rýchlosti produkcie kyslíka v plynnej fáze

(obr. 1) oscilačný charakter s parametrami, ktoré sú v dobrej zhode s experimentom⁴, a to 16 oscilácií s indukčnou periódou 40 min, s rastúcou periódou oscilácií (od $PO_1 = 6 \text{ min}$).

LITERATÚRA

1. Granty VEGA č. 1/4009/97 a 1/7301/20, Ministerstvo školstva SROV.
2. Valent I., Adamčíková L., Ševčík P.: J. Phys. Chem. A 102, 7576 (1998).
3. Kolar-Anič L., Cupič Z., Anič S., Schmitz G.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2147 (1997).
4. Ševčík P., Kissimonová K., Adamčíková L.: J. Phys. Chem. A, v tlači.
5. Bowers P. G., Bar-Eli K., Noyes R. M.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92, 2843 (1996).

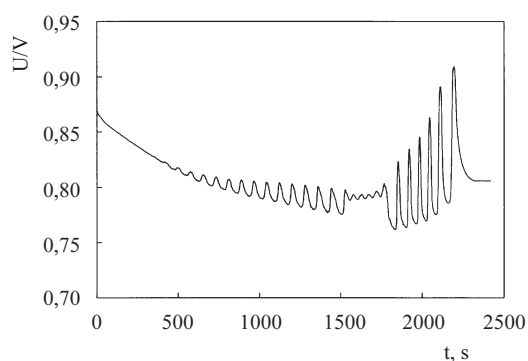
08 TROJFÁZOVÝ NEKATALYZOVANÝ BROMIČNANOVÝ OSCILÁTOR S ANILÍNOM¹

IVAN VALENT a SYLVIA PLÁNKOVÁ

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: valent@fns.uniba.sk

Chemické oscilátory stále pútajú pozornosť ako vhodné modely pre štúdium nelineárnych dynamických javov. Zaujímavú podskupinu oscilátorov odvodených od Belousovovej-Žabotinského reakcie tvoria nekatalyzované bromičnanové oscilátory (UBO). Aj keď od objavenia prvej reakcie tohto typu s diazóniovou soľou Kuhnertom a Lindem² uplynulo už takmer 25 rokov, detailné fungovanie UBO oscilátorov nie je celkom objasnené a najnovšie poznatky³ naznačujú, že napriek vonkajšej podobnosti týchto reakcií, ich mechanizmy môžu byť rôznorodé.

Predmetom nášho štúdia bol nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor s anilínom v prostredí kyseliny sírovej objavený Orbánom a Körosom⁴. Adamčíková a Ševčík⁵ pozorovali v tejto sústave dva typy oscilačných režimov oddelených krátkym neoscilačným úsekom. Cieľom nášho výskumu je objasniť podstatu tohto zriedkavého viacfázového správania a pri-



Obr. 1. Závislosť potenciálu bodovej Pt-elektrody od času pri oscilačnej reakcii bromičnanu (0,025 mol.l⁻¹) s anilínom (0,002 mol.l⁻¹) v roztoku H₂SO₄ (1,2 mol.l⁻¹) pri 25 °C

spieť tak k hlbšiemu porozumeniu mechanizmu uvedeného oscilátora aj na úrovni počítačového modelovania.

Priebeh reakcie sme sledovali potenciometricky s použitím digitálnych multimetrov METEX M4650CR vo vsádzkovom („batch“) reaktore najčastejšie v podmienkach ako pre obr. 1. Simultánnou registráciou redoxných potenciálov dvoch Pt-elektrod (disk ϕ 1 mm a pliešok 5×7 mm) sme dokázali, že rôzne časti reakčného roztoku oscilujú s rovnakou fázou, takže možno predpokladať, že pozorované oscilačné správanie je vlastne homogénnemu roztoku ako celku a nie je zapríčinené povrchovými dejmi na elektrodách. Ukázalo sa, že bodová Pt-elektroda je na sledovanie reakcie vhodnejšia. Ďalej sme zistili, že prostredná, prechodová fáza (1500–1800 s) má tiež oscilačný charakter, čo nebolo doteraz jasne preukázané, takže skúmaný systém možno považovať za ojedinelý prípad trojfázového oscilátora. Počas prvej fázy sa postupne mení prechodne vytvorené fialové zafarbenie reakčného roztoku na hnedé a na konci strednej fázy sa začína vylučovať oranžovo-hnedá zrazenina. Táto zrazenina s teplotou topenia 87–98 °C je nerozpustná vo vode a dobre rozpustná v metanole. Analýza pomocou HPLC ukázala, že pozostáva asi z 15 zložiek. Predpokladáme, že sa jedná o zmes brómderivátov azobenzénu. Pozorovali sme tiež, že reakčná dynamika je veľmi citlivá na prídavky iónov Br^- a brómu vo všetkých troch fázach.

Počítačové simulácie naznačujú, že model⁶ navrhnutý pre oscilátor s fenolom by mohol byť vhodný pre vysvetlenie prvej sekvencie oscilácií aj v podmienkach našich experimentov. Navrhli sme podrobný mechanizmus, podľa ktorého pozorované viacfázové oscilácie môžu vznikáť spriahnutím dvoch rôznych oscilátorov typu UBO, konkrétne systémov BrO_3^- – anilín a BrO_3^- – *p*-aminofenol (PAP). PAP by mohol vznikáť oxidáciou anilínu v prvom oscilátore a zároveň vstupovať ako substrát pre ďalší oscilačný systém typu „emptying/refilling“.

LITERATÚRA

- Grant č. UK/3636/99, Univ. Komenského a grant č. 1/4009/97, VEGA MŠ SR.
- Kuhnert L., Linde H.: Z. Chem. *bf* 17, 19 (1977).
- Szalai I., Köros E., Györgyi L.: J. Phys. Chem. 103, 243 (1999).
- Orbán M., Köros E.: J. Phys. Chem. 82, 1672 (1978).
- Adamčíková L., Ševčík P.: React. Kinet. Catal. Lett. 56, 137 (1995).
- Herbine P., Field R.: J. Phys. Chem. 84, 1330 (1980).

09 NEKATALYZOVANÝ BROMIČNANOVÝ OSCILÁTOR S KOMPLEXNÝM CHOVANÍM¹

LUBICA ADAMČÍKOVÁ, ZUZANA FARBULOVÁ
a PETER ŠEVČÍK

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: adamcikova@fns.uniba.sk

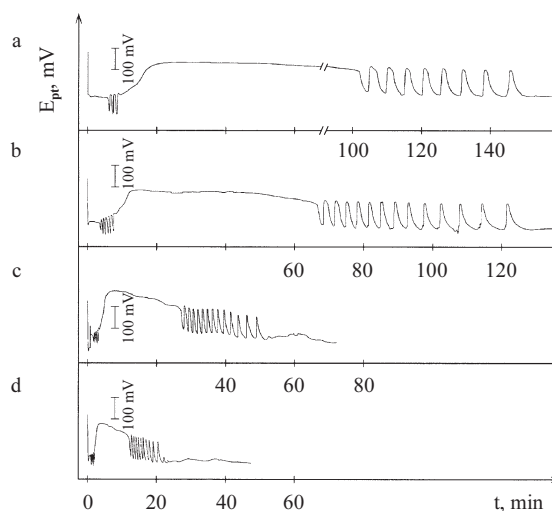
Bromičnanové oscilátory môžeme rozdeliť na dve hlavné skupiny, na katalyzované a na nekatalyzované systémy.

Katalyzované systémy obsahujú redoxný katalyzátor napr. Mn(II)/Mn(III) , ako substrát najčastejšie alifatickú organickú

zlúčeninu, ktorá je oxidovaná a bromovaná bromičnanom. Najznámejším príkladom takéhoto oscilátora je známa Belousova-Zabotinského reakcia, ktorá je klasickým príkladom nelineárnej dynamiky v chemických systémoch.

Nekatalyzované systémy neobsahujú kovový katalyzátor a aromatický organický substrát prevezme na seba niektoré funkcie katalyzátora. Bromičnan oxiduje a bromuje aromatickú zlúčeninu. Doposiaľ sa predpokladalo, že nekatalyzovaný oscilátor s fenolom ako substrátom generuje len jednoduché oscilácie^{2,3}. Za určitých koncentračných podmienok však možno namerať komplexné oscilácie (obr. 1). Pre oscilačný priebeh je charakteristická indukčná perióda (IP) na začiatku reakcie, po ktorej nasleduje prvá fáza oscilácií. Po jej skončení vzrastie potenciál na hornú hodnotu a začína neoscilačná fáza (NP), ktorá trvá 90 až 95 min (obr. 1a). Po nej nasleduje druhá fáza oscilácií s rozdielnou frekvenciou oscilácií ako mali prvé oscilácie. Najväčší vplyv na neoscilačnú fázu a teda na následný oscilačný systém má teplota, rýchlosť miešania systému a viskozita, ktorú sme menili rôznou koncentráciou gélu SiO_2 a želatíny. Ideálne miešanie je 100 ot.min⁻¹, pri ktorom sa získali pravidelné oscilácie v prvej aj druhej fáze. Študoval sa aj vplyv koncentrácie reaktantov a H_2SO_4 na priebeh reakcie. IP, neoscilačná perióda a počet prvých oscilácií bol nimi len málo ovplyvnený, najväčšia zmena nastala v počte druhých oscilácií. IP predstavuje čas potrebný na akumuláciu dostatočnej koncentrácie bromovaných fenolových zlúčenín. Počas NP je systém opäť (ako počas IP) v oxidovanom stave, teda v stave, ktorému zodpovedá nízka koncentrácia Br^- iónov. Až keď sa vytvorí $[\text{Br}^-]$ vyššia ako kritická, prepne sa systém do oscilačného režimu, produkujú sa Br^- ióny a redukuje sa alebo disproportionuje semichinón. Semichinón môže mať funkciu katalyzátora v reakcii oxidácie fenolu bromičnanom. Zo závislosti NP od koncentrácie reaktantov predpokladáme, že dominantnú úlohu v prípade NP hrajú nie bromičné, ale oxidačné procesy.

Následné oscilácie sú charakteristické pre spriahnuté oscilátory, ktoré sú skôr pravidlom ako výnimkou v živých



Obr. 1. Časová závislosť potenciálu platínovej elektródy pri zmene teploty. Zloženie reakčnej zmesi: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{NaBrO}_3) = 0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c(\text{fenol}) = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, 100 ot.min⁻¹ a) 25 °C; b) 30 °C; c) 40 °C; d) 50 °C

organizmoch. Náš systém možno opísať ako dva podsystémy (A + B) a (C + B), spriahnuté cez spoločný reaktant B (BrO_3^-). C je produkt reakcie A + B, teda reakcie fenolu s bromičnanom. V priebehu tejto reakcie vznikajú oxidačno-bromačné produkty, ktoré generujú oscilácie po NP. V systéme fenol, BrO_3^- , H_2SO_4 sme pozorovali dvojfrekvenčné, dvoj-amplitúdové, následné oscilácie, inhibíciu oscilácií a nepravidelné oscilácie.

V študovanom systéme sme namerali nielen časové, ale aj priestorové štruktúry vo vodných roztokoch a v prostredí gélu SiO_2 . V tenkom filme vodného alebo gélovitého roztoku na Petriho miske sa pozorovali súčasne 3 typy štruktúr, a to mozaiková, kruhová a pásikavá štruktúra.

LITERATÚRA

1. Grant VEGA č. 1/4009/97, Ministerstvo školstva SR.
2. Orbán M., Szókán G.: *Models in Chemistry* 132, 179 (1995).
3. Tockstein A., Handlířová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47, 2454 (1982).
4. Adamčíková L., Ševčík P.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 56, 137 (1995).

10 CHÉMIA V PRIESTORE 10^{-10} METRA A V ČASE 10^{-15} SEKUNDY

DUŠAN VELIČ^a, LUDWIG BARTELS^b,
ERNST KNOESEL^c, ARTHUR HOTZEL^c,
MARTIN WOLF^c, GERHARDT ERTL^c,
GERHARDT MEYER^b a KARL-HEINZ RIEDER^b

^aUniverzita Komenského, Bratislava, Slovenská republika, e-mail: velic@fns.uniba.sk, ^bFreie Universität, Berlin, ^cFritz Haber Institut, Berlin, Deutschland

Ak uvažujeme o možnej kontrole chemickej reakcie¹, je v prvej rade potrebné tento proces charakterizovať na atómovej úrovni a v čase relevantnom pre tento proces. Nasledujúce výsledky predstavujú pokus o skĺbenie dvoch techník², skenujúca tunelová mikroskopia (STM) a časovo rozlíšiteľná dvoj-fotónová fotoemisná spektroskopia (2PPE), za účelom tejto charakterizácie.

Študovaný systém je povrch $\text{Cu}(111)$ pokrytý CO molekulami. Desorpcia jednej CO molekuly je možná pomocou hrotu STM, a to pri napätí aspoň 2,4 eV. Avšak desorpčná pravdepodobnosť je nameraná iba $5 \cdot 10^{-9}$. Detaily tejto desorpcie sú študované časovo rozlíšiteľnou 2PPE, ktorá odкрýva femtosekundovú dynamiku elektrónových procesov. Daný stav v okolí hodnoty 2,4 eV je označený ako $2\pi^*$ stav systému CO/Cu(111). Pomocou femtosekundového lasera je nameraný čas života elektrónu v tomto stave približne 5 fs. Tento krátky čas života sa plne zhoduje s predchádzajúcim meraním nízkej desorpčnej pravdepodobnosti. Kombináciou oboch techník je určený mechanizmus desorpcie CO z Cu(111), a to v podobe injekcie elektrónu do excitovaného $2\pi^*$ stavu, ktorá vedie ku aktivácii CO/Cu(111) systému a následnej desorpcie CO z povrchu.

Tento výsledok predstavuje jeden z prvých pokusov o kombináciu techník s atómovou a femtosekundovou rezolúciou a poskytuje ďalšie detaily chemickej reakcie.

LITERATÚRA

1. Zewail A.: *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific, Singapore 1994.
2. Bartels L., Meyer G., Rieder K.-H., Velic D., Knoesel E., Hotzel A., Wolf M., Ertl G.: *Phys. Rev. Lett.* 80, 2004 (1998).

11 SROVNÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ DEGRADACE ORGANICKÝCH KOMPLEXANTŮ A JEJICH KOMPLEXŮ S KOVY

KATEŘINA ROSÍKOVÁ, JAN JOHN
a FERDINAND ŠEBESTA

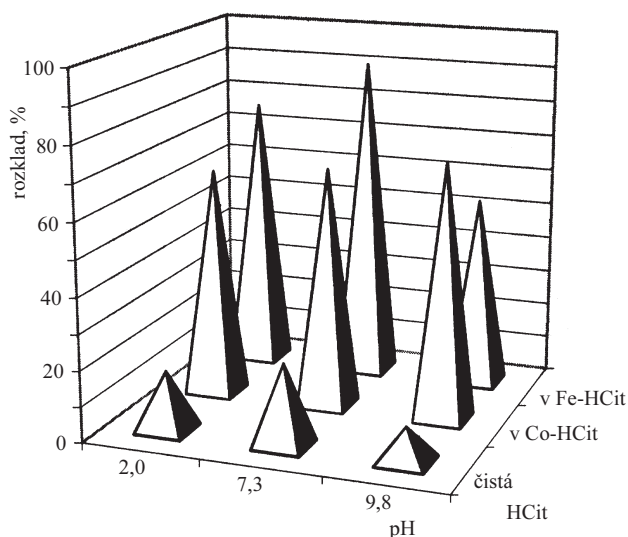
Katedra jaderné chemie, České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika, e-mail: rosikova@br.fjfi.cvut.cz

Již několik let je na KJCH FJFI studována možnost fotokatalytické degradace organických komplexotvorných látek jako kyselina šťavelová (dále jen HOx), kyselina citronová (dále jen HCit) a EDTA za použití UV záření v přítomnosti polovodičového katalyzátoru. Jedná se o látky obecně velmi problematické pro životní prostředí. Bývají obsaženy v některých průmyslových odpadních vodách a jsou ve značných množstvích přítomny v řadě kapalných nízko a středně aktivních odpadů pocházejících z jaderných elektráren. Vzhledem ke své chemické povaze způsobují kromě významného zvýšení objemu odpadů také značné problémy při jejich ukládání (zvýšená vyloužitelnost, vyšší pohyblivost iontů, ...) a je tudíž důležité snížit jejich množství na minimum.

Rozklady byly prováděny ve fotochemickém reaktoru o objemu 80 ml. Reakční směs byla ozařována krátkovlnným UV zářením (254 nm) pomocí 6W nízkotlakové rtuťové výbojky. Během experimentu byla reakční směs probublávána vzduchem. Jako katalyzátor byl použit oxid titaničitý připravený na KJCH z meziprojektu při výrobě titanové běloby.

V první fázi byl výzkum zaměřen na studium degradace v roztocích čistých komplexantů bez přítomnosti kovů. Byly podrobně prostudovány parametry ovlivňující rychlost reakce jako teplota, průtok vzduchu, závislost na pH, množství katalyzátoru, aj. Bylo zjištěno, že všechny studované komplexanty lze tímto způsobem poměrně efektivně rozložit^{1,2}. Kromě praktického cíle byly prostudovány i některé teoretické aspekty průběhu procesu. Byla vypočítána aktivační energie a z její hodnoty vyplynulo, že krokem určujícím rychlost reakce jsou transportní procesy. Dále bylo prokázáno, že fotokatalytický rozklad všech tří komplexantů se řídí kinetikou 1. řádu. Také se potvrdilo, že kyslík významným způsobem ovlivňuje jeden z hlavních mechanismů rozkladu a jeho přítomnost v reakční směsi je tudíž nezbytná².

V současné době je studována možnost fotokatalytického rozkladu komplexů uvedených kyselin s vybranými kovy (Fe, Co, Cr)³. Srovnání výsledků získaných při tomto studiu ukázalo některé zajímavé odlišnosti mezi chováním samotných komplexantů a jejich komplexů s kovy. Jako první byly studovány komplexy Co a Cr s EDTA jako nejsilnějším komplexantem. S těmito roztoky byla studována závislost na pH



Obr. 1. Fotokatalytický rozklad HCit v přítomnosti TiO_2 jako funkce pH (0,005 M-HCit, 0,005 M-HCit + 0,005 M- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, respektive 0,005 M-HCit + 0,005 M- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, doba ozařování 2 hod, 1,25 g $\text{TiO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$, $t = 22^\circ\text{C}$)

v rozmezí od pH~3 do pH~11. Ukázalo se, že ve srovnání s rozkladem čisté EDTA je rozklad jejích komplexů s kovy asi pětkrát menší. Na rozdíl od samotné EDTA, kde rozklad prochází maximem v oblasti přirozeného pH kyseliny (4,7), přítom rozklad jejích komplexů klesá s rostoucím pH.

Jako další byly studovány komplexy HCit s železitými a kobaltnatými ionty (obr. 1). Stejně jako v případě EDTA byla nejprve zkoumána závislost na pH. Experimenty ukázaly výrazný rozdíl mezi chováním čisté HCit a chováním jejího komplexu s kovem. Při všech hodnotách pH byla degradace HCit v přítomnosti Fe mnohem efektivnější než v jejích čistých roztocích. Ve srovnání s komplexy HCit a Co, rozklad komplexů Fe a HCit výrazně klesá v alkalické oblasti.

Obdobná série experimentů byla provedena s komplexy HOx s Fe. Výsledky byly rovněž srovnány s rozkladem čisté HOx a srovnání dopadlo obdobně jako v případě komplexů Fe s HCit. To znamená, že také rozklad komplexů HOx s Fe byl výrazně vyšší než v jejích čistých roztocích. V průběhu ozařování HOx-Fe komplexů byla během dvou hodin ozařování rozložena prakticky veškerá přítomná HOx.

Je zajímavé porovnat rozdíly v chování EDTA a jejích komplexů s chováním HCit a HOx a jejich komplexů. Ačkoliv komplexy kovů s EDTA se rozkládají jen velmi obtížně, přítomnost kovu v roztocích HCit a HOx nejen že nepůsobí žádné problémy v průběhu rozkladu, ale degradace je v jejich přítomnosti výrazně rychlejší. Možným vysvětlením by mohla být různá pevnost komplexů. Komplexy s EDTA jsou podstatně pevnější a zdá se, že jsou také výrazně fotostabilní. Stupeň zakomplexovanosti přitom roste s pH a v souladu s tím rozklad EDTA s rostoucím pH klesá. Zvýšení degradace u komplexů s HCit a HOx by mohlo být způsobeno menší pevností komplexů, díky čemuž zůstane část kovu nezakomplexovaná. Tato část může být fotodeponována na povrchu TiO_2 . Je známo, že tyto procesy vedou k modifikaci vlastností fotokatalyzátorů⁴, případně i zvýšení jejich fotokatalytické aktivity.

Výsledky tohoto výzkumu jsou v současné době úspěšně

testovány na konkrétních reálných roztocích pocházejících z chemické a elektrochemické dekontaminace z JE Dukovany.

LITERATURA

1. Rosíková K., John J., Danačíková-Popelová E., Šebesta F., Hooper E. W., v: *Proc. Warsaw'98 Fourth Int. Symp. Exhib. on Environ. Contam. in Central and Eastern Europe*, Varšava, 1998; CD ROM Ed., Florida State Univ., Tallahassee, 1999, přísp. 107.
2. Danačíková-Popelová E., John J., Rosíková K., Šebesta F., Hooper E. W., v: *Proc. Warsaw'98 Fourth Int. Symp. Exhib. on Environ. Contam. in Central and Eastern Europe*, Varšava, 1998; CD ROM Ed., Florida State Univ., Tallahassee, 1999, přísp. 170.
3. Rosíková K., John J., Šebesta F.: *Photocatalytic Degradation of Metal Complexes and Spent Decontamination Solutions*, přijato k prezentaci na *Prague 2000 – Fifth Int. Symp. Exhib. on Environ. Contam. in Central and Eastern Europe, Praha, 12.–14. září 2000*.
4. Palmisano L., Sclafani A., v: *Heterogeneous Photocatalysis* (Schiavello M., ed.), str. 109–129. John Wiley & Sons, Chichester 1997.

12 METODY KOREKCE NA SAMOABSORPCI NÍZKOENERGETICKÉHO FOTONOVÉHO ZÁŘENÍ

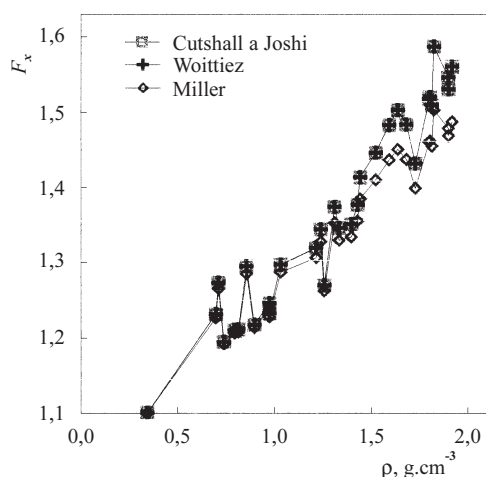
JAN JOHN, MILUŠE BARTUSKOVÁ
a HENRIETA DULAIOVÁ

Katedra jaderné chemie, České vysoké učení technické, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika, e-mail: john@br.fjfi.cvut.cz

Při stanovení radionuklidů ve vzorcích životního prostředí se poměrně často setkáváme s nutností použít pro analýzu fotoniky s energií menší než 100 keV. Z radiohygienicky významných nuklidů jsou typickými představiteli této skupiny např. ^{210}Pb , ^{230}Th , či ^{241}Am . Hlavním problémem při kvantitativní analýze hmotných vzorků pomocí záření gama s nízkou energií (do cca 100 keV) je správné provedení korekcí na samoabsorpci záření ve vzorku. Nejčastějším způsobem provádění těchto korekcí je jejich experimentální určení, založené většinou na transmisních měřeních. Při nich se srovnává zeslabení záření gama při průchodu vzorkem a při průchodu referenčním materiálem¹⁻⁴. Cílem provedených prací bylo porovnat vybrané publikované metody korekce na samoabsorpci záření gama vzorkem.

Všechna měření byla provedena v nízkopozadové radio-metrické laboratoři katedry jaderné chemie ČVUT v Praze – FJFI na spektrometru vybaveném planárním detektorem z vysoce čistého germania. Pro transmisní měření byly použity tři zdroje záření gama obsahující radionuklidy ^{241}Am , ^{210}Pb a ^{182}Ta . Referenční „správné“ koncentrace uranu ve vzorcích byly stanoveny instrumentální neutronovou aktivační analýzou v Interfaculty Reactor Institute TU Delft, Nizozemí.

Pro korekční metody podle Cutshalla a Joshiho^{1,2}, Millera³ a Woittieze⁴ byly z výsledků měření pro každý vzorek a všech-



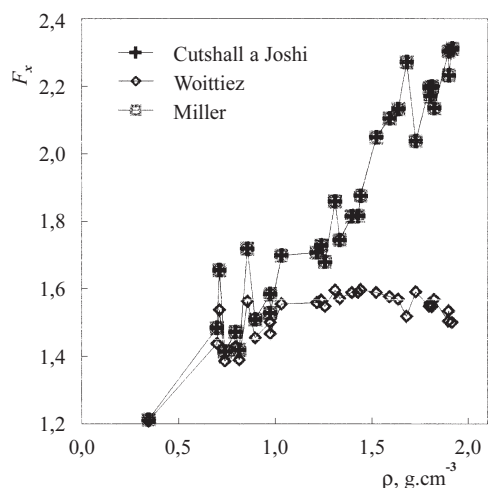
Obr. 1. Závislost korekčních koeficientů (F_x) stanovených jednotlivými metodami na sypané hmotnosti vzorků (ρ) při energii záření gama 65,72 keV

ny tři srovnávané metody vypočteny korekční faktory F_x . Pro každou z energií záření gama použitých transmisních zdrojů byly sestaveny závislosti velikosti korekčních koeficientů na sypané hmotnosti vzorků. Příklady takovýchto závislostí pro energie záření gama 65,72 keV a 46,52 keV jsou uvedeny na obr. 1 a 2.

Získané výsledky ukazují, že korekční metoda podle Cutshalla a Joshiho a metoda Woittiezova jsou téměř totožné. Metoda Millerova poskytuje při všech energiích nižší korekční koeficienty než metody předchozí. Jednotlivé korekční metody se od sebe nejvíce liší v oblasti velmi nízkých energií, kde pro nejtěžší vzorky korekční koeficienty vypočtené podle Millera dokonce klesají se stoupající sypanou hmotností. Při energii 59,54 keV je ještě odlišnost Millerovy korekční metody od obou ostatních při vyšších sypaných hmotnostech zřetelná, ale již při energii 65,72 keV všechny korekční metody poskytují prakticky shodné výsledky.

Správnost prováděných korekcí byla oceněna srovnáním obsahů uranu v sadě 31 vzorků vypočtených postupně pro všechny tři srovnávané publikované korekční metody s referenčními koncentracemi uranu stanovenými neutronovou aktivační analýzou (NAA). Ze směrnice závislosti odchylek R_0 na sypané hmotnosti vzorků vyplynulo, že všechny srovnávané korekční metody korigují nedostatečně. Nejlepší výsledky (směrnice nejbližší nule) byly přitom získány při použití korekčních vztahů dle Woittieze⁴. Tento výsledek je zřejmě způsoben tím, že hodnoty F_x se v této metodě počítají vždy ze součinitelů zeslabení přepočtených na aktuální energii záření gama (v našem případě 63,29 keV), zatímco při obou dalších metodách byly korekční faktory vypočteny z četností fotonů transmisního zdroje s nejbližší podobnou energií (v našem případě 65,72 keV).

Správnost výsledků získaných po korekci na samoabsorpci záření ve vzorku byla dále ověřována při stanovení uranu v sadě 17 vzorků, které vznikly rozdělení jednoho velkého vzorku sedimentu na 17 částí. Korekce byla přitom provedeny metodou dle Woittieze. Srovnání získaných výsledků s koncentrací uranu stanovenou neutronovou aktivační analýzou velkých vzorků je shrnuto v tab. I.



Obr. 2. Závislost korekčních koeficientů (F_x) stanovených jednotlivými metodami na sypané hmotnosti vzorků (ρ) při energii záření gama 46,52 keV

Tabulka I

Průměrná koncentrace uranu c_U a její směrodatná odchylka σ v sadě 17 vzorků stanovená z četnosti fotonů s energií 63,29 keV (korekce na samoabsorpci dle Woittieze) a neutronovou aktivační analýzou velkých vzorků (BSNAA)

Metoda	c_U [mg.kg ⁻¹]	σ [mg.kg ⁻¹]	S_r [%]	Δ [mg.kg ⁻¹]
BSNAA	51,5	1,1	–	–
Woittiez	50,3	2,0	2,3	1,2

Δ a S_r jsou absolutní, respektive relativní odchylky stanovené hodnoty od hodnoty získané BSNAA

Z tabulky je vidět, že shoda výsledků získaných srovnávanými metodami je velmi dobrá. Rozdíl mezi neutronovou aktivační analýzou velkých vzorků (BSNAA) a výsledkem získaným spektrometrií záření gama s energií 63,29 keV je pouze 1,2 %, což je pro nezávislé metody vynikající shoda. Přesnost stanovení uranu spektrometrií nízkoenergetického záření gama je rovněž velmi dobrá, protože směrodatná odchylka váženého průměru je srovnatelná se směrodatnou odchylkou výsledku získaného BSNAA.

Pro konečné rozhodnutí, která z testovaných metod poskytuje nejsprávnější výsledky, by bylo třeba provést jejich srovnání při stanovení radionuklidů emitujících fotony s nižší energií, kde jsou rozdíly mezi jednotlivými metodami mnohem výraznější. Vhodným kandidátem pro takovéto srovnání by mohlo být např. stanovení ²¹⁰Pb z četnosti impulsů v píku s energií 46,52 keV.

LITERATURA

1. Cutshall N. H., Larsen I. J., Olsen C. R.: Nucl. Inst. Methods 206, 309 (1983).
2. Joshi S. R.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 116, 169 (1987).

3. Miller K. M.: Nucl. Inst. Methods A 258, 281 (1987).
4. Woittiez J. R. W.: *Determination of radionuclides from the ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th decay series, Report 6, January 1994*, Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Delft, 1994.

13 VÝVOJ RADIOFARMACEUTICKÝCH TECHNOLOGIÍ JAKO SOUČÁST APLIKOVANÉ JADERNÉ CHEMIE

KAREL KOPIČKA, MIROSLAV FIŠER,
PAVEL HRADILEK, PETR HANČ a ONDŘEJ LEBEDA

Ústav jaderné fyziky Akademie věd České republiky, 250 68 Řež, Česká republika, e-mail: fiser@ujf.cas.cz

Výzkum, vývoj a výroba radiofarmak jsou disciplíny, v nichž se úzce stýká jaderná chemie a farmacie, a vyžadují proto přístup, který slučuje aspekty obou oborů. Předkládaný příspěvek se zabývá problémy, kdy farmaceutické aspekty kladou omezení na běžnou radiochemickou praxi. Diskutována je problematika hromadně i individuálně vyráběných léčivých přípravků (diagnostických a terapeutických) pro nukleární medicínu.

Protože většina zmíněných preparátů je určena k humánnímu použití *in vivo*, musí tyto produkty především splňovat požadavky zákonných předpisů kladených na léčiva. Kromě ustanovení vyplývajících z Atomového zákona podléhá tudíž výroba radiofarmak všem relevantním ustanovením Zákona o léčivech, Českého lékopisu a navazujících direktiv ISO a správné výrobní praxe. Požadavky obou technologických koncepcí jsou obvykle v souladu – v některých případech však dochází k rozporům. Klasickým příkladem je požadavek práce s radioaktivními zářiči v podtlaku vůči okolnímu prostoru (ochrana pracovníků) a protichůdný požadavek na výrobu léčiv, totiž práce v přetlaku (ochrana preparátů). Tomu musí odpovídat především technické provedení pracovišť a použité monitorovací systémy.

K přípravě radiofarmak dnes slouží výhradně uměle vyrobené radionuklidy, které se získávají standardními postupy

jaderných technologií, tj. ozařováním produkčních terčíků v reaktoru či na cyklotronu, případně elucí radionuklidových generátorů. Nároky diagnostiky a terapie na charakter ionizujícího záření a na poločas užitých nuklidů jsou pochopitelně rozdílné. Přesto však aplikovaná chemická forma přípravku často vykazuje vlastnosti vhodné jak pro diagnostiku, tak pro terapii. Z toho důvodu se pro účely radiofarmacie připravuje několik radionuklidů téhož prvku (radioizotopů), které se z hlediska chemie chovají téměř identicky, ale jejich poločas a typ i energie emitovaných částic se od sebe mohou výrazně lišit. Z toho důvodu vyžaduje někdy příprava radioizotopů vývoj náročných terčových technologií s použitím izotopicky obohacené terče, recyklačních postupů apod.

Nuklidy používané pro radiofarmaceutické účely se jen vzácně aplikují v elementární chemické formě; většinou bývají součástí molekul, ať již anorganických, nebo organických. Pro syntézy radioaktivně značených sloučenin pak slouží nejrozličnější preparativní postupy jaderné chemie. Většina těchto tzv. účinných látek radioaktivních léčiv se připravuje v podobě roztoků, které se následně adjustují do příslušných lékových forem. Obvykle se jedná o přípravky pro parenterální použití, které musí vyhovět požadavkům na sterilitu a apyrogenitu výsledných produktů. Tomu musí odpovídat i výrobní technologie, zpravidla završené tepelnou sterilizační procedurou. Některé aplikace vyžadují i jiné lékové formy, často nehomogenní (aerosoly, koloidy). Příprava těchto radiofarmak pak obvykle probíhá v podmínkách aseptických výrob.

Zcela zvláštní kapitolu představují tzv. kity: jsou to lyofilizované suché sterilní neradioaktivní substance, používané *ad hoc*. Jejich rozpuštěním v roztoku radionuklidu vhodné chemické formy lze připravit lékovou formu radiofarmaka bezprostředně před aplikací.

Na přípravu radiofarmak úzce navazuje jejich řízená expedice uživateli: radiofarmaka se aplikují téměř výhradně na odděleních nukleární medicíny poliklinik či nemocnic. Pokud se jedná o radionuklidy s krátkým poločasem radioaktivní přeměny, klade zásobování příslušných zdravotnických zařízení radiofarmaky značné nároky na logistiku distributorů. V současné době se v praxi na odděleních nukleární medicíny používají radiofarmaka jak domácí provenience, tak radiofarmaka z dovozu. Krátký přehled aplikací je součástí referátu.

01 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ POLYAMIDU 6

JAN RODA a JIŘÍ BROŽEK

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Jan.Roda@vscht.cz

Lineární alifatické polyamidy – mezi nejrozšířenější patří polyamid 6 (odvozený z ϵ -kaprolaktamu – CL) a polyamid 66 (odvozený z kyseliny adipové a hexamethyldiaminu) – mají nezastupitelné místo především v textilním průmyslu jako velmi kvalitní vláknářský materiál¹. Nezanedbatelné uplatnění mají tyto materiály i v oblasti konstrukčních plastů. Zatímco u vláken se během několika příštích let počítá v podstatě s konstantní spotřebou, v oblasti konstrukčních alifatických polyamidů, především u polyamidu 6 (PA6), se počítá s výrazným stálým ročním nárůstem okolo 8 %.

Modifikace vlastností PA6, resp. úprava jeho vlastností na míru, je tudíž důležitou a nezbytnou výzkumnou aktivitou v oblasti přípravy polyamidů 6 a je i jednou ze stálých výzkumných činností Ústavu polymerů VŠCHT v Praze.

Cest k úpravě vlastností PA6 je řada a lze je rozlišit na cesty fyzikální a chemické². K chemickým modifikacím struktury a vlastností je možné využít i aniontové polymerace ϵ -kaprolaktamu (CL), která se v současné době využívá hlavně pro polymerační odlévání. PA6 takto připravený má pak uplatnění jako polotovar či jako přesný výrobek (součástka).

Blokové kopolymery polyamidu 6 s elastomery, připravované většinou polymerací CL na upravených koncových skupinách předem vytvořených elastomerních prepolymerů, dosahují touto modifikací vynikajících houževnatostí. NYRIM technologie jako elastické bloky využívá poly(oxypropylenové) prepolymer³.

V nedávné době byl vypracován na VŠCHT postup modifikace PA6 polybutadienovými (PBD) bloky, které jsou připravovány v Kaučuku a.s., Kralupy. V závislosti na podmínkách přípravy, obsahu a délce elastických bloků lze regulovat vlastnosti připravovaného polyamidu od tvrdých až po velmi houževnaté materiály⁴.

PBD bloky lze nahradit poly(oxyethylenovými) (POE). Při použití α,ω -diamino terminovaného POE a volbou typu a koncentrace iniciačního systému se dosáhlo kvantitativního zabudování POE a pozitivního ovlivnění mechanických vlastností.

Další cesta, která nebyla detailně publikována a proto se jí též věnujeme, je modifikace vlastností PA6 kopolymerací. Pro aniontovou kopolymeraci CL přicházejí v úvahu dva typy monomerů – laktamy a laktony.

Kopolymerace laktamů – nejčastěji CL s dalším průmyslově dostupným laktamem ω -laurolaktamem (LL) – poskytují statistické kopolymery. Lze tak relativně snadno regulovat vlastnosti materiálů změnou poměru zabudovaných laktamů (s růstem obsahu zabudovaného LL klesá teplota tání a obsah krystalické fáze) a přejít od klasických konstrukčních materiálů až k polyamidovým materiálům rozpustným v horkém ethanolu.

Detailní studium různých typů iniciačních systémů odhalilo dosud neznámou možnost ovlivnění složení a struktury kopolymerů laktamů: netradiční iniciátory, např. ϵ -kaprolak-

tam magnesium bromid, za vhodných podmínek poskytují směs dvou kopolymerů, které se výrazně liší obsahem zabudovaných komonomerů.

Poměrně málo sledovanou kopolymeraci laktanů a laktamů – nejběžněji CL a ϵ -kaprolaktanu (CLO) – umožňuje tvorba růstového centra, na kterém se souběžně může vytvářet polyamidový i polyesterový blok. Přesto prozatím vznik čistě blokového kopolymeru nebyl indikován, neboť propagační reakce je v bazickém prostředí doprovázena přeacylačními (a dalšími výměnnými) reakcemi, což vede ke tvorbě statistického kopolymeru⁵.

Na druhé straně se CL i CLO výrazně liší v polymerační aktivitě – CLO polymeruje i za laboratorní teploty, pro CL je třeba polymerační teplotu zvýšit alespoň na 100 °C. Pak lze vhodnou volbou polymerační teploty a iniciačního systému ovlivňovat strukturu a vlastnosti materiálu. Např. koncentrace zabudovaného CLO do 20 mol.% pozitivně ovlivňují houževnatost a její absolutní hodnota závisí na způsobu přípravy. Je třeba poznamenat, že zabudováním CLO jednotek do PA6 se získávají poly(esteramidy) se zvýšenou citlivostí k biodegradaci, což by mohlo být při jistých aplikacích hodnoceno pozitivně.

LITERATURA

1. Grant č. 106/98/0699, Grantová agentura České republiky.
2. Puffr R., Kubánek V. (eds): *Lactam-Based Polyamides*. CRC Press, Boca Raton 1991.
3. Hedrick R. M., Gabbert J. D., Wohl M. H.: ACS Symp., Ser. 270, 135 (1985).
4. Nováková V., Sobotík R., Matěnová J., Roda J.: *Angew. Makromol. Chem.* 237, 123 (1985).
5. Košek T., Brožek J., Roda J.: *51. zjazd chemických spoločností*, Nitra, 6–9.9. 1999, G-P 14.

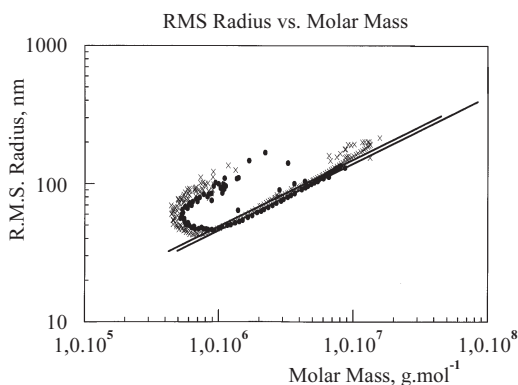
02 VYUŽITIE NIEKTORÝCH FUNKČNÝCH MONOMÉROV PRI PRÍPRAVE POLYMÉRNÝCH DISPERZIÍ

JURAJ MRENICA^a, VIERA CHRÁSTOVÁ^a,
MARTIN KAŠKA^b, LUDMILA ČERNÁKOVÁ^a
a PETRA VOLFOVÁ^a

^a*Katedra plastov a kaučuku, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: mrenica@chelin.chtf.stuba.sk, ^bSynpo a.s., Pardubice, S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice, Česká republika*

Polymérne vodné disperzie na báze styren – akrylátových kopolymérov pripravené emulznou polymerizáciou, nachádzajú široké uplatnenie v oblasti náterových látok. V snahe upraviť a zlepšiť niektoré vlastnosti polymérnych disperzií sa v mnohých prípadoch využívajú pomocné funkčné monoméry¹ v procese syntézy. Často používanými funkčnými monomérmi sú divinylbenzén, etylénglykoldimetakrylát², kyselina akrylová a *N*-metylolakrylamid.

Táto práca sa zaoberá sledovaním vplyvu funkčných mo-



Obr. 1. Závislosť zmeny gyračného polomeru od mólovej hmotnosti polyméru pre vzorku 364 s obsahom AA, porovnávaní s rovnako pripravenou vzorkou 377 bez AA, merané metódou GPC v kombinácii s rozptylom svetla, × DJ377_01, $0,48 \pm 0,00$; ● DJ364_01, $0,48 \pm 0,00$

nomérov na kvalitu a vlastnosti styren butylakrylátových polymérov (PS/PBA) a ich disperzií.

Metódou GPC sa stanovili mólové hmotnosti a distribúcie mólových hmotností u syntetizovaných materiálov.

Disperzie s vyšším obsahom *N*-MAA mali vysoké percento nerozpustného gélu, takže nebolo možné zmerať ich mólové hmotnosti. Podobné správanie sa prejavilo pri vzorke s obsahom sieťovadiel DVB a EGDMA.

Pri vzorkách, kde bola pri syntéze prítomná kyselina akrylová (AA), sa pozoroval prudký nárast mólových hmotností. Úmerne s rastom obsahu AA rástla aj mólová hmotnosť polyméru a polydisperzita. Zabudovanie kyseliny AA na medzivrstve jadra a obalu môže viesť aj k vzniku rozvetvených makromolekúl, a tým aj k prudkému nárastu mólových hmotností³, preto sa pristúpilo k stanoveniu možného rozvetvenia polyméru. Sledovala sa zmena gyračného polomeru vzoriek syntetizovaných s AA v porovnaní s rovnako pripravenou vzorkou bez prítomnosti AA. Pre stanovenie rozvetvenia polyméru bol použitý malouhlový rozptyl svetla, ktorý zaznamenával veľkosť gyračného polomeru častíc jednotlivých frakcií mólových hmotností pri opustení kolóny (obr. 1).

Z porovnania smernice závislosti na obr. 1, zhotovenej z bodov meraní jednotlivých frakcií, je možné stanoviť rozvetvenie polyméru kde je prítomná AA, porovnaním s nameranou smernicou vzorky bez prítomnosti AA.

V našom prípade sa odlišnosť medzi smernicami neprejavila, preto možno usudzovať, že zabudovanie AA je v lineárnych makromolekulách.

V ďalšej časti práce sa polyméry PS/PBA s obsahom AA charakterizovali IČ spektroskopiou na prítomnosť voľných karboxylových skupín a zmerali sa zeta potenciály všetkých pripravených latexov.

LITERATÚRA

1. Lovel P. A., El-Aasser M. S.: *Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers*. P. A., New York 1997.
2. Chrástová V., Nguyen H. S.: *J. M. S. – Pure Appl. Chem. A* 34, 1311 (1997).
3. Lange J., Hergeth W. D.: *Acta Polym.* 39, 479 (1988).

03 VLASTNOSTI P(S)/P(BA) DISPERZIÍ SYNTETIZOVANÝCH ZA PRÍTOMNOSTI *N*-METYLOLAKRYLAMIDU¹

LUDMILA ČERNÁKOVÁ, VIERA CHRÁSTOVÁ,
JURAJ MRENICA a PETRA VOLFOVÁ

Katedra plastov a kaučuku CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: ludmila@chtf.stuba.sk

Emulzná polymerizácia styrenu s akrylátovými monomérmi vedúca k disperziám s dobrými aplikačnými vlastnosťami sa uskutočňuje buď klasicky jednostupňovým procesom, alebo dvojstupňovo semi-kontinuálne alebo semi-batch spôsobom. Dvojstupňová syntéza vedie k disperziám s latexovými časticami typu „jadro-obal“. Najčastejšie sa využíva semi-kontinuálny spôsob, pretože umožňuje prípravu relatívne homogénnych emulzných polymérnych systémov.

Akrylátové disperzie s časticami „jadro-obal“ sa veľmi často využívajú ako pojivá pre vodouriediteľné ekologické náterové látky alebo pre antikorozívne nátery. Syntéza takýchto disperzií je už pomerne dobre zvládnutá². Výskum cielenie smeruje k hľadaniu nových možností na ovplyvnenie základných charakteristík latexov a ich aplikačných vlastností, ako napr. MFT, dobré reologické vlastnosti, dobrá filmtvornosť, odolnosť filmov voči vode, voči organickým rozpúšťadlám a podobne.

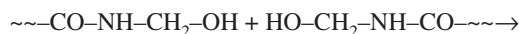
Jedným zo spôsobov je priamy zásah do syntézy zmenou zloženia polymerizačného systému, spôsobom uskutočnenia syntézy alebo zavedením takých reakcií, ktoré môžu ovplyvniť výsledné vlastnosti disperzií. K nim patria aj reakcie sieťovania, ktoré môžu prebiehať počas syntézy za prítomnosti viacfunkčného monoméru s $-C=C-$ väzbami (DVB, EGDMA)^{3,4} alebo následne post-polymerizačne, väčšinou zavedením monoméru s bočnými funkčnými skupinami v prvom alebo druhom stupni syntézy.

Pri druhom spôsobe sa do štruktúry vznikajúcich polymérnych a kopolymérnych reťazcov zavádzajú rôzne funkčné skupiny, ktoré sú schopné následne sieťovať a modifikovať tak fyzikálno-chemické vlastnosti vznikajúceho latexu^{5,6}.

Predmetom nášho záujmu je príprava polystyrén/polybutylakrylátových P(S)/P(BA) disperzií s časticami „jadro-obal“ obsahujúcimi $-NH-CH_2-OH$ skupiny, schopné následných sieťovacích reakcií. Ako monomér bol na zavedenie týchto skupín použitý *N*-metylolakrylamid (*N*-MAA), ktorého náklonnosť podliehať sieťovacím sa samosieťovacím reakciám je z literatúry dobre známa⁷.

Metylolové skupiny viazané na polymérnom reťazci reagujú s karboxylovými, hydroxylovými a aminoskupinami.

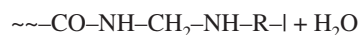
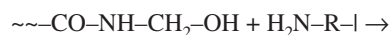
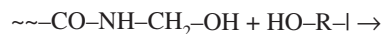
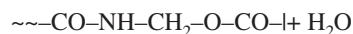
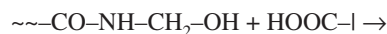
Nestabilizované metylolové skupiny podliehajú autokondenzácii.



zahrievanie



Reakcie s funkčnými skupinami:



$\sim\sim$ akrylátový reťazec –I polymérny reťazec

Polymérne P(S)/P(BA) disperzie sa pripravovali dvoj-
stupňovou emulznou polymerizáciou s iniciačným systémom
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. *N*-MAA sa dávkoval buď v druhom stupni
syntézy spolu s BA k PS násade pripravenej v prvom stupni,
alebo v oboch stupňoch syntézy.

Sledoval sa vplyv koncentrácie *N*-MAA a spôsobu jeho
dávkovania na vlastnosti disperzie (povrchové napätie, sušina,
reologické vlastnosti) a na vlastnosti filmov pripravených
z týchto disperzií (MFT, vodonasiakavosť, pevnosť, odolnosť
voči organickým rozpúšťadlám, obsah gélu).

Ukázalo sa, že prítomnosť funkčného monoméru *N*-MAA
počas syntézy pozitívne vplyva na reologické vlastnosti (η)
a povrchové napätie (γ) P(S)/P(BA) disperzií. Zmenou kon-
centrácie funkčného monoméru možno upraviť η a γ na hod-
noty vhodné na aplikáciu disperzií. Výsledky sól-gél ana-
lýzy filmov z disperzií a testovanie ich odolnosti voči or-
ganickým rozpúšťadlám potvrdili prítomnosť presietených
podielov v syntetizovaných materiáloch. Skúšky mechanic-
kých vlastností filmov ukázali, že presietenie materiálu sa
odrazí nielen v ich vodonasiakavosti a odolnosti voči organ-
ickým rozpúšťadlám, ale aj vo zvýšenej pevnosti v porovnaní
s filmami syntetizovanými bez prítomnosti funkčných mo-
nomérov.

LITERATÚRA

- Grant VEGA 1/7338/20, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
- Šňupárek J.: *Progress Org. Coating* 29, 225 (1996).
- Chrástová V., Mrenica J., Černáková L., Mončeková J.: *Plasty Kauc.* 35, 300 (1998).
- Durant G. Y., Sundberg J. E., Sundberg C. D.: *Macromolecules* 30, 1028 (1997).
- Hidalgo M., Cavaillé J. Y., Guillot J., Guiot A., Perez J., Vassoille R.: *J. Polymer Sci. B* 33, 1559 (1995).
- Zushun X., Guohong L., Shiyuan Ch., Jian Zong L.: *J. Appl. Polymer Sci.* 56, 575 (1995).
- Whiley J.: *Waterborne & Solvent Based Acrylics and their End User Applications*, sv. 1, str. 38. SITA Technology Limited, London 1996.

04 UNEXPECTED ELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLY(3-DODECYLTHIOPHENE) DOPED WITH FeCl_3 (Ref.¹)

GABRIEL ČÍK^a, FRANTIŠEK ŠERŠEŇ^b,
and LUBOR DLHÁŇ^c

^aDepartment of Environmental Science, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: cik@chtf.stuba.sk, ^bInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Science, Comenius University, 842 15 Bratislava, ^cDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak University of Technology, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

Poly(3-alkylthiophene)s (PATs) were synthesized to improve the solubility of electrically conductive polythiophenes by installing the alkyl side group on the thiophene cores². It is known that polaron states play a dominant role in the charge transport in π -conjugated heterocyclic chains^{3,4}. In the particular conditions, the polarons interactions can stimulate the formation of the bipolaron, the ground energetic state of which is lower than that observed in the case of the polaron^{5,6}. The polarons and bipolarons are generally regarded as two potential configurations of the charge carriers of polymers in the non-degenerated ground state, the concentration of which can be changed by doping or photoexcitation.

Studies of magnetic properties of the non-doped poly(3-dodecylthiophene) (PDDT) with high perturbations of stereoregularity (head-to-head = 39 % and head-to-tail = 61 % diads) have shown, that this polymer exhibits antiferromagnetic properties with Néel temperature $T_N = 237$ K (Ref.⁷), which are caused by the high content of polaron states interacting on the polymer chains (8.9×10^{20} spin.g⁻¹). These interacting polarons give rise to the magnetic anomaly induced by mutual interactions in PDDT, which may be decreased by doping with FeCl_3 . At a low (optimal) concentration (ca 0.02 mol. % of Fe/monomer unit of dodecylthiophene) of bridges (Fe^{3+}), such "bridging" leads to the generation of the diamagnetism (real part of magnetic susceptibility reaches -0.89 relative $1/4\pi$ units at room temperature)⁸.

The high values of diamagnetism are displayed by high-conductive materials or those which possess superconductive properties (regions). It was found that doped samples of PDDT with FeCl_3 prepared by us have displayed very high conductivity ($\sigma > 10^8$ S.m⁻¹) (Ref.⁸) at room temperature.

REFERENCES

- Grant No. 1/5219/98, Grant Agency of Slovak Republic; INCO – COPERNICUS No IC 15 – CT97-0703.
- Elsenbaumer R. L., Spiegel D., Kim Y., Hota D., Heeger A. J.: *Synth. Met.* 28, C419 (1989).
- Kim Y. H., Spiegel D., Hotta S., Heeger A. J.: *Phys. Rev. B* 38, 5490 (1980).
- Shärlí M., Kiess H., Harbeke G., Berlinger W., Blazey K. W., Müller K. A.: *Synth. Met.* 22, 317 (1988).
- Horowitz G., Yassar A., von Bardeleben J.: *Synth. Met.* 62, 245 (1994).
- Alexandrov A. S., Mott N. F.: *Rep. Prog. Phys.* 57, 1197 (1994).
- Čík G., Šeršeň F., Dlháň L.: *Synth. Met.* 75, 43 (1995).

8. Čík G., Šeršeň F., Dlháň L.: *J. Magn. Magn. Matter.* 208, 78 (2000).

05 BIOKOMPATIBILITA POLYMERŮ^{1,2}

VÁCLAV ŠVORČÍK^a, LUCIE BAČÁKOVÁ^b,
KAMILA ROČKOVÁ^a a BARBORA DVOŘÁNKOVÁ^c

^aÚstav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: vaclav.svorcik@vscht.cz, ^bFyziologický ústav, Akademie věd ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, ^cKlinika popáleninové medicíny, Nemocnice Královské Vinohrady, Šrobárova 50, 100 34 Praha 10, Česká republika

Problematiku biokompatibility polymerů studovanou v této práci lze zařadit do interdisciplinárního oboru Tkáňové inženýrství, který se zabývá studiem náhrad lidských tkání. Biomateriály se používají v terapeutických a diagnostických systémech, které přicházejí do styku s tkáněmi a biologickými kapalinami v organismu.

V této práci je diskutována interakce buněk s polymery (zejména s polyethylenem), které byly na povrchu modifikovány vysoce energetickými inertními ionty (energie 10–200 keV). Byly sledovány změny struktury (IR, UV-VIS, EPR spektroskopie) a některých vlastností polymeru (polarita, elektrická vodivost, povrchová morfologie). Metodou *in vitro* a *in vivo*³ byla studována adheze, růst a imunologická reakce buněk. Pro studium byly vybrány buňky hladkého svalstva^{4,6} (potenciální cévní protězy) a keratinocyty⁷ (kožní epidermální buňky). Povrch degradovaného polymeru byl dále modifikován roubováním aminokyselinou⁸ (např. alanin), kdy lze předpokládat vyšší biokompatibilitu povrchu polymeru. Výsledky naznačují vliv implantované dávky a energie iontů, povrchové struktury a roubování polymeru na jeho biokompatibilitu.

Tyto výsledky mohou vést ke zlepšení léčby arterosklerózy (cévní protězy), těžkých poškození kůže (pěstování kožních buněk-keratinocytů) nebo mozkových příhod.

LITERATURA

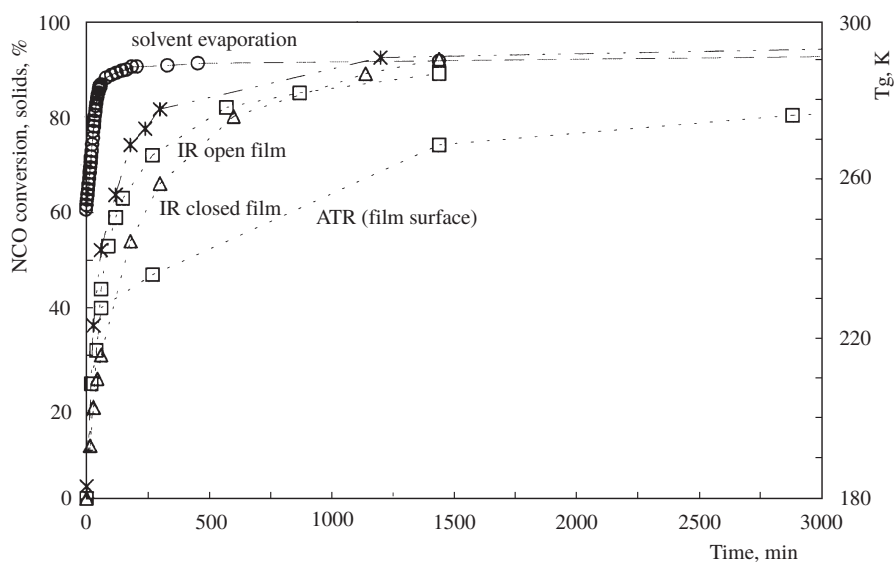
- Grant č. 203/99/1626, Grantová agentura České republiky.
- Grant č. A 7011908, Grantová agentura Akademie věd České republiky.
- Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Smetana K.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8, 435 (1997).
- Bačáková L., Švorčík V., Rybka V., Hnatowicz V., Kourek F.: *Biomaterials* 17, 1121 (1996).
- Bačáková L., Bottone G. M., Pellicciari C., Švorčík V.: *J. Biomed. Mater. Res.* 49, 369 (2000).
- Bačáková L., Mareš V., Lisá V., Švorčík V.: *Biomaterials*, v tisku.
- Švorčík V., Walachová K., Dvořánková B., Ryssel H.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, v tisku.
- Švorčík V., Prošková K., Hnatowicz V., Rybka V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 75, 1144 (2000).

06 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ PROCESY PŘI TVORBĚ SESÍTOVANÝCH POLYMERŮ¹

MIROSLAVA DUŠKOVÁ-SMRČKOVÁ^a,
KAREL DUŠEK^a a PETR VLASÁK^b

^aÚstav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, 162 06 Praha 6, e-mail: mirka.duskova@imc.cas.cz, ^bSYNPO, a.s., S. K. Neumanna 1316, 532 07 Pardubice, Česká republika

Při tvorbě ochranných nátěrových filmů vznikajících z roztoků reaktivního pojiva a síťovadla dochází k řadě chemických a fyzikálních pochodů, které určují vlastnosti filmu:



Obr. 1. Časové průběhy proměnných při tvorbě síťovaného filmu: konverze funkčních skupin, teploty skelného přechodu a množství rozpouštědla (zde vyjádřeno jako hmotnostní příbytek pevného podílu). Tloušťka filmu ihned po nanesení: kolem 200 μm (pouze v případě transmisní IR kolem 20 μm), počáteční koncentrace rozpouštědla 40 hm. %

1. tvoří se chemické vazby a vzrůstá velikost molekul, systém prochází bodem gelace a vytváří se kovalentní síť,
2. odpařuje se rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel,
3. v důsledku tvorby vazeb i odpařování rozpouštědla roste teplota skelného přechodu „zasychajícího“ filmu.

Snížení segmentální pohyblivosti v hlavní přechodové oblasti projevující se např. zvýšením teploty skelného přechodu, T_g , v procesu zasychání vede k silnému zpomalení chemické reakce i difúze rozpouštědla a tím i snížení rychlosti jeho odpařování. Rychlost chemických reakcí je zpočátku určena koncentracemi složek a reaktivitou funkčních skupin, ale v hlavní přechodové oblasti začíná být řízena silně zbrzděnými pohyby polymerních segmentů².

Ze semikvantitativních údajů v literatuře³ a z našich dosavadních výsledků vyplývá, že tvořící se film je charakterizován příčným gradientem složení (koncentrací rozpouštědla), konverze funkčních skupin a velikosti molekul či síťové hustoty a segmentální pohyblivosti dané rozdílem $T - T_g$. Složení a vlastnosti povrchu filmu se od určitého okamžiku začínají významně lišit od jeho vnitřku. Tento okamžik odpovídá zhruba stadiu, kdy vzrůstající teplota T_g přesáhne teplotu zasychání.

Při teplotách nižších než T_g chemická reakce i odpařování probíhají dále, ale s progresivně se snižující rychlostí. Typické časové průběhy konverze isokyanátových skupin při tvorbě polyuretanových filmů v celém filmu a v jeho povrchové vrstvě, podílů odpařeného rozpouštědla a T_g jsou znázorněny na obrázku 1.

Na obrázku jsou patrné zlomy v rychlosti změn dané nástupem řízení segmentální pohyblivosti a dále fakt, že konverze isokyanátových skupin v povrchové vrstvě je menší než uvnitř v důsledku dřívějšího přechodu do skelného stavu.

Metody charakterizace filmtvorných vlastností nátěrových hmot jsou různou měrou citlivé na vlastnosti povrchu. Tak např. měření doby zasychání (ČSN EN ISO 1517) indikuje pouze vlastnosti povrchu, tvrdost měřená kyvadlem (ISO 1522) registruje nejen vlastnosti povrchové vrstvy, ale odráží i vlastnosti podpovrchových vrstev.

Na obrázku 1 si lze také povšimnout skutečnosti, že se odpařování stává posléze velmi pomalým a ještě dosti vysoký obsah rozpouštědla se takřka dále nesnižuje. Tato zádrž rozpouštědla (solvent entrapment) je výrazně negativním faktorem a je dána vytvořením hutné skelné vrstvy na povrchu filmu. Dosavadní výsledky dále ukazují, že kvantitativní charakteristiky tvorby filmu závisejí na řadě faktorů, které určují vývoj síťové struktury, nebo chemické povaze rozpouštědla a jeho interakci s polymerem.

Dlouhodobým cílem naší studie je optimalizovat tvorbu a vlastnosti rozpouštědlových (high-solids) nátěrových filmů modelováním toho procesu. Model musí zahrnovat teorie vzniku síťové struktury, difúzně řízené kinetiky chemických reakcí, změn segmentální pohyblivosti jako funkce síťové struktury a obsahu rozpouštědla, termodynamiky systémů větvený nebo síťovaný polymer – rozpouštědlo a difúze malých molekul v nabítné síti v závislosti na teplotní vzdálenosti od T_g .

LITERATURA

1. Grant č. A4050808/1998, Grantová agentura AV ČR, grant č. 203/99/D062, Grantová agentura České republiky a podpora společností DuPont Automotive Division.
2. Dušek K., Havlíček I.: Progr. Org. Coatings 22, 145 (1993).

3. Stoye D., Freitag W.: *Resins for Coatings*. Carl Hanser, Munich 1996.

07 PROMĚNY VULKANIZAČNÍ KŘIVKY VE DVACÁTÉM STOLETÍ¹

VRATISLAV DUCHÁČEK

Ústav polymerů Fakulty chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Vratislav.Duchacek@vscht.cz

Vulkanizace jakožto klíčový proces gumárenské technologie vyžaduje nejvyšší stupeň kontroly a řízení². Jejich základem je tzv. vulkanizační křivka – závislost stupně sesíťování kaučuku na době vulkanizace při konstantní teplotě. Prvou „vulkanizační křivku“ publikoval v r. 1894 Weber³ jako časovou závislost obsahu síry vázané ve vulkanizující kaučukové směsi. Jeho závislost představovala lomenou čáru spojující jednotlivé experimentální body. Zlomy na závislosti vysvětloval Weber tvorbou různých sloučenin síry s přírodním kaučukem. O necelých dvaceti let později Weberův pokus zopakoval Spence s Youngem⁴ a dostali hladkou křivku. Skoky na Weberově závislosti vysvětlili nepřesnostmi způsobenými kolísáním teploty při odebrání vzorků. Za tohoto předpokladu lze i Weberovy experimentální body proložit hladkou křivkou.

Již v padesátých letech se však ukázalo, že obsah vázané síry nebo spotřebovaného urychlovače není ani zdaleka mírou stupně sesíťování původně lineárních makromolekul kaučuku. Tou, podle teorie kaučukové elasticity, může být modul vulkanizátu ve smyku. Dnešní přístroje zaznamenávající průběh vulkanizace měří většinou krouticí moment síly způsobující oscilaci rotoru v komůrce naplněné vulkanizující kaučukovou směsí⁵. Typická vulkanizační křivka je charakterizována indukční periodou, síťovací fází a postvulkanizačním stadiem, které se projevuje jako plató, reverze (pak má křivka maximum), nebo tzv. krácející modul.

V protikladu k tomuto charakteristickému tvaru vulkanizační křivky jsou experimentální výsledky řady autorů⁶⁻¹⁰, kteří při výzkumu urychlené vulkanizace kaučuků elementární sírou a donory síry získali vulkanizační křivky s větším počtem extrémů. Přesto, že v průběhu vulkanizace byla prokázána tvorba sloučenin, které by mohly inhibovat síťovací proces¹¹ a způsobovat vznik dvou maxim^{8,9}, nebo plato¹⁰, zdá se nejpravděpodobnější, že tyto tvary vulkanizačních křivek, někdy téměř nepozorovatelné, jindy zcela zřetelné, jsou výsledkem minimálně dvou síťovacích a jedné degradační reakce, probíhající současně při vulkanizaci kaučuku¹².

LITERATURA

1. Výzkumný záměr č. CEZ:MSM:223100002, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.
2. Coran A. Y.: Rubber Chem. Technol. 68, 351 (1995).
3. Weber C. O.: J. Soc. Chem. Ind. 13, 11 (1894).
4. Spence D., Young J.: Kolloidn. Zh. 11, 28 (1912).
5. Decker G. E., Wise R. W., Guerry D.: Rubber Chem. Technol. 36, 451 (1963).

6. Russel R., Smith D. A., Welding G. N.: *Rubber Chem. Technol.* 36, 835 (1963).
7. Redding R. B., Smith D. A.: *J. IRI* 4, 198 (1970).
8. Ducháček V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 2097 (1971).
9. Ducháček V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1617 (1975).
10. Loo C. T., Porter M., Tidd B. K.: *Rubber Chem. Technol.* 61, 173 (1988).
11. Campbell R. H., Wise J. L.: *Rubber Chem. Technol.* 37, 635 (1993).
12. Ducháček V., Smrčková M.: *Proc. Elastomers '95*, p. 5–6, Warszawa 1995.

08 ŠTÚDIUM ZMENY POLARITY POLYPROPYLENU V ZMESI S POLÁRNÝM KOPOLYMÉROM

IGOR NOVÁK a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov SAV, Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolnovi@savba.sk

Izotaktický polypropylén (iPP) je pre účely praktického používania často potrebné modifikovať a zvýšiť tak polaritu jeho povrchu, ktorá je podmienkou dobrej zmáčateľnosti a adhézných vlastností polyméru. Modifikácia môže byť realizovaná jednak povrchovou modifikáciou, jednak možno použiť metódy fyzikálnej modifikácie, ktorá predstavuje aditíváciu rôznych nízkomolekulových látok a polárnych polymérov do matrice iPP.

Z hľadiska účinnosti metód fyzikálnej modifikácie je dôležitá modifikácia polárnymi iPP štatistickými kopolymérmi etylénu, ako je etylén-co-vinylacetátový (EVA) kopolymér^{1,2} a etylén-co-kyselina akrylová (EAA) kopolymér^{3,4}, ktoré sú používané ako modifikátory pri príprave zmesí polyolefínov s polárnejšími polymérmi. Zmesi iPP so štatistickými polárnymi kopolymérmi sú z hľadiska termodynamickej kompatibility heterogénne^{5,6}. Z morfológického hľadiska sa heterogénny systém javí ako disperzia polárneho kopolyméru v matrici prevládajúcej polymérnej zložky (iPP). V niektorých prípadoch bola zistená lineárna závislosť zmeny voľnej povrchovej energie od zloženia polymérnej zmesi, ale obyčajne je táto závislosť zložitejšia. Pre polymérne zmesi môže byť pozorovaná v dôsledku preferenčnej akumulácie jednej zo zložiek polymérnej zmesi na povrchu excesná voľná povrchová energia. Tento efekt bol skúmaný pre zmesi iPP a EVA kopolymérov¹.

V príspevku sú uvedené výsledky skúmania adhézných a povrchových vlastností zmesí iPP a EAA kopolyméru. Vzorky EAA kopolymérov sa odlišovali koncentráciou kyseliny akrylovej (Dow Chemical Co., USA). Pri zvyšovaní obsahu kyseliny akrylovej v EAA a zvyšovaní koncentrácie EAA v zmesi s iPP hodnota voľnej povrchovej energie nelineárne rástla, pričom boli jej výsledné hodnoty vyššie ako súčet podielov voľných povrchových energií polymérnych zložiek podľa ich zastúpenia v zmesi. Voľná povrchová energia čistého EAA kopolyméru dosiahovala hodnotu 38 mJ.m⁻². Bolo zistené, že závislosť voľnej povrchovej energie od mechanickej práce adhézie v systéme s polyvinylacetátom má lineárny priebeh. Pre zmesi iPP s EAA kopolymérom bol pri koncen-

trácii modifikátora vyššej ako 50 hm.% pozorovaný prechod ku kohéznej deštrukcii adhézných spojov.

LITERATÚRA

1. Novák I., Florián Š.: *J. Mater. Sci. Let.* 13, 1211 (1994).
2. Novák I., Pollák V.: *Chem. Listy* 87, 133 (1993).
3. McEvoy L., Krause S.: *Macromolecules* 29, 4258 (1996).
4. Donley P., Fredrickson G. H.: *J. Pol. Sci. B* 30, 1527 (1992).
5. Scheffold A., Budkowski A., Steiner V., Eiser E., Klein J., Fetters L. J.: *J. Chem. Phys.* 104, 8795 (1996).
6. Binder K.: *Acta Polym.* 46, 204 (1995).

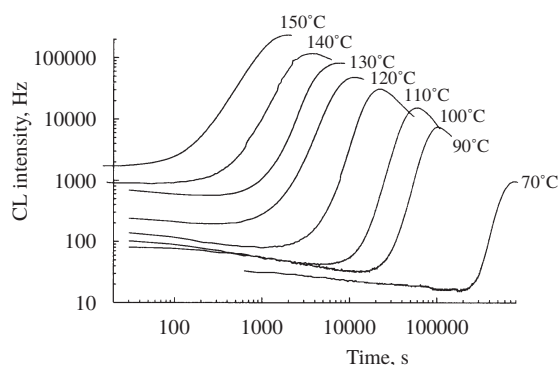
09 CHEMILUMINISCENCIA PRI TERMOOXIDAČNEJ DEGRADÁCII POLYMÉROV

LYDA RYCHLÁ a JOZEF RYCHLÝ

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: upolrych@savba.sk, upoljory@savba.sk

Na určovanie zmien stability polymérnych materiálov s časom sa obvykle používajú metodiky, založené na urýchlennom starnutí. Všetky sú založené na predpoklade, podľa ktorého chemické a fyzikálne zmeny, nastávajúce v polyméri za reálnych podmienok použitia je možné simulovať zintenzívením faktorov, ktoré zhoršovanie úžitkových vlastností spôsobujú. Stanovené rýchlostné parametre sa potom extrapolujú na reálne užívateľské podmienky s cieľom správne odhadnúť servisnú dobu života polymérnych výrobkov. Avšak oprávnenosť a relevantnosť takýchto prístupov sa často spochybňuje.

V posledných rokoch sa do popredia záujmu ako metodika testovania zvyškovej životnosti materiálov dostáva chemiluminiscencia (CL), tj. detekcia svetla vo viditeľnej spektrálnej oblasti, ktoré doprevádza oxidačnú degradáciu mnohých organických zlúčenín. I keď prvá práca o CL polymérov bola publikovaná už v r. 1961 (cit.¹), až vyvinutie vysokocitlivých foton counting systémov a ich využitie na detekciu extrémne slabých svetelných tokov ukázalo, že CL je možné považovať



Obr. 1. Priebehy závislosti intenzity CL na čase v logaritmickej koordinácii (m = 3 mg, kyslík: prietok 3.4 l.min⁻¹), experimentálne zariadenie pre merania CL: prístroj Lumipol 2, vyvinutý na Ústave polymérov SAV

za temer ideálnu alternatívu pre štúdium oxidačnej degradácie polymérov už v oblasti inhibičných períód, kedy štandardné metodiky (napr. spektrálne metódy určovania koncentrácie hydroperoxidov, karbonylov alebo termická analýza) nie sú dostatočne citlivé.

Podľa charakteristických tvarov experimentálne meraných závislostí intenzity emitovaného svetla na čase pri konštantnej teplote je možné polyméry rozdeliť do dvoch skupín:

- autoakceleračný tvar intenzitnej krivky, typický pre uhľovodíkové polyméry (PE, PP, kaučuky),
- počiatočné maximum intenzity CL bez inhibičnej períódy s jej nasledovným poklesom.

Takýto tvar intenzitnej krivky je charakteristický pre polyméry s heteroatómami v hlavnom reťazci (polyestery, epoxidy, aromatické polyétery, polyamidy).

V predloženej práci budú uvedené niektoré typické príklady nami študovaných polymérov podľa uvedeného rozdelenia. Obr. 1 znázorňuje príklad závislosti intenzity na čase pre oxidáciu izotaktického polypropylénu v teplotnom intervale 70–150 °C.

Ďalšou nádejnou oblasťou aplikácie CL, ktorej je venovaná druhá časť práce, je využitie chemiluminiscencie pre štúdie účinnosti najrôznejších typov antioxidantov a stabilizátorov a ich zmesí v makromolekulových systémoch, ako i v analytickej chémii pre stanovenie koncentrácie a kinetiky rozkladu polymérnych hydroperoxidov.

LITERATÚRA

- 1 Ashby G. E.: J. Polymer. Sci. 50, 99 (1961).

01 CHEMIE A POČÍTAČOVÁ SÍŤ INTERNET

LUDEK JANČÁŘ a IVAN LUKÁŠ

Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity, Poříčí 7, 603 00 Brno, e-mail: jancar@ped.muni.cz

V průběhu posledních let se stala počítačová síť Internet jedním z nejpobulárnějších témat v chemii¹. Stovky institucí a chemických firem nabízejí prostřednictvím Internetu informace a své výrobky, tisíce uživatelů–chemiků komunikují prostřednictvím Internetu s celým světem.

Internetové služby a aplikace – elektronická pošta (e-mail), elektronické diskusní skupiny, elektronické konference, přenos souborů (FTP), vzdálený přístup (Telnet), Talk a IRC (Internet Relay Chat), Gopher a zejména World Wide Web (WWW) – už nejsou dnes pro chemiky velkou neznámou, ale začínají být součástí jejich každodenního života. Výhody využívání internetových služeb jsou nesporné zejména z hlediska rychlosti komunikace a přenosu informací a dat a jejich význam v nejbližší budoucnosti neustále poroste. Nejčastěji chemik v současné době využívá elektronickou poštu a zejména službu World Wide Web (Web).

Pro nalezení informací na Webu může chemik nejprve využít zahraniční hledače (tzv. Search Engines), jako např. All The Web, Alta Vista, Excite, HotBot, ChemCenter, InfoSeek, Lycos, Magellan, Yahoo) nebo hledače české (Alenka, All-ok, Archon, Centrum, Mozek.cz, Najdi.to, Oko, Seznam, U zdroje atd.). Užitečné jsou pro něho i tzv. startovní stránky (starting points pages), zejména chemické metastránky (webovské zdroje). Zahraniční webovské zdroje určené pro chemiky jsou např. na adresách jako <http://www.claessen.net/chemistry/>, <http://www.fiz-karlsruhe.de/fiz/science/chemie/>, <http://hackberry.chem.niu.edu/cheminf.html>, <http://www.fiz-chemie.de/WWW/>, <http://www.indiana.edu/~cheminfo>, <http://chemweb.com/>, české zdroje pak např. na adrese <http://www.upce.cz/~slchpl/chemie.htm> nebo <http://www.scitech.cz/stlinky.htm>. Soupisy užitečných adres bývají čas od času publikovány², při současném tempu rozvoje Internetu ztrácejí ale poměrně rychle svou aktuálnost. Proto je využívání univerzálních hledačů spolehlivější.

Pro chemika jakékoli generace může být užitečné přihlásit se do webovského klubu chemiků ChemWeb. Členství v tomto klubu je volné. Klub sídlí na adrese <http://chemweb.com>. Jiným klubem chemiků je např. ChemClub.com přístupný na adrese <http://www.camsoft.com/chemclub/>. Z českých klubů je možné uvést např. Sdružení didaktiků chemie na adrese <http://www.vsp.cz/pdf/fakulta/chemie/sdruz.html>.

Důležitou oblastí, kterou může chemik na Webu využít, jsou WWW stránky chemických časopisů a chemické elektronické časopisy (http://staff.vscht.cz/chem_listy, <http://www.uochb.cas.cz>, <http://journals.wiley.com>, <http://jchemed.chem.wisc.edu/>), chemické knihy a nakladatelství (např. na adrese <http://www.elsevier.com>) a v neposlední řadě virtuální knihovny (např. na adrese <http://www.chem.ucla.edu/chempointers.html>).

Chemik může využít Internetu i pro přehled o konání konferencí, kongresů, seminářů a jiných setkání a akcí, a to jak zahraničních, tak i domácích. Může také navštívit příslušné WWW stránky jednotlivých chemických konferencí.

Rada velmi atraktivních a užitečných WWW stránek je

také věnována chemické vizualizaci (např. na adrese <http://www.chemaxon.com/marvin/>), molekulární simulaci (např. na adrese <http://www.msi.com/viewer/>) nebo molekulárnímu modelování (např. na adrese <http://www.cmm.info.nih.gov/modelling/> nebo <http://www.camsci.com/products.html>).

Velmi důležité jsou pro každého chemika zejména WWW stránky producentů chemických bází dat, a to jak placených, např. Chemical Abstracts Service (CAS) na adrese <http://www.cas.org>, nebo Beilstein Information Systems (BIS) na adrese <http://www.beilstein.com>, tak i databází volně přístupných, např. NIST Chemistry Webbook na adrese <http://webbook.nist.gov/chemistry>, Chemfinder na <http://chemfinder.camsoft.com>, atd. nebo česká Ekotoxikologická databáze na adrese <http://plumbum.ceu.cz/ETD/>. Je pochopitelné, že na adresách placených bází dat se dozvíme jen podmínky pro získání vstupu, ale volně jsou zde např. některé manuály, příklady využití apod.

Velký význam má Internet i pro chemický průmysl, průzkum chemického trhu, elektronický chemický obchod, přehled, nabídku a prodej chemikálií, přístrojů a pomůcek a v neposlední řadě i pro pracovní příležitosti pro chemiky.

Na závěr je možné říci, že dnes už každý chemik může mít svou vlastní WWW stránku, a to třeba pod hlavičkou svého mateřského pracoviště. Jako příklad mohou sloužit WWW stránky katedry chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity v Brně na adrese: <http://www.ped.muni.cz/wchem/>.

LITERATURA

1. Wiggins G.: J. Chem. Inf. Comput. Sci. 38, 956 (1998).
2. Tokar O.: Chem. Listy 92, 331 (1998).

02 „GMELIN REDIVIVUS“

JAROSLAV ŠILHÁNEK

Ústav organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika e-mail: silhanek@vscht.cz

„Gmelin“ je dnešní generaci chemiků znám jako jakýsi důležitý mnohosvazkový německý „Handbuch“ anorganické chemie, ale jen malá část této generace má s ním praktické zkušenosti a umí jej používat, a to především proto, že v našich knihovnách je značně neúplný. Tomuto dílu ale hrozilo, že zůstane torzem, protože jeho dlouholetý producent, Gmelin Institut für anorganische Chemie ve Frankfurtu, ukončil v r. 1997 svoji činnost. Po komplikovaném jednání bylo v prosinci 1999 oznámeno¹, že další vydávání tohoto díla přebírá nakladatelství Elsevier (které už dříve převzalo vytváření elektronické verze Beilsteinova kompendia³). Zdá se tedy, že toto dílo v pravém slova smyslu „vstalo z mrtvých“ a jak tato zpráva¹, tak i velmi příznivé praktické zkušenosti s dosud zpřístupněnou elektronickou verzí by jej měly znovu zařadit mezi nezastupitelné a vysoce autoritativní chemické informační zdroje.

Rozhodující roli při efektivním využívání ohromného množství pečlivě zpracovaných informací má dnes elektronická forma. Přitom převedení Gmelinova kompendia do elektronické verze není vzhledem k velkému množství různorodých dat v žádném případě triviální záležitostí. Zdá se, že

optimálním řešením je systém analogický elektronické verzi Beilsteinova kompendia označovaný jako „CrossFire* Gmelin“. Tato práce si klade za cíl upozornit na některé možnosti této formy, které otvírají prostor nejenom pro vyhledávání informací o anorganických sloučeninách, ale i pro tvůrčí hledání vztahů mezi nimi.

Sumární vzorce, linearizované vzorce a fragmenty vzorců

Elektronická forma nabízí dalekosáhlé možnosti využití i pro jednoduchou reprezentaci složení dané sloučeniny. Kromě klasických sumárních vzorců jsou to především různým způsobem lineárně rozepsané struktury dané sloučeniny na její logické složky, tedy na kationty, anionty, ligandy nebo podobné fragmenty. Elektronická forma „CrossFire Gmelin“ pak umožňuje ukládat vhodným způsobem definované složky takových lineárních vzorců do samostatných polí a využívat je pak pro cílevědomý výběr anorganických sloučenin. Chceme-li např. vyhledat všechny hydráty anorganických fosforečnanů amonných, můžeme k tomu s výhodou využít pole pro fragmenty sumárních vzorců a příkaz k vytvoření množiny takových sloučenin formulovat následujícím způsobem:

fragmf=H4N(1+):1 and fragmf=O4P(3-):1

and fragmf=H2O:1

kde fragmf je označení pole pro fragmenty sumárních vzorců.

Výsledkem je soubor 92 látek obsahujících pochopitelně i jiné složky, než jen uvedené fragmenty. Jejich celkový počet můžeme omezit např. deklarací nfrag=4, tedy požadavkem na maximálně 4 fragmenty, čímž se soubor redukuje na 48 sloučenin. K jinému souboru sloučenin dojdeme, využijeme-li možnost vyhledávat seskupení prvků v linearizovaných vzorcích. Tak např. výše uvedený úkol může být řešen následující formulací zadání:

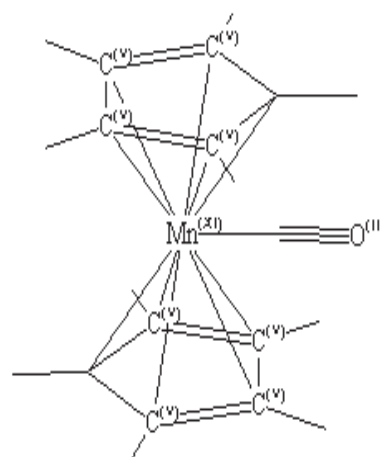
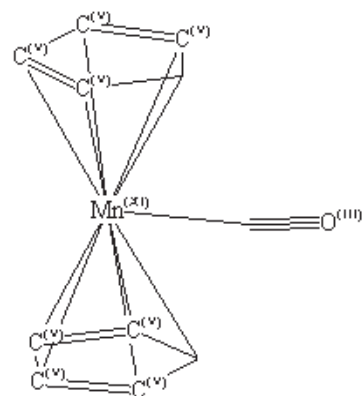
lsf=*NH4* and lsf=*PO4* and lsf=*H2O*

kde hvězdička značí rozšíření zprava i zleva a kód lsf označuje linearizovanou formu vzorce.

Po doplnění zadání požadavkem nfrag=4, dostaneme 72 sloučenin, což je více, než v předchozím zadání. Důvod je právě v rozdílném způsobu selekce látek, v prvním případě pracujeme s hodnotami definovaného pole, ve druhém hledáme seskupení znaků v řetězcích.

Využívání grafické reprezentace strukturních vzorců

Grafická reprezentace strukturních vzorců anorganických sloučenin formou spojovacích tabulek představuje některé speciální problémy, jako např. zobrazení koordinačních sloučenin včetně jejich sterických uspořádání². Tyto problémy byly v zásadě vyřešeny² a grafické reprezentace anorganických sloučenin v bázi „CrossFire Gmelin“ mohou využívat prakticky všechny možnosti, které jsou k dispozici pro organické sloučeniny. Jako příklad je možné uvést primární nalezení manganocenového komplexu, u kterého nás dále



Obr. 1. Příklad vyhledání derivátů výchozího komplexu substituovaných na cyklopentadienylovém kruhu (uvedena jen jedna ze dvou nalezených sloučenin)

zajímá možná existence derivátů substituovaných na cyklopentadienylovém ligandu. Tento úkol je realizován požadavkem na otevření všech uhlíků cyklopentadienylového kruhu pro libovolnou substituci, tedy deklarací „free sites“ pro uhlíkové atomy (obr. 1). Je zřejmé, že možností je daleko více, včetně kombinací strukturních dotazů s výše uvedeným využitím polí.

LITERATURA

1. „Gmelin Database REVIVED“, press release, Dec. 8, 1999. <http://www.beilstein.com>
2. Petrarca A. E., Rush J. E.: J. ChemDoc. 9, 43 (1969).
3. Gmelin Data: 2000-200X Gesellschaft Deutscher Chemiker licensed to Beilstein Informationssysteme GmbH; 1988–1999: Gmelin Insitut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

* „CrossFire“ is registered trademark of Beilstein Informationssysteme GmbH

03 INFORMAČNÍ HYPERMARKETY V CHEMII

JIRÍ KADLEČEK

Albertina icome Praha, s. r. o., Štěpánská 16, 110 00 Praha 1, Česká republika, e-mail: jiri.kadlecek@aip.cz

Pro současnou dobu je typická i stále rostoucí záplava informačního balastu. Namísto „informací“ velmi výstižný termín „ex-formace“ – asociující finální etapu metabolismu – pro tento fenomén použil již před řadou let americký viceprezident Al Gore. O to více je potřeba se zaměřovat na systémy pomáhající v moři nedůležitých, neověřených, bezejmenných a duplicitních informací nalézat takové, které budou přínosem.

Chemie se tradičně vyznačuje důslednou strukturou oboru, čemuž napomáhá i dokonalá systemizace a klasifikace základních chemických „stavebních kamenů“ – sloučenin a reakcí. Právě evidence všech popsanych chemických látek tvoří páteř pro účinné vyhledávací systémy.

V posledních letech modely informačních systémů vyvolávají asociaci s hypermarkety všeho druhu, které jak houby po dešti přibývají i v České republice. Informační systémy jsou veřejně přístupné všem a stejně jako hypermarkety u dálnic se podbízejí řadou způsobů. Informační hypermarket učinil už před několika lety zásadní počín – po letech dostupnosti výlučně speciálními (ač veřejnými) datovými sítěmi se dostal na dosah každému síti všech sítí – Internetem. Cíl je jasný – hypermarket u dálnice, informační hypermarket u informační dálnice. Je ale třeba upozornit, že Internet je zde pokládán zejména za výhodný komunikační prvek – web by neměl asociovat představu bezplatných „no-name“ informačních zdrojů pochybné kvality a nejjasné provenience.

Jednou z nesporných výhod hypermarketu je nákup všeho možného najednou na jednom místě. Je pozoruhodné, jak se pojem „one-stop-shop“ rychle a pevně etabloval ve slovníku současných informačních centrál a nechybí téměř na žádném jejich letáku a prospektu.

Ač je analogie s hypermarketem zřejmá a funkční, je zde jeden zásadní rozdíl v samotné podstatě „zboží“. Informace má zřetelně odlišné vlastnosti. Zboží v klasickém hypermarketu při obchodní transakci změní majitele, informace nikoliv – uživatel si ji koupí, a přesto po ní v informační centrále nezbude prázdny „regál“. Tento paradox má své dopady jak cenové a marketingové, tak autorsko-právní. Málokdo si asi také uvědomuje, že online využití databázových centrál již od samého počátku, před desítkami let, neslo hlavní rysy elektronického obchodu (e-commerce).

Současná informační centrála nabízející chemicky zajímavé profesionální zdroje se vyznačuje několika elementárními charakteristikami: *a)* disponuje rozsáhlou kolekcí databází (některé až okolo 600), *b)* je zásadně přístupná všeobecně rozšířeným internetovým prohlížečem (někdy ale paralelně i jinými datovými kanály a/nebo proprietárními „prohlížeči“), *c)* používá paletu účinných vyhledávacích nástrojů a důmyslnou organizaci databází a jejich indexů, *d)* uživatel má obvykle možnost zvolit mezi „jednoduchým“ a „pokročilým“ způsobem práce, *e)* kromě klasických typů informací obsahuje plné texty dokumentů anebo častěji zavádí elektronická propojení na jiné servery, kde plné texty elektronické literatury sídlí (e-links, e-journals), *f)* pokud nejsou plné texty k dispo-

zici v elektronické formě, funguje návazná dodavatelská služba, *g)* je to placená profesionální služba.

Bezpochyby nejchemičtější z chemických informačních hypermarketů je online centrála STN International (Německo–USA–Japonsko) nabízející nejúplnější a nejkonzistentnější fond Chemical Abstracts, s databázovou skladbou přesahující k biomedicině, ekonomice, ochraně zdraví a dalším zajímavým oblastem.

Srdcem centrály STN jsou registry vytvářené v Chemical Abstracts Service, obsahující v tuto chvíli (2.5.2000, 21:38 hod) celkem 23 603 269 chemických látek a 3 765 754 chemických reakcí. Aktuální stav si může každý čtenář ověřit sám na adrese <http://www.cas.org/cgi-bin/regreport.pl>. Klíčová databáze Chemical Abstracts v STN se základní retrospektivou od r. 1967 do současnosti jako jediná poskytuje abstrakt. Postupně stále více odkazovaných článků je propojeno s plným textem originálního dokumentu v elektronické podobě na serverech jednotlivých vydavatelů a agregátorů. Unikátní vazba na registrační číslo Chemical Abstracts usnadňuje paralelní vyhledávání informací o chemických látkách a reakcích i v dalších databázích STN. Mezi nejpозoruhodnější funkce STN patří možnost vyhledávat informace na bázi (sub)strukturálních vzorců.

Další dvě světově renomované centrály, které nacházejí využití v chemii, jsou databázová centra Datastar (Švýcarsko) a Dialog (USA), patřící společně firmě The Dialog Corporation. I ony dokonale splňují výše uvedené charakteristiky informačního hypermarketu. Jejich databázová kolekce čítá téměř 1 000 titulů, z nichž pro chemii významných je minimálně několik desítek. Kromě „čisté“ chemie jsou zde k dispozici databáze orientované obchodně-ekonomicky, registry firem z celého světa, databáze chemických výrobců a jejich kapacit, tabulky exportu a importu, patenty a ochranné známky a další. Přehled a popis všech databází (abecední i tematický) může čtenář najít na adrese <http://library.dialog.com/bluesheets>.

Protikladem, alespoň v jistém smyslu, k online zdrojům jsou databáze na CD-ROM. V současnosti však lze pozorovat zajímavý jev ilustrující boj o online trh s informačními zdroji – i donedávna rigidní producenti CD-ROM nabízejí své databázové tituly také formou informačního hypermarketu. To je třeba příklad gigantické informační „továrny“ Silverplatter, kde si uživatel dnes může vybrat, zda si předplatí nákup CD-ROM anebo online přístup do těchto databází. Z produkce Silverplatter je pro chemiky nejpозoruhodnější jejich kolekce „Health and Safety“ orientovaná na toxikologii, bezpečnost práce, ochranu zdraví a hygienu. Jiným příkladem je online kolekce ChemNetBase produkovaná firmou Chapman and Hall/CRC Press, specializovaná na referenční a faktografické informace o chemických látkách.

Informační hypermarkety nabízejí placené služby. To je samozřejmě významný faktor, který stále do jisté míry brzdí jejich široké využití v domácích ekonomických podmínkách. Ze zkušenosti je ovšem známo, že hlavní negativní faktor využití je u nás stále značná neinformovanost. Proto i tento příspěvek si klade za cíl seznámit chemickou veřejnost s možnostmi, které chemické databázové centrály – online informační hypermarkety – nabízejí.

LITERATURA

1. Chemical Abstracts Service (STN International): <http://www.cas.org>

2. The Dialog Corporation (Datastar, Dialog): <http://products.dialog.com>
3. Silverplatter Information: <http://www.silverplatter.com/product.htm>

04 CHEMICKÁ INFORMATIKA: MINULOST, SOUČASNOST, BUDOUCNOST¹

PETR KLÁN^a a JINDŘICH JINDŘICH^b

^aÚstav informatiky AV ČR a Univerzita Pardubice, e-mail: pklan@cs.cas.cz, ^bPřírodovědecká fakulta UK, Praha, Česká republika

Chemické informace mají vlastnosti běžné komodity. Je třeba je „pěstovat“ či „dolovat“, vytvářet pro ně sklady, ve skladech ukládat a ukládati organizovat pro snadný přístup. Dále je potřeba mít do takového skladu přístup, možnost informace ze skladu získat a přečíst. Každá informace má svoji cenu a lze zjednodušeně říci, že čím více informace ze skladu vyčerpáme, tím více zaplatíme. Informace však má jako komodita zvláštní vlastnost. Výběrem ze skladu nemizí. Možná není daleko doba, kdy se informace budou prodávat na burzách podobně jako ostatní komodity. Právě uvedený „komoditní“ proces komplexně pro chemii pokrývá obor nazývaný Chemická informatika. Odpovídajícím anglickým termínem je Cheminformatics. Sklady informace se zde nazývají chemickými informačními zdroji. Předmětem zájmu chemické informatiky je zejména vytváření chemických informačních zdrojů a jejich optimální správa z hlediska dostupnosti a úplnosti poskytovaných informací. Přístupnými učebnicemi chemické informatiky (každá využívá jiný úhel pohledu) jsou zejména elektronická publikace⁵, její česká verze², komplexní publikace⁴ a publikace zaměřující se na možnosti Internetu³.

Chemické informační zdroje (jako „sklady“ informace) dělíme v zásadě na dvě základní skupiny: primární informační zdroje a sekundární informační zdroje. Jejich charakteristika může vypadat následovně (viz např.^{3,4}). Primární informační zdroje obsahují bezprostřední sdělení výsledků odborné či vědecké práce. Patří sem zejména časopisecké nebo elektronické články, patenty, vědecká sdělení, výzkumné zprávy, příspěvky elektronických diskusních skupin apod. Sekundární informační zdroje obsahují informace o primárních informačních zdrojích. Mezi nejdůležitější sekundární informační zdroje patří referátové časopisy a databáze. Páteřními sekundárními informačními zdroji jsou zejména databáze BEILSTEIN, GMELIN, CA, Current Contents a SciSearch (zaměřená na citační indexy). Všechny již dnes mají elektronickou podobu s on-linovým přístupem přes Web. Významnou roli mezi oběma typy informačních zdrojů v současnosti také hrají dokumenty Webu. Ty mohou obsahovat jak bezprostřední sdělení výsledků (primární zdroj), tak seznam odkazů na primární zdroje (sekundární zdroj).

Minulost chemických informačních zdrojů

Chemické informační zdroje mají tradici. Více než 150 let se systematicky shromažďují informace z různých oborů chemie. Během této doby vznikl, dá se říci, perfektně vypracovaný systém zpracovávání informací. Všechny informační

zdroje měly tištěnou podobu. Pokud bylo třeba vyhledat nějakou informaci, zájemce navštívil knihovnu, kde sám nebo s pomocí knihovnice prohledával tištěné dokumenty na výskyt žádané informace. Problémem bývala zejména ne vždy snadná dostupnost hledané informace. Informace nemusela být v knihovně a bylo potřeba ji objednávat, což znamenalo i několikatydenní proces. Navíc se často jednalo o tištěné dokumenty XXL (velké rozměrnosti). Svazky např. Database Beilstein obnášely několik metrů dokumentů a ačkoliv šlo o propracovaný systém a šlo přímo zaměřit jediný svazek, i ten bylo těžké někam přepravit.

Současnost chemických informačních zdrojů

Od sedmdesátých let se u některých, převážně sekundárních zdrojů začíná uplatňovat i jejich elektronická podoba. Napřed v omezené míře ve zvláštních počítačových sítích, později, počátkem devadesátých let s nástupem Webu ve stále hojnější podobě. Až v polovině minulého roku poskytovatelé databází hlásí, že všechny klíčové chemické databáze jsou přístupné on-line na Webu. Na Webu je k dispozici také řada časopisů a patentů, některé v plné verzi, jiné jsou zastoupeny abstrakty článků. Současný systém chemických informačních zdrojů lze charakterizovat následovně:

- Digitální podoba informace. Převažující část chemické informace je uložena v počítačových souborech.
- Informace jsou on-line. Znamená to, že informace jsou na počítačích pohotově k dispozici a je možné je z počítačů číst i spravovat.
- Vzdálený přístup (rychlý, neomezený). Počítače s informacemi jsou připojeny do počítačových sítí a k informacím je možné přistupovat odkudkoliv z počítačové sítě. V případě Webu a Internetu, které jsou celosvětovými záležitostmi, tedy prakticky odkudkoliv ze světa.

Při hledání informace zájemce usedá k počítači, stává se klientem nějaké počítačové sítě a o informaci žádá odpovídající počítačovou službu Internetu. Výhodou je, že informace lze hledat a nalézt s použitím vyhledávání podle chemické struktury a substruktury, v komfortnější podobě (více typů informace vedle sebe) a také v úspornější podobě (lze uložit na disketu či CD-ROM). Novými možnosti takového přístupu (kromě „klasických“ článků, patentů a databází) jsou zejména:

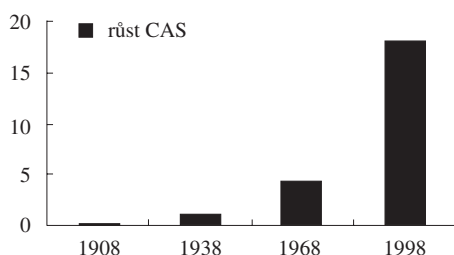
- Publikování na Webu. Do publikovaného dokumentu lze zahrnout multimediální komponenty jako 3D animace, zvuky, video záznamy. Publikování vlastní informace přitom může být velice rychlé včetně velkého množství potenciálních čtenářů. Ambice stát se centrálním informačním zdrojem Webu (něco jako „Yahoo of Chemistry“) má zejména <http://www.chemindustry.com> a známé <http://www.liv.ac.uk/Chemistry/Links/links.html>.
- Elektronické diskusní skupiny. Představují významný a rychlý a zpravidla i efektivní zdroj získávání informací. Elektronickou diskusní skupinou zaměřenou na chemické informační zdroje je skupina s názvem CHMINF-L. Administrativní adresa skupiny je LISTSERV@LISTSERV.INDIANA.EDU. Pokud na tuto adresu pošleme elektronický dopis s textem HELP, obdržíme dopis obsahující všechny podrobnosti o diskusní skupině.
- Elektronické konference. Ty nahrazují „klasickou“ technologii konání konference tím, že se vše odehrává u obrazovek počítačů a není třeba nikam cestovat. Příspěvky, které se týkají

chemické informatiky, jsou předmětem konference ChemInt – chemie a Internet, blíže viz Web adresa <http://www.chemint.org>.

– Elektronické kluby. Zde se soustřeďují informace z mnoha chemických oborů, ke kterým mají členové klubu přístup (viz např. známý klub <http://www.chemweb.com>).

Budoucnost chemických informačních zdrojů

Současným trendem je téměř geometricky rostoucí počet informací, které jsou uloženy ve „skladištích“ Webu a Internetu. Příkladem ilustrujícím tento trend může být např. růst databáze CAS v milionech abstraktů



Blízká budoucnost zřejmě přinese účinné pomocníky pro orientaci v takové záplavě informací. Půjde o specifické počítačové programy. Na některých z nich se již v současnosti intenzivně pracuje. Počítačovým programům pro vyhledávání informací se říká inteligentní agenti nebo krátce boti (bots). Vestavěnou inteligenci používají převážně k selekci informačních zdrojů tak, aby zacílily ty nejhodnotnější zdroje z pohledu

hledané informace. Podle typů informace, kterou boti hledají, mají dokonce jména. Tak např. Spiderbots shromažďují informace o hypertextových dokumentech ve skladištích Webu, Hotbots tam hledají nejnovější informace, Knowbots hledají specifické znalosti, Filtering Agents se zaměřují na „pouhé“ filtrování informace (viz např. edit.my.yahoo.com/config/login/). Dalším budoucím trendem, jehož počátek lze také pozorovat již v současnosti, bude podstatné rozšíření působnosti elektronických chemických informačních zdrojů směrem k široké nechemické veřejnosti. Klíčovými tématy zřejmě budou chemie pro zdraví nebo chemie pro život.

Tento článek vznikl v rámci práce na projektu LI008 Vědecko-informační centrum chemické informatiky, který je podporován Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci programu LI (Informační zdroje pro výzkum a vývoj).

LITERATURA

1. Projekt LI008, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR.
2. Jindřich J.: *Chemická informatika*, www.natur.cuni.cz/~jindrich/cicz/lecnt.html.
3. Klán P., Mindl J., Štědrý A., Rubešová E.: *Chemická informatika. Úvod do používání Internetu*. Ústav informatiky AV ČR, 1999.
4. Maizell R. E.: *How to Find Chemical Information*. Wiley-Interscience, 1998.
5. Wiggins G.: *Chemical Information Sources*. informatics.indiana.edu.

01 VYUŽITÍ PRAVDĚPODOBNOSTNÍCH MODELŮ IRT V SOUČASNÉM MĚŘENÍ VÝSLEDKŮ VÝUKY CHEMIE

ALEKSANDER SZTEJNBERG, JÓZEF HUREK
a RYSZARD GMOCH

*Opolská univerzita, Institut chemie, Katedra didaktiky chemie,
45-052 Opole, Polsko, e-mail: gmoch@uni.opole.pl*

Teorie odpovědí na testové položky typu IRT (Item Response Theory – IRT) a rychlý vývoj počítačových technologií přispěly k zásadním změnám v tvorbě didaktických testů a testování. Při srovnání s klasickým pojetím teorie testování přináší IRT řadu inovací.

Modely IRT jsou obvykle založeny na analýze charakteristické funkční závislosti ve formě křivky, což umožňuje snadné vzájemné rozlišení modelů.

Známé modely teorie IRT se vzájemně liší počtem parametrů použitých k popisu testové položky. Nejjednodušší jednoparametrový pravděpodobnostní model IRT spojuje v logistické funkci dva parametry: parametr obtížnosti úlohy (testové položky) – b_i a parametr Θ , který reprezentuje úroveň výsledků studenta. Charakteristická křivka úlohy (testové položky) (ICC) je dána podle jednoparametrového modelu IRT vztahem:

$$P_i(\Theta) = \exp(\Theta - b_i) / [1 + \exp(\Theta - b_i)] \quad (1)$$

kde: $P_i(\Theta)$ – pravděpodobnost, že náhodně vybraný student s úrovní znalostí Θ , odpoví na i -tou položku správně; b_i – parametr obtížnosti i -té položky; $b_i \in (-\infty, +\infty)$, Θ – parametr reprezentující úroveň znalostí studenta; $\Theta \in (-\infty, +\infty)$, $i = 1, 2, \dots, n$, n – počet položek v testu.

Charakteristickou křivku úlohy v testu pro dvouparametrový model navrhl Birnbaum (obr. 1).

Popisuje ji následující rovnice:

$$P_i(q) = \exp(1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i)) / (1 + \exp(1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i))) \quad (2)$$

kde: a_i – parametr rozlišující testové položky; $a_i \in (0, +\infty)$, $i = 1, 2, \dots, n$.

V tom případě je pravděpodobnost správné odpovědi na i -tou položku funkcí dvou parametrů položky a parametru reprezentujícího skutečnou úroveň studentových znalostí Θ .

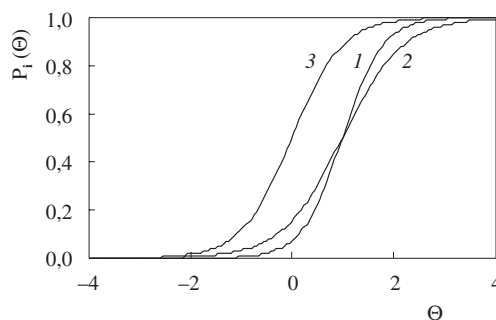
Parametr obtížnosti úlohy b_i je (stejně jako v jednoparametrovém modelu Rasche) bodem na ose Θ , ve kterém je pravděpodobnost správné odpovědi na otázku rovna 50 %. Určuje polohu inflexního bodu ICC vzhledem k ose Θ . Druhý doplňující parametr úlohy (testové položky) a_i je tzv. parametr rozlišující úlohy. Hodnota tohoto parametru popisuje sklon ICC v inflexním bodě $\Theta = b_i$.

Tříparametrový Birnbaumův model IRT popisuje následující rovnice:

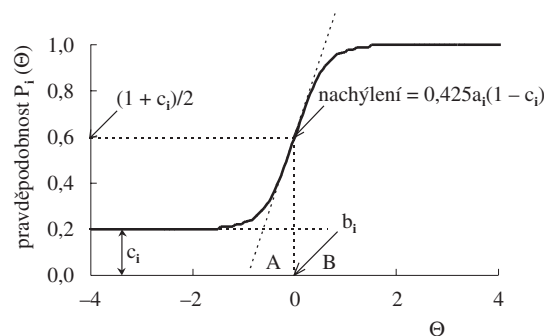
$$P_i(\Theta) = c_i + (1 - c_i) \cdot \frac{e^{1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i)}}{1 + e^{1,7 \cdot a_i(\Theta - b_i)}} \quad (3)$$

kde: c_i – parametr úrovně uhodnutí.

Parametr c_i reprezentuje pravděpodobnost správné odpovědi na testovou položku u studenta, který má nízkou úroveň



Obr. 1. Charakteristická dvouparametrová křivka tří testových položek (položka 1: $b_1 = 1,0$ i $a_1 = 1,5$; položka 2: $b_2 = 1,0$ i $a_2 = 1,0$; položka 3: $b_3 = 0,0$ i $a_3 = 1,2$)



Obr. 2. Charakteristická křivka testové položky pro tříparametrový model IRT

znalostí Θ , zvláště pokud jde o výběrové položky (položky s nabídkou několika možných správných odpovědí).

V tříparametrovém modelu IRT je parametr b_i (obr. 2) bodem na ose Θ , ve kterém je pravděpodobnost správné odpovědi rovna $(1 + c_i)/2$. Sklon ICC v inflexním bodě ($\Theta = b_i$) je roven $0,425 a_i(1 - c_i)$.

LITERATURA

- Hurek J., Sztejnberg A., v: *Aktuální otázky výuky chemie* (Bílek M., ed.), str. 83–86. Gaudeamus, Hradec Králové 1997.

02 CHEMIE JAKO PŘEDMĚT STÁTNÍ MATURITNÍ ZKOUŠKY

HANA ČTRNÁCTOVÁ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra učitelství a didaktiky chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika, e-mail: ctr@natur.cuni.cz

Chemie patří mezi přírodovědné předměty, které mají své stále místo mezi všeobecně vzdělávacími, příp. odbornými předměty na většině středních škol. Její hodinová dotace (s výjimkou SOŠ a SOU s chemickým zaměřením) však není příliš rozsáhlá a v posledních letech se dále snižuje, a to především na úkor praktických cvičení.

Úroveň výuky chemie na středních školách, i stejného typu, je přitom velmi různorodá. Proto byly na konci devadesátých let vydány učební standardy a posléze pro řadu středních škol i učební osnovy k zajištění srovnatelné úrovně výuky. Pro předmět chemie jsou však tyto dokumenty pojaty velmi obecně, uvádějí sice řadu pojmů, ale nikoli již jejich pořadí, obsah a rozsah a úroveň osvojení. Proto se východiskem pro výuku chemie na jednotlivých školách staly učebnice chemie, kterých byla v posledních deseti letech vydána postupně celá řada. S tím souvisí jeden ze základních problémů současné výuky chemie na gymnáziích a dalších středních školách. Spočívá především ve značném množství pojmů, které jsou uváděny v těchto středoškolských učebnicích chemie, aniž by byl dán čas a prostor pro dostatečné osvojení těchto pojmů, a to nejen na úrovni teoretické, ale i praktické. Důsledkem je pak pouze krátkodobé mechanické zapamatování poznatků bez jejich hlubšího pochopení a schopnosti je dále využít.

V této situaci se začala diskutovat a posléze připravovat nová maturita, která by měla mít dvě části – část státní, tj. společnou (externí) a část školní, tj. profilovou (interní). Chemie byla zařazena mezi nepovinné maturitní předměty. Cílem maturitní zkoušky z chemie v jejím celku, to znamená v její společné a profilové části, by mělo být ověření, do jaké míry si žáci osvojili základy jednotlivých oblastí chemie spolu s využitím chemických poznatků v praxi a v ostatních přírodních vědách.

Na podzim r. 1999 byl sestaven pracovní tým, který byl pověřen přípravou katalogu cílových požadavků ke společné části maturitní zkoušky z chemie. Bylo stanoveno, že katalog by měl obsahovat cílové kompetence maturitní zkoušky z chemie (obecné cíle), tematické okruhy chemie a jejich dělení, specifické cíle maturitní zkoušky z chemie, charakteristiku společné části maturitní zkoušky z chemie a ukázky testových úloh z chemie.

Východiskem pro stanovení obsahu a rozsahu maturitní zkoušky z chemie byly vzdělávací standardy, učební osnovy a učebnice chemie pro čtyřletá gymnázia, neboť odrážejí na středoškolské úrovni komplexní pojetí tohoto předmětu. Chemie je zde vyučována v celém rozsahu a bez zvláštního důrazu na určitá témata. Střední odborné školy a střední odborná učiliště přistupují k výuce chemie více či méně specificky podle svého zaměření.

Cílové kompetence byly zpracovány pro maturitní zkoušku z chemie jako celek, mající platnost pro její společnou i profilovou část. Byly formulovány jako soubor cílových způsobilostí, které by měl mít absolvent střední školy. Při klasifikaci cílových kompetencí se postupovalo koordinovaně s dalšími přírodovědnými předměty, pro něž byly katalogy připravovány souběžně (biologie, fyzika). Dospělo se ke členění do čtyř kategorií kompetencí: osvojení a porozumění poznatkům, aplikace poznatků a řešení problémů, pozorování a experimentování, komunikace. Na jednotlivé kategorie je přitom kladen rozdílný důraz, který se promítne i ve společné části maturitní zkoušky (viz tabulka I). Toto rozvržení vychází ze současného pojetí a praxe výuky chemie na většině našich středních škol. V dalších letech bychom však doporučovali postupně v cílových kompetencích zdůrazňovat vyšší kategorie kompetencí na úkor pouhého osvojení, tj. zapamatování a porozumění jednotlivým poznatkům.

Tematické okruhy rozpracované v další části katalogu pokrývají rozsah platný pro společnou i profilovou část matu-

Tabulka I
Cílové kompetence v předmětu chemie

Cílové kompetence	%
A Osvojení a porozumění poznatkům	40–50
B Aplikace poznatků a řešení problémů	30–40
C Pozorování a experimentování	5–15
D Komunikace	5–15

Tabulka II
Tematické okruhy v předmětu chemie

Tematické okruhy	%
1. Základní pojmy a veličiny v chemii	5–15
2. Složení a struktura prvků a sloučenin	10–20
3. Chemický děj a jeho zákonitosti	10–20
4. Anorganická a analytická chemie	20–30
5. Organická chemie	20–30
6. Přírodní látky a základy biochemie	10–20

ritní zkoušky z chemie, stejně jako je tomu u cílových kompetencí. Při státní části maturity bude na jednotlivé okruhy kladen různý důraz podle rozsahu jejich zastoupení ve výuce chemie (viz tabulka II).

Procentuelní zastoupení tematických okruhů vychází také ze současného dělení středoškolské chemie na jednotlivé obory, jak jsou obsaženy ve standardu a v učebních osnovách, a z jejich současného zastoupení ve školní praxi na gymnáziu. V dalším období bude možné postupně klást na tematické okruhy různý důraz podle toho, jak se budou rozvíjet cíle a obsah chemického vzdělávání, především pak zastoupení praktických cvičení.

Hlavní částí katalogu jsou specifické cíle, které představují konkrétní cílové požadavky v jednotlivých tematických okruzích. Tyto specifické cíle vznikly rozpracováním jednotlivých témat uvedených v tematických okruzích podle kategorií cílových kompetencí (obecných cílů). Netvoří tedy učební osnovu chemie, ale představují výstupní požadavky na znalosti a dovednosti žáků v jednotlivých tématech. Pro stanovení obsahu a rozsahu jednotlivých témat a pro tvorbu specifických cílů byly použity kromě vzdělávacích standardů a učebních osnov také běžně využívané středoškolské učebnice chemie.

V současné době se předpokládá, že společná část maturitní zkoušky z chemie by byla písemná a měla by formu testu tvořeného uzavřenými i otevřenými úlohami. Ukázky testových úloh jsou zařazeny na závěr katalogu. Přitom je zřejmé, že písemnou formou nemohou být dost dobře ověřeny všechny cílové kompetence, např. experimentální nebo komunikativní. Důležitý úkol zde proto zůstává profilové části maturitní zkoušky z chemie, která se může zaměřit právě na tyto komplexnější cílové kompetence.

LITERATURA

- Standard vzdělávání ve čtyřletém gymnáziu. Věstník MŠMT ČR, LII (4), duben 1996.
- Učební dokumenty pro gymnázia. Fortuna, Praha 1999.

3. *Standard středoškolského odborného vzdělávání*. Fortuna, Praha 1999.
4. *Učební osnovy všeobecně vzdělávacích předmětů pro střední odborné školy*. VÚOŠ, Praha 1998.
5. Karousová O. a kol.: *Nová maturita*. CERMAT, Praha 2000.
6. Čtrnáctová H. a kol.: *Chemie – katalog cílových požadavků ke společné části maturitní zkoušky*. CERMAT, Praha 2000.

03 POKUSY VE VÝUCE CHEMIE SAMOZŘEJMĚ ANO, ALE JAK?

BOHUSLAV DUŠEK

Katedra společenských věd Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Bohous.Dusek@vscht.cz

Chemie byla a stále je do značné míry experimentální vědou a není jistě třeba přesvědčovat učitele, že i vyučovací předmět chemie musí mít jako nedílnou součást chemické pokusy. Je ovšem více možností, jak může být chemický pokus do výuky začleněn a didakticky využit.

Zásadní rozdělení je na pokusy, které jsou nebo nejsou reálně ve výuce prováděny.

K pokusům, které nejsou reálně prováděny patří:

1. Pokusy, kde je využit pouze jejich záznam (filmový nebo video). Filmový záznam není vlastně pokusem v původním slova smyslu, protože pokus znamená něco zkusit a sledovat, jak to dopadne. Zde se spíše jedná o obrazový popis jevu. U studentů prakticky zcela chybí pocit očekávání a prožitku.
2. Pokusy, které jsou při výuce pouze studenty simulovány na počítači. Tato varianta už lépe odpovídá významu slova pokus, ovšem za předpokladu, že studenti sami mají možnost průběh děje ovlivňovat.

Teprve pokusy reálně prováděné ve výuce lze považovat za chemický pokus v plném smyslu slova:

3. Experimenty jsou prováděny při výuce učitelem (méně často studentem) jako demonstrace.
4. Experimenty provádějí sami studenti jako praktickou metodu výuky.

Žádný z výše uvedených způsobů začlenění pokusu do výuky chemie nelze označit univerzálně za lepší nebo horší. Každý z nich má určité výhody i nevýhody. Učitel by měl v optimálním případě v průběhu školního roku využívat všechny tyto možnosti a/nebo vybírat podle konkrétních podmínek dané školy.

Kriteria, která ovlivňují rozhodování učitele jsou zejména:

1. Ekonomické hledisko, v němž je třeba zvažovat
 - a) pořizovací náklady na základní vybavení školy (od audiovizuální techniky po chemikálie a laboratorní pomůcky), v optimálním případě již na škole toto vybavení existuje, a proto tyto náklady odpadají, nebo bude využíváno i jinými předměty (video, PC),
 - b) provozní náklady zvoleného druhu prezentace experimentu ve výuce.
2. Časový faktor, tj. jak velká část vyučovací doby (případně i přípravě mimo vyučovací dobu) je experimentu věnována.
3. Bezpečnostní faktor, tj. zajištění bezpečnosti žáků v daných podmínkách (zejména v závislosti na počtu žáků ve třídě, vybavení školy).
4. Poslední, nikoliv však nejméně důležité, je didaktické hledisko.

Ekonomické hledisko: nejnižší jsou pořizovací náklady na promítání filmů (ať již tradiční nebo video), nejvyšší náklady jsou na vybavení laboratoře pro práci semimikrotechnikou (mikrotechnikou).

Cena obvyklého vybavení pro práci třídy o 20–30 studentech, tj. 10–15 pracovišť pro studentské experimenty mikrotechnikou včetně společného vybavení (např. váhy), je srovnatelná s cenou stejného počtu PC-pracovišť. Vynaložení pořizovacích nákladů na videotechniku a PC se pro školu ovšem jeví výhodnější, protože vybavení lze používat i v dalších školních předmětech, nejen v chemii.

Provozní náklady jsou ve srovnání s pořizovacími náklady prakticky zanedbatelné u všech způsobů zařazení experimentu do výuky kromě žákovských pokusů. Zejména pokusy prováděné makrotechnikou jsou nákladné hlavně vzhledem k velké spotřebě chemikálií, energie, vody i v současnosti narůstajících nákladů na likvidaci odpadů.

Kritérium ekonomické seřadí pokusy přibližně do řady:

$$F < DP_{\text{makro}} < DP_{\text{promítanýZP}} < DP_{\text{promítanývideo}} \cong PC \cong \\ \cong \check{Z}P_{\text{mikro}} < \check{Z}P_{\text{makro}}$$

kde F – film, DP – demonstrační pokus, PC – počítačová simulace, $\check{Z}P$ – žákovský pokus.

Časový faktor. Chemický pokus je vždy časově náročnější než pouhá verbální informace a učitel chemie má (nejen u nás) vždy málo času. Nejméně času ve výuce spotřebuje filmový záznam pokusu. Odpadají většinou didakticky nevyužitelné přípravné a úklidové práce a zdlohavé operace (např. odpařování). Simulované PC experimenty zkracují trvání laboratorních operací na minimum, určitý čas však potřebují studenti na rozhodování, eventuálně opravu chyb.

Časově náročnější jsou reálně prováděné experimenty. V demonstračních pokusech lze některé operace zkrátit použitím předběžně připravených meziproduktů (např. roztoků), ovšem za cenu částečné ztráty autentičnosti. Nejdelší čas je třeba rezervovat pro studentské pokusy. Pracují-li studenti makrotechnikou, je potřebný čas na většinu operací delší než u mikrotechniky.

Posloupnost z hlediska časové náročnosti může být:

$$F < PC < DP_{\text{promítanýZP}} \cong DP_{\text{promítanývideo}} < DP_{\text{makro}} < \\ < \check{Z}P_{\text{mikro}} < \check{Z}P_{\text{makro}}$$

Bezpečnost práce je závažným kritériem a bezpečnostní předpisy mohou někdy velmi omezit reálně provádění pokusů. Kritérium nebezpečnosti seřadí pokusy prakticky stejně, jako kritérium časové:

$$F < PC < DP_{\text{promítanýZP}} \cong DP_{\text{promítanývideo}} < DP_{\text{makro}} < \\ < \check{Z}P_{\text{mikro}} < \check{Z}P_{\text{makro}}$$

Poslední, nikoliv však nejméně významné je didaktické kritérium. Je třeba především rozlišovat cíl výuky, tj. co chceme žáky pomocí pokusu naučit. Zda jde jen o cíle kognitivní – prostřednictvím pokusu dát žákům informaci, usnadnit jim porozumění a zapamatování si informace, či cíl psychomotorický – naučit žáky určité experimentální dovednosti.

Vedle funkce informativní však má chemický pokus na všech typech škol i funkci formativní a ta se realizuje jen prostřednictvím žákovského pokusu.

Při pokusech jsou využívány metody názorně demonstrační (film a demonstrační pokusy), kde žák je převážně pasivním pozorovatelem a metody praktické (PC – simulace a žákovské pokusy), kde je žák aktivním činitelem. Závažným faktorem je motivační účinek, který u pokusu narůstá s prožitkem a jeho autentičností.

Pořadí efektivnosti z didaktického hlediska:

$$F < PC < DP_{\text{promítaný ZP}} \equiv DP_{\text{promítaný video}} < DP_{\text{makro}} \leq \\ < \dot{Z}P_{\text{makro}} * \dot{Z}P_{\text{mikro}}$$

Podle našich průzkumů mezi žáky na školách 2. i 3. stupně asi 95 % žáků preferuje reálné pokusy před filmem. Pokus na PC není značnou částí žáků vůbec jako chemický pokus vnímán, spíše jako PC hra. 88 % dotázaných preferuje pokusy, které provádějí sami a jako důvod nejčastěji uvádějí, že je to zajímavější, než se jen dívat. Zbývajících 7 % žáků (překvapivě spíše na 3. stupni) dává přednost učitelovým demonstracím většinou z důvodu strachu z nehody při práci s chemikáliemi.

04 MODIFIKACE EXPERIMENTU VE VÝUCE CHEMIE

VÁCLAV RICHTR, MILAN KRAITR
a JITKA ŠTROFOVÁ

Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Západočeská univerzita, Veleslavínova 42, 306 19 Plzeň, Česká republika, e-mail: sirotek@kch.zcu.cz

Přestože je chemie disciplinou experimentální a význam experimentů ve výuce nikdo nezpochybňuje, je reálná výuka chemie v poslední době charakterizována menším zastoupením experimentální složky. To je jeden z důvodů, že se chemie řadí k méně oblíbeným předmětům. Na tomto stavu se podílí náročnost přípravy experimentu, velký rozsah probírané látky, omezený přísun finančních prostředků a s ním související negativní přístup některých ředitelů k vybavování chemických kabinetů a v neposlední řadě i osobnost učitele, který se mnohdy z pouhé pohodlnosti raději uchyluje k náhradě experimentu některým z postupů využívajících moderní didaktickou techniku. Aplikace těchto postupů však nemůže přes jejich některé nesporné výhody přímo prováděný chemický experiment zcela nahradit.

V současné době existuje řada dobrých sbírek chemických pokusů vhodných pro školní i mimoškolní činnost. Sortiment originálních experimentů i jejich modifikací v nich uváděných je však poměrně málo proměnlivý. Ukazuje se, že ke zlepšení postavení experimentu ve vyučovacím procesu mohou přispět právě takové modifikace pokusů, které při zachování principu původního experimentu přináší zlepšení z hlediska dostupnosti chemikálií a zařízení, zaručují větší bezpečnost prováděného experimentu, snižují časovou náročnost a zvyšují atraktivitu pokusu za účelem zvýšení motivace žáků. Atraktivní pokus nemusí být složitý ani náročný na chemikálie a vybavení. Je-li časově náročnější, může být předveden s vypuštěním příprav-

ných operací, které budou žákům teoreticky interpretovány dodatečně. Na naší katedře vývoj nových modifikací didakticky využitelných experimentů zaměřujeme jednak na atraktivní pokusy, jednak na experimenty demonstrující procesy probíhající v průmyslové výrobě¹⁻⁶. Ke zlepšení postavení chemického experimentu ve školní výuce se snažíme přispět též pořádáním seminářů s demonstracemi experimentů pro učitele západočeské oblasti i jiných regionů. S těmito semináři, zaměřenými nejčastěji na atraktivní pokusy, máme velmi dobré zkušenosti, protože diskuse s učiteli poskytuje náměty pro další optimalizaci experimentů.

LITERATURA

1. Richtr V.: Sb. Pedag. fak. ZČU v Plzni, Chemie XIV, 65 (1993).
2. Richtr V., Kraitr M.: Sb. Pedag. fak. ZČU v Plzni, Chemie XV, 33 (1995).
3. Richtr V., Kraitr M., Štrofová J.: Sb. Pedag. fak. ZČU v Plzni, Chemie XVI, 49 (1996).
4. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V., v: *Aktuální otázky výuky chemie*, str. 109–114, Gaudeamus, Hradec Králové 1997.
5. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V.: Chem. Listy 92, 567 (1998).
6. Kraitr M., Štrofová J., Richtr V., v: *51. zjazd chemických spoločností*, str. K-P 9/1-2. Vydav. STU, Bratislava 1999.

05 REAKCE ORGANICKÝCH SLOUČENIN S OXIDY DUSÍKU V ATMOSFÉRE – VÝUKOVÉ MODELŮ¹

KAREL KOLÁŘ a KAREL MYŠKA

Katedra chemie Pedagogické fakulty Vysoké školy pedagogické, Víta Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, Česká republika, e-mail: KarelKolar@vsp.cz

Chemické reakce organických sloučenin probíhající v atmosféře jsou složitými procesy, při kterých se často tvoří látky, patřící mezi významné kontaminanty životního prostředí^{2,3}. Tuto skutečnost je nezbytné na adekvátní úrovni zohlednit v učivu chemie na všech stupních škol.

Ekologická problematika ve výuce chemie je spojována s určitými vybranými tématy. Pokud jde o procesy probíhající v atmosféře, kterých se účastní organické sloučeniny, obvyklým tématem jsou freony a jejich vliv na ozónovou vrstvu. Tato problematika je uspokojivě zpracována pro potřeby výuky chemie na vysoké, střední i základní škole, chybějí však vhodné demonstrační experimenty.

Z těchto důvodů byly vybrány reakce organických sloučenin s oxidy dusíku, protože v tomto případě je možné navrhnout jednoduché a snadno realizovatelné experimenty, umožňující modelovat průběh reakcí v atmosféře. Z organických sloučenin je vhodné použít uhlovodíků, obzvláště arenů. Produkty reakcí arenů jsou především různé nitrosloučeniny, které lze snadno identifikovat chromatografií na tenké vrstvě po detekci cínatou solí v kyselém prostředí a Ehrlichovým činidlem. Při reakci např. naftalenu s oxidy dusíku vzniká 1-nitronaftalen, ale i 2-nitronaftalen nebo vyššenitrované produkty.

Z testovaných látek nejlépe splňoval požadavky kladené na výuku fenol⁴. Reakce s oxidy dusíku probíhá snadno,

vznikajú dobre identifikovateľné produkty v súlade s teoretickými predpokladmi. Hlavnými produktmi reakcie fenolu s oxidom dusíku sú 2-nitrofenol a 4-nitrofenol. Príznivé sú tiež výsledky reakcie 1-naftolu s oxidom dusíku, pri ktorej sa tvorí 2-nitro-1-naftol a 4-nitro-1-naftol. V oboch prípadoch môže prebiehať nitrácia do vyšších stupňov, vzniká 2,4-dinitrofenol, 2,6-dinitrofenol a 2,4-dinitro-1-naftol. Je-li použito kresolů, tvorí sa zložitejšia zmes látok. Pri reakcii oxidu dusíku napr. s *p*-kresolom lze podle očekávání nalézt mezi produkty 4-methyl-2-nitrofenol.

Modelování reakce fenolu s oxidem dusíku v atmosféře bylo uskutečněno jednak v uzavřené zkumavce, jednak na tenké vrstvě pro chromatografii. V prvním případě se do zkumavky naplněné parami fenolu zavádějí oxidy dusíku, získané rozkladem alkalického dusitanu silnou anorganickou kyselinou. Zkumavka se uzavře a po určité době se její obsah ochladí na 0 °C a rozpustí v benzenu. Roztok reakční směsi se analyzuje tenkovrstvou chromatografií. Je použito tenké vrstvy silikagelu (Silufol) a benzenu jako elučního činidla. Detekce chromatogramu se provádí parami amoniaku – nitrofenoly tvoří žluté skvrny. Druhá alternativa se vztahuje k provedení reakce přímo na tenké vrstvě pro chromatografii. Roztok fenolu se nanese na tenkou vrstvu silikagelu (Silufol) a následně okouří oxidy dusíku, připravenými již uvedeným způsobem. Chromatogram se vyvíjí benzenem a detekuje parami amoniaku. Oba postupy poskytují z různých hledisek (např. složení reakční směsi) srovnatelné výsledky.

Popsané experimenty představují jednoduché modely reakcí organických sloučenin s oxidem dusíku v atmosféře. Z hlediska výuky chemie mají tyto simulace reálných procesů význam pro bližší poznání chemických reakcí, které vedou ke vzniku produktů, významně se podílejících na znečišťování životního prostředí.

LITERATURA

1. Grant č. 616/2000, Fond rozvoje vysokých škol MŠMT ČR.
2. Prousek J.: Chem. Listy 85, 1176 (1991).
3. Nojima K., Kanno S.: Chemosphere 6, 371 (1977).
4. Kolář K.: Biologie, chemie, zeměpis 7, 125 (1998).

06 MOTIVAČNÉ EXPERIMENTY V PRÍPRAVE BUDÚCICH UČITEĽOV CHÉMIE

MIROSLAV PROKŠA a ANNA TÓTHOVÁ

Katedra didaktiky prírodných vied, psychológie a pedagogiky, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: proksa@fns.uniba.sk

Efektivitu motivačného pôsobenia na žiakov v rámci vyučovania chémie výraznou mierou ovplyvňuje predovšetkým osobnosť učiteľa. Učiteľ musí mať dostatočné vedomosti o podstate a možnostiach realizácie tejto dôležitej zložky výchovného a vzdelávacieho pôsobenia. Musí mať osvojené základné techniky, zručnosti a návyky podmieňujúce takúto činnosť. Najdôležitejšia však zrejme bude osobná zaoberanosť, zainteresovanosť a vlastná „motivovanosť“ na začleňovanie motivačného pôsobenia do učebného procesu.

Všetky vyššie spomenuté zložky sú implicitne zakom-

ponované do pedagogickej, psychologickéj a didactickej prípravy budúcich učiteľov chémie na PRIF UK v Bratislave. Napriek tomu sme však pocítovali potrebu zvýrazniť túto zložku prípravy. Preto sme do kurikula z didaktiky chémie zaradili v piatom ročníku výberový predmet: Prostriedky motivácie vo vyučovaní chémie. Obsah predmetu zahŕňa kumulované teoretické psychologické a pedagogické zázemie motivačného pôsobenia vo vyučovaní chémie. V didactickej zložke upozorňujeme na možné miesta, čas a spôsoby a motivácie vo vyučovaní chémie. Študenti sa tiež detailne zoznámia s konkrétnymi ukázkami motivačných prostriedkov a ich možnou aplikáciou do učebného procesu.

Ťažisko sme v tejto časti predmetu položili predovšetkým na efektívne chemické experimenty. O význame školských chemických pokusov z pohľadu ich motivačného potenciálu nájdeme v staršej aj novej didactickej literatúre množstvo prác¹⁻⁶.

Našej didactickej verejnosti sú známe aj špeciálne zostavy efektívnych pokusov, ktoré sú komponované tak, aby bol znásobený ich motivačný účinok zvýraznením emocionálneho rozmeru pokusov, napríklad ich zmysluplným spojením s hudobným sprievodom⁷⁻⁹.

My sme tiež zostavili niekoľko takýchto súborov¹⁰⁻¹². Širšej učiteľskej verejnosti u nás je najlepšie známa show s názvom Chemické divertimento¹⁰. Záujemcom je distribuovaná aj videonahrávka tejto show. V zostave sa umocňuje efektosť a motivačný účinok chemických pokusov ich spojením s hudbou W. A. Mozarta. Spoločným motívom Chemického divertimenta je pestrosť a variácie základného motívu, „dúhového“ efektu chemických pokusov. S priaznivým ohlasom sa stretli aj naše ďalšie chemické show. Napríklad zostava Mesačný svet je súborom luminiscenčných reakcií v sprievode klavírnej sonáty č. 14 cis mol Mesačný svet od L. van Beethovena. Máme vytvorené chemické show aj na modernú rockovú hudbu. Príkladom je súbor variácií pokusu v didaktike chémie bežne označovaného ako fontána. Desiat variácií tohto pokusu robíme v sprievode hudobnej skladby Hommage à J. S. Bach slovenskej rockovej skupiny Collegium musicum. Show nazývame Hommage à la Fontaine¹¹.

Naše skúsenosti s vytváraním a realizovaním takýchto motivačných prostriedkov využívame v spomínanom výberovom predmete. Študenti majú možnosť spoznať už vytvorené a overené zostavy z videozáznamov týchto show. Aby sme však dosiahli hlbšie pochopenie podstaty práce pri ich navrhovaní, príprave a realizácii, na záverečnej prednáške študenti uskutočnia vlastnú zostavu. Potvrdilo sa nám, že aktivita, osobná zainteresovanosť a istá emocionálna spätosť s vlastnou show pozitívne ovplyvňuje ochotu študentov realizovať podobne zamerané motivačné pôsobenie aj v ich reálnom profesionálnom pôsobení na škole.

Študenti nevytvárajú celú zostavu. Tú dostanú vo forme scenára v hotovej podobe. Ich úlohou je zvládnuť chemické experimenty tak, aby boli integrálnou súčasťou celej zostavy (čas uskutočnenia pokusu, dodržiavanie časového rozpisu celej show, dodržanie nadväznosti na hudobný sprievod, spôsob demonštrovania, atď.) Napokon zrealizujú celú show vo forme verejného vystúpenia pred učiteľmi fakulty, kolegami z iných študijných odborov a ročníkov ako aj mimofakultných záujemcov.

Ako ukážku uvedieme zostavu Okná chémie dokorán s podnadpisom Óda na červenú kapustu. Show pozostáva z 13 pokusov, ktorých spoločnou črtou je použitie výluhu červe-

nej kapusty ako acidibázického indikátora. Charakter oslavy efektnosti a všestrannosti použitia antokyanínov v školských pokusoch umocňujeme hudobným sprievodom troch známych Wangelisových skladieb: Hymnus, To the Unknown Man a Bon Voyage.

Pokusy sú realizované v poradí Amoniaková fontána 1, Amoniaková fontána 2, Vodotrysk, Penová sopka, Amoniaková fontána 3, Tajné pismo, Kapustová dúha, Dúhové stĺpce, Elektrolýza, Formaldehydové hodiny, Chemické JoJo, Titrácia, Červená kapusta a pH. Podrobnejší popis pokusov záujemcovia nájdu v našej publikácii *Chémia a my*¹⁰. Prvých päť pokusov sa realizuje počas trvania prvej hudobnej skladby. V sprievode druhej skladby sa uskutočňuje ďalších sedem pokusov. Počas poslednej skladby sa napokon zrealizuje trinásť pokusov.

Na záver konštatujeme, že zavedenie pertraktovaného výberového predmetu sa stretlo so živým záujmom študentov a na základe našich skúseností má pozitívny odraz v príprave budúcich učiteľov chémie na motivačné pôsobenie v učebnom procese.

LITERATÚRA

1. Beneš P.: *Reálné modelové experimenty ve výuce chemie*, str. 118. Pedagogická fakulta UK, Praha 1999.
2. Prokša M., v: *Didaktika chémie, její současnost a perspektivy*, str. 20. Masarykova univerzita, Brno 1997.
3. Solárová M.: *Biologie, chemie, zeměpis 2*, 71 (1995).
4. Solárová M.: *Chemické pokusy pro základní a střední školu*, str. 95. Paido, Brno 1996.
5. Prokša M.: *J. Chem. Educ.* 72, 931 (1995).
6. Prokša M.: *J. Chem. Educ.* 74, 942 (1997).
7. Holada K., Beneš P.: *Rhapsody in Blue. XVII. Mezinárodní chemická olympiáda*, Bratislava 1985.
8. Holada K.: *Biologie, chemie, zeměpis 8*, 31 (1999).
9. Holada K.: *Biologie, chemie, zeměpis 8*, 76 (1999).
10. Prokša M.: *Chémia a my*, str. 163. SPN, Bratislava 1997.
11. Prokša M.: *Biologie, chemie, zeměpis 9*, 80 (2000).
12. Prokša M., v: *Aktualne problemy edukacji chemicznej*, str. 102. Opole 1999.

07 VYUŽITÍ POČÍTAČOVÉ SÍŤE INTERNET NA ZÁKLADNÍCH A STŘEDNÍCH ŠKOLÁCH

LUDĚK JANČÁŘ a MARTIN VIDEMAN

Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity, Poříčí 7, 603 00 Brno, Česká republika, e-mail: jancar@ped.muni.cz

Příspěvek se zabývá využíváním počítačové sítě Internet učitelů, žáky a studenty základních a středních škol. Byl vytipován a zvolen reprezentativní vzorek 24 škol z Brna a okolí: 11 základních škol, 2 střední odborné školy a 11 gymnázií (z toho dvě soukromá).

Výzkum využívání počítačové sítě Internet se zaměřil především na učitele a zabýval se zejména následujícími otázkami a okruhy:

- učitelé (věk: 21–30, 31–40, 41–50, 51 a více let; pohlaví: ženy, muži),

- aprobace (chemie –, nechemické aprobace),
- připojení školy k Internetu (ne, ano – modem nebo pevná linka),
- kdo má ve škole přístup na Internet (ředitel, učitelé informatiky, ostatní učitelé, žáci v hodinách informatiky, žáci i mimo hodin informatiky),
- jak často používají Internet (vůbec, několikrát, 1–2 krát za měsíc, 1 krát týdně, častěji),
- jakou službu Internetu používají (e-mail, World Wide Web – WWW, přenos souborů, Telnet, elektronické diskusní skupiny, Chat),
- používají učitelé WWW k získání informací a rozšíření vědomostí v oborech jejich aprobace (ne, někdy, často),
- využívají učitelé chemie informace získané na Internetu ve výuce chemie (ne, někdy, často),
- využívají učitelé nechemických aprobací informace získané na Internetu ve výuce svých předmětů (ne, někdy, často),
- jaký druh informací získaných z Internetu použili učitelé chemie ve výuce chemie (žádný, pokusy, teorii, tajenky nebo hry, vzorce nebo schémata, obrázky, jiný),
- jaký druh informací získaných z Internetu použili učitelé nechemických aprobací ve výuce svých předmětů (žádný, teorii nebo literaturu, obrázky nebo mapy, tajenky nebo hry, tabulky nebo schémata, jiný),
- co by chtěli učitelé k práci s Internetem dodat, doporučit či poznamenat.

Výsledek výzkumu potvrdil předpoklad, že již většina základních škol (75 %) je napojena na Internet, i když některé pouze přes modem. Gymnázia a ostatní střední školy jsou již dnes v podstatě všechny připojeny k Internetu, a to většinou pomocí pevné linky (80 %). Je-li škola připojena na Internet, již na 90 % škol mají k Internetu přístup i všichni učitelé, žáci a studenti a ne jen vedení školy. Ve frekvenci používání Internetu jsou značné diference mezi školami i mezi samotnými učiteli, žáky a studenty. Nejvíce je žáky a studenty používán e-mail a Chat (70 %), učitelé pak převážně e-mail a zdroj informací cestou WWW (80 %). Učitelé chemie, kteří používají informace získané z Internetu ve výuce chemie často je zhruba 15 % a jako druh informací používají zejména teorii (32 %) nebo vzorce a schémata (20 %).

08 POPULARIZACE CHEMIE POMOCÍ MULTIMEDIA

MARKÉTA PEČIVOVÁ, VÁCLAV KOLSKÝ,
JAROSLAV REJNEK a JANA ŠAULIOVÁ

Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita J. E. Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem, Česká republika, e-mail: pecivova@pf.ujep.cz

Chemie se jako vyučovací předmět ocitá takřka až na samém konci oblíbených předmětů, k čemuž přispívá nejen její náročnost na porozumění, ale v neposlední řadě též rostoucí chemizace našeho každodenního života, chápaná často jako negativní stránka rozvoje moderní společnosti. Je to dáno také tím, že se stále zvyšuje ekologické povědomí, především u mladé generace.

Cílem vytvořeného multimediálního programu je proto popularizace chemie a její předvedení jako významného obo-

ru, zasahujícího do mnoha oblastí života člověka současnosti. Na vytvořeném multimédiu jsme se pokusili ukázat nejen učitelům a žákům, ale celé široké veřejnosti populárně naučným způsobem, na příkladu chemie chloru, nezastupitelnou roli chemie v životě lidí.

Hlavním motivem pro vytvoření tohoto multimediálního programu bylo přístupnou formou ukázat zřetelně to, co si většina lidí vůbec neuvědomuje, nebo co považuje za samozřejmé. Totiž doložit, že s chemickými výrobky, a z nich odvozenými produkty průmyslu, se setkáváme doslova na každém kroku, takže chemické sloučeniny ovlivňují, usměrňují a omezují život každého z nás.

Za tímto účelem byl pracovníky katedry chemie vytvořen scénář, podle kterého zpracovala firma EURORENT pod vedením autorů scénáře multimediální program na CD nosiči, ukazující obrovský význam chloru a výrobků, k jehož výrobě je chloru zapotřebí.

Jedná se o interaktivní multimediální program, doplněný hudbou a mluveným slovem. V programu je možné se pohybovat pomocí aktivních objektů grafických, anebo textových, které je možné poznat podle změny kurzoru. Realita je jednak zprostředkovávána záběry předmětů vytvořených technologií virtuální reality, které lze pomocí elektronické myši posouvat v prostoru, dále rozpořhovanými animacemi, či filmovými záběry různých činností a fotografiemi různých předmětů denní potřeby.

Multimediální program nazvaný „Chlor a jeho význam“ lze v podstatě rozdělit po stránce obsahové na tři oddíly.

V první části jsou pomocí animací chemických pokusů ukázány některé vlastnosti chloru jako prvku. Druhý oddíl ukazuje přehledně pomocí rozpořhovaných animací principy výroby tohoto prvku.

Třetí, stěžejní část programu ukazuje předměty, jejichž výroba je s chlorem spojena v denním životě. Provádí uživatele multimedia jednotlivými prostorami domu, poukazuje na předměty, jejichž výroba se bez chloru neobejde. Prochází se kuchyní, pokoji, koupelnou. Dále se přechází do zahrady a nakonec se uživatel dostane až k řece. Předmět, jehož výroba s chlorem nějak souvisí, je na obrazovce nasvícen. Uživatel si u tohoto předmětu může zjistit jednak princip výroby látky, která je s chlorem spojena, anebo pod heslem „Význam“ může zjistit i její další možné použití.

Program, ve kterém je tento multimediální program vytvořen, je samospouštěcí. Je možné jej otevřít na jakémkoliv PC, kde je instalován nejméně Windows 95, dále zvuková karta a CD jednotka.

09 FILATELISTICKÁ PROCHÁZKA HISTORIÍ CHEMIE

LUDEK HOLUB

Odborná skupina pro historii chemického průmyslu České společnosti průmyslové chemie, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1, Česká republika

Tematika oboru chemie se objevuje ve známkové tvorbě na portrétech významných chemiků^{1,2} u příležitosti vzpomnutí jejich narozenin nebo důležitých objevů, či udělení Nobelových cen, ale také v souvislosti s nástupem průmyslové

chemie, především zpracování ropy a zemního plynu, případně symbolikou sjezdů chemických společností apod. Reprezentativní tematická sbírka zahrnuje za tři čtvrtiny století (od roku 1923) nejméně tři tisíce různých známek včetně pamětních aršíků a obálek prvního dne vydání. Filatelistická procházka historií chemie, doplněná barevnou ilustrací poštovních známek, je zaměřena na souvislosti a aplikace v českých zemích.

V úvodu jsou zachyceny počátky chemie, učení Aristotelova a rozkvět alchymie v Rudolfínské době se skrovnými pozůstatky alchymistických dílen v Čechách a na Moravě (Tycho de Brahe, Paracelsus), i metalurgická chemie Agricola. Období vědecké revoluce je charakterizováno objeviteli jednotlivých prvků ve vztahu k českým zemím. Je naznačena cesta k periodické soustavě prvků od počátečního zkoumání plynů, Lavoisierova oxidační teorie, vytvoření pojmu triád a objevu nových prvků spektrální analýzou většinou v Bunsenově laboratoři. Pracoval v ní český profesor Brauner, ruský chemik Mendělejev a rakouský chemik Auer. Mezi Braunerem a Mendělejevem se vyvinulo vřelé přátelství a korespondence i osobní návštěvy. Objev radioaktivity a izolace polonia a rádia M. Curie-Sklodowskou z jáchymovského smolince otevřely bránu k atomovému věku. Vznikla škola jaderné fyziky, spojená se jmény Bohr, Planck, Hahn, Rutherford, Einstein, Fermi aj.

Organická syntéza močoviny Wöhlerem byla zhodnocena jako největší objev 19. století. Návrh strukturálního vzorce benzenu definoval Kekulé, který pocházel ze staročeské rodiny. Výzkumem opticky aktivních látek se zabýval Pasteur, který navštívil Prahu. Nalezl cestu od chemie k biologii a medicíně.

Období průmyslové revoluce je spojeno s rozvojem železářství, počátky výroby svítiplynu a vznikem továren na zpracování dehtu (Moravská Ostrava), který byl surovinou k výrobě organických barviv. Ta se začala používat i k tisku poštovních známek. Technická chemie je dokumentována rozvojem organických i anorganických technologií v českých zemích. Je zdůrazněna těžba ropy (Hodonín) a její zpracování na petrolej, benzin a motorovou naftu a pozdější pyrolýzou ropných frakcí na petrochemikálie. Z nich se připravují složité organické látky – léčiva, pesticidy, barviva, tenzidy, plasty, elastomery a chemická vlákna.

Doplňující závěr tvoří tematický celek československých známek, kde dominují profesor Heyrovský, jako první Čech oceněný Nobelovou cenou a symbolický námět molekulového modelu adamantanu, který izoloval profesor Landa z hodonínské ropy. Znamka vyšla u příležitosti stoletého jubilea Československé společnosti chemické roku 1966.

Příspěvek je věnován památce profesora Vlada Preloga, který se zasloužil jako odborný poradce o vydání první švýcarské monografie³ s historií chemie na poštovních známkách.

LITERATURA

1. Brugge G.: *Das Buch der grossen Chemiker*. Berlin, 1929.
2. Holub L.: *Chemická technologie. v: Studie o technice v českých zemích 1918–1945*, str. 205–257. Národní technické muzeum, Praha 1995.
3. Heilbronner E., Miller F. A.: *A Philatelic Remble through Chemistry*. Helvetica Chimica Acta, Basel 1998.

01 VODA – KLÍČOVÝ FENOMÉN PŘI VÝROBĚ A UŽITÍ PAPÍRU A PAPIRENSKÝCH VÝROBKŮ

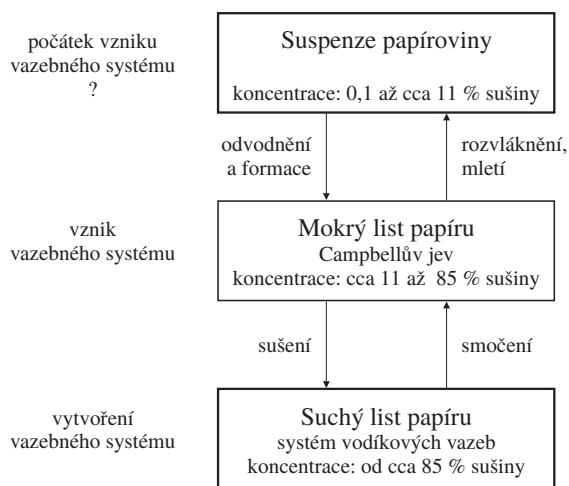
MILOSLAV MILICHOVSKÝ

Katedra dřeva, celulózy a papíru, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: miloslav.milichovsky@upce.cz

Papír a papírenské výrobky z vodného prostředí vznikají a vodou a vodným prostředím jsou, pokud nechceme jinak, běžně rozrušovány a napadány, přičemž se rozpadají ve své původní vláknité i nevláknité složky. Tato vlastnost je na jedné straně vítána pro:

- jeho přátelskost k životnímu prostředí v případě, je-li odhozen či deponován,
- jeho relativně snadnou úzkou recyklovatelnost přes jeho výrobce, na druhé straně je však obvykle nevýhodná ze strany uživatelů. Proto se papír a papírenské výrobky:
- klíží, aby se zajistila jejich časově omezená odolnost vůči vodnému prostředí,
- upravují prostředky zvyšujícími jeho pevnost za mokra,
- povrchově upravují, laminují, kašírují apod., aby se vytvořila bariéra vůči vodě a vodnému prostředí.

Důležitou roli hraje voda rovněž při praní¹⁻² a mletí⁵ buničiny a dalších vláknitých surovin. Schematicky lze vznik papíru a dalších papírenských výrobků pomocí vodného prostředí a naopak jeho rozrušování tímto prostředím znázornit dle obr. 1. Papírenská suspenze je po odvodnění a formaci lisována a zbývajících zbytku vody se zbaví tepelným působením v sušící části výrobního zařízení. Tím papírenský výrobek získá tvar, ale i potřebnou pevnost a houževnatost. Tyto vlastnosti však nejsou jen dány vyhovujícími pevnostními vlastnostmi použitých vláknitých složek (pouhé jejich mechanické propletení by na dosažení těchto relativně vysokých pevností nestačilo), ale zejména jejich zcela zvláštními vazebnými (kohesivními) schopnostmi, které se však uplatňují pouze jen v přítomnosti vody a vodného prostředí. Je přitom příznačné, že těmito hydrokohesivními vlastnostmi se vyznačují celulózové materiály společně s dalšími polysacharidy

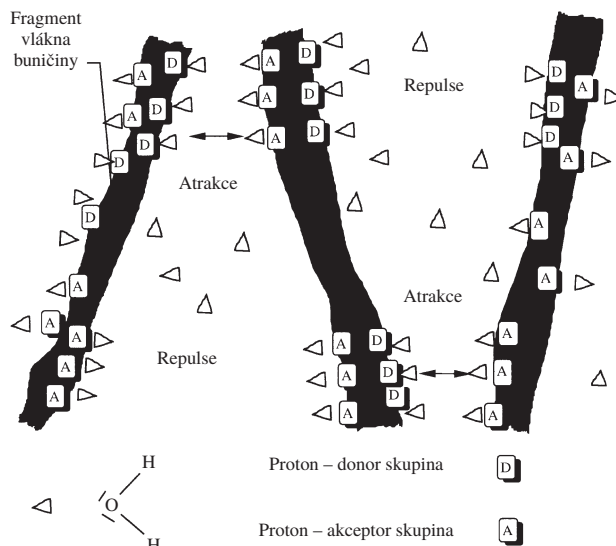


Obr. 1. Schematické znázornění vzniku a rozpadu listu papíru

různého typu (hexosany či pentosany). Všeobecně se má za to, že touto zprostředkující kohesivní vazbou v suchém stavu je vazba vodíková, vytvořená ale pouze z vodného prostředí. Pro lepší vystižení je proto výhodné ji označovat jako hydrokohesivní vazbu. Voda a její prostředí se přitom nechovají jako inertní transportní či jinak pomocná složka, ale přímo se podílejí při vytváření vazebného kohesivního systému vodíkových vazeb. O tom sice nelze usuzovat pouze na základě adhesivního chování mokrého listu papíru, protože nelineární růst pevnosti mokrého listu papíru v závislosti na jeho sušině (k prudkému růstu pevnosti dochází od sušiny cca 60 %, což dle Stona a Scallana³ odpovídá odstraňování podílu vody obsažené již jen v mikropórech) lze kvalitativně vysvětlit pomocí tzv. Campbellova⁴ jevu (viz dále), ale zejména na základě zvláštního chování papírenských suspenzí při nižších koncentracích.

K typickým zvláštním chováním papírenských suspenzí o nižších koncentracích lze počítat chování při velmi nízkých koncentracích, tzv. rheosedimentaci a jistou relativně vysokou iniciální pevnost papírenských suspenzí po odstranění volné vody pouhou gravitací (cca od koncentrace 11 %). Iniciální pevnosti takovýchto objektů o 15 % koncentraci (sušině) sice v destilované vodě dosahují cca 0,75–1,0 % pevnosti v suchém stavu, ale jsou silně závislé na přidavku dalších látek hydrofilní povahy i neiontového charakteru např. formamidu, močoviny apod.⁵⁻⁷ Vysvětlení takového chování a případně dalšího chování je možno zatím jen na základě představy o hydračních silách, které působí právě jen ve vodném prostředí a jsou tímto prostředím ovlivňovány (přidavkem látek iontového i neiontového charakteru).

Hydrační síly, jejichž představa je znázorněna na obr. 2, jsou vyvolány různou orientací molekul vody nacházejících se v bezprostřední blízkosti povrchů hydrofilních vláken a ostatních částic v papírenské suspenzi⁸. Podle charakteru jednotlivých mikrolokalit (přítomnost proton akceptorových či naopak proton donorových skupin) pak dochází k rozdílné orientaci dipólů molekul vody přítomných v blízkosti těchto lokalit



Obr. 2. Schematické znázornění vzniku a charakteru působení odpudivých a přitažlivých hydračních sil v případě interakcí vláknitých celulózových materiálů

buď směrem H-atomů, nebo naopak O-atomů jednotlivých molekul vody k povrchům těchto mikrolokalit. Tato směrová orientace molekul vody je difúzního charakteru a s růstem vzdálenosti od těchto mikrolokalit postupně odeznívá⁸⁻⁹. Při interakci mikrolokalit⁷⁻⁹ s opačnými orientacemi molekul vody pak vznikají tzv. přitažlivé hydrační síly a naopak interakcí mikrolokalit se stejně orientovanými molekulami vody odpudivé hydrační síly.

Rheosedimentace

Hydratované buničiny a ostatní celulóзовé materiály (a nejen tyto) tvořící papírenské suspenze se vyznačují tím, že ve vodě vytvářejí při nízkých koncentracích (pod 0,1 %) flokule, které se s růstem koncentrace spojují a vytvářejí prostorovou síťovinu. Tento proces samozřejmě probíhá i opačně a je zřejmě podobný obdobným procesům probíhajícím v mikroměřítku při zředování některých quasigelovitých soustav, jakými jsou např. některé UF předkondenzáty, PES apod. Právě tyto soustavy nám slouží k modelování míry uplatňování hydračních sil při interakcích hydratovaných hydrofilních soustav, protože jejich zvláštní chování při zředování nelze jiným způsobem vysvětlit¹⁰.

Jak zjistili Smellie a La Mer¹¹ při sedimentaci síťoviny z fosfátových slizovitých kalů, relativní pohyb vláknité prostorové síťoviny vzhledem k vodnému prostředí, protože vytváří souvislé kontinuum, lze docela dobře popsat obecnou rovnicí kontinuity.

Zjistili jsme, že proces stlačování prostorové síťoviny vyvolaný působením vnějšího pole je typickým právě pro chování papírenských suspenzí a velmi snadno pozorovatelný a popsatelný právě při sedimentaci. Proces jsme pro lepší vystižení a odlišení od klasické Stokesovské sedimentace nazvali rheosedimentací¹³⁻¹⁴ – jde o sledování reologie síťoviny sedimentací. Experimentálně se jedná o jednoduchou metodu vhodnou i do provozních podmínek, při které se sleduje časová závislost poklesu rozhraní vyčeřená voda – vláknitá suspenze (síťovina). Charakter vazby mezi jednotlivými útvary tvořícími síťovinu papíroviny je dosud předmětem dohadů.

Z dlouhodobých zkušeností a pozorování se stále více ukazuje, že podmínkou schopnosti papírenské suspenze k vytvoření papíru a papírenských výrobků dostatečných pevností, tj. s dostatečnou přirozenou hydrokohezí, je právě schopnost rheosedimentovat. Stačí např. relativně nepatrný chemický zásah do struktury celulózy (např. selektivní oxidací $-\text{CH}_2\text{OH}$ skupin do různého stupně substituce na oxixelulózu nebo jejich nitrací na nitrocelulózu), který změní toto chování do té míry, že tyto celulózy s vysokým stupněm substituce prakticky již nerheosedimentují a též není možné z nich vyrobit papír nebo jiný papírenský výrobek s dostatečnou pevností. Toto samozřejmě též platí i pro jiné necelulóзовé vláknité suroviny syntetického či minerálního typu. Z tohoto důvodu lze implicitně usuzovat na to, že fyzikální vazby mezi vláknitými útvary síťoviny v papírovíně jsou tvořeny hydračními silami.

Z praktického hlediska je obvykle největší pozornost věnována opačnému pochodu, tj. působení vody na papír.

Působení vody v kapalné a plynné podobě

Voda a vodné prostředí tak jak se nejnvýznamněji podílí na

vzniku papíru a jeho vlastnostech při výrobě, tak i v kapalné a plynné podobě, nejvíce ovlivňuje vlastnosti a chování papíru a papírenských výrobků. Schopnost papíru přijímat vodu v kapalné a plynné podobě charakterizují pojmy jako zaklížení a hygroskopičnost papíru. Pojmy charakterizující rozměrovou stabilitu papíru při působení vody v její kapalné a plynné podobě jsou pak hydrostabilita a hygrostabilita¹⁵.

Pojmová rozlišitelnost je důležitá z důvodů rozdílných mechanismů a fyzikálně-chemických principů působení vody na papír v její plynné či kapalné podobě.

Voda v papíru ovlivňuje nejdůležitější vlastnosti papíru jako:

- pevnostní vlastnosti;
- mechanické vlastnosti (např. tuhost, plastičnost atd.);
- rozměr papíru, tj. tzv. hydrostabilitu a hygrostabilitu (papír se roztahuje nejvíce ve směru kolmém na směr tahu, kterému byl vystaven při jeho sušení, obvykle se jedná o podélný směr z hlediska směru jeho výroby);
- elektrické vlastnosti (elektrická permitivita papíru se přítomností vody v papíru zvyšuje a tím klesá elektrostatický náboj papíru resp. statická elektřina);
- optické vlastnosti (např. průhlednost papíru stoupá s rostoucím obsahem vody v papíru, zaplní-li se v papíru nejméně mikropóry a střední póry);
- zvukově-izolační vlastnosti (šíření zvuku papírem roste s rostoucím obsahem vody v papíru).

Většina výše zmíněných vlastností je pak ovlivňována zejména vodou umístěnou v mikropórech.

Působení vody na papír souvisí s jeho molekulárně-povrchovými vlastnostmi – papír je materiál hydrofilní povahy s pórovitou strukturou. Z hlediska funkčnosti je výhodné dělit pórovitou strukturu papíru na^{3,17}:

- makropóry (póry, jejichž velikost je větší jak 1000 nm),
- střední póry (póry o velikosti 100 až 1000 nm),
- mikropóry (póry o velikosti 0,1 resp. 0,2 nm až 100 nm).

Umístování vody v papíru

V makropórech probíhá transport kapalné vody při kapilárním toku, zatímco kondenzace vodní páry v mikropórech. Střední póry tvoří přechodovou oblast struktury papíru, kde probíhá jak penetrace vody, tak kondenzace vodní páry při vyšších relativních vlhkostech vzduchu.

Zjednodušeně se dá říci, že mikropóry ovlivňují rovnovážné chování papíru ve styku s vodou – jeho termodynamiku, zatímco makropóry transport vody v papíru resp. pronikání vody papírem – jeho kinetiku.

Rozměrové změny papíru při odstraňování vody – smrštnění, nebo naopak při přijímání vody – roztahování, souvisejí pak s vodou odstraňovanou nebo naopak umístěnou zejména v mikropórech. Totiž při odstraňování vody z mikropórů se mezivláknenný vazebný systém v papíru vytváří, zatímco při umístování vody do mikropórů se naopak porušuje.

Umístění vody v papíru rovněž podstatnou měrou ovlivňuje permitivitu elektrostatického pole papíru, tj. jeho dielektrickou konstantu, tzn. i elektrickou vodivost papíru a s tím spojený vznik statické elektřiny. Je logické, že k podstatnému zvýšení relativní elektrické permitivity papíru přispívá zejména voda umístěná v mikropórech.

Umístění nebo naopak odstranění vody z mikropórů je termodynamická záležitost. Rychlost umístování – kinetika

tohoto procesu, je pak rozdílná pro kapalnou formu vody – řízena kapilárním tokem a plynnou formu vody – řízena difúzí páry vzduchem.

Kapalná voda – kapilární tok

Voda vnikající do pórů v papíru je vtahována do jejich nitra kapilárním tlakem řídicím se tzv. Laplaceovou rovnicí (v případě kapilár válcového tvaru).

Opakem kapilárního tlaku je v případě pohyblivých stěn kapiláry adhesní tlak, tj. síla $F = p \cdot A$, která v případě kapaliny umístěné v mezeře o šířce r mezi dvěma ploškami velikosti A , jaká je třeba k odtržení těchto plošek od sebe. Přitom tlak p je určen stejným vztahem jako je Laplaceova rovnice. V případě vody se přitom jedná o hydroadhezi a tento jev se označuje jako Campbellův⁴.

Rychlost pronikání vody papírem ve směru osy x se řídí tzv. Lucas-Wahsburnovou rovnicí (viz např.¹⁶).

Vodní pára

Zatímco odpařování a kondenzace vodní páry z povrchových pórů papíru je poměrně jednoduchou záležitostí – závisí pouze na rozdílu parciálních tenzí vodní páry nad povrchovými póry a tenzí vodní páry ve vzduchu omývající tyto póry – je tento proces ve vnitřních pórech složitější.

Spokojujeme se proto alespoň s termodynamickým popisem, jehož mechanismus vyplývá z tzv. Kelvinovy rovnice vyjadřující vztah mezi tenzí páry nad rovnou hladinou volné kapaliny – p a zakřivenou hladinou kapaliny umístěnou v kapiláře o poloměru r – p_r (viz např.¹⁵⁻¹⁶).

*Sorpční hysterese vody*¹⁷⁻¹⁸

Vlákna buničiny sorbují a desorbují páru tak dlouho, až je dosaženo rovnováhy. Množství sorbované vody však nezávisí pouze na relativním tlaku resp. vlhkosti ovzduší, jak bylo řečeno, ale též na směru z jakého bylo dané rovnováhy dosaženo – zdali sušením mokrého papíru, či naopak vlhčením suchého papíru. Tento jev je nazýván sorpční hysteresí. Charakteristickým pro tento jev je skutečnost, že vlhkost papíru dosažená při adsorpci vody (tj. při zvlhčování) je nižší než při její desorpci (tj. při vysychání).

Další důležitou skutečností je, že v případě desorpce vody z buničiny, která nebyla ještě nikdy sušena, leží tato křivka nad všemi ostatními, tj. buničina za srovnatelných podmínek dosahuje nejvyšší rovnovážné vlhkosti. Opakovanou desorpci a adsorpci se pak hysterese smyčka neustále zužuje¹⁹, tj. rozdíly rovnovážných vlhkostí papíru dosahované jeho sušením nebo naopak zvlhčováním klimatizací vzorků původně vlhkých či naopak suchých papírů při stejné relativní vlhkosti vzduchu, jsou čím dále menší.

*Kroucení papíru*²⁰⁻²¹

S hydrostabilitou papíru projevující se v jeho rozměrových změnách, kroucení, vrásnění, vytváření „boulí“, „talířů“ apod., se setkáváme na každém kroku při jeho používání. Týká se prakticky všech druhů a sortimentů jak papírů, tak i kartonů a lepenek. Obzvláštního významu však nabývá u tiskových papírů a dalších potiskovaných papírů, kartonů a lepenek

v souvislosti se stále se rozšiřujícím sortimentem vodou ředitelných tiskových barev.

Je zajímavé, že v praxi se často tyto vlastnosti dávají do souvislosti spíše s orientací vláken v papíru (často u formátového zboží slyšíme otázku „v jakém směru jsou vlákna?“) než s jinými vlivy. Důležitým vlivem v tomto smyslu je, kromě strukturních nerovnoměrností u papírů a zejména lepenek, zvláště směr napětí v tahu, ale i např. v příčném stlačení (viz např. Clupac systém, např.²²), jakému je papír vystaven v průběhu sušení.

Reverzibilnost procesu papír – suspenze papíroviny

Ze sorpční hysterese a z toho plynoucích dopadů na chování papíru vyplývá, že reverzibilnost procesu suspenze papíroviny – papír, tak jak je znázorněna na obr. 1, je do jisté míry zidealizovaná. Je přitom známo, že ztráta bobtnatelnosti buničiny (známá též pod názvem hornatění) stoupá, jsou-li procesu sušení a opětovnému smáčení podrobovány buničiny se vzrůstajícím obsahem celulózy, tj. směrem k nízkovýtěžkovým buničinám²³⁻²⁵.

Malomey a Paulapuro²⁶ vyvozují ze svých nejnovějších pórovitostních měření s pomocí termopórozimetrie, že u vláken bělené sulfátové ECF buničiny ireverzibilně kolapsují při sušení pouze makropóry, zatímco mikropóry se chovají reverzibilně při sušení a opětovném smočení. To znamená, že hornatění je způsobeno vznikem vazeb spojujících jednotlivé stěny vláken mezi sebou odolných vůči působení vody. Nemají pro tento jev exaktní vysvětlení.

Jev lze však explicitně vysvětlit, uvědomíme-li si působení dostatečně pevných a rozsáhlých přitažlivých hydračních vazeb, které neumožní významné oddálení (tedy i bobtnání) svázaných stěn vláken po jejich smočení od sebe. Přispějeme-li však k tomuto oddálení mechanicky např. mletím, pak se opět tyto makropóry plně regenerují, což potvrzují i oba autoři²⁷. V případě mikropórů jsou zřejmě tyto vzdálenosti tak malé (do 100 nm), že tyto změny nezaznamenáme (hydrační síly se totiž právě uplatňují cca do těchto vzdáleností⁹).

LITERATURA

1. Potůček F.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 626 (1997).
2. Potůček F.: Papír a celulóza 49, 9 (1994).
3. Stone J. E., Scallan A. M.: Tappi J. 50, 496 (1967).
4. Campbell W. B.: Pulp and Paper of Can. 48(3), 103 (1947).
5. Milichovský M.: Tappi J. 73, 221 (1990).
6. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 57, 157 (1994).
7. Milichovský M.: Cellulose Chem. Technol. 2, 607 (1992).
8. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 51, 71 (1988).
9. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 56, 123 (1992/93).
10. Milichovský M.: Sb. Věd. Prací, Scientific Papers University of Pardubice 56, 155 (1992/93).
11. Smellie R. H., La Mer V. K.: J. Colloid Sci. 11, 720 (1956).
12. Milichovský M.: Papír a celulóza 33 (7–8), V61 (1978).
13. Milichovský M., Lébr F., Joch H.: Papír a celulóza 37 (7–8), V61 (1982).
14. Milichovský M., Šestauber K.: Papír a celulóza 42 (9), V54–V58 (1987).

15. Milichovský M.: Papír a celulóza 50 (7–8), 170 (1995).
16. Milichovský M.: *Papírenská chemie – nadmolekulárně chemické základy papírenské technologie*, kap. II. Univerzita Pardubice, Ed. střed., 1991.
17. Milichovský M.: Papír a celulóza 50, 192 (1995).
18. Gebrtová J.: Papír a celulóza 54, 275 (1999).
19. Eklund D., Lindstrom T.: *Paper Chemistry – An Introduction*, kap. II. Grankulla, Finland 1991.
20. Milichovský M.: Papír a celulóza 50, 216 (1995).
21. Gebrtová J.: Svět tisku 6, 78 (1999).
22. Krkoška P., Blažej A.: *Technológia výroby papiera*, kap. 11.4. ALFA Bratislava 1989.
23. Jayme G.: Wochenblatt für Papierfabrikat. 6, 187 (1944).
24. DeRuvo A., Htun M.: *The Role of Fundamental Research in Paper-Making*, Trans. Symp., str. 195–225. Cambridge, MEP London 1981.
25. Laivins G. V., Scallan A. M.: *Products of Papermaking, 10th Fundamental Res. Symp.*, 1235–260, 1993.
26. Maloney T. C., Paulapuro H.: J. Pulp Paper Sci. 25, 430 (1999).

02 EFFECT OF CATIONIC POLYACRYLAMIDE (CPAM) ON INTERACTION BETWEEN PRECIPITATED CaCO₃ (PCC) AND PULP FIBERS

FRANTIŠEK BEDNÁR

Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: bednar@hotmail.com

The mechanism by which lower charge density and high molecular mass cationic polyacrylamide (CPAM) operates as retention aid for precipitated calcium carbonate (PCC) has been studied. Depositions were performed in a beaker, stirred at a given rpm. Samples of supernatant were extracted by syringe with 200-mesh screen, their transmittances measured by spectrophotometer, and the amounts of PCC deposited were determined using calibration curve. Then handsheets were prepared by standard procedure and retention determined as

an ash content of the handsheets¹. The effect of CPAM on the interaction between PCC and fibers was investigated in series of experiments where CPAM was used to treat fibers and PCC separately before mixing them together. The amount of CPAM used ranged from the commercially acceptable level² up to unrealistically high dosage for the sake to elucidating factors affecting the interactions.

Some representative results obtained in a system composed of one gram fiber and 0.2 g PCC in 500 ml water are given in Table I. The amount of PCC deposited at low stirring (80 rpm), the amount in handsheet formed from the furnish and the charge (measured as electrophoretic mobility (EM)) of both the fibers and the pigment are shown. It is of interest to note that the charge of PCC is always negative. This is caused apparently due to hydrolysis of CPAM at higher pH taking place during PCC pretreatment³.

Several conclusions are apparent from Table I. Pretreatment of PCC is not effective in increasing retention in sheets formed from untreated fibers (1st column). Pretreatment of both the fibers and the PCC with any dosage of CPAM results

Table I

Summary of results for system: 1 g fiber + 0.2 g PCC in 500 ml distilled water (80rpm). H – CPAM hydrolysed

PCC		Fibers treated with CPAM [mg.g ⁻¹]				
		not treated	0.5	50	0.5 H	50 H
Not treated	A	0\–	0\–	0\+	0\–	0\–
	B	80	90	95	98	98
	C	18	58	61	75	88
0.5 mg.g ⁻¹ CPAM	A	\–	\–	\+	\–	\–
	B	75	85	95	98	98
	C	16	41	68	52	62
50 mg.g ⁻¹ CPAM	A	\–	\–	\+	\–	\–
	B	65	95	98	35	0
	C	21	54	47	16	2

A – charge (PCC/fiber), B – deposition [%], C – retention [%]

Possible mechanisms:

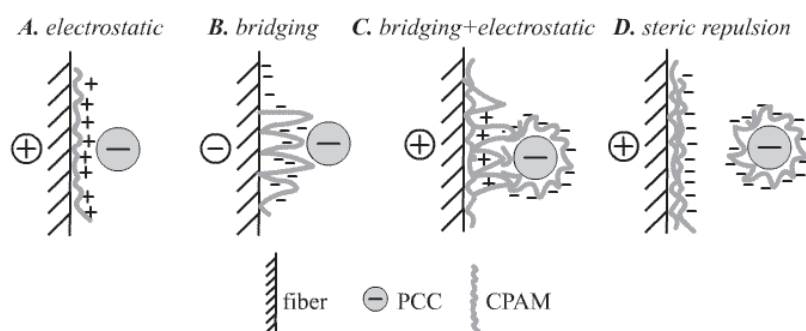


Fig. 1. Possible mechanisms contributed to depositions of PCC on fibers at the presence of PAM. A: fibers covered by PAM, PCC not treated, B: fibers covered by hydrolyzed PAM, PCC not treated, C: fibers fully covered by PAM, PCC fully covered by PAM, D: fibers fully covered by hydrolyzed PAM, PCC fully covered by PAM

in increased retention regardless of charge. However, when fibres treated with CPAM are subjected to hydrolysis at high pH (2 last columns) for the purpose to make them negative, the negative PCC pretreated with a high dosage of CPAM does not deposit (right and bottom corner). The behavior shows that several mechanisms are involved: the electrostatic attraction, the polymer bridging and van der Waals forces, all of which contribute to deposition. For the bridging to take place it is important that either both or at least one of the components is not fully covered by the polymer. If both are fully covered and similarly charged, the steric (and electrostatic) repulsion prevents PCC deposition (Figure 1).

REFERENCES

1. Kocman V., Bruno P. J.: *Tappi* 78, 303 (1996).
2. Stockwell J.: *Bentonite in the Paper Industry*, 26–27 February 1997, Allied Colloids, UK.
3. Aksberg R., Wagberg L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 297 (1989).

03 DISPLACEMENT OF BLACK LIQUOR FROM PULP BED WITH SOLUTIONS OF POLYACRYLAMIDE

FRANTIŠEK POTŮČEK and MILENA MARHANOVÁ

Department of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic, e-mail: frantisek.potucek@upce.cz

In a laboratory washing cell¹, the mechanism of the displacement washing of unbleached kraft pulp was investigated. The step function input change method has been employed in the investigation of displacement of black liquor from the pulp bed. Distilled water as well as aqueous solutions of two types of non-ionic polyacrylamide (Praestol 2300 and Praestol 2500) and of one type of anionic polyacrylamide (Praestol 2350) were used as wash liquids.

To characterize the displacement of alkali lignin, the dispersion flow model was used. For comparison with the pulp bed, a few runs were performed with non-porous particles of styrene-methylmethacrylate copolymer (Umacryl). The average size of Umacryl particles having approximately spherical shape was 1.0 mm.

Quality of the displacement washing can be characterized by the wash yield. The displacement wash yield, WY, evaluated at the wash liquid ratio, RW, equal to unity may be expressed as

$$WY = \frac{\int_{RW=0}^{RW=1} \frac{c_e}{c_0} d(RW)}{\int_{RW=0}^{RW \rightarrow \infty} \frac{c_e}{c_0} d(RW)} \quad (1)$$

where c_e is the exit lignin concentration from the bed and c_0 is the initial lignin concentration in the bed. In Fig. 1, the wash yield is plotted against the Peclet number. The fibre bed consisted of randomly oriented porous particles which are not necessarily geometrically similar, since the length-to-diameter

ratio may vary. An unpredictable labyrinth of the pores of various tortuosity forms a void volume of the bed. Washing of pulp fibres can be thought of as two separate operations: a displacement operation and a leaching operation, both of which occur simultaneously to some extent. It can be supposed that channelling together with leaching of solute from within the fibres are the main factors causing deviations from the plug flow in the displacement washing. On the other hand, washing of the beds packed with non-porous particles is reduced on the displacement of black liquor from interparticle voids without any diffusion of solutes from within the particles.

All types of polyacrylamide used exhibit slightly shear-thinning behaviour. Elasticity of the Praestol solutions should be taken into account as well. It was confirmed that the addition of polyacrylamides to wash water can have an influence on the wash yield. The values of the wash yield obtained for polyacrylamide solutions differ markedly from one another

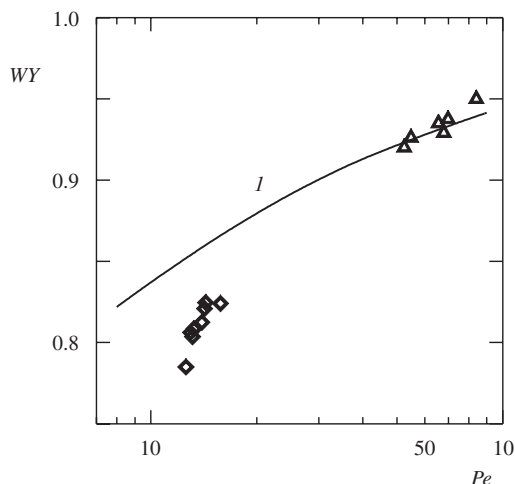


Fig. 1. Wash yield as a function of the Peclet number for wash water. \diamond – pulp fibre bed, Δ – packed bed of Umacryl particles, 1 – theoretical dependence for non-porous particles according to Brenner²

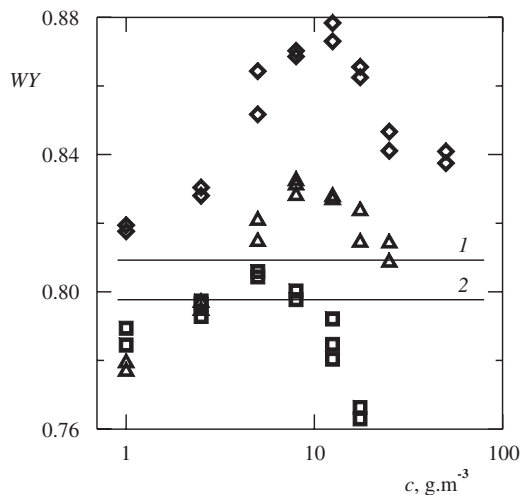


Fig. 2. Influence of the concentration of Praestols 2300 (Δ), 2500 (\diamond), and 2350 (\square) on the wash yield for pulp fibre bed. 95 % confidence limits for water: 1 – upper, 2 – lower

(Fig. 2). Comparing both non-ionic polyacrylamides, the presence of Praestol 2500 in wash water resulted in higher wash yield in the whole range of polymer concentration investigated. The wash yield measured for solutions of Praestol 2300 was to be found slightly greater than that for pure water only in the region of concentration above 5 g.m^{-3} . The difference in mobility of both polyacrylamide solutions offers a possible explanation for greater values of the wash yield attained for Praestol 2500. An decrease in mobility of polymer solutions can be due to the tendency of polyacrylamide to partially hydrate, swell, and form microgels in suitable ionic environments. High molecular weight alkali lignin is a polyelectrolyte because in alkaline solution it contains negatively charged phenolic and carboxylic ions. Owing to this fact, the presence of the anionic polyacrylamides such as Praestol 2350 in the wash water is unsuitable from the point of view of the washing efficiency.

REFERENCES

1. Potůček F.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 626 (1997).
2. Brenner H.: Chem. Eng. Sci. 17, 229 (1962).

04 PITCH FORMATION PRECURSORS IN DOMESTIC WOOD SPECIES¹

VLASTA LUŽÁKOVÁ, TATIANA MARCINČINOVÁ,
and MILAN VRŠKA

Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: luzakova@chtf.stuba.sk

The research of the structure and properties of the main wood components, cellulose and lignin, has been for years the source of knowledge providing sustainable development of chemical technology of pulp and paper. In the presence, new nontraditional knowledge sources are searched to ensure in-

creased pulp production, decreased production costs, and environmental safety according to increasing legislation requirements. An increased attention is paid to wood extractives, mainly with their participation in undesirable pitch formation. As they enter process liquors in delignification and bleaching they form more or less stable colloidal systems in pulp fibre suspensions according to complex conditions. They exist there as colloidal particles or aggregate into large particles, which deposit in the form of a pitch, either alone or together with fibres and additives, on the technological equipment and fibres, cause disruption of pulp production, but most of all, they reduce the efficiency of expensive bleaching chemicals and additives, deteriorate the final product quality and cause significant economic loss. However, total extractives cannot be used as an index for predicting pitch problems. They are primarily caused by lipophilic wood extractives². The low ratio of saponifiables to unsaponifiables in aspen wood has been reported as contributing substantially to the pitch problems during kraft pulping³. Calcium ions produce insoluble and very sticky soaps with extractive components.

The current state of knowledge about origin, formation and properties of wood extractives and about their biological degradation resulted in partial but not decisive proposals for the pitch problem solution including seasoning of wood, storage of wood chips before processing³, application of pitch scavengers⁴, surfactants^{5,6}, as well as biological approaches using enzymes and fungi⁷. The problems become urgent at increased pulp production and with closed systems. The aim of this work was to evaluate the significance of the three assumed precursors of pitch formation originated from wood when the first precursor, A, is the ratio of saponifiables, generally fatty acids, resin acids, some steryl esters and glycerides to unsaponifiables, generally waxes, sterols, terpenoic and fatty alcohols, the second precursor, B, is the content of unsaponifiables in wood, and the third precursor, C, is the content of calcium in wood.

The wood sawdust was Soxhlet-extracted with acetone for 30 cycles. The dry extracts were redissolved in diethylether, evaporated to dryness and redissolved in chloroform before analysis by solid-phase extraction using aminopropyl me-

Table I

Ratio of saponifiables to unsaponifiables isolated from lipophilic wood extractives by SPE, A, the content of unsaponifiables in wood, B, and the calcium content in wood, C, as precursors of pitch formation

Wood sample	A	B [kg.t ⁻¹ o.d.]	C Ca ⁺⁺ [kg.t ⁻¹ o.d.]	Precursor significance		
				A	B	C
1. Spruce, <i>Picea excelsa</i>	2.75	2.05	0.7851	–	–	–
2. Beech, <i>Fagus sylvatica</i>	0.49	4.29	1.0892	+	–	–
3. Oak, <i>Quercus cerris</i>	0.51	4.45	3.5952	+	–	+
4. Pine, <i>Pinus silvestris</i>	5.44	4.43	0.6785	–	–	–
5. Acacia, <i>Robinia pseudoacacia</i>	0.59	4.86	1.5542		+	+
6. Hornbeam, <i>Carpinus betulus</i>	0.27	6.69	1.3670	+	+	
7. Poplar, <i>Populus alba</i>	2.22	4.66	2.4174	–		+
8. Ash, <i>Fraxinus excelsior</i>	0.33	5.68	1.5959	+	+	+
9. Maple, <i>Acer pseudoplatanus</i>	0.37	4.87	2.0181	+	+	+
10. Birch, <i>Betula alba</i>	2.05	6.47	0.9548	–	+	–
11. Aspen, <i>Populus tremula</i>	1.45	1.95	0.8962	–	–	–
12. Cherry, <i>Cerasus avium</i>	1.25	4.94	1.3352	+		

dium polar phase providing separation and quantification of five lipid classes⁸. The calcium content was determined in the ashed wood samples by the atomic absorption spectroscopy⁹.

The higher ratio of saponifiables in the lipophilic extractives, precursor A of pine, spruce, poplar and birch (Tab. I) is assumed to enhance the solubilization of unsaponifiables and reduce formation of sticky aggregates, while the lowest ratio values promoting pitch formation were obtained with hornbeam, ash, maple, beech and oak. The highest content of unsaponifiables was found in the lipophilic extracts of hornbeam, birch and ash. All three examined precursors of pitch formation were significant for ash and maple, two of them for oak, acacia and hornbeam and one for beech, poplar, birch and cherry.

REFERENCES

1. Grant č. 1/6155/99, Grantová agentúra VEGA MŠ SR.
2. Allen L. H.: Pulp Paper Can. 89, T342 (1988).
3. Allen L. H., Sihtolé B. B., MacLeod J. M., et al.: J. Pulp Paper Sci. 17, J85 (1991).
4. Douek M., Allen L. H.: J. Pulp Paper Sci. 17, J171 (1991).
5. Borchardt J. K.: 1998 TAPPI Proc. Pulping Conf., Montreal, Canada, pp. 829–849, 1998.
6. Lužáková V., Fišerová M.: Patent SR 279 085, 1998.
7. Rocheleau M. J., Sihtolé B. B., Allen L. H., Iverson S., Farrell R., Noel Y.: J. Pulp Paper Sci. 24, 37 (1998).
8. Chen T., Breuil C., Carriere S., Hatton J. V.: Tappi 77, 235 (1994).
9. ČSN ISO 777.

05 PERMANENCE AND DURABILITY OF SULPHATE PULPS BLEACHED WITH ECF SEQUENCES AND OF COMMON PAPER PRODUCED

PAVOL KRKOŠKA and KATARÍNA VIZÁROVÁ

Department of Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: kdcp@chtf.stuba.sk

The present knowledge indicates that paper decomposition by long term natural or accelerated ageing is a consequence of hydrolysis (acidic, alkaline) and oxidation of cellulose by agents present in paper with co-action of environmental impurities, humidity and light on one hand, and fibre cross-linking and fragility on the other hand. Thermic, biological and mechanical destruction may also have an effect. In most cases it is the combination of the above processes that affects paper decomposition. The result is a degradation of cellulosic, hemicellulosic and lignin macromolecules leading to a decrease in fibre strength and to formation of colour substances that change the colour of paper. Cross-linking causes fragility and brittleness of fibres and paper.

Permanence of paper is measured with many chemical parameters¹⁻³ and mechanical durability parameters^{4,5}. We have collected interesting data on TMP and, especially, CTMP permanence. For example, permanence of explosive sulphite

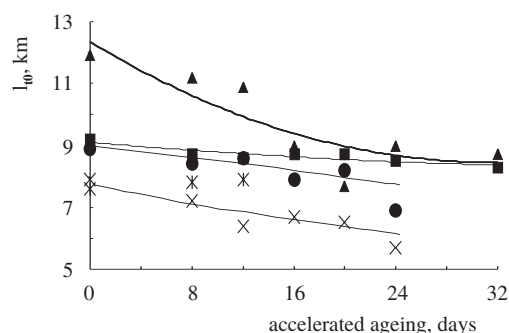


Fig. 1. Fiber strength (I_0) of bleached Sa pulps during accelerated ageing: (x) – Sa pulp of softwoods, classical butch pulping and bleached using sequence CED (softwoods 1992). Sa pulps of softwoods (●) and hardwoods (x), extended pulping and bleaching with sequence OE_{OP}D₁E_PD₂ (1997) and produced in 1998 of softwoods (▲) and hardwoods (■), respectively

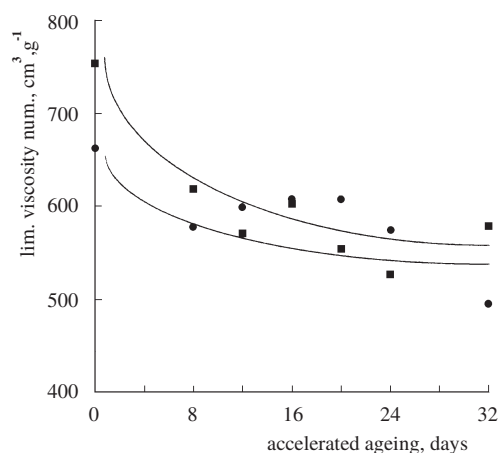


Fig. 2. Behaviour of limiting viscosity (cuene) number of Sa ECF bleached pulps of softwoods (●) and hardwoods (■) during accelerated ageing

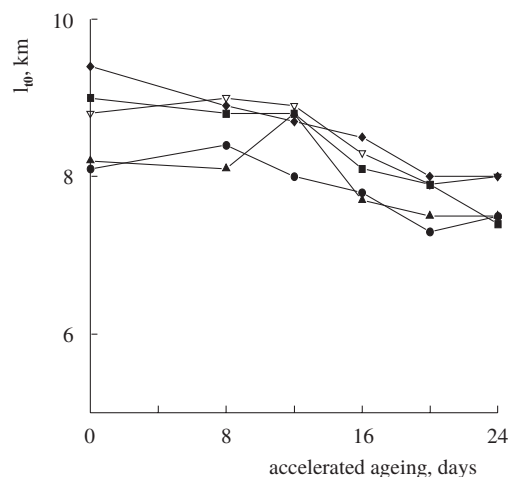


Fig. 3. Durability of commercial papers produced using Sa pulps of hardwoods and softwoods. Pulping and bleaching via Fig. 2 (1997), AKD sized, PCC loaded (■ – copier, ● – offset, ▲ – writing, ◆ – laser, ∇ – register)

CTMP reaches the permanence of bleached Sa chemical pulps and some aspects of strength even improve with ageing. On the other hand, in mixtures containing bleached Sa pulp, CTMP accelerates ageing of sheets. More detailed information is provided in Ref.⁶. In this light, the function lignin plays in ageing of other fibres documents^{7,8} that lignin does not cause reduced mechanical permanence, yet, paper colouring is an accompanying sign of ageing^{6,8}.

Sulphate cooking to Kappa No. 18 (mixed softwoods) or No. 12 (mixed hardwoods) and the consequent ECF oxygen bleaching to Kappa No. 12 or 8 and other oxidative reagents with OE_{OP}D₁E_PD₂ sequences may produce pulps with adequately reduced DP and adequately reduced strength of fibre and strength of paper. This is a result of chemical composition of these whitening agents⁹ and there is a couple of data sets that document such effects with extended Sa pulping of eucalyptus¹⁰ and also Ref.¹¹; similar results were also reported on the basis of our monitoring. This fact is documented by the fibre strength values during accelerated ageing at 103 °C of laboratory sulphate pulp sheets from extended pulping using the method shown on Figure 1, that shows certain reduction in fibre strength and this corresponds to the reduction of the limiting viscosity number (Fig. 2). This reduction matches the reduced tensile strength of sheets. The reduced limiting viscosity number is also identified in relation to ageing of deacidified and alkalinised papers¹². Common papers produced from controlled pulps and sized with AKD sizing agents and

PCC loaded show a remarkable permanence and durability and are suitable for a prolonged use (Fig. 3).

REFERENCES

1. Gurnagul N., Howard R. C., Zou X., Uesaka T., Page D. H.: *J. Pulp Paper Sci.* 19, J 160 (1993).
2. Faulhaber R., Pietrzyk K.: *Wochnbl. Papierfabrik.* 84, 147 (1956).
3. Chamberlain D. C., Priest D. J.: *Cellul. Chem. Technol.* 32, 35 (1998).
4. Krkoška P., Hanus J.: *Cellul. Chem. Technol.* 22, 633 (1988).
5. Krkoška P., Danics E., Porubská J., Hanus J.: *Cellul. Chem. Technol.* 32, 527 (1998).
6. Krkoška P., Mišovec P., Tholtová A.: *Papír a celulóza* 47, 257 (1994).
7. Zou X., Gurnagul N., Deschaletes S., Begin P., Iraci J., Grattan D., Kaminska E., Woods D.: *Proc. The 1998 Process and Product Quality Conference and Trade Fair*, p. 65, Paprican, Montreal 1998.
8. Bird A. J.: *Tappi* 82, 159 (1999).
9. Gratzl J. S.: *Papier* 41, 120 (1987).
10. Irvine G. M., Clark N. B., Recupero C.: *Appita J.* 49, 415 (1996).
11. Fleming B., Sloan T.: *Pulp and Paper* 68, (13) 95 (1994).
12. Kolar J., Strlič M., Novak G., Pilhar B.: *J. Pulp Paper Sci.* 24, 89 (1998).

SEZNAM PŘEDNÁŠEK

Plenární přednášky

- P02 *J. Horák* Úloha technické chemie v životě společnosti 20. století a perspektiva jejího vývoje
- P03 *L. Petruš, J. Nahálková, P. Gemeiner a M. Petrušová* Výskum sacharidov jako diverzifikačného faktora živej hmoty
- P04 *A. Mlčoch a F. Dvořák* Stav chemického průmyslu na území ČR a příležitosti pro jeho rozvoj
- P05 *P. Peters* New pathways for providing chemical information to academic research and education
- P06 *I. Holoubek* Vývojové tendence chemie životního prostředí – perzistentní, bioakumulativní a toxické sloučeniny v životním prostředí
- P07 *L. Jonášová a J. Strnad* Tvorba apatitu na chemicky upraveném titanu

Sekce 1 (Anorganická chemie)

- 1.01 *M. Bálintová a N. Številová* Deferitizácia mletých práškov kremíka
- 1.02 *V. Danielik, P. Fellner a J. Gabčová* Termodynamika polarizovaného fázového rozhrania hliníků–tavenina na báze kryolitu
- 1.03 *J. Šima* Vplyv vlnovej dĺžky žiarenia na účinnosť fotoredoxných dejov
- 1.04 *J. Vinklárek, M. Pavliška, M. Erben a I. Pavlík* Korelace fotoelektronových a elektronových CT-spekter d⁰-komplexů (η^5 -C₅H₅)₂MX₂
- 1.05 *J. Moncol, M. Koman, M. Melník a T. Glowiak* Štruktúrne aspekty 2-chlórnikotínátov meďnatých
- 1.06 *P. Segla, M. Palicová, M. Koman a M. Melník* Spektroskopické štúdium meďnatých karboxylátov s *N*-heterocyklickými ligandmi
- 1.07 *M. Palicová, P. Segla, D. Mikloš, M. Kopcová a M. Melník* Štúdium štruktúry a vlastnosti meďnatých karboxylátov s dusíkovými ligandmi chelátového typu
- 1.08 *M. Vrbová, R. Boča, B. Papánková, P. Šimon, R. Werner, G. Miehe a F. Renz* Metódy štúdia a charakterizácia železnatých komplexov *N*-donorových ligandov, vykazujúcich spin cross-over
- 1.09 *M. Gembický, R. Boča, L. Jäger a Ch. Wagner* A dinuclear nickel (II) complex bridged by tricyanomethanide: structure and magnetic properties
- 1.10 *V. Chudoba, Z. Mička, D. Havlíček a I. Němec* Seleničitany organických bází typu piperazinu
- 1.11 *M. Kohútová, A. Valent a M. Bukovský* Vplyv esterifikovaných foriem kyseliny glutámovej na vlastnosti *N*-salicylidén-glutamátomeďnatých komplexov
- 1.12 *B. Dudová, J. Moncol, D. Hudcová a M. Melník* Antimikrobiálna aktivita nových meďnatých komplexov s bioaktívnymi ligandami

Sekce 2 (Organická a farmaceutická chemie, biochemie)

- 2.01 *M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, P. von R. Schleyer, and A. R. Katritzky* How well do quantitative definitions of aromaticity agree?
- 2.02 *P. Klán, K. Zabadal a D. Heger* 2,5-dimethylfenacyl ester jako nová fotolabilní látka chránící skupinu karboxylových kyselin

- 2.03 J. Hanusek a M. Sedlák Syntéza a kinetika cyklizace poskytující deriváty 2-fenylchinazolin-4-thionu
- 2.04 M. Bartošová a L. Červený Vonné látky na bázi cyklopentadienu
- 2.05 R. Čmelík a P. Pazdera Syntéza derivátů 4- λ^4 -1,2-dithiolo[1,5-*b*][1,2,4]dithiazolu a 3(*R*-karbonylimino)-3*H*-1,2-dithiolů
- 2.06 P. Šimůnek, A. Lyčka a V. Macháček Nekonvenční průběh azokopulace arendiazoniových solí u enaminonů s terciární aminoskupinou
- 2.07 V. Křen, L. Weignerová, P. Sedmera, P. Halada, J. Trnka, and A. Fišerová Multivalent ligands based on ergot alkaloids
- 2.08 L. Kurc, V. Vopravil a L. Červený Charakterizace relativní bazicity katalyzátorů
- 2.09 M. Mečiarová, Š. Toma a A. Heribanová Vplyv ultrazvuku na heterogénne oxidácie s $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 2.10 J. Štetinová, R. Kada, and J. Leško Benzothiazolylycanoacetamides as building blocks in the synthesis of heterocycles
- 2.11 M. Nepraš, J. Urbanec, P. Kapusta a V. Fidler Dvojí fluorescence u některých derivátů 3-aminobenzanthronu
- 2.12 J. Ludvík, H. Krýsová, J. Jirkovský a P. Zuman Elektrochemie azinů: je systém $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ delokalizovaný?
- 2.13 J. Hájíček 19-hydroxy-6,7-didehydroschizozigin *N*-oxid: nový alkaloid ze *Schizozygia coffaeoides*
- 2.14 M. Dukh, V. Pouzar, I. Černý, M. Urbanský, V. Král a P. Drašar Nové steroidní oligopyrrolové makrocykly

Sekce 3 (Anorganické materiály)

- 3.01 J. Leitner, P. Chuchvalec, P. Abrman a D. Sedmidubský Odhad tepených kapacit směsných oxidů
- 3.02 K. Bouzek, Z. Samec a J. Schauer Kinetika transportu inontů přes nové typy iontoměničových membrán
- 3.03 M. Vlček a A. Sklenář Využití amorfních chalkogenidů ve výrobě transparentních hologramů
- 3.04 P. Beran, J. Stejskal, A. Strejc, D. Sedmidubský a M. Nevřiva Supravodivé tenké vrstvy na bázi oxidového systému BiSrCaCuO
- 3.05 P. Nekvindová, Z. Brychta, J. Vacík, J. Červená a J. Špírková Studium optických vlastností $\alpha\text{-APE:LiNbO}_3$
- 3.06 P. Nebolová, V. Peřina, I. Jirka, Z. Bastl a J. Špírková Planární optické vlnovody ve skleněných podložkách obsahující měď nebo erbium
- 3.07 J. Stejskal a J. Leitner Některé aspekty přípravy tenkých vrstev nitridů prvků 3. podskupiny
- 3.08 Z. Holková a L. Pach Transparentné mullitové vrstvy
- 3.09 N. Številová a M. Luxová Mechanochemická modifikácia štruktúry zmesi hydroxidov horčíka a hliníka pri intenzívnom mletí
- 3.10 A. Helebrant a K. Polnická Kinetika rozpouštění křemenného skla
- 3.11 R. Ďurovčíková a J. Majling Příprava a spekanie gélov hydroxyapatitu
- 3.12 L. Jonášová a A. Helebrant Chemické úpravy titanu pro dentální aplikace
- 3.13 M. Míka, J. Vondrák a B. Klápště Lithná skla se zvýšenou iontovou vodivostí
- 3.14 T. Kozík Podmienky kvalitného tepelného spracovania technického porcelánu do teploty 1000 °C

Sekce 4 (Analytická chemie, chemometrie)

- 4.01 K. Vytřas, I. Švancara, J. Ježková a J. Konvalina Co nabízejí uhlíkové pastové elektrody v elektroanalýze

- 4.02 T. Navrátil, L. Novotný, P. Bašová
a S. Sander Spektrální a voltametrické studium vlastností komplexů kovů
- 4.03 V. Setnička, M. Urbanová, V. Král
a K. Volka Vibrační cirkulární dichroismus přírodních chirálních látek
- 4.04 V. Macháček Přehled analytických metod pro stanovení půdního fosforu
- 4.05 M. Meloun Výstavba regresního modelu v analytické laboratoři
- 4.06 M. Hill, M. Kodl a R. Janečková Zpracování dat s negaussovským rozdělením – faktorová analýza biologických dat
- 4.07 J. Hálová and P. Žák Fingerprint descriptors in tailoring new drugs using GUHA method

Sekce 5 (Potravinářská chemie a biotechnologie)

- 5.01 J. Lachman, M. Orsák a V. Pivec Antioxidační komplex bioflavonoidů a askorbové kyseliny v jablkách (*Malus pumila* Mill.)
- 5.02 P. Kalač, J. Špička, M. Křížek
a T. Pelikánová Biogenní aminy v kysaném zelí
- 5.03 M. Křížek, T. Pavlíček
a F. Vácha Biogenní aminy jako indikátory rozkladu kapřího masa
- 5.04 M. Řeřichová a Z. Prášil Nejnovější trendy v ošetřování potravin ionizujícím zářením
- 5.05 F. Pudil, A. Šedivá a Z. Plachý Obrazová analýza zrnitých potravinářských materiálů

Sekce 6 (Chemie životního prostředí, procesy pro ochranu životního prostředí)

- 6.01 O. Beneš a J. Wanner Aplikace matematického modelování pro analýzu a optimalizaci aktivačních systémů s biologickým odstraňováním nutrientů
- 6.02 N. Številová and A. Eštoková Toxic metals in indoor environment
- 6.03 A. Hegedüsová, J. Gašparík
a O. Hegedüs Hodnotenie stavu kontaminácie životného prostredia ťažkými kovmi v regióne Nové Zámky
- 6.04 D. Havlíček, L. Dobiášová a J. Plocek Mineralogické složení přirozeného aerosolu v různé výšce nad zemí v severních Čechách
- 6.05 V. Jahnová Cizorodé látky v povrchových vodách v povodí Moravy
- 6.06 J. Švehla, D. Janoušková, K. Drbal
a J. Bastl Porovnání obsahu rtuti v sedimentech, vodě a rybách rybníku Bezdrev a vodárenské nádrže Římov
- 6.07 M. Matucha, H. Uhlířová, K. Fuksová
a S. T. Forczek Halogenderiváty C₂-uhlovodíků a poškození lesa: účinek kyseliny trichloroctové na smrk ztepilý
- 6.08 P. Pitter Biodegradace komplexotvorných látek v prostředí
- 6.09 P. Baldrian, J. Gabriel
a C. in der Wiesche Degradace polyaromatických uhlovodíků houbou *Pleurotus ostreatus* v přirozeném prostředí je ovlivněna těžkými kovy
- 6.10 I. Šafařík and M. Šafaříková Detection of gentian violet in water samples
- 6.11 A. Fargašová and E. Beinrohr Cadmium-metal interactions determined through root elongation and metal accumulation in *Sinapis alba*
- 6.12 J. Matoušek Monomolecular models with esterase activity
- 6.13 A. Fargašová Biological efficiency of Cd(II) complexes with nicotinamide on freshwater algae
- 6.14 J. Rejnek a M. Petrlíková Mikrovlonné rozklady některých biologických materiálů
- 6.15 Z. Dlasková, J. Chýlková, T. Navrátil
a D. Pelclová Kyseliny thiodiglykolová a vinylchlorid
- 6.16 J. Kizlink Náhrada halogenovaných rozpouštědel ekologickými prostředky
- 6.17 L. Jelínek a Z. Matějka Sorpce huminových látek na vermikulitu
- 6.18 P. Jareš, Z. Matějka a H. Parschová Sorpce arsenu na alumině

- 6.19 *J. Gabriel a P. Baldrian* Submersní kultury basidiomycetů – materiál pro sorpci těžkých kovů z odpadních a průmyslových vod
- 6.20 *M. Paidar, L. Jelínek, K. Bouzek a Z. Matějka* Elektrochemické zpracování regeneračního roztoku z iontoměničových kolon pro odstraňování dusičnanových iontů
- 6.21 *J. Rymeš a K. Jirátová* Katalyzátory pro nízkoteplotní spalování tekavých organických látek
- 6.22 *J. Matoušek* Cleaner production – a fundamental problem in educating graduates in applied chemistry for sustainable development

Sekce 7 (Fyzikální chemie a chemická fyzika, jaderná a laserová chemie)

- 7.01 *A. Popkov a M. Kutý* Studium chirálních synthonů aminokyselin
- 7.02 *J. Konarski* Stable and unstable rovibrational states – route to chaos
- 7.03 *J. Oremusová a O. Greksáková* Termodynamika micelizácie dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyl- a oktadecyltrimetylamónium bromidov za přítomnosti aditív
- 7.04 *B. Taraba a R. Maršálek* Úloha specifické a nespecifické sorpce při imobilizaci těžkých kovů na alterovaném černém uhlí
- 7.05 *J. Klíma* Sonoelektrochemie a heterogenní sonochemie. Fyzikální pohled
- 7.06 *O. Fischer a E. Fischerová* Klastry a agregáty v současném pohledu
- 7.07 *K. Kissimonová, I. Valent, L. Adamčíková a P. Ševčík* Numerické simulácie efektov medzifázovej výmeny v oscilačnej Bray-Liebhafského reakcii
- 7.08 *I. Valent a S. Plánková* Trojfázový nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor s anilínem
- 7.09 *L. Adamčíková, Z. Farbulová a P. Ševčík* Nekatalyzovaný bromičnanový oscilátor s komplexným chováním
- 7.10 *D. Velič, L. Bartels, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, G. Meyer a K.-H. Rieder* Chémia v priestore 10^{-10} metra a v čase 10^{-15} sekundy

Jaderná a laserová chemie

- 7.11 *K. Rosíková, J. John a F. Šebesta* Srovnání fotokatalytické degradace organických komplexantů a jejich komplexů s kovy
- 7.12 *J. John, M. Bartusková a H. Dulaiová* Metody korekce na samoabsorpci nízkoenergetického fotonového záření
- 7.13 *K. Kopiczka, M. Fišer, P. Hradilek, P. Hanč a O. Lebeda* Vývoj radiofarmaceutických technologií jako součást aplikované jaderné chemie

Sekce 8 (Chemie a technologie polymerů)

- 8.01 *J. Roda a J. Brožek* Modifikace vlastností polyamidu 6
- 8.02 *J. Mrenica, V. Chrástová, M. Kaška, L. Černáková a P. Volfová* Využitie niektorých funkčných monomérov při příprave polymérnych disperzií
- 8.03 *L. Černáková, V. Chrástová, J. Mrenica a P. Volfová* Vlastnosti P(S)/P(BA) disperzií syntetizovaných za přítomnosti *N*-metylolakrylamidu
- 8.04 *G. Čík, F. Šeršeň, and L. Dlháň* Unexpected electric and magnetic properties of poly(3-dodecylthiophene) doped with FeCl₃
- 8.05 *V. Švorčík, L. Bačáková, K. Ročková a B. Dvořánková* Biokompatibilita polymerů
- 8.06 *M. Dušková-Smrčková, K. Dušek a P. Vlasák* Fyzikálně chemické procesy při tvorbě sesívaných polymerních filmů
- 8.07 *V. Ducháček* Proměny vulkanizační křivky ve dvacátém století
- 8.08 *I. Novák a I. Chodák* Štúdium zmeny polaritý polypropylénu v zmesi s polárnym kopolymérom
- 8.09 *L. Rychlá a J. Rychlý* Chemiluminiscencia při termooxidačnej degradácii polymerov

Sekce 10 (Chemická informatika)

- | | | |
|-------|------------------------------|--|
| 10.01 | <i>L. Jančář a I. Lukáš</i> | Chemie a počítačová síť Internet |
| 10.02 | <i>J. Šilhánek</i> | “Gmelin redivivus” |
| 10.03 | <i>J. Kadleček</i> | Informační hypermarkety v chemii |
| 10.04 | <i>P. Klán a J. Jindřich</i> | Chemická informatika: minulost, současnost, budoucnost |

Sekce 11 (Výuka chemie, historie chemie, prezentace chemie veřejnosti)

- | | | |
|-------|--|---|
| 11.01 | <i>A. Szejnberg, J. Hurek a R. Gmoch</i> | Využití pravděpodobnostních modelů IRT v současném měření výsledků výuky chemie |
| 11.02 | <i>H. Čtrnáctová</i> | Chemie jako předmět státní maturitní zkoušky |
| 11.03 | <i>B. Dušek</i> | Pokusy ve výuce chemie samozřejmě ano, ale jak? |
| 11.04 | <i>V. Richtr, M. Kraitr a J. Štrofová</i> | Modifikace experimentu ve výuce chemie |
| 11.05 | <i>K. Kolář a K. Myška</i> | Reakce organických sloučenin s oxidy dusíku v atmosféře – výukové modely |
| 11.06 | <i>M. Prokša a A. Tóthová</i> | Motivační experimenty v přípravě budoucích učitelů chemie |
| 11.07 | <i>L. Jančář a M. Videman</i> | Využití počítačové sítě Internet na základních a středních školách |
| 11.08 | <i>M. Pečivová, V. Kolský, J. Rejnek a J. Šauliová</i> | Popularizace chemie pomocí multimedia |
| 11.09 | <i>L. Holub</i> | Filatelistická procházka historií chemie |

Sekce 12 (Technologie dřeva, buničín a papíru)

- | | | |
|-------|---|--|
| 12.01 | <i>M. Milichovský</i> | Voda – klíčový fenomén při výrobě a užití papíru a papírenských výrobků |
| 12.02 | <i>F. Bednár</i> | Effect of cationic polyacrylamide (CPAM) in interaction between precipitated CaCO ₃ (PCC) and pulp fibers |
| 12.03 | <i>F. Potůček and M. Marhanová</i> | Displacement of black liquor from pulp bed with solutions of polyacrylamide |
| 12.04 | <i>V. Lužáková, T. Marcinčinová, and M. Vrška</i> | Pitch formation precursors in domestic wood species |
| 12.05 | <i>P. Krkoška a K. Vizárová</i> | Permanence and durability of sulphate pulps bleached with ECF sequences and of common paper produced |

KALIFORNSKÁ BIOMED PHARMA

úspěšná ve vývoji nových diagnostik a léčiv rakoviny

hledá

pro své nové laboratoře spolupracovníky:

chemické odborníky pro experimentální syntesu a analytiku, lékaře, farmako/toxikology

Znalost angličtiny a PC bezpodmínečná.

Žádosti se životopisem zašlete prosím

fax: 02-402 51 44

adresa: Interpharma Praha a.s.,

Komořanská 955, 143 10 Praha 12

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 94 (2000), čís./no. 9 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 124, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 110 • ČASOPIS ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ • Bulletin roč./vol. 31 • Vydává Česká společnost chemická ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, s Českou společností průmyslové chemie a Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt PG 97142), Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Gut, J. Hetflejš, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke, M. Bláhová (Bulletin), M. Ferles (Bulletin), B. Valter (Bulletin), I. Valterová (Bulletin), R. Liboska (webové stránky), P. Zámstný (webové stránky) • ZAHRAŇIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), J. Soušek (Olomouc), J. Šibor (Brno) • VÝKONNÝ REDAKTOR/EDITORIAL ASSISTANT: P. Kalač • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, J. Churáček, Č. Jech, J. Káš, J. Košťál, J. Koubek, L. Lapčík, J. Lederer, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, P. Pavlas, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ, INZERCI, INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY A PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420(2) 2108 2370, fax +420(2) 2222 0184, e-mail: jiratova@csvts.cz, IČO 444715 • SOUHRNY NA INTERNETU/PREPUBLISHED ABSTRACTS ON URL: http://staff.vscht.cz/chem_listy/index.html • TISK: PORS 052, Školní náměstí 11, 537 33 Chrudim; SAZBA: SF SOFT, Jinonická 329, 158 00 Praha 5 • Copyright © 2000 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 100 Kč, roční předplatné 2000 (12 čísel) 940 Kč. Předplatné ve Slovenské republice 2200 Kč. Pro členy ČSCH je sleva 50 %, pro studenty 70 % • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2000 (12 issues) DEM 440 • Podávání novinových zásilek povoleno ČP s.p. OZ VČ, č.j. PPI/5333/95 • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use. • Pokyny pro autory najdete v čísle 7/97 na straně 492, nebo budou zaslány na požádání, zkratky odb. časopisů viz 10/97 str. 911 • Instructions for authors will be sent on request. • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zaslány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu. V rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností. SAZBA BULLETINU: B. Valter.

52. SJEZD CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

17. – 20. září 2000 České Budějovice

POŘÁDAJÍCÍ ORGANIZACE

Asociace českých chemických společností
Slovenská chemická spoločnosť
Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie
katedra chemie Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích
Ústav ekologie krajiny AV ČR České Budějovice

ČESTNÉ PŘEDSEDNICTVO

Tomáš Míšek – *prezident Asociace českých chemických společností*
František Střeleček – *rektor Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích*
Miroslav Tetter – *primátor města České Budějovice*
Vilém Šimánek – *předseda České společnosti chemické*
Marta Sališová – *předseda Slovenskej chemickej spoločnosti pri SAV*
Jiří Hanika – *předseda České společnosti průmyslové chemie*
Miloš Revús – *předseda Slovenskej spoločnosti priemyselnej chémie*
Rudolf Zahradník – *předseda Akademie věd České republiky*

SEKCE a jejich garanti

1. Anorganická chemie – Miloslav Frumar
2. Organická a farmaceutická chemie, biochemie – Ivan Stibor
3. Anorganické materiály – Jan Hlaváč
4. Analytická chemie, chemometrie – Karel Vytřas
5. Potravinářská chemie a biotechnologie – Jaroslav Čepička
6. Chemie životního prostředí, procesy pro ochranu životního prostředí – Ivan Holoubek
7. Fyzikální chemie a chemická fyzika, jaderná a laserová chemie – Jan John
8. Chemie a technologie polymerů – Vratislav Ducháček
9. Procesní inženýrství – *tato sekce byla pro malý zájem zrušena*
10. Chemická informatika – Jaroslav Šilhánek
11. Výuka chemie, historie chemie, prezentace chemie veřejnosti – Hana Čtrnáctová/Pavel Zachař
12. Technologie dřeva, buničín a papíru – Miloslav Milichovský

ORGANIZAČNÍ VÝBOR

Jan Tríska – *předseda*, Martin Křížek – *místopředseda*, Eva Jírovcová – *tajemník*, Miluše Zajíčková – *hospodář*,
Markéta Bláhová, Libor Grubhoffer, Jana Loulová, Pavel Kalač, Věra Soukupová, Ivo Šafařík, Vilém Šimánek,
Jiří Špička, Jaroslav Švehla, Helena Tampírová, Roman Vychytil, Helena Zahradníčková.

VŠEOBECNÝ A SPOLEČENSKÝ PROGRAM

Neděle 17. 9. 2000

14.00 – 14.45 Slavnostní zahájení sjezdu

Udělení ceny SHIMADZU 2000

14.45 – 18.00 Plenární přednášky

19.00 – 22.00 Slavnostní večeře pro účastníky sjezdu sponzorovaná firmou MERCK, s.r.o.

Pondělí 18. 9. 2000

8.30 – 13.00 Jednání v sekcích, příprava posterů

14.00 – 15.30 Vystoupení autorů u posterů

16.00 – 18.00 Valné shromáždění české společnosti chemické, v jehož otevřené části budou dvě odborné přednášky

19.30 Přijetí představitelů chemických společností a čestných hostů sjezdu primátorem města České Budějovice, sponzorované firmou SIGMA-ALDRICH, s.r.o.

Úterý 19. 9. 2000

8.30 – 12.30 Jednání v sekcích

13.30 – 17.30 Exkurze a zájezdy (jaderná elektrárna Temelín, Hluboká, Třeboň, Český Krumlov, Novohradsko)

19.30 Pro zájemce posezení s poslechem „Malé dudácké muziky“ v restauraci Jihočeská chalupa

Středa 20. 9. 2000

8.00 – 12.30 Jednání v sekcích

13.00 Zakončení sjezdu

Součástí programu sjezdu je výstava výrobků a služeb sponzorujících firem.

Účastníci mají během sjezdu možnost:

- zúčastnit se předvádění programu chemické informatiky „Cross Fire“
- zakoupit monografii „Studie o historii chemické technologie v Československu v období let 1918–1990“

VĚDECKÝ PROGRAM

Příspěvky jsou publikovány v Chemických listech 94 (2000), a to většina přednášek v čísle 9, část přednášek a posterová sdělení v Supplementu (zvláštním čísle). Tyto příspěvky mají před pořadovým číslem označení S a v případě, že se jedná o přednášky, za pořadovým číslem označení *.

Editor: Pavel Kalač s technickou spoluprací Romana Vychytila a Evy Jírovcové

PLENÁRNÍ PŘEDNÁŠKY

Neděle 17.9.2000

14.45 – 15.25	P01	<i>J. Koubek:</i> Vývoj chemického vysokého školství a vývoj chemického výzkumu na vysokých školách a v ústavech AV ČR
15.25 – 16.05	P02	<i>J. Horák:</i> Úloha technické chemie v životě společnosti 20. století a perspektiva jejího vývoje
16.40 – 17.20	P03	<i>L. Petruš, J. Nahálková, P. Gemeiner a M. Petrušová:</i> Výskum sacharidov jako diverzifikačného faktora živej hmoty
17.20 – 18.00	P04	<i>A. Mlčoch a F. Dvořák:</i> Stav chemického průmyslu na území ČR a příležitosti pro jeho rozvoj

Pondělí 18.9.2000 v rámci otevřeného valného shromáždění České společnosti chemické

16.00 – 16.40	P05	<i>P. Peters:</i> New pathways for providing chemical information to academic research and education
16.40 – 17.20	P06	<i>I. Holoubek:</i> Vývojové tendence chemie životního prostředí – perzistentní, bioakumulativní a toxické sloučeniny v životním prostředí

ČASOVÝ HARMONOGRAM PŘEDNÁŠEK V SEKČÍCH

Sekce	8.00	8.30	9.00	9.30	10.00	10.30	11.00	11.30	12.00	12.30
Pondělí 18.9.										
1	–	1.02	1.03	1.01	1.10	přest.	1.08	1.09	1.04	–
2	–	2.03	2.04	2.05	2.06	přest.	2.01	2.01	2.07	2.14
3	–	3.01	3.02	3.03	3.04	přest.	3.05	3.06	3.07	–
5	–	5.01	5.02	5.03	5.04	přest.	5.05	–	–	–
6	–	6.01	6.01	6.03	6.04	přest.	6.05	6.06	6.07	6.02
7	–	7.01	7.01	7.02	7.03	přest.	7.04	7.05	7.06	–
8	–	8.01	8.02	8.03	8.04	přest.	8.05	8.06	–	–
11	–	11.01	S11.01	11.02	S11.05	přest.	S11.06	S11.09	S11.02	–
Úterý 19.9.										
1	–	1.12	1.06	1.05	1.07	přest.	1.11	–	–	–
2	–	2.02	2.12	2.11	2.10	přest.	2.09	2.08	2.13	–
3	–	3.08	3.09	3.10	3.11	přest.	3.12	3.13	3.14	–
6	–	6.08	6.09	6.10	6.11	přest.	6.12	6.13	6.14	–
7	–	7.07	7.08	7.09	7.10	přest.	7.11	7.12	7.13	–
8	–	8.07	8.08	8.09	–	–	–	–	–	–
11	–	11.03	S11.03	11.04	11.05	přest.	11.06	S11.04	–	–
12	–	12.01	12.01	12.02	12.03	přest.	S12.01	S12.02	–	–
Středa 20.9.										
4	4.01	4.02	4.03	4.04	přest.	4.05	4.05	4.06	4.07	–
6	6.15	6.16	6.17	6.18	přest.	6.19	6.20	6.21	6.22	–
10	10.04	10.03	10.01	10.02	přest.	nepubl. v CHL	–	–	–	–
11	11.08	11.07	S11.08	S11.07	přest.	11.09	S11.15	S11.14	–	–

POSTERY

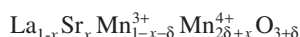
Posterová sdělení budou vyvěšena ve všech sekcích současně v době od pondělí 18.9. 13.00 hod. do středy 20.9. 12.00 hod. Autoři budou přítomni u svých příspěvků v pondělí 18.9. od 14.00 do 15.30 hodin.

S01 STANOVENÍ AKTIVNÍHO KYSLÍKU V OXIDOVÝCH FÁZÍCH SE SMĚSNOU VALENCÍ

BARBORA DOUŠOVÁ, DAVID SEDMIDUBSKÝ
a ALEŠ STREJC

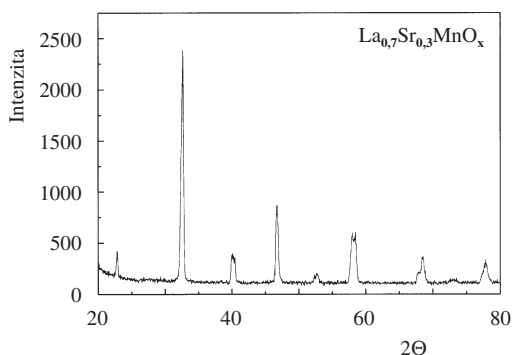
Ústav anorganické chemie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Barbora.Dousova@vscht.cz

Studium nových materiálů na bázi směsných oxidů a vývoj technologie jejich přípravy vyžadují velmi dobrou znalost termodynamických a strukturních vlastností heterogenních oxidových soustav. Výzkum těchto systémů je zaměřen mimo jiné na manganity – tuhé roztoky s perovskitovou strukturou a zajímavými magnetickými vlastnostmi. Sledované fáze je možné popsat obecným vzorcem

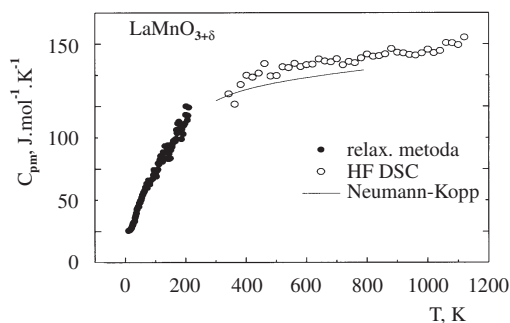


kde x udává proměnnou valenci kationtu a δ podíl aktivního kyslíku v celkové kyslíkové stechiometrii.

Fáze na bázi manganitů jsou připravovány na vzduchu a v inertní atmosféře (Ar), čímž se získají dva vzorky stejného fázového složení, které se liší strukturními parametry a kyslíkovou stechiometrií. Kvalita připraveného vzorku (čistota fáze) je ověřována práškovou RTG analýzou (obr. 1). Měření C_p připravených tuhých roztoků v širokém teplotním intervalu (do vysokých teplot kalorimetricky HT DSC metodou¹, do nízkých



Obr. 1. Záznam RTG analýzy fáze $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_x$

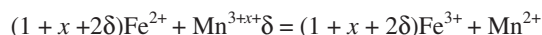


Obr. 2. Závislost C_{pm} na teplotě pro fázi $\text{LaMnO}_{3+\delta}$: ● relaxační metoda pro nízké teploty; ○ vysokoteplotní DSC metoda; — odhadová metoda (tabelovaná data)

kých teplot relaxačně) poskytuje kvalitní termodynamická data.

Některé fyzikálně-chemické vlastnosti směsných oxidů (především magnetické a elektrické) jsou významně ovlivňovány právě kyslíkovou „nestechiometrií“ – odchylkou od ideálního stechiometrického poměru kationtu a kyslíkového aniontu².

V případě manganitů je obsah aktivního kyslíku odpovídající odchylce od standardní valence $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ iontů stanovován metodou zpětné cerimetrické titrace³ na indikátor feroin (Fe^{2+} – ortofenantrolin) podle rovnice $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Pokud je nestechiometrický kyslík formálně vyjádřen přítomností Mn^{3+} i Mn^{4+} , je možné popsat rozpouštění vzorku redox reakcí



LITERATURA

1. Doušová B., Strejc A., Sedmidubský D., Nevřiva M.: J. Electr. Engng 50, 2/s, 31 (1999).
2. Novák J., Vyhlídka P., Zemanová D., Pollert E., Tríska A.: Physica C 157, 346 (1989).
3. Kraus H.: Diplomová práce, str. 58–59. VŠCHT Praha, 1994.

S02 Bi-Sr-Ca-Cu-O SUPRAVODIČE S OXIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ¹

OLGA SMRČKOVÁ^a, DAGMAR SÝKOROVÁ^a
a PETR VAŠEK^b

^aÚstav Anorganické chemie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: smrckova@vscht.cz, ^bFyzikální ústav AV ČR, Cukrovarnická 10, 162 00 Praha 6, Česká republika

Z řady dosud připravených oxidových supravodivých sloučenin s kritickou teplotou T_c nad 77 K se jako nejvhodnější pro praktické využití jeví systém Bi-Sr-Ca-Cu-O. V tomto vícefázovém systému je třeba zajistit maximální obsah vysokoteplotní fáze Bi-2223 s T_c 110 K a dostatečně vysoké hodnoty kritické proudové hustoty. Toho lze mimo jiné dosáhnout kationtovými substitucemi. Dopanty ve vhodné koncentraci mohou ovlivnit stabilitu a objem fáze Bi-2223 a působit jako aktivní pinningová centra. Substituenty, které mohou vystupovat v různých oxidačních stavech, mohou mít také vliv na kyslíkovou stechiometrii.

Práce navazuje na předchozí výsledky^{2,3}, kdy byl systematicky studován vliv oxidů přechodných kovů 5. B skupiny periodické tabulky na vlastnosti supravodivých Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O. Byly připraveny vzorky, ve kterých je bismut, resp. olovo částečně substituován manganem.

Objemové vzorky byly připraveny standardní reakcí v pevné fázi ze směsi oxidů (Bi_2O_3 , Pb_3O_4 , MnO_2 , CuO) a uhličitanů (SrCO_3 , CaCO_3) odpovídající nominálnímu složení $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Mn}_c\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$. Byly připraveny tři sady vzorků, kde obsah Bi, Pb a Mn je dán vztahem $a + b + c = 4$; $a = 2,6 - 3,8$, $b = 0 - 0,8$, $c = 0,2 - 0,6$ (tab. I). Reakční směs byla opakovaně kalcinována při 800 °C po dobu 24 h, mleta, lisována do tablet (1 GPa) a žhánána při 845 °C po dobu 144 h a 408 h. Kalcinace i žhánání probíhaly na vzduchu.

Tabulka I

Složení vzorků $\text{Bi}_a\text{Pb}_b\text{Mn}_c\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$ ($a + b + c = 4$)

Série	Vzorek	Bi	Pb	Mn
1	27	3,8	–	0,2
	26	3,6	–	0,4
	25	3,4	–	0,6
2	29	3,2	0,6	0,2
	28	3,2	0,4	0,4
	30	3,2	0,2	0,6
3	31	3,0	0,8	0,2
	32	2,8	0,8	0,4
	33	2,6	0,8	0,6

Teplotní závislost odporu připravených vzorků byla měřena standardní čtyřbodovou metodou a susceptibilitou pomocí SQUIDu. Struktura byla určena na základě rentgenové analýzy (Cu K_α).

Částečná substituce bismutu vanadem, niobem nebo tantaltem při vhodných koncentracích dopantů a dostatečném obsahu olova v Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O supravodičích vedla ke zlepšení kvality spojů mezi zrny, žádný z dopujících prvků z 5. B skupiny negativně neovlivnil kritickou teplotu a v případě vanadu došlo ke zvýšení objemu vysokoteplotní fáze Bi-2223. Vzorek² s vysokým obsahem vanadu $\text{Bi}_{2,6}\text{Pb}_{0,8}\text{V}_{0,6}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$ obsahoval 87 % fáze Bi-2223. Jako další substituent byl zvolen mangan, který jako vanad vystupuje ve sloučeninách v řadě oxidačních stavů.

U vzorků neobsahujících olovo (sada 1) byla na základě měření elektrických a magnetických vlastností zjištěna přítomnost pouze fáze Bi-2212 s kritickou teplotou v rozmezí 79–82 K. U vzorku s obsahem Mn = 0,6 (25) byl pozorován velmi úzký přechod do supravodivého stavu. Z měření dynamické susceptibilitu byl zjištěn dvoustupňový přechod ukazující na horší kvalitu spojů mezi zrny, kritická teplota slabých spojů T_{c1} klesla na 50 K.

Ve vzorcích druhé sady, žháných 144 h, byla zjištěna přítomnost fází Bi-2212 i Bi-2223. Prodloužení doby žhánání na 408 h vedlo k výraznému zvýšení obsahu vysokoteplotní fáze Bi-2223 u vzorků 28, 29 a jednostupňovému přechodu s kritickou teplotou 106 K. Vzorek s vyšším obsahem manganu (30) obsahoval malé množství fáze Bi-2212 i po delší době žhánání.

Částečnou substitucí bismutu manganem za konstantního obsahu olova (0,8) byly připraveny vzorky s vysokým obsahem fáze Bi-2223 (sada 3). Měření statické i dynamické susceptibilitu ukázala ostrý jednostupňový přechod s T_c nad 100 K u vzorků žháných 144 h, což ukazuje na dobrou kvalitu spojů mezi zrny. Po delší době žhánání (408 h) bylo ve vzorcích zjištěno malé množství fáze Bi-2212.

Z rentgenové difrakční analýzy je zřejmé, že substituce neovlivnila hodnoty parametrů a a b , parametr c fáze Bi-2223 poklesl u substituovaných vzorků z hodnoty 37,173 nm na 37,110 nm a 37,080 nm. Ve vzorcích s nejvyšším obsahem manganu (30, 33) byly zjištěny slabé čáry nové fáze, kterou se nepodařilo identifikovat. Nebyla prokázána přítomnost manganu ve struktuře Bi-2223.

LITERATURA

- Grant č. 104/99/1441, Grantová agentura České republiky.
- Nováková K., Smrčková O., Sýkorová D., Vašek P.: *Superlattices Microstruct.* 21, 389 (1997).
- Sýkorová D., Smrčková O., Vašek P.: *Int. J. Modern Physics B* 13, 3182 (1999).

S03 CHOVÁNÍ SUPRAVODIČŮ Bi-Sr-Ca-Cu-O VE VODNÝCH ROZTOCÍCH¹DAGMAR SÝKOROVÁ^a, OLGA SMRČKOVÁ^a a PETR VAŠEK^b

^aÚstav anorganické chemie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: sykorovad@vscht.cz, ^bFyzikální ústav AV ČR, Cukrovarnická 10, 162 00 Praha 6, Česká republika

Jedním z velmi důležitých parametrů určujících aplikační možnosti vysokoteplotních supravodičů je jejich chemická stabilita. Supravodiče Y-Ba-Cu-O jsou velmi citlivé na vlhkost, voda postupně redukuje objem supravodivé fáze, horká voda ji zničí během několika minut. Bi-Sr-Ca-Cu-O je daleko stabilnější, přitom citlivější na působení vody² je vysokoteplotní fáze 2223. Dlouhodobé skladování supravodičů na vzduchu neovlivní objem supravodivé fáze³, pouze zvyšuje odpor nad kritickou teplotou. Tato práce je zaměřena na ověření chování supravodičů Bi-Sr-Ca-Cu-O v agresivnějších prostředích.

Polykrystalické objemové vzorky byly připraveny reakcí oxidů resp. uhličitánů v pevné fázi, molární poměr Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:O byl 3,2:0,8:4:5:7. Po charakterizaci vzorků měření jejich fyzikálních parametrů byly tyto podrobeny loužení ve vodných roztocích (2 mol.l⁻¹) HCl, NaCl, a NaOH při teplotě 20 °C. Doba loužení byla 24 h a 168 h. Pro srovnání byl proveden stejný experiment s H_2O .

Kritické teploty, objem supravodivé fáze a kvalita spojů mezi zrny byly určeny z teplotních závislostí stejnosměrné (d.c.) a střídavé (a.c.) susceptibilitu měřené SQUIDem, chemické složení roztoků po loužení bylo stanoveno atomovou absorpční analýzou.

Kritická teplota T_c určená z teplotních závislostí d.c. susceptibilitu se vlivem loužení vzorků ve všech použitých rozpouštědlech neměnila. Vyhodnocení závislostí d.c. susceptibilitu ukázalo, že nedocházelo ke snížení objemu supravodivé fáze 2212, objem fáze 2223 však klesal. Změny v objemech supravodivé fáze 2223 jsou shrnuty v tabulce I, výsledky AAS analýzy roztoků po 168 h loužení vzorků ukazuje tabulka II.

Po 168 h loužení ve vodě se objem fáze 2223 snížil na 22 %, vztaženo na objem fáze před loužením. V eluátu byl zjištěn nejvyšší obsah iontů Sr^{2+} a Ca^{2+} (cca 33 % a 12 %) a velmi malý obsah iontů Bi^{3+} a Cu^{2+} .

Nejrychleji probíhal rozklad fáze 2223 působením roztoku NaCl. Již po 24 h klesl její objem na 24 %, po 168 h na 17 %. Ve výluhu byly obsaženy hlavně ionty kovů alkalických zemin ($\text{Sr}^{2+} \div 29 \%$, $\text{Ca}^{2+} \div 8,5 \%$) a malé množství iontů Bi^{3+} , Pb^{2+} a Cu^{2+} .

Roztok NaOH snižoval obsah fáze 2223 nejméně a nejpočetněji, po 168 h klesl pouze na 57 %. Z měření a.c. susceptibilitu je zřejmé mírné snížení (o 5 K) kritické teploty slabých

Tabulka I

Obsah fáze 2223 ve vzorcích $\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$ po loužení (% z původního obsahu)

Doba loužení [h]	Obsah fáze 2223 [%]		
	H_2O	$\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
24	83	24	90
168	22	17	57

Tabulka II

Obsah iontů v roztocích po loužení $\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_4\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{O}_x$ (% z původního obsahu)

Ionty	H_2O	$\text{NaCl}_{(\text{aq})}$	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
Bi^{3+}	0,10	0,09	1,12
Pb^{2+}	3,64	0,12	7,39
Sr^{2+}	32,97	28,75	8,68
Ca^{2+}	12,38	8,38	1,12
Cu^{2+}	0,17	0,06	3,03

spojů T_{cJ} . Zvýšený obsah Pb^{2+} a Cu^{2+} iontů (7,4 % resp. 3 %) v roztoku odpovídá chemickým vlastnostem těchto prvků, stejně jako nejnižší zjištěný obsah Sr^{2+} a Ca^{2+} . Obsah iontů Sr^{2+} byl zhruba třikrát, iontů Ca^{2+} dokonce osm až dvanáctkrát nižší než při použití H_2O nebo roztoku NaCl .

Roztok kyseliny chlorovodíkové zničil supravodivé vlastnosti během několika minut.

LITERATURA

- Grant č. 104/99/1440, Grantová agentura České republiky.
- Smrčková O., Sýkorová D., Svoboda P., Vašek P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1548 (1993).
- Sýkorová D., Smrčková O., Vašek P., Svoboda P.: Superconductivity and Superconducting Material Technology 235 (1994).

S04 MODELLING OF THE ION ADSORPTION PROCESS AT THE OXIDE/ELECTROLYTE INTERFACE. LACK OF COINCIDENCE OF CIP AND PZC

PIOTR ZARZYCKI

Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University, Pl. M. Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland, e-mail: pzarzyck@hermes.umcs.lublin.pl

One of significant characteristics of the oxide/electrolyte adsorption systems is the fact that the surface charge isotherms δ_0 (pH) have a common intersection point (CIP) at a certain

pH value for different inert electrolyte (1:1 type) concentrations. It has been believed that the coincidence of PZC (Point of Zero Charge), and CIP is a common feature of these adsorption systems. The lack of such a coincidence has been treated as an interesting anomaly. Also, the lack of coincidence between PZC and IEP (Isoelectric Point) has been treated as another anomaly.

As the time passed, more and more papers reported on such anomalies. Some theoretical papers have been published, suggesting that the lack of coincidence between PZC and IEP may be a fundamental feature of these systems¹. Also, a certain feeling is growing now, that the same situation may be true in the case of the lack of coincidence between PZC and CIP. Although a certain body of experimental data for such systems has already been published²⁻⁶, very little has been done on their theoretical interpretation. Recently, Rudziński and coworkers⁷⁻⁹ pointed out the possibility of using CIP to obtain additional dependences between physical quantities treated as the best fit parameters in adsorption models. For the systems in which PZC = CIP, the constancy of PZC values in relation to the salt concentration can be expressed as follows:

$$(\partial\delta_0 / \partial a)_{(\text{pH}=\text{PZC})} = 0$$

For the adsorption systems in which PZC \neq CIP (where there can be distinguished two cases: the system in which δ_0 (pH = CIP) > 0 and the system in which δ_0 (pH = CIP) < 0) there can be written the following condition of CIP constancy vs. inert electrolyte activity:

$$(\partial\delta_0 / \partial a)_{(\text{pH}=\text{CIP})} = 0$$

The aim of the paper is to show that existence of CIP can be used for the quantitative analysis of adsorption phenomena in the metal oxide/electrolyte systems in which PZC and CIP do not coincide.

REFERENCES

- Charmas R.: Langmuir 14, 6179 (1998).
- Penners N. H. G., Koopal L. K., Lyklema: J. Colloids Surfaces 21, 457 (1986).
- Persin M., Randon J., Sarrazin J., Larbot A., Guizard C., Cot L.: J. Colloids Interface Sci. 154, 416 (1992).
- Kosmulski M.: Langmuir 13, 6315 (1997).
- Mustafa M., Dilara B., Neelofer Z., Naem A., Tasleem Z.: J. Colloid Interf. Sci. 204, 284 (1998).
- Janusz W., Kobał I., Sworska A., Szczypa J.: J. Colloids Interf. Sci. 187, 381 (1997).
- Rudziński W., Charmas R., Piasecki W., Thomas F., Villieras F., Preloot B., Cases J. M.: Langmuir 14, 5210 (1998).
- Rudziński W., Piasecki W., Janusz W., Panas G., Charmas R.: Colloids Surf. A., in press.
- Rudziński W., Piasecki W., Panas G., Charmas R.: J. Colloid Interf. Sci., in press.

S05 TERMODYNAMICKÁ ANALÝZA FÁZOVÉHO DIAGRAMU SÚSTAVY Na₃AlF₆ – NaF – Na₂SO₄ (cit.¹)

JANA GABČOVÁ a VLADIMÍR DANIELIK

Katedra anorganickej technológie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava; Slovenská republika, e-mail: gabcova@chtf.stuba.sk

Študoval sa fázový diagram trojzložkovej sústavy Na₃AlF₆–NaF–Na₂SO₄. V dvojzložkovej sústave NaF–Na₂SO₄ existuje kongruentne sa topiaca zlúčenina Na₃FSO₄ (cit.²). Táto spolu s kryolitom (Na₃AlF₆) patrí ku komplexným zlúčeninám s nenulovým stupňom termickej disociácie. Obe látky sú prítomné v elektrolyte na výrobu hliníka a produkty ich disociácie môžu reagovať s ďalšími iónmi v tavenine. Určenie termodynamických pomerov môže pomôcť pri objasnení stability zlúčenín a pri eliminovaní škodlivých vplyvov jednotlivých látok.

Fázové rovnováhy solidus–likvidus rezov trojzložkovej sústavy sme skúmali metódou termickej analýzy. Vzorku naváženú v Pt–tégliku sme tavili v odporovej silitovej peci. Teplotu sme merali termočlánkom PtRh10 – Pt a krivky chladnutia sme registrovali pomocou prevodníka na počítači. Rýchlosť chladnutia vzoriek nepresiahla 2 K.min⁻¹.

Nameraný fázový diagram sme porovnali s vypočítaným. Výpočty sme robili za nasledovných predpokladov:

1. kongruentne sa topiaca zlúčenina disociuje len čiastočne (stupeň disociácie $b < 1$; v tavenine existujú komplexné ióny)
2. kongruentne sa topiaca zlúčenina disociuje celkom (stupeň disociácie $b = 1$; model nezávisí od štruktúry)

Základné princípy obidvoch prístupov sú v literatúre^{3,4}.

Fázový diagram vypočítaný na základe úvahy, podľa ktorej zlúčenina čiastočne disociuje, sa nezhoduje s nameraným. Výsledok je v súlade s fyzikálnou realitou, podľa ktorej v štruktúre zlúčeniny Na₃FSO₄ neexistujú v tuhom skupenstve komplexné ióny⁵. Niet teda dôvodu, aby existovali v tavenine.

Pri druhom spôsobe výpočtu (zlúčenina sa pri topení celkom rozkladá) sme pre výpočet charakteristík zlúčeniny použili formálny prístup vypočítania aktivity zlúčeniny^{4,6}, ktorý je založený na výbere vhodného štandardného stavu a určení aktivity a chemických potenciálov zložiek taveniny. Výsledok potvrdzuje správnosť zvoleného prístupu.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6250/99, Vedecká grantová agentúra VEGA Slovenskej republiky.
2. Košťenská I., Malinovský M.: Chem. Zvesti 36, 159 (1982).
3. Košťenská I., Malinovský M.: Chem. Zvesti 36, 605 (1982).
4. Foosnaes T., Østvold T., Øye H.: Acta Chim. Scand. A 32, 973 (1978).
5. Pabst A.: Amer. Mineral. AMMIA. 58, 116 (1973).
6. Danielik V., Gabčová J., Fellner P.: *Molten Salt Forum*, sv.5, 6, str. 229–232, Trans. Tech. Publications Ltd., Switzerland 1998.

S06 STUDIUM TEXTURY MAGNEZITU V PRŮBĚHU REAKCE S KYSELINOU DUSIČNOU

JAN VÍDENSKÝ, IVONA SEDLÁŘOVÁ,
VLADIMÍR GLASER a PAVEL JIRKŮ

Ústav anorganické technologie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Jan.Vidensky@vscht.cz

Rozpouštění magnezitu v kyselině dusičné¹⁻⁷ patří do skupiny heterogenních nekatalyzovaných reakcí mezi pevnou látkou a kapalinou, v jejímž průběhu vznikají pouze tekuté produkty, čímž dochází k postupnému zmenšování částic až po jejich rozpuštění. K návrhu nebo optimalizaci rozkladného zařízení pro tyto reakční systémy, které mají značný průmyslový význam při rozpouštění pevných surovin minerálními kyselinami, jsou zapotřebí kinetické údaje. Nejčastěji se k popisu těchto systémů využívá pro svoji jednoduchost model nezreagovaného jádra^{8,11}. Ten neumožňuje vysvětlit všechny skutečnosti zjištěné experimenty v širokých intervalech koncentrací kyseliny dusičné i teploty. To je dáno tím, že reakce magnezitu s kyselinou dusičnou je jako každá heterogenní nekatalyzovaná reakce značně složitá a kvalitativní vyjádření řady veličin potřebných pro kinetický popis je velmi obtížné. K popisu tohoto systému se zavádí řada zjednodušení, protože není snadné objasnit význam všech uplatňujících se vlivů a také stanovit řídicí děj pro dané reakční podmínky. Modely pro reakci porézní částice^{9,10} asi lépe postihují skutečnost než model nezreagovaného jádra. Hodnoty většiny veličin vyskytujících se v těchto modelech jsou však k vyhodnocení experimentálních dat nedostupné.

Příspěvek se zabývá studiem změn textury magnezitu Medvedza při jeho rozkladu kyselinou dusičnou. Bylo zjištěno, že v průběhu rozkladu dochází ke zvyšování porozity i měrného povrchu zrn magnezitu. Reakční povrch na stěnách pórů je zřejmě i v začátku reakce větší nebo alespoň srovnatelný s vnějším povrchem. Získané údaje umožňují posouzení zavedených zjednodušení při použití modelu nezreagovaného jádra, který reakci uvnitř částice nezahrnuje. K té zřejmě při rozkladu dochází, přestože stanovená porozita výchozího materiálu je nízká. Dokládají to navíc i grafické snímky zrn magnezitu, pořízené pomocí elektronového mikroskopu, na kterých je vidět velké množství prohlubní a rovněž i ústí pórů.

LITERATURA

1. Výborný J., Madroň F.: Chem. Prum. 12, 650 (1989).
2. Olszak-Humienik M., Mozejko J.: Przem. Chem. 68, 470 (1989).
3. Kuztbas A.: Turk Muhendislik Cevre Bilimleri Derg. 16, 90 (1992).
4. Abdel-Aal E. A.: Fizikochem. Probl. Mineralurgii 30, 207 (1996).
5. Leonte C.: Chim. Ind. Chim. 42 (3–4), 77 (1996).
6. Abdel-Aal E. A.: Fizikochem. Probl. Metalurgii 31, 7 (1997).
7. Bednářová E., Svoboda L., v: 50. sjezd chemických společností, Zlín 1997.
8. Levenspiel O.: *Teorie a výpočty chemických reaktorů*. SNTL, Praha 1967.
9. Sohn H. Y.: Hwahak Konghak 14, 65 (1976).

10. Galvas G. R.: AICHE J. 26, 577 (1980).
 11. Glaser V.: *Aplikovaná reakční kinetika*. Učební text VŠCHT Praha, 1989

S07 STUDIE Vlivu SULFIDACE NA TEXTURU OXIDU ZINEČNATÉHO

PAVEL ČERMÁK, VLADIMÍR GLASER,
 JAN VÍDENSÝ a MILAN MORAVEC

Ústav anorganické technologie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: cermakp@vscht.cz

Téma vychází z problematiky, která je na Ústavu anorganické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze sledována již několik let. Uvedená studie je zaměřena na vysokoteplotní sorbent pro zachycování sulfanu z generátorového plynu tvořeného oxidem zinečnatým. Byla motivována poznatkem, že se sulfanem reaguje pouze část výchozí hmoty sorbentu, zatímco zbylá část není pro sulfidační reakci využitelná. Jejím cílem bylo získat informace o tom, jak se v důsledku sulfidace vyvíjí textura, případně jaký vliv na tento vývoj má texturní charakteristika výchozího sorbentu.

Tepelným zpracováním komerčního oxidu zinečnatého byly připraveny sorbenty s rozdílnými texturními vlastnostmi a v průtočném izotermním reaktoru ve směsi vodíku a sulfanu byl proměřen průběh jejich sulfidace. U výchozích sorbentů a u sorbentů, které byly nasulfidovány do různého stupně, byly zjištěny metodou vtačování rtuť na tlakovém porozimetru jejich texturní charakteristiky. Pomocí experimentálně stanovených hodnot rychlosti sulfidační reakce a odhadnutých hodnot efektivních difúzních koeficientů, odpovídajících rozměrům pórů daného vzorku, byly vypočítány koncentrační gradienty sulfanu v ústí pórů. Z posouzení získaných údajů vyplynulo, že reakce probíhá v oblasti vnitřní difúze, přičemž na jejím zpomalování s postupující sulfidací sorbentu se vedle zmenšování plochy reakčního rozhraní podílí uzavírání pórů v důsledku většího objemu vznikajícího ZnS oproti ZnO.

S08 STUDIUM PROCESU ELEKTRODEIONIZACE

ILONA JANDOVÁ, KAROLÍNA BÍMOVÁ
 a VLADIMÍR MEJTA

Ústav anorganické technologie, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Vladimir.Mejta@vscht.cz

Elektrodeionizace (EDI) je separační proces využívající výměnné schopnosti iontoměničových částic a selektivní propustnosti iontoměničových membrán v prostředí stejnosměrného elektrického pole. Obecně se jedná o kombinaci elektrodialýzy a účinku kontinuálně regenerovaného směšného lože iontoměničů vedoucí k efektivní deionizaci vody nebo vodných prostředí s velmi malým obsahem solí¹⁻³. Elektrodeionizace umožňuje odsolování média na úroveň elektrické vodivosti pod $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jednou z možných aplikací elektrodeionizace je příprava velmi čisté vody pro uplatnění v energetice, farmacii, biotechnologii, elektronice a zdravotnictví.

Odběratelé EDI zařízení požadují podle dalšího specifického použití získaného produktu kontinuální zdroj čisté vody o elektrické vodivosti $1-4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ nebo velmi čistou vodu s vodivostí pod $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Proces EDI nahrazuje dosud používanou iontoměničovou deionizaci (DI) vody, kde se regenerace ionexů provádí chemicky. Elektrodeionizace tedy kontinuálně produkuje vodu vysoké kvality bez potřeby chemické regenerace ionexů. U EDI^{4,5} oproti DI (100 %) představují investiční náklady pouze 30 %, provozní náklady 65 % a nároky na zastavěnou plochu 15 %.

Pozornost byla zaměřena na vývoj EDI cely pro výrobu čisté vody a nalezení optimálních podmínek vedení procesu při použití heterogenních nebo homogenních iontoměničových membrán a různých typů směšných ionexových loží.

Měření byla prováděna na dvoustupňové jednotce, která se skládala z předúpravy zpracovávané vody na komerčním zařízení pro reverzní osmózu DEMIWA 10 RO firmy WATEK a následného vývojového EDI modulu.

V současném stadiu výzkumu bylo dosaženo u získaného produktu hodnot elektrické vodivosti $1,4-1,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, měřeno při 25 °C.

LITERATURA

1. Di Mascio F., Wood J., Fenton J. M.: *Electrochem. Soc. Interface* 7 (3), 26 (1998).
2. Henley M.: *Ultrapure Water* 14 (8), 15 (1997).
3. Thate S., Specogna N., Eigenberger G.: *Ultrapure Water* 16 (8), 42 (1999).
4. Annual Report Ionics, Watertown 1997 and <http://www.ionics.com>.
5. Edmons Ch., Salem E.: *Ultrapure Water* 15 (11), 43 (1998).

S09 SYNTÉZA, CHARAKTERIZÁCIA A TERMICKÝ ROZKLAD $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{IO}_3)]$ (cit.¹)

PETER SCHWENDT, ZOLTÁN VARGA
 a MAGDA HERCEKOVÁ

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika, e-mail: schwendt@fns.uniba.sk

Podnetom k tejto syntetickej štúdiu zameranej na prípravu jodáto-peroxokomplexov vanádu bola skutočnosť, že v literatúre je popísaných iba niekoľko jodátokomplexov prechodných prvkov a že zatiaľ sú štruktúrne charakterizované iba tri peroxokomplexy vanádu s anorganickými oxoaniónmi – $\text{K}_3[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)]$ (cit.²), $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{PO}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (cit.³) a $\text{K}_7[\text{V}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8(\text{PO}_4)]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (cit.⁴).

Žltý kryštalický komplex $\text{K}_3[\text{V}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{IO}_3)]$ bol pripravený zo systému $\text{KVO}_3\text{--KIO}_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O--etanol}$ kryštalizáciou pri 2 °C. Infračervené a Ramanove spektrá (tab. I) ukazujú na prítomnosť charakteristických skupín $\text{V}=\text{O}$, $\text{V}(\text{O}_2)$, ako aj na prítomnosť koordinovaného jodátoligandu. Možno predpokladať, že štruktúra komplexného aniónu sa skladá z dvoch $\text{VO}(\text{O}_2)_2$ skupín spojených mostíkovým IO_3 ligandom. Na základe korelácie medzi polohou charakteristických

Tabuľka I

Charakteristické pásy v infračervenom a Ramanovom spektre $K_3[V_2O_2(O_2)_4(IO_3)_3]$

IČ $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Raman $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Priradenie
994 s, 978 vs, 952 s	997 m, 980 s, 950 m	$\nu(V=O)$
890 s, 879 s, 870 vs, 860 m	888 s, 881 m, 870 w, 860 m	$\nu(O_p - O_p)^a$
814 sh, 810 vs	816 vs, 808 s	$\nu(I - O_n)^b$
751 s, 730 sh	761 w, 735 m	$\nu(I - O_k)^c$
643 m, 628 s, 611 m, 529 w, 484 w	631 m, 612 m, 532 s, 529 vs, 491 m	$\nu(V - O_p)$

^a O_p – peroxidický atóm kyslíka, ^b O_n – nekoordinovaný atóm kyslíka IO_3 skupiny, ^c O_k – koordinovaný atóm kyslíka IO_3 skupiny

Tabuľka II

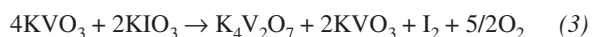
Termický rozklad $K_3[V_2O_2(O_2)_4(IO_3)_3]$

Stupeň rozkladu	Efekt na DTA	t [$^{\circ}C$]	Δm_{exp} [%]	Δm_{vyp} [%] produktu	Zloženie tuhého
1	exo	105	2,80	2,98	$K_3[V_2O_3(O_2)_3(IO_3)_3]$
2	exo	140	9,13	8,92	$KVO_3 + KIO_3$
3	endo exo	465 520	38,00	41,67	$KVO_3 + K_4V_2O_7$

Δm_{exp} – experimentálne zistený hmotnostný úbytok, Δm_{vyp} – vypočítaný hmotnostný úbytok

pásov v Ramanovom spektre a koordinačným číslom centrálného atómu³ možno očakávať pentagonálnopyramidálnu geometriu koordinačného polyédra, tj. druhá axiálna poloha trans voči $V=O$ väzbe zostáva neobsadená.

Termický rozklad $K_3[V_2O_2(O_2)_4(IO_3)_3]$ bol sledovaný na vzduchu za dynamických podmienok (DTA, TG, DTG) ako aj izotermicky. Medziprodukty termického rozkladu boli po ochladení na laboratórnu teplotu charakterizované elementárnou analýzou, IČ spektroskopiou a RTG práškovými záznamami. V prvých fázach rozkladu (20–125 $^{\circ}C$) boli merané aj RTG práškové záznamy pri teplote rozkladu, ktoré potvrdili, že v tomto intervale teplôt nedochádza po ochladení vzorky k zmene jej fázového zloženia. Jednotlivé stupne rozkladu popisuje tab. II a reakcie (1), (2), (3).



Medziprodukt s neobvyklým stechiometrickým zložením ($n(O_2)/n(V) = 1,5$) možno získať prerušením termickej analýzy po prvom exotermickom maxime na DTA alebo izotermickým zahrievaním pri 68 $^{\circ}C$ počas 4,5 h. $K_3[V_2O_3(O_2)_3(IO_3)_3]$ má odlišný difrakčný záznam od východiskovej látky a IČ spektrum $K_3[V_2O_3(O_2)_3(IO_3)_3]$ v porovnaní so spektrom $K_3[V_2O_2(O_2)_4(IO_3)_3]$ vykazuje zmeny v oblasti vibrácií $\nu(O_p - O_p)$ a $\nu(V - O_p)$.

LITERATÚRA

- Grant č. 1/5227/98, Ministerstvo školstva Slovenskej republiky.
- Stomberg R.: Acta Chem. Scand. 39, 725 (1985).
- Schwendt P., Tyršlová J., Pavelčík F.: Inorg. Chem. 34, 1964 (1995).
- Schwendt P., Oravcová A., Tyršlová J., Pavelčík F., Marek J.: Polyhedron 15, 4507 (1996).

S10 VZŤAH MEDZI POLOHOU PROTÓNŮV V $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ A IČ SPEKTRAMI¹

ERIK RAKOVSKÝ a LUDMILA ŽÚRKOVÁ

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: rakovsky@fns.uniba.sk

Z vyriešených štruktúr dihydrogendekavanadičnanov vyplývajú tri spôsoby väzby protónov na vanádokyslíkový skelet $V_{10}O_{28}^{6-}$. Najväčšia časť z vyriešených štruktúr obsahuje protóny viazané na navzájom centrosymetricky usporiadané skupiny OV_2 . Pri dvoch zlúčeninách, $(HdaH_2)_2H_2V_{10}O_{28}$ a $(n-C_6H_{13}NH_3)_2H_2V_{10}O_{28}$ (cit.²) sú protóny viazané na navzájom centrosymetricky usporiadaných OV_3 skupinách a v jednom prípade, $(DpaH_2)_2H_2V_{10}O_{28} \cdot 2H_2O$, obsadzujú susedné OV_2 a OV_3 polohy a prostredníctvom tvorby vodíkových väzieb vytvárajú anión $H_4V_{20}O_{56}^{8-}$. ($HdaH_2^{2+}$ – kation n -hexándiamónny, $DpaH_2^{2+}$ – kation dipropylamónny.)

Na našom pracovisku boli pripravené všetky tri typy dihy-

drogendetkavanadičnanov, ako aj vyriešené ich štruktúry. Ide o (*HdaH*)₂H₂V₁₀O₂₈ · 2 H₂O (1) (cit.³), (*HdaH*)₂H₂V₁₀O₂₈ (2) (cit.⁴), (*DpaH*)₂H₂V₁₀O₂₈ · 2 H₂O (3) (cit.⁵).

IČ spektroskopía je metóda, ktorá umožňuje identifikovať dekavanadičnany, čo vyplýva z pomerne veľkej rigidity V₁₀O₂₈⁶⁻ aniónu. Zaujímavá bola možnosť použitia IČ spektroskopie na predpoveď spôsobu väzby protónov v H₂V₁₀O₂₈⁴⁻. Z IČ spektier všetkých troch spomínaných typov dihydrogendetkavanadičnanov by bolo možné usúdiť, že takáto možnosť existuje, nakoľko sú zrejme určité rozdiely v polohách absorpčných pásov ako v oblasti koncových V–O_T väzieb (900–1000 cm⁻¹), tak aj v oblasti mostíkových OV₂ a OV₃ väzieb (450–900 cm⁻¹). Deuterizáciou týchto látok boli určené absorpčné pásy, citlivé na izotopovú substitúciu (1: 1066 w, 1037 w, 926 m, 2: 1036 w, 1020 vw, 871 m, 3: 1018 m, 955 sh, 874 sh, 700 sh). Okrem vibrácií δ (V–OH) sú však na deuterizáciu citlivé aj vibrácie, ktoré súvisia s vytvorením vodíkových väzieb medzi molekulami vody a kyslíkmi aniónu, medzi katiónom a aniónom, príp. medzi aniónmi. Z toho je zrejme, že jednoznačné určenie absorpčných pásov prislúchajúcich δ (V–OH) a teda charakterizujúcich spôsob väzby protónov v H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ nie je možné.

IČ spektrum látky 3 sa od prvých dvoch odlišuje prítomnosťou silného ostrého pásu pri 914 cm⁻¹. Na základe analýzy IČ spektra deuterizovanej látky, vzhľadom na skutočnosť, že u tohto pásu prichádza k posunu z 914 cm⁻¹ na 921 cm⁻¹, bol tento pás priradený valenčnej vibrácii V–O_T väzby výrazne predĺženej v dôsledku tvorby medzianiónovej vodíkovej väzby a vznikom H₄V₂₀O₅₆⁸⁻. Dimerizácia protonizovaných dekavanadičnanových aniónov bude zrejme vždy súvisieť s výraznejšou separáciou jednotlivých absorpčných pásov V–O_T v dôsledku výraznejších rozdielov dĺžok jednotlivých V–O_T väzieb.

LITERATÚRA

- Grant č. 1/5227/98, Ministerstvo školstva Slovenskej republiky.
- Román P., Aranzabe A., Luque A., Gutiérrez-Zorilla J. M., Martínez-Ripoll M., J.: Chem. Soc. Dalton Trans. 2225 (1995).
- Žúrková L., Havelková A., Tatiery J.: Thermochem. Acta 329, 67 (1999).
- Rakovský E., Žúrková L., Marek J., Havelková A.: nepublikované výsledky.
- Žúrková L., Tatiery J., Fejdi P.: Monatsh. Chem. 129, 577 (1998).

S11 STUDIUM ELEKTRONOVÝCH VLASTNOSTÍ KOMPLEXŮ TYPU CpMX₃ (cit.^{1,2})

MILAN ERBEN, JAROMÍR VINKLÁREK
a IVAN PAVLÍK

Katedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: erben@atlas.cz

V současné době jsou pro průmyslové polymerace olefinů intenzivně využívány katalytické vlastnosti některých metal-

locenových komplexů. Tyto komplexy se používají buď samostatně, především v homogenní katalýze³, nebo jako vícesložkové systémy s kokatalyzátory (např. methylaluminoxany⁴). Velká pozornost je věnována takzvaným „constrained geometry complexes“ metallocenům a popisu sterického a elektronového okolí centrálního kovu, jakožto aktivního katalytického centra. Tyto komplexy obsahují cyklopentadienylový kruh vázaný η⁵ způsobem k centrálnímu kovu a tento kov je navíc spojen s kruhem také prostřednictvím substituentu vázaného k cyklopentadienylovému ligandu. Příkladem takové sloučeniny je Me₂Si[Me₄CpN(t-Bu)]TiCl₂, který lze použít pro homogenní katalýzu polymerace ethyleny, styrenu, kopolymerace ethyleny se styrenem či norbornenu s ethylenem nebo jako kokatalyzátor s methylaluminoxanem v heterogenních systémech⁵.

Bohužel v literatuře je jen málo informací o molekulové a elektronové struktuře těchto sloučenin. Proto byly připraveny řady modelových komplexů typu CpMX₃ (M = Ti, Zr, V; X = F, Cl, Br, I, OMe, Me). Tyto komplexy byly studovány pomocí vibrační spektroskopie, elektronové spektroskopie, EPR spektroskopie a multinukleární NMR spektroskopie.

Pro studium elektronových vlastností těchto modelových komplexů bylo sestaveno MO schéma a na jeho základě byly přiřazeny CT pásy elektronového spektra d⁰ komplexů jednotlivým elektronovým přechodům. Byla nalezena velmi zajímavá souvislost mezi fotoelektronovými⁶ a elektronovými CT spektry. Předpoklady a výsledky těchto srovnání budou diskutovány.

LITERATURA

- Grant č. 1420, Fond rozvoje vysokých škol MŠMT ČR.
- Grant č. 203/00/0920, Grantová agentura České republiky.
- Tait P. J. T.: Metallocene Catalysts 4169 (1996).
- Shaffer T. D., Canich J. A. M., Squire M. R.: Macromolecules 31, 5145 (1998).
- Ruchatz D., Fink G.: Macromolecules 31, 4684 (1998).
- Terpstra A., Louwen J. N., Oskam A.: J. Organometal. Chem. 260, 207 (1984).

S12 STUDIUM VIBRAČNÍCH SPEKTER METALLOCENOVÝCH KOMPLEXŮ TYPU Cp₂MX A CpMX₃

MARTIN PAVLIŠTA^a, MILAN ERBEN^b,
JAROMÍR VINKLÁREK^b a IVAN PAVLÍK^b

^aVýzkumný ústav organických syntéz, Rybitví, 532 18 Pardubice, ^bKatedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: jaromir.vinklarek@upce.cz

Lomené metallocenové komplexy Cp₂MX₂ a polosendvičové komplexy CpMX₃s přechodnými kovy skupiny 4 a 5 jsou předmětem rozsáhlých výzkumů pro své významné dynamické vlastnosti, zejména katalytické a antitumorové. Zvláštní pozornost se věnuje problému popisu sterického a elektro-

nového okolí centrálního kovu. Jednou z cest jsou teoretické výpočty silového pole metodami molekulové mechaniky. Pro tento účel je třeba mít k dispozici co největší soubor vstupních dat. Jedná se především hodnoty frekvencí správně přiřazených vibračních fundamentálních vibračních módů. Jelikož doposud publikovaná přiřazení jsou rozporná, neúplná nebo většinou chybějí¹⁻⁴, uskutečnili jsme rozsáhlé vibrační studium lomených metallocenových komplexů Cp_2MX_2 ($M = Ti, Zr, V, Nb$; $X = F, Cl, Br, I$) a polosendvičových komplexů $CpMX_3$ ($M = Ti, Zr, V$; $X = F, Cl, Br, I$) pomocí infračervené a Ramanovy spektroskopie.

Na základě vibrační analýzy byly přiřazeny

- 1) vnitřní vibrace cyklopentadienylových kruhů (za předpokladu lokální symetrie C_{3v}),
- 2) skeletální vibrace lomených Cp_2MX_2 (symetrie C_{2v}) a polosendvičových komplexů $CpMX_3$ (symetrie C_{3v}).

Srovnání spekter ukazuje, že vnitřní vibrace cyklopentadienylových kruhů mají u všech sloučenin společný vibrační obraz s minimálními odchylkami frekvencí a intenzit a lze je tedy považovat za vibrační „otisky prstů“ komplexů těchto struktur. Tento obraz má obecnou platnost pro všechny metallocenové komplexy s h^5 vázaným cyklopentadienylovým kruhem. Naproti tomu skeletální módy postrádají tuto charakterističnost a vzhled této části spektra je závislý na symetrii skeletu, na povaze kovu a halogenidových ligandů.

LITERATURA

1. Maslowsky E., Nakamoto Jr., K.: Appl. Spectrosc. 25, 187 (1971).
2. Samuel E., Ferner R., Bigorgne M.: Inorg. Chem. 12, 881 (1973).
3. Spoliti M., Bencivenni L., Farina A., Martini B., Cesaro S. N.: J. Mol. Struct. 64, 105 (1980).
4. Balducci G., Bencivenni L., de Rosa G., Gigli R., Martini B., Cesaro S. N.: J. Mol. Struct. 64, 163 (1980).

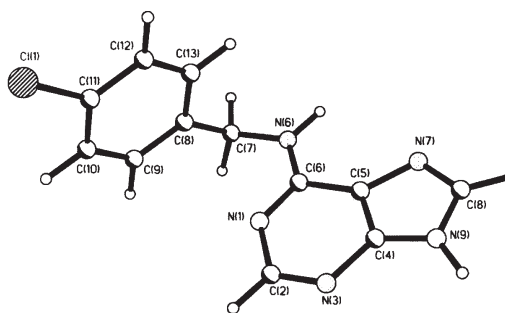
S13 Ni(II), Cu(II), Pd(II) a Pt(II) KOMPLEXY S 6-(4-CHLORBENZYLAMINO)PURINEM¹

MICHAL MALOŇ^a, ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a,
KAREL DOLEŽAL^b a JAKUB ROLČÍK^b

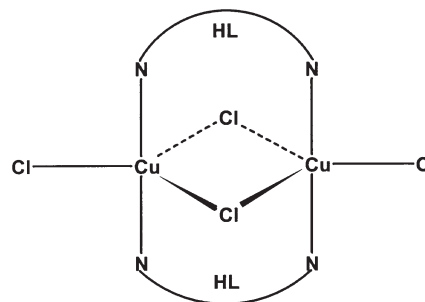
^aKatedra anorganické a fyzikální chemie, PříF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, e-mail: trav@risc.upol.cz, ^bLaboratoř růstových regulátorů PříF UP a Ústav experimentální botaniky AVČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Česká republika

V závislosti na reakčních podmínkách (pH, molární poměry reaktantů, teplota) byly reakcí $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($M = Ni, Cu, Pd$ a Pt) s 6-(4-chlorbenzylamino)purinem (HL), viz obr. 1, připraveny nové komplexní sloučeniny: $[Ni(HL)Cl_2(H_2O)] \cdot EtOH$ (1), $[Ni(L)(H_2O)_2Cl]$ (cit.²) (2), $[Ni(HL)_3(H_2O)Cl_2]$ (3), $[Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu-HL)_2Cl_2]$ (cit.³) (4), viz obr. 2, $[Cu_2(\mu-Cl)_2(\mu-L)_2(H_2O)_2] \cdot EtOH$ (5), $[Cu(H^+L)_2Cl_3]Cl$ (cit.⁴) (6), viz obr. 3, $[Pd_2(\mu-Cl)_2(HL)_2Cl_2] \cdot H_2O$ (7), viz obr. 4, $[Pd_2(\mu-Cl)_2(L)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ (8), $[Pt_2(\mu-Cl)_2(L)_2(H_2O)_2] \cdot EtOH$ (9), viz obr. 5.

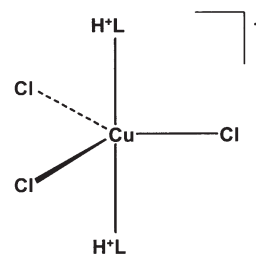
Složení a stereochemie komplexů byly navrženy na základě výsledků plynoucích z chemické analýzy prvků (C, H,



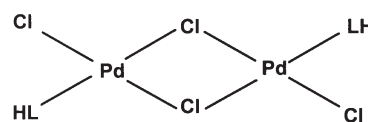
Obr. 1. Geometrie molekuly HL optimalizovaná programem PC Spartan Plus v bázi 3-21(*)G



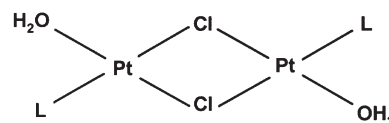
Obr. 2. Předpokládaná struktura (4)



Obr. 3. Předpokládaná struktura (6)



Obr. 4. Předpokládaná struktura (7)



Obr. 5. Předpokládaná struktura (9)

N, Cl), elektronových, infračervených a hmotových spekter, magnetochemických a vodivostních měření.

U komplexních sloučenin je v současnosti testována jejich cytotoxická aktivita na vybraných nádorových liniích (např. B16, G361, HOS a MCF7).

LITERATURA

- Grant č. 203/00/0152, Grantová agentura České republiky.
- Trávníček Z., Maloň M., Biler M., Hajdůch M., Brož P., Doležal K., Holub J., Kryštof V., Strnad M.: *Transition Met. Chem.*, 25, 265 (2000).
- Brown D.B., Hall J.W., Helis H.M., Walton E.G., Hodgson D.J., Hatfield W.E.: *Inorg. Chem.*, 16, 2675 (1977).
- Trávníček Z., Maloň M., Marek M.: nepublikované výsledky.

S14 DIORGANYL- A TRIORGANYLCÍNIČITÉ KOMPLEXY S VYBRANÝMI SCHIFFOVÝMI BÁZEMI¹

MILAN NÁDVORNÍK

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: MilanNadvornik@upce.cz

Atraktivní oblastí možné aplikace organocíničitých sloučenin je jejich medicínské využití jako potenciálních karcinostatik. Ze srovnání struktury a karcinostatické aktivity velkého počtu sloučenin vyplývá, že obsahují dostupné místo v koordinační sféře atomu cínu a obsahují relativně stabilní vazby Sn-N nebo Sn-S, které mohou pomalu hydrolyzovat¹.

Gielen dokládá², že kromě diorganylcíničitých sloučenin a jejich komplexů jeví významnou karcinostatickou aktivitu též řada derivátů triorganylcíničitých.

Schiffovy báze nabývají v posledních desetiletích významnou roli jako ligandy. Jejich snadná příprava umožňuje získat pestrou škálu ligandů co do počtu a kvality donorových atomů, náboje ligandů a prostorových možností jejich vazby na centrální atom.

Organocíničité komplexy se Schiffovými bázemi popsali Nath a Goyal v obsáhlém literárním přehledu³. V dalších letech se této problematice věnovala řada autorů⁴⁻⁹.

Byly připraveny dvě Schiffovy báze, 2-hydroxybenzyliden-8-iminochinolin (HL¹) a 2-hydroxybenzyliden-1-imino-3-(*N,N*-dimethylamino)propan (HL²). S jejich použitím byly připraveny Bu₂SnCIL¹ (I), Bu₂SnCl₂.HL¹ (II), Ph₂SnCIL² (III), Ph₂Sn(L²)₂ (IV), Ph₃SnL¹ (V) a Ph₃SnL² (VI) a charakterizovány pomocí elementární analýzy a NMR spektroskopie. Vybrané relevantní NMR parametry jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Vybrané parametry NMR spekter sloučenin I–VI

Sloučenina	I	II	III	IV	V	VI
δ(¹¹⁹ Sn)[ppm]	-334,0	88,8	-83,3	-83,5	-83,4	-83,4

Sloučeniny V a VI a rovněž tak sloučeniny III a IV tvoří v roztoku CDCl₃ podle hodnot chemických posunů δ (¹¹⁹Sn) molekuly s koordinačním číslem na atomu cínu rovným čtyřem^{10,11}. U sloučeniny III je představa tetraedrické koordinace

podepřena též hodnotou interakční konstanty ¹J(¹¹⁹Sn,¹³C) rovnou 610,3 Hz, která předpokládá velikost vazebného úhlu C-Sn-C 111,5° (cit.¹²). Sloučenina I je podle δ (¹¹⁹Sn) oktaedricky koordinována¹³ s uplatněním ligandu L¹ jako tridentát-ního s donorovými atomy O,N,N. Pro absenci interakční konstanty ¹J(¹¹⁹Sn,¹³C) nelze s jistotou provést podrobnější předpověď, avšak podle pravidel VSEPR lze očekávat, že butylové skupiny budou vázány v polohách trans-oktaedrických. Komplex II vykazuje v roztoku CDCl₃ d (¹¹⁹Sn), který ho řadí mezi sloučeniny s koordinačním číslem čtyři na atomu cínu¹⁵. Těto skutečnosti vyhovuje představa přesunu vodíkového atomu z fenolické skupiny na heterocyklický dusíkový atom a vazba ligandu kyslíkovým atomem za uvolnění jednoho z původních atomů chloru a vzniku chloridu 2'-(dibutylchlorostannyloxy)-benzyliden-8-iminochinolinia.

LITERATURA

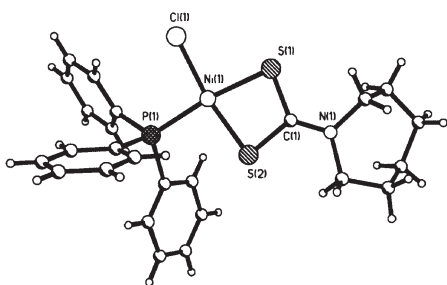
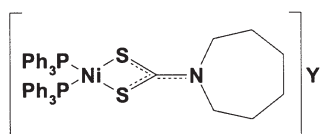
- Grant č. 203/00/0920, Grantová agentura České republiky.
- Gielen M.: *Coord. Chem. Rev.* 151, 41 (1996).
- Nath M., Goyal S.: *Main Group Met. Chem.* 19, 75 (1996).
- Khoo L. E., Goh N. K., Koh L. L., Whalen D. J., Eng G.: *Appl. Organomet. Chem.* 10, 459 (1996).
- Nath M., Yadav R.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70, 1331 (1997).
- Nath M., Yadav R., Gielen M., Dalil H., de Vos D., Eng S.: *Appl. Organomet. Chem.* 11, 727 (1997).
- Ogwuru N., Khoo L. E., Eng G.: *Appl. Organomet. Chem.* 12, 409 (1998).
- Khoo L. E., Goh N. K., Chia L. S., Koh L. L.: *Polyhedron* 16, 573 (1997).
- Rao R. J., Wankhade H. B.: *Main Group Met. Chem.* 19, 239 (1996).
- Holeček J., Nádvořník M., Handlír K., Lyčka A.: *J. Organomet. Chem.* 241, 177 (1983).
- Holeček J., Lyčka A., Nádvořník M., Handlír K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55, 1193 (1990).
- Holeček J., Handlír K., Nádvořník M., Lyčka A.: *Z. Chem.* 30, 265 (1990).
- Holeček J., Nádvořník M., Handlír K., Lyčka A.: *J. Organomet. Chem.* 315, 299 (1986).

S15 Ni(II) – HEXAMETHYLENIMINDITHIOKARBAMÁTY S TRIFENYL- ČI TRIBUTYL FOSFANEM JAKO SMĚSNÝMI LIGANDY

MAREK PAVLÍČEK^a, RICHARD PASTOREK^a, ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a a JAROMÍR MAREK^b

^a*Katedra anorganické a fyzikální chemie, PŘF UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, e-mail: pavlicek@rupnw.upol.cz*
^b*Katedra anorganické chemie, PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika*

Reakcí výchozího komplexu [Ni(hmidtc)₂] (cit.¹) s [NiX₂(PR₃)₂] (cit.²) (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCS⁻; hmi = C₆H₁₂; dtc =

Obr. 1. Molekulová struktura komplexu $[\text{NiCl}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)]$ Obr. 2. $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$

S_2CN^- ; $\text{R} = \text{PPh}_3, \text{PBut}_3$) v CHCl_3 byly izolovány diamagnetické komplexy o složení: $[\text{NiX}(\text{hmidtc})(\text{PR}_3)]$ (obr. 1). V roztocích CH_3NO_2 se chovají jako neelektrolyty. RTG – analýzou komplexů $[\text{Ni}(\text{hmidtc})_2]$ (1) a $[\text{NiX}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ (2), Br^- (3)) bylo prokázáno deformované čtvercové uspořádání chromoforů NiS_4 u (1) resp. NiS_2PX u (2), (3). Svědčí o tom rozdílné délky vazeb mezi centrálním atomem niklu a koordinovanými atomy ligandů i příslušné vazebné úhly. Potvrzují to též zjištěné odchylky poloh atomů od roviny $\text{Ni-S}(1)\text{-S}(2)\text{-S}(3)\text{-S}(4)$ resp. $\text{Ni-S}(1)\text{-S}(2)\text{-P-X}$. Komplex (1) krystalizuje v kosočtverečné, komplex (2) v monoklinické a komplex (3) v triklinické soustavě.

Tří- až čtyřhodinová refluxe jemné suspenze komplexu $[\text{NiCl}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)]$ a PPh_3 za přítomnosti aniontů ClO_4^- , PF_6^- resp. BPh_4^- v prostředí CH_3OH (CHCl_3), vedla ke vzniku čtvercových, diamagnetických komplexů $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{BPh}_4^-$) s chromoforem NiS_2P_2 (obr. 2). Komplexy se chovají jako elektrolyty 1:1. Podařilo se získat monokrystal komplexu $[\text{Ni}(\text{hmidtc})(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, jehož RTG – analýzou bude možno definitivně potvrdit naše představy o struktuře těchto typů komplexů.

LITERATURA

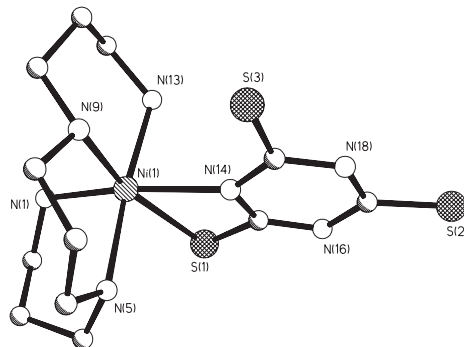
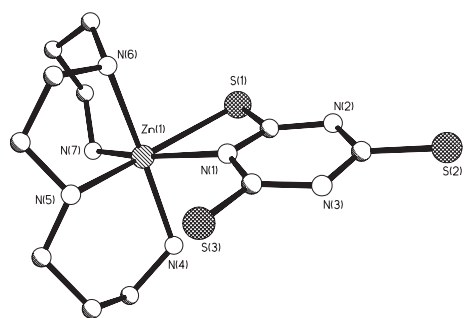
1. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel*, Teil C, Leif. 2, str. 997–998. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
2. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel*, Teil C, Leif. 2, str. 1043. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

S16 KOMPLEXY MĚDI, NIKLU, KOBALTU A ZINKU S TRITHIOKYANUROVOU KYSELINOU A N-DONOROVÝMI LIGANDY¹

PAVEL KOPEL^a, ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a,
JAN WALLA^a, MARCELA SPURNÁ^a,
ZDENĚK ČERNOŠEK^b a JAROMÍR MAREK^c

^aKatedra anorganické a fyzikální chemie PřF UP Olomouc, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, e-mail: kopel@risc.upol.cz, ^bKatedra obecné a anorganické chemie, FCHT, Univerzita Pardubice, n. Legií 565, 532 10 Pardubice, ^cRtg laboratoř Katedry anorganické chemie a laboratoř biomolekulární struktury a dynamiky Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

V rámci systematického studia komplexů vybraných přechodných kovů s trithiokyanurovou kyselinou (ttcH_3), jsme se v předcházejících pracích zabývali syntézou $\text{Ni}(\text{II})$ komplexů s N -donorovými ligandy²⁻⁴. V této práci prezentujeme přípravu a studium komplexů $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ a $\text{Zn}(\text{II})$. Byly připraveny komplexy o složení $\text{Ni}(\text{bpy})_2(\text{ttcH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{dpa})_2(\text{ttcH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{bappn})(\text{ttcH}) \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{bapen})(\text{ttcH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{phen})(\text{ttcH})$, $\text{Cu}(\text{bpy})(\text{ttcH})$, $\text{Co}(\text{teta})(\text{ttcH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{taa})(\text{ttcH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{phen})_2(\text{ttcH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{bapen})(\text{ttcH}) \cdot \text{EtOH}$, kde $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridyl, $\text{dpa} =$ dipirydylamin, $\text{bappn} = N,N'$ -bis(3-aminopropyl)-1,3-propandiamin, $\text{bapen} = N,N'$ -bis(3-aminopropyl)ethylendiamin, $\text{phen} = 1,10$ -fenantrolin, $\text{teta} =$ triethylentetraamin, $\text{taa} =$ tris(2-aminoethyl)amin. Komplexy byly charakterizovány pomocí chemické analýzy (C, H, N, S), infračervených, elektronových a EPR (v případě $\text{Cu}(\text{II})$ -komplexů) spekter, a magnetochemickým měřením.

Obr. 1. Molekulová struktura $\text{Ni}(\text{bappn})(\text{ttcH})$ Obr. 2. Molekulová struktura $\text{Zn}(\text{bapen})(\text{ttcH})$

Rentgenostrukturní analýza komplexů Ni(bapn)(ttcH).1, 5H₂O a Zn(bapn)(ttcH).EtOH prokázala, že centrální atomy Ni a Zn jsou koordinovány v deformovaně oktaedrickém okolí. Molekulová struktura komplexů je znázorněna na obrázcích 1 a 2.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/P220, Grantová agentura České republiky.
- Kopel P., Trávníček Z., Panchártková R., Trávníček Z., Marek J.: *J. Coord. Chem.* 44, 205 (1998).
- Kopel P., Trávníček Z., Panchártková R., Biler M., Marek J.: *Transition Met. Chem.* 24, 239 (1999).
- Kopel P., Trávníček Z., Kvítek L., Panchártková R., Biler M., Marek J., Nádvořík M.: *Polyhedron* 18, 1779 (1999).

S17 PŘÍPRAVA, STRUKTURA A FUNGICIDNÍ AKTIVITA N-SUBSTITUOVANÝCH AMINOETHANTHOLIÁTŮ DI- A TRIBUTYLCINIČITÝCH¹

ALEŠ SMIČKA^a, VLADIMÍR BUCHTA^b
a KAREL HANDLÍŘ^a

^a*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: karel.handlir@upce.cz,* ^b*Katedra biologických a lékařských věd, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika*

Byly připraveny deriváty aminoethantholiátů (cysteaminátů) di- a tributylciničitých obecného vzorce



v nichž byla skupina NH₂ nahrazena skupinou *N*-piperidylovou (N(CH₂)₅), *N'*-methyl-*N*-piperazinylovou (N(CH₂)₄NCH₃), či *N*-morfolinylovou (N(CH₂)₄O). Z parametrů ¹³C a ¹¹⁹Sr NMR těchto látek v deuteriochloroformových roztocích vyplývá, že jde vesměs o monomerní sloučeniny s tetrakoordinovaným atomem cínu a uhlím C–Sn–C blížkým 110° a zanedbatelnou intermolekulární asociací.

Fungicidní aktivita *in vitro* byla testována mikrodiluční bujónovou metodou na médiu RPMI 1640 při pH = 7 vůči osmi vybraným testovacím kmenům hub (*Candida albicans*, *C. tropicalis*, *C. krusei*, *C. glabrata*, *Trichosporon beigeli*, *Ti-chophyton mentagrophytes*, *Aspergillus fumigatus* a *Absidia corymbifera*) a je uváděna jako minimální inhibiční koncentrace (MIC).

Ukázalo se, že všechny studované látky vykazují vysokou fungicidní aktivitu. Naměřené hodnoty MIC se pohybují v mezích 0,24 až 7,81 μmol.l⁻¹, což je srovnatelné s hodnotami, uváděnými pro známá systémová antimykotika. Deriváty di- a tributylciničité mají aktivitu stejnou nebo poněkud nižší než jejich tributylciničité analoga. Tím se zjevně liší od výchozích chloridů butylciničité, kde dibutylstannyldichlorid vykazuje fungicidní aktivitu v průměru o dva řády nižší než tributylstannyldichlorid.

LITERATURA

- Grant č. 203/00/0920, Grantová agentura ČR a program COST D8.20/1997.

S18 CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF Fe(CrO₄)(OH)(phen)_{3,5}·10H₂O

MAREK WASIELEWSKI, MONIKA BĘBENEK,
and JACEK ZALESKI

Institute of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland, e-mail: marwas@uni.opole.pl

Chromium is an element of great industrial importance. It occurs in natural environment mainly as Cr^{III} and Cr^{VI}. The interest in the presence of chromium in nature is associated with observed correlation between the pollution of the environment by Cr^{VI} and the occurrence of tumours mainly of lungs. Chromium(VI) has strongly cancerigenic properties.

It was found using the Ames test that the coordination of CrO₄²⁻ into a large complex results typically in lowering of mutagenic properties of more than 90 %. According to the uptake-reduction model the diffusion of the Cr^{VI} to the molecular cell is taking place in the form of CrO₄²⁻. The coordination of this ion into a large complex makes this process more difficult and therefore leads to the decrease of the mutagenic properties¹.

The aim of a present study was to obtain a complex of Fe^{III} with 1,10-phenantroline and CrO₄²⁻. The complex was obtained by mixing aqueous solutions of 0.25 M-K₂CrO₄ and 0.25 M-FeSO₄ with 0.75 M solution of 1,10-phenantroline in methanol. The single crystals of the title product were obtained by a slow evaporation of the water solution at constant, room temperature.

The X-ray measurements were performed on a single crystal of the title compound on a KUMA KM-4 diffractometer with graphite monochromated Mo K_α radiation at room temperature. A total of 3728 reflections were measured in the 2° < 2θ < 50° range using ω-θ scan technique. Two standard reflections monitored every 50 measurements showed that the intensity variation was negligible. Lorentz and polarisation corrections were applied. The structure was solved by the direct methods and refined by the full-matrix least-squares method. KUMA software was used during the data collection, cell refinement and data reduction processes². The SHELX-97 program³ was used for structure solution and refinement. The structure drawings were prepared using SHELXTL program⁴.

During the synthesis only one complex: Fe(CrO₄)(OH)(phen)_{3,5}·10H₂O was obtained. It crystallises in the orthorhombic Iba2 space group with a = 19.559(4), b = 20.686(4), c = 22.061(4) Å, Z = 16. The structure was refined to R₁ = 0.0434, wR₂ = 0.1127.

Structure consists of isolated CrO₄²⁻ anions, isolated molecules of 1,10-phenantroline, water molecules, hydroxy groups and a complex of Fe(phen)₃. The Fe^{III} is octahedrally coordinated with three 1,10-phenantroline molecules (Fe-N = 1.965(4)–1.987(4) Å). The picture of the unit cell of the title compound is presented in Fig. 1.

Molecules of Fe(phen)₃ are arranged one close to the other

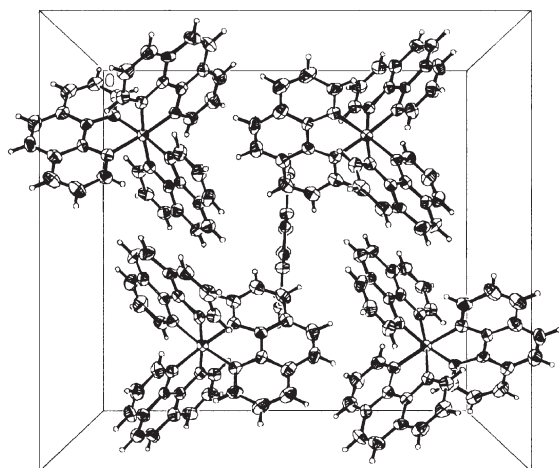


Fig. 1. Picture of the unit cell

in the xy plane. The layers of $\text{Fe}(\text{phen})_3$ are separated with each other by others, in which CrO_4^{2-} anions, 1,10-phenantroline together with water and hydroxy groups are connected with each other by O-H...O and O-H...N hydrogen bonds of medium strength.

REFERENCES

1. Cieślak-Golonka M.: *Polyhedron* 15, 3667 (1996).
2. KUMA Diffraction Software. Version 8.1.0 and 8.1.1. KUMA Diffraction, Wrocław, Poland 1996.
3. Sheldrick G. M.: *SHELX-97. Program for Solution and Refinement of Crystal Structure*. University of Göttingen, Germany 1997.
4. Sheldrick G. M.: *SHELXTL*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA 1990.

S19 MONOPEROXOKOMPLEXY VANÁDU(V) SO ZMIEŠANOU KOORDINAČNOU SFÉROU¹

JOZEF TATIERSKY a PETER SCHWENDT

Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovenská republika, e-mail: tatiersky@fns.uniba.sk.

Peroxokomplexy vanádu sú objektom zvýšeného záujmu od 80. rokov najmä v súvislosti s dvomi závažnými objavmi v oblasti bioanorganickej chémie vanádu: objavom enzýmov – vanádových haloperoxidáz a zistením inzulínmimetických vlastností peroxokomplexov vanádu. Vanádové haloperoxidázy (VHPO) katalyzujú halogenáciu organického substrátu pôsobením peroxidu vodíka a anorganického halogenidu. Na modelovanie štruktúry aktívneho centra VHPO sa používajú ako modely peroxokomplexy vanádu s rôznymi heteroligandmi v koordinačnej sfére.

Niektoré peroxokomplexy vanádu majú inzulínmimetickú schopnosť, t.j. sú schopné *in vivo* nahrádzať inzulín. Ich vyho-

dou je, že ich možno podávať perorálne. V súčasnosti prebieha v USA a Kanade prvá etapa klinických testov.

Peroxokomplexy vanádu sú aj účinné katalyzátory pri oxidácii organických látok pomocou ekologického oxidantu H_2O_2 .

Aplikácia peroxokomplexov vanádu v uvedených oblastiach je nemysliteľná bez dôkladnej znalosti ich stereochemie v tuhej fáze a v roztoku.

Tento príspevok je venovaný príprave a charakterizácii oxo-peroxokomplexov vanádu, pri ktorých je skupina $\text{VO}(\text{O}_2)$ doplnená bidentátnymi heteroligandmi s rôznou kombináciou donorových atómov: O/O (*ox*); N/N (*bpy*, *phen*) a N/O (*bpyO}_2* – 2,2'-bipyridín-*N,N*-dioxid). Výsledky sú prvým krokom na ceste k získaniu dostatočného súboru štruktúrne charakterizovaných komplexov typu $[\text{VO}(\text{O}_2)(L_A)(L_B)]$, kde L_A , L_B sú bidentátne ligandy. Predpokladáme, že analýza štruktúrnych údajov takýchto komplexov umožní sformulovať pravidlá, podľa ktorých sa obsadzujú ekvatoriálne a axiálne polohy v koordinačnom polyédri.

Komplexy $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{bpy})].\text{aq}$ (1), $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{bpyO}_2)].\text{aq}$ (2) a $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{phen})].\text{aq}$ (3) boli pripravené kryštalizáciou z reakčných systémov $\text{KVO}_3\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{Ox--L--H}_2\text{O}$ (etanol), kde *L* je *bpy*, *bpyO}_2* alebo *phen*.

Zloženie komplexov, ako aj IČ spektrá (tab. I) nasvedčujú tomu, že všetky tri látky obsahujú jednojadrové komplexné anióny s pentagonálnobipyramidálnou štruktúrou. Bez RTG štruktúrnej analýzy však nie je možné rozhodnúť o tom, ktoré donorové atómy ligandov sú popri peroxoskupine v ekvatoriálnych polohách.

Tabuľka I

Charakteristické pásy v IČ spektrách pripravených látok

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]			Priradenie
(1)	(2)	(3)	
1713 s, 1696 s,	1715 vs,	1710 vs,	$\nu(\text{C--O}_n)^a$
1693 s, 1651 s,	1697 vs,	1690 vs,	
1647 s	1656 vs	1655 vs	$\nu(\text{V=O})$
957 vs	957 vs	960 vs	
928 vs	937 vs	935 vs	

^a O_n – nekoordinované atómy kyslíka oxalátovej skupiny

Tabuľka II

Signály v ^{51}V NMR spektrách vodných roztokov pripravených látok

δ_V			Priradenie
(1)	(2)	(3)	
–	–560 (28 %) ^a	–	$[\text{VO}_2(\text{ox})(\text{bpyO}_2)]^-$
–620 (100 %) ^a	–578 (56 %) ^a	–618 (96 %) ^a	$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})L]^-$
–	–601 (6 %) ^a	–	$[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})_2]^{3-}$
–	–697 (10 %) ^a	–	$[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$
–	–	–750 (4 %) ^a	$[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{phen})]^-$

^a V zátvorkách sú uvedené relatívne intenzity signálov

V elektrónových spektrách pripravených komplexov sa nachádza typický pás okolo 440 nm, ktorý zodpovedá LMCT prechodu ($O_2^- \rightarrow V$) v monoperokomplexoch vanádu a ktorý spôsobuje ich červenú farbu.

^{51}V NMR spektrá² vodných roztokov (tab. II) poukazujú na značnú stabilitu komplexov (1) a (3). V roztoku komplexu (2) sa vyskytujú aspoň štyri druhy častíc, ale i v tomto prípade je najväčší podiel vanádu viazaný v komplexe $[VO(O_2)(bpyO_2)]^-$.

LITERATÚRA

- Grant č. 1/5227/98, Ministerstvo školstva Slovenskej republiky.
- Weidemann C., Pribsch W., Rehder D.: Chem. Ber. 122, 235 (1989).

S20 STUDIUM KOORDINAČNÍCH CENTER NĚKTERÝCH METALOPROTEINŮ

BARBORA HÁLOVÁ a JANA ONDRÁČKOVÁ

Ústav anorganické chemie Fakulty chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: halovab@vscht.cz

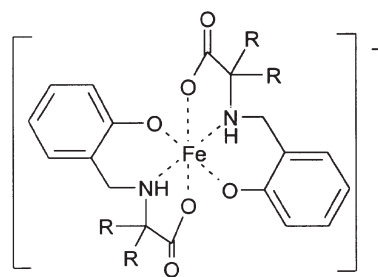
Železo, jako jeden z esenciálních prvků, se v živých organismech účastní mnoha důležitých biologických procesů. Na druhou stranu, volné ionty železa katalyzují tvorbu toxických kyslíkových radikálů, které mohou poškozovat živé buňky. Proto v živých organismech existují speciální molekuly určené k transportu a ukládání železa v organismu v jeho netoxické formě¹. Transport železa je zprostředkováván metaloproteiny nehemového typu, které vážou železo aminokyselinovými postranními řetězci polypeptidu, transferiny?

Po objasnění základní struktury transferinu, jeho základní fyziologické funkce a některých fyzikálně-chemických vlastností se zjistilo, že základní struktura vazebného centra je podobná vazebným centrům pro atom železa u některých jiných nehemových metaloproteinů vázajících železo, jako je superoxididmutasa³, červená kyselá fosfatasa⁴ a další.

Napodobování tyrosinových proteinů vázajících železo přípravou malých molekul analogických k jejím aktivním centrům, může poskytnout užitečné údaje k prohloubení našich znalostí o vztazích mezi funkcí metaloproteinu a strukturou vazebného centra.

Pro tento účel byla připravena a charakterizována série komplexů železa (III) s obecným vzorcem $K[Fe(ohb-ak)_2]$ (obr. 1), (ohb-ak = *N*-(*o*-hydroxybenzyl)aminokyselina, kde aminokyselinou je glycin, (*S*)-alanin, α -aminoizomáselná kyselina, (*S*)-valin, (*S*)-leucin a (*S*)-izoleucin) a série komplexů železa (III) $K[Fe(sal-ak)_2]$ (sal-ak = *N*-salicylidenaminokyselina, aminokyselinou je glycin, (*S*)-alanin, α -aminoizomáselná kyselina, (*S*)-valin a (*S*)-leucin). Tyto výše zmíněné komplexy byly studovány UV/VIS spektrometrií a bylo zkoumáno jejich elektrochemické chování.

Z výsledků UV/VIS spektrometrie vyplývá, že na energii pásů přechodu přenosu náboje z ligandu do vakantních orbitalů železa (III) má vliv pozitivní indukční efekt pocházející z uhlíkového řetězce aminokyseliny ligandu. S prodlužujícím



$K[Fe(ohb-ak)_2]$

Obr. 1. Obecný vzorec komplexu $K[Fe(ohb-ak)_2]$

se řetězcem aminokyseliny se absorpční pásy přechodů přenosu náboje posouvají k větším vlnovým délkám. U komplexů $K[Fe(sal-ak)_2]$ je možno pozorovat vliv mezomerního efektu vodíkového atomu náležícímu α -uhlíku aminokyseliny na posun těchto absorpčních pásů.

Komplexy, jejichž ligandy mají v aminokyselinové části alkylový řetězec, mají více negativní hodnoty půlvolných potenciálů než glycinátový komplex. Hodnoty půlvolných potenciálů u komplexů s alkylovým řetězcem aminokyseliny nejsou závislé na počtu uhlíkových atomů ani na rozvětvení řetězce. Elektrochemicky ireverzibilní děj pozorovaný během redukce komplexů bude dále podrobněji studován.

LITERATURA

- Ponka P.: Kidney Int. 55, S-2 (1999).
- Bailey S., Garratt R. C., Gorinsky B., Jhoti H., Lindley P. F., Sarra R.: Biochemistry 27, 5804 (1988).
- Que L. Jr., Heistand R. H.: J. Am. Chem. Soc. 101, 2219 (1979).
- Gaber B. P., Sheridan J. P., Bazer F. W., Roberts R. M.: J. Biol. Chem. 254, 8340 (1979).

S21 ŠTÚDIUM ŠTRUKTÚRY PYRIDÍNĀKARBOXYLÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV. KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA $[Cu_2(2-MeSnic)_4(DMF)_2]$ (cit.¹)

DUŠAN MIKLOŠ, VLADIMÍR JORÍK, MARTINA PALICOVÁ, PETER SEGĽA a MILAN MELNÍK

Katedra anorganickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: miklos@cvt.stuba.sk

Podľa údajov v odbornej literatúre² sa už študovali príprava, spektrálne a termické vlastnosti rôznych komplexov $CuX_2 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 2, 4$), obsahujúcich anióny kyseliny pyridín-3-karboxylovej (nikotínovej, nic), ako aj pyridín-4-karboxylovej (izonikotínovej, ionic). V prípade monomérnych *trans*-oktaédrických komplexov $[CuX_2(H_2O)_4]$ ($X = nic$ a ionic) sa štruktúra zistila RTG štruktúrnou analýzou³. Anióny nic a ionic sú v oboch prípadoch koordinované len atómom

dusíka pyridínového kruhu. Pre komplexy s menším počtom molekúl vody ($n = 2$) sa predpokladajú polymérne štruktúry, pričom anióny sú koordinované už aj atómom kyslíka karboxylových skupín, ako sa potvrdilo napríklad v komplexe $[\text{Mn}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (cit. ⁴). Pri bezvodých pyridínkarboxylátoch $\text{Cu}(\text{II})$ sa všeobecne prijíma predpoklad, že vzniká stupňovitá polymérna štruktúra, obsahujúca mostíkové karboxylové skupiny, ktorá sa potvrdila vo viacerých prípadoch⁵.

V tomto príspevku sa opisuje príprava, štruktúra a spektrálne vlastnosti tuhých pyridínkarboxylátomeďnatých komplexov, obsahujúcich anióny kyseliny 2-metyltio-nikotínovej (2-MeSnic), ktorej koordinačné schopnosti sú odlišné od nic a isonic. Reakciou vodného roztoku CuSO_4 s 2-MeSnic sa pripravil dimérny komplex zloženia $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Rekryštalizáciou uvedeného komplexu v dimetylformamide (DMF) alebo dimetylsulfoxide (DMSO) sme získali zelené kryštalové komplexy $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4\text{S}_2]$ (S = DMF alebo DMSO). Uvedené komplexy sa charakterizovali tak spektrálnymi (IČ, elektrónové a EPR spektrá), ako aj práškovými difrakčnými metódami. V prípade komplexu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMF})_2]$ sa kryštalová štruktúra vyriešila RTG štruktúrnou analýzou.

$[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMF})_2]$ kryštalizuje v monoklinickej sústave s priestorovou grupou $P 2_1/n$ [$a = 10,3343(7)$, $b = 18,7544(13)$, $c = 31,4644(17)$ Å, $\beta = 90,788(5)^\circ$, $V = 6097,3$ Å³ (cit. ³), $Z = 6$, 14763 difrakcií, 84 nevodíkových atómov v nezávislej časti, 769 parametrov, spresňovaných programom SHELXL-97 (cit. ⁶), $R1 = 0,041$]. V štruktúre sa nachádzajú dva kryštalograficky neekvivalentné diméry $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{DMF})_2]$, z ktorých jeden je nezávislý, druhý je centrováný v strede symetrie priestorovej grupy. Koordinačný polyéder okolo atómu $\text{Cu}(\text{II})$ má tvar tetragonálnej pyramídy, pričom axiálna poloha je obsadená atómom kyslíka DMF a štyri ekvatoriálne polohy sú obsadené atómami kyslíka karboxylových skupín štyroch rôznych 2-MeSnic. Dimér vzniká naviazaním analogického koordinačného polyédra okolo druhého atómu $\text{Cu}(\text{II})$ cez druhé atómy kyslíka tých istých mostíkových karboxylových skupín. Oba diméry sú centrosymetrické, pričom geometria oboch dimérov nevykazuje v koordinačných polyédroch významné rozdiely.

V prípade bezvodého $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMF})_2]$ teda nevzniká očakávaná stupňovitá polymérna štruktúra, čo možno vysvetlíť skutočnosťou, že substituent v polohe 2 sťažuje koordináciu dusíka pyridínového kruhu a vznik predpokladanej polymérnej štruktúry⁵.

Práškové difrakčné záznamy analogických komplexov $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4\text{S}_2]$ (S = H_2O alebo DMSO) sú výrazne odlišné od práškoveho difrakčného záznamu komplexu $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMF})_2]$. To indikuje, že tieto dva komplexy veľmi pravdepodobne nie sú izoštruktúrne s $[\text{Cu}_2(2\text{-MeSnic})_4(\text{DMF})_2]$ a objasnenie ich štruktúry je predmetom ďalšieho štúdia.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6106/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Kleinstejn A., Webb G. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 405 (1971).
3. Waizumi K., Takuno M., Fukushima N., Masuda H.: *J. Coord. Chem.* 44, 269 (1998).
4. Xiang Hao, Yong/Ge Wei, Qun Liu, Shi-Wei Zhang: *Acta Cryst. C56*, 296 (2000).

5. Agterberg F. P. W., Provó Kluit H. A. J., Driessen W. L., Oevering H., Buijs W., Lakin M. T., Spek A. L., Reedijk J.: *Inorg. Chem.* 36, 4321 (1997).
6. Sheldrick G. M.: *SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures*. University of Göttingen, Germany 1997.

S22 KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA DVOCH KYANOKOMPLEXOV S TRIDENTÁTNYM AMÍNOVÝM LIGANDOM¹

JANA PAHAROVÁ^a, JURAJ ČERNÁK^a,
JÁN SKORŠEPA^a a WERNER MASSA^b

^aKatedra anorganickej chémie Prírodovedecká fakulta Univerzity P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 04 154 Košice, Slovenská republika, e-mail: paharova@kosice.upjs.sk, ^bFachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Str., 35043 Marburg, Deutschland

Kyanokomplexné zlúčeniny sú v poslednej dobe predmetom zvýšeného záujmu vzhľadom k tomu, že vykazujú zaujímavé magnetické vlastnosti^{2,3}. V predchádzajúcich prácach sme popísali prípravu, štruktúru a vlastnosti kyanokomplexov najmä s bidentátnymi ligandami ako sú *en* (1,2-diaminoetán) alebo *tn* (1,3-diaminopropán). Výsledky ukázali, že výberom vhodných amínových ligandov resp. reguláciou ich počtu na centrálom atóme v katióne je možné ovplyvňovať dimenzionalitu vzniknutej štruktúry^{4,5}. Rozhodli sme sa modifikovať koordinačnú sféru v komplexnom katióne použitím triamínového liganda typu *dien* (dietyléntriamín), ktorý sa už použil v niektorých kyanokomplexoch^{6,7}.

Cieľom tejto práce bolo preskúmať možnosti prípravy nových kyanokomplexov zo sústav $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{-dien-M}(\text{CN})_4^{2-}$ (aq), kde M = Ni, Pd. Vo forme monokryštálov sa podarilo izolovať $\text{Ni}(\text{dien})_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) a $\text{Ni}(\text{dien})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (2). Výsledky štruktúrnej analýzy oboch zlúčenín ($R1 = 0,065$ pre 1 a $R1 = 0,033$ pre 2) ukázali, že molekuly *dien* úplne obsadili koordinačnú sféru Ni^{2+} v katióne a preto obe majú iónovú štruktúru. Stavbnými časticami okrem oktaedricky koordinovaných katiónov *mer-Ni}(\text{dien})_2^{2+} sú štvorcové anióny $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$. V hydráte sa molekuly vody viažu vodíkovými väzbami typu OH...NC na kyanoskupiny. Počas nášho štúdia bola nezávisle publikovaná štruktúra látky 1, avšak s nižšou presnosťou ($R1 = 0,093$) (cit. ⁸).*

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/7426/20, Grantová agentúra VEGA MŠ SR.
2. Verdaguer M., Bleuzen A., Marvaud V., Vaissermann J., Seuleiman M., Desplanches C., Scullier A., Train C., Garde R., Gelly G., Lomenech C., Rosenman I., Veillet P., Cartier C., Villain F.: *Coord. Chem. Rev.* 190–192, 1023 (1999).
3. Vahrenkamp H., Geiss A., Richardson G. N.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 3643.
4. Černák J., Chomič J., Gravereau P., Orendáčová A., Orendáč M., Kováč J., Feher A., Kappenstein C.: *Inorg. Chim. Acta* 281, 134 (1998).

5. Černák J., Abboud K. A., Chomič J., Meisel M. W., Orendáč M., Orendáčová A., Feher A.: *Inorg. Chim. Acta*, v tisku.
6. Kurihara H., Nishikiori S., Iwamoto T.: *Acta Crystallogr. C* 53, 1409 (1997).
7. Kurihara H., Nishikiori S., Iwamoto T.: *Chem. Lett.* 61 (1997).
8. Rodríguez V., Gutiérrez-Zorrilla J. M., Vitoria P., Luque A., Román P., Martínez-Ripoll M.: *Inorg. Chim. Acta* 290, 57 (1999).

S23 NEW CATIONIC MONOPEROXO COMPLEX AND FIRST MONOPEROXO-DIPEROXO COMPLEX OF VANADIUM(V) WITH PICOLINAMIDE¹

MICHAL SIVÁK^a, MARIANA MADAROVÁ^a, JAROMÍR MAREK^c, and JÁN BENKO^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, ^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: sivak@fns.uniba.sk, ^cDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

The vanadium(V) peroxo complexes with heteroligands containing a N,O donor set are of great bioinorganic importance, and are studied as insulin mimics or models for vanadium haloperoxidases. We have used picolinamide (pa) as a N,O ligand. The binding of vanadium to N or O of the –N(H)H–CO group can serve as a model for binding of vanadium to peptides.

From the $V_2O_5-H_2O_2-pa-H_2O-HClO_4$ system, the fourth cationic peroxo complex of V(V) known so far, $[VO(O_2)(pa)_2]ClO_4 \cdot 3H_2O$ (1) was prepared. The IR spectrum exhibits all bands characteristic of a monoperoxo complex of V(V): $\nu(V-O_{per})$ at 573.4, $\nu(O-O)_{per}$ at 947.4 and $\nu(V=O)$ at 965 cm^{-1} . The ⁵¹V NMR spectrum in H₂O revealed a partial decomposition of the complex cation (–580.3 ppm) to: $[VO(O_2)(H_2O)_2(pa)]^+$ (–598.1 ppm), $H_xVO_4^{x-3}$ (–534.5 ppm) and $[VO(O_2)_2(H_2O)_x]^-$ (–691.2 ppm). The structure of 1 (Fig. 1) is built up from perchlorate, water molecules and two cations, A and B, with distorted pentagonal bipyramidal arrangement of donors around vanadium. As a consequence of different orientation of the $VO(O_2)$ group and pa ligands, the *trans* effect, i.e. an elongation of the V–O(apical) bond when compared with V–O(equatorial) bond length, has not been observed. The V–O4 and V–O5 distances are equal. Two pa coordinate as bidentate ligands *via* pyridine nitrogens in *trans* positions of the pentagonal plane and carbamoyl oxygens, thus confirming the oxophilic nature of vanadium². 1 is the first cationic vanadium(V) monoperoxo complex with two N,O donor ligands³.

From the $V_2O_5-H_2O_2-pa-H_2O$ system, the first complex of V(V) containing monoperoxo and diperoxo ions, $[VO(O_2)(pa)_2][VO(O_2)_2pa] \cdot 2H_2O$ (2), was prepared. The IR spectrum exhibits bands characteristic of monoperoxo: $\nu(V-O_{per})$ at 578.3, $\nu(O-O)_{per}$ at 946.8 cm^{-1} , and diperoxo complexes:

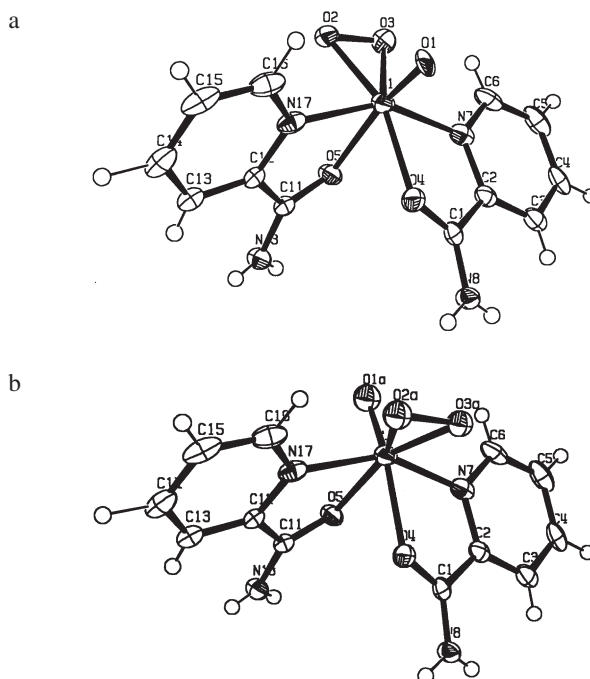


Fig. 1. Structure of the $[VO(O_2)(pa)]^+$ ion in $[VO(O_2)(pa)_2]ClO_4 \cdot 3H_2O$

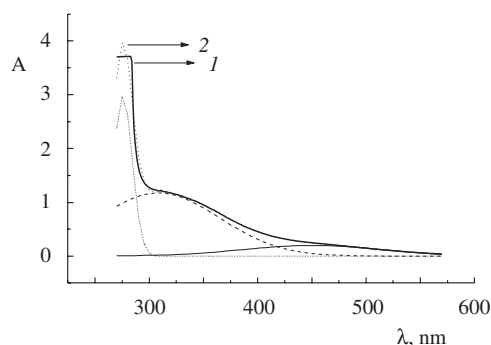


Fig. 2. Electronic spectrum of 2 in water, $c = 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$, $d = 1 cm$, 1 – experimental spectrum, 2 – superposition of three Gaussian bands

$\nu(O-O)_{per}$ at 865.4 and 884.1 cm^{-1} . The shift of $\nu(C=O)$ by 22 cm^{-1} to 1657 cm^{-1} when compared with the free pa, indicates the bond of pa to vanadium *via* oxygen of the C=O group. In the structure of 2, we expect the same cation structure as in 1, and a pentagonal bipyramidal anion structure with N,O coordinated pa. The ⁵¹V NMR spectrum of 2 in H₂O exhibits chemical shifts: –580.5 ppm $[VO(O_2)(pa)_2]^+$, –598.1 ppm $[VO(O_2)(H_2O)_2(pa)]^+$, –691.4 ppm $[VO(O_2)_2(H_2O)_2]^-$ and –732.2 ppm $[VO(O_2)_2 pa]^-$ indicating a substitution of pa for water, both in the complex cation and anion of 2. The Gaussian analysis of the UV–VIS spectrum of 2 in water (Fig. 2) gave the best fit for three LMCT bands with maxima at 275 nm ($L = O^2-$), and at 309 and 452 nm ($L = O_2^-$) confirming the presence of both diperoxo and monoperoxo vanadium cores.

REFERENCES

- Grant No. 1/5227/98, Ministry of Education of the Slovak Republic, grant No. VS 96095, Ministry of Education of the Czech Republic.
- Sivák M., Suchá V., Kuchta L., Marek J.: *Polyhedron* 18, 93 (1999).
- Schwendt P., Sivák M., in: *Vanadium Compounds* (Tracey A. S., Crans D. C., ed.). ACS, Washington 1998.

S24 MAGNETIC STABILIZATION OF ADMIXTURES

VICTOR A. GIRENKO and JORDAN Y. HRISTOV

Department of Chemical Engineering, University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia, 8 Kl. Ochridsky Str., Bulgaria, e-mail: jyh@adml.uctm.edu

Magnetic particles under a gas fluidization and an external magnetic field (magnetic fields varying from axial¹ to transverse^{2,3}) exhibit attractive fluidization regimes. Studies on admixtures of magnetic and non-magnetic particles are relatively more scarce⁴⁻⁶. The recent works of Saxena et al.^{7,8} have presented further results in an axial magnetic field.

The experiments performed have been directed towards the magnetic field direction effect on the admixture stabilization and the minimum fluidization velocities. A glass column (50 mm I.D.) and rotating Helmholtz pair⁹ were used. Admixtures of magnetite ($d_p = 100\text{--}200\ \mu\text{m}$, $\rho = 5100\ \text{kg m}^{-3}$) as a magnetic phase and anion ion exchange resin Amberlite IRA 93-SC ($d_p = 500\text{--}800\ \mu\text{m}$; $\rho = 760\ \text{kg m}^{-3}$ –dry) were fluidized by air.

The minimum fluidization velocity U_{mf} corresponds to the breakdown of the “globally stabilized” bed in an axial field and the “bacon structure” in a transverse magnetic field¹⁰. Generally, U_{mf} increases with the field intensity, but the slopes of the curves decrease as the amount of non-magnetic phase increases in the bed (Fig. 1) by Arnaldos⁵

$$U_{mf} = U_{mf0} e^{bmf \cdot H}; \quad bmf = bmfo \cdot e^{k_{mf} \cdot \phi} \quad (1)$$

The increase of the magnetic content ($1 - \phi$) leads to easier magnetic stabilization but decreases the active fluid-particle contact area. Despite that it does permit an extension of the velocity available for the lighter non-magnetic phase up to 7 times that is close to the density ratio = 5100/760). In absence of the stabilizing conditions neither fixed nor fluidized bed would be possible – all the particles will be entrained from the column.

The transverse field-tested here shows better characteristics due to the more homogeneous structure in a stabilized bed and the absence of “pockets”. The “bacon” structure is more stable and homogeneous; Moreover, the transverse field hinders the particle segregation that enhances the fluid-particle contact in contrast to a bed stabilized in an axial field. The use of an axial field has two main disadvantages: Poor mixture structure in a stabilized bed and easy particle segregation. The

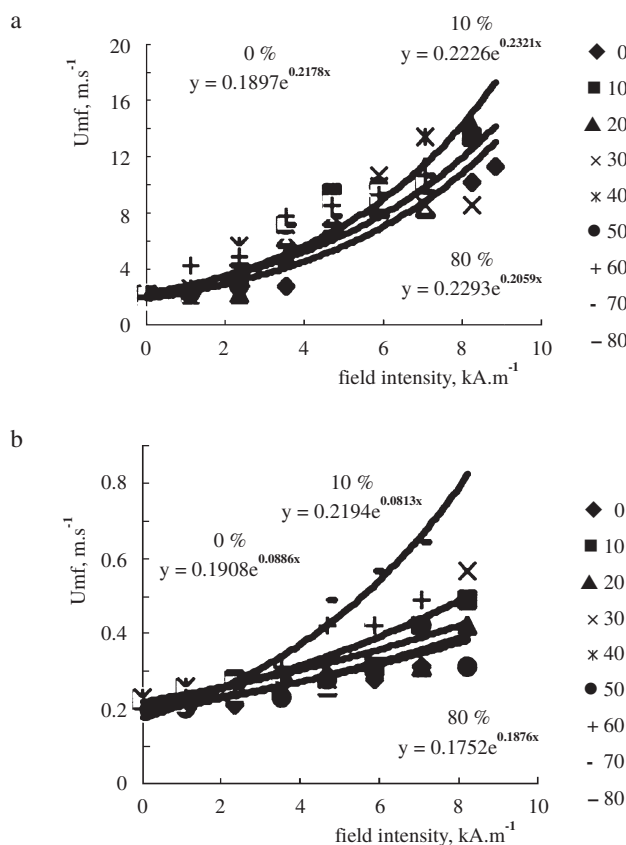


Fig. 1. Minimum fluidization velocity U_{mf} vs. field intensity; a) Axial field; b) Transverse field, data and exponential trend lines

data reported here set up the question about the density ratio between both phases that is wide area for further investigations.

REFERENCES

- Liu Y. A., Hamby R. K., Colberg R. D.: *Powder Technol.* 64, 3 (1991).
- Penchev I. P., Hristov J. Y.: *Powder Technol.* 62, 1 (1990).
- Hristov J. Y.: *Thermal Sci.* 2 (2), 3 (1998).
- Arnaldos J.: *Doctoral Thesis*. Universitat Politecnica de Catalunya, Barcelona 1986.
- Arnaldos J., Casal J., Lucas A., Puigjaner L.: *Powder Technol.* 44, 57 (1985).
- Arnaldos J., Casal J.: *Int. J. Heat Mass Transfer* 30, 1525 (1987).
- Wu W. Y., Navada A., Saxena S. C.: *Powder Technol.* 90, 39 (1997).
- Wu W. Y., Smith K. L., Saxena S. C.: *Powder Technol.* 90, 181 (1997).
- Hristov J. Y.: *Powder Technol.* 87, 59 (1996).
- Girenko V. A., Hristov J. Y., in: *2nd South-East Europ. Symp. on Fluid. Beds*, (Oka S., Grbavcic Z., Ilic M., eds.), p. 429, Arandjelovać, Yugoslavia 1999.

S25 ANTIFUNGÁLNÁ AKTIVITA Cu ZLÚČENÍN¹

BARBORA DUDOVÁ^a, MARTINA MIČKOVÁ^a,
DANIELA HUDECOVÁ^a, MARTINA PALICOVÁ^b
a MILAN MELNÍK^b

^aKatedra biochémie a mikrobiológie, ^bKatedra anorganickej chémie, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: dudova@chelin.chtf.stuba.sk

Práca sa zaoberá stanovením antifungálnej aktivity nosyntetizovaných zlúčenín skupiny derivátov kyseliny nikotínovej: CuX₂L₂, kde X = 2-metyltionikotínová (mnic), izonikotínová (inic) a 5-brómnikotínová (5Brnic) kyselina; L = nikotínamid (nкта), nikotín (nkt), izonikotín (inkт), N-metylnikotínát (mnkt), dietyléntriámín (den) a etyléndiámín (en).

Antifungálna aktivita bola testovaná na *Candida parapsilosis*, *Rhizopus oryzae*, *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*, *Fusarium moniliforme* a *Microsporium gypseum* makroditučnou metódou počas reciprokej kultivácie (kvasinky) a počas statickej kultivácie na stužených pôdach (vláknité huby). Inhibičný účinok bol charakterizovaný pomocou hodnôt IC₅₀ a MIC². Výraznejší inhibičný vplyv na rast modelových mikroorganizmov bol zistený pri derivátoch kyseliny 2-metyltionikotínovej (mnic) s ligandmi: nкта, inkт a mnkt. Táto skupina látok indukovala aj výrazné zmeny morfológie hýf *B. cinerea*, ktoré sa prejavili najmä zvýšenou ramifikáciou, zároveň bol pozorovaný únik cytoplazmy v apikálnych oblastiach do extracelulárneho priestoru.

Mutagénny účinok zlúčenín s najvýraznejšími inhibičnými aktivitami sa zisťoval na kmeňoch *Salmonella typhi-*

murium TA 98 a TA 100 pomocou Amesovho testu³. Žiadna zo zlúčenín v testovanom rozsahu koncentrácií výrazne nezvyšovala počet spontánnych revertantov.

LITERATÚRA

1. Granty č. 1/7340/20, 95/5195/199 a 95/909, Slovenská Grantová agentúra VEGA.
2. Hudecová D., Jantová S., Melník M., Uher M.: *Folia Microbiol.* 41, 473 (1996).
3. Mikulášová M., Szabová E., Melník M.: *Biologia* 53, 719 (1998).

S26 RADIOPROTEKTIVNÍ ÚČINEK SALICYLÁTOMĚDNATÉHO A ZINEČNATÉHO KOMPLEXU¹

JINDRA VALENTOVÁ, RENATA HORÁKOVÁ
a JOZEF SOKOLÍK

Katedra chemickéj teórie liečiv, Farmaceutická fakulta UK, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: valentova@fpharm.uniba.sk

Jednou z dôležitých funkcií metaloenzymů je ochrana buněk před toxickým působením reaktivních metabolitů kyslíku, vznikajících následkem vlivu ionizačního záření na organismus². Známe jsou radioprotektivní účinky enzymu Cu/Zn-superoxiddismutasy, která se používá ke zmírnění nežádoucích účinků radioterapie³. Superoxiddismutase podobné účinky

Tabulka I

Počty krvních elementů a jaderných buněk kostní dřeně 8. den po ozáření dávkou 6 Gy u kontrolní (KS) a premedikovaných skupin (CuS, ZnS)

Testovaná látka	Leukocyty x 10 ⁶ cm ⁻³	Lymfocyty %	Trombocyty x 10 ⁸ cm ⁻³	Erytrocyty x 10 ⁹ cm ⁻³	Buněčnost kostní dřeně x 10 ⁶ buněk
KS	0,5±0,07	30±9	0,4±0,02	7,5±0,12	5,4±1,4
CuS	1,1 ^a ±0,12	50 ^b ±5	0,9 ^b ±0,1	8,6±0,11	11,4 ^c ±0,2
ZnS	0,8 ^a ±0,11	40 ^b ±3	0,7 ^b ±0,1	8,2±0,17	11,9 ^c ±0,3

počty: x ± SEM, ^a p < 0,5, ^b p < 0,1, ^c p < 0,001 (t-test, n = 7)

Tabulka II

Počty krvních elementů a jaderných buněk kostní dřeně 20. den po ozáření dávkou 6 Gy u kontrolní (KS) a premedikovaných skupin (CuS, ZnS)

Testovaná látka	Leukocyty x 10 ⁶ cm ⁻³	Lymfocyty %	Trombocyty x 10 ⁸ cm ⁻³	Erytrocyty x 10 ⁹ cm ⁻³	Buněčnost kostní dřeně x 10 ⁶ buněk
KS	3,0±0,2	36±1	7,1±0,3	8,9±0,1	13,2±0,8
CuS	6,9 ^a ±0,7	52 ^a ±2	12,9 ^c ±0,4	9,5±0,05	17,1 ^b ±0,3
ZnS	5,8 ^a ±1,0	42 ^a ±2	11,7 ^b ±0,2	8,9±0,1	14,7 ^a ±0,4

počty: x ± SEM, ^a p < 0,5, ^b p < 0,1, ^c p < 0,001 (t-test, n = 7)

mohou imitovat i nízkomolekulové komplexní sloučeniny mědi a zinku. Perspektivní v tomto směru se jeví skupina karboxylátoměďnatých komplexů se salicylátovým skeletem, u kterých je známa výrazná antiflogistická aktivita⁴.

V návaznosti na výsledky antiradikálové aktivity byla testována radioprotektivní aktivita dihydrátu diaqua-bis(salicyláto)měďnatého komplexu (CuS) a diaqua-bis(salicyláto)zinečnatého komplexu (ZnS). Pokusná skupina myši kmene CBA stáří 6–8 týdnů byla premedikovaná 48, 24 a 6 h před γ -ozářením (9 Gy) subkutánním podáním dávkou $20 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ příslušného komplexu. Kontrolní skupině bylo podáno vehikulum. Pro hodnocení radioprotektivní účinnosti látek je rozhodujícím ukazatelem přežívání pokusných zvířat po letálním ozáření. Přežití zvířat hodnocené 30. den po ozáření bylo zvýšeno ve srovnání s kontrolní skupinou po premedikaci CuS o 45 % a po premedikaci ZnS o 32 %. Testované látky vykazovaly i ochranný účinek na hemopoezu po subletálním ozáření (6 Gy), který byl hodnocen na 8. a 20. den po expozici. U premedikovaných myší 8. den po ozáření nastává významně nižší deprese počtu leukocytů, lymfocytů a trombocytů ve srovnání s kontrolou (tab. I). Je průkazné, že předléčení komplexy urychluje i obnovu původního množství krevních elementů, jak ukazují hodnoty naměřené na 20. den po ozáření (tab. II). Současně testované sloučeniny zasahují do tvorby krevních elementů, významně zvyšují proliferaci jaderných buněk kostní dřeně.

Testované aquakomplexy složení $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Sal})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pre M = Cu, n = 2; M = Zn, n = 0) patří mezi jednojaderné karboxylátoměďnaté a – zinečnaté komplexy s odlišnými strukturálními rysy v jejich koordinačních polyedrech (v tuhém skupenství). Na základě rentgenové strukturální analýzy⁵ obsahuje molekula měďnatého komplexu (CuS) transplanární útvar $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Sal})_2]$, který je na deformovaný oktaedr kompletovaný koordinací molekul vody z uvedených sousedních strukturálních jednotek a zbylé dvě molekuly H_2O jsou vázány systémem vodíkových vazeb. Stejně i v zinečnatém komplexu (ZnS) potvrdila přímá strukturální analýza⁶ existenci deformovaného tetraedrického obklopení centrálního atomu Zn(II), přičemž bočním kontaktem vázaných molekul vody s oxoskupinami acidoligandů vedlejší jednotky jsou vytvářeny vodíkové vazby, které způsobují řetězení $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Sal})_2]_n$ v krystalické struktuře. Je logické, že v připravených vzorcích v rámci akvatace dochází k zachování základních, nábojově kompenzovaných jednotek, které mohou v *in vivo* podmínkách uvolňovat salicylátové, měďnaté a zinečnaté ionty.

Použitá terapeutická dávka látek je přibližně desetkrát nižší než dávka akutní 24-hodinové toxicity, LD_{50} se pohybuje v rozmezí od 150–250 $\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pro zachování biologické aktivity je nezbytná komplexace salicylátových acidoligandů vybranými kovovými ionty, protože radioprotektivní účinek samotného salicylátového aniontu se po aplikaci salicylanu sodného (NaS), představujícího iontový typ soli, neprojevil.

LITERATURA

- Grant č. 1/7277/97, Ministerstvo školstva SR, grant č. 3740/99, Univerzita Komenského.
- Farrel N.: *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*, str. 183, Kluwer Academic Publishers, London 1989.
- Weber G. P., Bruch H. P.: *Pharmazie* 47, 159 (1992).

- Sokolík J., Tumová I., Blahová, Harisová E., Švec P.: *Cesk. Slov. Farm.* 47, 91 (1998).
- Janger S., Hanzell R. G., Larsen K. P.: *Acta Crystallogr. B* 32S, 548 (1976).
- Klug B. H. P., Alexander L. E., Summer G. G.: *Acta Crystallogr. B* 11, 41 (1958).

S27 KOORDINAČNÉ VLASTNOSTI A ANTIMIKRÓBNA AKTIVITA IZOTIOKYANÁTO-(N-SALICYLIDÉNAMINO- ACIDÁTO)MEĎNATANOV DRASELNÝCH¹

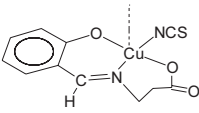
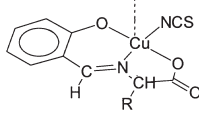
OLGA ŠVAJLENOVÁ^a, LIBUŠA SIROTKOVÁ^b
a JÁN VANČO^a

^aKatedra chemickej teórie liečiv, ^bKatedra bunkovej a molekularnej biológie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: vanco@fpharm.uniba.sk

Biologická funkcia medi v biosystémoch je determinovaná tvorbou Cu-proteínov, z ktorých mnohé majú charakter enzýmov. Meďnaté cheláty *N*-salicylidénaminokyselín charakteristicko-pyramídálnou koordináciou meďnatého iónu^{2,3} do určitej miery imitujú geometriu a chromofór aktívneho centra napr. Cu,Zn-superoxiddismutázy (SOD), a viaceré z nich aj antiradikálovú aktivitu vykazujú^{4,5}. U meďnatých chelátov tohoto typu bola zistená radioprotektívna⁶, protizápalová⁷ i antimikróbna⁸ aktivita. Teraz bola študovaná koordinácia a antimikróbna aktivita anionokomplexov zloženia $\text{K}[\text{Cu}(\text{salaa})(\text{NCS})]$, kde salaa označuje dianión *N*-salicylidén- β -alanínu (kondenzačný produkt salicylaldehydu a β -alanínu), alebo *N*-salicylidénaminokyseliny ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}(\text{R})\text{COO}$)²⁻ odvodené od glycínu, DL-alanínu, DL-valínu a DL-fenylalanínu. Na základe zloženia a spektrálnej charakteristiky (Zeiss Jena M40 UV-VIS; nujolové suspenzie a roztoky v dimetylsulfoxide, resp. vo vode) možno prísúdiť komplexom v tuhom skupenstve štvorcovo-pyramídálnu koordináciu s chromofórom $\langle \text{Cu}(\text{ONO})\text{NS}^{\cdot-} \rangle$. Chelátovo koordinovaný troj(O,N,O)-donorový dianión príslušnej *N*-salicylidénaminokyseliny v ekvatoriálnej rovine dopĺňa *N*-atóm ambidentátneho tiokyana-tanového liganda, ktorý zároveň S-atómom koordinuje vo vrchole pyramídy susedného Cu(II). Mostíkovým spojením Cu-NCS-Cu' v tuhom skupenstve môžu vzniknúť $[\text{Cu}_2(\text{salaa})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$ diméry. Predpokladaný spôsob koordinácie bol zistený rtg. štruktúrnou analýzou komplexu⁹ $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{sal-DL-ala})_2(\mu\text{-NCS})_2]$ a je známy³ u komplexu $\text{K}_2[\text{Cu}_2(\text{sal-DL-phe})_2(\mu\text{-NCS})_2]$. Antimikróbna aktivita izotiokyanátomeďnatanov bola stanovená štandardnou dilučnou mikrometódou na vybraných kmeňoch mikroorganizmov v 1 % vodných roztokoch a bola porovnaná s antimikróbne najúčinnjším akvakomplexom (pozri tab. I). Všetky testované komplexy sú antifungálne účinné a vykazujú antistafylokokovú aktivitu. Najväčšiu citlivosť prejavili *Staphylococcus aureus* (MIC = 78 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a predstavitelia vláknitých húb *Microsporum gypseum* a *Trichophyton terrestre* (MIC = 60 a 70 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) na komplexy s *N*-salicylidén- β -alanínom. V skupine komplexov s *N*-salicylidén- α -aminokyselinami sa prejavuje vplyv objemnosti substituenta na α -uhlíku v významnom znížení antimikróbnej aktivity (MIC = 1500 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Spek-

Tabuľka I

Antimikróbna aktivita študovaných zlúčenín – hodnoty MIC [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

[Cu(sal-aa)(NCS)] ⁻	Zlúčenina	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Microsporium gypseum</i>	<i>Trichophyton terrestre</i>
	K[Cu(sal-β-ala)(NCS)]	200 a 78	700 1250	700 1250	90 60	200 80
	[Cu ₂ (sal-β-ala) ₂ (H ₂ O)].H ₂ O	b 1000 a 78	1000 1250	1000 2500	500 60	1000 70
	K[Cu(sal-gly)(NCS)].2H ₂ O	100	700	700	100	100
	K[Cu(sal-DL-α-ala)(NCS)]	200	900	800	90	90
sal-gly R = H	K[Cu(sal-DL-val)(NCS)]	400	1500	1500	200	300
sal-DL-α-ala R = CH ₃	K[Cu(sal-DL-phe)(NCS)]	800	1500	1500	600	500
sal-DL-val R = CH(CH ₃) ₂	DMSO	2500	5000	2500	600	500
sal-DL-phe R = CH ₂ -Ph	KSCN	5000	5000	2500	700	600

^a Komplex testovaný v 1 % roztoku DMSO, ^b komplex testovaný v 1 % vodnom roztoku s použitím solubilizéra Tween[®] 80

trálna charakteristika komplexov v roztoku naznačuje priebeh výmenných rovnováh medzi pseudohalogenidovým mostíkovým ligandom a molekulami rozpúšťadla. Je pravdepodobné, že dimérne komplexné anióny sa postupne rozpadnú na monoméne koordinačne nenasýtené častice Cu(salaa) vhodné na interakciu s rôznymi substrátmi, ako sú vhodné funkčné skupiny bielkovín v membránach a enzymatických systémoch mikroorganizmov. Vzhľadom na koordinačnú podobnosť študovaných zlúčenín s bis(8-chinolinoláto)mednatým komplexom môže byť pre antimikróbny účinok rovnako dôležitý vznik tzv. polovičného chelátu¹⁰.

LITERATÚRA

- Grant č. 1/7277/20, Vedecká grantová agentúra MŠ SR.
- Werner P. E., Valent A., Adelsköld V., Švajlenová O.: Acta Chem. Scand. A37, 51 (1983).
- Sivý J., Pavelčík F., Krätzmár-Šmogrovič J., Žemlička M., Seressová V.: Collect. Chem. Commun. 55, 2924 (1990).
- Murphy B. P.: Coord. Chem. Rev. 124, 63 (1993).
- Bergendi L., Krätzmár-Šmogrovič J., Ďuračková Z., Žitňanová I.: Free Rad. Res. Commun. 12–13, 195 (1991).
- Valentová J., Švajlenová O., Žemlička M., v: *Progress in Coordination and Organometallic Chemistry*, (Ondrejovič G., Sirota A., ed.), str. 251. Slovak Technical Press, Bratislava 1997.
- Sýkora J., Sokolík J., Tumová I.: Farm. Obzor 62, 349 (1993).
- Sokolík J., Blahová M., Čukanová G., Kohútová M., Mišíková E., Mlynarčík D.: Česk. a Slov. Farm. 47, 186 (1998).
- Sivý J., Švajlenová O.: in press.
- Gershon H., Clarke D. D., Gershon M.: J. Pharm. Sci. 78, 975 (1989).

S28 BIOLOGICKY AKTÍVNE MEDŇATÉ KOMPLEXY SCHIFFOVÝCH ZÁSAD

ALADÁR VALENT^a, OLGA ŠVAJLENOVÁ^a,
ZDENA ĎURAČKOVÁ^b a MÁRIA KOHÚTOVÁ^a

^aKatedra chemickej teórie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, e-mail: kchtl@fpharm.uniba.sk, ^bÚstav lekárskej chémie, biochémie a klinickej biochémie, Lekárska fakulta Univerzity Komenského, Sasinkova 2, 811 08 Bratislava, Slovenská republika

Problematika medňatých koordinačných zlúčenín, odvodených od dianiónov tridentálnych Schiffových zásad aldimínového typu, tj. *N*-salicylidénaminoalkanoátmedňatých komplexov, je zaujímavá najmä z koordinačnochemického aspektu a štúdia superoxiddismutáze podobnej aktivity^{2,3}. V rámci projektu vyhadávania nových biologicky účinných zlúčenín boli substitúciou vody koordinovanej v hemihydráte akva(*N*-salicylidén-D,L-alaninát)medňateho komplexu pripravené zlúčeniny zloženia Cu(sal-D,L-ala)L, kde L = imidazol, pyrazol, 2-metylimidazol a komplex zloženia Cu(sal-D,L-ala)-(3,5-dimetylpyrazol)₂. Stabilita látok v roztoku, ako veľmi významná vlastnosť študovaných komplexov pri zisťovaní ich biologických vlastností, bola potvrdená na základe štúdia ich spektrálnych meraní na prístroji UV-VIS Spectrophotometer Biochrom 4060.

Superoxiddismutáze podobná aktivita bola stanovená nepriamou enzýmovou metódou. Štruktúra študovaných komplexov vcelku vhodne modeluje usporiadanie koordinačnej sféry Cu(II) v metaloenzyme superoxiddismutázy. Cu(II) je v SOD pentakoordinovaná, pričom štyri miesta obsadzujú *N*-donorové atómy histidínu, piate miesto je obsadené *O*-donorovým atómom vody. Atóm Cu(II) v aktívnom centre je koordinovaný planárne, pričom jedna molekula histidínu spája meď so zinkom.

Antioxidačná aktivita komplexov bola vyjadrená rýchlost-

Tabuľka I
Antioxidačná aktivita študovaných Cu(II) komplexov

Zlúčenina	k_K [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
Cu(sal-D,L- α -ala).1,5 H ₂ O	$3,18\cdot 10^5$
Cu(sal-D,L- α -ala)(pyrazol)	$2,92\cdot 10^5$
Cu(sal-D,L- α -ala)(3,5-dimetylpyrazol)	$3,48\cdot 10^5$
Cu(sal-D,L- α -ala)(imidazol)	$5,32\cdot 10^6$
Cu(sal-D,L- α -ala)(2-metylimidazol)	$4,73\cdot 10^6$
SOD	$3,3\cdot 10^8$

nou konštantou reakcie k_K superoxidu s Cu(II) komplexom a jej hodnoty sú v tabuľke I. Vyššiu aktivitu vykazujú komplexy, v ktorých ako molekulový ligand je imidazol, v porovnaní s komplexom obsahujúcim pyrazol, resp. vodu.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/7277/20, VEGA MŠ SR.
2. Ďuračková Z.: *Volné radikály a antioxidanty v medicíne (I)*. Slovak Academic Press, Bratislava 1998.
3. Fridovich I.: *Ann. Rev. Biochem.* 44, 147 (1975).

S29 SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE INTERACTION BETWEEN CATIONIC PORPHYRINS AND ADENINE, ADENOSINE OR ATP

MAGDALENA MAKARSKA
and STANISŁAW RADZKI

Maria Curie-Skłodowska University, Department of Inorganic Chemistry, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, Poland

Interactions of porphyrins and their metal complexes with DNA and DNA building blocks are fundamental not only for natural processes, but also for medical applications. Know-

ledge about physical and chemical properties of such systems has a great significance for developing of medical diagnosis methods, for instance MRI (magnetic resonance imaging) or PDT (photodynamic therapy)^{1,2}.

One of the main characteristic features of describing systems used in investigations of the interaction mechanisms between DNA and porphyrins is high affinity of cationic porphyrins (e.g. H₂TMePyP)³⁻⁵. Basing on this principle, spectrophotometric titrations of two cationic porphyrins, tetrakis[4-(trimethylammonio)phenyl] (H₂TTMePP) and tetrakis(1-methyl-4-pyridyl) (H₂TMePyP), and their complexes with Cu(II) were carried out in water solutions (pH 9.07 and 13.6). Adenine, adenosine and ATP were used as ligands. It has been found that H₂TTMePP, H₂TMePyP and their complexes with Cu(II) form 1:1 complexes with nucleic bases and their nucleoside derivatives. The equilibrium constants were estimated using non-linear regression method^{6,7}.

We can say that association constants of the interactions with porphyrins increases in following order:



The structures of created systems are not easy to explain, because not only processes of association, but also protonation and dimerisation can take place at the same time.

REFERENCES

1. Gandini S. C. M., Borissevich I. E., Perussi J. R.: *J. Lumin.* 78, 53 (1998).
2. Gandini S. C. M., Yushmanov V. E., Borissevich I. E.: *Langmuir* 15, 6233 (1999).
3. Fiel R. I.: *J. Biomol. Struct. Dyn.* 6, 1259 (1989)..
4. Pasternack R. F., Gibbs J. E., Villfranca J. J.: *Biochemistry* 22, 2406 (1983).
5. Pasternack R. F., Gibbs J. E., Villfranca J. J.: *Biochemistry* 22, 5409 (1983).
6. Beck M. T.: *Chemistry of Complex Equilibria*, p. 93, Van Nostrand Reinhold Company, London 1970.
7. Radzki S., Krausz P.: *Monatshefte für Chemie* 127, 51 (1996).

S01 THE DIASTEREOSELECTIVITY OF [3+2] CYCLOADDITION OF (η^1 -BUTENYL)Fp COMPLEXES – UNEXPECTED DEANULATION OF THE SKELETON¹

BRANISLAV HORVÁTH^a, MARTA SALIŠOVÁ^a, EVA SOLČÁNIOVÁ^b, and ANDREJ BOHÁČ^a

^aDepartment of Organic Chemistry, ^bChemical Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: bohac@fns.uniba.sk

The diastereoselectivity of [3+2] cycloaddition of *E*- and *Z*-(η^1 -butenyl)Fp complexes on η^4 -2-methyltropone irontricarbonyl has been studied. The configuration of the products Ia–Ic has been determined mostly on the basis of NOE NMR techniques.

The stereoselectivity of cycloaddition has been explained by different steric discrimination approach of the *E*-/*Z*-Fp-reagent to the substrate. The diastereoselectivity was determined by the sterical repulsion of the methyl group of the Fp reagent. The diastereoselectivity was also dependent upon the geometric structure (*E* or *Z*) of the (η^1 -butenyl)Fp reagent. The me-

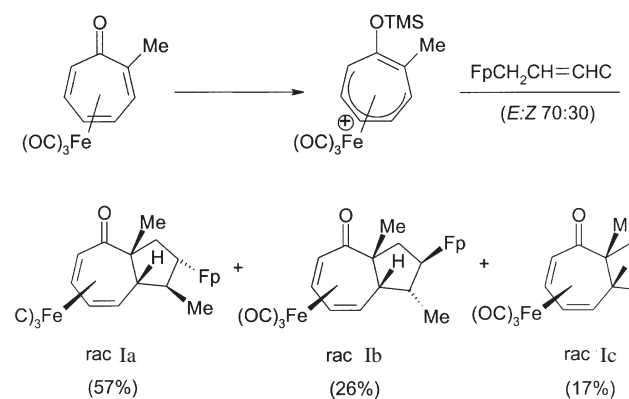


Fig. 1. The cycloaddition of the mixture of 1-Fp-but-2-enes (*E*:*Z* = 70:30) gives mixture of 3 diastereoisomers from four possible ones in the ratio 57 %:26 %:17 %

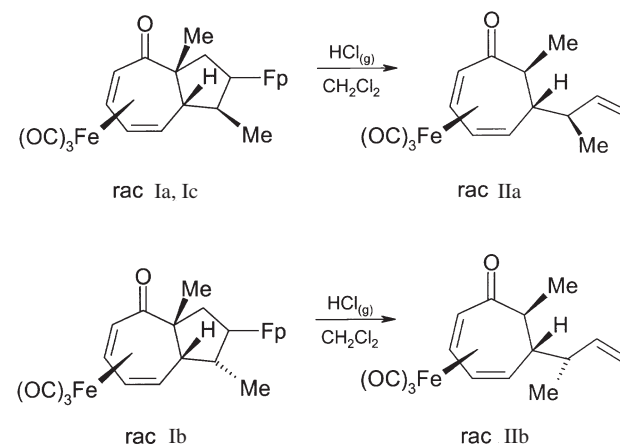


Fig. 2. The unexpected deanulation products IIa, IIb have been obtained by removing of the Fp group by HCl

chanism of stereoselective approach of the Fp reagents has been proposed.

The unusual products IIa, IIb have been obtained by treatment of HCl(g) on Ia–Ic as the products of deanulation of five-membered ring of the skeleton. The structure of products IIa, IIb have been determined. The stereospecific mechanism of deanulation has been proposed.

REFERENCE

- Grant No. 1/4167/97, Grant Agency of the Slovak Republic, internal grants UK/3723/99 and PRIFUK 7/1999, Comenius University.

S02 THE METHODOLOGY OF ENANTIOSEPARATION OF η^4 -2-METHYL-TROPONE IRONTRICARBONYL COMPLEXES¹

AMBROZ ALMÁSSY^a, MARTA SALIŠOVÁ^a, ANDREJ BOHÁČ^a, and MYRON ROSENBLUM^b

^aDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: bohac@fns.uniba.sk, ^bBrandeis University, Dept. of Chemistry, Waltham, Massachusetts, MA-02254-9110, USA

Enantiomerically pure η^4 -2-methyltropone irontricarbonyl serves as a suitable substrate for stereoselective synthesis of naturally available organic compounds – Reiswigins possessing virostatal activity². The racemic mixture of (\pm)- η^4 -2-methyltropone irontricarbonyl (rac)-I has been successfully separated through diastereoisomers employing commercially available (–)-menthol³. The observed regioselective and also anti-stereospecific nucleophilic addition of (–)-menthol

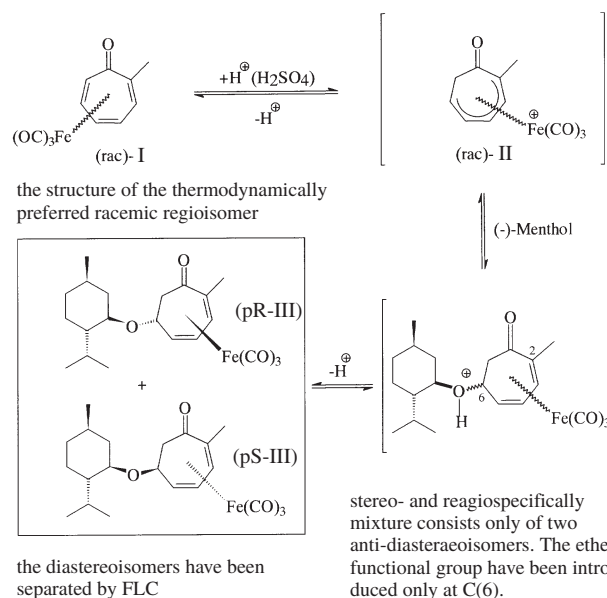


Fig. 1. The synthesis and separation of (pR)-III and (pS)-III diastereoisomers

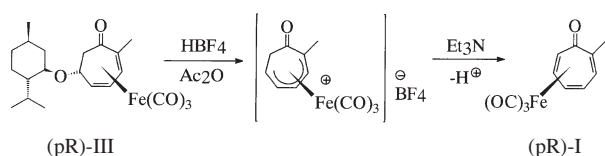


Fig. 2. Removing the mentyloxy group from the diastereoisomer – preparation of the pure enantiomer

on (\pm)- η^4 -2-methyltropone irontricarbonyl salt allows considerable reduction of eight(!) possible diastereoisomeric menthol ethers to only two diastereoisomers. Obtained mixture of diastereoisomers (pR)-III and (pS)-III has been successfully separated on silica by FLC. The absolute configuration has been determined by X-ray structure analyses. CD spectra have been recorded. NMR spectra of diastereoisomers have been solved in detail.

Two enantiomerically pure η^4 -2-methyltropone irontricarbonyl complexes (pR)-I and (pS)-I with known absolute configuration have been obtained after removing the menthyloxy group from appropriate diastereoisomers.

REFERENCES

1. Grant No. 1/4167/97, Grant Agency of the Slovak Republic, internal grants UK/3723/99 and PRIFUK 7/1999, Comenius University.
2. Kashman Y., Hirsch S., Koehn F., Cross S.: *Tetrahedron Lett.* 28, 5461 (1987).
3. Morita N., Asao T., Sotokawa H., Hatano M., Tajiri A.: *J. Organometal. Chem.* 339, C1 (1988).

S03 AROMATICITY OF SUBSTITUTED FULVENES

BEATA STEPIEŃ, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
and MICHAŁ K. CYRAŃSKI

Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, e-mail: bstep@chem.uw.edu.pl

Fulvene is known as not- or even anti- aromatic compound. If substituted *exo*-cyclically it becomes more aromatic, since the electrono-donating substituents allow the ring to have more electrons in direction to fulfill the Hückel rule¹.

Systematic analysis of substituent effect is based upon HF/6-311+G** and B3LYP/6-311+G** optimization for the



following substituents: R=H, CH₃, OCH₃, NH₂, NMe₂, F, NO, CN, NO₂, O⁻. A good linear relationship between the HOMA index^{2,3} and NICS⁴ and the Hammett substituent constants⁵ is obtained.

REFERENCES

1. Hückel E.: *Z. Phys.* 70, 204 (1931).

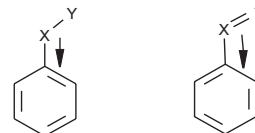
2. Krygowski T. M.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33, 70 (1993).
3. Krygowski T. M., Cyrański M.: *Tetrahedron* 52, 1713 (1996).
4. Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 6317 (1996).
5. Hammett L. P.: *Physical Organic Chemistry*, PWN, Warszawa 1976.

S04 ANGULAR GROUP INDUCED BOND ALTERNATION (AGIBA) – A NEW KIND OF THE SUBSTITUENT EFFECT DETECTED IN STRUCTURAL CHEMISTRY

EDYTA PINDELSKA, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
and MICHAŁ K. CYRAŃSKI

Department of Chemistry, University of Warsaw, L. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland, e-mail: epiet@chem.uw.edu.pl

Angular groups -X-Y and -X=Y attached to the π -electron ring(s) with the delocalised system of electrons influence the structure of the ring in two opposite ways as shown on the scheme below¹⁻⁴:



This effect has also been observed experimentally for -X-Y substituents in other ring systems with equalised bond length like boraxine⁵ and borazine⁶ which are not considered as aromatic⁷⁻¹⁰.

We report here how the AGIBA effect works in the case of non-cyclic π -electron systems like butadiene-1,3 or formamidine, in polycyclic benzenoid hydrocarbons and in cases of changes in conformation for 1,3,5-tri-substituted benzene derivatives with substituents like methoxy and formyl groups.

REFERENCES

1. Krygowski T. M., Anulewicz R., Jarmula A., Bak T., Rasala, D., Howard S. T.: *Tetrahedron* 50, 13155 (1994).
3. Howard S. T., Krygowski T. M., Głowka M. L.: *Tetrahedron* 52, 11379 (1996).
3. Krygowski T. M., Anulewicz R., Hiberty P. C.: *J. Org. Chem.* 61, 8533 (1996).
4. Krygowski T. M., Wisiorowski M., Howard S. T., Stolarczyk L.: *Tetrahedron*, 53, 13027 (1997).
5. Boese R., Polk M., Blaser, D.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28, 245 (1987).
6. Maulitz A. H., Stellberg P., Boese R.: *J. Mol. Struct.* 338, 131 (1995).
7. Boyd R. J., Choi S. C., Hale C. C.: *Chem. Phys. Lett.* 112, 126 (1984).
8. Haddon R. C.: *Pure Appl. Chem.* 54, 1129 (1982).
9. Jemmis E. D., Kiran B.: *Inorg. Chem.* 37, 2110 (1998).
10. Schleyer P. v. R., Jiao H., Eikemma N. J. R. v., Malkin V. G., Malkina O. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 12669 (1997).

S05 BEZELEKTRODOVÁ RTUŤOVÁ VÝBOJKA VE FOTOCHEMII

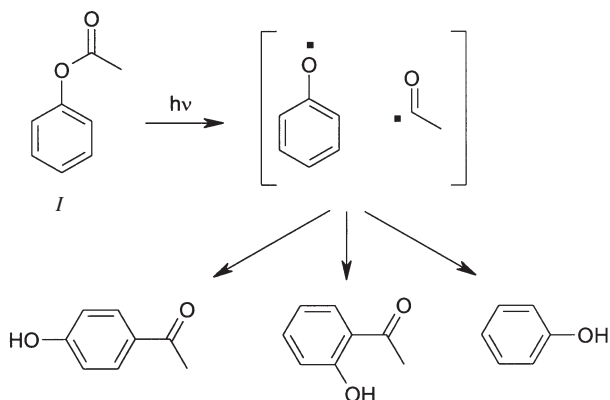
JAROMÍR LITERÁK a PETR KLÁN

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: klan@chemi.muni.cz

Použití mikrovlnného (MW) záření pro aktivaci různých chemických procesů je předmětem intenzivního zájmu již více než deset let^{1,2}. Zdá se, že mikrovlnný ohřev může ve srovnání s klasickým ohřevem vést k urychlení reakce, zvýšení výtěžku a v některých případech ke zvýšení selektivity reakce, avšak zatím nebyla jednoznačně potvrzena existence specifického *netermálního* efektu mikrovlnného záření na chemické chování látek.

Je již známo přes třicet let, že bezelektrodová výbojka (MWL) generuje ultrafialové záření, když je umístěna v mikrovlnném poli³. Vyvinuli jsme nový reaktor pro fotochemické experimenty se současnou aplikací mikrovlnného a ultrafialového záření, který sestává z MWL umístěné do reakční nádoby v komerčním mikrovlnném reaktoru^{4,6}. Mikrovlnné pole působí na vzorek a současně generuje ve výbojce ultrafialové záření. Je dobře známo, že některé fotochemické reakce mohou být citlivé na teplotu a proto jsme očekávali, že by MW ohřev mohl mít vliv na stereo- nebo regioselektivitu fotoreakcí. Navíc MW pole ovlivňuje dynamické chování fotochemicky generovaných radikálových párů⁷, což by mohlo znamenat *netermální* působení na reakce, ve kterých se takové reaktivní meziproducty generují.

Za použití této nové techniky jsme se rozhodli studovat efekt mikrovlnného záření na fotoindukovaný Friesův přeměny fenylacetátu (I) a Norrishovu reakci typu II u substitu-



vaných alkylarylketonů. V prvním případě podstupuje excitovaný fenylacetát v singletovém stavu homolytickému štěpení vazby C–O a vzniklý radikálový pár je solvatován. Rekombinace radikálů vede k vzniku *o*- a *p*-hydroxyacetofenonů a navíc může dojít k dekarboxylaci acetyl radikálu vedoucí po rekombinaci s fenoxo radikálem ke vzniku anisolu. Únik radikálu z klece rozpouštědla před rekombinací vede ke vzniku fenolu. Experimenty, ve kterých se porovnávala reaktivita při různé teplotě a pod vlivem MW pole, poskytují neočekávané výsledky, které naznačují existenci specifického vlivu

MW na tuto reakci. V případě Norrishovy reakce jsme navíc sledovali vliv teploty na solvataci vznikajícího biradikálu⁸.

LITERATURA

1. Galema S. A.: Chem. Soc. Rev. 26, 233 (1997).
2. Dagani R.: Chem. Eng. Feb. 10, 26 (1997).
3. Phillips R.: *Sources and Applications of Ultraviolet Radiation*. Academic Press, London 1983.
4. Klán P., Literák J., Hájek M.: J. Photochem. Photobiol. A Chem. 128, 145 (1999).
5. Církva V., Hájek M.: J. Photochem. Photobiol. A Chem. 123, 21 (1999).
6. Klán P., Církva V., Hájek M.: J. Chem. Educ., zasláno k publikaci.
7. Sakaguchi Y., Astashin A. V., Tadjikov B. M.: Chem. Phys. Lett. 280, 481 (1997).
8. Klán P., Literák J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 2007 (1999).

S06 SYNTÉZA ADAMANTANU NA ZEOLITICKÝCH KATALYZÁTORECH¹

KAREL SPORKA a MARKÉTA NAVRÁTILOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav organické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Karel.Sporka@vscht.cz

Adamantan je tricyklický nasycený uhlovodík s dokonale symetrickou strukturou. Deriváty adamantanu náležejí uplatnění hlavně v oblasti farmaceutické a polymerní chemie. Současná výroba adamantanu v České republice, v Lachemě a.s. Brno, je založena na dvoustupňové Schleyerově syntéze². V prvním stupni se hydrogenuje dicyklopentadien na niklovém nosičovém katalyzátoru na tricyklohexan, který se ve druhém stupni izomeruje s použitím Lewisových kyselin na adamantan (schéma 1). Jako katalyzátor izomerace se používá chlorid hliníový a právě odpady z tohoto stupně mají nepříznivý vliv na životní prostředí. Mohutný rozvoj zeolitických katalyzátorů pro izomerace polycyklických uhlovodíků inspiroval myšlenku jejich použití i pro syntézu adamantanu³. Cílem této práce byl výběr vhodného typu zeolitu, nalezení optimálních reakčních podmínek pro izomeraci tricyklohexanu na ada-

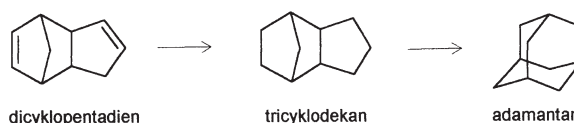


Schéma 1

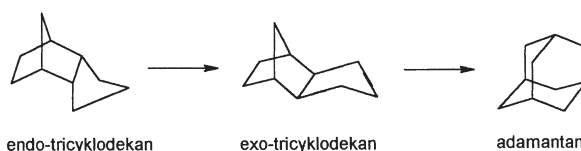


Schéma 2

mantan, přičemž hlavní pozornost byla věnována selektivnímu průběhu reakce.

Experimenty byly prováděny v diskontinuálním, izotermním magneticky míchaném autoklávu při teplotě 270 °C a tlaku 5,5 MPa. Vzorky reakčních směsí byly analyzovány GC chromatografií a identifikace složek v reakční směsi byla prováděna metodou GC-MS.

Dicyklopentadien i tricyklodekan se vyskytují ve dvou stereoizomerních formách *endo* a *exo*. Průmyslově vyráběný dicyklopentadien obsahuje více jak 99 % *endo*-izomeru a jeho hydrogenací vzniká opět *endo* tricyklodekan. Bylo potvrzeno, že izomerace tricyklodekanu na adamantan je následná reakce: *endo*-tricyklodekan → *exo*-tricyklodekan → adamantan (schéma 2). Hlavním vedlejším produktem při izomeraci je 4-methyloktahydroinden, který vzniká rozštěpením C(7)–C(10) vazby v norbornánové části tricyklodekanu.

Jako katalyzátory byly zkoušeny zeolity beta, mordenit, Y a ZSM-5 a byl sledován vliv modulu zeolitu a přítomného kationtu na aktivitu a selektivitu katalyzátoru. Porovnání zeolitů je uvedeno v tabulce I. Z uvedených výsledků je zřejmé, že nejvhodnějším typem zeolitu pro izomeraci je zeolit Y. Aktivní jsou i zeolity beta a mordenit, ale na těch dochází k nežádoucímu štěpení vazeb a jejich selektivita na adamantan je velmi nízká. Zeolit ZSM-5 je pro izomeraci neaktivní, což je způsobeno tím, že má malé póry a molekuly tricyklodekanu ani adamantanu nemohou transportovat do struktury zeolitu.

Tabulka I

Aktivita používaných typů zeolitů pro izomeraci tricyklodekanu, (teplota 270 °C, tlak 5 MPa)

Zeolit	Rychlost úbytku <i>endo</i> TCD [mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹ _{kat}]	Složení reakční směsi při totální konverzi <i>endo</i> TCD [hm.%]			
		<i>exo</i> TCD	ADM	MOHI	ostatní
H-beta	29,9	17,2	15,9	8,4	58,5
H-mordenit	10,5	3,7	11,4	8,7	76,2
HZSM-5	neaktivní	–	–	–	–
H-Y(15)	34,2	74,1	14,2	10,3	1,4

*endo*TCD – *endo*-tricyklodekan, *exo*TCD – *exo*-tricyklodekan, ADM – adamantan, MOHI – 4-methyloktahydroinden

Byl studován vliv přítomného kationtu (sodík, amonium, vodík) v zeolitu Y na jeho izomerační aktivitu. Aktivita vzrůstá v řadě: NH₄Y << NaY < HY.

Z reakčních podmínek má rozhodující vliv na izomeraci reakční teplota. Byly prováděny experimenty v rozmezí 230 až 370 °C a bylo nalezeno optimum 270 až 280 °C. Při nižších hodnotách izomerace neprobíhá a při vyšších dochází ve značné míře ke štěpným reakcím.

Tlak vodíku nemá vliv na průběh izomerace, reakce byly prováděny při celkovém tlaku 5,5 MPa, přičemž 3,5 MPa odpovídalo tenzi použitého rozpouštědla – cyklohexanu.

Pro přípravu adamantanu izomerací tricyklodekanu jsou vhodné pouze zeolity HY. Na aktivitu katalyzátoru má vliv použitý kation zeolitu a rovněž i jeho modul.

LITERATURA

- Grant PZ-CU/25, Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR.
- Schleyer P.v.R.: J. Am. Chem. Soc. 79, 3292 (1957).
- Navrátilová M., Sporka K.: Chem. Listy 92, 998 (1998).

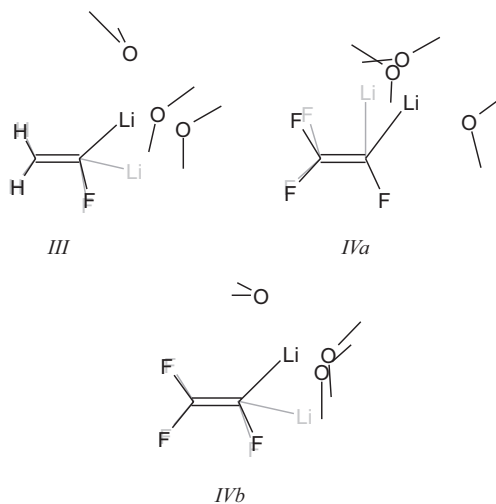
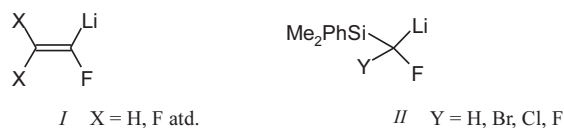
S07 CHEMIE A NÍZKOTEPLTNÍ ¹⁹F NMR SPEKTROSKOPIE FLUOROVANÝCH DERIVÁTŮ ETHENYL- A SILYLMETHYLLITHIA ¹

JAROSLAV KVÍČALA^a JIŘÍ CZERNEK^c,
RICHARD HRABAL^b, OLDŘICH PALETA^a,
STANISLAV BÖHM^a a IVANA BARTOŠOVÁ^b

^aÚstav organické chemie; ^bLaboratoř NMR spektroskopie CL, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: kvicala@vscht.cz, ^cÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského n. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika

Alkenylové a alkylové karbanionty obsahující geminální atomy fluoru a lithia jsou perspektivní syntony pro fluorované biologicky aktivní sloučeniny, které mohou být studovány s výhodou pomocí nízkoteplotní ¹⁹F NMR spektroskopie^{2,3} nebo výpočetních *ab-initio* metod⁴. Na našem pracovišti jsme syntetizovali dvě série fluorovaných lithných karbaniontů, a to jednak fluorderiváty ethenyllithia I, jednak deriváty silylovou skupinou stabilizovaného methyllithia II.

V závislosti na přítomnosti stabilizujících nebo destabilizujících skupin lze tyto karbanionty rozdělit do tří skupin. Nejstabilnější (např. trifluorethenyllithium) jsou dostatečně stálé při –100 °C a jejich struktury a poločasy rozpadu jsme s výhodou studovali pomocí nízkoteplotní ¹⁹F NMR spektroskopie. Do druhé skupiny lze zařadit karbanionty (např. 2-fenyl-1-fluorethenyllithium) nestabilní při –100 °C, avšak dostatečně stálé pro transformace pomocí *in situ* přítomných

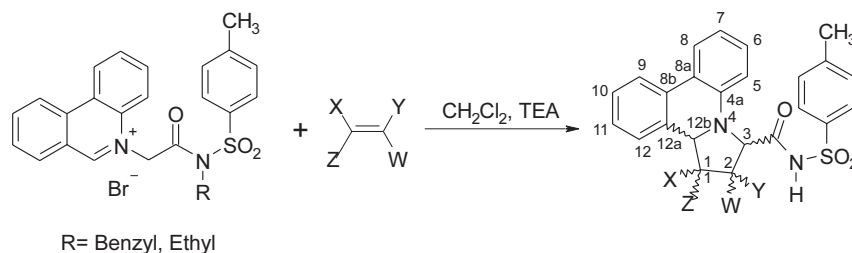


elektrofilů. Třetí skupina obsahuje karbanionty (např. 1-fluor-ethenyllithium), u nichž dochází k spontánnímu rozkladu i za extrémně nízkých teplot.

Dříve prováděné výpočty fluorovaných karbaniontů⁴ ukázaly, že vypočtené rovnovážné geometrie jsou značně vzdálené od běžných geometrií alkenů (šedá struktura pro 1-fluor-ethenyllithium *III*). Stejně extrémní jsou námi vypočtené rovnovážné geometrie pro izolovanou molekulu trifluorethenyllithia (*IV*, šedé struktury). Tyto geometrie se značně liší od analogické experimentální geometrie pro substituovaný chlor-lithioethen získané pomocí rentgenové strukturní difrakce⁵. Výpočty v rozpouštědle simulovaném Onsagerovým solvačním modelem a omezeným počtem molekul rozpouštědla naproti tomu poskytly údaje odpovídající údajům experimentálním (černé struktury pro ethenyllithia *III*, *IV*). *Ab initio* výpočty NMR spekter vedly k údajům značně odlišným od experimentálních dat a dokumentují tak extrémní vazebné poměry v molekulách fluorovaných karbaniontů.

LITERATURA

- Grant č. 203/99/1630, Grantová agentura České republiky.
- Pelter A., Kvicala J., Parry D.E.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2681 (1995).
- Kvíčala J., Hrabal R., Czernek J., Bartošová I., Paleta O., Pelter A.: *J. Fluorine Chem.*, in press.
- Wang B., Deng C.: *Chem. Phys. Lett.* 147, 99 (1988).



Tabulka I

Konfigurace cykloaduktů pro R = benzyl

Dipolarofil				Konfigurace cykloaduktu		
X	Y	Z	W	1,12b-	2,3-	1,2-
CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>trans</i>
CN	H	H	CN	<i>trans + cis</i>	<i>cis + trans</i>	<i>trans + trans</i>
CO ₂ CH ₃	H	H	Tosyl	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>trans</i>
CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
CO ₂ CH ₃	CONH- <i>t</i> -Bu	H	H	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>

Tabulka II

Konfigurace cykloaduktů pro R = ethyl

Dipolarofil				Konfigurace cykloaduktu		
X	Y	Z	W	1,12b-	2,3-	1,2-
CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	<i>trans + cis</i>	<i>trans + cis</i>	<i>trans + trans</i>
CN	H	H	CN	<i>cis + trans</i>	<i>cis + cis</i>	<i>trans + trans</i>
CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>

- Boche G., Marsch M., Müller A., Harms K.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32, 1032 (1993).

S08 SELEKTIVITA 4-TOLUENSULFONAMIDICKÝCH DERIVÁTŮ FENANTHRIDINIOVÝCH AZOMETHINYLDŮ V 1,3-DIPOLÁRNÍ CYKLOADICI S OLEFINICKÝMI DIPOLAROFILY

MARTIN TRÁVNÍČEK a MILAN POTÁČEK

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: martint@chemi.muni.cz

Kvartérní fenanthridiniové soli podléhají působení báze (triethylaminu) deprotonaci za vzniku 1,3-dipolárního útvaru azomethinového typu¹⁻⁶. Ačkoliv *in situ* vzniklé ylidy nejsou schopny izolace, reagují s předloženými dipolarofily olefinového typu, symetrickými či nesymetrickými, v 1,3-dipolární cykloadiční reakci za vzniku 1,2,3,12b-tetrahydropyrrolo[1,2-*f*]fenanthridinů. Reakce je často doprovázena vznikem nežádoucích vedlejších reakčních zplodin, a to produktů dehydrogenace na vazbě 1,12b, u nichž dochází ke ztrátě požadované stereochemické informace na stereogenních centrech 1,2,3,12b.

Ukazuje se, že substituce na karbonylovém uhlíku azo-

methinylidů výrazně ovlivňuje reaktivitu azomethinylidů i okruh použitelných dipolarofilů⁸. V našem příspěvku předvedeme výsledky dosažené při reakcích karbonylem stabilizovaných ylidů nesoucích v sousedství karbonylové funkční skupiny sulfonamidovou skupinu⁹. Substituent R je skupina benzylová a ethylová. Jako dipolarofilů bylo použito symetrických aktivovaných olefinů dimethylfumarátu, dimethylmaleinátu a fumaronitrilu a nesymetrických methyl (*E*)-(*p*-toluensulfonyl)akrylátu a methyl (*Z*)-(*N*-*tert*-butyl)karbamoylakrylátu.

Ke směsi kvartérní fenanthridinové soli a ekvivalentu dipolarofilu v CH₂Cl₂ probubláné argonem se při laboratorní teplotě přidá roztok ekvivalentu dipolarofilu v CH₂Cl₂ a reakční směs se ponechá při laboratorní teplotě pod inertní atmosférou stát po dobu cca 6 hodin. Přitom dochází ke změně barvy přes růžovou na žlutou. Nakonec je směs vzniklých produktů dělena sloupcovou chromatografií na silikagelu. Bylo zjištěno, že použití argonu má zásadní význam pro vznik plně nasyceného pyrrolidinového skeletu.

Struktura izolovaných produktů byla řešena pomocí ¹H a ¹³C NMR spektroskopie, zejména H,H-COSY a HMBC. U produktů byla sledována relativní konfigurace na pyrrolidinovém skeletu a v případě nesymetrických dipolarofilů také regiosektivita přístupu obou složek. Výsledky uvádějí přehledně tabulky I a II.

Protože při reakci vznikají stereogenní centra a průběh reakce není ovlivněn žádným chirálním vlivem, lze očekávat vznik cykloadduktu jako racemátu. Tento předpoklad byl plně potvrzen dělením směsi enantiomerů pomocí HPLC na neracemických sorbentech¹⁰⁻¹¹. Nejlepším sorbentem se ukázala být tris(fenylkarbamoyl)celulosa. Mobilní fází byl ethanol. Vždy došlo k rozdělení enantiomerů a vzniku 1:1 směsi. Detekce byla prováděna pomocí dvojice detektorů, a to klasického UV detektoru, který zaznamenával pouze látky na základě absorpce v UV oblasti, a CD detektoru¹², který zaznamenával CD spektra látek vycházejících z kolony na základě rozdílné absorpce pravo- a levotočivé složky cirkulárně polarizovaného světla. U některých produktů byla měřena také CD spektra.

LITERATURA

- Potáček M., Topinka T., Dostál J., Humpa O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1191 (1995).
- Potáček M., Topinka T., Dostál J., Marek J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 59, 2641 (1994).
- Dostál J., Potáček M., Humpa O., Marek J.: Bull. Soc. Chim. Belg. 103, 343 (1994).
- Topinka T.: *Diplomová práce*. Masarykova univerzita, Brno 1995.
- Dostál J.: *Kandidátská disertační práce*. Masarykova univerzita, Brno 1993.
- Trávníček M.: *Diplomová práce*. Masarykova univerzita, Brno 1998.
- Trávníček M., Pospíšil J., Potáček M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 1993 (1999).
- Trávníček M., Potáček M., Mannschreck A.: *přípraven rukopis*.
- Mannschreck A., Koller H., Wernicke R.: Kontakte (Darmstadt) 1, 40 (1985).
- Mannschreck A., Wernicke R.: Labor-Praxis 14, 730 (1990).
- Brandl F., Pustet N., Mannschreck A.: Int. Labor. 29(2), 10C (1999).

S09 SELEKTIVITA 1,3-DIPOLÁRNÍCH CYKLOADICÍ *N*-SUBSTITUOVANÝCH KARBAMOYLEM STABILIZOVANÝCH AZOMETHINYLIDŮ

JIRÍ POSPÍŠIL, MARTIN TRÁVNÍČEK
a MILAN POTÁČEK

Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: pospec@chemi.muni.cz

Syntézou nových pětičlenných heterocyklů s využitím 1,3-dipolární cykloadice se zabýváme v naší laboratoři již delší čas¹⁻⁷. Tento příspěvek navazuje na předchozí výzkum na naší katedře a popisuje cykloadiční reakce 1,3-dipolů stabilizovaných *N*-substituovanými karbamoylovými skupinami.

Jako prekursori 1,3-dipolů byly použity příslušné kvartérní fenanthridinové soli *Ia–Id*. Ty byly připraveny reakcí fenanthridinu s příslušným *N*-alkyl- α -bromacetylamidem, který byl získán reakcí příslušného aminu s bromacetyl bromidem. Tyto reakce byly již popsány dříve⁷. K posouzení specifity cykloadice byly vybrány tři typy různě velkých uhlovodíkových zbytků vázaných na dusík amidické skupiny (schéma 1).

Všechny výchozí 1,3-dipóly byly připravovány *in situ* v bezvodém CH₂Cl₂ nebo CHCl₃ prostřednictvím bezvodého Et₃N a již v přítomnosti dipolarofilu. Jako dipolarofily jsme použili dvě řady sloučenin, symetricky substituované – fumarodinitril, dimethylmaleinát a dimethylfumarát – a nesymetricky substituované – akrylonitril, *Z*-methyl- β -[*N*-(*tert*-butyl)karbamoyl]akrylát a *E*-methyl- β -(*p*-toluensulfonyl)akrylát.

Generace 1,3-dipólu z kvartérní fenanthridinové soli je vyvoláno Et₃N, který jako báze odejme z methylenové skupiny v blízkosti karbonylu proton (schéma 1). Takto generovaný dipól může poté reagovat s předloženým dipolarofilem za vytvoření nového pětičlenného kruhu.

Nejprve jsme se zabývali stereo- a regiosektivitou cykloadduktů vzniklých reakcí azomethinylidů vygenerovaných z kvartérních fenanthridinových solí *Ia–Id* (schéma 2) v bezvodém CH₂Cl₂. Zjistili jsme, že generovaný azomethinylid reaguje s dipolarofily za vzniku 1,2,3,12b-tetrahydropyrrolo[1,2-*f*]fenanthridinů *II, III a IV*. Bohužel některé primární

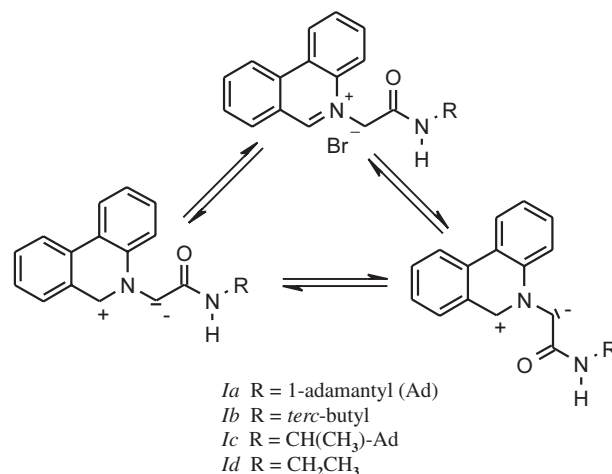


Schéma 1

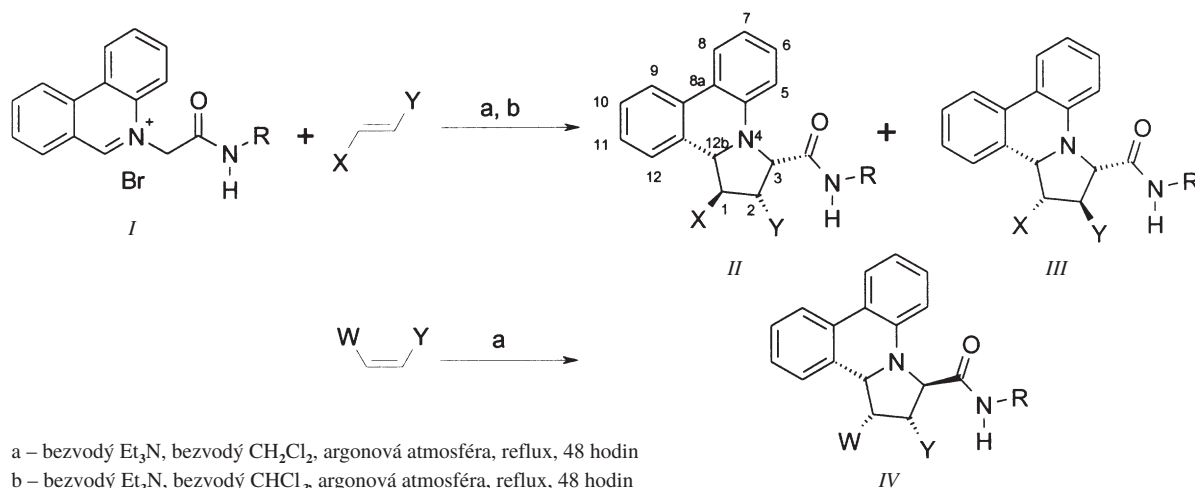


Schéma 2

cykloadukty podléhají spontánně již v reakční směsi dehydrogenaci na uhlících C12b a C1 popřípadě i na uhlících C2 a C3, a proto je nebylo možné izolovat. Tato dehydrogenace nastává snáze u produktů 1,3-dipolární cykloadice s dipolarofily v konfiguraci *cis*.

Relativní konfigurace vodíkových atomů na nově vytvořeném pětičlenném kruhu byly určeny na základě interakčních konstant signálů vodíkových atomů v ¹H-NMR spektru s již dříve publikovanými sloučeninami¹⁻⁸. Zde se zjistilo, že interakční konstanta *trans* uspořádání se nalézá v rozmezí 3–5 Hz a *cis* uspořádání v rozmezí od 8 do 11 Hz. U atomů H1 a H2 byla díky tomu, že reakce probíhá součinným mechanismem, zachována původní konfigurace dipolarofilu.

Obecně lze říci, že reakce 1,3-dipolů generovaných z fenanthridiniových solí se stericky náročnějšími skupinami (*Ia* a *Ib*) dávaly větší výtěžky (30–90%) produktů než 1,3-dipóly vzniklé ze soli *Ic* a *Id* (15–25%). Zvláštností produktů vzniklých reakcí z azomethinylidů generovaných z *Ia* a *Ib* je fakt, že při reakci s dipolarofily v konfiguraci *trans* poskytují dva produkty (*II* a *III* v poměru od 56:44 do 71:29 v závislosti na použitém dipolarofilu) a také daleko vyšší výtěžky. Tato skutečnost u azomethinylidů generovaných z *Ic* a *Id* nebyla pozorována. Zde totiž vznikal pouze produkt *II*. Dalším obecně pozorovaným jevem je, že reakce azomethinylidu s dipolarofilem probíhá tím snáze, čím více je tento stabilizován elektronakceptorními skupinami.

Naším dalším cílem bylo sledování regioselektivity 1,3-dipolárních cykloadičních reakcí. Zde se ukázalo, že tyto reakce jsou velmi selektivní a vždy dochází k tomu, že uhlík s elektronakceptornější skupinou dipolarofilu se váže na uhlík C3, tedy ten uhlík, ze kterého byl při generaci ylidu odtržen proton.

Se záměrem sledovat vliv teploty na reakce azomethinylidů jsme se rozhodli zaměnit dichlormethan za chloroform. V bezvodém chloroformu jsme provedli pokusy s azomethinylidy generovanými z *Ia* a *Ic*. Zde se ukázalo, že zvýšení teploty při cykloadiaci vede ke zvýšení výtěžků reakcí (až o 20%), a dále, že dochází k nezanedbatelnému posunu v poměru produktů *II* vůči *III* (na 90:10).

Bohužel se ve zvýšené míře ukázal nechtěný vedlejší efekt

dehydrogenace produktů primárních cykloaduktů na nově vytvořeném pětičlenném kruhu.

LITERATURA

1. Potáček, M., Topinka, T., Dostál J., Humpa, O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1191 (1995).
2. Potáček M., Topinka T., Dostál J., Marek J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 59, 2641 (1994).
3. Dostál J., Potáček M., Humpa O., Marek J.: Bull. Soc. Chim. Belg. 103, 343 (1994).
4. Topinka T.: *Diplomová práce*. MU, Brno 1995.
5. Dostál J.: *Kandidátská disertační práce*. MU, Brno 1993.
6. Trávníček M.: *Diplomová práce*. MU, Brno 1998.
7. Trávníček M., Pospíšil J., Potáček M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 1993 (1999).
8. Woller P. B., Cromwell N. H.: J. Org. Chem. 35, 888 (1970).

S10 VYUŽITÍ HALOGENIDŮ KOVŮ NA TRANSMETALACI GRIGNARDOVÝCH ČINIDEL PŘI PŘÍPRAVĚ 1-ADAMANTYL-METHYLKETONU

ROBERT VÍCHA A MILAN POTÁČEK

Katedra organické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy Univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, e-mail: rvicha@chemi.muni.cz

Při hledání vhodné metody pro syntézu nesymetrických ketonů nás v literatuře zaujal způsob, kdy se vychází z chloridu odpovídající karboxylové kyseliny a Grignardova činidla za využití katalytických množství chloridu manganatého¹. Touto cestou lze připravit širokou škálu různě substituovaných nesymetrických ketonů. Přítomnost chloridu manganatého v reakční směsi vede k transmetalaci Grignardova činidla a vzhledem k výrazně odlišné reaktivitě vznikající organomanganaté sloučeniny obdržíme jako výsledný produkt keton a nikoli

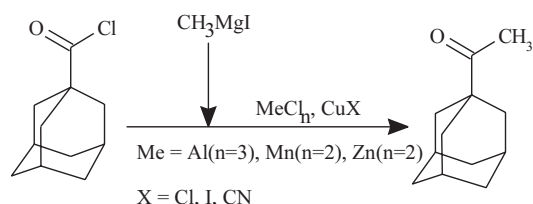


Schéma 1

alkohol (schéma 1). Vzniklá komplexní organomanganatá sloučenina vykazuje tedy vlastnosti měkkého nukleofilu.

Rozšířili jsme naši oblast zájmu, s ohledem na ekologické aspekty, o katalyzátory chlorid hlinitý, chlorid zinečnatý a o sloučeniny jednomocné mědi, konkrétně o chlorid, jodid a kyanid.

V tabulce I jsou shrnuty výsledky provedených experimentů. Protože byl prokázán pozitivní vliv přítomnosti měďných sloučenin na výtěžek požadovaného ketonu², rozhodli jsme se zaměřit naši pozornost také tímto směrem a provedli jsme reakce:

- bez přítomnosti těchto dodatečných katalyzátorů,
- pouze s některou ze sloučenin Cu^I,
- ze všemi vzájemnými kombinacemi.

Jak je patrné z tabulky I, zpravidla je vhodnější použít kombinovaného katalyzátoru (např. srovnaj MnCl₂, CuCl a MnCl₂/CuCl). Naproti tomu málo vhodný CuCN snižuje výtěžky i v případě použití spolu s AlCl₃ i s MnCl₂ a dokonce samostatně relativně velmi dobře fungující katalyzátory MnCl₂ a CuI, pokud jsou použity současně, dojde ke snížení výtěžku téměř na polovinu. Lze tedy říci, že chlorid měďný napomáhá k vyšším výtěžkům, jodid měďný rovněž zvyšuje, výjimkou je již zmíněný MnCl₂. Naproti tomu CuCN výtěžky snižuje, avšak výjimku tvoří ZnCl₂, kde dochází k výraznému zvýšení výtěžků (v kontextu ostatních tendencí je toto zjištění překvapivé, nicméně existuje práce³, kde bylo k transmetalaci organozinečnatých reagentů s úspěchem použito právě CuCN).

Pro zmíněné výjimky je možné najít vysvětlení v naší již dříve prezentované práci⁴, kde jsme dosáhli změnou podmínek zvýšení výtěžku například v případě AlCl₃/CuCl až na 75 %.

Tabulka I

Použití katalytické systémy a příslušné výtěžky 1-adamantylmethylketonu

Katalytický systém	Výtěžek ketonu podle GC	Katalytický systém	Výtěžek ketonu podle GC
MnCl ₂	67 %	MnCl ₂ /CuCl	79 %
AlCl ₃	52 %	AlCl ₃ /CuCN	41 %
ZnCl ₂	28 %	AlCl ₃ /CuI	54 %
CuCl	66 %	AlCl ₃ /CuCl	53 %
CuI	53 %	ZnCl ₂ /CuCN	90 %
CuCN	34 %	ZnCl ₂ /CuI	34 %
MnCl ₂ /CuCN	24 %	ZnCl ₂ /CuCl	39 %
MnCl ₂ /CuI	37 %	–	–

Závěrem můžeme konstatovat, že je zatím velmi obtížné najít nějaký obecný princip objasňující námi získané výsledky, které jsou uvedeny v tabulce I. Nicméně k očekávanému produktu vede použití kterékoli kombinace katalyzátorů a jsou mezi nimi takové, které poskytují uspokojivé výsledky.

LITERATURA

1. Cahiez G., Laboue B.: *Tetrahedron Lett.* 33, 4439 (1992).
2. Cahiez G., Laboue B.: *Tetrahedron Lett.* 30, 7369 (1989).
3. Knochel T., Singer R. D.: *Chem. Rev.* 6, 2117 (1993).
4. Potáček M., Vícha R., v: *Zb. 51. zjazdu chem. spoločnosti, Slovenská technická univerzita, Bratislava 1999, H-P4.*

S11 SOME TRANSFORMATION OF ACTIVATED FURAN DERIVATIVES

PETER ŠAFÁŘ, FRANTIŠEK POVAŽANEC,
ANNA KOREŇOVÁ, and NAĎA PRÓNAYOVÁ

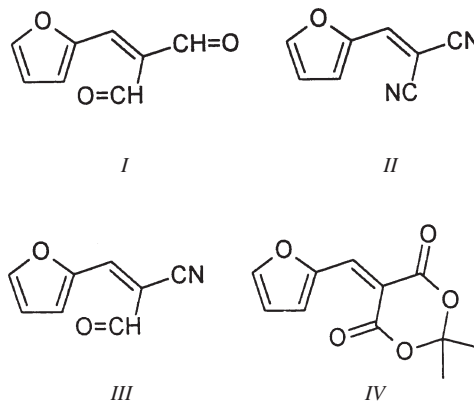
Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: safar@chelin.chtf.stuba.sk

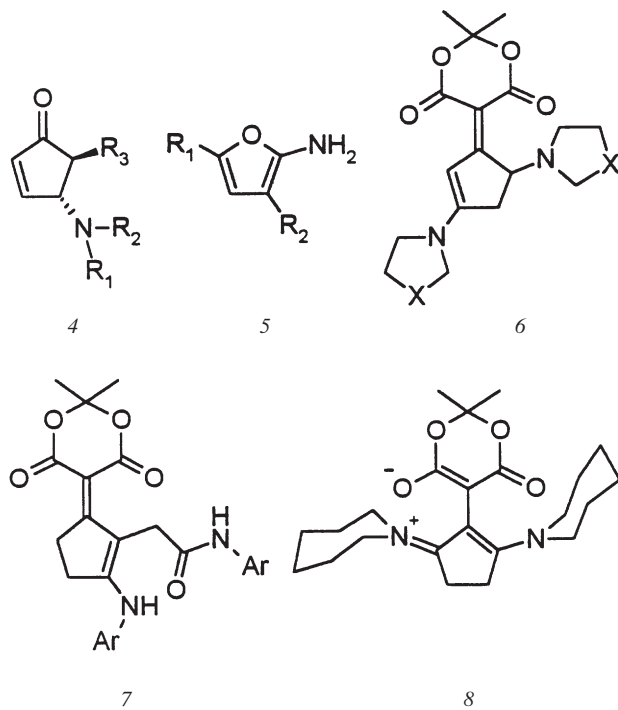
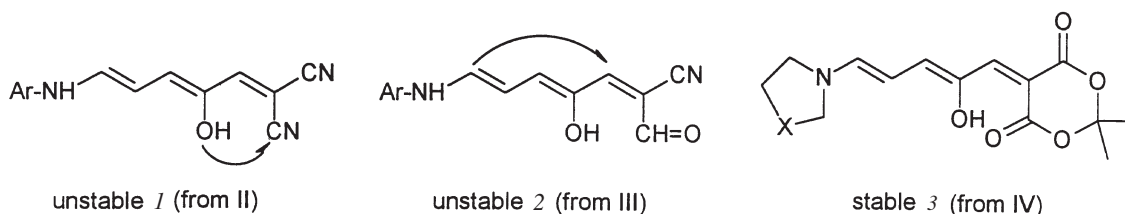
The most promising aspect of furan chemistry is concerned with cleavage reactions. The products of those reactions are usually 1,4-bifunctional olefinic and aliphatic compounds¹ or 2,4- or 4,5-disubstituted cyclopentenones²⁻⁷. By contrast, in the ring-opening reactions with aromatic or secondary cyclic amines only a few furylethylenes have yet been studied^{8,9}.

Our present study concerns reactions of activated furan derivatives (I–IV) with aromatic or secondary cyclic amines.

These substituted furans underwent ring-opening reaction giving the unstable (1, 2) or stable intermediates (3), which then cyclized to substituted 3-furancarboxylic acid (5) or substituted cyclopentene (4, 6–8).

We have found that the composition of the products of furan IV reaction with secondary cyclic amines depends on the type and amounts of used amines. For example, the reaction of furan IV with equimolar amount of amines gave substituted 5'-aminopentadienyli-dene-1,3-dioxane-4,6-dione, while treatment with 1.5 molar excess of amines afforded substituted





5-(cyclopentenyl)-4*H*-1,3-dioxine-4-one. The use of an excess of amines thus leads to a new type of substituted cyclopentene (6–8).

The structure of four prepared compounds have been confirmed by X-ray analysis.

REFERENCES

- Piancatelli G., D'Auria M., D'Onofrio F.: *Synthesis* 9, 867 (1994).
- Lewis K. G., Mulquiney C. E.: *Aust. J. Chem.* 23, 2315 (1970).
- Lewis K. G., Mulquiney C. E.: *Aust. J. Chem.* 32, 1079 (1979).
- D'Arcy B. R. D., Lewis K. G., Mulquiney C. E.: *Aust. J. Chem.* 38, 953 (1985).
- D'Arcy B. R. D., Lewis K. G., Mulquiney C. E.: *Aust. J. Chem.* 40, 509 (1987).
- Lewis K. G., Mulquiney C. E.: *Aust. J. Chem.* 43, 655 (1990).
- Lewis K. G., Mulquiney C. E.: *Tetrahedron* 33, 463 (1977).
- Leditschke H.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 85, 483 (1952).
- Yasuda H., Hayashi T., Midorikawa H.: *J. Org. Chem.* 35, 1234 (1970).

S12 USE OF SUZUKI CROSS-COUPLING REACTION FOR THE SYNTHESIS OF 9-SUBSTITUTED ACRIDINES¹

KAREL PALÁT^a and MALCOLM STEVENS^b

^aCharles University, Faculty of Pharmacy, Department of Inorganic and Organic Chemistry, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic, e-mail: palat@faf.cuni.cz, ^bCancer Research Laboratories, School of Pharmaceutical Sciences, University of Nottingham, University Park, Nottingham, NG7 2RD, UK

The palladium catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acids with haloarenes in the presence of bases was first published in 1981 and is known as Suzuki² reaction. But as we know it has not been used for the synthesis of 9-arylacridines, yet. Arylhalogenides were used for this type of reaction in the first papers, later it was published that aryltriflates^{3,4} also react with arylboronic acids and form diarylic compounds.

In the first step of the work we synthesized the starting 9-bromoacridine according to the improved method by Acheson⁵ et al., i. e. the reaction of 9-acridone with bromine and phosphorus pentabromide. Other starting compounds were synthesized from 9-acridone by the reaction with trifluoromethanesulfonic acid anhydride⁶ which gives 9-trifluoromethanesulfonyloxyacridinium-trifluoromethanesulfonate. This compound was in the next step used in Suzuki reaction but it was also used for the reaction with sodium chloride, iodide, and azide where 9-chloro, 9-iodo, and 9-azidoacridines were prepared in good yields.

The next goal was to find the optimal conditions for the cross-coupling reaction. Two different catalysts were compared – diacetato[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]pal-

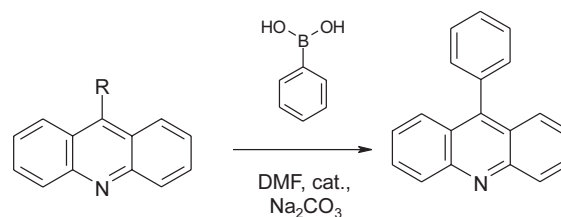


Fig. 1.	R	Yield
	Cl	60 %
	Br	50 %
	I	38 %
	OSO ₂ CF ₃	30 %
	N ₃	0 %

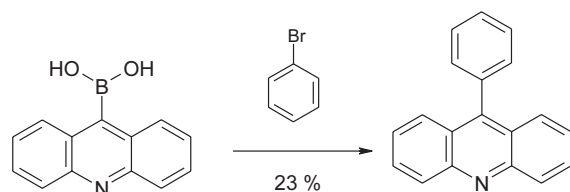


Fig. 2.

ladium, Pd(dppf)(OAc)₂, and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) [Pd(PPh₃)₄]. The first compound gave better yields so it was used in the following study, where the reactivity of 9-halogeno, azido, and 9-trifluoromethanesulfonyloxyacridines were tested. These compounds formed 9-phenylacridine in the cross-coupling reaction with phenylboronic acid (see Figure 1). It is interesting that the reactivity of 9-halogenoacridines was in the reverse order to the previously published data for arylhalogenides. The highest yield in the synthesis of 9-phenylacridine was obtained from 9-chloroderivative. 9-Bromo and 9-iodo derivatives gave lower yields, 9-triflated-erivative gave lower yield than 9-halogenoderivatives. 9-Azidoacridine did not form 9-phenylacridine.

9-Phenylacridine was also synthesized by the reversed method (see Figure 2) – by the reaction of bromobenzene with 9-acridinylboronic acid which had been prepared by the reaction of 9-bromoacridine with butyllithium.

REFERENCES

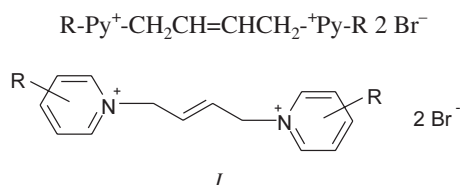
1. Central & East European Postdoctoral Fellowship of The Royal Society, United Kingdom and the Research Plan CEZ J13/98:11600001, Charles University.
2. Miyaura N., Yanagi T., Suzuki A.: *Synth. Commun.* 11, 513 (1981).
3. Huth A., Beetz I., Schumann I.: *Tetrahedron* 45, 6679 (1989).
4. Fu J.-M., Sniekus V.: *Tetrahedron Lett.* 31, 1665 (1990).
5. Acheson R. M., Adcock B., Glover G. M., Sutton L. E.: *J. Chem. Soc.* 1960, 3367.
6. Singer B., Mass G.: *Z. Naturforsch.* 39b, 1399 (1984).

S13 ROZKLAD BISKVARTERNÍCH PYRIDINIOVÝCH SOLÍ S 2-BUTENOVÝM SPOJOVACÍM ŘETĚZCEM

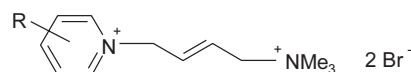
JIRÍ BIELAVSKÝ^a, IRENA ZAJÍČKOVÁ^b,
MARCELA BIELAVSKÁ^a a JIRÍ CABAL^a

^aKatedra toxikologie Vojenské lékařské akademie, 500 01 Hradec Králové, e-mail: bielavsky@pmfhk.cz, ^bKatedra biologických a biochemických věd, Univerzita Pardubice, 530 00 Pardubice, Česká republika

Symetrické biskvarterní soli I

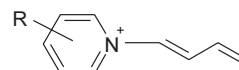
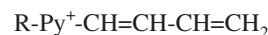


kde R je substituent pyridiniového jádra, a asymetrické biskvarterní soli II



II

se štěpí v alkalickém prostředí (0,1 M-NaOH, 0,1 M-Na₂CO₃) při laboratorní teplotě dosud nepopsanou reakcí za vzniku monokvarterní soli



a terciárního aminu R-Py, resp. NMe₃.

Rychlost reakce vzrůstá s alkalitou prostředí a elektronegativitou substituentu R. V tabulkách I a II jsou zkoumané látky seřazeny podle klesající reakční rychlosti vyjádřené poločasem rozkladu v 0,1 M-NaOH.

Rychlostní konstanty byly měřeny spektrofotometricky. Reakční produkty byly sledovány pomocí GC a HPLC.

Tabulka I

Poločasy rozkladu t_{1/2} symetrických biskvarterních solí I při teplotě 25 °C

R	t _{1/2} (sec)	
	0,1 M-NaOH	0,1 M-Na ₂ CO ₃
3-CN	5,9	177
4-COOEt	11,7	587
4-COOMe	11,8	596
3-OMe	32,1	2350
3-COOEt	40,0	1740
H	47,3	3410
4-CHNOH ^a	339	10490
4-Me	494	15530
3-OH ^a	neprobíhá	neprobíhá
4-NMe ₂	neprobíhá	neprobíhá

Tabulka II

Poločasy rozkladu t_{1/2} asymetrických biskvarterních solí II při teplotě 25 °C

R	t _{1/2} (sec)	
	0,1 M-NaOH	0,1 M-Na ₂ CO ₃
3-OMe	21,7	2230
H	21,8	1234
4-CHNOH ^a	61,2	3140

^a ionizované formy

S14 PREPARATION OF HETEROCYCLIC SPIROCOMPOUND *via* 1,3-DIPOLAR CYCLOADDITION REACTIONS¹

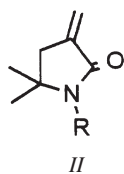
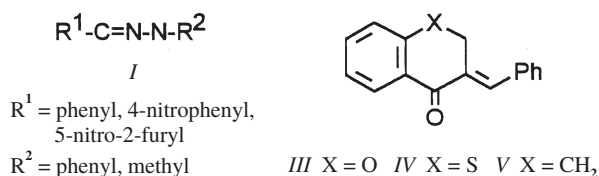
EVA JEDLOVSKÁ^a, LUBOR FIŠERA^a,
and ALBERT LÉVAI^b

^aDepartment of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, 81237 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: jedlov@chelin.stuba.sk, ^bDepartment of Organic Chemistry, Kossuth Lajos University, 4010 Debrecen, Hungary

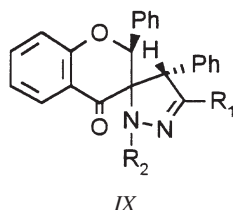
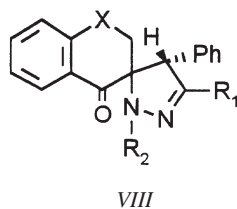
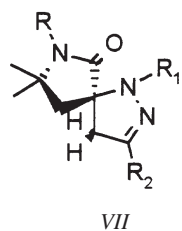
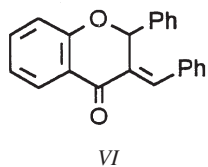
The field of 1,3-dipolar cycloaddition chemistry developed dramatically during the past twenty years and became a widely used in organic synthesis due to the generally high stereoselectivity of these reactions and to the synthetic versatility of the corresponding heterocyclic products.

The interesting biological activities of various dihydropyrazoles substituted with fused ring system^{2,3} focused great attention on this skeleton and forced us to extend our studies to the synthesis of new spirodihydropyrazoles. With the goal of developing a simple route to spiropyrazolines *via* 1,3-dipolar cycloaddition, we have chosen some heterocyclic compounds possessing exocyclic double bond as the dipolarophiles for nitrilimine cycloadditions.

We have used in the cycloadditions as dipoles C-aryl and



R = H, COCH₃, BOC



C-heteroaryl *N*-methyl (or *N*-phenyl) nitrilimines *I* and 1-substituted 3,3-methylene-5,5-dimethyl-2-pyrrolidinones *II*, (*E*)-3-benzylidenechromanone *III*, -1-thiochromanone *IV*, -1-tetralone *V*, and (*E*)-3-benzylidene-flavanone *VI* as dipolarophiles.

1,3-Dipolar cycloadditions of nitrilimines *I* were performed by *in situ* techniques and *one pot* arrangement. The nitrilimines have been generated in presence of dipolarophile from appropriate aldehyde hydrazones by treatment of chloramine T trihydrate in methanol under reflux^{4,5}. The effectiveness of this procedure can be attributed to the easy access of starting materials and to the straightforward and simple reaction steps.

Cycloadditions of nitrilimines *I* to exocyclic double bond of *II* proceeded with complete regio- and diastereoselectivity giving only spiropyrazolines *VII* (7-*R*-substituted 6-oxo-8,8-dimethyl-1,2,7-triazaspiro[4,4]non-2-enes) in very good yields. No other isomers have been detected in crude reaction mixture by NMR spectroscopy.

With the same highly regio- and face selective manner proceeded the cycloaddition reactions of nitrilimines *I* and dipolarophiles *III–VI*, affording exclusively in one step *trans*-spiropyrazolines *VII* and *IX*, in which the nitrogen atom has become attached to the spiro carbon. Flash chromatography on silica gel column was used for isolation and purification of prepared cycloadducts. The structure of prepared spiropyrazolines were unambiguously elucidated by ¹H and ¹³C NMR spectral data. The regioselectivity was deduced from the ¹⁵N chemical shifts. The relative configuration and conformational behaviour of spiropyrazolines *VIII* and *IX* are subject of a special study⁶.

REFERENCES

- Grant No. I/4210/97, Slovak Grant Agency and Hungarian National Research Foundation (OTKA T 014978).
- Lombardino J. G., Otterness I. G.: *J. Med. Chem.* **24**, 830 (1981).
- Lombardino J. G., Otterness I. G., Muren J. F.: U.S. Patent 4,268,516; *Chem. Abstr.* **95**, 62201, 1981.
- Rai K. L., Hassner A.: *Synth. Commun.* **19**, 2799 (1989).
- Jedlovská E., Leško J.: *Synth. Commun.* **24**, 1879 (1993).
- Tóth G., Balázs B., Lévai A., Fišera L., Jedlovská E.: *J. Mol. Structure* **508**, 29 (1999).

S15 SYNTÉZA ROZVĚTVENÝCH NASYCENÝCH ALKOHOLŮ¹

PETR KOSÁK a ALEXANDR HRABÁLEK

Katedra anorganické a organické chemie, Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika, e-mail: kosak@faf.cuni.cz

V souvislosti s řešením problematiky přípravy stericky náročných karbamátů odvozených od esterů ω-aminokyselin vznikla potřeba připravit alkoholy takového typu, kde řetězec bude tvořit na konci rozvětvený, nasycený lineární alkyl.

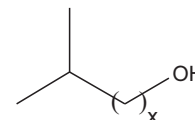
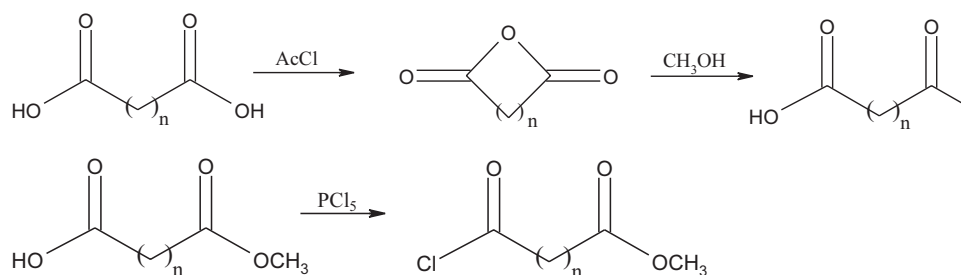
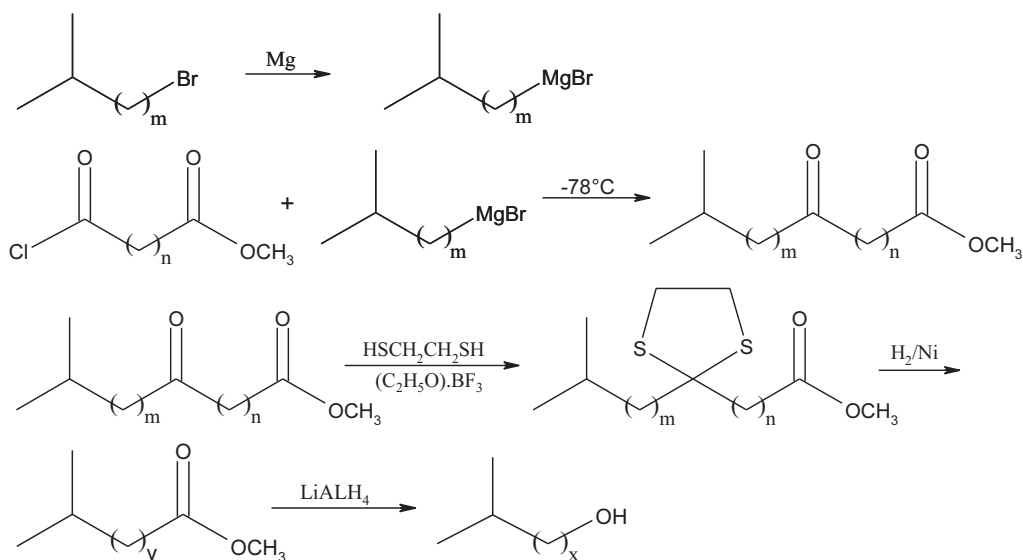


Schéma 1. x = 6–10

Schéma 2. $n = 2-6$ Schéma 3, $m = 1-2$, $n = 2-6$, $y = 5-9$, $x = 6-10$

Syntéza těchto stěžejních meziproduktů byla vyřešena následujícím způsobem. Základem syntézy byla příprava odpovídajícího methoxykarbonylalkanoylchloridu².

Z vhodného komerčně dostupného isoalkylhalogenidu byla připravena Grignardova sloučenina. Ta byla poté ochlazená na teplotu $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ a podrobena reakci s příslušným chloridem karboxylové kyseliny³. Při takto velmi nízké teplotě dochází k utlumení nežádoucích vedlejších reakcí a reakce je tudíž velmi selektivní. Ze vzniklého ketoesteru byl připraven příslušný dithiolan, jehož redukcí Raneyovým niklem vznikl odpovídající methylester⁴. Ten byl poté zredukován hydridem hlinito-lithným na žádaný alkohol.

LITERATURA

- Grant č. 24/1999/B CH/FaF, Grantová agentura Univerzity Karlovy.
- Cason J.: J. Am. Chem. Soc. 64, 1106 (1942)
- Schwarz J. B., Meyers: J. Org. Chem. 63, 1732 (1998).
- Hatch R., Shringarpure J., Weinreb S.: J. Org. Chem. 43, 4172 (1978).

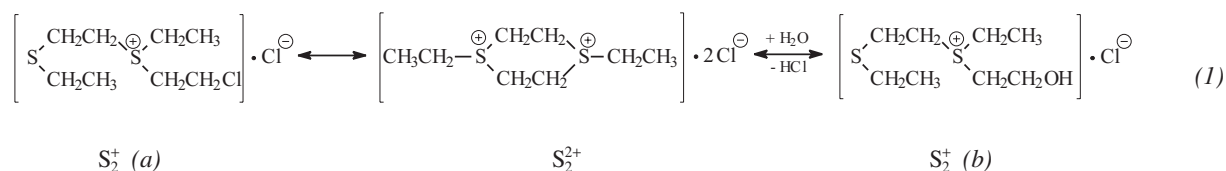
S16 STUDIUM VLASTNOSTÍ 1-CHLORO-2-ETHYLTHIOETHANU EXTRAČNÍ METODOU S VYUŽITÍM RADIOAKTIVNÍCH INDIKÁTORŮ

OLDŘICH NAVRÁTIL, ZBYNĚK KOBLIHA,
EMIL HALÁMEK a ZDENĚK SKALIČAN

Katedra chemického vojska a speciální chemie Vysoké vojenské školy pozemního vojska, 682 03 Vyškov, Česká republika, e-mail: navratil@vvs-pv.cz

1-Chloro-2-ethylthioethan (EYP) se používá jako simulátor chemického a biologického chování sulfidického yperitu a mechanismus jeho rozkladu a hydrolyzy byl studován v řadě prací¹⁻³. Ve vodné fázi reaguje za vzniku sulfoniového kationtu S^+ , který je relativně stálý a snadno vytváří dimerní systémy podle rovnice (1), což bylo prokázáno v řadě dřívějších prací^{2,4,5}. S_2^+ , resp. S_2^+ mohou být v optimálních podmínkách extrahovány s vhodným aniontem do málopolární organické fáze jako iontové asociáty.

V naší práci jsme využili činidlo CsX , kde X^- je nehydratovaný⁶ dikarbollylkobaltitý anion $[\text{Co}(\eta^5-1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$,



značený ^{60}Co , ke studiu výše uvedených intermediálně vznikajících kationtů a ke studiu hydrolyzy EYP. Jako organická fáze byl použit chloroform.

Ze studované závislosti logaritmu rozdělovacího poměru aniontu X^- na logaritmu analytické koncentrace čerstvých roztoků EYP pro různé acidity vodné fáze jsme zjistili, že směrnice tečen získaných křivek mají max. hodnotu $2,0 \pm 0,2$, což předpokládá existenci snadno extrahovatelného dimeru S_2^{2+} . Tyto roztoky postupně stárnou, což se po určité době projeví tím, že směrnice tečen se změní na hodnoty $1,0 \pm 0,2$, což svědčí o přítomnosti kationtů S_2^+ v rovnici (1a, b), které vzhledem ke své snadnější hydratovatelnosti přecházejí jako iontové asociáty do organické fáze méně ochotně.

Protože EYP reaguje s vodou v nadbytku, můžeme hydrolytickou reakci posuzovat jako pseudomonomolekulární, tj. platí pro ni vztah $c_{S_t}^+ = c_{S_0}^+ \cdot e^{-k_1 t}$, kde $c_{S_t}^+$ a $c_{S_0}^+$ jsou rovnovážné koncentrace S_2^{2+} a S_2^+ v čase t a na počátku sledovaného děje a k_1 je rychlostní konstanta, resp. poločas reakce $T_{1/2} = 0,693/k_1$. Ze sledování závislosti logaritmu četnosti značeného aniontu X^- v organické fázi (který je přímo úměrný rovnovážné koncentraci sulfoniového kationtu S_2^{2+} resp. S_2^+) na čase pro různé acidity vodné fáze vyplynulo, že hydrolyza probíhá podle předpokladu. Na rozdíl od monomerního EYP, u kterého poločasy hydrolytických rovnováh jsou definovány v minutách, resp. desítkách minut², v našich podmínkách jde o desítky hodin. Je při tom patrná závislost poločasů na pH vodné fáze. To lze vysvětlit tvorbou dimerního systému podle rovnice (1), což je v dobrém souladu s výsledky v práci². U roztoků 0,1 M a 1,0 M-NaOH, resp. pufru o pH 11,05 mají uvedené závislosti složitější charakter, který svědčí o průběhu dalších následných reakcí. V průběhu vlastní kapalínové extrakce musíme navíc brát v úvahu tvorné a rozdělovací rovnováhy vznikajících iontových asociátů.

LITERATURA

1. Penski E. C.: *Proc. ERDEC Sci. Conf. Chem. Biol. Def. Res.*, 483, Springfield, USA 1994.
2. Yang Yu Chu, Szafraniec L. L., Beaudry W. T., Ward J. R.: *J. Org. Chem.* 53, 3293 (1988).
3. Chambers R. C., Hill C. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8427 (1990).
4. Rohrbaugh D. K., Yang Yu Chu, Ward J. R.: *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 44, 17 (1989).
5. Groenewold G. S., Ingram J. C., Appelhans A. D., Delmore J. E., Dahl D. A.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 2107 (1995).
6. Plešek J., Baše K., Mareš F., Hanousek F., Štíbr B., Heřmánek S.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 49, 2776 (1984).

S17 DERIVATIVES OF (S)-1-FERROCENYLMETHYL-(2-METHOXYMETHYL) PYRROLIDINE – NEW LIGANDS WITH PLANAR CHIRALITY¹

RADOVAN ŠEBESTA and MARTA SALIŠOVÁ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: sebesta@fns.uniba.sk

Ligands based on 1,2-disubstituted ferrocene derivatives possess a planar chiral unit and are broadly investigated as ligands in stereoselective synthesis. Planar chiral ferrocenylloxazoline derivatives could be mentioned as one of the most recent examples^{2,3}, not forgetting the pioneering work of Hayashi⁴ with his BPPFA ligand. Optically pure (or highly enriched) 1,2-derivatives are obtained by the diastereoselective *ortho*-lithiation. A number of directing groups is known⁵. (*S*)-2-methoxymethylpyrrolidine unit attached to ferrocene was recently reported as a novel directing group⁶. According to our best knowledge no ferrocene ligands are known based on this group.

(*S*)-1-ferrocenylmethyl-(2-methoxymethyl)pyrrolidine (FcSMP) is prepared by nucleophilic displacement of trimethylamine in an easily preparable precursor – (ferrocenylmethyl)trimethylammonium iodide (Figure 1).

Several 1,2-disubstituted derivatives of FcSMP were prepared by lithiation with *n*-butyllithium in diethylether and subsequent quenching with appropriate electrophile. For this purpose benzophenone, chlorodiphenylphosphine and diphenyldisulphide were chosen because they lead to a desired functional group arrangement in ligands (Figure 2). Lithiation at -10°C gives products with 97 % *de* according to ^1H NMR.

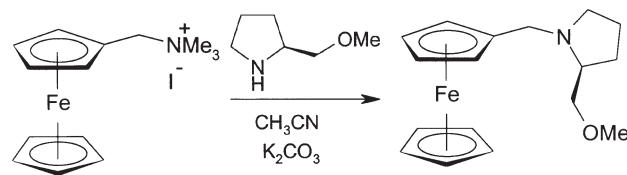


Fig. 1.

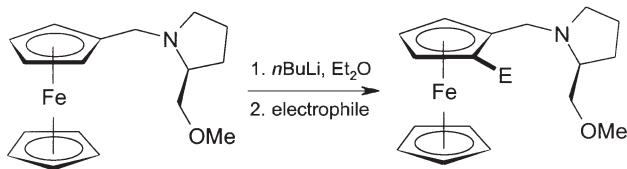


Fig. 2.

Prepared compounds can be suitable ligands for a wide variety of metals important in catalysis, especially palladium, rhodium and copper. Utilization of these compounds as ligands in several catalytic reactions such as addition of diethyl zinc to aldehydes, palladium catalyzed allylic substitution or copper catalyzed stereoselective cyclopropanation and aziridination are under investigation.

REFERENCES

1. Grant No. 1/7013/20, Slovak Grant Agency, grant No. UK/3760/99, Comenius University.
2. Bolm C., Muniz-Fernandez K., Seger A., Raabe G., Gunther K.: *J. Org. Chem.* **63**, 7860 (1998).
3. You S.-L., Zhou Y.-G., Hou X.-L., Dai L.-X.: *Chem. Commun.*, 2765 (1998)
4. Hayashi T., Kumada M.: *Acc. Chem. Res.* **15**, 395 (1982).
5. Richards C. J., Locke A. J.: *Tetrahedron: Asymm.* **9**, 2377 (1998).
6. Ganter C., Wagner T.: *Chem. Ber.* **128**, 1157 (1995).

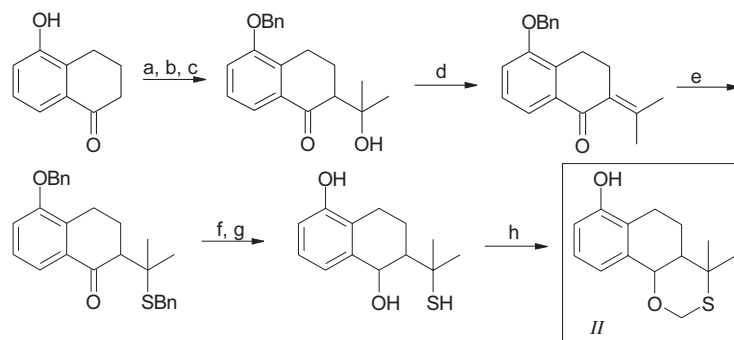
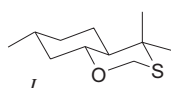
S18 SYNTHESIS OF A NEW CHIRAL AUXILIARY

MILAN BALÁŽ^{a,b}, ARLETTE SOLLADIÉ-CAVALLO^a, and MARTA SALIŠOVÁ^b

^aLaboratoire de Stéréochimie Organometallique, associé au CNRS, ECPM/ULP, Strasbourg, France, ^bKatedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: mbalaz@post.sk

Recently it was found that oxathiane *I* is a very efficient chiral auxiliary that allows the preparation of various pure monoarylepoxydes, *trans*-diarylepoxydes and *trans*-disubstituted cyclopropanes with high enantiomeric purities (98–99.9 %) in less than 30 minutes^{1–3}.

In all cases the conversion is very high (>90 %), the reaction is pure (no by-products, or products of decomposi-



Scheme 1. a) BnBr, K₂CO₃ (yield 100 %) b) Et₃N, TMSCl, NaI (yield 95 %) c) acetone, TiCl₄ (yield 85 %) d) 90 % AcOH (yield 90 %) e) BnSH, DBU (yield 97 %) f) BH₃·THF (yield 99 %) g) Na/NH₃, THF (yield 68 %) h) (CH₂O)_x, H⁺

tion) but one chromatography is necessary to separate desired product (epoxide or cyclopropane) from chiral auxiliary which is recycled.

However this chromatography causes important losses of epoxides or cyclopropanes and on the other hand will be rather expensive for possible industrial use.

The task of the present work is therefore the preparation of a new oxathiane *II* which could be immobilised on solid support *via* an ether linkage. This would enable an easy separation of the chiral auxiliary from the product by simple filtration.

5-Hydroxy-1-tetralone had been chosen as the starting material from which the desired racemic oxathiane *II* can be prepared in 8 steps (Scheme 1) followed by a resolution providing both enantiomers. In some steps of the described synthesis we had to overcome some conjugation problems (steps d–g) and had to modify Eliel's method⁴.

REFERENCES

1. Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., Sunjic V.: *Tetrahedron: Asymm.* **7**, 1783 (1996).
2. Solladié-Cavallo A., Diep-Vohuule A., Isarno T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1689 (1998).
3. Solladié-Cavallo A., Isarno T.: *Tetrahedron Lett.* **40**, 1579 (1999).
4. Eliel E. L., Lynch J. E.: *Tetrahedron Lett.* **22**, 2855 (1981).

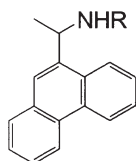
S19 NEW CHIRAL MODIFIERS FOR ASYMMETRIC HYDROGENATION OF CARBONYL GROUPS USING Pt-CATALYST

ARLETTE SOLLADIÉ-CAVALLO^a, C. MARSOL^a, C. SUTEU^b, and F. GARIN^c

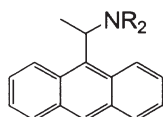
^aLaboratoire de Stéréochimie Organometallique, ^bChiral Technologies, ^cLaboratoire d'Etudes de la Réactivité Catalytique, des Surfaces et Interfaces, Strasbourg, France, e-mail: ascava@ecpm.u-strasbg.fr

Enantiopure phenanthrenyl and anthracenyl amines 1–2 have been prepared and used as chiral modifier of Pt-catalysts.

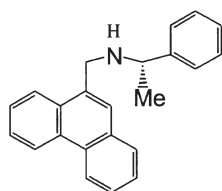
Modifier	Catalyst	Reaction time [h]	Pressure [bar]	Conversion [%]	ee [%]
<i>Ia</i>	Aldrich (3 h 300 °C)	15	45	77	8
<i>Ia</i>	EuroPt (1 h 100 °C)	14	40	78	3
<i>Ib</i>	Aldrich (3 h 300 °C)	15	45	68	6
<i>IIa</i>	Aldrich (3 h 300 °C)	15	40	83	16
<i>IIa</i>	EuroPt (1 h 100 °C)	14	40	49	18
<i>IIb</i>	Aldrich (3 h 300 °C)	15	40	78	8
<i>III</i>	Aldrich (3 h 300 °C)	15	30	81	5
<i>IV</i>	Aldrich (3 h 300 °C)	5	40	100	68
<i>IV</i>	EuroPt (1 h 100 °C)	2	40	100	83
<i>IV</i>	EuroPt (1/2 h 100 °C)	–	30	90	68



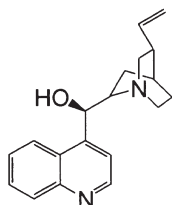
Ia R = H
Ib R = CH₂Ph



IIa R = H
IIb R = CH₂-C₆H₅F₆



III



cinchonidine, *IV*

I has been prepared through methyl Grignard addition to the nitrile followed by LiAlH₄ reduction. *II* has been prepared by NaCNBH₃ reduction of the isolated imine.

Both imines have been resolved using preparative HPLC (*I*: chiralpak AD, *II*: chiralcel OD).

Asymmetric hydrogenation of ethyl pyruvate using chiral modified Pt-catalysts show that cinchonidine is still a more efficient chiral modifier. All reaction have been done in AcOH.

REFERENCE

1. Meheux P. A., Ibbotson A., Wells P. B.: *J. Catal.* 128, 387 (1991).

S20 SYNTHESIS AND REACTIVITY OF NEW N-PENTAFLUOROPHENYLPYRROLE DERIVATIVES¹

DANIEL VÉGH^a, KATARÍNA HRNČARIKOVÁ^a,
PETER ZÁLUPSKÝ^a, and GABRIEL ČÍK^b

^aDepartment of Organic Chemistry, ^bDepartment of Environmental Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: dvegh@chelin.chtf.stuba.sk.

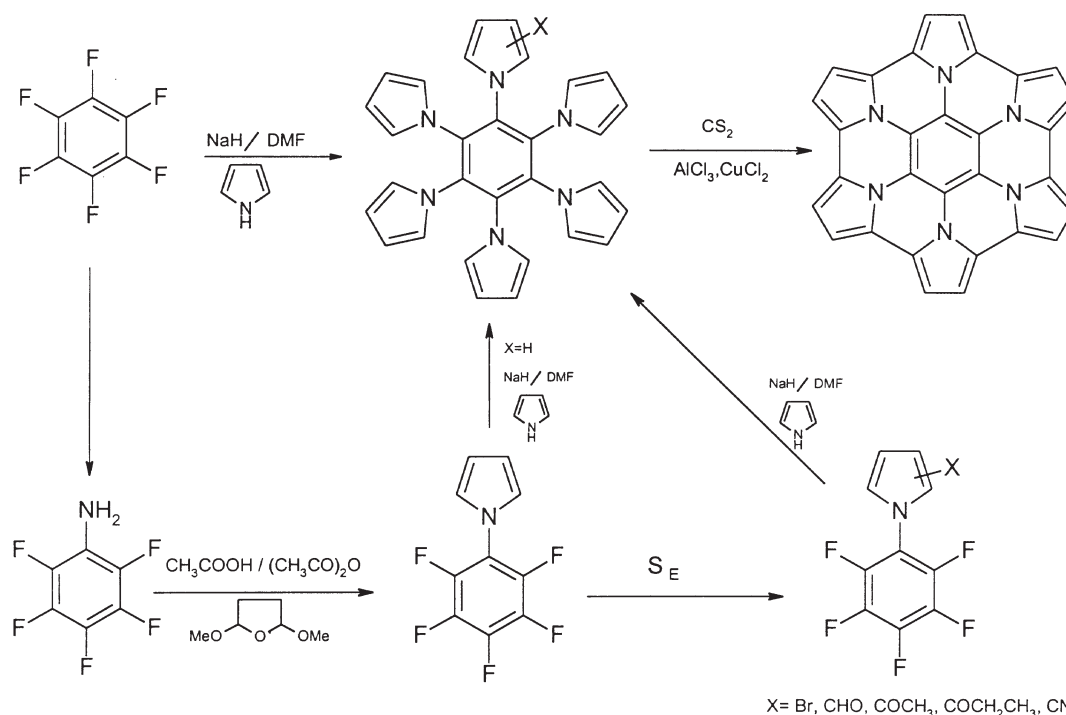
Highly symmetrical, propeller-shaped, hexasubstituted benzenes have received considerable interest due to their intriguing properties as sterically congested polycyclic aromatic compounds²⁻⁹. Their synthesis is based on the multiple nucleophilic substitution of perfluorobenzene with the corresponding nucleophiles². Nitrogen-containing nucleophiles that have been treated with hexafluorobenzene comprise pyrrole^{2,3}, imidazole^{3,4}, 2-methylimidazole^{3,4}, pyrazole^{3,5}, 3,5-dimethylpyrazole^{3,6}, and 4-*N,N*-dimethylaminopyridine⁷.

The recently published Biemans² procedure of hexapyrrolobenzene synthesis is easily performed on a multigram scale⁸. Substituents are widely used to modify the properties of conductive materials. Various kinds of substituents are in use for improving solubility, decreasing band gaps, increasing polarizabilities, and optimizing luminescence efficiencies.

In the case of hexapyrrolobenzene we investigated selected electrophilic substitution reactions as halogenation, Vilsmeier-Haack formylation and acylation with Mg(ClO₄)·2H₂O catalysis⁸ for preparation of new functionalized hexapyrrolobenzene derivatives with potential opto-electronic properties. We obtained in all cases complicated, poorly separable mixtures of derivatives.

We now present a selective synthesis of title *N*-pentafluorophenylpyrroles (Scheme 1) as precursors for novel hexapyrrolobenzenes and cyclodehydrogenated polyazaaromatic systems.

The synthesis of such compounds starts from pentafluoroaniline and provides the *N*-pentafluoropyrrole by cyclisation with 2,5-dimethoxytetrahydrofuran according to the Clauson-Kaas procedure¹². Electrophilic substitution reactions as



Scheme 1

bromination, Vilsmeier-Haack formylation acylations with aliphatic acid anhydrides leads predominantly to 2-substituted products. Then the substituted *N*-pentafluorophenyl pyrrole derivatives may be used for preparation of monosubstituted hexapyrrolobenzene derivatives and its cyclodehydrogenated derivatives.

The synthesized new derivatives were identified by IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectral methods.

REFERENCES

1. Grants No. 1/2519/98: 1/7355/20: PL 96 4355, Ministry of Education of the Slovak Republic and INCO-CO-PERNICUS No. IC 15-CT97-0703 METAGREC.
2. Biemans H. A. M., Ahang C., Smith P., Kooijman H., Smeets W. J. J., Spek A. L., Meijer E. W.: *J. Org. Chem.* **61**, 9012 (1996).
3. Henrie II R. N., Yeager W. H.: *Heterocycles* **35**, 415 (1993).
4. Maria M. D. S., Cornago P., Claramunt R. M., Elguero J., Fernandez-Castano C., Foces-Foces C.: *J. Mol. Struct.* **478**, 285 (1999).
5. Foces-Foces C., Llamas-Saiz A. L., Escolástico C., Claramunt R. M., Elguero J.: *J. Phys. Org. Chem.* **9**, 137 (1966).
6. Foces-Foces C., Llamas-Saiz A. L., Escolástico C., Claramunt R. M., Jagerovic N., Jimeno M. L., Elguero J.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1395 (1995).
7. Weiss R., Pomrehn B., Hampel F., Bauer W.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34**, 1319 (1995).
8. Végh D., Hrnčáriková K., Zálupský P., Skákalová V., Fedorko P., Čík G.: *Proc. Advances in Organic Chemistry*, p. 129, Častá-Papiernička 1997.
9. Breza M., Lukeš V., Zálupský P.: *J. Mol. Struct.* **453**, 153 (1998).

10. Clauson-Kaas N., Tyle Z.: *Acta Chem. Scand.* **6**, 667 (1952).

S21 SELECTIVE SYNTHESIS OF α -SUBSTITUTED OLIGOTHIOPHENES WITH 3,4-BIS-DODECYLTHIOPHENE GROUP¹

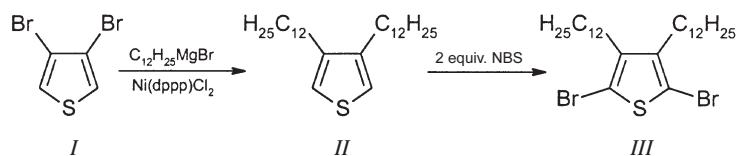
JOZEF KRAJČOVIČ^a, DANIEL VÉGH^a,
GABRIEL ČÍK^b, and TIBOR PÁLSZEGI^c

^aDepartment of Organic Chemistry, ^bDepartment of Environmental Chemistry, ^cDepartment of Chemical Physics, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: jokraj@chelin.chtf.stuba.sk

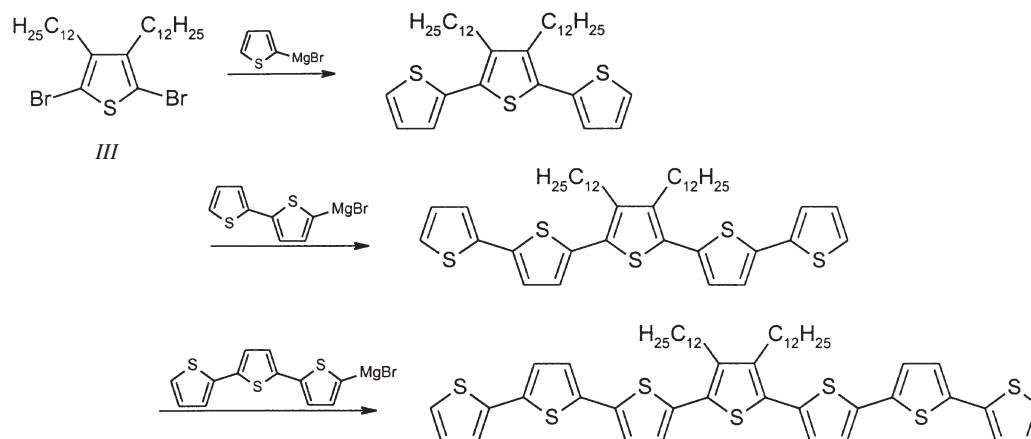
Oligothiophenes are among the best investigated model compounds for electrically conducting polymers^{2,3} and have reached more and more prominence in recent years⁴.

By assembling defined mono- and oligomers step by step, via well understood organic reaction sequences, materials are obtained where both chain and conjugation length are well controlled and rigorously defined⁵.

α -Conjugated thiophene oligomers represent not only intriguing model compounds for the respective polymers, they are frequently applied as semiconducting materials in molecular electronic devices or optical devices^{2,3}. In the last years, the main interest has been devoted to bi- and terthiophenes also because they were found to occur frequently as acetylenic derivatives in certain plants of the *Compositae* and *Asteraceae* families⁶. Many of the isolated and synthesized α -conjugated oligomers exhibit biological activity: some of them generate skin pigmentation, act as herbicides or inhibit feed germina-



Scheme 1



Scheme 2

tion, while others are phototoxic against nematodes, algae, human erythrocytes, insect larvae and eggs⁷.

In 1986 Sato developed the first synthesis of 3-dodecylthiophene *via* the Kumada coupling of 3-bromothiophene with dodecylmagnesium bromide⁸. Application of this method has now allowed the synthesis of 3,4-bis-dodecylthiophene (*II*) from 3,4-dibromothiophene (*I*) in multigram quantities in 80 % yield—the first synthesis of this congested thiophene.

We now report on the synthesis of dibrominated 3,4-bis-dodecylthiophene (*III*) in high yield and high purity employing the system *N*-bromosuccinimide/dimethylformamide.

The successive reaction of the dibrominated key building block with α -thienyl Grignard reagents in the Kumada coupling allows elongation of 2,5-oligothiophene skeleton.

The synthesized derivatives were identified by IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectral methods.

REFERENCES

1. Grants No. 1/2519/98: 1/7355/20: PL 96 4355, Ministry of Education of the Slovak Republic and INCO-COP-ERNICUS No. IC 15-CT97-0703 METAGREC.
2. Nalva H. S., ed.: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1–4., John Wiley and Sons, Chichester 1997.
3. Tamao K., Kodama S., Nakajima I., Kumada M.: *Tetrahedron* 38, 3347 (1982).
4. Bäuerle P.: *Adv. Mater.* 5, 879 (1993).
5. Martinez F., Voelker R., Naegele D., Naarmann H.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 167, 227 (1989).
6. Downum K. R., Provost D., Swain L.: *Bioact. Mol.* 7, 151 (1988).
7. Kagan J., Arora S. K.: *J. Org. Chem.* 48, 4317 (1983).
8. Sato M., Tanaka S., Kaeriyama K.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 11, 873 (1986).

S22 THE NOVEL STEPWISE SYNTHESIS OF THIOPHENE OLIGOMERS WITH REPEATING 3,4-SUBSTITUTED THIOPHENE BUILDING BLOCKS

ZSOLT VÉGH^a and DANIEL VÉGH^b

^aVUCHT a.s., Nobelova 34, 836 03 Bratislava, e-mail: zsvagh@ba.telecom.sk ^bDepartment of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

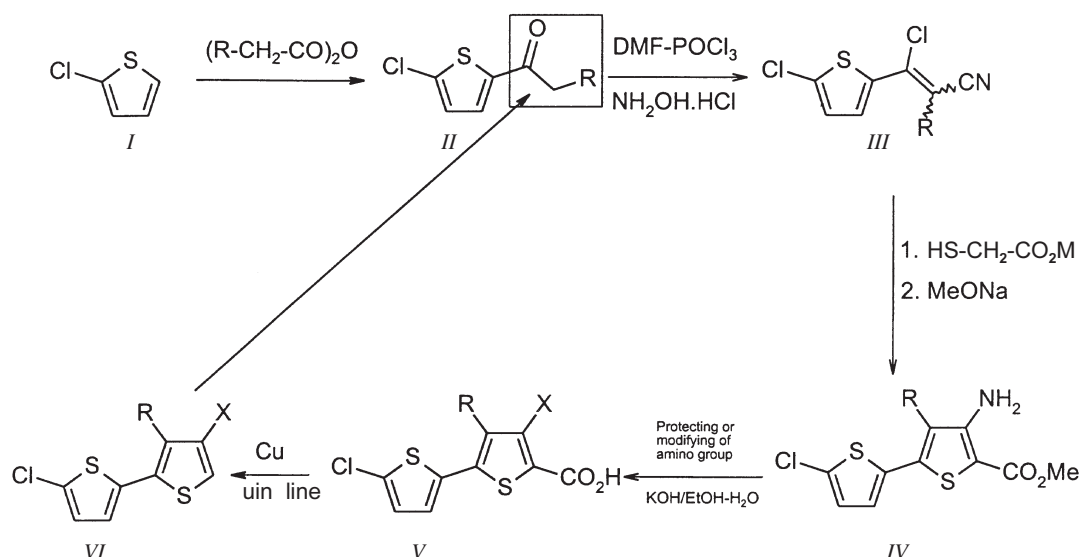
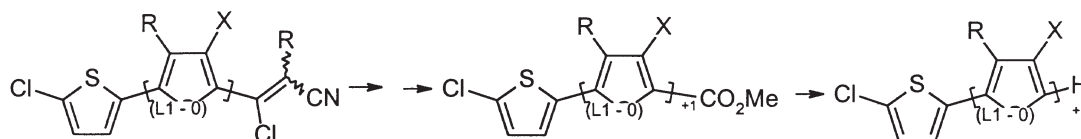
Larger unsubstituted thiophene oligomers exhibit poor solubility characteristics, and the investigation of structure-activity relationships on higher oligomers would require more soluble derivatives^{1–4}.

Towards this goal, we have developed a simple, four-step synthetic methodology and prepared a series of thiophene oligomers with both ends capped with halogene and carboxylic acid derivative groups. This methodology worked with halogene-capped thiophene oligomers with two, three, and four... or more thiophene units^{5–6}.

We now describe a five step synthetic methodology for the creation of new 3,4-substituted thiophene ring per step and prepare a series of thiophene oligomers with chained 3,4-substituted thiophene building blocks (Schemes 1, 2).

The 2-chlorothiophene (*I*) or its oligomers (*VI*) were converted to the 1-(5-chlorothiophen-2-yl)-alkanone (*II*) or their oligomers in 85 % yield by the action of linear carboxylic acid anhydrides under Friedel-Crafts condition.

In the next step we described a simple one-pot synthesis of 3-chloroacrylonitrile^{7,8} (*III*) starting from ketone *II*, dimethylformamide, phosphoryl chloride, and hydroxylamine hydrochloride⁷. A thiophene ring is generated by the action of 3-chloroacrylonitrile (*III*) on esters of thioglycolic acid. After

Scheme 1. R = C₁–C₁₂ alkyl; X = H, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, Br, J, SR

Scheme 2

subsequent cyclization, a 3,4-disubstituted thiophene derivative was obtained (IV). After protection or suitable modification of the amino group, the 2-alkoxycarbonyl group is hydrolysed and decarboxylated (VI), carrying selected substituent R, X in to β -position on the newly formed thiophene ring. By repeating the above cycle one can introduce different R and X substituent with every new created thiophene ring (Scheme 2).

The synthesized new derivatives were identified by IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectral methods.

REFERENCES

1. Grants No. 1/2519/98: 1/7355/20: PL 96 4355, Ministry of Education of the Slovak Republic and INCO-CO-PERNICUS No. IC 15-CT97-0703 METAGREC.
2. Roncali J.: Chem.Rev. 92, 711 (1992).
3. Nalva H. S., ed.: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 1. John Wiley and Sons, Chichester 1997.
4. Mollen K., Wegner G.: *Electronic Materials. The Oligomer Approach*. Wiley-VCH, 1998.
5. Végh Zs., Végh D., in: *17th Int. Congr. Heterocycl. Chem.*, PO-571, Wien 1999.
6. Végh Zs., Végh D., in: *51. zjazd chem. spoločností v Nitre*, HPO44, STU Bratislava 1999.
7. Liebscher J., Neumann B., Hartmann H.: J. Prakt. Chemie 325, 915 (1983).
8. Hartmann H.: Synthesis 275 (1984).

S23 NEW TYPES OF HYDROLYTIC MICELLAR CATALYSTS¹

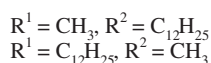
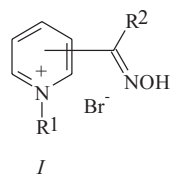
FRANTIŠEK HAMPL, RADEK CIBULKA, HANA KOTOUČOVÁ, and FRANTIŠEK LIŠKA

Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: hampflvscht.cz

The influence of different types of cationic tensides on the rate of alkaline hydrolysis of esters has been known for more than three decades²⁻⁴. Despite of a great number of different types of functional cationic tensides^{2,5} and metallotensides^{2,6} designed and investigated as potential hydrolytic micellar catalysts, low attention has been focused on the relationship between their structure (especially relative position of their nucleophilic function, polar "head" group and hydrophobic moiety) and hydrolytic activity.

In our previous communication⁷ we described synthesis and preliminary experiments in evaluation of hydrolytic efficiency in a series of isomeric quaternary pyridinium ketoximes I. We observed remarkable differences in hydrolytic activity of salts of I depending on the position of nucleophilic function (hydroxyimino group) relative to micellar surface.

In order to obtain more information on structure/hydrolytic activity relationship we have performed more detailed investigation of 4-nitrophenyl diphenyl phosphate (PNPDPP) hydrolysis catalyzed by micellar solutions of I and by co-micellar systems of I with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Contrary to published data⁸, our results give evidence that



micellar solutions of quaternary pyridinium oximes act rather as “true catalysts” than as stoichiometric reagents.

REFERENCES

1. Grant No. 203/99/1622, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Fendler J. H., Fendler E. J.: *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York 1975.
3. Fendler J. H.: *Membrane Mimetic Chemistry*. Wiley, New York 1982.
4. Feiters M. C., in: *Supramolecular Catalysis. Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Reinhoudt D. N., ed.), Vol. 10. Elsevier, 1996.
5. Tonellato U., in: *Functional Micellar Catalysis. Solution Chemistry of Surfactants* (Mittal K. L., ed.), Vol. 2. Plenum Press, New York 1979.
6. Scrimin P.: *Perspect. Supramol. Chem.* 1996, 101.
7. Cibulka R., Hampl F., Kotoučová H., Mazáč J., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 227 (2000).
8. Epstein J., Kaminski J. J., Bodor N., Enever R., Sowa J., Higuchi T.: *J. Org. Chem.* 43, 2816 (1978).

S24 KOMPLEXY ALKYL-AZINYLKETOXIMŮ – KOMPONENTY METALOMICELÁRNÍCH HYDROLYTICKÝCH KATALYZÁTORŮ¹

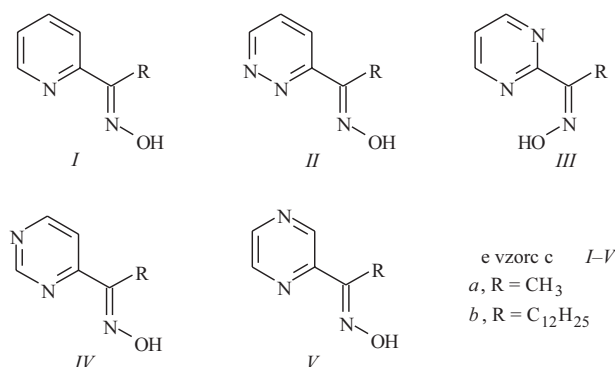
RADEK CIBULKA^a, FRANTIŠEK HAMPL^a,
JIRÍ LUDVÍK^b, TOMÁŠ MARTINŮ^a
a FRANTIŠEK LIŠKA^a

^aÚstav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: cibulka@vscht.cz, ^bÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika

Metalomicelární systémy tvořené komplexy lipofilních ligandů s ionty přechodných kovů komicelizovanými s kationickým tenzidem urychlují za mírných podmínek ($t = 25^\circ\text{C}$, neutrální pH) hydrolyzu esterů². V naší laboratoři jsou studovány metalomicelární hydrolytické katalyzátory tvořené komplexy lipofilních alkyl azinylketoximů (*Ib–Vb*) s Ni^{2+} ,

Co^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+} zabudovanými v micelách hexadecyltrimethylamoniumbromidu^{3–6}. Katalytický účinek těchto metalomicelárních systémů je způsoben *a*) příspěvkem micelární katalýzy, *b*) aktivací hydroxyimino-skupiny ligandů koordinací k iontům kovů (schéma 1).

Studium hydrolytické účinnosti komplexů alkyl-azinylketoximů vůči alkanoátům ukázalo rozdílnou reaktivitu jednotlivých komplexů závisící jak na typu ligandu, tak na iontu kovu (Ni^{2+} a Zn^{2+} komplexy byly neúčinnější). Pozorované rozdíly v hydrolytické aktivitě komplexů jsou výsledkem: *a*) rozdílné struktury komplexů, *b*) rozdílného vlivu koordinace iontů kovů na elektronovou hustotu na hydroxyimino-skupině, která se odráží v rozdílné aciditě, nukleofilitě, a tedy i reaktivitě koordinovaných ligandů (schéma 1). Kvantifikace těchto vlivů by přispěla k objasnění rozdílné reaktivity komplexů alkyl-azinylketoximů a pomohla při designu nových metalomicelárních hydrolytických katalyzátorů.



Vliv koordinovaného ligandu a kovu na reaktivitu komplexu byl studován na hydrofilních methyl azinylketoximech (*Ia–Va*) ve vodných homogenních roztocích, ve kterých není reaktivita a struktura komplexů ovlivněna micelárním prostředím. Vlastnosti účinných Ni^{2+} a Zn^{2+} komplexů byly studovány pomocí NMR a polarografických titrací, jejichž vyhodnocení (pomocí programu Opium⁷) poskytlo následující data:

- stechiometrii majoritních komplexů, které se nacházejí ve vodných roztocích,
- konstanty stability těchto komplexů (konstanta stability vypovídá o elektronové distribuci
- v komplexu, neboť pevnost vazby kov–ligand je mj. dána mírou delokalizace elektronů ligandu do neobsazených orbitalů kationtu kovu),
- aciditu komplexů (společně s konstantou stability udává koncentraci nukleofilu při daném pH; schéma 1).

Takto získaná data byla společně s výsledky kinetických studií⁴ (stechiometrií tzv. kineticky aktivní částice, aciditou a nukleofilitou koordinovaných ligandů) porovnávána s reaktivitou komplexů ketoximů *I–V* vůči alkanoátům s cílem nalézt souvislosti mezi strukturou a vlastnostmi těchto komplexů a jejich hydrolytickou účinností.

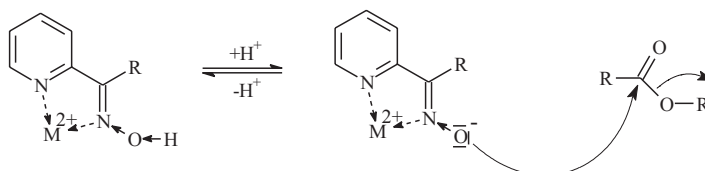


Schéma 1

LITERATURA

- Grant č. 203/97/0805, Grantová agentura České republiky
- Feiters M. C., v: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Reinhoudt D. N., ed.), sv. 10, kap. 11. Elsevier Sci., Oxford 1996.
- Hampl F., Liška F., Mancin F., Tecilla P., Tonellato U.: *Langmuir* 15, 405 (1999).
- Cibulka R., Hampl F., Martinů T., Mazáč J., Totevová S., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1159 (1999).
- Budka J., Hampl F., Liška F., Scrimin P., Tecilla P., Tonellato U.: *J. Mol. Catal.* 104, 201 (1996).
- Cibulka R., Dvořák D., Hampl F., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 62, 1342 (1997).
- Kývala M., Lukeš I., v: *Sb. CHEMOMETRICS'95*, s. 63, Pardubice 1995.

S25 SUBSTITUOVANÉ ACETOFENONOXIMY A BENZALDOXIMY JAKO KATALYZÁTORY HYDROLÝZY ESTERŮ

JAN PÍCHA, RADEK CIBULKA,
FRANTIŠEK HAMPL a FRANTIŠEK LIŠKA

^aÚstav organické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: pichaj@vscht.cz

Oximátový anion je účinným nukleofilem schopným atakovat esterovou funkci (schéma 1), a proto se aldoximy a ketoximy studují jako katalyzátory hydrolýzy esterů¹⁻³.

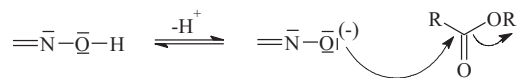
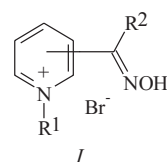


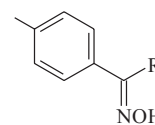
Schéma 1

V případě pyridiniových aldoximů a ketoximů *I* jsme pozorovali, že jejich hydrolytická účinnost závisí jak na aciditě hydroxyiminoskupiny, tak na nukleofilitě oximátových iontů. Přítomnost elektronakceptorní skupiny v sousedství hydroxyiminoskupiny sice zvyšuje její aciditu, na druhé straně však snižuje její nukleofilitu^{2,4}.

Proto jsme se zaměřili na sledování vzájemného vztahu mezi aciditou a nukleofilitou hydroxyiminoskupiny při hydrolýze modelového substrátu 4-nitrofenyl-acetátu (PNPA). Hydrolýzy byly prováděny v přítomnosti substituovaných benzaldoximů *Ila* a acetofenonoximů *Ilb* (X= -H, -F, -Cl, -Br, -I,



I
R1, R2 = alkyl



Ila R = H
Ilb R = CH₃

-NO₂, -CH₃, -CF₃, -NH₂, -NHCOCH₃, -NHCOCF₃, -N(CH₃)₂, -OCH₃, -COOCH₃, -CHO). Hydrolytická účinnost je vyjádřena pozorovanou rychlostní konstantou k_{obs} za podmínek reakce pseudoprvního řádu ($c_{ox} \gg c_{PNPA}$). Mírou nukleofility je rychlostní konstanta k_2 získaná ze závislosti k_{obs} na c_{ox} .

Na základě předběžných výsledků lze konstatovat, že elektronové efekty substituentů X významně ovlivňují reaktivitu studovaných oximů.

LITERATURA

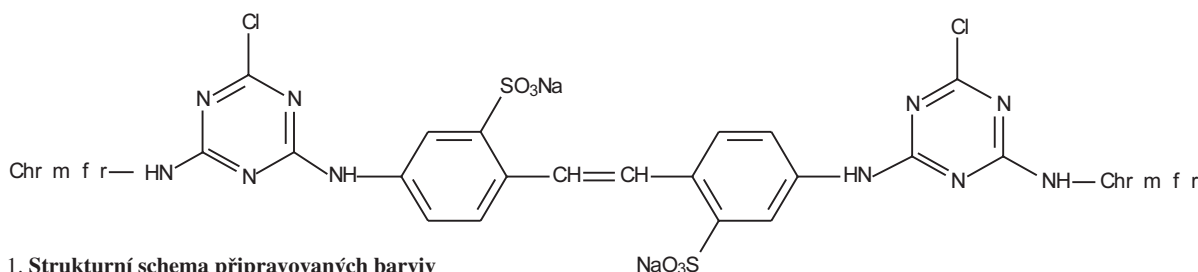
- Terrier F., MacCormack P., Kizilian E., Hallé J. C., Demerseman P., Guir F., Lion C.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 153 (1991).
- Hampl F., Mazáč J., Liška F., Štrogl J., Kábrt L., Suchánek M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 883 (1995).
- Cibulka R., Hampl F., Kotoučová H., Mazáč J., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 227 (2000).
- Cibulka R., Hampl F., Martinů T., Mazáč J., Totevová S., Liška F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1159 (1999).

S26 POLYFUNKČNÍ REAKTIVNÍ BARVIVA NA BAVLNU

AL SABBARI ABDO, RADIM HRDINA
a LADISLAV BURGERT

Katedra technologie organických látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: sabbari@seznam.cz

V současnosti se reaktivní barviva na bavlnu aplikují z barvicí lázně, která je v podstatě nasyceným roztokem anorganických solí. Z ekologických důvodů je proto snaha připravit taková reaktivní barviva, která nebudou vyžadovat přítomnost vysoké koncentrace anorganických solí. Ze syntetického hlediska to znamená připravit barviva s vysokou afinitou k celulosovému vláknu, to je barviva s dostatečně velkou lineární molekulou a s více reaktivními centry. Byly připra-



Obr. 1. Strukturální schéma připravovaných barviv

Tabulka I
Použité chromoforní skelety a jejich barevnost

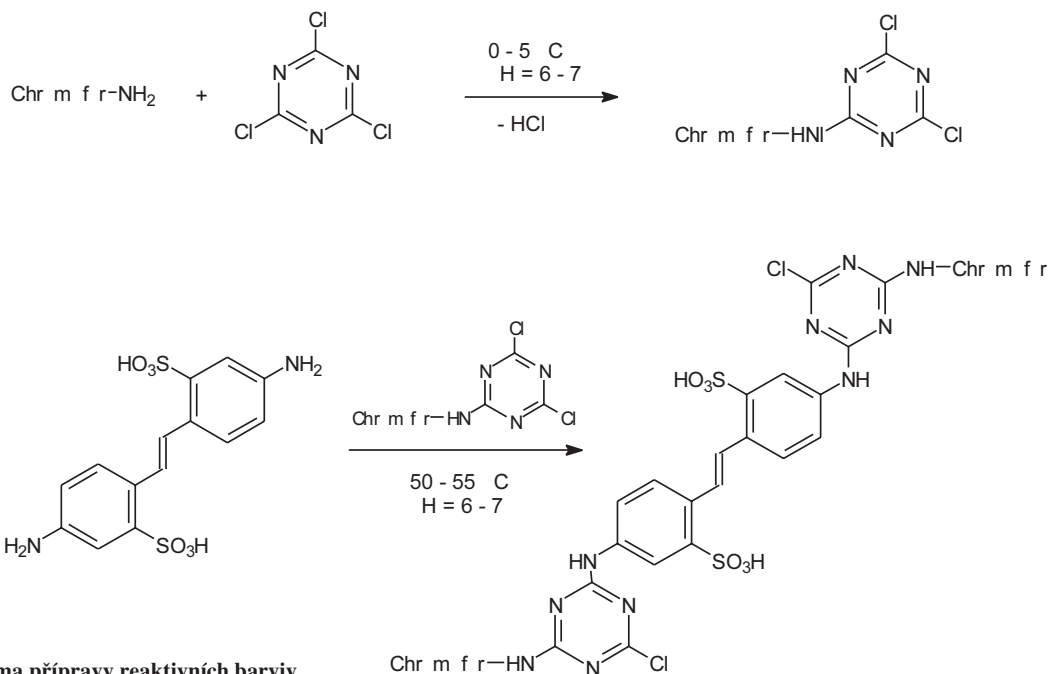
Chromofor-NH ₂	Výsledné barvivo
	modř
	žlut
	červeň

veny látky obecného vzorce^{1,2} dle obrázku 1, kde chromofor je nositelem barevnosti (viz tab. I).

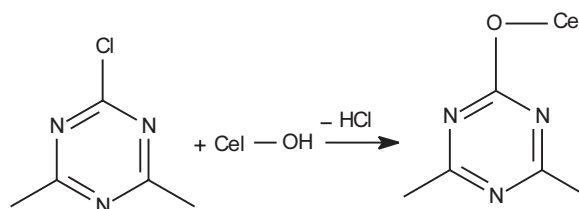
Příprava látek 3 probíhala podle reakčního schématu na obrázku 2.

Barviva byla aplikována na bavlnu, kde reagují v alkalickém vodném prostředí s celulosovým vláknem a vytvářejí kovalentní vazbu podle schématu na obrázku 3.

Syntéza výše uvedených barviv a výsledky jejich aplikace na bavlnu budou diskutovány.



Obr. 2. Schéma přípravy reaktivních barviv



Obr. 3. Schéma tvorby kovalentních vazeb barviva s celulosou

LITERATURA

1. Polský patent 58488 (1989).
2. Německý patent 19607851 (1996).
3. Britský patent 781930 (1954).

S27 FLUORESCENCE PROBES. PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF 4-AZIDODERIVATIVES OF STILBEN-2,2'-DISULFONIC ACID¹

OLDŘICH MACHALICKÝ and JOSEF VANIRKA

Department of Organic Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic, e-mail: oldrich.machalicky@upce.cz

Organic dyes represent one of the most important topics of the research at our institute. Except traditional applications, they also find an importance as a fluorescence probes and labelling or crosslinking agents in analytical chemistry and biochemistry². In submitted poster, the results of the study of photolysis of water solutions of the substances (Fig. 1) with using TLC, HPLC and absorption and fluorescence spectroscopy are shown.

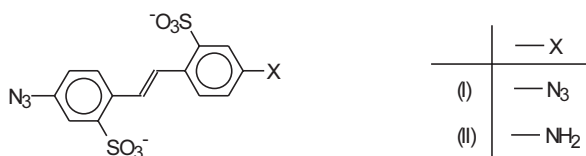


Fig. 1.

Obtained results show that irradiation with light 365 nm predominately causes the *trans/cis* isomerization. The irradiation of *cis* form of stilbenazide with light 250 nm causes the decay of azido group and a consequential reaction with substrate³ (water). The analysis of results shows that mainly nonfluorescent products in reaction mixture are present.

REFERENCES

- Grant No. 104/95/1226, Grant Agency of the Czech Republic.
- Haugland R. P.: *Handbook of Molecular Probes and Research Chemicals*, 6th Ed., Mol. Probes Inc. 1996.
- Machalický O., Nepraš M., in: *7th Int. Conf. on Organic Dyes and Pigments, Colorchem'98*, P8, Špindlerův Mlýn, Czech Republic 1998.

S28 PROTITUBERKULÓZNÍ DERIVÁTY N-BENZYL SALICYLAMIDU^{1,2}

MILAN PEŘINA^a, IVA BOUDOVÁ^a,
KAREL WAISSER^a a JARMILA KAUSTOVÁ^b

^aKatedra anorganické a organické chemie Farmaceutické Fakulty UK, 500 05 Hradec Králové, e-mail: perina@faf.cuni.cz, ^bNárodní referenční laboratoř pro *Mycobacterium kansasii*, Krajská hygienická stanice, 728 92 Ostrava, Česká republika

V předchozích pracích^{3,4} bylo zjištěno, že salicylanilidy mají antimykobakteriální (protituberkulózní) aktivitu. Cílem této práce bylo studovat ve skupinách derivátů *N*-benzylsalicylamidu, zda se také jedná o antimykobakteriální látky. Synthese byla provedena reakcí salicylové kyseliny (resp. substituované salicylové kyseliny) s benzylaminem (resp. substituovaným benzylaminem) v přítomnosti PCl_3 v chlorbenzenu.

Výsledné produkty byly podrobeny hodnocení na antimy-

kobakteriální aktivitu. Bylo zjištěno, že řada sloučenin je antimykobakteriálně aktivní. Skupina CH_2 v molekule zvyšuje lipofilitu látek, což vede převážně k nižší rozpustnosti ve vodě. Připravené sloučeniny mohou být výchozími látkami pro přípravu dalších heterocyklických antimykobakteriálně účinných derivátů.

LITERATURA

- Grant č 234/2000/BCH, Grantová agentura Univerzity Karlovy.
- Grant č. 1304/G/2000, Fond rozvoje vysokých škol MŠMT ČR.
- Waisser K., Macháček M., Dostál H., et al: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 64, 1902 (1999).
- Waisser K., Hladůvková J., Kuneš J., et al: *Chem. Papers*, v tisku.

S29 HYDROLÝZA ARTEFICIÁLNÍCH SUBSTRÁTŮ S N-METHYLPYRIDINIOVÝM SKELETEM ACETYLCHOLINESTERASOU

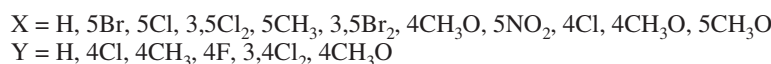
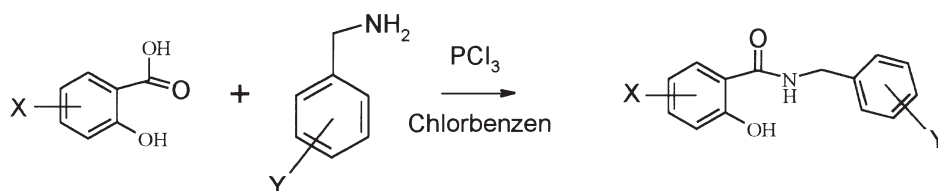
JIŘÍ CABAL^a, KATEŘINA ŠEVČÍKOVÁ^b
a JIŘÍ BIELAVSKÝ^a

^aKatedra toxikologie Vojenské lékařské akademie, 500 01 Hradec Králové, e-mail: cabal@pmfhk.cz, ^bÚstav organické chemie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika

Bylo syntetizováno sedm arteficiálních substrátů acetylcholinesterasy (AChE). Jejich společným rysem byla přítomnost *N*-methylpyridiniového skeletu v molekule (tab. I). U substrátů byly stanoveny základní kinetické parametry (V_{\max} , K_M).

Z kinetických měření vyplynulo, že tyto arteficiální substráty mají cca o řád horší vazebné schopnosti než substrát nativní. Substráty s esterovou vazbou v poloze *meta* se však vázaly na enzym podstatně lépe nežli *para* deriváty. Žádná z testovaných látek nezpůsobovala u enzymu efekt inhibice nadbytkem substrátu, jak je tomu u nativního substrátu¹.

Přítomnost dalších funkčních skupin v molekule a přesun kladného náboje z „alkoholové“ do „kyselinové“ části molekuly podstatněji neovlivnily afinitu substrátů k enzymu. Maximální počáteční rychlosti (V_{\max}) štěpení substrátu byly u všech srovnatelné nebo až o řád vyšší než u acetylcholinu.

Obr. 1. Reakční schéma přípravy derivátů *N*-benzylsalicylamidu, jako potenciálních antituberkulotik

Substráty s acylovanou oximovou skupinou byly štěpeny pomaleji nežli karboxylové methylestery. Štěpitelnost těchto substrátů potvrdila možnost jejich použití např. jako transportních forem reaktivátorů (látky I–IV) fosforylované AChE².

Tabulka I

Substituenty *N*-methylpyridiniového skeletu arteficiálních substrátů acetylcholinesterasy

Látka	Substituenty		
	<i>ortho</i> -	<i>meta</i> -	<i>para</i> -
I	–	–	–CH=NO-CO-CH ₃
II	–	–CH=NO-CO-CH ₃	–
III	–	–CH=NO-CO-Ph	–
IV	–	–	–CH=NO-CO-Ph
V	–CH=NOH	–	–COOCH ₃
VI	–	–	–COOCH ₃
VII	–CH(OEt) ₂	–	–COOEt

LITERATURA

1. Alles G. A., Hawes R. C.: J. Biol. Chem. 133, 375 (1940).
2. Kenley R. A., Howd R. A., Uyeno E. T.: Pharmacol. Biochem. Behav. 17, 1001 (1982).

S30 SYNTÉZA CHIRÁLNÍCH AKCELERANTŮ
TRANSDERMÁLNÍ PENETRACE¹

KATEŘINA VÁVROVÁ^a, ALEXANDR HRABÁLEK^a
a PAVEL DOLEŽAL^b

^aKatedra anorganické a organické chemie, ^bKatedra farmaceutické technologie, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika, e-mail: vavrovak@faf.cuni.cz

Mechanismus účinku akceleraantů transdermální penetrace pravděpodobně spočívá v jejich reverzibilní interakci s lipidickými lamelami mezibuněčného prostoru *stratum corneum*, jenž je nositelem bariérových vlastností kůže². Tyto lamely jsou tvořeny lipidickými látkami, z nichž největší procento zaujímají především různé typy ceramidů, což jsou fyziologické produkty kůže, vzniklé rozkladnými procesy probíhajícími v korneocytech.

Akceleraanty transdermální penetrace strukturně vycháze-

jící z derivátů ω-aminokyseliny³ jsou díky podobnostem ve fyzikálně chemických vlastnostech schopny interagovat právě s těmito substrukturami kůže tak, že se inkorporují do ceramidové dvojvrstvy. Tento dočasný defekt způsobuje laterální rozvolnění lamel, snižuje tak bariérové vlastnosti nejsvrchnějších vrstev kůže a usnadňuje tak průnik látek kůží.

Mezi syntetizovanými a v literatuře uváděnými sloučeninami s vlastnostmi zmíněných akceleraantů nebyly doposud zaznamenány látky chirální (s výjimkou přírodních látek)³, ačkoliv je zřejmé, že prostorové uspořádání molekuly akceleraantu by mohlo mít, vzhledem k nastíněnému mechanismu účinku, na urychlovací efekt výrazný vliv.

Jako modelový chirální akceleraant pro podrobnější studium byl vybrán (*S*)-2-oktylester-6-aminohexanové kyseliny (resp. jeho (*R*)-izomer), protože vysoká urychlovací aktivita jeho racemické směsi byla na našem pracovišti již dříve ověřena.

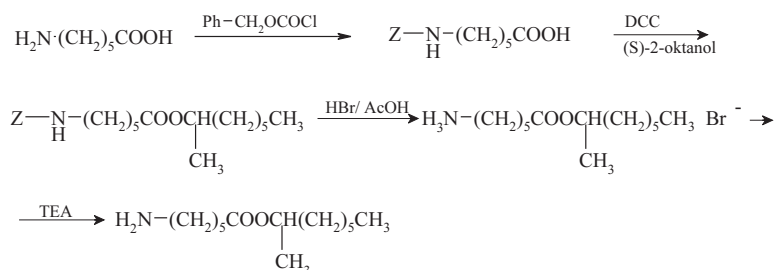
Pro syntézu bylo nutno použít metody vylučující možnost racemizace a byla provedena následujícím způsobem: chránění aminoskupiny bylo provedeno benzyloxykarbonylchloridem (*Z*) podle Bergmanna a Zervase⁴. K esterifikaci byla použita metoda dle Sheehana a Hesse⁵ za použití dicyklohexylkarbodiimidu (DCC) jako kondenzačního činidla. Chránicí skupina byla odbourána pomocí 33 % HBr v kyselině octové⁶ a reakcí roztoku hydrobromidové soli s triethylaminem byl získán konečný produkt (schéma 1). Vzhledem k tomu, že meziodprodukty syntézy byly, s výjimkou výchozí *N*-chráněné ω-aminokyseliny, kapalné, jejich čištění bylo prováděno chromatograficky na silikagelu, resp. na mikrokrytalické celulóze.

Připravené estery byly charakterizovány hodnotou optické otáčivosti a struktura byla potvrzena IČ a ¹H a ¹³C NMR spektry.

Látky byly testovány na urychlení průniku theofylinu jako modelového penetrantu z hydrofilního a lipofilního prostředí za použití excidované lidské kůže jako modelové membrány.

LITERATURA

1. Grant č. 24/1999/B CH/FaF, Grantová agentura Univerzity Karlovy.
2. Brain K. R.; Walters K. A., v: *Pharmaceutical Skin Penetration Enhancement* (Walters K. A., Hadgraft J., ed.), str. 389–416. Marcel Dekker, New York 1993.
3. Hrabálek A., Doležal P., Šklubalová Z., Farsa O., Krabs A.: Chem. Listy 93, 107 (1999).
4. Bergmann M., Zervas L.: Ber. Deut. Chem. Ges. 65, 1192 (1932).
5. Sheehan J. C., Hess G. P.: J. Am. Chem. Soc. 77, 1067 (1955).
6. Ben-Ishai D.: J. Org. Chem. 19, 62 (1954).

Schéma 1. Syntéza (*S*)-2-oktylesteru 6-aminohexanové kyseliny

S31 SYNTÉZA DERIVÁTŮ BENZOTHIAZOLU S PŘEDPOKLÁDANOU ANTIMYKOBAKTERIÁLNÍ AKTIVITOU¹

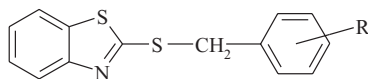
JAN KOČÍ^a, VĚRA KLIMEŠOVÁ^a
a JARMILA KAUSTOVÁ^b

^aKatedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, e-mail: koci@faf.cuni.cz, ^bNárodní referenční laboratoř pro *Mycobacterium kansasii*, Krajská hygienická stanice, Partyzánské n. 7, 728 92 Ostrava, Česká republika

Pro výzkum látek s antimykobakteriálním účinkem hovoří následující údaj: přibližně třetina světové populace je infikována kmeny *Mycobacterium tuberculosis*. Infekce bakterií *M. tuberculosis* má ročně na svědomí až dva miliony životů. Tuberkulóza se vyznačuje výraznou nerovnoměrností svého rozšíření ve světě, která je podmíněna multifaktoriálními vlivy medicínské i nemedicínské povahy. Hlavní zátěž tuberkulózní pandemie nesou rozvojové oblasti (jihovýchodní Asie a Afrika)^{2,3}.

V rámci studia látek s předpokládanou antimykobakteriální aktivitou je velká pozornost soustředěna na alkylsulfanyl skupinu vázanou na heterocyklus, neboť alkylsulfanyl skupina byla zjištěna jako jeden z farmakoforů antimykobakteriální aktivity⁴⁻⁶.

Byla syntetizována série 2-benzylsulfanyl derivátů benzothiazolu se substitucí na benzylové části molekuly elektronakceptorovými a elektrondonorovými substituenty. Látky byly připraveny reakcí benzothiazol-2-thiolu s příslušně substituovanými deriváty benzyhalogenidů v prostředí DMF za přítomnosti ethoxidu sodného.



R = H, 4-Cl, 3-Cl, 2-Cl, 4-F, 3-F, 2-F, 4-Br, 3-Br, 4-CH₃, 3-CH₃, 4-OCH₃, 3-OCH₃, 4-NO₂, 3-NO₂, 2-NO₂, 2,6-F₂Cl, 3,4-Cl₂, 3,4-F₂, 3,5-(NO₂)₂, 2,4-(NO₂)₂, 2,6-F,NO₂, 4-CF₃, 3-CF₃, 3,5-(CF₃)₂, 4-CN, 3-CN, 4-CSNH₂, 3-CSNH₂

Antimykobakteriální aktivita připravených sloučeniny byla hodnocena *in vitro* v tekuté Šulově půdě na sbírkové kmeny *M. tuberculosis*, *M. kansasii*, *M. avium* a klinicky izolovaný kmen *M. kansasii*. Byla stanovena minimální inhibiční koncentrace (MIC) v mmol.l⁻¹, jako nejnižší koncentrace, která inhibuje růst mykobakterií.

LITERATURA

- Grant č. 1304/G/2000, Fond rozvoje vysokých škol MŠMT ČR, grant č. 21/1999, Grantová agentura Univerzity Karlovy.
- Sudre P., Dam G., Kochi A.: Bull. WHO 70, 149 (1992).
- Kubín M.: Medicína 7, 2 (2000).
- Waisser K., Klimešová V., Odlerová Ž.: Folia Pharm. Univ. Carol. 18, 31 (1995).

- Klimešová V., Svoboda M., Waisser K., Macháček M., Buchta V., Odlerová Ž.: Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem. 329, 438 (1996).
- Klimešová V., Svoboda M., Waisser K., Pour M., Kausťová J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 417 (1999).

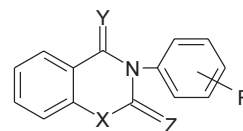
S32 SYNTÉZA A ANTIMYKOBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA 3-ARYLCHINAZOLIN-2,4(1H,3H)-DITHIONŮ¹

LENKA KUBICOVÁ^a, HYNEK DOSTÁL^a,
KAREL WAISSER^a A JARMILA KAUSTOVÁ^b

^aKatedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, e-mail: kubicova@faf.cuni.cz, ^bKrajská hygienická stanice, Partyzánské n. 7, 728 92 Ostrava, Česká republika

Cílem práce bylo syntetizovat sérii 3-arylchinazolin-2,4-(1H,3H)-dithionů (*I*) a studovat jejich antimykobakteriální aktivitu¹. Thioxoskupina se vyskytuje u řady protituberkulózně účinných látek. V poslední době připravená thioanalogia antimykobakteriálních 3-aryl-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dionů² (*II*), tj. 3-aryl-4-thioxo-2H-1,3-benzoxazin-2(3H)-ony (*III*) a 3-aryl-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dithiony (*IV*), vykazují *in vitro* široké spektrum antimykobakteriální aktivity již v extrémně nízkých koncentracích a představují vysoce perspektivní skupiny nových potenciálních antituberkulotik³. V rámci výzkumu izosterních dusíkatých analog látek skupiny *II* byly nedávno studovány 3-arylchinazolin-2,4(1H,3H)-diony (*V*), na rozdíl od *II* však nebyly významně aktivní⁴. Zajímalo nás, zda ve skupině *I* mohou být nalezeny sloučeniny se signifikantním antimykobakteriálním účinkem.

3-Arylchinazolin-2,4(1H,3H)-dithiony (*I*) byly připraveny postupem analogickým k syntéze *III* a *IV* (cit.³), tj. tavením *V* se sulfidem fosforečným. Produkty byly čištěny sloupcovou chromatografií a následnou rekrystalizací z ethanolu. Jejich struktura byla ověřena NMR spektry, IČ spektry a elementární analýzou. Produktem byly ve všech případech pouze dithioderiváty *I*. Výchozí *V* byly syntetizovány postupem podle cit.⁴



I-V
X = O, NH; Y = O, S; Z = O, S

Antimykobakteriální aktivita *I* byla testována mikrometodou⁵ *in vitro* na Šulově půdě proti *Mycobacterium tuberculosis* CNCTC My 331/88, *M. kansasii* CNCTC My 235/80, *M. avium* CNCTC My 330/88 a *M. kansasii* 6 509/96. Minimální inhibiční koncentrace (MIC) byly odečítány po 14 a 21 dnech inkubace (tabulka I). Zavedení thioxoskupin do molekuly mělo výrazně pozitivní vliv. Na rozdíl od *V* jsou *I* významně aktivní jak proti *M. tuberculosis*, tak i proti atypickým mykobakteriím. Ozvlášť významné je nalezení aktivity proti *M. avium*, vyvolávajícímu medikamentózně těžko ovlivnitelné in-

fekce. Je pravděpodobné, že vhodnými obměnami substituentů v obou částech molekuly se podaří antimykobakteriální aktivitu *I* ještě zvýšit.

Tabulka I

Minimální inhibiční koncentrace (MIC) látek *Ia–If* po 14 (14d) a 21 dnech inkubace (21d)

Látka	R	MIC [$\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] 14d/21d			
		<i>M. tbc.</i> My	<i>M. avium</i> My	<i>M. kans.</i> My	<i>M. kans.</i> My
		331/88	330/88	235/80	6 509/96
<i>Ia</i>	H	32/64	64/>64	64/64	125/>64
<i>Ib</i>	4-CH ₃	16/16	32/32	64/64	64/>32
<i>Ic</i>	4-Br	16/32	32/>64	64/64	64/64
<i>Id</i>	3,4-Cl ₂	32/32	64/>64	64/64	32/>64
<i>Ie</i>	3,4-(CH ₃) ₂	16/32	32/32	32/64	32/32
<i>If</i>	3-Cl	32/64	64/>64	64/>64	64/125
INH		0,5/1	>250/>250	>250/>250	4/4

LITERATURA

- Grant č. 234/2000/BCH, Grantová agentura UK, grant č. 1301/2000, Fond rozvoje vysokých škol MŠMT ČR.
- Waisser K., Kubicová L., Klimešová V., Odlerová Ž.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 2977 (1993).
- Waisser K., Gregor J., Kubicová L., Klimešová V., Kuneš J., Macháček M., Kaustová J.: Eur. J. Med. Chem. 35, v tisku (2000).
- Waisser K., Macháček M., Dostál H., Gregor J., Kubicová L., Klimešová V., Kuneš J., Palát K., Jr., Hladůvková J., Kaustová J., Möllmann U.: Collect. Czech. Chem. Commun 64, 1902 (1999).
- Kaustová J.: Klin. Mikrobiol. Infec. Lek. 3, 115 (1997).

S33 INHIBITION OF HILL REACTION IN SPINACH CHLOROPLASTS BY SUBSTITUTED *N*-BENZYL SALICYLAMIDES¹

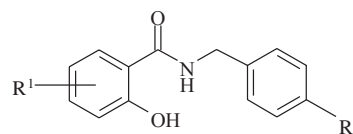
KATARÍNA KRÁLOVÁ^a, LENKA KUBICOVÁ^b, MILAN PEŘINA^b, and KAREL WAISSER^b

^aInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: kralova@fns.uniba.sk, ^bDepartment of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic

Salicylanilides represent a group of compounds showing a wide spectrum of biological activities^{2,3}, e.g., antibacterial, antifungal, and photosynthesis-inhibiting. It was found that they belong to the inhibitors of photosynthetic electron transport acting on the donor side of photosystem 2 (Ref.³).

Substituted *N*-benzylsalicylamides (*I*), *N*-(4-chlorobenzyl)-salicylamides (*II*) and *N*-(4-methylbenzyl)salicylamides (*III*)

were prepared by the reaction of the appropriate benzylamine, salicylic acid, and phosphorus trichloride in chlorobenzene, and their photosynthesis-inhibiting activity was investigated.



R¹ = H; 5-Br; 4-Cl; 5-Cl; 3,5-Br₂; 3,5-Cl₂; 5-CH₃; 4-OCH₃; 5-NO₂
R² = H; Cl; CH₃

Inhibition of oxygen evolution rate (OER) in spinach chloroplasts by *I*, *II* and *III* was monitored by photoreduction of electron acceptor 2,6-dichlorophenol-indophenol⁴. The compounds were found to be effective inhibitors of the photosynthetic electron transport. Their inhibitory activity expressed by IC₅₀ values (i.e. molar concentrations of inhibitors causing 50 % decrease of OER with respect to the untreated control) varied in the range from 5.2 (R¹ = 3,5-Br₂) to 166.4 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (R¹ = 4-OCH₃) for *I*, from 2.6 (R¹ = 3,5-Br₂) to 53.5 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (R¹ = H) for *II* and from 3.6 (R = 3,5-Br₂) to 79.6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ (R = 4-OCH₃) for *III*.

The biological activity of *I*, *II* and *III* was found to depend not only on the lipophilicity of substituents R¹ and R² (expressed by parameter π) but also on the electronic properties of substituents R¹ (expressed by Hammett σ value). The correlation between the biological activity and the structure of the studied compounds can be expressed by the following equation:

$$\log(1/IC_{50}) = 4.144 (\pm 0.041) + 0.225 (\pm 0.044) \pi_1 + 0.941 (\pm 0.084) \sigma_1 + 0.233 (\pm 0.063) \pi_2$$

$$n = 26; r = 0.977; s = 0.104; F = 153.7$$

Experiment with an artificial electron donor diphenylcarbazide (DPC) (acting on the donor side of photosystem 2, in Z'/D' intermediate) was used to determine whether the compounds studied interact with the primary donor of photosystem 2 (P680). After addition of DPC to chloroplasts inhibited by the studied inhibitors up to 90 %, complete restoration of OER occurred reflecting that the primary donor of photosystem 2 (P680) is not damaged by compounds *I*, *II* and *III*. Similar results were obtained with previously investigated salicylanilides³.

REFERENCES

- CEZ J 13/98:11600001, Ministry of Education, Czech Republic, and Grant No. 1/7262/20, Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Slovak Republic.
- Kubicová L., Waisser K.: Cesk. Farm. 41, 208 (1992).
- Kubicová L., Králová K., Šeršeň F., Gregor J., Waisser K.: Folia Pharm. Univ. Carol. 25, in press (2000).
- Králová K., Šeršeň F., Csöllei J.: Biol. Plant. 34, 253 (1992).

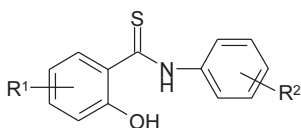
S34 SYNTHESIS AND HERBICIDAL ACTIVITY OF THIOSALICYLANILIDES¹

MARTIN ŠUSTR^a, KATARÍNA KRÁLOVÁ^b,
LENKA KUBICOVÁ^a, and KAREL WAISSER^a

^aDepartment of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic, e-mail: sustr@faf.cuni.cz,

^bInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: kralova@fns.uniba.sk

A set of 13 thiosalicylanilides (*I*) was synthesized¹ from the corresponding salicylanilides using the Wagner method². Salicylanilides were prepared by the reaction of the appropriate aniline, salicylic acid, and phosphorus trichloride in chlorobenzene. They were cyclized with ethyl chloroformate in pyridine to the corresponding 3-phenyl-2*H*-1,3-benzoxazine-2,4(3*H*)-diones. After melting of the diones with tetraphosphorus decasulfide, thiosalicylanilides were obtained by alkaline hydrolysis.



R¹ = H; 5-Cl; 5-Br

R² = H; 4-Cl; 3,4-Cl₂; 4-Br; 3-F; 4-CH₃; 4-C₂H₅; 4-C₄H₉

Inhibition of oxygen evolution rate (OER) by thiosalicylanilides in spinach chloroplasts was studied¹ according to ref.³. The compounds were found to be effective inhibitors of photosynthetic electron transport and their inhibitory activity expressed by IC₅₀ values (i.e., molar concentrations of inhibitors causing 50 % decrease of OER with respect to the untreated control) varied in the range from 0.16 μmol.dm⁻³ (R¹ = 5-Br, R² = 4-Cl) to 8.7 μmol.dm⁻³ (R¹ = H, R² = 4-CH₃). The highest biological activity was found for compounds with R¹ = Cl or Br. The biological activity of *I* depended on the lipophilicity of substituents R¹ and R² as well as on the electronic properties (substituent constants σ_m and σ_p) of substituent R¹:

$$\log(1/IC_{50}) = 4.910 (\pm 0.162) + 28.27 (\pm 16.12) (\pi_p)_1 + 895.5 (\pm 530.6) (\sigma_p)_1 - 610.4 (\pm 361.6) (\sigma_m)_1 + 0.451 (\pm 0.137) (\pi)_2$$

$$n = 13; r = 0.931; s = 0.255; F = 13.2$$

From these results it can be concluded that the substituent R¹ in the acyl moiety of the molecule significantly affects the electron density on the NH as well as on the OH group in the molecule of thiosalicylanilides and consequently their biological activity. The *s* constant of substituent R² did not influence significantly the biological activity of *I*.

Fluorescence measurements and the experiment with artificial electron donor diphenylcarbazide were used for determination of the site of action of *I* in the photosynthetic apparatus of spinach chloroplasts. It was found that *I* interact with chlorophyll *a* (Chl_{*a*}) present in pigment-protein complexes on the donor side of photosystem (PS) 2 (Ref.⁴). However, they

do not damage the primary donor of PS 2 (P680). Similar site of action was determined for substituted benzanilides⁵.

REFERENCES

- Grant No. 1301/2000, Ministry of Education, Czech Republic and Grant No.1/7262/20, Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Slovak Republic.
- Wagner G., Singer D., Weuffen W.: *Pharmazie* 21, 166 (1996).
- Králová K., Šeršeň F., Csöllei J.: *Biol. Plant.* 34, 253 (1992).
- Govindjee: *Aust. J. Plant Physiol.* 22, 131 (1995).
- Králová K., Šeršeň F., Kubicová L., Waisser K.: *Chem. Papers* 53, 328 (1999).

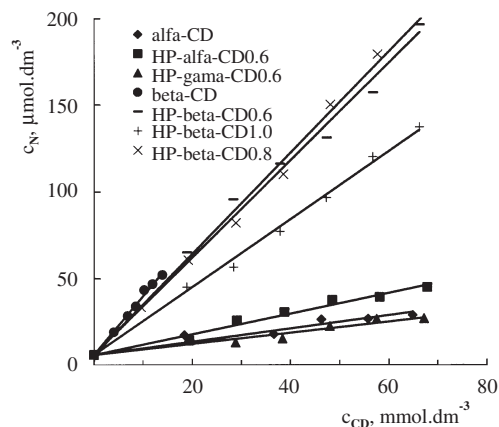
S35 ÚČINNOST SOLUBILIZACE NIMODIPINU HYDROXYPROPYL-SUBSTITUOVANÝMI CYKLODEXTRINÝ¹

BOŽENA KOPECKÁ, FRANTIŠEK KOPECKÝ
a PAVOL KACLÍK

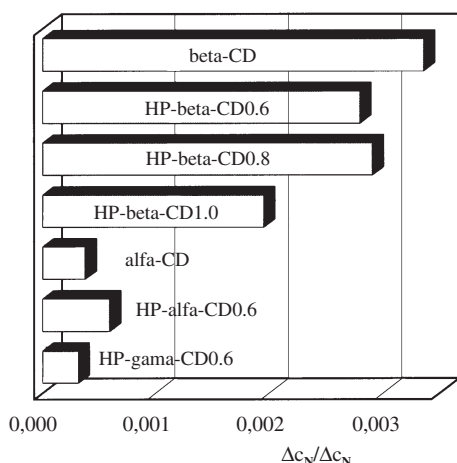
Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: kopecky@fpharm.uniba.sk

Studujeme solubilizaci málo rozpustného léčiva nimodipinu pomocí cykloextrinů² (CD) a v této práci uvádíme jeho rozpustnost ve vodných roztocích tří hydroxypropyl-β-cykloextrinů (HP-β-CD0.6, HP-β-CD0.8 a HP-β-CD1.0), nativního β-CD, hydroxypropyl-α-CD (HP-α-CD0.6), nativního α-CD a hydroxypropyl-γ-CD (HP-γ-CD0.6). Číslo na konci zkratky udává průměrný stupeň substituce na jedné glukosové jednotce molekuly CD. Hydroxypropyl-CD jsou intenzivně zkoumány pro jejich velmi dobrou rozpustnost a biologickou snášenlivost.

Naměřené závislosti koncentrace solubilizovaného nimodipinu (c_N) na koncentraci jednotlivých CD (c_{CD}) jsou vesměs lineární, viz obrázek 1. Jde o diagramy rozpustnosti³ typu A_L, charakterizující komplexaci nimodipin – CD 1:1. Směrnice těchto diagramů (Δc_N/Δc_{CD}), znázorněné na obrázku 2, udávají látková množství nimodipinu solubilizovaného jednotkovým



Obr. 1.



Obr. 1.

množstvím CD. Podle nich je neúčinnější solubilizace nimodipinu nativním β -CD, který je však sám málo rozpustný (obr. 1). Vhodná je proto solubilizace dobře rozpustnými HP- β -CD s nízkým stupněm substituce 0,6 nebo 0,8. Stupeň substituce 1,0 už způsobuje výrazný pokles účinnosti solubilizace (obr. 1 a 2) a nevýhodné je i příslušné zvětšení molekulové hmotnosti substituovaného CD. Solubilizační účinnost α -CD, HP- α -CD0.6 a HP- γ -CD0.6 je malá, pozoruhodná je však vyšší účinnost HP- α -CD0.6 oproti nativnímu α -CD (obr. 2). Vliv hydroxypropyl substituentu na účinnost solubilizace je tedy u α -CD a β -CD navzájem opačný, čímž se naznačuje odlišný mechanismus komplexace nimodipinu α - a β -cyklo-dextriny.

LITERATURA

1. Granty č. 1/5201/98 a 1/5171/98, (VEGA) Ministerstvo školství Slovenské republiky.
2. Kopecný F., Kopecná B., Kaclík P.: *Cesk. Slov. Farm.* 48, 287 (1999).
3. Higuchi T., Connors K. A.: *Adv. Anal. Chem. Instrum.* 4, 117 (1965).

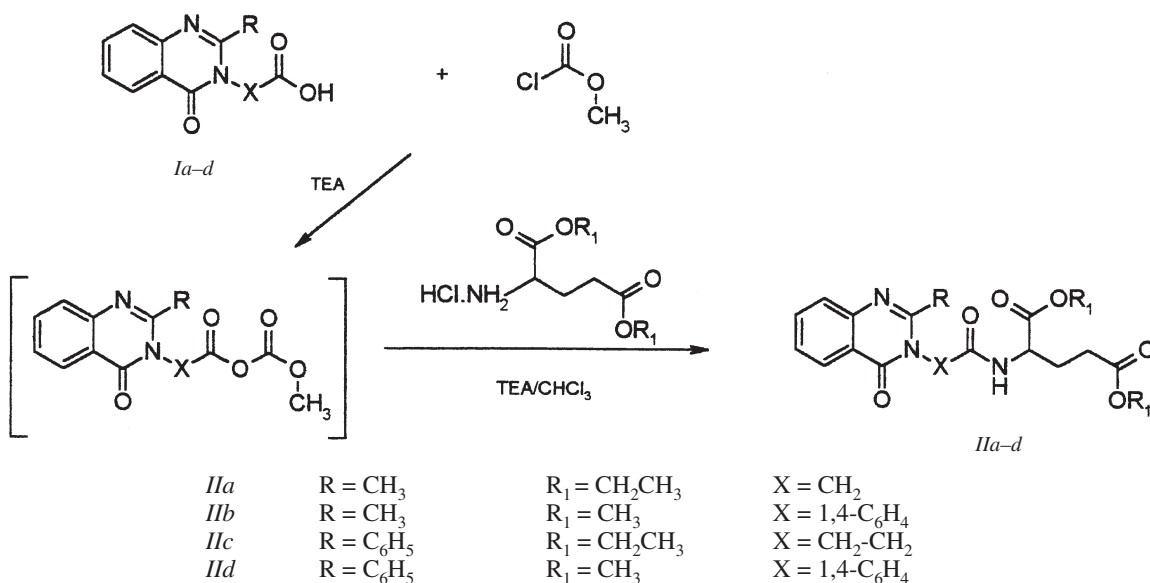


Fig. 2.

S36 PREPARATION OF SOME [(4-OXOQUINAZOLIN-3(4H)-YL)ALKANOYL, RESP. AROYL]GLUTAMATES¹

ŠTEFAN STANKOVSKÝ, KATARÍNA ŠPIRKOVÁ,
and ZUZANA ZAHRADNÁ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: stankovs@cvt.stuba.sk

Quinazolines are known to possess a whole range of pharmacological, phytoeffector, biocidal and other effects.²

The discovery that quinazoline analogues of folic acid, ie. Tomudex, ICI 198583 (Fig. 1) inhibit thymidylate synthase and dihydrofolate reductase^{3,4}, has been attracting attention a whole decade. Some such analogues have been deployed in chemotherapy of cancer.

A moiety common to all those derivative is that of *N*-(4-aminobenzoyl)glutamic acid. We set out to prepare such quinazoline antifolates, that contain part of the peptide chain built-in in the pyrimidine ring of quinazoline. To this end we prepared selected 2-substituted 4-quinazolin-3(4*H*)-yl carboxylic acids, namely the (2-methyl, and phenyl-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)acetic acid, propionic acid respectively, as well as the 4-(2-methyl-4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)benzoic acid. After activation of carboxylic function, acids were condensed with hydrochlorides of dialkylesters of the glutamic acid.

The reactivity of carboxylic acids was enhanced by their conversion “*in situ*” to mixed anhydrides by the action of methyl chloroformate (Fig. 2).

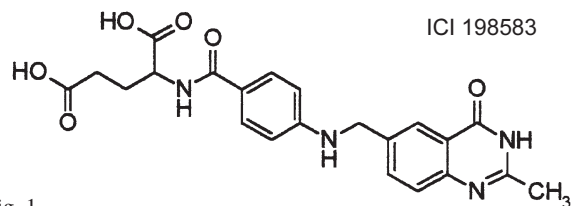


Fig. 1.

REFERENCES

1. Grant No. 1/6249/99, Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA).
2. Suse M., Johne S.: *Z. Chem.* 21, 431 (1981).
3. Jones T. R., et al.: *J. Med. Chem.* 39, 904 (1996).
4. Takemura Y., Jackman A. L.: *Anti-Cancer Drugs* 8, 3 (1997).

S37 ANELLATION TO THE QUINAZOLINE RING. PREPARATION OF SOME SUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZINOQUINAZOLINES¹

KATARÍNA ŠPIRKOVÁ and ŠTEFAN STANKOVSKÝ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: spirkova@ chf.stuba.sk

Various biological activities have been attributed to quinazoline derivatives. Some medicinal applications were reported for 1,2,4-triazinoquinazolines, such as being antihistaminics², analgesics³ or showed the other, also cytotoxic activities⁴.

During our recent interest in the synthesis of condensed heterocyclic new ring systems, we investigated the utilization of 2-methyl-3*H*-quinazoline-4-one⁵ in the annellation reactions leading to 1,2,4-triazinoquinazolines.

The preparation of 1,2,4-triazino[4,3-*c*]quinazolines started by reaction of 3*H*-quinazoline-4-ones with sodium hydri-

de. Treatment of sodium salts by various halogen derivatives followed by conversion of amide to thioamide afforded the substitution products. The subsequent reaction of 2-substituted (4-thioxoquinazolin-3-yl) acetic acid derivatives with hydrazine hydrate gave novel fused biheterocyclic systems⁶ (Fig. 1).

Linear annellated triazino derivatives were prepared in different way. The starting 2-methyl-3*H*-quinazoline-4-one on treatment with NBS yielded 2-bromomethyl-3*H*-quinazoline-4-one. After heating of latter compound with excess of hydrazine hydrate in ethanol, carbaldehyd hydrazone was isolated. In the final step of the synthesis hydrazones transformed by refluxing with orthoesters of carboxylic acids also with acetic anhydride to the substituted 1,2,4-triazino[5,4-*b*]quinazolines (Fig. 2).

The structure of prepared compounds has been confirmed by IR and ¹H NMR and by elemental analysis data.

REFERENCES

1. Grant No. 1/6249/99, Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA).
2. Trepanier L., Sunder S.: US 3,919,220 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 121907 (1976).
3. Trepanier L., Sunder S.: US 3,922,274 (1975); *Chem. Abstr.* 84, 59582 (1976).
4. Takemura Y., Jackman A. L.: *Anti-Cancer Drugs* 8, 3 (1997).
5. Gupta C. M., Bhaduri A. P., Khanna N. M.: *J. Med. Chem.* 11, 392 (1968).
6. Špírková K., Stankovský Š., Záhradník M.: *Chem. Papers* 51, 408 (1997).

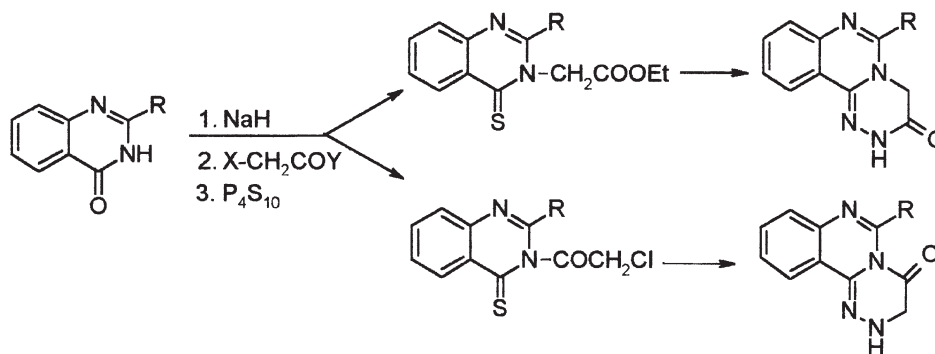


Fig. 1. R = H, Me, Ph X = Cl, Br

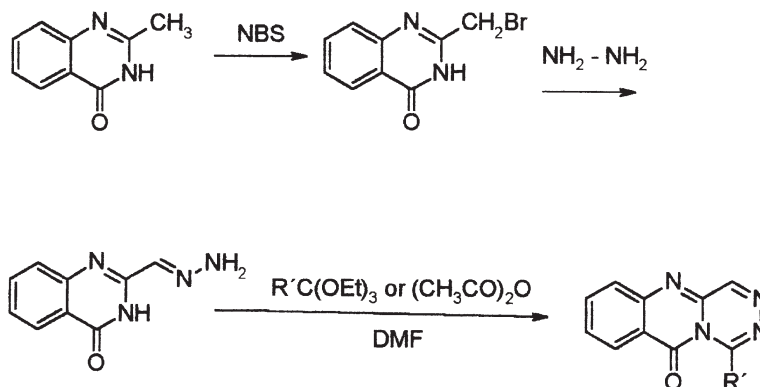


Fig. 2. R' = H, CH₃, CH₃, CH₂

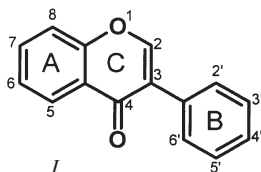
S38 KONFORMAČNÁ ANALÝZA DERIVÁTOV IZOFLAVÓNU. VPLYV SUBSTITÚCIE (-OH, -OCH₃) NA KRuhu A (cit.¹)

JAROSLAV TÓTH^a, MILAN REMKO^b
a MILAN NAGY^a

^aKatedra farmakognózie a botaniky, ^bKatedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: toth@fpharm.uniba.sk

Flavonoidy sú početnou a široko rozšírenou skupinou sekundárnych metabolitov rastlín. Chemicky sú to deriváty fenylochromónu. Poloha a charakter substituentov vo veľkej miere ovplyvňujú biologickú aktivitu prírodných i syntetických derivátov. Mnohé látky zo skupiny izoflavonoidov majú estrogénnu a antifungálnu aktivitu².

Naša práca je pokračovaním systematickej analýzy konformácie jednoduchých derivátov izoflavónu teoretickými metódami kvantovej chémie^{3,4}. Analyzovali sme deriváty izoflavónu (*I*) hydroxylované a metoxylované na kruhu A (polohy 5, 6, 7 a 8).



Pri štruktúrnej optimalizácii bola použitá semiempirická metóda AM1 integrovaná v programe HyperChem 5.02 (cit.⁵). Semiempirické metódy umožňujú výpočet údajov o štruktúre a elektrónových vlastnostiach molekúl, ako aj štandardných tvorných entalpií.

V stave izolovanej molekuly u skúmaných štruktúr nie je pozorovateľný sterický vplyv substituenta na planaritu molekuly. Uhol pootočenia fenylového kruhu voči rovine chromónu je porovnateľný s nesubstituovanou molekulou izoflavónu^{3,4} a leží u sledovaných derivátov v úzkom rozmedzí 38–39°. Hydroxylový substituent sa orientuje v rovine kruhu A s možnosťou 2 lokálnych minimálnych polôh 0°/180°.

Priestorovo objemnejší metoxylový substituent sa pri substitúcii v polohách 5 a 8 orientuje iba do jednej z dvoch geometricky možných polôh v rovine kruhu A, smerom opačne orientovaným vzhľadom k atómom kyslíka kruhu C.

Prednostným miestom protonácie všetkých sledovaných molekúl je kyslík karbonylovej skupiny, ktorého protónová afinita je približne o 200 kJ.mol⁻¹ vyššia ako protónová afinita heterocyklicky viazaného kyslíka. Protonáciou kyslíka karbonylu vzniká kvázihydroxylová skupina, ktorá je orientovaná v rovine kruhu C. Jej sterický vplyv spôsobuje zväčšenie dihedrálneho uhla medzi fenylovou a chromónovou časťou molekuly. Energeticky menej pravdepodobná protonácia heterocyklického kyslíka má za dôsledok narušenie planarity kruhu C.

V porovnaní s nesubstituovanou molekulou izoflavónu^{3,4} substitúcia hydroxylom a metoxylom na kruhu A neovplyvňuje základné črty geometrie molekuly, modifikuje však jej acidobázické vlastnosti. Substitúcia hydroxylom vnáša do molekuly aj kyslé centrum.

LITERATÚRA

1. Grants 1/5212/98 a 1/7361/20, Vedecká grantová agentúra a UK.
2. Harborne J. B., ed.: *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*. Chapman & Hall, London 1993.
3. Tóth J., Remko M., Nagy M.: *Z. Naturforsch. 51c*, 784 (1996).
4. Tóth J., Remko M., Nagy M.: *Chimia 51*, 540 MC-P2 (1997).
5. *HyperChem 5.02*, Hypercube Inc., Gainesville, Florida, U.S.A. 1998.

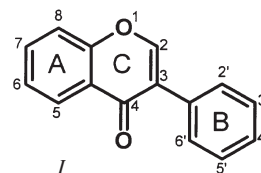
S39 KONFORMAČNÁ ANALÝZA DERIVÁTOV IZOFLAVÓNU. VPLYV SUBSTITÚCIE (-OH, -OCH₃) NA KRuhu B (cit.¹)

JAROSLAV TÓTH^a, MILAN REMKO^b
a MILAN NAGY^a

^aKatedra farmakognózie a botaniky, ^bKatedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: toth@fpharm.uniba.sk

Flavonoidy sú početnou a široko rozšírenou skupinou sekundárnych metabolitov rastlín. Chemicky sú to deriváty fenylochromónu. Poloha a charakter substituentov vo veľkej miere ovplyvňujú biologickú aktivitu prírodných i syntetických derivátov. Mnohé látky zo skupiny izoflavonoidov majú estrogénnu a antifungálnu aktivitu².

Naša práca je pokračovaním systematickej analýzy konformácie jednoduchých derivátov izoflavónu teoretickými metódami kvantovej chémie^{3,4}. Analyzovali sme deriváty izoflavónu (*I*) hydroxylované a metoxylované na kruhu B (polohy 2', 3' a 4').



Pri štruktúrnej optimalizácii bola použitá semiempirická metóda AM1 integrovaná v programe HyperChem 5.02 (cit.⁵). Semiempirické metódy umožňujú výpočet údajov o štruktúre a elektrónových vlastnostiach molekúl, ako aj štandardných tvorných entalpií.

V stave izolovanej molekuly u skúmaných štruktúr nie je pozorovateľný sterický vplyv substituenta na planaritu molekuly. Uhol pootočenia fenylového kruhu voči rovine chromónu je porovnateľný s nesubstituovanou molekulou izoflavónu^{3,4} a leží u sledovaných derivátov v rozmedzí 38±0.3°. Hydroxylový substituent je z roviny kruhu B mierne vychýlený iba u 2'-hydroxyizoflavónu.

Priestorovo objemnejší metoxylový substituent sa pri substitúcii v polohe 2' orientuje iba do jednej z dvoch geometricky možných polôh v rovine kruhu B, smerom opačne orientovaným vzhľadom ku kruhu C.

Prednostným miestom protonácie všetkých sledovaných

molekul je kyslík karbonylovej skupiny, kterého protónová afinita je přibližně o 200 kJ.mol⁻¹ vyšší ako protónová afinita heterocyklicky viazaného kyslíka. Protonáciou kyslíka karbonylu vzniká kvázihydroxylová skupina, ktorá je orientovaná v rovine kruhu C. Jej sterický vplyv spôsobuje zväčšenie dihedrálneho uhla medzi fenylovou a chromónovou časťou molekuly. Energeticky menej pravdepodobná protonácia heterocyklického kyslíka má za dôsledok narušenie planarity kruhu C.

V porovnaní s nesubstituovanou molekulou izoflavónu^{3,4} substitúcia hydroxylom a metoxylom na kruhu B neovplyvňuje základné črty geometrie molekuly, modifikuje však jej acidobázické vlastnosti. Substitúcia hydroxylom vnáša do molekuly aj kyslé centrum.

LITERATÚRA

1. Grants 1/5212/98 a 1/7361/20, Vedecká grantová agentúra a UK.
2. Harborne J. B., ed.: *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*. Chapman & Hall, London 1993.
3. Tóth J., Remko M., Nagy M.: *Z. Naturforsch. 51c*, 784 (1996).
4. Tóth J., Remko M., Nagy M.: *Chimia 51*, 540 MC-P2 (1997).
5. *HyperChem 5.02*, Hypercube Inc., Gainesville, Florida, U.S.A. 1998.

S40 SROVNÁVACÍ STUDIE KONFORMACÍ CYKLOSPORINŮ V KRYSALICKÉM STAVU^{1,2}

BOHUMIL KRATOCHVÍL^a, MICHAL HUŠÁK^a
a ALEXANDR JEGOROV^b

^aÚstav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: bohumil.kratochvil@vscht.cz, ^bGalena a.s., výzkumná jednotka, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika

Přírodní cyklosporiny jsou cyklické undekapeptidy produkované biosynteticky houbami rodu *Tolypocladium* jako výsledek multienzymového procesu. Největší význam má tzv. cyklosporin A (Cy A = cyclo-[MeBmt¹-Abu²-Sar³-MeLeu⁴-Val⁵-MeLeu⁶-Ala⁷-D-Ala⁸-MeLeu⁹-MeLeu¹⁰-MeVal¹¹]), který se od roku 1978 ve formě dihydrátu používá v klinické praxi jako revoluční imunosupresivum pro potlačení reakce hostitele na tkáňové transplantáty a pro léčbu autoimunitních stavů (lékové formy Neoral⁻, Novartis a Consupren⁻, Galena).

V organismu se Cy A váže přes rezidua 1,2,10 a 11 na cytosolický protein cyklofilin (Cyp), peptidyl-prolyl-*cis/trans*-izomerasu. U ostatních přírodních cyklosporinů, které se od Cy A liší substitucí jedné až dvou aminokyselin (označují písmeny B až Z), u řady semisyntetických derivátů Cy A a u metabolitů Cy A, dochází k výraznému snížení imunosupresivního účinku až k jeho úplnému vymizení. Tento efekt je ze strukturního hlediska pozoruhodný, protože cyklosporiny jsou poměrně velké molekuly (M_r ≈ 1 200), ale nepatrná chemická a tudíž i strukturní změna na jedné aminokyselině (např. demethylace) vyvolá zásadní změnu biologické aktivi-

ty. Podle předběžných výzkumů je možné, že některé neimunosupresivní cyklosporiny by mohly být naopak aktivní při léčbě syndromu MDR (multidrug resistance) nebo AIDS.

Biologická aktivita cyklosporinů jednoznačně souvisí s konformační flexibilitou, kterou však bohužel nelze přesně předpovědět. V rámci této studie byla RTG difrakční technikou stanovena konformace 8 krystalických cyklosporinů a provedena srovnávací analýza s publikovanými dalšími 13 krystalickými cyklosporiny a jejich komplexy s biomakromolekulami.

Konformace cyklosporinového skeletu je primárně dána energetickou výhodností systému. V tomto systému se vytváří intramolekulární vodíkové vazby, které jsou dány jednak počtem donorů a akceptorů protonů, které má skelet k dispozici, a dále jejich prostorovou orientací. Konformace skeletu je nepochybně ovlivněna též solventem, se kterým cyklosporin krystaluje a se kterým může vytvořit intermolekulární vodíkové vazby a v neposlední řadě též symetrií krystalového uspořádání molekul. Dosud bylo popsáno 5 konformačních typů krystalických cyklosporinů lišících se intramolekulárními vodíkovými vazbami. V rámci jednoho konformačního typu lze však nalézt další difference v prostorovém uspořádání cyklosporinové molekuly.

Konformace Cy A dihydrátu (a podobně např. Cy A monohydrátu nebo [3, O-Didehydro-MeBmt¹, Val²] Cy A, ale i Cy H) obsahuje čtyři intramolekulární vodíkové vazby: D-Ala⁸NH...COMeLeu⁶ Ala⁷NH...COMeVal¹¹, Abu²NH...COVal⁵, Val⁵NH...COAbu², přičemž atom kyslíku a methylová skupina peptidické vazby mezi MeLeu⁹ a MeLeu¹⁰ jsou vůči sobě v uspořádání *cis*. Ovšem právě drobné difference mezi torzními úhly např. u Cy A dihydrátu a Cy H jsou výsledkem opačné orientace smyčky D-Ala⁸-MeLeu⁹-MeLeu¹⁰-MeVal¹¹ (D-MeVal¹¹) v cyklosporinovém skeletu a jemných prostorově-orientačních rozdílů mezi rezidui MeBmt¹, Val⁵ a MeLeu⁶.

Konformace Cy A dimethylisorbid solvátu (a podobně např. thioCy A diethylether solvátu) obsahuje také čtyři intramolekulární vodíkové vazby, ale ve srovnání s Cy A dihydrátem tři stejné a jednu odlišnou: Ala⁷NH...COMeVal¹¹, Abu²NH...COVal⁵, Val⁵NH...COAbu², MeBmt¹OH...COSar³.

Z rezidua MeVal¹¹ (v Cy A) vzniká demethylací Val¹¹ (v Cy E), čímž se protonizuje atom dusíku valinu a vznikne nová intramolekulární vodíková vazba Val¹¹NH...D-Ala⁸CO. Původní H-vazba D-Ala⁸NH...COMeLeu⁶ (přítomná v Cy A) v Cy E zaniká.

Pouze jedna intramolekulární vodíková vazba: MeBmt¹OH...COMeLeu⁴ byla nalezena v Cy A v jeho komplexech s cyklofilinem, přičemž peptidická vazba MeLeu⁹-MeLeu¹⁰ má zde konfiguraci *trans*.

Otevřená konformace Cy A bez intramolekulárních vazeb byla nalezena v jeho komplexu s Fab-fragmentem.

Mezi různými krystalovými strukturami derivátů cyklosporinů je možné najít dvě skupiny relativně velmi podobných symetrických uspořádání. Do první skupiny (prostorová grupa *P* 2₁) patří např. struktura Cy A dimethylisorbidu. Pro toto krystalové uspořádání je charakteristická existence velkých dutin v krystalové struktuře, které mohou být zaplněny celou řadou různých solventů (tzv. cyklosporinové klatráty). Zástupcem druhé skupiny je struktura Cy A monohydrátu (*P* 2₁ 2₁ 2₁). Objem volného prostoru v této struktuře je ve srovnání s první skupinou mnohem menší. Kvantitativně to lze popsat výpočtem Kitajgorodského koeficientu směštnání.

LITERATURA

- Grant č. 203/99/1190, Grantová agentura České republiky.
- Výzkumný záměr CEZ:J19/98:223100002, MŠMT ČR.

S41 STEREOSELEKTIVNÁ SYNTÉZA
LINKOSAMÍNŮV

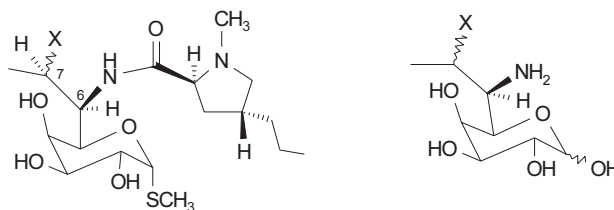
PETER IVANKO a JOZEF GONDA

Katedra organickej chémie, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika, e-mail: ivanko@kosice.upjs.sk

Linkomycín *I* a semisyntetický klindamycín *II* (obr. 1), patria do skupiny antibiotík používaných ako v humánnej, tak aj veterinárnej medicíne^{1,2}. V syntéze sa pozornosť sústredila na prípravu linkosamínu *III* (obr. 1), sacharidovej časti linkomycínu. Alternatívna metóda³, vedúca k syntéze linkosamínu,

len naznačuje zložitosť problému stereoselektívneho zabudovania aminoskupiny do polohy C-6.

Táto práca predstavuje jednoduchý prístup k stereokontrolovanému vybudovaniu väzby C-N na C-6 centre galaktózy, založený na využití [3,3]-sigmatropného prešmyku tiokyanátov a trichlóracetimidátov allylového typu odvodených od D-galaktózy (schémata 1, 2).



I X = ()-OH lin myc n

II X = ()-Cl lindamyc n

III lin am n

Obr. 1.

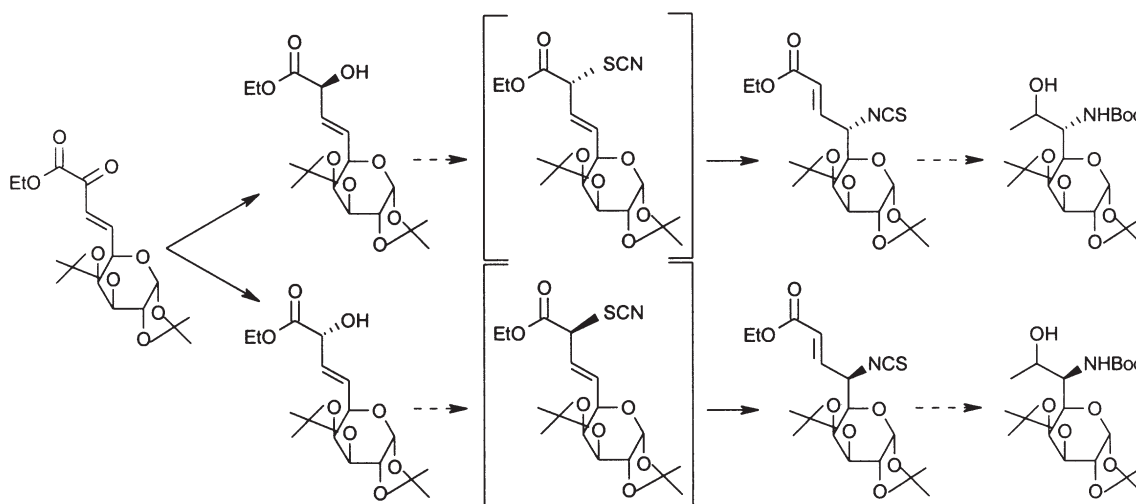
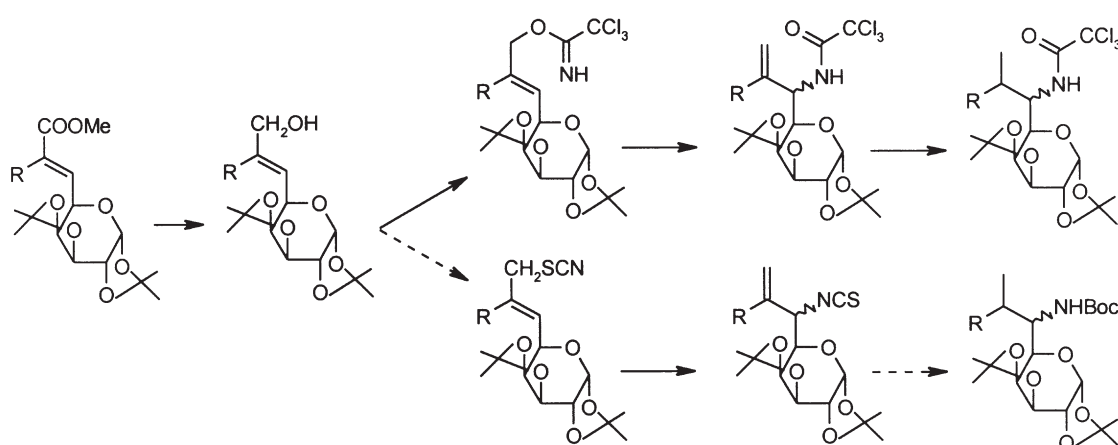


Schéma 1

Schéma 2. R = -Cl, alebo -OR₁

LITERATURA

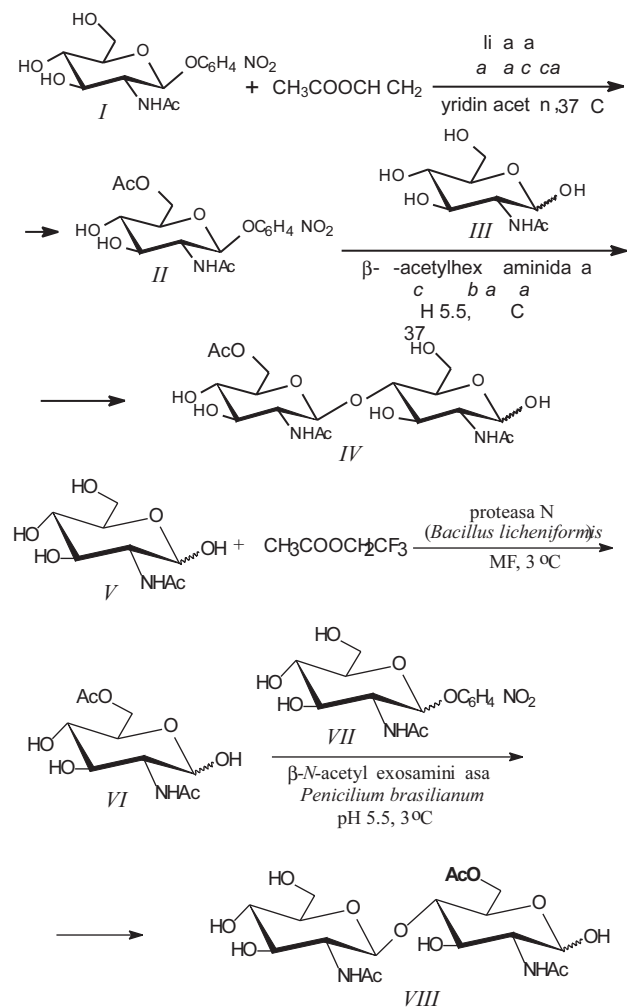
1. Mason D. J., DeBoer C.: *Antimicrob. Ag. Chemother.*, 554 (1962).
2. Herr R. R., Bergy M. A.: *Antimicrob. Ag. Chemother.*, 560 (1962).
3. Engelhardt L. M., Skelton B. W., Stick R. V., Tilbrook D. M. G., White A. H.: *Aust. J. Chem.* 43, 1657 (1990).

S42 ENZYMOVÝ PŘENOS 6-ACYLOVANÝCH GLYKOSYLŮ¹

LUCIE HUŠÁKOVÁ^a, JANA DVOŘÁKOVÁ^a,
SERGIO RIVA^b, ZDENKA HUŇKOVÁ^a
a VLADIMÍR KŘEN^a

^aMikrobiologický ústav AV ČR, Laboratoř biotransformací, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail: husakova@biomed.cas.cz, ^bCNR, Ist. di Biocatalisi e Riconoscimento Molecolare, Via Mario Bianco 9, 20133 Milano, Italia

Glykosidy, které jsou důležitými informačními mediátory v imunitních reakcích, jsou předmětem zájmu glykobiologie



a též farmakologie. Studie závislosti funkce sacharidů na jejich struktuře vyžadují stále nové, modifikované glykosidy s velkou strukturální diverzitou.

Derivát chitobiosy IV byl připraven enzymovou transglykosylací 6-O-acetyl-GlcNAc z II na III za katalýzy β-N-acetylhexosaminidasou z *Penicillium brasilianum*. Enzymovou transglykosylací GlcNAc z VII na VI za katalýzy β-N-acetylhexosaminidasou z *P. brasilianum* byl připraven derivát chitobiosy VIII. β-N-Acetylhexosaminidasa byla purifikována metodou hydrofobní interakce na fenylsepharose. Modifikovaný donor glykosylu II byl připraven enzymovou acylací V, katalyzovanou lipasou (*Candida antarctica*) ve směsi Py/Me₂CO. Modifikovaný donor glykosylu VI byl připraven enzymovou acylací V, katalyzovanou proteasou N (*Bacillus licheniformis*) v DMF. Úspěšný enzymový přenos modifikovaného glykosylu umožňuje inkorporovat substituční skupinu do molekuly již na úrovni donoru glykosylu a významně tak rozšiřuje možnosti využití glykosidas při přípravě modifikovaných sacharidů. Toto je první dokumentovaný případ enzymového štěpení a přenosu 6-acetylovaného glykosylu.

LITERATURA

1. Grant č. 303/99/1382, Grantová agentura České republiky.

S43 IDENTIFIKACE ALKALOIDŮ V ROSTLINÁCH *TURBINICARPUS SCHMIEDICKEANUS* VAR. *KLINKERIANUS*

ROMAN ŠTARHA^a, VLADIMÍR SMOLKA^a
a ZDENĚK LACNÝ^b

^aKatedra chemie, Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity, ul. 30. dubna 22, 701 03 Ostrava, e-mail: starha@dynamis.osu.cz, ^bCentrální analytická laboratoř, VŠB TU, 708 00 Ostrava, Česká republika

Turbinicarpus schmiedickeanus var. *klinkerianus* Bckbg. et Jacobs (*Cactaceae*) je jedním z miniaturních mexických kaktusů. Rostliny rodu *Turbinicarpus*, podobně jako několik dalších rodů čeledi *Cactaceae*, bývají původními obyvateli označovány jako „peyote“¹. Ačkoli v rostlinách rodu *Turbinicarpus* byly prokázány psychoaktivní alkaloidy, kompletní analýza rostlin rodu nebyla doposud ukončena²⁻⁸.

Ochoterena konstatuje², že rostliny později zařazené do rodů *Turbinicarpus* a *Gymnocactus* byly používány Indiány jako stimulanty, narkotika a léčiva. V rostlinách *T. pseudopectinatus* Gl&F a *T. pseudomacrolele* Bux. byl identifikován jako majoritní alkaloid hordenin a stopová množství neurčených alkaloidů³. V našich předcházejících výzkumech byly identifikovány fenethylaminové (PHEA) a tetrahydroisochinolinové (THIQ) alkaloidy, zejména hordenin a anhalinin, a to v druzích *T. schmiedickeanus* Buxb. et Backbg., *T. schmiedickeanus* var. *schwarzii* Gl. et F., *T. schmiedickeanus* var. *flaviflorus* Gl. et F., *T. schmiedickeanus* var. *dickisoniae* Gl. et F., *T. lophophoroides* Buxb. et Backbg., *T. pseudopectinatus* Gl. et F., *T. pseudomacrolele* var. *krainzianus* Gl. et F., *T. alonsoi* Gl. et Arias⁴⁻⁸.

Rostlinný materiál byl získán od Klubu kaktusářů Ostrava, jehož odborníci provedli identifikaci taxonu na základě literatury⁹. Živý rostlinný materiál (252 g) byl rozdrcen a zhomogenizován v 750 ml 95 % ethanolu (UV čistota). Extrakce byla prováděna při teplotách 8–10 °C, v temnu po dobu 14–15 hod. Roztok byl zfiltrován a rozpouštědlo bylo odstraněno vakuovou destilací. Odparek byl následně rozpuštěn ve směsi 25 ml 0,1 M-HCl a 25 ml chloroformu. Chloroformová fáze byla odstraněna a vodný roztok byl dvakrát promyt 15 ml chloroformu. Vodná fáze byla zalkalizována koncentrovaným amoniakem na pH 10 a alkaloidy ve formě volných bází byly extrahovány 2×50 ml chloroformu a 1×50 ml směsí chloroform:ethanol (3:1). Tyto fáze byly vakuově zahuštěny do olejovité podoby a rozpuštěny ve 20 ml chloroformu (p.a.). Jednotlivé složky byly rozděleny na fenolickou a nefenolickou frakci na koloně kyselého Celitu (15 g Celitu a 4 ml 0,5 M kyseliny fosforečné). Separace byla prováděna pomalým vymýváním kolony (20 ml.hod⁻¹) směsí chloroform:methanol: konc. amoniak (85:10:0,5).

Analýzy byly prováděny na předem rozdělených frakcích pomocí plynové chromatografie (GC) a plynové chromatografie-hmotnostní spektroskopie (GC-MS) s použitím tří typů kolon. Kvantitativní stanovení bylo prováděno pomocí metody vnitřních standardů (Carlo Erba Mega 5160 s integratorem CE ins. DP 700) na nepolární koloně DB-1, 0,25 µm, 30 m, Ø 0,32 mm a středně polární koloně DB-17, 0,25 µm, 30 m, Ø 0,32 mm, nosný plyn – dusík, průtok 2 ml.min⁻¹. Analýzy byly prováděny s teplotním režimem:

nástřík bez autosampleru T = 260 °C, detektor T = 290 °C.

T₁ = 180 °C; t₁ = 5' nárůst = ∞ °C
 T₂ = 200 °C; t₂ = 10' nárůst = ∞ °C
 T₃ = 210 °C; t₃ = 5' nárůst = ∞ °C
 T₄ = 180 °C; t₄ = 5' pokles = ∞ °C

GC-MS měření byla prováděna na přístroji GC HP 5890-II, kolona DB-5, 0,25 µm, 30 m, Ø 0,32 mm, nosný plyn – helium, průtok 1 ml.min⁻¹, MS HP-5971 (EI-70 eV). Analýzy byly prováděny s teplotním režimem:

nástřík s autosamplerm T = 260 °C, detektor T = 290 °C.

T₁ = 120 °C; t₁ = 1' nárůst = 20 °C
 T₂ = 160 °C; t₂ = 10' nárůst = 8 °C
 T₃ = 240 °C; t₃ = 15' nárůst = ∞ °C
 T₄ = 120 °C; t₄ = 1' pokles = ∞ °C

Výsledky práce úzce navazují na problematiku řešenou v dřívějším období^{4,7}. Z živé rostlinné hmoty *Turbiniacarpus schmidickeanus* var. *klinkerianus* Beckbg. et Jacobs bylo vyextrahováno 0,670 g alkaloidů, kdy v alkaloidové frakci byly identifikovány následující PHEA a THIQ sloučeniny (hm.% z celkové alkaloidové frakce): tyramin (2,95±0,15), *N*-methyltyramin (0,10±0,05), hordenin (52,15±0,40), meskalin (0,62±0,05), *N*-methylmeskalin (0,82±0,09), *O*-methylanhalidin (2,78±0,40), anhalinin (37,15±0,90), anhalonidin (0,75±0,11), pelletin (0,43±0,15). Identifikované alkaloidy byly prokázány v mnoha druzích rostlin včetně čeledi *Cactaceae*⁸. Výsledky mohou nalézt uplatnění zejména při taxonomickém přehodnocování rodů.

LITERATURA

- Schultes R. E.: Bot. Mus. Leaflet. Harvard Univ. 5, 61 (1937).
- Ochoterena I.: *Las Cactaceas de Mexico* 1922.
- Bruhn J. G.: *Pharmacognostic studies of Peyote and related psychoactive cacti*. Uppsala 1975.
- Štarha R., Chybidziurová A., Lacný Z.: Biochem. Systematics Ecol. 27, 839 (1999).
- Štarha R., Chybidziurová A., Lacný Z.: Acta Universitatis Palackianae Olomouensis Facultas Rerum Naturalium – Chemica 38, 71 (1999).
- Štarha R., Hajnová Z., Lacný Z.: Acta Facultatis Rerum Naturalium Universitas Ostraviensis 183, 129 (1999).
- Štarha R.: Cactaceae 19, 146 (1999).
- Trout K.: *Trout's Notes on Cactus Chemistry by Species*. Better Days Publication 1999.
- Zachar M., Staník R., Lux A., Dráb I.: *Rod Turbinicarpus*. Bratislava 1996.

S44 BIOTRANSFORMACE LYSERGAMIDU BUŇKAMI *RHODOCOCCUS EQUI* A4 (cit. 1)

LUDMILA MARTÍNKOVÁ^a, VLADIMÍR KŘEN^a,
 LADISLAV CVAK^b, MÁRIA OVESNÁ^a
 a IRENA PŘEPECHALOVÁ^a

^aLaboratoř biotransformací, Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, e-mail:martinko@biomed.cas.cz, ^bGalena Pharmaceuticals Ltd., Opava-Komárov, Česká republika

Kyselina lysergová ((5*R*, 8*R*)-9,10-didehydro-6-methylergolin-8β-karboxylová), klíčová surovina pro výrobu semisynтетických alkaloidů², je vyráběna hlavně alkalickou hydrolyzou peptidových námelových alkaloidů. Meziproduktem této výroby je směs lysergamidu ((5*R*, 8*R*)-9,10-didehydro-6-methylergolin-8β-karboxamidu) a isolysergamidu ((5*R*, 8*S*)-9,10-didehydro-6-methylergolin-8β-karboxamidu), kterou lze získat např. alkalickou hydrolyzou peptidových alkaloidů v asi 3 % KOH ve směsi ethanol:voda, 3:1. K hydrolyze amidické skupiny lysergamidu však dochází teprve za mnohem drastičtějších podmínek (ve 25 % vodném KOH), které způsobují snížení výtěžků kyseliny lysergové a vznik nežádoucí kyseliny isolysergové ((5*R*, 8*S*)-9,10-didehydro-6-methylergolin-8β-karboxylové). Chemická hydrolyza lysergamidu na kyselinu lysergovou byla v této práci nahrazena enzymovou reakcí³ katalyzovanou klidovými buňkami *Rhodococcus equi* A4 obsahujícími enzym amidasu.

Biotransformace lysergamidu a/nebo isolysergamidu (1–5 mM, produktů chemické hydrolyzy ergotaminu) probíhala za velmi mírných podmínek (30–50 °C, pH 7–10). Navíc amidas preferenčně hydrolyzovala lysergamid oproti isolysergamidu. Epimerizace isolysergamidu na lysergamid probíhající spontánně za podmínek reakce a následná enzymová hydrolyza lysergamidu vedla proto k vysokému enantiomernímu přebytku kyseliny lysergové ((8*R*), 93 % při 94 % výtěžku) nad kyselinou isolysergovou (8*S*). Ve srovnání s produktivitou pravděpodobně jediného dříve objeveného mikroorganismu hydrolyzujícího lysergamid (houby *Claviceps purpurea*; méně 2 mmol l⁻¹ za 7 dní⁴) byla produktivita bakteriálního bio-

katalyzátoru použitého v této práci mnohem vyšší ($> 0,4 \text{ mmol.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

LITERATURA

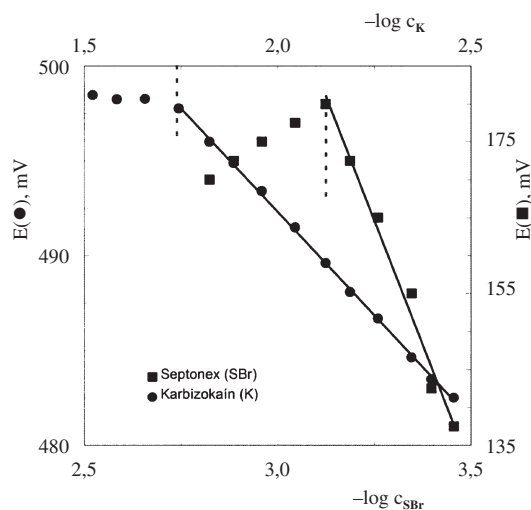
1. Grant A4020802, Grantová agentura AV ČR.
2. Cvak L., v: *Ergot – Genus Claviceps, Medicinal & Aromatic Plants – Industrial Profiles*, str. 373–410. Harwood Acad. Publ., Amsterdam, London 1999.
3. Martínková L., Křen V., Cvak L.: PV 4340–99 (1999).
4. Amici A. M., Minghetti A., Spalla C., Tonolo A.: Franc. patent 1362876 (1964).

S45 ELEKTRODY S MEMBRÁNAMI Z PVC A POLYSTYRÉNU SELEKTIVNE NA TENZIDOVÝ KATIÓN¹

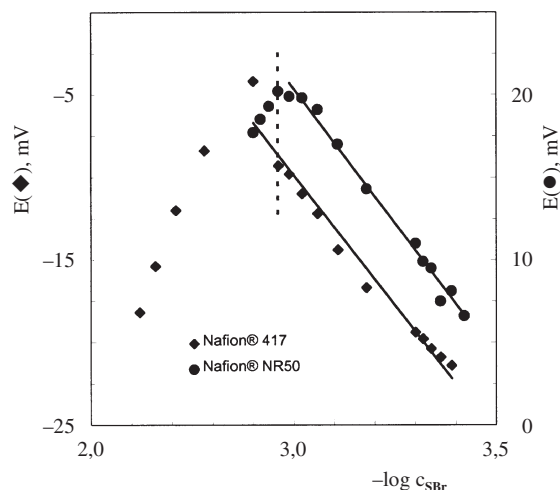
PAVOL KACLÍK, MÁRIA VOJTEKOVÁ,
ZORAN GÁL a FRANTIŠEK KOPECKÝ

Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: kaclik@pharm.uniba.sk

Iónovoselektívne elektródy (ISE)^{2,3} sú jednoduchým nástrojom na potenciometrické monitorovanie kontinuálne premennej koncentrácie určitého iónu v roztoku. ISE s vnútornou referenčnou elektródou a typu *coated wire* pripravujeme a testujeme za účelom sledovania micelizácie⁴, asociácií a disolúcie katiónových tenzidov a podobných liečiv. Okrem PVC membrán testujeme elektródy s polystyrénovou membránou, v oboch prípadoch sa ako plastifikátor ukázal byť použiteľný bis-(2-etylhexyl)-ftalát. Pri sledovaní tenzidového katiónu septonexu (SBr) používame ako elektroaktívnu zložku membrány nerozpustný cetylsíran alebo fosfowolframan uvedeného katiónu. Naším cieľom nie je prísna selektivita, ale aj príprava ISE, ktoré po rekonkondicionovaní poskytujú odozvu na rozličné organické katióny. Ako elektroaktívnu zložku sme preto vyskúšali tiež perfluórovaný katex nafion.



Obr. 2. Odozva ISE s membránou PVC-fosfowolframan septonexu na zmenu koncentrácie roztoku septonexu a karbizokainu



Obr. 2. Odozva ISE s membránou Nafion[®] 417 a polystyrén-Nafion[®] NR50 na zmenu koncentrácie roztoku septonexu

Prípravenou ISE s membránou PVC – fosfowolframan septonexu možno podľa obrázku 1 stanoviť kritickú micelovú koncentráciu (CMC, čiarkovaná čiara) septonexu a po rekonkondicionovaní (48 hod) tou istou elektródou stanoviť zasa napr. CMC katiónov karbizokainu. Elektróda si v meraných roztokoch s koncentráciou pod CMC zachováva prijateľný potenciálový gradient 55–60 mV. Na obrázku 2 vidno správanie sa elektródy s originálnou membránou Nafion[®] 417 a elektródy s prídavkom Nafion[®] NR50 v polystyréne. Elektródy sa neriadia Nernstovou rovnicou, nakoľko ich gradient je len asi 15 mV, napriek tomu však indikujú CMC septonexu aj pokles koncentrácie voľných tenzidových katiónov v micelárnom roztoku tenzidu.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/5171/98, VEGA, Ministerstvo školstva Slovenskej republiky.
2. Vytřas K.: J. Pharmaceut. Biomed. Anal. 7, 789 (1989).
3. Buck R. P., Lindner E.: Fresenius J. Anal. Chem. 363, 607 (1999).
4. Kopecký F., Vojteková M., Oremusová J., Greksáková O.: Chem. Papers 47, 55 (1993)

S46 CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF NITROPHENYLPORPHYRINS

IZABELA KORELUS and KATARZYNA MERTAS

Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice, Poland, e-mail: kolchem@uranos.cto.us.edu.pl

Nitrophenyltolylporphyrins (NPTs) were obtained with satisfactorily high yields (about 20 %) from Adler's reaction, using pyrrol, 4-nitrobenzaldehyde and 4-methylbenzaldehyde as substrates. NPTs are important substrates for preparation of aminophenylporphyrins, the interesting compounds used e.g. in medicine.

Separation of NPTPs was carried out in a chromatography column using silica gel as an adsorbent. A mixture of CHCl_3 and CCl_4 (4:1) was used for elution and three porphyrins were separated.

The obtained compounds were tested by thin layer chromatography on silica gel. The plates were developed in CHCl_3 + CH_2Cl_2 and CHCl_3 + CCl_4 mixtures.

S47 NEOVĚŘENÉ APLIKACE MIKROKOLORIMETRICKÉ SULFOSFOVANILINOVÉ (SPV) REAKCE

JAROMÍR SPONAR^a a JIŘÍ SPONAR^b

^aChemik a farmaceut, důchodce, Čejkovičká 2, 629 00, Brno, ^bstudující Chemické fakulty VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika

Dřívější stanovení celkových lipidů¹ v séru bylo nahrazeno určováním jednotlivých složek lipidů. Dosud však zůstal neověřen screening pomocí SPV reakce v případech:

1. nastupujícího hepatorenálního syndromu² u pacientů po těžkých úrazech, polytraumatech, chemoterapii, v kachektických stavech, HIV, u narkomanů aj. Hrozící syndrom se projevuje silným rozkolísáním a prudkým poklesem

denních hodnot SPV. Provedení reakce je popsáno ve firemních návodech firem Lachema, Merck, Dade aj.

- chemické kontroly apyrogenity vody pro výrobu parenterálních roztoků (sterilizovaná voda) a čištěné vody pro přípravu léčivých přípravků podle Českého lékopisu 1997 a jeho dodatků. Jednozkumavkové provedení SPV reakce ve vodách³ je doplněno předchozí extrakcí.
- kontroly čistoty umývání obalových a pomocných materiálů pro infuze apod., laboratorního nádobí smáčením v kontrolní vodě zpracované jako v bodě 2.
- screeningu rostlinných olejů a živočišných tuků s nenasycenou vazbou ve farmacii, kosmetice, potravinářství, event. některých výrobků z nich.
- screeningu přísad biologických nenasycených lipidických látek do vybraných průmyslových výrobků, jako jsou kupř. fermeže, laky, zelená nafta, pohonné směsi s rostlinným olejem, maziva, příp. tekuté odpady.

LITERATURA

- Chabrol E., Charonnat R.: *Presse médicale* 45, 1713 (1937).
- Magalini S. I., Magalini S. C.: *Dictionary of Medical Syndroms*, s. 960. Lippincot-Raven Publ., 1997.
- Michenková E., Štreglová A., Pokorný B., Procházka J., Sponar J., v: *Sb. ČSVTS Výsk. ústav vodného hosp. Hydrochémiá '87*, str. 327–338, Bratislava 1987.

S01 PREDIKCE SLUČOVACÍCH TEPEL PEVNÝCH OXIDŮ¹PAVEL CHUCHVALEC^a, JINDŘICH LEITNER^b
a DAVID SEDMIDUBSKÝ^c^aÚstav fyzikální chemie, e-mail:chuchvap@vscht.cz, ^bÚstav inženýrství pevných látek; ^cÚstav anorganické chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Pevné oxidy jsou představiteli jedné z nejdůležitějších komponent materiálového inženýrství současnosti. Uplatňují se např. při výrobě konstrukční keramiky a skel, kompozitních materiálů, vysokoteplotních supravodičů i speciálních materiálů pro elektrotechniku a elektroniku. V návrhu procesu přípravy konkrétních materiálů hrají důležitou roli výpočty fázových a chemických rovnováh těchto složitých anorganických systémů. Součástí nezbytných vstupních dat pro tyto výpočty jsou slučovací tepla každé z uvažovaných složek daného systému. Pokud nejsou k dispozici přímé experimentální údaje, je nezbytné využít k získání chybějících dat kvalifikovaný odhad.

Cílem předložené práce je shrnutí a kritický rozbor metod predikce slučovacích tepel pevných oxidů. Diskutované metody jsou rozděleny do dvou skupin² – skupiny metod příspěvkových a skupiny metod korelačních. Protože zobecněné kvantitativní porovnání jednotlivých metod není možné (např. hodnoty pro jednotlivé inkrementy u různých příspěvkových metod vycházejí z rozdílných souborů experimentálních dat, které se liší jak počtem látek, tak typem jejich chemické vazby), byly při hodnocení metod brány v úvahu nejen průměrné odchylky, ale i obecnost metod. Zvláštní pozornost byla věnována odhadu slučovacích tepel směsných oxidů^{3,4}, kde byly podrobeny rozboru jak metody vycházející z elektronegativit jednotlivých prvků tvořících oxid, tak metody využívající konceptu iontových skupinových příspěvků. Na základě porovnání experimentálních dat s výsledky a limity jednotlivých odhadových metod je diskutována vhodnost jejich praktické aplikace.

LITERATURA

1. Grant č. 106/00/0568, Grantová agentura České republiky.
2. Moiseev G. K., Šesták J.: Prog. Cryst. Growth Charact. 30, 23 (1995).
3. Aronson S.: J. Nucl. Mater. 107, 343 (1982).
4. Aldabergenov M. K., Balakaeva L. T., Cekimbaev A. F., Ospanova A. S.: Zh. Fiz. Khim. 72, 1363 (1998).

S02 TERMODYNAMICKÉ ASPEKTY PŘÍPRAVY VRSTEV (Al,Ga)N METODOU MOVPE¹JINDŘICH LEITNER^a, JOSEF STEJSKAL^b
a PETR VONKA^c^aÚstav inženýrství pevných látek, ^bÚstav anorganické chemie, ^cÚstav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Jindrich.Laeitner@vscht.cz

Nitridy prvků III. podskupiny a jejich pevné roztoky jsou polovodivé materiály s přímým přechodem a širší zakázaného pásu v rozmezí 1,9 až 6,2 eV. Nacházejí uplatnění především v optoelektronice při přípravě zdrojů a detektorů záření v modré a UV oblasti spektra a v elektronice při konstrukci výkonových součástek^{2,3}. Epitaxní vrstvy a struktury nitridů prvků III. podskupiny jsou v současné době obvykle připravovány depozicí z plynné fáze při užití organokovových sloučenin jako prekurzorů prvků III. podskupiny (metoda MOVPE). Ačkoliv se jedná o poměrně komplikovaný proces, lze řadu důležitých informací o jeho průběhu a výsledku získat na základě termodynamické analýzy příslušných heterogenních systémů. Cílem této práce je výpočet rovnovážného složení systému Al–Ga–N–C–H a na jeho základě vymezení vhodných podmínek pro přípravu kvalitních epitaxních vrstev (Al, Ga)N.

Pro výpočet rovnovážného složení systému Al–Ga–N–C–H bylo použito nestechiometrické metody spočívající v minimalizaci celkové Gibbsovy energie systému na množině bodů splňujících podmínky látkové bilance⁴. Při výpočtu byla uvažována ideální plynná fáze tvořená 31 látkami, binární tavenina Al–Ga, pevný roztok (Al,Ga)N, pevný karbid Al₄C₃ a pevný grafit. Pro vyjádření termodynamických vlastností taveniny byla použita Redlichova-Kisterova rovnice. Pevný roztok byl popsán na základě podmířzkového modelu se substitucí atomů Al a Ga na podmířzce prvků z III. podskupiny. Parametry pro vyjádření dodatkové Gibbsovy energie pevného roztoku byly získány na základě empirické korelace⁵. Termodynamická data pro čisté látky byla převzata z počítačové databáze MSEDATA⁶.

Výpočty rovnovážného složení byly provedeny pro obor teplot 500 až 900 °C při atmosférickém i sníženém tlaku pro různá počáteční složení plynné fáze. Jako výchozí látky byly uvažovány trimethyl deriváty Al(CH₃)₃ a Ga(CH₃)₃, amoniak a nosný plyn H₂ resp N₂. Výsledky výpočtů byly zpracovány ve formě depozičních diagramů ukazujících rovnovážné fázové složení systému pro různé počáteční podmínky. Na základě těchto diagramů byly stanoveny podmínky, za kterých je jedinou termodynamicky stabilní kondenzovanou fází pevný roztok (Al, Ga)N. Dále byl sledován vliv počátečního složení plynné fáze na rovnovážné složení (Al, Ga)N. Získané výsledky byly porovnány s dříve získanými výsledky⁷ termodynamického rozboru analogického systému Ga–In–N–C–H, na základě kterých byly stanoveny vhodné podmínky pro přípravu vrstev (Ga, In)N.

LITERATURA

1. Grant č.104/00/0572, Grantová agentura České republiky.

2. Akasaki I., Imano H.: *J. Cryst. Growth* 146, 455 (1995).
3. Neumayer D. A., Ekerdt J. G.: *Chem. Mater.* 8, 9 (1996).
4. Voňka P., Leitner J.: *CALPHAD* 19, 25 (1995).
5. Leitner J.: *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1329 (1997).
6. Leitner J., Chuchvalec P., Voňka P.: *High. Temp. Mater. Sci.* 34, 265 (1995).
7. Leitner J., Stejskal J.: *Mater. Lett.* 35, 85 (1998).

S03 KONDENZOVANÉ FOSFOREČNANY JAKO SPECIÁLNÍ ANORGANICKÉ PIGMENTY

LUCIE SÝKOROVÁ, PETRA ŠULCOVÁ
a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

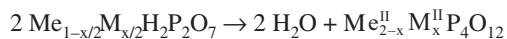
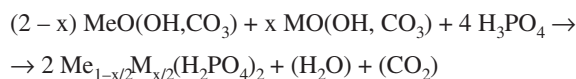
Pracoviště katedry anorganické technologie se již řadu let zabývá kondenzovanými fosforečnany. Použití fosforečnanů souvisí s jejich vlastnostmi. Jedná se hlavně o nerozpustnost ve vodných prostředích, vysokou termickou odolnost a chemickou stabilitu. Tyto vlastnosti mají prvňorádý význam pro pigmentové využití. Kondenzované fosforečnany dvou- a vícemocných prvků byly na našem pracovišti testovány jako antikoroziční pigmenty. Další výzkum je zaměřen na barevné fosforečnanové pigmenty. Ten rozšíří oblast již dříve připravených podvojných cyklotetrafosforečnanů Co–Mn, Co–Zn¹, Co–Ca², Co–Ni³, Co–Mg⁴.

Kondenzované fosforečnany jsou oxidické sloučeniny fosforu, které obsahují různý počet (min. dva) tetraedrů PO₄, které jsou vazbou P–O–P vzájemně propojeny přes kyslíkové atomy. Lze je rozdělit do tří základních skupin na lineární, cyklické a prostorové. Lineární fosforečnany mají sumární vzorec Me^{II}_{(n+2)/2}P_nO_{3n+1}, respektive Me^I_{n+2}P_nO_{3n+1}. Cyklické kondenzované fosforečnany jsou charakteristické kruhovými anionty. Sumární vzorec je Me^{II}_{n/2}P_nO_{3n}, respektive Me^I_nP_nO_{3n}.

V současné době jsou na pracovišti studovány barevné pigmenty typu podvojných monofosforečnanů (PO₄³⁻), difosforečnanů (P₂O₇⁴⁻) a cyklotetrafosforečnanů (P₄O₁₂⁴⁻) jednomocných (Na, Li, K), dvojmocných (Co, Ni, Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn) a trojmocných (Al) kovů. Výhodou této skupiny sloučenin je, že neobsahují žádné z ekologicky (= toxikologicky) problémových elementů (viz rozdělení prvků těžších než sodík společností CIBA – Geigy počátkem 90. let⁵).

Studované fosforečnany jsou na našem pracovišti syntetizovány třemi způsoby:

1) středněteplotní přímou kalcinací

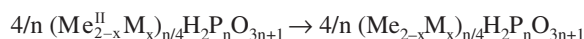


(krystalický cyklo-tetrafosforečnan)

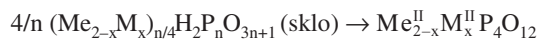
2) vysokoteplotní kalcinací s přetavením meziprojektu a jeho následnou termickou rekrystalizací



(krystalický lineární fosforečnan)



(sklo – lineární fosforečnan)



(krystalický cyklo-tetrafosforečnan)

3) SMSK způsobem, tj. suspenzním mísením surovin s předpřípravou meziprojektu za středních teplot a s následnou kalcinací.

Vedle druhu fosforečnanu a změny poměru kationtů ovlivňují výsledný barevný odstín produktu také různé postupy jejich přípravy.

Připravené pigmenty se vyznačují dobrou kryvostí a sytostí. Dále je sledován vliv mletí na barevnost a vybarvovací schopnost jednotlivých pigmentů.

LITERATURA

1. Trojan M., Palme J.: *Dyes Pigments* 22, 173 (1993).
2. Trojan M.: *J. Mat. Sci.* 25, 2159 (1990).
3. Trojan M.: *Dyes Pigments* 12, 307 (1990).
4. Trojan M., Brandová D., Kostić-Gvozdenović L. J.: *J. Serb. Chem. Soc.*, 54, 343 (1989).
5. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments (Inorganic). Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, sv. 19. John Wiley and Sons, New York 1996.

S04 NOVÉ MOŽNOSTI SYNTÉZY SPINELOVÝCH PIGMENTŮ¹

ŽANETA MESÍKOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ
a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

Výzkum na katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice je zaměřen nejen na syntézu nových anorganických sloučenin, které by mohly nalézt praktické uplatnění jako pigmenty, ale také na úpravu způsobů jejich syntézy¹.

Převážná část pigmentů se připravuje reakcí pevných fází za vyšších teplot. Tyto kalcinační pochody, prováděné často až do teplot 1350 °C, jsou však technologicky a energeticky velmi náročné. Tato práce se zabývá porovnáním přípravy spinelových pigmentů klasickým suchým způsobem přípravy, tzn. výpalem práškové reakční směsi o požadovaném složení, s jiným způsobem přípravy pigmentů, a sice tzv. SMS procesem. Ten spočívá v suspenzním mísení surovin a jejich středněteplotní předkalcinací.

Podstata SMS procesu je tedy založena na dvoustupňovém principu, kdy první stupeň přípravy spočívá v mokřím suspenzním mísení reakční směsi o požadovaném složení, kdy takto vzniklá suspenze se zpracovává při teplotě okolo 400 °C na tuhý poloprodukt, který je potom podrobován druhému

stupni přípravy. Při něm je poloproduct po rozmělnění vnášen do vypalovacích nádob a vypalován v elektrické peci na požadovanou teplotu stejně jako je tomu při přípravě pigmentů klasickým suchým způsobem. Výpaly v elektrické peci jsou prováděny v rozmezí teplot 700 až 1200 °C.

Tento dvoustupňový způsob přípravy představuje nový směr pro syntézu anorganických pigmentů, neboť lze s jeho pomocí dosáhnout lepšího promísení než při suchém míchání práškových oxidů, což vede k nižší teplotě vlastní kalcinace pro dosažení dostatečně sytého barevného odstínu a zlepšení vybarvovací síly pigmentů.

Získané produkty jsou poté studovány z hlediska strukturně-chemických vlastností a testovány z hlediska základních pigmentově-aplikačních vlastností, tj. ve smyslu jejich použití pro vybarvování běžně vyráběných komerčních glazur a také organických pojivových systémů. Všechny takto připravené aplikace jsou hodnoceny pomocí barevných souřadnic systému CIEL*a*b* (1976) a porovnávány s pigmenty připravovanými klasickým, tedy suchým způsobem přípravy.

Tato práce je přínosem pro oblast syntézy spinelových pigmentů, neboť právě tyto pigmenty se řadí do skupiny moderních vysokoteplotních pigmentů, které jsou pro svoji dobrou kryvost používány pro vybarvování keramiky, smaltů a v současné době také k vybarvování plastů, stavebních či nátěrových hmot.

Spinelové pigmenty se strukturně vyznačují symetrií krychlové soustavy a jsou odvozeny od krystalové struktury přírodního minerálu spinelu $MgO \cdot Al_2O_3$. Při přípravě těchto pigmentů se využívá možnosti izomorfní záměny dvojmocného hořečnatého iontu ve spinelu dvojmocnými ionty jiných prvků např. Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Ca, Cu. Trojmocný hlinitý iont může být také zaměněn trojmocnými ionty jiných prvků, např. Fe, Cr nebo V. Lze tak připravit řadu různobarevných pigmentů, které jsou teplotně stálé a stálé vůči taveninám smaltů a glazur.

Teploty jejich přípravy ze samotných výchozích oxidů jsou však příliš vysoké i přes přídavek mineralizátorů (v množství několika procent), které snižují teplotu jejich vzniku na přijatelnou a dosažitelnou hodnotu, přesto se teplota jejich výpalu pohybuje okolo 1200 až 1300 °C. Proto je snahou syntetizovat tyto pigmenty zcela nově, tedy s použitím dvoustupňového procesu, který by vyústil v nižší teplotu syntézy se stejně dobrými či ještě lepšími pigmentovými vlastnostmi.

Konkrétní výsledky se týkají spinelu železnato-chromitého $FeCr_2O_4$ a mědnato-chromitého $CuCr_2O_4$. Vedle vlivu způsobu přípravy na změnu vybarvení těchto pigmentů je sledován také vliv výchozích sloučenin chromu a železa v případě spinelu $FeCr_2O_4$, tak i mědi v případě spinelu $CuCr_2O_4$. Pro syntézu jsou ověřovány přímo oxidy a také některé termicky snadno rozložitelné sloučeniny, které pak kalcinací přecházejí na příslušné oxidy. V neposlední řadě je také sledován vliv přítomnosti různých druhů mineralizátorů na barevný odstín připravovaných pigmentů.

LITERATURA

- Grant č. 104/98/P227, Grantová agentura České republiky.

S05 VYUŽITÍ ODPADNÍCH SUROVIN PRO SYNTÉZU ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ¹

JANA LUXOVÁ, MIROSLAV TROJAN
a PETRA ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

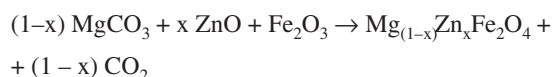
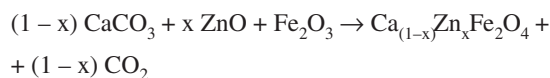
Koroze je proces znehodnocování materiálů vlivem okolního prostředí. Tímto prostředím může být voda, plyny a různá chemická média. Pokud se zabrání interakci materiálu s tímto prostředím, koroze se zpomalí či zastaví. K tomu přispívají ochranné povlaky materiálů.

Výzkum nových a ekologických povlaků je velmi aktuální, neboť donedávna byly tyto povlaky založeny na aplikaci antikorozních pigmentů typu sloučenin chromu a olova. Ty jsou však dnes řazeny mezi problematické prvky². Naše pracoviště se proto snaží vyvinout a otestovat nové antikorozní pigmenty, jež by byly ekologicky nezávadné a zároveň vykazovaly antikorozní vlastnosti jako pigmenty obsahující Pb^{2+} a Cr^{6+} .

Jedním ze směrů, který je při vývoji antikorozních pigmentů na pracovišti sledován, jsou i nové pigmenty spinelové typu. Spinelové pigmenty patří v současné době mezi nejvýznamnější vysokoteplotní pigmenty pro keramiku, smalty, stavebnictví, pro barvení nátěrových hmot a plastů a lze očekávat, že budou i významnými antikorozními pigmenty.

Spinely jsou odvozeny od krystalové mřížky přírodního spinelu $MgO \cdot Al_2O_3$. Představují poměrně velkou skupinu směsných oxidů se širokou paletou barev. Vlastnosti spinelů závisí na vlastnostech hostitelské mřížky. Důležitou schopností spinelů je tvorba izomorfně substituovaných struktur, které tvoří velkou škálu od sloučenin se stechiometricky definovaným poměrem substituentů až po sloučeniny, v jejichž struktuře jsou zabudovány cizí ionty. Tato izomorfní substituce, kde část kationtů je nahrazena kationty jinými, aniž by se změnila základní struktura, je uskutečnitelná tehdy, mají-li vzájemně se zastupující ionty blízké poloměry a stejná mocenství.

Při přípravě spinelů byly na pracovišti použity jako výchozí suroviny odpadní železité oxidy. Jako další výchozí složky byly využity sloučeniny obsahující Ca^{2+} , Mg^{2+} a Zn^{2+} . Pro srovnání byly stejné varianty spinelů připravovány z tuzemského komerčního železitého pigmentu. Reakce probíhá podle schématu:



Výchozí směsi pro syntézu uvedených spinelů byly vypalovány na teploty 1050–1150 °C s výdrží 2–3 hodiny při dodržení maximální teploty. Po výpalu následovaly mechanické operace, tj. rozduřování a mletí na vibračním kulovém mlýnu až na velikost okolo 1 μm . Jako mlecí tělíska byly použity korundové válečky.

Vedle zjišťování antikoročních účinků připravených pigmentů jsou testovány i specifické vlastnosti typické pro barevné práškové pigmenty. Jde především o zjištění hustoty pigmentů, sytné a setřesné hmotnosti, olejového čísla, zjištění obsahu zbytkových vodorozpustných látek a hlavně barevnosti práškových pigmentů. Barevné odstíny těchto spinelových sloučenin se pohybovaly od červenohnědé až po hnědé. Pigmenty připravené z odpadních železitých oxidů měly obdobné barevné odstíny jako „čisté“ pigmenty připravené z komerčního železitého pigmentu. Barevné odstíny produktů jsou vhodné pro použití do nátěrových hmot.

Jsou použity základní metody zjišťování antikoročních účinků. Dlouhodobé sledování pH vodných výluhů ve styku s ocelovými plíšky, sledování rezistivity vodných výluhů a zejména pak stanovení hmotnostních úbytků podkladových materiálů. Jako srovnávací byly používány antikoroční pigmenty komerčně vyráběné.

Na pracovišti¹ jsou dále pigmenty testovány po aplikaci do nátěrových hmot. Nátěry z nich provedené jsou pak vystaveny agresivním prostředím. Posuzuje se tvorba puchýřků na kovovém podkladu, koroze podkladu a v řezu, přilnavost, atd.

Ukazuje se, že antikoroční pigmenty spinelového typu připravované z odpadních železitých oxidů vykazují lepší korozně-inhibiční vlastnosti než pigmenty připravené z komerčního železitého pigmentu.

LITERATURA

1. Grant č. 104/98/P227, Grantová agentura České republiky.
2. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments (Inorganic). Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, sv. 19. John Wiley and Sons, New York 1996.

S06 BAREVNÉ PIGMENTY NA ZÁKLADĚ SLOUČENIN TITANU¹

RADKA DVOŘÁKOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ
a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

Oxid titaničitý je nejvýznamnějším bílým pigmentem, který se využívá v celé řadě průmyslových odvětví. Právě na bázi tohoto oxidu v 70. letech objevil F. Hund² rutilové pigmenty. Ty patří k moderním vysokoteplotním pigmentům, které mohou být používány k vybarvování keramiky, smaltů a v současné době se široce využívají k vybarvování plastů, stavebních a nátěrových hmot.

Hlavní součástí těchto pigmentů tvoří oxid titaničitý se strukturou rutilu, a to zpravidla v množství alespoň 80 hm.%. Zbylou část pak představují sloučeniny s barvicími ionty a s ionty nábojově kompenzujícími. Výhodou těchto pigmentů je jejich poměrně snadná příprava, která spočívá v suchém smísení základních surovin a výpalu těchto reakčních směsí, přičemž zpracování vypálených pigmentů je možné provádět jak suchým, tak i mokřím způsobem, neboť pigmenty jsou ve vodě, kyselinách a zásadách prakticky nerozpustné.

Tento typ vysokoteplotních pigmentů využívá schopnosti rutilové struktury tvořit pevné roztoky s řadou chromoforových oxidů. Z důvodu snadnějšího vstupu barvicích i kompenzujících iontů se pro přípravu rutilových pigmentů používá oxid titaničitý ve formě anatasu, který při teplotě okolo 950 °C přechází na rutil. Tato fázová přeměna je provázána zvýšením reaktivity oxidu titaničitého vůči ostatním složkám v reakční směsi. V důsledku tohoto rutilizačního přechodu je usnadněn vstup příměsových iontů do vznikající rutilové struktury.

Jinovalentní prvky vnašející barevnost a vytvářející nabitě substituční poruchy musí být kompenzovány příměsemi, jimiž jsou v průmyslové praxi zatím prakticky výhradně oxidy antimonu. Při substituci Ti^{4+} jinovalemiontem musí do mřížky vstupovat i druhý příměsový element s takovou valencí a v takovém množství, aby byla splněna podmínka elektroneutrálnosti³. Při syntéze tzv. rutilové žlutě substitucí iontu niklu (Ni^{2+}) vzniká záporně nabitě substituční porucha Ni_{Ti}'' , který je kompenzován vstupem dvou iontů antimonu (Sb^{5+}) a vznikem dvou kladně nabitých poruch Sb_{Ti}' . Rutilový okr se zase získává substitucí iontu chromu (Cr^{3+}), který vytváří záporně nabitou substituční poruchu Cr_{Ti}'' , jenž je kompenzován vstupem iontu antimonu a vznikem kladně nabitě poruchy Sb_{Ti}' . Rutilová čern (šed) pak představuje oxid titaničitý s rutilovou mřížkou, která obsahuje nabitě substituční poruchy – trojmocných iontů vanadu na místě titanu (V_{Ti}''') a jako barvicí a kompenzující ionty jsou opět Sb_{Ti}' . Podobně je tomu u rutilové hnědi, kde je barvicím iontem mangan a kompenzujícím opět antimon. Funkce antimonu jako „kompenzující“ příměsi nevnašející barevnost není omezena pouze na nábojovou kompenzaci defektů, ale způsobuje v mřížce rutilu i vznik vakancí (V_{Ti}'''), do nichž pak ionty chromoforového oxidu vstupují snadněji.

Z výše uvedeného vyplývá, že hmotnostně nezanedbatelnou část rutilových pigmentů představuje antimon ve formě Sb^{5+} (až 20 hm.%). Ten však patří do skupiny ekologicky nejproblémovějších elementů. Z tohoto důvodu jsou na Katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice vyvíjeny rutilové pigmenty, kde ion antimonu je nahrazen jiným elementem. Jsou to například ionty molybdenu, niobu, wolframu, tantalu či bismutu. Zdrojem barvicích iontů je pak nikl, chrom, vanad, ale i železo, kobalt a další elementy¹.

Snahou je, aby se podmínky syntézy příliš neodlišovaly od stávajících a barevné odstíny těchto nově připravených pigmentů byly buď blízké dosavadním komerčním rutilovým pigmentům s antimonem, případně, aby jejich odstíny, jsou-li nové, byly komerčně zajímavé. Různými kombinacemi chromoforových a nábojově kompenzujících iontů se na pracovišti za určitých podmínek syntetizují různé rutilové pigmenty.

Při použití iontů niklu jako barvicích příměsí se s novými kompenzujícími elementy podařilo připravit několik barevně zajímavých rutilových pigmentů. Žlutý pigment, barevně odpovídající, nebo alespoň blízký komerční rutilové žluti (tj. s antimonem), byl získán s kompenzujícími ionty niobu, dále i tantalu a wolframu. Při použití iontů chromitých jako barvicích byla s výše uvedenými kompenzujícími ionty připravena rovněž řada rutilových pigmentů v barevných odstínech od okrové přes hnědou až k hnědočerné.

Všechny nové rutilové pigmenty takto připravené na pracovišti jsou s úspěchem testovány pro použití k vybarvování některých hmot i keramických glazur.

LITERATURA

1. Grant č. 104/98/P227, Grantová agentura České republiky.
2. Hund F.: US 3 022 186 (1962).
3. Šolc Z., Trojan M., Coufalová O.: *Sklář a keramik* 43, 133 (1995).

S07 INKLUZNÍ PIGMENT TYPU $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_3$ (cit.¹)

HANA STRÁTECKÁ a PETRA ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

V keramickém průmyslu se užívají pigmenty pro aplikace do glazur a smaltů či pro vybarvování keramiky ve hmotě. Při použití těchto pigmentů se proto klade velký důraz na jejich termickou stabilitu během vysokých teplot výpalu glazury, smaltu či keramické hmoty.

Keramické pigmenty jsou sloučeniny krystalického charakteru a právě z těchto krystalových struktur vyplývají jejich vlastnosti, tj. teplotní a chemická stabilita, barevnost i další pigmentové vlastnosti. Keramické pigmenty se připravují výpalem práškových směsí o požadovaném složení a při různých teplotách.

Pigmenty svou krystalickou strukturou odpovídají již zmiňovaným minerálům, i když tato krystalická struktura je částečně deformována. Barevnosti je pak většinou dosaženo příměsí nebo záměnou některé složky. Někdy může docházet k vybarvování pigmentu také v důsledku vnášení barevných částic (chromoforů) jako heterogenních příměsí (tj. druhé fáze v mikrokrytalických pigmentů). Tyto barvicí příměsí pak jsou během přípravy pigmentu pouze "obalovány" většinou transparentní vrstvou, odpovídající složením a strukturou některému minerálu. Tento typ pigmentů bývá označován jako inkluzní (směsné) pigmenty.

Výzkum¹ na katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice je zaměřen na takové inkluzní pigmenty, které jsou z ekologického hlediska bezproblémové, a které by byly použitelné v keramickém průmyslu pro svou dobrou chemickou, termickou a barevnostní stabilitu v glazuře, smaltu či v keramické hmotě.

Inkluzní sloučeniny vznikají tak, že jedna složka (host) je v důsledku vhodných stérických vlastností a polarit druhé látky (hostitele) uzavřena do jeho krystalické struktury. Tvorba inkluzních sloučenin není podmíněna chemickou afinitou ani přítomností určité chemické skupiny, ale prostorovým uspořádáním a interakcemi, z nichž se uplatňují především van der Waalovy síly a orientované dipólové interakce. Struktura hostitele musí obsahovat volné prostory molekulárních rozměrů, které nemusí být dány předem a často vznikají až v přítomnosti hostujících látek. Aby došlo k potřebným interakcím, musí samozřejmě molekula hosta odpovídat svými rozměry velikosti hostitelského prostoru.

Pracoviště autorů se zaměřuje na anorganické pigmenty, které jsou tvořeny inkluzemi železitých a železnatých sloučenin do křemene. Kalcinace probíhá při teplotách 700–1000 °C. Jako zdroje křemene jsou testovány jednak různé oxidy kře-

mičité a dále také vodné roztoky obsahující oxid křemičitý. Ty jsou používány jak v kapalném stavu (mokry způsob přípravy), tak i po jejich vysušení (suchý způsob přípravy). Takto připravené pigmenty jsou pak testovány z hlediska jejich pigmentově-aplikačních vlastností a jsou ověřovány pro aplikace v běžně vyráběných komerčních glazurách a také v organických pojivových systémech.

Na základě rentgenstrukturní analýzy bylo potvrzeno očekávání, že nezávisle na zdroji jak oxidu křemičitého, tak i oxidů železa, vzniká vždy pigment s hematitovou strukturou. Podle doposud provedených pokusů se jako nejvhodnější zdroj oxidu křemičitého jeví jeho kapalně roztoky, které i při vyšších teplotách kalcinace (1000 °C) poskytují křemenný obal a nepřecházejí tak snadno na jiné modifikace (např. cristobalit).

Při zahřívání totiž křemen podléhá modifikačním přeměnám. Při postupném zahřívání nízkoteplotního křemene se β -křemen při 573 °C velmi rychle přeměňuje na α -křemen, který je stabilní až asi do 1025 °C (je-li velmi čistý). Potom přechází na cristobalit. Obsahuje-li křemen více nečistot (pevné roztoky), nastává od 870 °C pomalá přeměna na α -tridymit, který nad 1470 °C přechází na α -cristobalit. Při ochlazování je sled přeměn odlišný. Tridymit a cristobalit se za obvyklých podmínek zpět na křemen nepřeměňují, velmi rychle v nich však proběhnou displacivní přeměny (strukturní změny menšího rozsahu nevyžadující přerušování vazeb nebo změnu koordinačních čísel) na γ -tridymit, resp. β -cristobalit.

Závěrem lze tedy konstatovat, že jako nejzajímavější inkluzní pigmenty se zatím jeví ty, které byly připraveny ze zelené skalice a vodných roztoků obsahujících oxid křemičitý. Tyto pigmenty se vyznačují zajímavým sytým, relativně červeným odstínem, který je stabilní i po aplikaci do vysokoteplotních glazur.

LITERATURA

1. Grant č. 104/98/P227, Grantová agentura České republiky.

S08 NOVÉ KERAMICKÉ PIGMENTY

PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAVA JAREŠOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Petra.Sulcova@upce.cz

Výzkum na katedře anorganické technologie je soustředěn na syntézu nových anorganických sloučenin, které by byly vhodné pro pigmentové využití a zároveň byly z ekologického hlediska bezproblémové¹. Pozornost je zaměřena na pigmenty, které by byly použitelné jak pro barvení glazur, keramické hmoty či smaltů (vyžadují nejvyšší stupeň tepelné, chemické a barevnostní stability), tak i pro aplikace v plastických hmotách a polymerech (vysoká barevnostní a povětrnostní stálost).

Je tedy třeba, aby pigmenty byly tvořeny stabilní mřížkou, která musí být stálá i při vysokých teplotách, při nichž se tyto pigmenty aplikují (1000 až 1400 °C) a musí při těchto teplotách navíc odolávat silně agresivnímu prostředí roztavené glazury či smaltu.

Práce je zaměřena na přípravu sloučenin typu MgO-CoO –

SnO₂ a MgO–CoO–TiO₂, které by mohly najít praktické uplatnění jako nové anorganické pigmenty. Cílem práce je prozkoumat barevné možnosti systému MgO–CoO–SnO₂ a MgO–CoO–TiO₂ a navrhnout ověření a rozpracování podmínek syntézy těchto sloučenin. Jsou hledána vhodná složení výchozích směsí tak, aby barevnost (vybarvovací schopnost) výsledných pigmentů byla maximální a barevné odstíny byly syté a čisté, a to jak u glazurových aplikací, tak i po aplikaci pigmentů do organického pojivového systému.

Všechny získané produkty jsou zkoumány z hlediska strukturně-chemických vlastností a testovány u nich základní pigmentově-aplikačních vlastnosti (tj. ve smyslu jejich použití pro vybarvování běžně vyráběných komerčních glazur a také organických pojivových systémů). Všechny takto připravené aplikace jsou hodnoceny pomocí barevných souřadnic systému CIEL*a*b* (1976).

Pro syntézu pigmentů jsou ověřovány přímo oxidy a také některé termicky snadno rozložitelné sloučeniny, které pak kalcinací přecházejí na příslušné oxidy. Sledován je také vliv teploty výpalu na změnu barevných vlastností připravených pigmentů a také možnost přidavku jiných oxidů či mineralizátorů, které by příznivě ovlivňovaly barevný odstín pigmentů nebo umožňovaly snížení teploty výpalu.

Sloučeniny dvou studovaných typů jsou zajímavé z pohledu barevné palety pigmentů, neboť poskytují různé odstíny modré, modrozelené a zelené, vyznačují se vysokou krycí schopností a odolností vůči vysokým teplotám i agresivním prostředím roztavené glazury. Předností je pak vysoká chemická stabilita, která je předurčuje do všech typů keramických glazur a absolutní světlostalost a povětrnostní stabilita. Jsou proto použitelné pro aplikace v keramice (barvení keramické hmoty, glazur a smaltů a dekorace keramiky). Dále pak pro použití v nátěrových hmotách, plastech, tmelech a výrazně i v nových aplikacích především pak ve stavebnictví (pro barvení betonů, fasádních hmot, barevných střešních krytin, zámkové dlažby).

Jelikož celá řada dosavadních pigmentů obsahuje elementy, jež jsou z hygienicko-ekologického hlediska problematické, otevírá se u sledovaných pigmentů velký prostor pro další výzkum a vývoj, event. i realizaci jejich výroby, neboť jsou ekologicky bezproblémové.

Všechny elementy v obou typech pigmentů obsažené (Mg, Ca, Sn, Ti) se řadí mezi ty, na které se v pigmentářské praxi nevztahuje žádné omezení z hlediska jejich možných ekologických či toxikologických dopadů (viz rozdělení elementů z počátku 90. let provedené společností CIBA-GEIGY)².

Sloučeniny typu MgO–CoO–SnO₂ a MgO–CoO–TiO₂ jsou odvozeny od struktur perovskitu CaTiO₃, olivínu Co₂SiO₄ a fenacitu (Co, Zn)₂SiO₄. To jsou minerály, se kterými příroda i lidstvo bez problémů odjakživa koexistuje. Vznik jejich zabarvení je založen na substituci vápníku dvojmocnými ionty přechodných kovů a substituci titaničité složky složkou cíničitou. V případě sloučenin typu Co₂SiO₄ se jedná o izomorfní záměnu křemičité složky složkou cíničitou.

LITERATURA

- Grant č. 104/98/P227, Grantová agentura České republiky.
- Trojan M., Novotný M., Šolc Z.: *Pigments (Inorganic). Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, sv. 19. John Wiley & Sons, New York 1996.

S09 COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES IN THE SYSTEM ALUMINA-ZIRCONIA¹

EVA GREGOROVÁ, JIŘÍ HAVRDA, WILLI PABST and ANDREA ŠUTOVÁ

Department of Glass and Ceramics, Prague Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: gregoroe@vscht.cz

Ceramics in the system Al₂O₃–ZrO₂ comprise composite (or nanocomposites for sintered grain sizes smaller than 0.1 μm) ceramics^{2,3} exhibiting better properties than single-phase alumina and zirconia ceramics (higher strength, temperature shock resistance, wear resistance and fracture toughness). ATZ (alumina-toughened zirconia) ceramics is a two-phase composite ceramic material, in which fine alumina particles are homogeneously dispersed in partially stabilized zirconia. The alumina content in typical ATZ ceramics is 20 wt.%. While single-phase Y-TZP ceramics (yttria-stabilized tetragonal zirconia) exhibit surface degradation (tetragonal-monoclinic phase transformation) in air (especially when humidity is present), the addition of alumina limits this degradation considerably^{2,3} and at the same time decreases the sintering temperature of the materials. Recent results have shown that this is also the case for significantly smaller alumina contents (e.g. 0.25 wt.%).

The objective of the experimental part of this study was the verification of the possibility to prepare alumina-zirconia composites by the following methods:

- slip casting of commercially produced powders from the alumina-zirconia system,
- slip casting of aqueous suspensions of partially stabilized zirconia powder and infiltration of alumina in the form of a solution into the surface layer of bisque-fired samples.

Basic parameters of the three powder types used (produced by TOSOH Corporation) are:

Powder type	TZ–3Y	TZ–3Y –E	TZ–3Y –20A
Chemical composition			
ZrO ₂ (+Y ₂ O ₃) [wt.%]	>99.7	>99.9	>80.0
Al ₂ O ₃ [wt.%]	≤0.1	0.25±0.10	20±2
Physical characteristics			
Specific surface area [m ² ·g ⁻¹]	16±3	16±3	15±3
Crystallite size [nm]	27	27	
Particle size [μm]	0.3–0.6	0.3–0.6	0.3–0.6
Tap density [g·cm ⁻³]	1.3	1.3	

Using an alkali-free deflocculant, aqueous solutions have been prepared with solids contents higher than 70 wt.%, which exhibited a sufficiently low apparent viscosity, η<100 mPa.s at a shear rate γ = 50 s⁻¹ (the rheological behavior of the slips was controlled by the rotational viscometer RV1/HAAKE). The state of the ceramic bodies was characterized by porosity and bulk density, determined by mercury porosimetry (Au-

topore / MICROMERITICS). The firing regime was optimized by measuring flexural strength (three-point bending) and bulk density of test samples for several firing temperatures and different hold times at maximum temperature (in the interval 1510–1630 °C).

The infiltration of alumina into the pure zirconia bodies (partially stabilized by yttria) prepared by slip casting from the powder TZ-3Y was performed in the as-bisque-fired state (1050 °C) by dipping into an ethanolic and aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in vacuum^{4,5}. Subsequently the samples were dried and fired, and polished sections were prepared from the sintered bodies. Electron microprobe analysis was used to determine the concentration profile of alumina in the direction normal to the infiltrated body surface. In the infiltrated samples the presence of alumina is confined to a layer of certain thickness close to the body surface.

Based on the measurements performed (which are of orientational character) it can be stated that by slip casting of aqueous suspensions under atmospheric pressure alumina-zirconia composites (especially ATZ ceramics) can be prepared with a bending strength of approx. 1000 MPa (for ideally prepared samples slightly higher values can be expected). These results correspond well to the values published for the mentioned types of materials prepared by slip-casting and pressure slip-casting⁶. Higher strength values, it seems, can only be achieved by HIP^{2,3}.

In the case of infiltrated materials the composite surface layer serves mainly to limit the tetragonal-monoclinic phase transformation (surface degradation) of zirconia.

REFERENCES

1. Grant No. FB-CV/64/98 (Czech Ministry of Industry and Trade).
2. Cannon W. R., in: *Structural Ceramics* (Wachtman J. B., ed.). Academic Press, Boston 1989.
3. Tosoh Technical Bulletin No. Z-003: *Properties of Tosoh – Zirconia Ceramics*. Tosoh Corporation/Fine Ceramics Department, Tokyo 2000.
4. Gregorová E., Havrda J., Pabst W., Maryška M.: *Příprava keramických materiálů*, Herlany 9.–11. jún 1999, s. 46–50, Hutnická Fakulta TU v Košiciach.
5. Gregorová E., Havrda J., Pabst W.: *British Ceramic Proceedings No. 60*, Vol. 2, 107–108 (1999).
6. Salamoni A., Stamenkovic I., Tucci A., Esposito L.: *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* 5, 651 (1994).

S10 X-RAY STUDIES OF ATZ NANOCOMPOSITES¹

WILLI PABST, EVA GREGOROVÁ, JIŘÍ HAVRDA,
and BARBORA KRČMOVÁ

Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: pabstw@vscht.cz

Alumina-toughened zirconia (ATZ) ceramics¹⁻³ are known for their high strength, toughness and resistance to surface degradation (t-m phase transformation) under moderately elevated temperatures (150–250 °C) in humid environments. It

seems, however, that the extremely high bend strength values reported for this type of ceramics (2400 MPa) are achievable only by hot isostatic pressing^{2,3}.

Recently, a zirconia-sol based binder composition has been developed that enables paste extrusion of ATZ ceramics (20 wt.% Al_2O_3 and 80 wt.% ZrO_2 containing 3 mol.% yttria) at room temperature⁴. The binder consists of a zirconia sol prepared from zirconyl nitrate hydrate and yttria dissolved in nitric acid as one component and submicron alumina powder or boehmite gel, respectively, as the second component. The filler is a commercial ATZ powder (3Y20A, Tosoh/Japan).

X-ray diffraction (XRD) is used to establish the phases present (qualitative phase analysis) and to determine the relative content of the zirconia phases (semiquantitative phase analysis)⁵ in the powder as supplied and in crushed ATZ ceramic samples after firing (900 and 1570 °C, respectively). Except from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetragonal zirconia is present in all samples investigated. A cubic phase cannot be identified. The monoclinic phase content is calculated from the integral intensities via the Garvie-Nicholson equation⁶:

$$x_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)}$$

where $I_m(\dots)$ and $I_t(\dots)$ are the integral intensities of the respective XRD peaks and x_m is the relative content of monoclinic phase related to the total zirconia content (wt.%). These results have to be corrected according to an empirical formula (Toraya-correction)⁷, using a correction factor dependent on the additive content in the zirconia phase (1.32–1.34 for ZrO_2 with 3 mol.% Y_2O_3). For the samples investigated the relative monoclinic content is approx. 10 % (9.6–12.5 %), while for the as-supplied powder it is approx. 20 % (18.3–22.9 %).

Further investigations have shown that the mechanical properties of ATZ ceramics made by extrusion and subsequent firing (pressureless sintering in oxidative atmosphere at temperatures between 1530 and 1600 °C) are significantly worse than those of similarly produced pure alumina ceramics. Strength measurements (three-point bending) performed on as-fired samples without surface polishing yield values lower than 200 MPa for ATZ ceramics, while for pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples prepared in a similar way bend strength values of 400 MPa and higher can readily be achieved. The reasons for this difference are rather complex (different porosity after sintering due to different concentration of the extruded pastes, higher surface roughness of the ATZ ceramics compared to the alumina ceramics), but defects due to internal stresses can be assumed to be one of the main reasons of the low strength values.

XRD studies are an adequate tool to investigate internal stresses as well as particle size⁸. Apart from an instrumental component, XRD line broadening is caused by small (<100 nm) particle size and by microdeformations of the crystal lattice. These two effects are described by the equations:

$$W_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta$$

$$W_D = kl / D \cos \theta$$

where W_ε and W_D are the FWHM (full width at half maximum)

caused by microdeformations and particle size only, e is the microdeformation of the lattice, D the particle size, θ the Bragg angle, λ the wavelength of the X-radiation ($\text{CuK}\alpha$, 0.15418 nm) and k a constant close to unity⁵. The submicron alumina powder present in all samples could be used as an internal standard to correct for instrumental line broadening. An additional Rachinger correction⁵ (resolving the doublet structure of the $\text{CuK}\alpha$ line) has not been performed. The mean FWHM of all $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lines (W_0) is 0.150° . All ZrO_2 lines have been corrected with this value.

Line broadening due to crystallite size is described by a Cauchy function and the corresponding correction is $W_C^{\text{kor.}} = W_C - W_0$, while line broadening due to microdeformation is described by a Gauss function and the corresponding correction is

$$W_G^{\text{kor.}} = \sqrt{(W_G)^2 - (W_0)^2}$$

In order to determine the relative influence of either of the two effects on line broadening, Williamson-Hall graphs [4] have been drawn and fitted by linear regression. The intersection with the ordinate is equated to the inverse particle size ($k \approx 1$) and the microdeformation ε is calculated from the tangent slope. Internal stresses (so-called microstresses of the second kind) are then calculated by a formal application of Hooke's law $\sigma = E\varepsilon$, where E is Young's modulus of ZrO_2 (not of the ATZ composite) and is assumed to be 205 GPa. The microdeformation is smaller than 1 % in all cases but the corresponding internal stresses are far from negligible. ATZ powder, which serves as a filler in the ATZ paste, reduces stresses in the ATZ ceramics from 1530 MPa (for fired zirconia gel with alumina powder) to 530–770 MPa. The particle size of zirconia increases during firing from approx. 30 nm at 900°C to approx. 100 nm at 1570°C . This is the size range of nanocomposites.

REFERENCES

- Grant No. FB – CV / 64 / 98, Czech Ministry of Industry and Trade.
- Cannon W. R., in: *Structural Ceramics* (Wachtman J. B., ed.). Academic Press, Boston 1989.
- Tosoh Technical Bulletin No. Z-003: *Properties of Tosoh-Zirconia Ceramics*. Tosoh Corporation / Fine Ceramics Department, Tokyo 2000.
- Pabst W., Havrda J., Gregorová E., Krčmová B.: Alumina Toughened Zirconia made by Room Temperature Extrusion of Ceramic Pastes. *Ceramics-Silikáty* (to appear).
- Klug H. P., Alexander L. E.: *X-ray Diffraction Procedures*. Second edition. Wiley, New York 1974.
- Garvie R. C., Nicholson P. S.: *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 303 (1972).
- Toraya H., Yoshimura M., Somiya S.: *J. Am. Ceram. Soc. Comm.* (6) C119, (9) C183 (1984).
- Pabst W., Krčmová B., Gregorová E., Havrda J.: Internal Stresses and Particle Size in Sol-Gel Derived ATZ Ceramics (in preparation).

S11 SNÍŽENÍ VÝLUHŮ OLOVA Z OLOVNATÝCH SKEL ÚPRAVOU POVRCHU¹

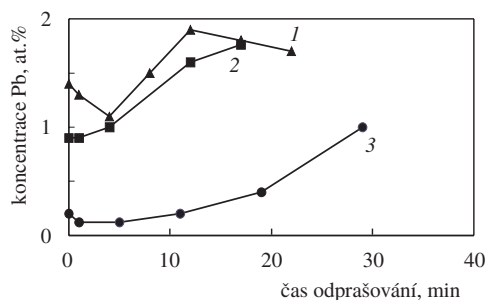
LUDMILA RYBAŘÍKOVÁ^a, HELENA HRADECKÁ^a
a PETR JIŘÍČEK^b

^aÚstav skla a keramiky VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: helena.hradecka@vscht.cz; ^bFyzikální ústav akademie věd, Cukrovarnická 10, 162 00 Praha 6, Česká republika

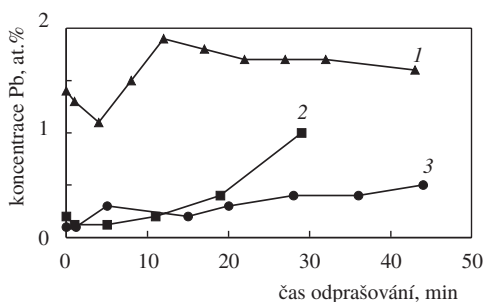
U výrobků z olovnatých skel přicházejících do kontaktu s potravinami (především nápojové sklo) je požadován nízký výluh olova. Stanovuje se podle normy ISO 7086 a ČSN EN 1388, které uvádějí vedle metodiky měření (loužení povrchů v roztoku kyseliny octové (4 obj.%) při teplotě $22 \pm 2^\circ\text{C}$ po dobu 24 h) také povolené maximální hodnoty koncentrací ve výluzech pro různé typy výrobků. Výsledky testů nápojového skla od různých výrobců potvrzují, že koncentrace olova ve výluzech jsou podstatně nižší, než jsou požadované limitní hodnoty. Přesto je snahou výrobců tyto výluhy dále snižovat, a to především u výrobků, kde se předpokládá dlouhodobější styk povrchu skla s nápoji (karafy). Snižování výluhů olova je možné dosáhnout vedle úpravy složení skla vhodnou úpravou povrchu. Jde především o úpravy, které vedou k extrakci olova z povrchu hotových výrobků před jejich použitím. Jednou z možných úprav je předběžné loužení povrchů v roztocích kyselin². Další úpravou je působení reaktivních plynů (SO_2 , HCl) na povrch skla za vyšších teplot³.

Předložená práce se zabývá úpravou povrchu olovnatého křišťálu předběžným loužením v roztoku kyseliny octové (4 obj.%) a úpravou působením produktů rozkladu chloridu amonného při teplotě 450°C . U upravených povrchů byly měřeny hloubkové koncentrační profily olova metodou fotoelektronové spektroskopie⁴ ve spojení s odprašováním povrchové vrstvy vzorku energetickými ionty (rychlost odprašování $0,6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Vliv použitých úprav na vyluhování olova byl hodnocen loužením povrchu vzorků v roztoku kyseliny octové za podmínek standardní zkoušky podle ISO 7086 a dále dlouhodobým loužením v roztoku této kyseliny.

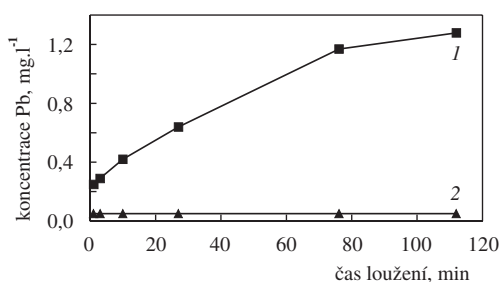
Koncentrační profily olova v povrchu vzorků upravených předběžným loužením v kyselině octové jsou na obrázku 1. Z porovnání koncentračních profilů původního vzorku a vzorku louženého 24 h v kyselině octové za podmínek standardní zkoušky je zřejmé, že došlo k výraznému snížení koncentrace olova v povrchu skla. Při následné standardní zkoušce tohoto předem vylouženého povrchu je potom koncentrace olova ve



Obr. 1. Koncentrační profily olova v povrchu olovnatého křišťálu po loužení v kyselině octové (4 obj. %); 1 – neloužený povrch, 2 – loužený 30 min v kyselině octové, 3 – loužený 24 h v kyselině octové



Obr. 2. Koncentrační profily olova u vzorků s povrchem upraveným produkty rozkladu chloridu amonného při teplotě 450 °C a loužením v kyselině octové: 1 – východní povrch, 2 – loužený 24 h v kyselině octové (4 obj.%), 3 – úprava chloridem amonným



Obr. 3. Časová závislost koncentrace olova ve výluzích do kyseliny octové (4 obj.%) při laboratorní teplotě. Kalíšky o objemu 300 ml; 1 – neupravený povrch, 2 – povrch upravený chloridem amonným při teplotě 450 °C

výluhu podstatně snížena, jak dokládají výsledky opakovaného loužení u karafy (objem 1100 ml): 1. výluh – 0,36 mg Pb.l⁻¹, 2. výluh – 0,07 mg Pb.l⁻¹. Ke snížení koncentrace olova v povrchové vrstvě skla vede již i krátkodobé loužení, jak vyplývá z koncentračního profilu olova vzorku louženého v kyselině octové po dobu 30 min (obr. 1). K výrazné extrakci olova z povrchových vrstev skla dochází při úpravě povrchu působením reaktivních plynů za vyšších teplot, jak vyplývá z porovnání koncentračních profilů olova u neupraveného a upraveného vzorku (obr. 2). Vliv této povrchové úpravy na snížení výluhů olova z povrchu výrobku je patrný z obrázku 3, kde je uvedena dlouhodobá časová závislost koncentrace olova ve výluzích do kyseliny octové u kalíšku z olovnatého křišťálu (objem 300 ml) s původním a upraveným povrchem. Výsledky měření koncentračních profilů potvrzují, že předběžné loužení povrchu v roztocích kyselin a úprava povrchu působením reaktivních plynů za vyšších teplot vedou k výrazné extrakci olova z povrchu skla. Důsledkem těchto úprav je následné snížení výluhů olova z povrchu výrobků. Velmi efektivní úpravou je zejména působení reaktivních plynů za vyšších teplot, kdy výrazné snížení koncentrace olova zasahuje do hlubších vrstev skla, než u povrchu louženého v kyselině octové za podmínek standardní zkoušky, jak vyplývá z porovnání koncentračních profilů olova pro oba typy úprav na obrázku 2.

LITERATURA

- Grant č. 106/99/1419, Grantová agentura České republiky.

- Rybaříková L., Hradecká H.: *Sklář a keramik* 48, 233 (1998).
- Schaeffer H. A., Stengel M., Mecha J.: *J. Non-Cryst. Solids* 80, 400 (1986).
- Moulder J. F., et al., in: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Co., USA 1992.

S12 POVRCHOVÉ VRSTVY NA SKLECH PŘIPRAVENÉ METODOU SOL-GEL A JEJICH CHEMICKÁ ODOLNOST¹

GABRIELA KEJMAROVÁ a ANDREA GRÝČOVÁ

Ústav skla a keramiky VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: keymarova@vscht.cz

Hlavním kritériem při výběru vhodného skelného materiálu je ve většině případech chemická odolnost. Prvořadý význam má koroze skla vodou a vodnými roztoky. Již malé množství rozkladných produktů převedených do roztoku může mít škodlivý účinek, i když vzhled a vlastnosti samotného skla zůstávají zachovány. Pro určité účely je možné dosáhnout zlepšení chemické odolnosti skla povrchovými úpravami. Kromě dealkalizace a hydrofobizace povrchu skla je možné zvýšit odolnost povrchu nanesením ochranné povrchové vrstvy².

Tato práce se zabývá přípravou tenkých oxidových vrstev, které chrání podkladový materiál (sklo, keramika, kov, plast apod.) před korozními vlivy okolního prostředí a často zlepšují i jeho mechanické vlastnosti.

Jednou z možností přípravy těchto oxidových vrstev je nízkoteplotní metoda sol-gel³. Její hlavní výhodou je příprava tenkých vysoce homogenních vrstev požadovaného složení. Metoda spočívá v hydrolyze alkoxidů kovů a v následné polykondenzaci vznikajících meziproductů. Vlastnosti výsledných vrstev jsou ovlivňovány reakčními podmínkami, např. molárním poměrem voda/alkoxid (R_w), typem a množstvím katalyzátoru a rozpouštědla, pH roztoku, teplotou apod.

Byly připraveny vrstvy SiO₂ a směsné anorganicko-organické vrstvy typu Ormosil⁴ (organicky modifikované silikáty). K přípravě křemičité vrstvy byl použit tetraethoxysilan, jako rozpouštědlo byl použit ethanol a jako katalyzátor HCl. Koncentrace tetraethoxysilanu ve vstupním roztoku byla $C_{Si} = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ a poměr $R_w = 9$. Při přípravě vrstvy Ormosilu byl použit tetraethoxysilan, 2-propanol a HCl. Jako modifikující látka byl použit dimethyldiethoxysilan, který vnáší do anorganické sítě oxidu křemičitého methylové skupiny, čímž se snižuje stupeň sesítní anorganické sítě oxidu a zvyšuje se její pevnost. Zároveň dochází ke zvýšení hydrofobity povrchu vrstvy⁵. Koncentrace tetraethoxysilanu a dimethyldiethoxysilanu ve vstupním roztoku byla $C_{Si} = 2,6 \text{ mol.l}^{-1}$ a poměr $R_w = 1,5$. Připravené roztoky (soly) byly nanášeny na podložní mikroskopická skla technikou dip-coating³, následovalo sušení 30 minut při 70 °C a poté byly vrstvy tepelně zpracovány v horizontální elektrické peci při 450 °C po dobu 45 minut.

Neupravený substrát a všechny vzorky s nanesenými vrstvami byly podrobeny testu chemické odolnosti ve statickém vodném (destilovaná voda) a kyselém prostředí (HCl). Reakční podmínky jsou uvedeny v tabulce I.

Po daných dobách expozice při reakčních podmínkách uvedených v tabulce I se stanovovaly hodnoty koncentrací

Tabulka I

Reakční podmínky	
pH destilované vody	6,1
pH vodného roztoku HCl	2,2
Teplota	85 °C
Tlak	atmosférický
Korodovaná plocha (S)	125,6 cm ²
Objem dest.vody/roztoku HCl (V)	100 ml
S/V	1,256 cm ⁻¹
Doba expozice	3, 8, 16, 24, 48 hod.

SiO₂ a sodných iontů ve vyluzích, a to spektrofotometricky a AAS. Působení korozního prostředí na povrch substrátu bylo také sledováno v dopadajícím světle optickým mikroskopem pomocí obrazové analýzy LUCIA. Pomocí této mikroskopické metody nebyly ani po 48hodinovém působení vodného i kyselého prostředí pozorovány žádné změny jak u substrátů s nanesenými vrstvami, tak u substrátů neupravených. Nejvyšší vyluky byly u neupraveného sodnovápenatého substrátu, zatímco všechny substráty s nanesenými povrchovými vrstvami vykazovaly snížení koncentrace SiO₂ a sodných iontů v extraktu. Mezi jednotlivými vrstvami nebyly patrné významné rozdíly.

Naměřené výsledky ukázaly, že připravené vrstvy výrazně zvyšují chemickou odolnost proti vodě i kyselému prostředí.

LITERATURA

- Grant č. 106/99/1419, Grantová agentura České republiky.
- Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*. Praha 1988.
- Brinker C. J., Scherer G. W.: *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. London 1990.
- Mackenzie J. D.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2, 81 (1994).
- Schmidt H.: *J. Non-Cryst. Solids* 73, 681 (1985).

S13 VYUŽITÍ SYNTETICKÝCH POLYMERŮ A VOSKŮ PŘI OBALOVÁNÍ GRANULOVANÝCH HNOJIV

LADA ROBEŠOVÁ^a, LADISLAV SVOBODA^a
a LUDMILA HAVELKOVÁ^b

^aKatedra anorganické technologie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, n. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, e-mail: Lada.Robesova@upce.cz, ^bVýzkumný ústav organických syntéz a.s., 532 18 Pardubice, Česká republika

Současně s rostoucími požadavky na intenzifikaci zemědělské výroby rostou i nároky na užitkové vlastnosti průmyslových hnojiv. Z ekologických a zejména z ekonomických důvodů je žádoucí zajistit výživu zemědělských plodin způsobem zaručujícím co nejvyšší využití živin z aplikovaných hnojiv a zamezení jejich ztrát. Jednou z možností je opakovaná aplikace menších dávek, aby rostliny stačily živiny využít dříve, nežli budou vyplaveny do hlubších půdních horizontů a spodních vod. To však vede ke zvýšení nákladů spojených

s provozem aplikační techniky, nepříjemné je i vjíždění do vzrostlých porostů.

Naznačené problémy je možné řešit výrobou a používáním hnojiv s pozvolnou účinností. Existují dva typy těchto hnojiv:

1. hnojiva obsahující živiny ve formě omezeně rozpustných sloučenin,

2. granulovaná hnojiva obalená vrstvou materiálu zpomalujícího přechod živin z granulí do okolního prostředí.

Jedno z pracovišť katedry anorganické technologie na FCHT Univerzity Pardubice se již delší dobu zabývá přípravou a hodnocením obalovaných hnojiv.

K obalování jsou používány různé druhy syntetických polymerů typu LUWAX (polyethylenový vosk, BASF), LE (polyethylenový vosk nebo ethylen-vinyl acetát, LEUNA), PE AC-6/6A (polyethylenový vosk, ALLIED SIGNAL), ověřován je rovněž stearan hořečnatý (hořečnatá sůl směsi vyšších mastných kyselin, převážně stearové a palmitové, SETUZA a.s., Ústí nad Labem). Tyto látky nejsou nanášeny samostatně, ale ve směsi s parafínem 50–52, popř. 52–54 (KORAMO, Kolín). Obalovaným hnojivem je trísložkové granulované hnojivo GSH-E s mikroelementy (Granagro a.s., Městec Králové).

Nanášení obalovacího materiálu se provádí v talířovém granulátoru, který je i s granulami hnojiva vyhříván na teplotu cca 40 °C. Vzhledem k tomu, že se používají materiály s bodem tání cca 95–110 °C, je zapotřebí, aby celá aparatura pro jejich nanášení byla vyhřívána. Nástřik směsi vosků s parafínem je proto prováděn laboratorní tryskou, která je vyhřívána topnou spirálou, tlakový vzduch je vyhříván při průchodu měděnou trubkou obalenou topnou spirálou a veden do skleněné nádoby s obalovacím materiálem, která je umístěna v olejové lázni temperované na 130 °C. Tlakový vzduch vytlačuje obalovací směs přes další vyhřívanou měděnou trubku do nanášecí trysky, kterou je obalovací materiál rozstříkovan na vyhřáté granulě hnojiva v rotujícím granulátoru. Obalená hnojiva jsou dále podrobena vyluhovacím testům a mechanickým zkouškám.

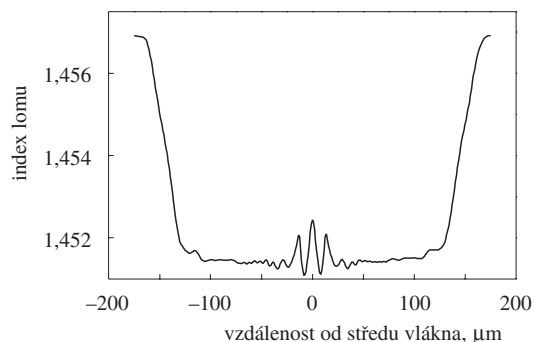
Touto povrchovou úpravou lze dosáhnout několikanásobného snížení rychlosti rozpouštění granulí, např. použitím směsi LE 453 s parafínem 52–54 (v poměru 10:90) a vytvořením obalu o hmotnosti 5,7 % (vztaženo na hmotnost výsledného produktu) je možné docílit až dvacetinásobného snížení rychlosti uvolňování živin. Užitím těchto typů obalovacích materiálů nedochází ke snižování pevnosti granulí, ani k jejich spekání.

S14 PŘÍPRAVA SPECIÁLNÍCH OPTICKÝCH VLÁKEN PRO CHEMICKOU DETEKCI UHLOVODÍKŮ VE VODĚ^{1,2}

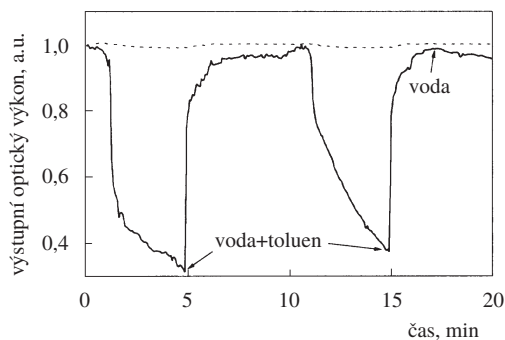
DANIELA BERKOVÁ, VLASTIMIL MATĚJEC,
MIROSLAV CHOMÁT, IVAN KAŠÍK
a JANA SKOKÁNKOVÁ

Ústav radiotechniky a elektroniky, Akademie věd České republiky, Chaberská 57, 182 51 Praha 8, Česká republika, e-mail: berkova@ure.cas.cz

Jedním z významných výsledků materiálového výzkumu v oblasti optického získávání a zpracování informací je op-



Obr. 1. Profil indexu lomu IGI vlákna



Obr. 2. Změny vyvolané kontaktem s vodou obsahující 90 ppm toluenu; — IGI, - - - PCS

tické vlákno, tj. struktura tvořená jádrem a optickým obalem obvykle ze skelných materiálů. Kromě optických vláken pro telekomunikace se intenzivně studují i senzorová vlákna na měření fyzikálních veličin a detekci chemických látek. Použití vláken pro chemickou detekci předpokládá možnost ovlivnit

šíření světla ve vláknech změnami indexu lomu nebo optické absorpce vyvolanými průnikem detekovaných látek, obvykle do optického obalu. Protože u vláken s jádrem z čistého křemene (PCS) jsou tyto změny obvykle malé, bylo pro jejich zvýšení vyvinuto optické vlákno s invertovaným gradientním profilem indexu lomu (IGI)¹⁻³. Přípravou IGI vlákna pro detekci uhlovodíků ve vodě se zabývá tento příspěvek.

Profil indexu lomu jádra IGI vlákna získaný dopováním křemene B₂O₃ z plynné fáze (MCVD) je na obrázku 1. Jako výchozí látky byly použity SiCl₄ a BBr₃, z nichž byly oxidací, termoforetickou depozicí a slinutím při teplotách asi 1500 °C připraveny skelné vrstvy na vnitřní stěně křemenné trubice. Po nanesení asi 40 vrstev byla trubice stažena na preformu při teplotě 1950 °C. Vnější část preformy byla pak odleptána v roztoku HF a HNO₃. Z takto upravených preform byla tažena IGI vlákna, která byla v procesu tažení pokrývána silikonovým polymerem (Sylgard 184) s tloušťkou 0,1 mm.

Z vytažených vláken byly připraveny detekční moduly o délce asi 15 cm, které byly opatřeny optickými konektory. Původní polymerní povlak byl v délce asi 3 cm nahrazen detekční vrstvou selektivně propouštějící nepolární látky k rozhraní jádro/obal. Vrstva s tloušťkou asi 3 μm byla připravena namáčením vlákna do roztoku Sylgardu v toluenu. Detekční modul byl připojen ke zdroji záření (optické vlákno se šikmým výstupním koncem a laserová dioda 630 nm) a jeho výstup ke křemíkovému detektoru. Detekční vrstva byla pak uvedena do kontaktu s čistou vodou a vodou obsahující 90 ppm toluenu. Změřené změny výstupního optického výkonu jsou pro IGI a PCS vlákno ukázány na obrázku 2.

LITERATURA

1. Grant č. 102/98/P143 Grantové agentury České republiky.
2. Grant č. 102/99/0548 Grantové agentury České republiky.
3. Matějec V., et al.: Sens. Actuators, B 51, 340 (1998).

S01 AMALGAMOVÉ STŘÍBRNÉ ELEKTRODY SAMOSTATNÉ I DO PRŮTOKOVÉHO ANALYZÁTORU PRO VOLTAMETRICKÁ MĚŘENÍ

LADISLAV NOVOTNÝ, BOGDAN YOSIPCHUK
a MICHAL DŘEVÍNEK

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3,
182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: Novotny@jh-inst.
cas.cz

Součástí výzkumu a vývoje elektrochemických metod¹ pro elektroanalýzu škodlivin a kontaminantů v životním prostředí je i řešení takových uspořádání elektrod a měrných systémů, které vykazují vysoký stupeň citlivosti, polarizovatelnosti a elektrochemické obnovitelnosti a poskytují i dostatečnou robustnost, relativní jednoduchost a možnost využití v automatizovaných analytických systémech. Výzkum ukázal, že mezi takové nadějně elektrody patří i nově testovaná uspořádání, jejichž základem jsou amalgamy stříbra. Historicky navazují např. na dříve popsané elektrody tvořené kapičkami rtuti na stříbrném drátku². Současná uspořádání jsou konstruována tak, aby měla podobu menisků³ nasycené amalgamy, jejichž rozměr je vymezen tvarem a rozměry otvoru kapiláry. Stříbrná amalgamová elektroda je tak fixována buď na stříbrný terčík, oddělený od okolního materiálu elektrody mikrovrstvou pryskyřice s vysokou adhezí ke rtuti, nebo ještě lépe na terčík ztuhlé amalgamy vzniklé amalgamací napěchovaného stříbrného prášku (pudru). Její zhotovení vyžaduje ponechat proběhnout několikahodinovou amalgamací a poté provést náležitou polarizaci negativními potenciály nebo cyklováním potenciálu. Před vlastním měřením stačí pak aplikovat vhodný režim polarizace SAE. Tím dochází k elektrochemickému obnovování jejího povrchu, které lze navíc doplnit občasným dotekem (či krátkým ponořením) elektrody do kapalné rtuti.

Popsaná elektroda se ukázala jako vhodná zejména pro praktická stanovení depolarizátorů, jako jsou kovy, např. v odpadních vodách, v rudách apod. Za vhodných podmínek polarizace může sloužit i pro jiná měření, např. pro aplikaci adsorptivní voltametrie. Konstrukce SAE umožňuje též její zavedení do průtokové voltametrické, obvykle tříelektrodové cely, do níž je přes smyčku, pumpu a separátor rozpuštěného vzdušného kyslíku přiváděn z určeného zásobníku analyzovaný roztok. Dávkovací smyčka umožňuje střídavé dávkování vnějšího analyzovaného roztoku a roztoků referentních, umístěných v jednotlivých paralelních zásobnících. Výstup měrné cely je vyveden do sběrné nádoby. Činnost měřicího systému, smyčky i pumpy může být automatizována, řízena počítačem. Podobné uspořádání bylo vyzkoušeno v kombinaci s počítačem řízeným Eco-Tribo Polarografem PC-ETP⁴.

LITERATURA

1. Grant č. 204/97/K084, Grantová agentura České republiky.
2. Micka K.: Chem. Zvesti 16, 242 (1962).
3. Novotný L.: Electroanalysis 2, 287 (1990); přihláška vynálezu 2762-97.
4. Uživatelská příručka k počítačovému Eco/Tribo Polarografu PC/ETP, POLARO-SENSORS, spol. s r. o., Praha.

S02 MEZIFÁZOVÁ AKTIVITA VYBRANÝCH KOMPLEXŮ V, Mo A U NA RTUŤOVÉ ELEKTRODĚ ZA PODMÍNEK VOLTAMETRICKÉ ANALÝZY^{1,2}

LADISLAV NOVOTNÝ^a, TOMÁŠ NAVRÁTIL^a,
PAVLÍNA BAŠOVÁ^a a SYLVIA SANDER^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz, ^bTechnische Universität Clausthal-Zellerfeld, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Paul-Ernst-Str. 4, Universität Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

Mezi analyticky sledované aktuální kovy^{1,2} se řadí skupina V, Mo a U. Elektrochemická (DC a AC voltametrická) stanovení využívají zpravidla adsorpce vhodných komplexů na určené elektrodě^{4,5}. Tak je tomu např. u elektroodového rozhraní roztok/rtuť, poskytujícího možnost ideální obnovitelnosti³ a využití časově závislé akumulace. Pro popis elektroanalytického stanovení zmíněných kovů má proto význam příslušné studium mezifázového chování⁵ jejich komplexů za různých koncentrací kovů. Mezi vhodné metody použitelné pro tyto účely se řadí elektrokapilární měření, poskytující podle potřeby informace o mezifázové aktivitě komplexů⁶ nebo samotných ligandů.

V popisovaném případě byla provedena účelně volená mezifázová měření komplexů V, Mo a U s kyselinou chloranilovou (KCHN) a komplexů Cr a kyseliny diethyltriamin-pentaacetátové (DTPA) za analyticky významných podmínek. Bylo nalezeno, že KCHN vykazovala za zvolených podmínek v 0,1 M-NaClO₄ přibližně hyperbolickou závislost povrchového napětí rtuti γ na logaritmu koncentrace c_0 KCHN, se zlomem v oblasti 10^{-4} mol.l⁻¹. Elektrokapilární měření s KCHN byla proto prováděna při $c_0 < 2 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Postupně přidávky rozpuštěných kovů při konstantní koncentraci c_0 vedly nejprve k růstu mezifázové aktivity, tzn. změně povrchového tlaku $\pi = \gamma - \gamma_0$ při daném potenciálu, kde γ_0 a γ značí povrchová napětí základního elektrolytu a měřeného roztoku a po dosažení určité koncentrace c_m (závislé na druhu kovu, složení roztoku a podmínkách měření) k jeho poklesu. Tento efekt bylo možno interpretovat jako důsledek kompetice mezi tvorbou adsorbovaných komplexů v mezifázovém elektroodovém rozhraní a tvorbou komplexů v objemové fázi jejich roztoku. V případě Cr bylo dále porovnáno chování Cr(III) a Cr(VI) komplexů s DTPA, rovněž za podmínek jejich voltametrického studia. Mezifázová aktivita byla v případě sloučenin Cr(VI) cca o řád vyšší než u Cr(III). Tomu odpovídaly rovněž maximální hodnoty relativních povrchových přebytků Γ_{max} . Hodnoty relativních povrchových přebytků Γ vynesené proti koncentraci přidávaných iontů při daných potenciálech vykazovaly přibližně hyperbolický popř. esovitý průběh spějící pro koncentrace řádově 10^{-4} mol a vyšší do limity. Při potenciálu -1000 mV vs. nasycená kalomelová elektroda SKE činily odhadnuté koncentrace odpovídající hodnotám polovičního pokrytí elektrody v acetalátovém pufru při pH 6 v případě Cr(III) méně než $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ a v případě Cr(VI) $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹.

LITERATURA

1. Grant č. TSR-001-98, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

- Grant č. 203/98/P239, Grantová agentura České republiky.
- Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. NČSAV, Praha 1962.
- Kalvoda R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 349, 565 (1994).
- Novotný L., v: *Nové směry analytické chemie* (Zýka J., ed.), sv. V, str. 56–87. SNTL, Praha 1989.
- Krumbein A., Novotný L., Retter U.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 1745 (1994).

S03 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 6-BENZYLAMINOPURINU A JEHO RIBOSIDU NA RTUŤOVÉ ELEKTRODĚ¹

DANUŠE PĚCHOVÁ^a a MILAN KOTOUČEK^b

^aLaboratoř růstových regulátorů Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého a Ústav experimentální botaniky AV ČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, e-mail: pechova@atlas.cz,

^bKatedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika

6-Benzylaminopurin (BAP) náleží do skupiny rostlinných hormonů, cytokininů, které byly definovány jako látky schopné za přítomnosti auxinu (deriváty indolu) stimulovat buněčné dělení v rostlinných tkáňových kulturách² a vykazovat rovněž další neméně důležité fyziologické účinky. Jedním z hlavních metabolických produktů BAP v rostlinách je BAPR^{3,4}, 6-benzylamino-9-β-D-ribofuranosylpurin.

Byla vyvinuta voltametrická metoda pro stanovení obou výše jmenovaných látek na rtuťové elektrodě (MDE). Optimální podmínky kvantitativní analýzy BAP byly nalezeny při použití 0,05 M kyseliny citronové jako základního elektrolytu. Stanovení bylo provedeno metodou diferenčně pulzní voltametrie s rychlým nárůstem napětí (FS DPV, 50 mV.s⁻¹) v kombinaci se statickou rtuťovou elektrodou (SMDE). Významné snížení detekčního limitu využitím adsorptivní rozpuštěcí voltametrie (AdSV) nebylo možné uskutečnit vzhledem k nízké míře adsorpce sledované látky na rtuťové elektrodě prokázané měřením elektrokapilárních křivek.

Ke stanovení standardních roztoků BAPR byla výhodněji použita metoda AdSV s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE), neboť adsorbovatelnost této molekuly na rtuť je výraznější nežli u BAP. Elektrochemická reakce při desorpčním kroku byla opět sledována metodou FS DPV.

Poznatky z kvantitativní analýzy standardních roztoků BAP byly využity při jeho stanovení v reálném vzorku média pro kultivaci rostlin *in vitro*. Smysl metody spočívá v monitorování spotřeby hormonu rostlinou v čase. Vlastnímu stanovení BAP předcházela prekoncentrační krok sestávající z iontové výměnné chromatografie (IEC), extrakce tuhou fází (SPE) a imunoafinitní chromatografie (IAC).

LITERATURA

- Grant č. 203/99/1511, Grantová agentura České republiky.
- Skoog F., Armstrong D. J.: *Annu. Rev. Plant Physiol.* 21, 359 (1970).

- Letham D. S.: *Cytokinins*, sv. 1, str. 205–263. Elsevier/North Holland, Amsterdam 1978.
- Auer C. A., Cohen D. J., Cooke T. J.: *Plant Growth Regul.* 11, 105 (1992).

S04 ELEKTROCHEMICKÉ CHOVÁNÍ A VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ METRIBUZINU A METAMITRONU NA RTUŤOVÝCH ELEKTRODÁCH¹

JANA SKOPALOVÁ, MILAN KOTOUČEK,
KAREL LEMR, LUBOMÍR ČÁP a ROBERT SEIFRIED

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Česká republika, skopal@risc.upl.cz

Metribuzin (4-amino-6-*terc*-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on, I) a metamitron (4-amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-on, II) jsou aktivní složky herbicidních přípravků používaných proti plevelům zejména v bramborách, rajčatech, sóji a cukrovce. Podstatou jejich herbicidního účinku je inhibice přenosu elektronů při fotosyntéze. Elektrochemické studium reakcí přenosu náboje může přispět k objasnění vlastního herbicidního působení těchto látek a současně je základem pro analytické aplikace. Stanovení obou herbicidů se nejčastěji provádí plynovou chromatografií^{2,3}. Diferenčně pulzní, příp. adsorpční voltametrie by mohly sloužit jako srovnávací analytické metody. Cílem této práce bylo přispět k objasnění mechanismu elektrochemické redukce metribuzinu a metamitronu ve vodném prostředí a vypracovat postup voltametrického stanovení zejména nízkých koncentrací těchto látek.

Elektrochemické chování obou as-triazinů na rtuťových elektrodách ve vodném prostředí bylo studováno klasickou DC- a tast polarografií, diferenčně pulzní a cyklickou voltametrií a potenciostatickou coulometrií. Produkty redukce za konstantního potenciálu na velkoplošné rtuťové elektrodě byly separovány a identifikovány pomocí systému HPLC-MS. Metribuzin i metamitron se redukují na rtuťových elektrodách prakticky v celé oblasti pH. Z analytického hlediska je však využitelná pouze kyselá oblast. V tomto prostředí (pH < 6) probíhá redukce obou látek velmi podobně ve dvou ireverzibilních krocích. V prvním čtyřelektronovém kroku dochází k redukci azomethinové 1,6-vazby a odštěpení amino skupiny v poloze 4. Druhý krok, který má převážně kinetický charakter, zahrnuje redukci druhé azomethinové 2,3-vazby, otevření triazinového kruhu a v případě metribuzinu odštěpení methylthiolové skupiny.

První redukční krok spojený s adsorpčním nahromaděním as-triazinu na povrchu rtuťové kapky byl využit pro stanovení metodou AdSV. Vhodným prostředím jsou octanový nebo Britton-Robinsonův pufr o pH ≈ 4,5 (pro I) a 2,5 (pro II). Při použití potenciálů akumulace $E_{acc} = -0,45$ V proti SCE (I), $E_{acc} = -0,25$ V (II) a doby akumulace $t_{acc} < 30$ s byly kalibrační křivky lineární v rozmezí 0,5–30 μg.l⁻¹ s detekčním limitem 0,3 μg.l⁻¹ (I) a 0,1 μg.l⁻¹ (II).

Pro stanovení nízkých obsahů as-triazinů ve vodách byl vypracován postup, který využívá off-line prekoncentrací po-

mocí extrakce na pevné fázi (SPE). Největší výtěžnosti (97,5±3,2 % pro I, 84,6±3,9 % pro II) a nejlepší reprodukovatelnosti extrakce bylo dosaženo na reverzní fázi fenylsilanu vázaném na silikagel (kolony Bakerbond spe Phenyl) v kombinaci s methanolem jako elučním činidlem. V modelových vzorcích vody byly po SPE oba herbicidy stanovovány paralelně metodami FSDPV a GC-AFID. Výsledky obou metod lze považovat na hladině významnosti 0,05 za shodné.

LITERATURA

1. Grant č. 203/99/1511, Grantová agentura České republiky.
2. Jarczyk H. J.: Pflanzenschutz-Nachr. 36, 63 (1983).
3. Jarczyk H. J.: Pflanzenschutz-Nachr. 39, 71 (1986).

S05 STANOVENIE TRICYKlickÝCH ANTIDEPRESÍV ELEKTRODOU MODIFIKOVANOU CYKLODEXTRÍNOVÝM POLYMÉRNÝM FILMOM¹

ADRIANA FERANCOVÁ^a, ELENA KORGOVÁ^a, JÁN LABUDA^a a WLODZIMIERZ KUTNER^b

^a*Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: feranec@chtf.stuba.sk*, ^b*Ústav fyzikálnej chémie, Poľská akadémia vied, Kasprzaka 44/52, 01-224 Varšava, Poľsko*

Analytické parametre a pomerne nízke náklady elektrochemických senzorov a elektroanalytických metód sú dôvodom ich trvalej aktuálnosti a inovácie pri riešení analytických úloh ako v statickom, tak aj v prietokovom usporiadaní. V tomto zmysle pokračuje intenzívny vývoj selektívnych elektród na báze chemicky modifikovaných elektród, pričom sa stále častejšie využíva špecifickosť biochemickej alebo biologickej interakcie látok.

Cyklodextrín (CD) je zatiaľ veľmi málo používanou zložkou elektrochemických senzorov²⁻⁷. Tvorí inklúzne komplexy s množstvom organických a anorganických látok. Táto schopnosť sa väčšinou zachováva alebo je dokonca lepšia v prípade polymérnych cyklodextrínov.

Predmetom nášho štúdia bolo stanovenie liečiv zo skupiny tricyklických antidepresív: imipramínu, trimipramínu zo skupiny azepínov a tioridazínu, levomepromazínu, chlórpromazínu a prochlórperazínu zo skupiny fenotiazínov. Sledovali sme interakcie týchto liečiv s β -cyklodextrínom, ktorý bol vo forme polymérneho filmu imobilizovaný na povrchu uhlíkových screen-printed elektród. Modifikátor sa imobilizoval kondenzáciou neutrálneho prepolymeru β -cyklodextrínu (β -CDP) a prepolymeru karboxymetyl- β -cyklodextrínu (β -CDPA) s glutaraldehydom².

Merania sa robili cyklickou voltampérometriou v spojení s "electrochemical quartz crystal microbalance" (EQCM) a DP voltampérometriou. Analyty sa nahromaďovali na elektróde pri potenciáli -150 mV počas 60 s za miešania roztoku. Základným elektrolytom bol 0,06 mol.dm⁻³ fosforečnanový tlmivý roztok pH 6,6. Liečivá sa stanovovali v koncentračnom rozsahu 10⁻⁷-10⁻⁵ mol.dm⁻³. Medza stanovenia určená ako

desaťnásobok smerodajnej odchýlky šumu sa pohybovala v intervale 1.10⁻⁸ mol.dm⁻³ až 5.10⁻⁷ mol.dm⁻³.

Preverila sa tiež možnosť stanovenia niektorých liečiv v matrici séra s vyhodnotením metódou štandardného prídavku. Zistila sa zhoda medzi pridaným a nájdeným množstvom liečiva. Kalibračná krivka v matrici séra má lineárny priebeh v širokom rozsahu koncentrácie analytu, avšak jej smernica je oveľa nižšia ako v čistom základnom elektrolyte.

LITERATÚRA

1. Práca bola podporovaná Grantovou agentúrou SR a EU INCO COPERNICUS No. ERBIC15CT960804.
2. Kutner W.: Electrochim. Acta 37, 1109 (1992).
3. Kim S. H., Won M. S., Shim Y. B.: Bull. Korean Chem. Soc. 17, 342 (1996).
4. D'Souza F., Hsieh Y., Wickman H., Kutner W.: Electroanalysis 9, 1093 (1997).
5. Katak R., Palmer S., Parker D., Spurling D.: Electroanalysis 9, 1267 (1997).
6. Lahav M., Ranjit K. T., Katz E., Willner I.: Chem. Commun. 1997, 259.
7. D'Annibale A., Regoli R., Sangiorgio P., Ferri T.: Electroanalysis 11, 505 (1999).

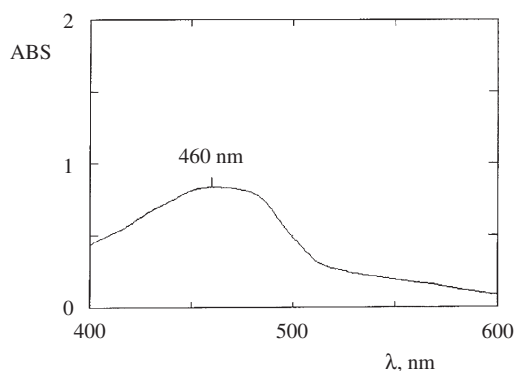
S06 EXTRAKČNÍ STANOVENÍ Cu^I POMOCÍ BATHOFENANTHROLINU

DANA SICHERTO VÁ^a, LIBOR KVÍTEK^a a DAVID MILDE^b

^a*Katedra anorganické a fyzikální chemie*, ^b*Katedra analytickej chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká republika, e-mail: sicherto@prfnw.upol.cz*

Soudobé technologie výroby čistých látek stejně jako analýza znečištění životního prostředí vyžadují účinné, citlivé a přitom ekonomicky dostupné metody detekce a případně i odstranění stopových znečišťujících složek. Pro tyto účely je velmi často používána extrakce, jejímiž základními výhodami jsou jednoduchost a rychlost provedení při vysoké účinnosti separace. Mezi nejsledovanější znečišťující složky patří ionty kovů, které lze extrahovat ve formě vnitřně komplexních solí (chelátů) nebo iontových asociátů¹. Výběr vhodné extrakční soustavy se přitom řídí buď snahou po dosažení maximální selektivity, nebo naopak maximální univerzálnosti použití metody pro širokou skupinu znečišťujících látek. Do této druhé oblasti patří studium možnosti využití bathofenanthrolinu (4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin), běžně používaného ke stanovení iontů Fe^{II} (cit.²), pro extrakci a následné spektrofotometrické stanovení iontů Cu^I. S těmito ionty bathofenanthrolin tvoří v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí žlutooranžový chelát typu ML₂⁺ snadno extrahovatelný do organických rozpouštědel ($\epsilon_{457} = 1,214 \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)³.

Použitý experimentální postup pro extrakci iontů Cu^I z vodné fáze bathofenanthrolinem vycházel z obdobného postupu používaného pro ionty Fe^{II} (redukce Cu^{II} hydroxylaminem)⁴, kde byla respektována nutnost použití vyšší hodnoty pH pro



Obr. 1. Absorpční křivka roztoku $[\text{Cu}(\text{baphen})_2]^+$ v dichlormethanu ($c = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$)

Tabulka I

Experimentálně určené hodnoty molárních absorpčních koeficientů, extrakční účinnosti a časové stability komplexu $[\text{Cu}(\text{baphen})_2]^+$ pro vodnou a vybrané organické fáze

Rozpouštědlo	ϵ_{460} [$\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Účinnost extr. [%]	Časová stabilita
Voda–ethanol	12 030	–	>2 hod
Dichlormethan	13 260	96	>2 hod
Butanol	13 840	87	>2 hod
<i>n</i> -Amylalkohol	12 580	91	>2 hod
<i>i</i> -Amylalkohol	13 960	84	>2 hod
Diethylether	13 510	82	>20 min
Chloroform	11 940	89	<20 min

středí (upravováno přidávkou NH_3 na hodnotu pH 7,3–7,6). Vhodná organická fáze pro extrakci komplexu byla hledána mezi 17 běžně používanými rozpouštědly několika základních typů organických látek – uhlovodíků alkanové resp. aromatické řady, alkoholů, etherů, esterů, ketonů a halogenderivátů. Pro další studium bylo vybráno šest z nich – butanol, *n*-amylalkohol, *i*-amylalkohol, diethylether, chloroform a dichlormethan – u nichž byla účinnost extrakce a časová stabilita vyextrahovaného komplexu dostatečně vysoká. Absorpční křivky pro tato rozpouštědla i soustavu voda–ethanol (1:1) měly prakticky shodný průběh s absorpčním maximem při 460 nm (viz obr. 1). Molární absorpční koeficienty komplexu $[\text{Cu}(\text{baphen})_2]^+$ byly stejně jako účinnosti extrakce (viz tab. I) určeny na základě stanovení přesné koncentrace Cu v extraktech metodou AAS. Zjištěné hodnoty těchto parametrů jednoznačně preferují dichlormethan, jehož použití v laboratoři je ale z hygienického hlediska problematické. Proto lze pro účely extrakce a spektrofotometrického stanovení iontu Cu^{II} bathofenanthrolinem doporučit spíše vyšší alkoholy – butanol, *n*-amylalkohol či *i*-amylalkohol.

LITERATURA

1. Lobinski R., Marczenko Z.: *Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids*. Elsevier Science B. V., Amsterdam 1996.

2. Malát M.: *Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů*. SNTL, Praha 1988.
3. Crawley R. H. A., Aspinal M. L.: *Anal. Chim. Acta* 13, 376 (1955).
4. Schilt A. A.: *Analytical Applications of 1,10-phenanthroline and Related Compounds*. Pergamon Press, Oxford 1969.

S07 NOVÉ POSTUPY A METODY PŘI STANOVOVÁNÍ MÍRY INTOXIKACE ČLOVĚKA TĚŽKÝMI KOVY¹

TOMÁŠ NAVRÁTIL^a, ZDENKA DLASKOVÁ^b,
MILOSLAV KOPANICA^a a LADISLAV NOVOTNÝ^a

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail: Navratil@jh-inst.cas.cz, ^bKlinika nemocí z povolání 1. LF UK, Toxikologická laboratoř, Na Bojišti 3, 128 00 Praha 2, Česká republika

Jak sebevražedné pokusy, tak kontaminované pracovní či životní prostředí zásobují naše zdravotnictví pacienty, u kterých je nutno zjistit míru intoxikace, ať už z důvodů skutečné otravy, podezření na ni nebo z důvodu pravidelné preventivní kontroly zaměstnanců. Většinou tento úkol připadne na kliniky nemocí z povolání nebo oddělení pracovního lékařství či obdobná specializovaná zařízení. Bohužel tato zařízení nejsou vždy vybavena nejmodernější analytickou technikou. Zároveň postupy jimi užívané neodpovídají vždy možnostem moderní analytické chemie.

Předkládaná práce se dotýká dvou základních témat při stanovení míry intoxikace osob kovy (kadmium, olovo, měď, thalium, rtuť), a to oblasti úpravy vzorku mineralizací, a oblasti užití nového senzoru při aplikaci voltametrických metod, tj. tzv. stříbrné amalgamové elektrody.

V uvedených případech se stanovuje míra intoxikace mj. podle obsahu kovu v tělních tekutinách (moč, krev, stolice). Kompletní analýza všech analytů v laboratoři trvá až 13 hodin, v případě rtuti ještě podstatně déle. Úzkým místem při přímém měření míry intoxikace se jeví mineralizace moči před samotným stanovením kovových iontů (povětšinou atomovou absorpční spektrometrií (AAS) nebo rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrií (ASDPV)).

U těžkých kovů, u kterých nehrozí nebezpečí ztrát analytu v parách, byla navržena a otestována tzv. mikrovlnná mineralizace oproti dříve v praxi užívané klasické mineralizaci na mokré cestě, která zabírá řádově několik hodin s nutnou průběžnou kontrolou a zásahy analytika. Nově zaváděný mikrovlnný postup zkrátí operační čas na cca 30 min. Celý mineralizační proces byl vyvíjen tak, aby nebyly přítomny rušivé látky, a to v míře postačující nejen pro stanovení AAS, ale i pro voltametrické postupy. Kromě toho bylo otestováno, že zkoumaný mineralizační postup je vhodný pro všechny výše uvedené kovy, zatímco předepsaná a užívaná klasická mineralizace na mokré cestě byla specifická pro každý určovaný ion.

Pro mineralizaci vzorků moči obsahujících rtuť byl otestován nový postup jak mineralizace, tak i měření, takže dříve užívaný titrační nebo kolorimetrický postup byl nahrazen voltametrickým. Takto je možné eliminovat jak nutnost ex-

trakce, tak destilace, tj. nejnáročnějších operací, avšak nepodařilo se odstranit první rozkladnou fázi, která je časově náročná, avšak nevyžaduje ve svém průběhu zásah ani pozornost obsluhy. V případě zde vypracovávaného postupu bylo stanovení prováděno metodou anodické rozpouštěcí voltametrie na Eco-Tribo polarografu (POLARO-SENSORS, spol. s r. o.) s použitím zlaté pracovní elektrody v prostředí kyseliny chloristé.

Výsledky dosahované novými i doposud užívanými postupy (v obou případech) byly vzájemně korelovány běžnými chemometrickými postupy. Bylo zjištěno, že hodnoty získané měřením vzorků po mineralizaci novými postupy jsou asi o 10–15 % vyšší než při aplikaci původních mineralizačních postupů, což ukazuje na menší ztráty při operačních postupech i na dokonalost rozkladu.

Přestože rtuťovou kapkovou elektrodu co do šíře jejích aplikací a užitných vlastností je prakticky nemožné nahradit, existuje snaha vyvinout jiný senzor, který by neobsahoval žádné pohyblivé součásti a přitom v sobě zahrnoval všechny výhodné vlastnosti této elektrody. Jako jedna z možností byla navržena a odzkoušena tzv. stříbrná amalgamová elektroda (dodavatel POLARO-SENSORS, spol. s r. o.). Byla aplikována na stanovování obsahu olova v moči (vzorky byly mineralizovány výše uvedeným mikrovlákným postupem mineralizace).

Ve všech případech byla ve srovnávaných postupech měřící metodou diferenční pulsní voltametrie, přístroj Eco-Tribo polarografu (POLARO-SENSORS, spol. s r. o.). Výsledky obdržené za pomoci této elektrody byly korelovány s výsledky získanými za pomoci rtuťové tužkové kapkové minielektrody. Bylo zjištěno, že tyto výsledky, získané uvedenou amalgamovou elektrodou, jsou plně srovnatelné (s odchylkou v rozmezí experimentální chyby), kalibrační křivka byla lineární v používaném rozsahu.

LITERATURA

- Grant č. 203/98/P239, Grantová agentura České republiky.

S08 CHROMATOGRAFIE POLYFOSFÁTŮ

EVA BEDNÁŘOVÁ a LADISLAV SVOBODA

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, n. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika., e-mail: eva.bednarova@upce.cz

Kondenzované fosforečnany různých kovů patří dnes k chemicky a termicky velmi stabilním látkám. To je spolu s dalšími vlastnostmi (asociace fosforečnanů s kationty v roztoku, iontoměničové vlastnosti atd.) předurčuje k řadě možných použití. Vzhledem ke svým multifunkčním vlastnostem se uplatňují polyfosfáty např. jako stabilizační prostředky v potravinářském průmyslu, nebo v různých detergentech a pracích přípravcích jako prostředky upravující tvrdost vody, zvyšují účinek smáčidel a mýdel, podporují dispergaci pevných částic a konečně mají vliv na pH prostředí. Kondenzované fosforečnany jsou vhodné také pro použití v oblasti pigmentů a agrochemie.

S výjimkou nejnižších členů homologické řady (di- a trifosforečnan) jsou tyto látky vyráběny ve formě směsí charakterizovaných pouze celkovým obsahem fosforu, případně tzv. průměrnou délkou řetězce. Iontová chromatografie s gradientovou elucí je metoda umožňující identifikaci, separaci a stanovení jednotlivých složek těchto směsí lišících se délkou řetězce. Vzhledem k tomu, že pro kvantitativní analýzu nejsou na našem trhu k dispozici cenově dostupné standardy polyfosforečnanů, byla pro detekci zvolena metoda fotometrické detekce s postkolonovou derivatizací, založená na hydrolyze polyfosforečnanů na ortofosforečnany a jejich barevné reakci s vanadátomolybdenovým činidlem, umožňující provést kvantitativní vyhodnocení chromatogramu na základě použití ortofosforečnanu jako jediného kalibračního standardu.

Detekční systém, který je dosud všeobecně používán jako dvoustupňový, byl zjednodušen spojením hydrolyzy polyfosfátů s vybarvovací reakcí. Byly optimalizovány podmínky jako koncentrace složek vybarvovacího činidla, koncentrace a složení mobilní fáze, poměry mísení eluátu kolony a činidla, průtokové rychlosti těchto roztoků a doba zdržení polyfosfátů v reaktoru termostátovaném na 95 °C. Chromatografická analýza byla prováděna v jednokolonovém chromatografickém systému na koloně SEPARON HEMA – S 1000 Q-L ve vodném roztoku kyseliny pyromelitové a EDTA III o pH 9 jako mobilní fázi s detekcí při 410 nm.

Výsledky prokázaly, že použitý způsob detekce je vhodný pro kvalitativní i kvantitativní analýzu, použití gradientové eluce výrazně zkrátilo dobu analýzy kondenzovaných fosforečnanů. Navržený chromatografický systém umožnil separaci a stanovení kondenzovaných fosforečnanů až s 20 atomy fosforu v řetězci a lze předpokládat, že bude vhodný i pro delší polyfosfáty.

S09 THE COMPARISON OF GC BEHAVIOUR OF ACYCLIC C₅ – C₈ ALKENES ON SQUALANE AND SILICONE OV-1 STATIONARY PHASES¹

GABRIELA ADDOVÁ^a, LADISLAV SOJÁK^b,
RÓBERT KUBINEC^b, and ANDREJ BOHÁČ^c

^aDepartment of Analytical Chemistry, ^bChemical Institute, ^cDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: addova@fns.umiba.sk

We have evaluated gas chromatographic behaviour of acyclic C₅–C₈ alkenes in a gasoline mixture obtained by FCC (Fluid Catalytic Cracking) of naphtha. The measurements were performed on the squalane and also on silicone OV-1 stationary phases. Difficulties of the identification of all 152 possible acyclic C₅–C₈ alkenes from FCC gasoline are related to the multicomponentity of this mixture and the lack of the alkene reference materials. Only few of the acyclic C₅–C₈ alkene retention indices on widely used silicone stationary phases are known from the literature². Also, not all retention indices are known of acyclic C₅–C₈ alkenes on squalane as the stationary phase 3–8. Many of retention indices on both stationary phases are missing. The known ones have relatively poor

reproducibility in relation to very near retention of some isomers as well as of limitations of GC-MS-FTIR hyphenated techniques by identification. Published retention indices of the acyclic C₅–C₈ alkenes on squalane as the stationary phase from various sources^{3,4,8,9} were used for its mathematical transformation for separation systems prepared and used by us. For the verification of calculated retention indices we have used few commercially available standards of C₅–C₈ isomers and some of C₈ isomers were synthesised by UV irradiation of C₇ alkenes in the presence of diazomethane. The reaction of methylene group insertion is known in abbreviation as MIR^{10,11}. We used also comparison the measured MS spectra to the MS library spectra available in our GC-MS system. The model mixture of all acyclic C₅–C₈ alkenes from FCC gasoline was obtained using silica gel column chromatography with FIA indicator. The acyclic alkenes up to C₈ were identified by description of the retention indices on both squalane and silicone OV-1 stationary phases and were also confirmed by mass spectroscopy. On the basis of measurement of the retention indices we have evaluated the GC behaviour of acyclic C₅–C₈ alkenes on both squalane and silicone OV-1 stationary phases.

REFERENCES

1. Grant No. 1/6108/99, Slovak Grant Agency VEGA.
2. Laub R. J.: *HRCC&CC* 10, 565 (1987).
3. Tourres D. A.: *J. Gas Chromatogr.* 5, 35 (1967).
4. Schomburg G.: *Anal. Chim. Acta* 38, 45 (1967).
5. Loewenguth J. C., Tourres D. A.: *Z. Anal. Chem.* 236, 170 (1968).
6. Hively R., Hinton R. E.: *J. Gas Chromatogr.* 6, 203 (1968).
7. Soják L., Bucinska A.: *J. Chromatogr.* 51, 75 (1970).
8. Rijks J. A., Cramers C. A.: *Chromatographia* 7, 99 (1974).
9. Matukuma A.: *Gas Chromatography 1968*, p. 55. Institute of Petroleum, London, 1969.
10. Dvoretzky I., Richardson D. B., Durrett L. R.: *Anal. Chem.* 35, 545 (1963).
11. Glastrup J.: *J. Chromatogr. A* 827, 133 (1998).

S10 VÝVOJ METÓDY PRE STANOVENIE KOKCIDIOSTATÍK AMPRÓLIA A ETOPABÁTU VO VAJCIACH METÓDOU IP-RPHPLC

MILAN HUTTA^a, MÁRIA CHALÁNYOVÁ^a,
RÓBERT GÓRA^a, ALENA BEDNÁRIKOVÁ^b
a ALOIS LANČ^b

^aKatedra analytickej chémie Prírodovedeckej Fakulty Univerzity Komenského, Mlynska dolina, 842 15 Bratislava, e-mail: gora@fns.uniba.sk, ^bInštitút veterinárnej hygieny a ekológie, Zavorská 11, 918 21 Trnava, Slovenská republika

Problém spoľahlivej analýzy kokcidiostatík, ako problém stopovej a ultrastopovej analýzy vo veľmi komplexných potravínarských matriciách, je stále aktuálny.

Bola vypracovaná metóda pre stanovenie amprólia ((1-[(4-amino-2-propyl-5-pyrimidinyl)metyl]-2-metylpyridínium chlo-

rid) a etopabátu (metyl-4-acetamido-2-etoxybenzoát), ako zložky zvyšujúcej účinnok amprólia, vo vaječnom žltku HPLC) s použitím spektrofotometrického detektora s diódovým polom (DAD). Rezíduá kokcidiostatík boli extrahované z vaječného žltka a bielka viacnásobnou extrakciou vo veľmi kyslom prostredí pri teplote 70 °C, následne zmesou acetonitril/voda v pomere 40/60 (v/v) kombinovanou s oddelením supernatantu centrifugáciou. Spojené extrakty boli doplnené na definovaný objem vodou tak, aby výsledný pomer acetonitril/voda bol 10/90 (v/v). Vzorky boli pred analýzou prefiltrované cez mikrofilter Anotop 10. Iónovo-párovacia HPLC analýza bola uskutočnená na kolóne Purospher RP-18e gradientovou elúciou s využitím mobilných fáz obsahujúcich sodnú soľ kyseliny 1-heptánsulfonovej, fosfátový tlmivý roztok a acetonitril. Pre optimalizáciu separácie bol využitý program pre vývoj HPLC metód ChromSwordAuto spolupracujúci so zariadením LaChrom (Merck-Hitachi). Pri dávkovaní 400 µl extraktu boli dosiahnuté medze stanoviteľnosti na úrovni 25 až 50 µg.g⁻¹ žltka, resp. bielka. Výťažnosti amprólia a etopabátu z bielka sa pohybovali na úrovniach 20 %, a zo žltka 45 % pri opakovateľnosti extrakčného postupu ±2 % pre koncentračné úrovne v rozmedzí 100–300 µg.g⁻¹. Vplyv interferentov bol vyhodnotený použitím vysoko selektívnej detekcie v tandemovom zapojení: HPLC separácia-DAD-derivatizácia amprólia-fluorimetrická detekcia. Prednosťou navrhnutého postupu je jednoduchosť a reprodukovateľnosť.

S11 HPTLC, CAPILLARY GC AND ELECTROSPRAY MASS SPECTROMETRY OF PHOSPHOLIPIDS IN THE STUDY OF COLD ACCLIMATION OF INSECT¹

HELENA ZAHRADNÍČKOVÁ^a, PETRA BERKOVÁ^a,
PETR ŠIMEK^a, and MAGDALENA HODKOVÁ^b

^aDepartment of Analytical Biochemistry, ^bDepartment of Ecophysiology, Institute of Entomology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Czech Republic, e-mail: helenaz@entu.cas.cz

To study the influence of environmental factors on phospholipids composition in insect (*Pyrrhocoris apterus*) following analytical techniques were used: HPTLC for phospholipid class separation, GC for phospholipids fatty acid constituents, ESI QIT MS for characterization of molecular species of phospholipids and phosphorus determination for phospholipids quantification.

HPTLC served as a pre-separation tool for all other mentioned analytical techniques. On HPTLC plates we firstly removed sphingomyelin (SP), phosphatidylcholine (PC), phosphatidylserine (PS), phosphatidylinositol (PI), phosphatidylethanolamine (PE), and cardiolipin (CL). For GC and ESI QIT MS measurements only the most abundant phospholipids, e.g. PE and PC were processed. Fatty acids were quantified by GC as methylesters, prepared by transmethylation of phospholipids with sodium methoxide. PC and PE molecular species were identified by using both positive and negative ESI IT MS.

Positive spectra were used for quantification, negative MSⁿ spectra provided information about types of fatty acids in the structure – about chain length and numbers of double bonds.

The differences in the PC and PE acyl residue structures have been observed in extracts from thoraxes of *P. apterus* with photoperiod and temperature, especially in the position sn-1 of glycerol². Acclimation of the insect to low temperature in autumn/winter period results in the increase of C16:0 acyl residues in PC and PE structures with relative decrease of C18:1 and C18:2 ones³. Excellent correlation between quantitative GC and ESI QIT MS data shows that ESI QIT MS has been a powerful tool for the direct investigation of insect membrane components and their changes during seasonal adaptations.

REFERENCES

1. Grant No. 206/97/0619, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Berková P., Šimek P., Hodková M.: 48th ASMS conference. Long Beach, USA, 2000, Abstract No. 1304
3. Hodková M., Šimek P., Zahradníčková H., Nováková O.: Insect Biochem. Molec. Biol. 29, 367 (1999).

S12 HPLC ENANTIOSELECTIVE SEPARATION OF ALKOXYSUBSTITUTED ESTERS OF PHENYLCARBAMIC ACID ON TEICOPLANIN STATIONARY PHASE

KATARÍNA HROBOŇOVÁ, JOZEF LEHOTAY,
and JOZEF ČIŽMÁRIK

^aDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 831 02 Bratislava, e-mail: hrobon@chtf.stuba.sk, ^bDepartment of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovak Republic

Macrocyclic antibiotics form one of the newest and perhaps the most varied classes of chiral selector. They possess several functional groups which are responsible for multiple stereoselective interactions. The behaviour of teicoplanin-based chiral stationary phase, towards changes in organic and ionic modifiers in mobile phase, was investigated in order to deduce suitable conditions for the liquid chromatographic enantioseparations of a series of alkoxy-substituted esters of phenylcarbamic acid (1-methyl-2-piperidinoethylesters of 2-, 3-, and 4-alkoxyphenylcarbamic acid).

If the studied compounds have a sufficient number of functional groups capable of interacting with the stationary phase, then the best mobile phase choice often consists of polar organic solvents. Methanol and acetonitrile were the non-ionic modifiers tested in the mobile phase while different aliphatic carboxylic acid (formic acid, acetic acid, propionic acid, hexanoic acid) and bases (triethylamine, trimethylamine, diethylamine) were used as ionic modifiers. The influence of the nature and concentration of the modifiers on selectivity, and efficiency of enantioseparation was investigated. It can be supposed that the interaction needed for chiral resolution of

enantiomers involves a charge-charge interaction and hydrogen bonding interactions. It seems that the steric interactions are less important. No enantiomeric separations for analytes with alkoxy-substitution in the 2-position was observed. This can be probably the effect of formation of intramolecular complexes. The best separation efficiency for analytes with alkoxy-substitution in the 3- and 4-position were obtained using mobile phase methanol/acetonitrile 75/25 (v/v) containing 17.5 mM acetic acid and 7.1 mM diethylamine.

The elution order of enantiomers was to find out by measuring of optical rotation of fraction after HPLC separation. The first eluted enantiomer for all tested analytes rotates the plain of polarized light on right (+) and the second eluted enantiomer rotates on left (-).

The different interaction of two enantiomers with the stationary phase leading to chiral discrimination can be expressed as the difference in the free energy $-\Delta_{1,2}\Delta G^\circ$. The results show the very small energy differences (230–450 J.mole⁻¹) depend on position and length of alkoxy-substitution) which is needed for chromatographic resolution of enantiomers of derivatives of phenylcarbamic acid. It is therefore obvious, that binding of two enantiomers to a given chiral site may involve different amounts of energy simply because one of the enantiomers, for steric reason, might be forced to adopt an energetically less favourable conformation. The position of alkoxy-substitution has an effect on free energy of enantiomeric separation for the alkoxy-substituted esters of phenylcarbamic acid. The highest values of $-\Delta_{1,2}\Delta G^\circ$ (> 300 J.mole⁻¹) were obtained for derivatives with 4-alkoxy-substitution, which also had the highest separation efficiencies.

S13 DETERMINATION OF AMINO DERIVATIVES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING CAPILLARY ELECTROPHORESIS^{1,2}

MARTIN PUMERA, JAN MUZIKÁŘ, JIŘÍ BAREK,
and IVAN JELÍNEK

Charles University, Department of Analytical Chemistry, Albertov 2030, 128 43 Prague 2, Czech Republic, e-mail: mpumera@email.cz

Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) belong to those substances whose occurrence in the environment can be causally connected with an increased cancer rate^{3,4}. NPAHs are reduced in organism to their aminoderivatives (APAHs), which are excreted in urine.

The aim of this work was to develop a simple and sensitive method for the determination of APAHs based on the utilization of capillary electrophoresis (CE). The model mixture of APAHs, 2-aminofluorene, 2,7-diaminofluorene, 1-aminonaphthalene, 1-aminopyrene and 6-aminochrysene was studied. Because of the low solubility of the tested APAHs in water, the mixture of phosphate buffer with methanol was used as the background electrolyte (BGE).

At first, the influence of pH of the BGE on electrophoretic behaviour was investigated in the range of pH from 2.3 to 4.1. For the resolution there are critical two pairs of peaks, 2-aminofluorene and 1-aminonaphthalene; 1-aminopyrene and 6-

-aminochrysene, which are structurally related. The effective mobility of 2,7-diaminofluorene is higher than those of the others because of the presence of two basic amino groups.

The effect of methanol as an organic modifier was studied in the range of 30–60 % (v/v). The separation efficiency was evaluated by chromatographic optimization function (COF). The optimal BGE for the separation consist of phosphate buffer of pH 2.3 and 30 % of methanol where baseline separation for all five analytes was achieved.

The detection limits were $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ for 2-amino-fluorene, $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ for 2,7-diaminofluorene, $6.5 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ for 1-aminonaphtalene, $3.4 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ for 1-aminopyrene and $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ for 6-aminochrysene.

REFERENCES

1. Grant No. 1788/2000, Charles University Development Fund.
2. Grant No. 203/98/1187, Grant Agency of the Czech Republic.
3. Anonymous: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 33: *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 2: Carbon Blacks, Mineral Oils and Some Nitroarenes*. IARC, Lyon 1984.
4. Anonymous: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Vol. 46: *Diesel and Gasoline Exhausts and Some Nitroarenes*. IARC, Lyon 1989.

S14 ANALYTICAL EVALUATION OF NEWLY SYNTHETIZED ACRIDINE DERIVATIVES BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS¹⁻³

RADKA MATALOVÁ^a, IVAN JELÍNEK^a,
JACQUE BARBE^b and MARTIN PUMERA^a

^aCharles University, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Prague, Czech Republic, e-mail: ijelinek@natur.cuni.cz, ^bGerctop Ura CNRS 1411, Faculté de Pharmacie, Marseille, France

In the present study, a capillary electrophoresis (CE) method was developed for the analytical evaluation of newly synthesized acridine derivatives.

A rapid, sensitive and specific assay for the determination of selected acridine derivatives is described. Optimization of pH of background electrolyte makes it possible to achieve good selectivity towards studied compounds. Developed method was successfully applied for purity testing of the substances and proved to be highly selective towards various impurities⁴. From point of view of the number of separated impurities and their relative abundances obtained data are fully comparable to the results provided by HPLC. Calibration data confirmed linear response for all compounds of interest in the concentration range $0.001\text{--}0.5 \text{ mg.ml}^{-1}$, high sensitivity and detection limits lower than 1 mg.l^{-1} . The described assay proved to be suitable for rapid identification of studied substances and evaluation of their purity. The results indicated in this paper suggested the usefulness of proposed method in pharmaceutical analytical practice.

Table I

The structures and signal to noise ratio of studied derivatives (Uncoated fused silica, 75 mm I.D. effective length of 50 cm, total length of 65 cm; Pressure 1000 Pa/6s; U = 25 kV, detection: UV, l = 200 nm)

Code	R ₁	R ₂	s/n ^a [c = 1 mg.ml ⁻¹]
BG 4	-CH ₃	-H	20.5
BG 51	-SCH ₃	-H	24.6
BG 138	-SCH ₃	-OCH ₃	20.0
BG 981	-SCH ₂ CH ₃	-OCH ₃	16.7
BG 980	-SCH ₂ CH ₂ CH ₃	-OCH ₃	18.4

^a s/n signal to noise ratio; N = 5; a = 0.05

REFERENCES

1. Grant No. 237/1999/B CH/PřF, Grant Agency of the Charles University.
2. Grant No. 1788/2000, Charles University Development Fund.
3. Grant No. J13/98:113100002.
4. Košťálová I., Jelínek I., Zimová N., Barbe J.: *Chem. Lett.* 91, 369 (1997).

S15 EXTRAKCE MIKROKONCENTRACÍ PLATINOVÝCH KOVŮ DO PEVNÝCH SORBENTŮ A JEJICH STANOVENÍ METODOU ICP-AES

RENATA VLAŠÁNKOVÁ a LUMÍR SOMMER

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: vlasankova@fch.vutbr.cz

Poslední dobou se věnuje stále větší pozornost analytické chemii platinových kovů, zejména platině. Platinové kovy se ve stále větší míře dostávají do životního prostředí. Hlavní příčinou je použití platiny a ostatních platinových kovů jako katalyzátorů. Ve stacionárních katalyzátorech používaných v průmyslu dochází k pozoruhodným únikům těchto kovů do životního prostředí¹. Mobilními zdroji platiny a palladia jsou automobilové katalyzátory. Zde se tyto kovy používají ke snižování obsahu CO a uhlovodíků ve výfukových plynech. Nemalé je také využití platinových kovů v lékařství jako protinádorových metalofarmak (cytostatik), které se používáním dostávají do odpadních vod lékařských zařízení.

Platinové kovy jsou těžké toxické kovy a jejich zvyšující se obsah v životním prostředí představuje rizikové faktory pro

naše zdraví. V průmyslových oblastech a velkých městských aglomeracích byla nalezena zvýšená množství platiny v prachovém spadu kolem frekventovaných silnic a také v říčních sedimentech. Předpokládá se, že je zde platina vázána na hmotu huminových kyselin a fulvokyselin¹. Dále se předpokládá se, že platina z automobilových emisí tvoří deposit kolem silnic, který může být za určitých podmínek vymýván do okolních vodních toků.

Protože se ale platinové kovy v životním prostředí vyskytují ve velmi nízkých koncentracích, je nutno je zakonzentrovat. Nejeffektivnější metodou zkoncentrování platinových kovů je metoda extrakce do tuhé fáze (SPE – solid phase extraction). Mezi nejčastěji používané sorbenty patří hydrofobní sorbenty s povrchově imobilizovanými činidly, komplexující nebo chelatující sorbenty, vláknité chelatující sorbenty, iontoměniče atd.²

Platinové kovy jsme zakonzentrovali ve formě iontových asociátů jejich halogenokomplexů s kationaktivními tenzidy na sorbentech na bázi modifikovaného silikagelu^{3,4}. Kovy byly po eluci příslušným elučním činidlem stanoveny atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) v axiálním uspořádání. Návržnosti 20 µg Pt, Pd, Ir a Os z 50 ml syntetického roztoku činily 95–105 %.

Tato optimalizovaná metodika byla využita pro analýzu vzorků životního prostředí, pro stanovení platinových kovů v půdních a vodních systémech.

LITERATURA

1. *Platinum. Environmental Health Criteria 125*. World Health Organization, Geneva (1991).
2. Vlašánková R., Sommer L.: *Chem. Listy* 53, 200 (1999)..
3. Otruba V., Strnadová M., Skalníková B.: *Talanta* 40, 221 (1993).
4. Vlašánková R., Otruba V., Bendl J., Fišera M., Kanický V.: *Talanta* 48, 839 (1999).

S16 PŘÍSPĚVEK KE STANOVENÍ CHLORFENOLŮ METODOU SPEKTROFOTOMETRIE V UV A VIS

ROMANA ŠTĚPÁNKOVÁ^a, LUDĚK JANČAŘ^b
a LUMÍR SOMMER^a

^aVysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 118, 612 00 Brno, e-mail: stepankova@fch.vutbr.cz, ^bMasarykova univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra chemie, Poříčí 7, 603 00 Brno, Česká republika

Chlorfenoly jsou reaktivní toxické sloučeniny s významnou biologickou aktivitou. Jejich vzrůstající koncentrace v povrchových a odpadních vodách ovlivňuje biologické rovnováhy v životním prostředí. Z možných chlorfenolů byly v práci studovány: 2-chlorfenol, 3-chlorfenol, 4-chlorfenol, 2,3-dichlorfenol, 2,4-dichlorfenol, 2,5-dichlorfenol, 2,6-dichlorfenol, 2,3,4-trichlorfenol, 2,3,5-trichlorfenol, 2,3,6-trichlorfenol, 2,4,6-trichlorfenol a pentachlorfenol.

Běžně používaná standardní metoda stanovení fenolu 4-aminoantipyrinem (4-AAP) byla testována a optimalizována pro jednotlivé chlorfenoly na základě absorpčních spekter reakčních produktů s použitím různých oxidačních činidel

a pH prostředí. Citlivost stanovení vybraných chlorfenolů v optimálních pomínekách při pH 10 s použitím $K_3Fe(CN)_6$ a EDTA je podstatně ovlivněna polohou a počtem Cl-substituentů fenolu.

Výsledky podrobného studia UV-absorpčních spekter fenolu a jednotlivých chlorfenolů v závislosti na pH a přítomnosti komplexotvorných činidel umožňují simultánní stanovení skupin chlorfenolů v 0,1 M a 1 M-NaOH v přítomnosti EDTA s použitím multivariánní kalibrace a a po vyhodnocení absorbančních dat metodou PLS (Partial-Least-Squares). Tento postup bude aplikován pro stanovení fenolu a chlorfenolů v povrchových, resp. odpadních vodách.

S17 POROVNÁNÍ METOD URČUJÍCÍCH POČET KOMPONENT Z UV-VIS SPEKTER¹

JINDŘICH ČAPEK a MILAN MELOUN

Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: jindrich.capek@upce.cz

Určení počtu částic v roztoku je prvním důležitým krokem před vlastní kvalitativní a kvantitativní analýzou spektrálními metodami². Z literatury bylo shromážděno celkem 13 modifikací metody hlavních komponent (PCA)²⁻¹⁴.

Porovnání metod bylo zkoumáno pomocí algoritmu INDICES¹⁵, vytvořeného v systému S-Plus, v němž byla také zpracována testovací experimentální data a simulovaná data.

Testované metody lze rozdělit do dvou skupin, a to do skupiny „přesných“ metod⁶, které určují počet aktivních komponent v roztoku porovnáním s velikostí experimentální chyby a do skupiny „aproximativních“ metod, které jsou většinou založeny na empirických funkcích, vycházejících z velikostí vlastních čísel.

Většina metod určovala správný počet aktivních komponent ze souboru UV-VIS spekter s proměňovanou koncentrací komponent až do velikosti parametru SER = 10 (Signal to Error Ratio = poměr maxima absorbance ku velikosti směrodatné odchylky měření), pouze dvě metody, RESO a IND určovaly správný počet aktivních komponent až do parametru SER = 6.

V systému jedné minoritní částice za přítomnosti dvou částic majoritních určovaly metody RESO a IND správný počet aktivních komponent až do relativního zastoupení minoritní částice 0,5 až 1 %. Ostatní zpravidla v této oblasti selhávaly a vyžadovaly relativní zastoupení minoritní částice alespoň 1,5 %. Všechny metody si také dobře poradily s kolinearitou a heteroskedasticitou ve spektrech.

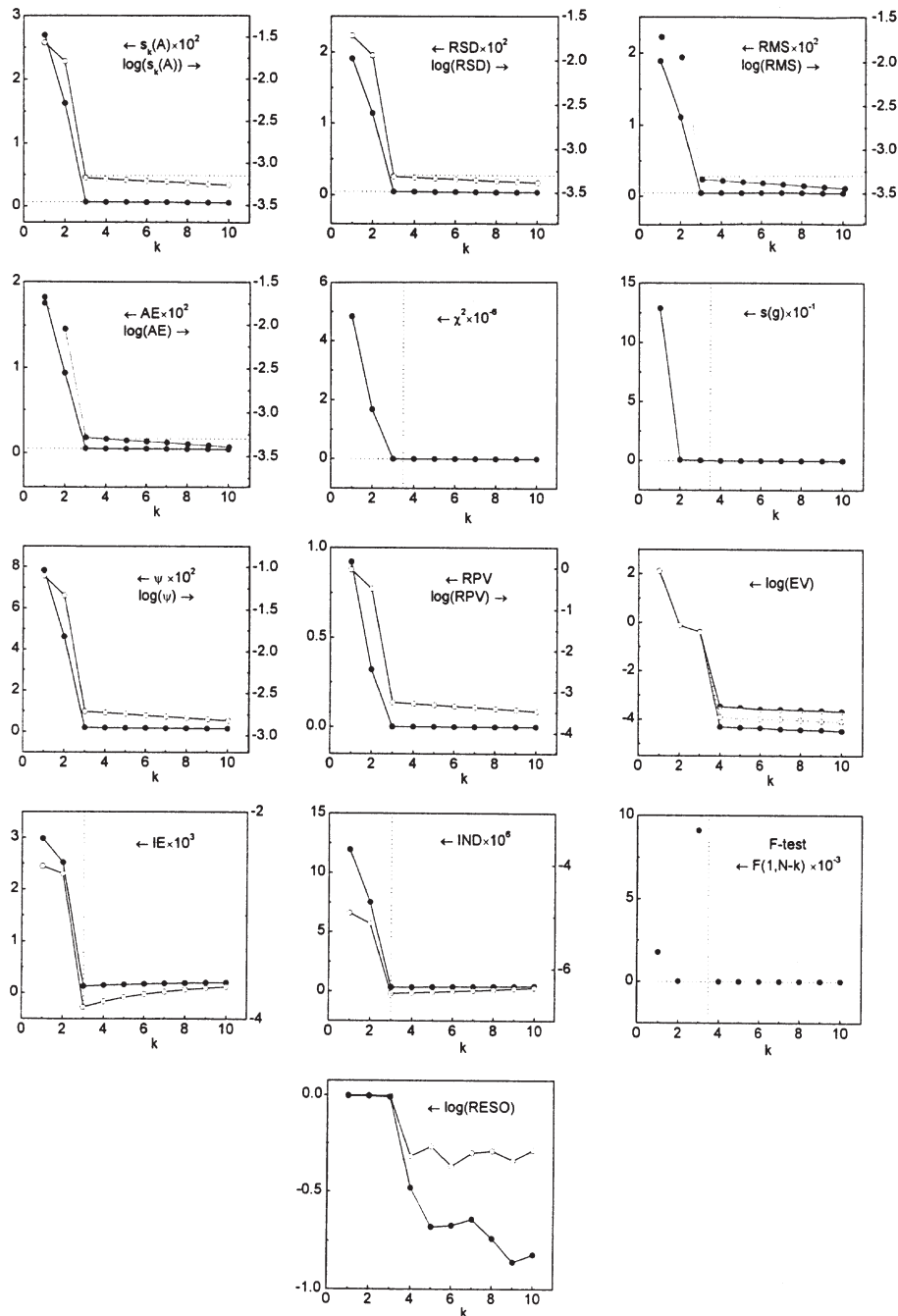
Pro více jak čtyři komponenty se osvědčily i derivační metody SD a ROD, navržené Elbergalim a kol.¹⁴, které pro nižší počet aktivních komponent však neumožňují správné určení.

Pro zjištění velikosti experimentální chyby bylo použito Wernimont-Kankareho metody⁷, která se osvědčila jako kritérium přesnosti používaného spektrofotometru.

Metody používající takto získaný odhad experimentální chyby spolu s metodami RESO (která však vyžaduje pro zvýšení své spolehlivosti vějíř o minimálně 20 spektrech) a IND se ukázaly všestranně výhodné a lze je doporučit ve většině případů.

LITERATURA

- Grant č. 303/00/1559, Grantová agentura České republiky.
- Malinowski E. R.: *Factor Analysis in Chemistry*, 2nd edn. Wiley, New York 1991.
- Meloun M., Havel J., Högfeltd E.: *Computation of Solution Equilibria*. Horwood, Chichester 1988.
- Malinowski E. R.: *Anal. Chem.* 49, 612 (1977).
- Zeng-Ping Chen, et al.: *J. Chemom.* 13, 15 (1999).
- Dean J. M., v: *Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics Illustrated by Case Studies*. (Breton R. G., ed.) Elsevier, Amsterdam 1992.
- Kankare J. J.: *Anal. Chem.* 42, 1322 (1970).
- Bartlett M. S.: *Brit. J. Psych. Stat. Sec.* 3, 77 (1950).
- Hugus Z. Z. Jr., El-Awady A. A.: *J. Phys. Chem.* 75, 2954 (1971).
- Rossi T. M., Warner I. M.: *Anal. Chem.* 54, 810 (1986).
- Kaiser H. F.: *Educ. Psych. Meas.* 20, 141 (1966).
- Kindsvater J. H., Weiner P. H., Klingens T. J.: *Anal. Chem.* 46, 982 (1974).

Obr. 1. Zobrazení výsledku 13 metod PCA pro roztok tří spektrálních standardů (CuSO_4 , CoSO_4 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

13. Catell R. D.: *Multivariate Behavioral Research* 1, 245 (1966).
14. Elbergali A. K., Nygren J., Kubista M.: *Anal. Chim. Acta* 379, 143 (1999).
15. Algoritmus INDICES: meloun.upce.cz/indices

S18 ŠTÚDIUM CHELÁTOTVORNÝCH VLASTNOSTÍ 3-FENYLHYDRAZÓN-2,3-DIOXOINDOLU¹

ADAM KOŠTURIÁK, KAROL FLÓRIÁN
a ZDENEK TOKÁR

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, e-mail: kostur@kosice.upjs.sk

Je pomerne dávno známe, že niektoré deriváty 2,3-dioxoindolu, t.j. izatínu, sa používajú v analytickej chémii na dôkaz a stanovenie niektorých kovových iónov. Zo štúdia štruktúry týchto látok vyplynulo, že tieto deriváty obsahujú kovovým iónom substituovateľný vodík, resp. voľné elektrónové páry. Pri reakcií s kovovými iónmi tieto dávajú pred-

poklady pre vznik kovových chelátov. K takýmto derivátom možno zaradiť aj 3-fenylhydrazón izatínu.

Z literárnych údajov je známe, že 3-fenylhydrazón izatínu reaguje s Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} iónmi v neutrálnom až mierne alkalickom prostredí. Teoretické predpoklady v porovnaní aj s inými derivátmi izatínu tohto typu, poukazovali na možnosť jeho reakcií s celým radom kovových iónov. Preto sa pristúpilo k systematickému štúdiu chelátotvorných vlastností tohto činidla. Pri tom sa vychádzalo s predpokladov, že sa 3-fenylhydrazón izatínu, rovnako ako aj samotný izatín, v závislosti od pH roztokov môže vyskytovať vo viacerých molekulových a iónových formách. Preto po zhotovení distribučných diagramov výskytu jednotlivých molekulových a iónových foriem činidla, v závislosti od pH, pristúpilo sa k štúdiu jeho chelátotvorných vlastností. Toto štúdium sa prevádzalo v prostrediach o rôznom pH. Pri tom sa použili postupne prostredia: NaOH , NH_4OH , $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, CH_3COONa , HNO_3 , ako aj samotné vodno-alkoholické prostredie. Výsledky sú uvedené v tabuľke I.

Z údajov uvedených v tabuľke I vyplýva, že 3-fenylhydrazón izatínu v závislosti od pH roztokov poskytuje charakteristické reakcie s celým radom kovových iónov. Reakcie s niektorými kovovými iónmi sú atypické a po ich rozpracova-

Tabuľka I

Prehľad reakcií 3-fenylhydrazónu izatínu (3-FHiz) s kovovými iónmi, A – reakcia uskutočnená pridávaním roztoku katiónu k vodno-alkoholickému roztoku činidla, v ktorom bolo upravené prostredie, B – reakcia uskutočnená pridávaním vodno-alkoholického roztoku činidla k roztoku katiónu, v ktorom bolo upravené prostredie

3-FHiz	Vodno-alkoholický roztok 3-FHiz	3-FHiz v prostredí CH_3COONa		3-FHiz v prostredí NH_4OH	3-FHiz v prostredí $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$		3-FHiz v prostredí NaOH		
		A	B		A	B	A	B	
Ag^+	–	žl.-or. zr.	tmavožl. zák.	žl. zr.	hn.-čer. zr.	–	žl. r.	hn. zr.	hn. zr.
Hg^+	–	or. zr.	tmavožl. zr.	tmavožl. zr.	zel. zr.	zel. zr.	zel. zr.	hn. zr.	hn. zr.
Pb^{2+}	–	žl. zr.	žl. zákal.	žl. zr.	or. zr.	žl. zr.	žl. zr.	žl. zr.	or. zr.
Hg^{2+}	–	or. zr.	tmavožl. zr.	žl.-or. zr.	or. zr.	žl. zr.	žl.-siv. zr.	čer. zr.	čer. zr.
Cu^{2+}	–	hn. r.	zel. r.	žl. zr.	hn. zr.	zel. r.	žl. zr. v zel.-modr. roz.	hn. r.	hn. zr.
Bi^{3+}	–	žl. r.	žl. zr.	žl. zr.	žl. r.	žl. zr.	žl. z.r	zl. zr.	or. r.
Cd^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	tmavožl. zr.	–	žl. zr.	or. priehľ. zr.	žl. zr.
As^{2+}	–	žl. r.	–	žl. zr.	žl. r.	–	žl. zr.	–	or. r.
Sb^{3+}	–	žl.-biela zr.	žl. zr.	žl. z.r	žl. zr.	žl. zr.	žl. zr.	zl. zr.	žl. zr.
Sn^{2+}	–	žl. zr.	žl. zr.	žl. zr.	žl. zr.	zl. zr.	žl. zr.	zl. zr.	žl. zr.
Ni^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	or.-hn. zr.	–	žl. zr.	hn.-or. zr.	čer.-hn. zr.
Co^{2+}	–	žl. r.	or. zák.	žl. zr.	čer.-hn. zr.	slabohn. r.	zel. zr. v hn. r.	hn. r.	čer.-hn. zr.
Fe^{3+}	–	žl. zr.	čer.-hn. r.	žl. zr.	or.-hn. zr.	čer.-hn. klkovitá zr.	žl.-or. zr.	zl. zr.	žl. zr.
Fe^{2+}	–	žl. zr.	žl. zák.	žl. zr.	zel. zr.	zel. zr.	zel. zr.	zel. zr.	tmavožl. zr.
Mn^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	svetlo hn. zr.	or.-hn. zr.	or.-hn. zr.	žl. zr.	hn.-čer. zr.
Al^{3+}	–	žl. zr.	žl. zák.	žl. zr.	žl. zr.	–	žl. zr.	–	žl. zr.
Zn^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	tmavožl. zr.	–	žl. zr.	–	slaboor. zr.
Cr^{2+}	–	žl. zr.	slaboor. zák.	žl. zr.	žl. zr.	slabý or. zák.	žl. zr.	žl.-zel. zr.	or. r.
Ba^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	or.-hn. zr.	–	žl. r.	slabý žl. zák.	or.-hn. r.
Sr^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	žl. zr.	–	žl. r.	slabý žl. zák.	or.-hn.
Ca^{2+}	–	žl. zr.	–	žl. zr.	slaboor. zr.	slabý žl. zák.	žl. zák.	žl. zr.	or. zr.
Mg^{2+}	–	žl. r.	or. zák.	žl. zák.	tmavožl. zr.	–	žl. zr.	or. zák.	or. r.

Žl. – žltá, čer. – červená, or. – oranžová, zel. – zelená, hn. – hnedá, r. – roztok, zr. – zrazenina, zák. – zákal

ní by bolo možné použiť toto činidlo v analytickej chémii pri ich dôkaze resp. stanovení. Navyiac niektoré kovové cheláty tohto činidla sa javia ako vysokoteplotné organické magnetika.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6079/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.

S19 VPLYV pH NA ŠTRUKTÚRU 3-TIOSEMIKARBAZÓN-2,3-DIOXOINDOLU¹

ALEXANDER HANUDEL^a, ADAM KOŠTURIAK^b
a KAROL FLÓRIÁN^b

^aImuna š.p., Jarková 17, 082 22 Šarišské Michaľany, ^bKatedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, e-mail: kostur@kosice.upjs.sk

Chemický model acidobázických rovnováh 3-tiosemikarbazón-2,3-dioxoindolu bol upresnený pomocou programu MAGEC (cit.²) pre zásaditú oblasť a pomocou programu ESAB2M (cit.³) pre kyslú oblasť titračnej krivky. Potenciometrické merania boli vykonávané v 20 % roztoku metanolu pri iónovej sile 1 mol.dm⁻³ NaCl. Pre zásaditú oblasť boli vypočítané dve disociačné konštanty $pK_1 = 10,95$ a $pK_2 = 8,34$ a hodnota Hamiltonovho R-faktora 1,4. Pre kyslú oblasť boli vypočítané hodnoty $pK_3 = 6,70 \pm 0,09$, $pK_4 = 2,17 \pm 0,05$ a $pK_5 = 1,61 \pm 0,09$ so smerodatnou odchýlkou v titre 0,0007. 3-Tiosemikarbazón-2,3-dioxoindolu ma schopnosť prijímať tri protóny v kyslej oblasti, pričom v porovnaní s protonizovanou iónovou formou základnej študovanej látky 2,3-dioxoindol z $pK_2 = 2,10 \pm 0,02$, je v rovnováhe s prvou protonizovanou formou pri $pK_3 = 6,70 \pm 0,09$, ktorej koncentrácia v roztoku, oproti ďalším iónovým formám je najväčšia v intervale pH 3–6. Pri pH 4,4 dosahuje distribučný koeficient prvej iónovej formy 3-tiosemikarbazón-2,3-dioxoindolu maximum a táto forma je v roztoku najstabilnejšia.

LITERATURA

1. Grant č. 1/6079/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. May P., Williams D. R.: *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. Plenum Press, New York 1985, p. 37.
3. Rigano J., Meloun M.: *Talanta* 33, 525 (1986).

20 FOTOMETRICKÉ ŠTÚDIUM ACIDOBÁZICKÝCH ROVNOVÁH 2,3-DIOXOINDOLU V ROZTOKOCH RÔZNYCH pH (cit. ¹)

ALEXANDER HANUDEL^a, ADAM KOŠTURIAK^b
a KAROL FLÓRIÁN^b

^aImuna š.p., Jarková 17, 082 22 Šarišské Michaľany, ^bKatedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, e-mail: kostur@kosice.upjs.sk

Analýzou spektrofotometrických dát boli potvrdené predchádzajúce potenciometrické merania spracované programom

ESAB2M². Na základe vypočítaných hodnôt $pK_2 = 2,10 \pm 0,02$ so smerodatnou odchýlkou v titre 0,0007 a $pK_1 = 10,68 \pm 0,08$ so smerodatnou odchýlkou v titre 0,0014 možno uvažovať o existencii troch iónových foriem 2,3-dioxoindolu. Spektrofotometrické merania upresnili a potvrdili chemický model acidobázickej rovnováhy. UV-VIS spektrum 2,3-dioxoindolu bolo rozložené na štyri časti v závislosti od pH. V prvej časti (rozpätie pH 1,34–4,14) bol určený izobestický bod pri $\lambda_{\text{izos1}} = 267$ nm, čo potvrdzuje existenciu dvoch nezávislých svetlocitlivých častíc. Pre rozpätie pH 4,14 až 7,60 boli určené tri izobestické body $\lambda_{\text{izos2}} = 235$ nm, $\lambda_{\text{izos3}} = 267$ nm a $\lambda_{\text{izos4}} = 299$ nm, čo potvrdilo existenciu štyroch nezávislých častíc. Dve častice iónové a dve molekulové prislúchajúce keto a enol forme. V oblasti pH 9,80–12,40 vznikol posun $\lambda_{\text{max}} = 253$ nm k nižším hodnotám a $\lambda_{\text{max}} = 321$ nm, k vyšším hodnotám – tento je málo intenzívny. Príčinou týchto posunov je roztrhnutie 5-členného kruhu 2,3-dioxoindolu. Navrhnutý model bol potvrdený výpočtom hodnosti matice zo spektrofotometrických dát programom TRIANG, ktorá úzko súvisí s počtom nezávislých častíc v roztoku. Pre kyslú oblasť hodnosť matice sa rovná dvom a pre zásaditú oblasť štyrom. Pri výpočte hodnosti adsorbčnej matice pre celú oblasť pH sa jej hodnota rovná štyrom.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/6079/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. May P., Williams D. R.: *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, str. 37. Plenum Press, New York 1985.

S21 REGRESNÉ METÓDY TVORBY CHEMICKÉHO MODELU PRI ŠTÚDIU ACIDOBÁZICKÝCH ROVNOVÁH¹

ALEXANDER HANUDEL^a, ADAM KOŠTURIAK^b,
KAROL FLÓRIÁN^b a ZDENA SISÁKOVÁ^a

^aImuna š.p., Jarková 17, 082 22 Šarišské Michaľany, ^bKatedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovenská republika, e-mail: kostur@kosice.upjs.sk

Praktický význam regresných metód pri štúdiu acidobázických rovnováh súvisí z určením jednotlivých iónových a molekulových foriem látok a ich distribúcie v roztoku v závislosti od pH, čo v dôsledku vplyva na vlastnosť produktu vysušeného z takéhoto roztoku. Pri riešení chemického modelu sa použila jedna z najosvedčenejších metód – nelineárna metóda Levenberg-Marquardtová. Algoritmus tejto metódy zdieľa s gradientnými metódami schopnosť konvergovať z počiatočného odhadu, ktorý môže byť mimo oblasť konvergenie pre iné metódy a zároveň s metódou Taylorového radu ma schopnosť približovať sa k výsledku rýchlo aj potom, ak je v jeho blízkosti. Tento algoritmus, využívaný programom ESAB2M, bol zvolený ako najvhodnejší na riešenie praktických problémov potenciometrického štúdia acidobázických rovnováh v roztoku. Na základe určenia rovnovážnych konštánt a simulácie distribúcie jednotlivých zložiek v roztoku a ich iónových a molekulových foriem v závislosti od pH sa podarilo nájsť riešenie, ako možno zlepšiť chuťové a pachové vlastnosti

prípravkov pre pacientov s metabolickou poruchou oxidácie fenylalanínu na tyrozín – fenylketonúriou, vyrábaných v podniku Imuna, Šarišské Michaľany².

LITERATURA

1. Grant č. 1/6079/99, Grantová agentúra Slovenskej republiky.
2. Sisáková Z., Táčnerová M.: *Fenylketonúria, diagnostikovanie a liečba*. Imuna, Šarišské Michaľany 1994.

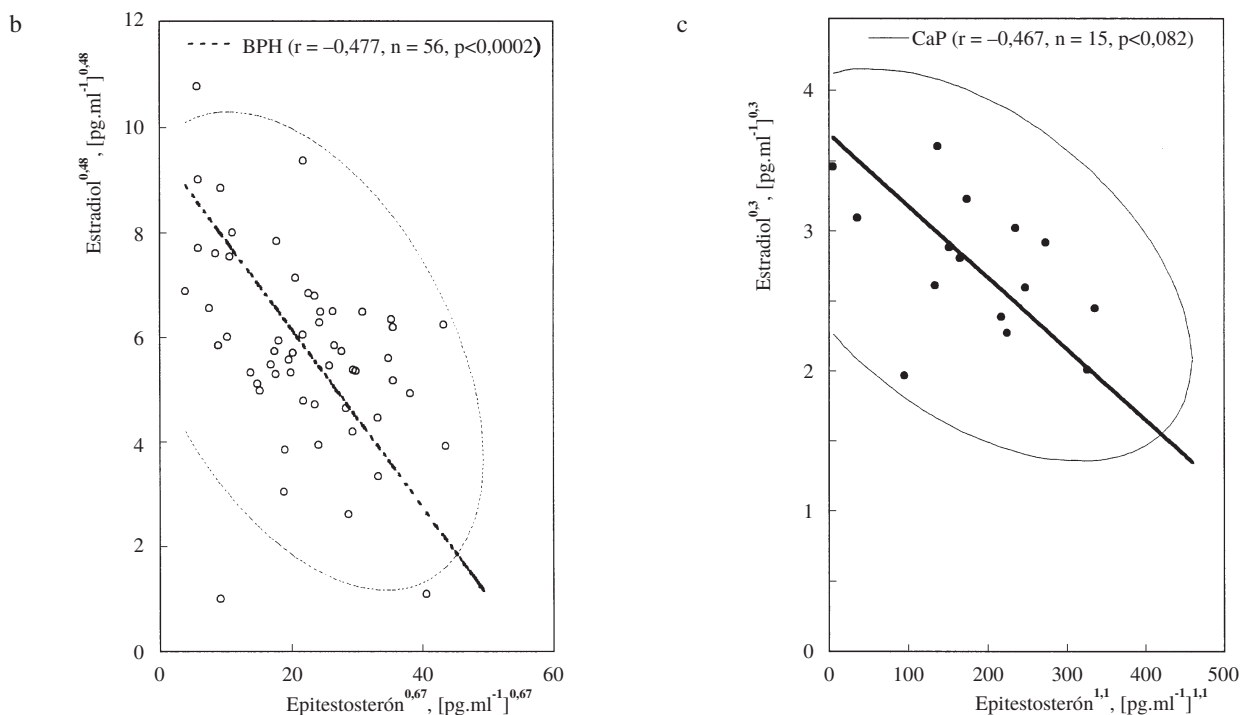
S22 VYUŽITÍ TRANSFORMACÍ PŘI ZPRACOVÁNÍ BIOLOGICKÝCH DAT¹

MARTIN KODL a MARTIN HILL

Endokrinologický ústav, Národní třída 8, 116 94 Praha, Česká republika, e-mail: mkodl@endo.cz

Předpokladem použití většiny metod statistické analýzy je přiblížení gaussovskému rozdělení² dat. Rozdělení biologických dat však bývá převážně nesymetrické a často nehomogenní. Všechny proměnné bývají zatíženy experimentální chybou. Jednou z možností, jak správně hodnotit vztahy mezi proměnnými, je korelační analýza. Použití transformací při úpravě dat ke korelační analýze je dokumentováno na příkladu, jehož cílem je vyhodnocení vztahů mezi sérovými hladinami epitestosteronu, estradiolu, testosteronu, IGF-1 a prostatického specifického antigenu u skupiny 56 mužů s benigní

prostatickou hyperplazií (BPH) a u skupiny 15 mužů s karcinomem prostaty³ (CaP).



Obr. 1. Srovnání korelace sérového estradiolu a epitestosteronu u skupiny pacientů s benigní prostatickou hyperplazií (BPH) a u skupiny pacientů s karcinomem prostaty CaP). a – Obě skupiny pacientů, původní data s redukovanými hlavními osami a 95 % konfidenčními elipsoidy po retransformaci; b – Skupina pacientů s BPH, proměnné po transformaci na minimální šikmost s redukovanými hlavními osami a 95 % konfidenčními elipsoidy po transformaci; c – Skupina pacientů s CaP, proměnné po transformaci na minimální šikmost s redukovanými hlavními osami a 95 % konfidenčními elipsoidy

Tabulka I

Parciální korelace 2. řádu mezi dvojicemi proměnných u spojených dat z obou skupin pacientů ($n = 71$) s adjustací na konstantní věk, párové korelace proměnných transformovaných mocninnou transformací a Spearmanovy pořadové korelace jsou uvedeny nad a pod diagonálou. Korelační koeficienty a odpovídající hladiny významnosti jsou v horní a dolní části buněk. Tučný text zdůrazňuje statistickou významnost ($p < 0,05$)

r =	Věk	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
p < ...		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
r =	0,000	PSA	0,093	-0,066	0,024	0,035
p < ...	1,000		0,442	0,587	0,843	0,771
r =	0,000	0,128	IGF-1	0,111	0,109	-0,293
p < ...	1,000	0,292		0,362	0,371	0,014
r =	0,000	-0,100	0,049	E2	0,373	-0,426
p < ...	1,000	0,411	0,685		0,001	0,000
r =	0,000	-0,019	0,111	0,434	T	-0,152
p < ...	1,000	0,878	0,359	0,000		0,208
r =	0,000	0,034	-0,277	-0,441	-0,079	EpiT
p < ...	1,000	0,782	0,020	0,000	0,515	

Pro úpravu dat směrem k symetrii byla použita mocninná i pořadová transformace. U obou skupin byla vypočteny matice párových korelací s adjustací na konstantní věk. Obě metody transformace vedly k blízkým výsledkům (tabulka I). Byla nalezena negativní korelace IGF-1 a epitestosteronu a vysoce významná negativní korelace epitestosteronu a estradiolu. Křivkové vztahy s nehomogenními rozptyly mezi epitestosteronem a estradiolem přešly po mocninné transformaci u obou skupin pacientů na vztahy přímkové se zřetelnými symetrickými elipsoidy bodů kolem redukováných hlavních os (obr. 1b, c). Pro vizuální srovnání jsou znázorněny společně obě závislosti před transformací spolu s retransformovanými redukovánými hlavními osami a 95 % konfidenčními elipsoidy (obr. 1a). Je zřejmé, že v korelaci estradiolu a epitestosteronu u pacientů s BPH a CaP není výrazný rozdíl.

Estradiol a IGF-1 jsou považovány za aktivátory proliferace buněk prostaty^{4,5}. Na druhé straně epitestosteron je inhibiátorem enzymů, které se účastní tvorby androgenů^{6,7}. Negativní korelace epitestosteronu s aktivátory buněčného růstu v prostatě naznačuje možnou roli epitestosteronu jako antikancerogenního faktoru v prostatické tkáni.

LITERATURA

- Grant NB 5398-3, Interní grantová agentura Ministerstva zdravotnictví České republiky.

- Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Edice PLUS, Praha 1994.
- Johnson D. E.: *Applied Multivariate Methods for Data Analysis*. Duxbury Press, Pacific Grove 1998.
- Hill M., Bílek R., Šafařík L., Stárka L.: *Physiol. Res.* (2000), v tisku.
- Culig Z., Hobisch A., Cronauer M.V., Hittmayr A., Radmayr C., et al.: *Cancer Res.* 54, 5474 (1994).
- Audy M.C., Vacher P., Duly B.: *Eur. J. Endocrinol.* 135, 367 (1996).
- Bičíková M., Hampl R., Stárka L.: *J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.* 43, 721 (1992).
- Stárka L., Hampl R., Bičíková M., Jelínek R., Doskočil M.: *Physiol. Res.* 40, 317 (1991).

S23 STANOVENÍ DOPAMINU, 5-HYDROXYTRYPTAMINU A JEJICH METABOLITŮ V MOZKU POTKANA METODOU HPLC¹

MARCELA BIELAVSKÁ a JIŘÍ KASSA

Katedra toxikologie Vojenské lékařské akademie Hradec Králové, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, Česká republika, e-mail: bielavska@pmfhk.cz

Byla vyvinuta rychlá a citlivá metoda pro současné stanovení dopaminu (DA), 5-hydroxytryptaminu (5-HT), a jejich metabolitů – kyseliny 3,4-dihydroxyfenyloctové (DOPAC), 3-methoxytyraminu (3-MT), kyseliny homovanilinové (HVA) a kyseliny 5-hydroxyindoloctové (5-HIAA) v přesně definovaných částech mozku potkanů^{2,3}. Vzorky mozku s přídatkem vnitřního standardu a heparinu byly deproteinovány kyselinou chloristou s obsahem Na₂EDTA a siričitanu sodného. Po homogenizaci, odstředění a filtraci byl supernatant přímo injektován do chromatografického systému s reversní fází a elektrochemickou detekcí. Lineární odpověď každé ze sledovaných látek ležela v rozmezí 12–350 ng.ml⁻¹ mozečkového homogenátu (0,14–3,5 ng na kolonu). Celková výtěžnost (recovery) metody byla vyšší než 95 %. Metoda byla aplikována na analýzu aktivit biogenních aminů v části mozku potkana po expozici sarinem.

LITERATURA

- Grant č. 66020397202, Ministerstvo obrany České republiky.
- Wester P., Johansson K., Klinteback F., Winblad B.: *J. Chromatogr.* 415, 261 (1987).
- Wester P., Gottfries J., Winblad B.: *J. Chromatogr.* 415, 275 (1987).

S01 VÝBĚR VHODNÝCH EXTRAČNÍCH METOD PRO DETEKCI TRANSGENNÍ DNA V POTRAVINÁCH

KAMILA ZDENKOVÁ, DANIELA PINTÉROVÁ,
JARMILA PAZLAROVÁ a KATEŘINA DEMNEROVÁ

Ústav biochemie a mikrobiologie, VŠCHT, Technická 5, Praha 6, Česká republika, e-mail: zdenkovk@vscht.cz

Již více než deset let se pro vytváření nových hospodářsky využitelných organismů používají metody moderních biotechnologií, využívající metod molekulární genetiky, založené na cíleném přenosu genů. Vznikající organismy jsou nazývány geneticky modifikované. Do dědičného základu organismu se vnáší prověřený gen o známém složení a funkci, nesoucí pouze požadovanou vlastnost, ostatní geny zůstanou prakticky nedotčeny. Rozvoj moderních biotechnologií umožňuje takové změny, ke kterým by v přírodě nemohlo dojít. Uplatnění těchto biotechnologických postupů v zemědělství a v potravinářském průmyslu přináší značné úspory nákladů a může pomoci vyřešit problém nedostatku potravin způsobený neustále se zvyšující populací obzvláště v zemích třetího světa.

Zkušenosti s genovým inženýrstvím jsou zatím jen krátkodobé. Na základě principu předběžné opatrnosti musí být respektováno, že by použití geneticky modifikovaných organismů mohlo mít i nechtěné následky pro lidské zdraví i přírodu. Vznikají tím určitá omezení, ale rychlý vývoj této technologie a jejího použití je předpokladem, že zkušenosti budou přibývat a tím omezení klesat¹.

Využití těchto moderních biotechnologií při výrobě potravin dává spotřebiteli vybrat, zda technologii akceptují či nikoliv. Kvalifikované rozhodnutí vyžaduje dostatečné informace. K zajištění takových informací je nutné rozvinout kvalitativní i kvantitativní metody detekce. Existuje řada metod použitelných pro stanovení geneticky modifikovaných organismů a z nich vyrobených potravin – PCR, Southern hybridizace, detekce exprese transgenu na úrovni RNA, určení aktivity transgenu a detekce markerových enzymů^{2,3}. Všechny uvedené metody mají určitá omezení, ať již citlivost, možnost ovlivnění ostatními složkami potravin, vhodnost metody pro daný materiál nebo cenu stanovení.

Naše práce je zaměřena na stanovení geneticky modifikovaných organismů pomocí PCR. Prvním krokem navrhovaného postupu je extrakce DNA z potravinového vzorku⁴. Bylo testováno několik druhů extrakčních metod vhodných pro získání genomové DNA z rostlinných buněk. Z dostupných komerčních testů byl testován WizardTM (Promega, USA). Dále byla genomová DNA extrahována alkalickou metodou, ROSE metodou, CTAB metodou a spojením CTAB a fenol/chloroformové extrakce⁵. Množství extrahované DNA bylo určeno spektrofotometricky pomocí UV světla o vlnové délce 260 nm. Čistota extrahované DNA byla určena z poměru absorbancí při 260 a 280 nm.

Schopnost amplifikace byla ověřena PCR reakcí. Byly použity primery komplementární ke konzervativní sekvenci nekódující oblasti genomu chloroplastu⁶. Velikost amplifikovaných produktů je mezi 500–600 bp.

Dále bude extrahovaná DNA podrobena vlastní PCR reakcí⁷, po které bude následovat analýza amplifikovaného produktu. Cílem projektu je vyvinout PCR metody kontroly při-

tomnosti transgenní DNA v potravinách a specifikace použití pro konkrétní potraviny.

LITERATURA

1. Směrnice číslo 90/220/EHS o záměrném uvolňování geneticky modifikovaných organismů do životního prostředí. Květen 1990: 15.
2. Lin J.-J., Kuo J., Saunders J. A., Beard H. S., MacDonal M. H., Kenworthy W., Ude G. N., Matthews B. F.: *Plant Molec. Biol. Reporter* 14, 156 (1996).
3. Longstaff M., Edmonds H. S., Newell C. A.: *Plant Molec. Biol. Reporter* 13, 363 (1995).
4. Zimmermann A., Lüthy J., Pauli U.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 207, 81 (1998).
5. Hupfer Ch., Hotyel H., Sachse K., Engel K.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 205, 442 (1997).
6. Pietsch K., Waiblinger H. U., Brodmann P., Wurz A.: *Dtsch Lebensm. Rdsch.* 93, 35 (1997).
7. Hübner P., Studer E., Häfliger D., Stadler M., Wolf Ch., Looser M.: *Accred. Qual. Assur.* 4, 292 (1999).

S02 PRODUCTION OF THERMOSTABLE INULIN-DEGRADING ENZYME BY THERMOPHILIC *BACILLUS SP.* 11

KRISTINA UZUNOVA, ANNA VASSILEVA,
ROSITZA MANDEVA, ANNA DEREKOVA,
VIARA IVANOVA, ALEXANDRA TONKOVA,
and MARGARITA KAMBOUROVA

Institute of Microbiology, Bulgarian Academy of Sciences, 26 Academician G. Bontchev Str., 1113 Sofia, Bulgaria

In the past few years many studies were focused on the use of inulin for microbial production of high-fructose syrups and ethanol. Thermophilic bacterial strain *Bacillus sp.* 11, isolated from Bulgarian hyperthermal spring, was used for production of inulin-degrading enzyme, active on inulin and sucrose.

The methods of Gordon et al.¹ were used for the characterization of the strain. Enzyme production was carried out in a fermentor (New Brunswick, 350 ml working volume) at 60 °C, pH 8.5, aeration rate 1.0 vvm and agitation rate 400 rpm. The cell immobilization on polysulphone membranes was performed as described by Dobрева et al.² Concentration of the supernatant was done by ultrafiltration (membrane PM 30). Inulinase and invertase activities were determined according to Allais et al.³

The selected thermophilic strain 11 was Gram (+) aerobic rod-shaped bacterium forming ellipsoidal terminal spores swelling the sporangia. Its optimal growth temperature was 60–65 °C and optimal growth pH 8.0–8.5. The kinetics of growth and enzyme production are shown in Fig. 1. A biphasic cell growth was observed (probably because of the presence of two carbon sources, inulin and peptone) and maximal optical density of 1.52–1.54 was reached in 4th and 7th hour, respectively. The specific growth rate was 1.72 h⁻¹ and the doubling time 24.2 min. The highest activity on inulin (0.305 U.ml⁻¹) was established in the end of exponential phase (4 h), maximal

activity on sucrose (1.08 U.ml^{-1}) in the end of stationary phase (12 h).

Cells of thermophilic *Bacillus sp.* 11 were successfully immobilized on polysulphone membranes (pore sizes 0.2 and 0.43 μm). The biocatalysts showed 60–90 % higher enzyme activity in comparison to the control of free cells (Figs. 2 and 3). Their operational stability was high – after 10 days

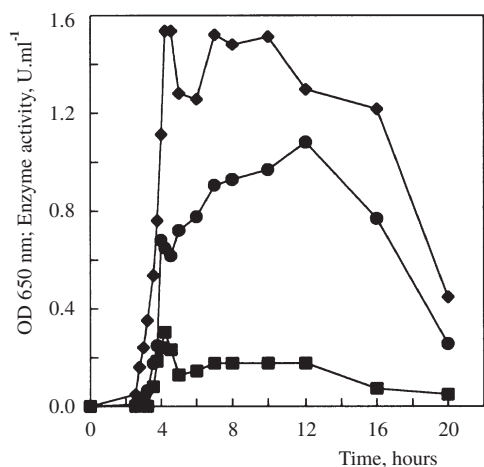


Fig. 1. Kinetics of enzyme production in fermentor by strain *Bacillus sp.* 11, \blacklozenge OD 650 nm, \blacksquare Inulase, \bullet Invertase

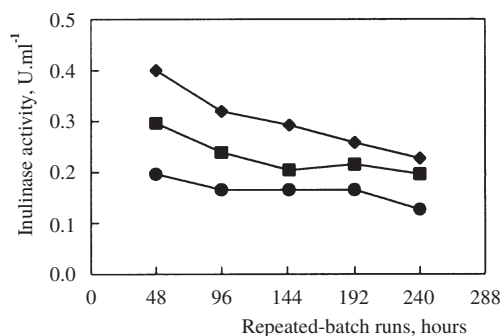


Fig. 2. Inulinase activity from semi-continuous cultivation of free and membrane-immobilized cells of *Bacillus sp.* 11, \blacklozenge size 0.2, \blacksquare size 0.43, \bullet control

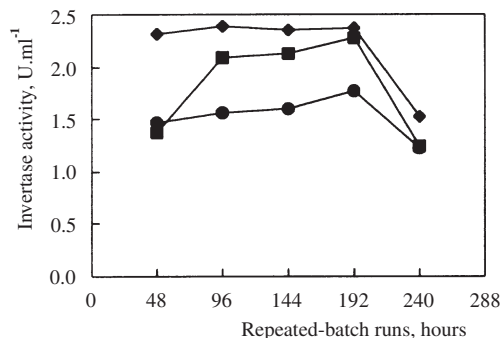


Fig. 3. Invertase activity from semi-continuous cultivation of free and membrane-immobilized cells of *Bacillus sp.* 11, \blacklozenge size 0.2, \blacksquare size 0.43, \bullet control

(240 h) repeated-batch cultivation, residual inulinase activity was 60–66 %. The residual invertase activity of PS-0.43 mm – membrane-immobilized cells was 90.5 % at 240 h of cultivation (data not shown).

Enzyme preparation, derived by ultrafiltration, was 8.1–8.0-fold concentrated towards inulinase and invertase activities, respectively. After treatment at 60 °C for 60 min enzyme preparation retained 73 % of initial inulinase activity and 86 % of initial invertase activity.

Thermophilic strain *Bacillus sp.* 11 offers the following advantages for large-scale enzyme production:

- extracellular enzyme synthesis at 60 °C (reduced possibility of contamination);
- short fermentation time;
- high operational stability of the membrane-immobilized cells;
- high thermostability of the enzyme preparation.

REFERENCES

1. Gordon R. E., Haynes W. C., Pang. C. H.: *The Genus Bacillus*. Handbook 427, US Dep. Agric. Washington 1973.
2. Dobrova E., Tonkova A., Ivanova V., Stefanova M., Kabaivanova L., Spasova D.: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 20, 166 (1998).
3. Allais J.-J., Hoyos-Lopes G., Baratti J.: *Carbohydr. Polymers* 7, 277 (1987)

S03 RESVERATROL V ČERVENÝCH VÍNECH Z JIHMORAVSKÝCH VINAŘSKÝCH OBLASTÍ

JIRÍ TOTUŠEK^a, NADĚŽDA VRCHOTOVÁ^b, JAN TRÍŠKA^b a LADA MAREČKOVÁ^a

^aÚstav preventivního lékařství LF MU, Žerotínovo n. 9, 662 43 Brno, e-mail: jtotu@med.muni.cz, ^bÚstav ekologie krajiny AV ČR, Branišovská 31, 370 05 Č. Budějovice, Česká republika

Příznivé působení mírné konzumace révového vína na lidský organismus včetně jeho preventivních účinků je známé již z dob Hippokratových. Od 70. let tohoto století se ve víně hledají a stanovují biologicky aktivní látky, které mohou být za toto působení odpovědné. Program MONIKA zaměřený na sledování kardiovaskulárních onemocnění poukázal na obtížně vysvětlitelný fenomén, kdy při porovnávání výsledků ze dvou regionálních center tohoto programu – jihofrancouzského města Toulouse a hlavního města Severního Irsku Belfastu vyšlo najevo, že v Toulouse je nemocnost a úmrtnost mužů středního a vyššího věku 4–5× nižší než v Belfastu, přičemž výskyt rizikových faktorů je v obou městech přibližně stejný. Tento jev je známý jako tzv. francouzský paradox¹⁻³. Vzhledem k odlišným výživovým zvyklostem obyvatel obou měst, zejména v konzumaci alkoholu (Francouzi konzumují převážně víno), je francouzský paradox často přisuzován této skutečnosti.

Vedle možného preventivního působení mírné konzumace alkoholu proti kardiovaskulárním chorobám byly hledány další látky, které by k prevenci těchto civilizačních onemocnění

přispívaly. Mezi ně lze zařadit některé chemoprotektivní složky vína, zejména polyfenoly. Vedle kvercetin, katechinu, epikatechinu, kyseliny gallové a dalších, byla soustředěna pozornost na resveratrol¹.

Resveratrol – chemicky 3,5,4'-trihydroxystilben – se vyskytuje ve formě *trans*- a *cis*-izomeru. Ve vinné révě (*Vitis vinifera*) představuje stresový metabolit (fytoalexin) produkováný jako odpověď na biotický stresor – houbové napadení. Slouží rovněž jako prekurzor dimerního derivátu ϵ -viniferinu a trimerního α -viniferinu. Resveratrol je přítomen ve slupkách bobulí především modrých odrůd révy vinné, následně pak i v červených vínech. V čerstvých bobulích je obsažen *trans*-izomer, ve vínech je i minoritní *cis*-izomer⁵.

Vedle modrých odrůd révy vinné je resveratrol produkován jako antifungicidní látka některými luštěninami, např. podzemnicí olejnou (*Arachis hypogea*).

Na obsah resveratrolu ve vínech má průkazný vliv zejména druh a odrůda vinné révy, zeměpisná šířka, nadmořská výška, ročník, technologie zpracování hroznů, stárnutí vín, rovněž kontaminace a stresory působící během vývoje bobulí hroznů⁵.

Chemoprotektivní účinek resveratrolu na lidské zdraví se projevuje zejména v antioxidačním, antiaterogenním a antikancerogenním působení. Resveratrol má zřejmě významnou úlohu v prevenci kardiovaskulárních chorob. Má vliv na srážení krve, na LD-lipoproteiny. Působí na snížení hladiny tuku v krevním séru. Antioxidační aktivita při peroxidaci lipidů v liposomech je výsledkem spolupůsobení celkového obsahu polyfenolů ve vínech.

Ze čtyřech vinařských oblastí moravského regionu bylo získáno 19 vzorků odrůdových vín (8 odrůd) jakostního stupně jakostní, pozdní sběr a výběr z hroznů. Všechny vzorky byly ročník 1999. Resveratrol byl stanoven pomocí HPLC na koloně s C₁₈ jako stacionární fází. Jako mobilní fáze byla použita směs acetonitril–voda. Víno nebylo před nástřikem nijak upravováno.

Největší obsahy resveratrolu (rozsah 3,73 až 7,83 mg.l⁻¹) byly nalezeny ve vínech jakostního stupně *jakostní* z velkopavlovické oblasti, přičemž absolutně nejvyšší hodnotu vykazovala Frankovka (7,83 mg.l⁻¹). Je zajímavé, že kvalitnější vína z této oblasti, tzn. jakostní stupeň pozdní sběr a výběr z hroznů vykazovala hodnotu pouze 0,05 mg.l⁻¹. Druhá vinařská oblast s vyššími obsahy resveratrolu je oblast znojemská, nejvyšší hodnota byla zaznamenána opět u Frankovky (5,57 mg.l⁻¹). Obsahy resveratrolu u vín ze strážnické oblasti se pohybují okolo 1 mg.l⁻¹. Pro další hodnocení bude nutno vzít v úvahu i vlastní technologické postupy u jednotlivých výrobců.

LITERATURA

1. Renaud D., De Lorgeril M.: Lancet 339, 1523 (1992).
2. Zloch Z.: Výživa a potravinářství 51, 56 (1996).
3. Ducimetière P., et al.: Am. J. Epidem. 143, 1089 (1996).
4. Soleas G. J., et al.: J. Clin. Lab. Anal. 11, 287 (1977).
5. Kopec K.: Zahradnictví – Hort. Sci. (Prague) 26, 135 (1999).
6. Marečková L.: Závěrečná bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, Lékařská fakulta, Brno 2000.

S04 OBSAH RUTINU V JERLÍNU JAPONSKÉM, POHANCE OBECNÉ A ROUTĚ VONNÉ¹

JAROMÍR LACHMAN, MATYÁŠ ORSÁK
a VLADIMÍR PIVEC

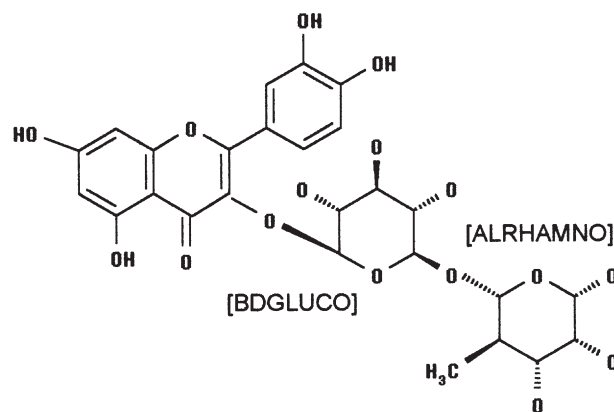
Katedra chemie Agronomické fakulty České zemědělské univerzity, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Česká republika, e-mail: lachman@af.czu.cz

Fenolické sloučeniny jsou účinnými antioxidanty, neboť mají schopnost likvidovat volné radikály mastných kyselin jako donory vodíkových atomů, přičemž se samy stávají volnými radikály. Fenolické radikály jsou mnohem stabilnější než ostatní radikálové intermedie díky rezonanci, takže nevyvolávají oxidaci lipidů. Mnohé flavonoidy jsou schopné vázat kovové ionty, což zamezuje působení těchto iontů jako katalyzátorů, které zvyšují počet volných radikálů. Některé flavonoidy jsou schopny pomáhat regulovat aktivitu antioxidačních enzymů superoxidodismutasy (SOD) a glutathion-peroxidasy (GPX). Jako zachytávače volných radikálů jsou proanthokyanidiny 50× účinnější než vitamin E a 20× účinnější než vitamin C.

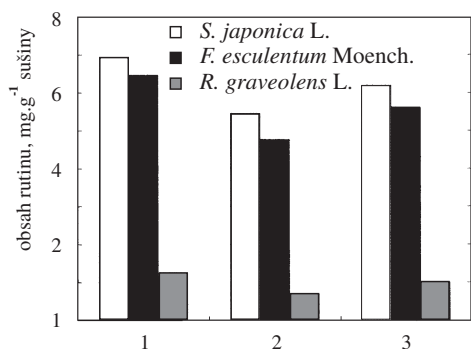
Ve flavonoidním komplexu léčivých rostlin je obvykle nejvíce zastoupen rutin² (obr. 1). Nejznámějším účinkem rutinu je jeho pozitivní vliv na elasticitu cév a regulaci jejich permeability a dále skutečnost, že pozitivně ovlivňuje absorpci vitamínu C a zabraňuje jeho oxidaci. Rutin udržuje cévy pevné a pružné, zamezuje tvorbě krevních sraženin, chrání organismus před fragilitou krevních kapilár, stimuluje účinek vitamínu C a adrenalinu, spolu s dalšími flavonoidy působí antioxidačně, ovlivňuje aktivitu enzymů a blokuje škodlivé radikálové reakce. Rutin se doporučuje aplikovat při hypertenzi, ateroskleróze, toxémiích, má také antihistaminový účinek.

Nejefektivnější antioxidační účinek ze sedmi flavonoidů byl zjištěn u rutinu. Za ním následoval naringin a kvercetin. U rutinu a naringinu byl zjištěn preventivní účinek proti poškození sliznice žaludku při konzumaci alkoholu. Spolu s kvercetinem a silymarinem byl rutin shledán jako možná chemopreventivní látka při studiu rakoviny plic³⁻⁵.

Jako slibné zdroje rutinu byly analyzovány nařezky pohanky obecné (*Fagopyrum esculentum* Moench., Natura, Děčín), routy vonné (*Ruta graveolens* L., ČZU Praha-Suchdol) a droga



Obr. 1. Struktura rutinu, [ALRHAMNO] = α -L-rhamnopyranosa, [BDGLUCO] = β -D-glukopyranosa



Obr. 2. Obsah rutinu v analyzovaných rostlinách: 1 – HPLC HPP 5001: *S. japonica* L., *F. esculentum* Moench., *R. graveolens* L.; 2 – HPLC Waters™ 600S: *S. japonica* L., *F. esculentum* Moench., *R. graveolens* L.; 3 – průměrné hodnoty: *S. japonica* L., *F. esculentum* Moench., *R. graveolens* L.

jerlínu japonského (*Sophora japonica* L., Čína, Paul Müggenburg, Hamburg a Natura, Děčín). Navážené vzorky byly extrahovány 80 % vodným methanolem v Soxhletově přístroji na vodní lázni po dobu 24 hodin, poté kvantitativně převedeny do 250 ml odměrných baněk a doplněny po rysku. Pět ml tohoto extraktu bylo doplněno do objemu 50 ml 80 % vodným methanolem. Pět, resp. 10 ml zředěného extraktu bylo doplněno do 250 ml 80 % vodným methanolem a použito pro HPLC stanovení.

Pro stanovení rutinu v extraktech bylin metodou HPLC s izokratickou elucí jsme optimalizovali složení mobilní fáze. Použili jsme kapalinový chromatograf Waters s UV-VIS monitoringem v oblasti 200–400 nm vybaveném autosamplrem: Waters™ (stavebnicový systém – čerpadlo Waters™ 600 S, autosampler Waters™ 717 plus, detektor Waters™ PDA 996 – UV-VIS pro identifikaci v UV a viditelné oblasti, kolona – Watrex 250× mm Separon SGX C18 7 μm). V soustavě složené z [H₂O:CH₃COOH 99:1] (A) a methanolu (B) byl poměr A:B měněn v rozsahu 70:30 až 40:60. Jako optimální se ukázal poměr 55(A):45(B), kdy bylo dosaženo nejlepšího rozdělení pík na chromatogramu a vhodného retenčního času ($R_T = 15,67$ min.). Jako standard byl použit trihydrát rutinu (Fluka Chemie AG CH-9470 Buchs, Switzerland): C₂₇H₃₀O₁₆·3H₂O, >94 % (HPLC) v koncentracích 0,1, 0,2 a 0,4 mg.ml⁻¹.

Jerlín japonský obsahoval rutinu 54,4–69,1 mg.g⁻¹ sušiny (průměrně 61,8 mg.g⁻¹ sušiny), nať pohanky 47,5–64,5 mg.g⁻¹ sušiny (průměrný obsah rutinu 56,0 mg.g⁻¹ sušiny) a nať routy vonné 6,9–12,5 mg.g⁻¹ sušiny (průměrný obsah rutinu 9,68 mg.g⁻¹ sušiny) (obr. 2). Výsledky stanovení rutinu ve dvou vzorcích jerlínu japonského potvrzují uplatnění extraktů jerlínu jako nejbohatšího rostlinného zdroje pro získávání rutinu a korespondují s údaji uváděnými v literatuře⁶. Z našich zdrojů rutinu je nejbohatší pohanka obecná (až 6,45 % rutinu v sušině nati) a tento obsah je srovnatelný s obsahem stanoveným v jerlínu japonském⁷. Vzhledem ke stoupajícímu zájmu o pohanku u nás a vysokému obsahu rutinu se pohanka jeví jako náš nejvýznamnější zdroj rutinu⁸ ať již pro účely farmaceutické jako droga, tak i pro účely potravinářské jako fytonutrient s vysoce pozitivním efektem na zdraví člověka. Třetím bohatým nalezeným zdrojem rutinu byla nať routy vonné (až 1,25 % v sušině). Nalezený obsah rutinu ji řadí

k našim významným zdrojům. Toto zjištění odpovídá údajům literatury⁹, udávajícím obsahy rutinu v sušině pro routu vonnou 2,03 % a pro další druhy tohoto rodu *R. bracteosa* 2,18 %, *R. macrophylla* 1,81 %, *R. montana* 2,93 %, *R. chalepensis* 2,86 % a *R. graveolens* 2,03 %. Nejmladší lístky a výhonky lze používat čerstvé do salátů jako bohatý zdroj rutinu, neboť stejně jako květy mají vysoký obsah této složky.

Obsahem rutinu jsou routa vonná i pohanka bohatší než některé jeho zdroje ze Středomoří. Např. kapari (*Capparis spinosa* L.) obsahuje v sušině v květních pupenech 0,76 %, v listech 0,24 % a v plodech 0,19 % rutinu¹⁰.

LITERATURA

1. Výzkumný záměr č. MSM 4100002, AF, Česká zemědělská univerzita v Praze.
2. Karmazín H., Hubík J., Dušek J.: *Seznam léčiv rostlinného původu*. Avicenum, Praha 1984.
3. Chang C. J., Ashendel C. I., Geahlen R. L., Mc Laughlin J. L., Waters D. J.: *In Vivo* (Greece) 10, 185 (1996).
4. Hertog M. G. L., Hollman P. C. H.: *Eur. J. Clin. Nutr.* 50, 63 (1996).
5. Meltzer M., Malterud K. E.: *Scand. J. Nutr.* 41, 50 (1997).
6. Sabirov K. A., Abdullabekova V. N., Kamilov Kh. M., Pak E. A.: *Uzb. Biol. Zh.* 4, 60 (1991).
7. Shimizu M., Ohta G.: *J. Pharm. Soc. Japan* 71, 885 (1951).
8. Lachman J., Hradecká D., Pivec V.: *Sb. XXV. semináře o jakosti potravin a potravinových surovin*, MZLU Brno, 3.3. 1998, 10.
9. Bodalski T., Malcher E.: *Acta Polon. Pharm.* 21, 55 (1964).
10. Turkoz S., Toker G., Sener B.: *J. Fac. Pharm., Gazi* 12, 17 (1995).

S05 SECONDARY CAROTENOIDS IN ALGAE

JITKA OČENÁŠKOVÁ^a, JIŘÍ KOPECKÝ^b,
ONDŘEJ FOLTÝN^a, and DALIBOR ŠTYS^c

^aDepartment of Food Chemistry and Biotechnology, Faculty of Chemistry, University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, e-mail:ocenaskova@fch.vutbr.cz, ^bDivision of Autotrophic Microorganisms, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, 379 81 Třeboň, ^cLaboratory of Biomembranes, Faculty of Biological Sciences, University of South Bohemia, 370 05 České Budějovice, Czech Republic

At present is general knowledge about 600 natural carotenoids, that differ in their physiological and commercial significance and together qualitative and quantitative representation in living organisms. One of the commercially important carotenoids is astaxanthin as a pigmentation source for aquaculture or egg yolk. This carotenoid imparts distinctive orange-red colouration to the animals and contributes to consumer appeal in the marketplace. In addition, it has been shown that astaxanthin would possess a higher antioxidant activity than β-carotene or α-tocopherol as a lipophilic oxygen quencher. Since animals cannot synthesise astaxanthin, the pigment must be supplemented in the feeds of farmed species. Particularly

fish farming currently provides more than 20 % of the seafood consumed in the world and salmon is one of the most important aquacultured products. Production of farmed salmon has increased dramatically in the past decade. Most fish farmers are using synthetic astaxanthin in feeds, but the price is rather high (\$2,500 per kg), and has not been approved for use as a feed supplement in all countries. Furthermore, the synthetic astaxanthin preparations may contain unnatural configurational and cis-trans isomers or some residual by-products. There is also a strong trend toward using natural sources of feed nutrients. All these factors have contributed to interest in natural sources of carotenoids in general and astaxanthin in particular. Based on current production trends, it is expected that possibly over 100 tons of astaxanthin will be required in the year 2000. This potential demand could open a large market for biotechnologically produced astaxanthin and other carotenoids as an economical alternative to chemically synthesized carotenoids in the field of feed supplement.

Although astaxanthin is an abundant carotenoid in animals, only a few microorganisms have been reported to synthesize astaxanthin. Several researches have evaluated crustacean as pigment sources for trout and salmon. Carotenoid levels in most crustacean preparations, however, are usually quite low (10–200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and satisfactory pigmentation requires the addition up to 25 % by weight of the chitinous extract to the bulk diet. The yeast *Phaffia rhodozyma*, which is one of the possible candidates for industrial scale production of astaxanthin, has been extensively investigated for its production. Unfortunately, the absolute configuration of yeast astaxanthin is quite opposite (3*R*,3'*R*) of astaxanthin normally occurred in salmon (3*S*, 3'*S*). In addition to these drawbacks the content of astaxanthin in the yeast *P. rhodozyma* is also very low (500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Few research, however, has been devoted to practical carotenoid production by autotrophic algae. The most promising green alga *Haematococcus pluvialis* contain much higher amount of astaxanthin in its biomass (500 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Unfortunately, this alga exhibit several disadvantageous characteristics: slowly growing, low growth temperature and light requirement for cultivation and particularly the cell wall of encysted *Haematococcus* is very tough and difficult to fracture by conventional grinding techniques.

The purpose of our work was to accomplish a systematic screening of various algae species in the respect of their capability to accumulate secondary carotenoids, particularly astaxanthin. We tested over 40 alga strains for their ability to adopt environmental stress. Exposure of the photosynthetic apparatus of algae to stress condition (high light irradiance and environmental starvation) was used for testing both short time and long time changes in carotenoid content and composition. We found dramatic changes in photosynthetic pigments composition during exposure to stress conditions. Results can be summarized into several points.

1. The short-time pigment changes were observed at all algae strains tested. The changes in carotenoid composition were strongly depending on the individual algal strains. The short time changes in carotenoid composition were characteristic by fast drop of violaxanthin content accompanied by slow decreasing of other primary carotenoids (neoxanthin, lutein, β -carotene).

2. The long time carotenoid changes were observed at few

algal strains only and were accompanied by massive accumulation of secondary carotenoids, particularly astaxanthin (free, mono- and diester), canthaxanthin and small amount of echinenone.

3. We found a correlation between enhanced biosynthesis of secondary carotenoids and decrease of others pigments (chlorophylls and primary carotenoids) upon stress conditions. We conclude, therefore, that secondary carotenoids are formed from other photosynthetic pigments rather than synthesised *de novo* from exogenous carbon source.

4. We selected four most promising algal strains – *Bracteococcus medium*, *Spongiochloris typeca*, *Chlorosarcinopsis aggregata* and *Pleurastrum tercinoidium* – which containing over 400 mg of secondary carotenoids per 1 g of dry biomass. Over 90 % of secondary carotenoids were found to be esterified (astaxanthin free form, mono- and diester).

5. Among these four selected strains *Pleurastrum tercinoidium* and *Chlorosarcinopsis aggregata* showed high potential to produce secondary carotenoids and showed maximum yield of production of astaxanthin while *Spongiochloris typeca* and *Bracteococcus medium* showed better production of canthaxanthin.

Although the above conclusions appear to be fairly straightforward, we think that will be necessary to continue in this work to confirm these our preliminary results. Especially the secondary carotenoids biosynthesis and their accumulation kinetic in dependence to different environmental stress will require further investigation. A greater understanding of the protective mechanisms of algae to the environmental stress conditions would provide a good basis upon, which will be possible to prepare some arrangement leading to enhanced biosynthesis of secondary carotenoids. Last but not least, the continuity of systematic screening work is also very promising way to reveal potentially attractive algal strains. In this respect over than 5,000 algal strains there are in the nature but only a restricted number (about 50) of algae have so far been used in experimental research for potential industrial application. Some of the exploitation options for biotechnological purposes connected to the metabolic diversity of the algal strains are good prerequisite to find some biotechnologically interesting strains.

S06 VLIV VYBRANÝCH STRESOVÝCH FAKTORŮ NA PRODUKCI KAROTENOIDŮ KVASINKOU RHODOTORULA GLUTINIS

BRONISLAV SLOVÁK, IVANA MÁROVÁ
a MILAN DRDÁK

Ústav chemie potravin a biotechnologií, VUT Brno, Purkyňova 118, Brno, Česká republika, xyslovak@email.cz

Karotenoidy jsou skupina sekundárních metabolitů s významnými biologickými účinky a řadou průmyslových aplikací. Jsou produkovány fotosyntetizujícími organismy od anoxygenních fotosyntetizujících bakterií přes cyanobakterie, houby a vyšší organismy, jakož i řadou nefotosyntetizujících bakterií, kvasinek a plísní. V rostlinách se uplatňují při fotosyntéze, při absorpci světelných kvant i jako ochrana proti destruktivní fotooxidaci. Vykazují také řadu pozitivních fy-

ziologických účinků, jako je antioxidační, fotoprotektivní, antimutagenní a antikarcinogenní efekt. Dosud bylo objeveno více než 600 derivátů karotenoidů, většina z nich obsahuje lineární uhlovodíkový řetězec se 40 atomy uhlíku a 3–5 konjugovanými dvojnými vazbami¹.

Průmyslová kvasinka *Rhodotorula glutinis* používaná zejména k obohacení krmných směsí je producentem α - a β -karotenu a oxidovaných derivátů torulenu a torularhodinu². K maximální produkci pigmentů dochází ve stacionární fázi³. V předložené práci je sledován vliv vybraných stresových faktorů na produkci uvedených karotenoidů kulturou *R. glutinis*. Pozornost byla zaměřena především na vliv kyslíku a oxidačního stresu, změn teploty, osvětlení, pH a na limitující složky živného média. Pigmenty byly extrahovány z povrchových membrán kvasinek, identifikovány a kvantifikovány za použití vysokoúčinné kapalinové chromatografie na reverzní fázi⁴.

Kvasinku *R. glutinis* lze považovat za dobrého producenta lipidických látek včetně lipofilních karotenoidů. Nejlepším zdrojem uhlíku je glukóza, jako zdroj dusíku je možné použít směs organických (kvasničný extrakt) a anorganických substrátů ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), přičemž za optimálních podmínek celkové výtěžky lipidů představují asi 12 % sušiny. Optimální pH pro produkci karotenoidů je 6,5. Nedostatek některé z esenciálních živin jako stresový faktor má vždy za následek snížení celkové produkce biomasy doprovázené pomalejší produkcí všech karotenoidů.

Na rozdíl od fotosyntetizujících producentů, u nichž je produkce karotenoidů indukována světlem a od anoxygenních organismů, kde je inhibována i stopami kyslíku⁴, primárním limitujícím faktorem produkce karotenoidů u kvasinky *R. glutinis* je kyslík. V nepřítomnosti kyslíku dochází k podstatně nižší produkci biomasy i α - a β -karotenu ve srovnání s kultivací za optimálních podmínek (osvětlení, aerace, 28 °C). Kultivace v chladu (4 °C) a tmě bez přístupu kyslíku vedla k produkci asi polovičního množství β -karotenu ve srovnání s kultivací při 28 °C za stejných podmínek. Pokud byly buňky kultivovány ve tmě a za přístupu kyslíku (28 °C), došlo k asi čtyřnásobnému zvýšení sušiny a k 2,1-násobnému zvýšení obsahu β -karotenu. Podobně se mění i koncentrace metabolického prekursoru karotenoidů – fytoenu: ve tmě a bez přístupu kyslíku bylo při 4 °C produkováno asi poloviční množství fytoenu ve srovnání s kultivací při 28 °C, přístup kyslíku měl za následek až šestnásobné zvýšení obsahu fytoenu v buňkách kvasinek. Následné osvětlení kultury pak vedlo k optimální produkci pigmentů dosahující podle podmínek kultivace výtěžku 0,3–0,5 mg β -karotenu.g⁻¹ sušiny. Zvýšený oxidační stres způsobený tvorbou peroxylových radikálů v médiu vedl k dalšímu 1,6-násobnému zvýšení produkce β -karotenu, přičemž v chromatogramu byly detekovány nové minoritní frakce.

Zjištěné výsledky včetně lokalizace karotenoidů v povrchových membránových frakcích odpovídají předpokládané fyziologické roli těchto pigmentů u nefotosyntetizujících oxygených kvasinek, která spočívá v ochranném účinku před poškozením buněk vlivem exogenních reaktivních forem kyslíku generovaných za podmínek zvýšeného oxidačního stresu. U fotosyntetizujících organismů slouží karotenoidy primárně jako ochrana před fotooxidativním působením singletového kyslíku a radikálů vznikajících za světla v přítomnosti endogenních fotosenzitivních látek, jako jsou chlorofyly, proto je jejich biosyntéza indukována světlem¹.

Karotenoidy jsou komerčně velmi zajímavé produkty. Proto jsou vyvíjeny nové strategie týkající se modifikace produkčních podmínek včetně konstrukce transgenických kmenů, které povedou k několikanásobnému zvýšení množství přirozeně produkovaných karotenoidů⁵. Jedním z možných přístupů je i využití stresových faktorů při ovlivnění množství a složení produkovaných pigmentů.

LITERATURA

1. Armstrong G. A., Hearst J. E.: *FASEB J.* 10, 228 (1996).
2. Kocková-Kratochvílová A.: *Taxonómia kvasiniek a kvasinkových mikroorganizmov*. SNTL, Bratislava 1990.
3. Márová I., Slovák B., Očenášková J.: *1st Czech-Swiss Symposium of Advanced Biotechnology*, Prague, 1999, P 28, p. 72.
4. Márová I., Slovák B., Bílková H., Očenášková J., Čvančarová P.: *Chem. Listy* 53, 174 (1999).
5. Misawa N., Shimada H.: *J. Biotechnol.* 59, 169 (1997).

S07 MOŽNOSTI STANOVENÍ KYSELINY ASKORBOVÉ V POTRAVINÁCH METODOU HPLC

MICHAELA POLÁKOVÁ, DANIELA KRAMÁŘOVÁ, IVANA MÁROVÁ a MILAN DRDÁK

Ústav chemie potravin a biotechnologií, Chemická fakulta VUT v Brně, Česká republika, e-mail: polakova@fch.vutbr.cz

Vitamin C patří k nutričně významným složkám potravy, a proto stanovení jeho obsahu patří k nejdůležitějším analytickým údajům při hodnocení potravin.

Fyziologicky účinný vitamin C tvoří redoxní systém kyselina askorbová–kyselina dehydroaskorbová. Jde o nejsilnější oxidačně-redukční systémem v živých organismech, obě složky jsou látky velmi reaktivní a snadno se nevratně oxidují na neúčinnou kyselinu 2,3-diketogulonovou. Vzhledem k nutričnímu významu vitamínu C, k jeho lability a dále k tomu, že destruktivní produkty jeho rozkladu jsou značně reaktivní a poškozují další složky potravy, může být množství uchovaného vitamínu C v potravinách považováno za obecný indikátor šetrnosti manipulace při průmyslovém zpracování nebo uchování potravin.

Kyselina askorbová je vysoce labilní. K destrukci dochází především vlivem tepla, a to spíše v neutrálním a zásaditém prostředí než v prostředí kyselém. Potravinové složky jsou komplexní přírodní materiály, obsahující řadu interferujících faktorů (kovy, kyslík), které mohou urychlovat destrukci kyseliny askorbové. Tato nestabilita velmi komplikuje stanovení vitamínu C v potravinách a klade značné nároky i na způsob zpracování materiálu a vhodný postup extrakce¹.

Ke stanovení kyseliny askorbové je běžně používáno několik metod^{2,3}: spektrofotometrické nebo titrační stanovení s 2,6-dichlorfenolindofenolem, polarografické stanovení s *o*-fenylendiaminem, fluorimetrická metoda s DMPD. Principy uvedených stanovení jsou aplikovány i u postupů využívajících vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii, převážně na reverzní fázi. Podle podmínek lze kyselinu askorbovou stanovit metodou HPLC jako sacharid, případně jako ky-

selinu. K detekci je využívána UV-spektrofotometrie, fluorimetrie, případně iontově-párová chromatografie^{4,5}.

Cílem předložené práce je optimalizace RP-HPLC metody pro simultánní stanovení kyseliny askorbové a dehydroaskorbové v potravinách. V průběhu experimentů byla sledována stabilita obou složek v různých typech rozpouštědel a extrakčních činidel, dále byly testovány různé náplně kolony, režim HPLC, způsob eluce a optimální detekce. Jako nejvhodnější extrakční činidlo neovlivňující významně stabilitu kyseliny askorbové byl používán 0,05 mol.l⁻¹ octan sodný pH 5,2. Jako stabilizační činidlo při zpracování tuhých i tekutých vzorků byl používán 2 % roztok HPO₃. Vzhledem ke stabilitě kyseliny askorbové v uvedených podmínkách byly podobné podmínky zachovány i v průběhu HPLC. Z testovaných kolon (Nucleosil C8 – 5 µm, 150×4,6 mm, Nucleosil C18 – 5 µm, 250×4,6 mm, Hypersil APS-2) se nejlépe osvědčila kolona Hypersil APS-2 (NH₂, 5 µm) o rozměrech 150×4,6 mm. Eluce byla prováděna izokraticky při 30 °C, jako mobilní fáze byla použita směs 0,05 mol.l⁻¹ octanu sodného (pH 5,2) a acetonitrilu v poměru 95:5. Kyselina askorbová byla detekována spektrofotometricky při 254 nm. Zpracování dat bylo provedeno za použití integrátoru CSW v.1.7. (DataApex), kalibrace byla provedena pomocí externích standardů.

Získané hodnoty obsahu kyseliny askorbové ve vybraných druzích potravin odpovídají dosud publikovaným údajům hodnot. Dolní hranice citlivosti metody je 0,001 mg.ml⁻¹. Vyšší citlivosti HPLC stanovení by bylo možné dopsáhnout použitím fluorescenční detekce. V uvedeném uspořádání je metoda vhodná ke screeningovému stanovení obsahu kyseliny askorbové v běžných potravinách.

LITERATURA

1. Augustin J., Klein B. P., Becker D., Venugopal P. B. (eds.): *Methods of Vitamin Assay*. 4th vyd., str. 303–349. John Wiley & Sons, New York 1985.
2. Kolektiv: *Laboratorní cvičení z technologie neúdržných potravin*, str. 129–134. VŠCHT, Praha 1991.
3. Mori K., Kidawara M., Iseki M., Umegaki C., Kishi T.: *Chem. Pharm. Bull.* 46, 1474 (1998).
4. Pappa-Louisi A., Pacalidou S.: *Anal. Biochem.* 263, 176 (1998).
5. Tessier F., Birlouez-Aragon I., Tjani C., Guillaud J. C.: *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* 66, 166 (1996).

S08 MĚŘENÍ DISTRIBUCE VELIKOSTI ŠKROBOVÝCH ZRN V OBILNÝCH MATERIÁLECH

IVAN BOHAČENKO^a, HANA VYDROVÁ^b
a VRATISLAV PSOTA^c

^aVýzkumný ústav potravinářský Praha, Radiová, Praha 10, ^bVŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Hana.Vydrova@vscht.cz, ^cVýzkumný ústav pivovarský a sladařský, Mostecká 7, 614 00 Brno, Česká republika

Velikost škrobových zrn hraje při hodnocení technologické jakosti obilovin velmi důležitou roli, a to jak z hlediska

jejich pěstitelů tak i zpracovatelů z oblasti potravinářské, krmivářské, či pro jiné průmyslové použití.

Společnou vlastností obilných škrobů je určitá podobnost v distribuci velikosti škrobových zrn, která jsou ve většině případů rozdělena na dvě, dosti dobře ohraničené, základní frakce. Jde o tzv. A-škrob, tvořený velkými zrny, a B-škrob, obsahující malá škrobová zrna. Hranice mezi oběma velikostními frakcemi udávaná různými autory není jednotná, např. u pšeničného škrobu je ve většině případů přijímána velikost zrn 10 µm, u škrobu ječného velikost 8 µm. Toto specifikum obilných škrobů pak má i závažné technologické a ekonomické dopady.

Tak např. při výrobě pšeničného škrobu je třeba tyto frakce od sebe oddělit, přičemž B-škrob s velikostí zrn menších než 10 µm má velmi omezené použití (lihovnictví, krmivářství) a v mnohých případech je dnes spíše považován za málo využitelný, těžko prodejný, a tedy ekonomicky nezajímavý odpad. Navíc tento B-škrob, obsahující zvýšené množství bílkovin a fosfolipidů, zhoršuje jakost finálního produktu, tj. A-škrobu, pokud není při rafinaci v dostatečné míře oddělen. Bylo též prokázáno, že při sladování ječmene a rmutování jsou malá zrna B-škrobu podstatně méně přístupná enzymové degradaci a mohou též tvořit zákalý či jiné obtíže při následných filtracích.

Pro měření distribuce velikosti částic se používá celá řada metod, z nichž některé jsou vhodné i pro měření distribuce velikosti škrobových zrn. Jedná se o metody mikroskopické (např. SEM), sedimentační (GFFF, Sd/StFFF), obrazovou analýzu, metody LALLS či NIR.

V rámci našich experimentů jsme se zaměřili především na stanovení distribuce velikosti škrobových zrn v pšeničné mouce a sladovnickém ječmeni, které jsou výchozí surovinou pro škrobárenský a pivovarsko-sladařský průmysl. K tomuto účelu byly vypracovány a validovány analytické metody, kdy po maximálně možném oddělení balastních látek (především bílkovin a zbytků vlákniny) byla vlastní velikost škrobových zrn ve vodné suspenzi měřena metodou LALLS na přístroji Analysette 22 (firma Fritsch).

Výsledky získané v podobě grafu kumulativních a distribučních křivek jsou doplněny tabulkou hodnot, ze které je možno určit nejen procentuální množství B-škrobu, ale lze vypočítat i jakoukoliv další zvolenou velikostní frakci.

S09 ELECTROPHORETIC CHARACTERIZATION OF ASPARTIC PROTEINASES OF DIFFERENT ORIGIN¹

ZDENKA KUČEROVÁ^a and JIŘÍ KUČERA^b

^aInstitute of Pathological Physiology, Charles University Prague, U nemocnice 5, 128 53 Prague 2, e-mail: ZKUCE@LF1.CUNICZ, ^bFood Research Institute, Radiová 7, 102 31 Prague 10, Czech Republic

Electrophoretic analysis, the technique of performing electrophoresis in agar, starch, or polyacrylamide gel, in connection with *in situ* visualisation of proteolytic activity at acidic pH, has been widely used for characterisation of aspartic acid proteinases in the extract of gastric mucosa. This techniques was able to resolve a multiplicity of proteolytic bands in all

species studied, ranging from fish to primate. The activity of these enzymes is derived from a number of molecular variants of pepsinogens. All animal species studied have been shown to produce aspartic acid proteinases homologous to human pepsinogen A, B and C (EC 3.4.23.1, C 3.4.23.2, and EC 3.4.23.3). The presence and relative concentration of pepsin A (pepsin) and pepsin C (gastricsin) vary according to vertebrate species, genetic variation, and, at least in human, with different gastric diseases as well². Three pepsins and two gastricsin isoenzymes, for instance, are present in human stomach³. Only pepsin is present in pig⁴ and only gastricsin in rat⁵.

Samples of resected stomach of 113 human patients (gastric resection was performed in 47 patients with duodenal ulcer, 25 patients with gastric ulcer and 41 patients with gastric carcinoma), 50 rats, 5 fish, 4 dogs and commercial preparate of pig pepsinogen were examined. Electrophoretic assay in 1.8 % agar gel was carried out in 0.07 M Tris-glycine-veronal-HCl buffer (pH 8.3) at the potential gradient of 30 V.cm⁻¹ for 3 hrs at 4 °C. Proteolytic activity in zymograms was detected by incubation with 0.6 % haemoglobin solution pH 2.0 at 37 °C and staining with amidoblack 10 B after incubation. Polyacrylamide gel electrophoresis was carried out in 7.5 % gel in Tris-EDTA-borate buffer (8.3) at gradient of 20 V.cm⁻¹. Relative mobility of individual band was referred to the bromphenol blue. Staining was carried out using Coomassie blue. Enzymatic activity appear as unstained bands on dark background (nonhydrolyzed haemoglobin).

The results presented in this study (Table I) confirm previous results⁴ according which the gastric mucosa of pig contains only proteinases similar to human pepsinogen A. Relative mobility of two bands are similar to Pg2 and Pg5 of human pepsinogens, third is slower, but still have properties typical for pepsinogen A.

The dog pepsinogens studied in our laboratory contain two bands on electrophoreogram, one with activity similar to pepsin with relative mobility as Pg5 and second similar to pepsinogen C with relative mobility as Pg7.

Table I
Relative mobility of isozymogens of pepsinogens of different origin on agar gel electrophoresis

	1	2	3	4	5	6	7	SMP
Human	0.73	0.51	0.46	0.41	0.36	0.27	0.24	0.11
Pig	0.59	0.29	–	–	–	–	–	–
Dog	0.38	0.27	–	–	–	–	–	–
Rat	0.47	0.19	–	–	–	–	–	–
Fish	0.27	0.19	–	–	–	–	–	–

Rat pepsinogens from our laboratory contain only two isozymogens, both corresponding to human pepsinogen C. Relative mobility is in area Pg3 and SMP.

Fish (rainbow trout) pepsinogen contains two isozymogens, that are similar to pepsinogen C, with very slow relative mobility (Pg7 and SMP).

Human gastric pepsinogens was separated into 5 bands of pepsinogen A Pg1–Pg5, two bands of pepsinogen C Pg6 and Pg7 and SMP. Very interesting is electrophoretic pattern of aspartic proteinases from human gastric mucosa in patients with different gastric diseases. Pepsinogens from patients with gastric carcinoma have higher relative electrophoretical mobility⁶.

REFERENCES

1. Grant No 303/98/1121, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Samloff I. M.: *Gastroenterology* 96,586 (1989).
3. Evers M. P. J., et al.: *Genomics* 4, 232 (1989).
4. Foltmann B.: *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* 369, 311 (1988).
5. Ichihara Y., et al: *Eur. J. Biochem.* 161, 7 (1986).
6. Kučerová Z., et al.: *Sborník lékařský* 94,163 (1994).

S01 VÝSKYT ¹³⁷Cs V ORNÝCH PŮDÁCH ČESKÉ REPUBLIKY

LENKA HORÁKOVÁ^a a MICHAEL PÖSCHL^b

^aVysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Purkyňova 118, 612 00 Brno, e-mail: horakova@fch.vutbr.cz, ^bMendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Pracoviště nukleárních metod, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika

Cesium patří mezi alkalické kovy. V přírodě se nachází jeho stabilní izotop ¹³³Cs. Mezi nejvýznamnější umělé radioizotopy patří ¹³⁷Cs, s poločasem radioaktivní přeměny 30 let. Při své radioaktivní přeměně vyzářuje částice beta o energii $E_{\max} = 0,514$ MeV (93,5 %) a $E_{\max} = 1,176$ MeV (6,5 %). Přeměňuje se buď přímo na stabilní ¹³⁷Ba, nebo vyzářením záření gama o energii 0,662 MeV přechází také na stabilní ¹³⁷Ba (cit.¹).

Hlavním zdrojem ¹³⁷Cs je jaderná energetika a testy jaderných zbraní. Do půdy se cesium dostává nejčastěji suchou a mokrou depozicí. Více jak 80 % ¹³⁷Cs je v půdě silně vázáno na půdní částice². Pokles aktivity s hloubkou je dán exponenciální závislostí. 85 % ¹³⁷Cs ze spadu po havárii v Černobyli se nachází v hloubce do 5 cm pod povrchem³.

Ve spolupráci s Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským v Brně byl v roce 1999 proveden monitoring obsahu ¹³⁷Cs v půdě v České republice s cílem porovnat současnou aktivitu tohoto radionuklidu s aktivitou zjištěnou u vzorků půd odebraných v letech 1986–1990 ze stejných monitorovacích míst, tedy následně po havárii v Černobyli. Jak vyplývá z výsledků, v porovnání s lety těsně po havárii v Černobyli, kde se aktivita u téměř 44 % odebraných vzorků pohybovala v rozmezí 10–20 Bq.kg⁻¹ půdy⁴, je současná aktivita vzorků, přibližně v polovině poločasu radioaktivního rozpadu, posunuta k hodnotám 0–10 Bq.kg⁻¹ půdy (u 55 % ze všech odebraných vzorků). Bylo provedeno také srovnání úbytku aktivity ¹³⁷Cs v půdě v závislosti na typu půdy a fyzikálně chemických vlastnostech půdy.

Vzorky byly změřeny na HPGe detektoru. Data byla zpracována rovněž pomocí geografického informačního systému.

LITERATURA

1. Veselý K., Petr I., Šebesta F.: *Stanovení nízkých aktivit*. ÚISJP, Zbraslav 1986.
2. Oughton D. H., Salbu B., Riise G., Lien H., Noeren A.: *Analyst* 3, 481 (1992).
3. Sealnaes T. D., Strnad P.: *Analyst* 3, 493 (1992).
4. Procházka J., Brunclík T., Kábelová B., Jirásek V.: *Obsah radionuklidů v orných půdách ČR*. VÚVeL (výzkumná zpráva), 1993.

S02 SBWE-PTI-GC DETERMINATION OF VOCS IN SOIL AND SEDIMENT¹

RENÁTA MRAČNOVÁ, RÓBERT KUBINEC,
and LADISLAV SOJÁK

Chemical Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: mracnova@fns.uniba.sk

Volatile organic compounds (VOCs) are ones of the most frequent environmental contaminants. Most of them threaten seriously human health even at low concentration levels. Individual VOC analysis in soils and sediments is mostly performed by hyphenated “purge and trap injection”/gas chromatography-mass spectrometry (PTI/GC-MSD). Gas extraction is cost efficient and nonhazardous. Analytes are extracted directly into the carrier gas and no extraction agent has to be removed². Sediments and soils represent more complicated matrix than water owing to their heterogeneity and worse defined composition. This is the main source of result uncertainty and therefore direct application of these methods for the determination of VOC in soil and sediments is rare³. Dynamic headspace analysis of soils and sediments is usually carried out in two ways: with and without the addition of water prior to the analysis. Drawback of the first method is a low recovery of analytes, the second one causes calibration problems. The use of liquid extraction in the analysis of VOC in sediments and soils has a greater importance than in the analysis of water matrices. The reason for this is poorer quantification related to precision and recovery when headspace technique is used. Various extraction agents such as *n*-hexane, *n*-pentane and isooctane have been used in combination with direct injection of extract. Methanol as an extraction agent has been used in several studies in combination with subsequent “purge and trap” analysis of the methanol extract diluted in blank water³⁻⁵.

The aim to reduce the time and the quantities of organic solvents needed for the extraction of organic pollutants has led to the development of supercritical fluid extraction (SFE). The vast majority of analytical SFE applications was focused on the use of supercritical CO₂, because of its low toxicity and environmental acceptance. The most frequent limitation in using CO₂ as an analytical extraction solvent is low polarity to obtain efficient extractions of more polar organic compounds. Adding organic modifiers to pure CO₂ has been shown to increase SFE efficiencies but many modifiers are amenable for the use on routine basis. Nevertheless, SFE extraction of VOC from environmental solids is limited due to the loss of VOC during evaporation of extraction fluid.

Water is an environmentally acceptable solvent as well and is cost effective, but it has not yet received particular attention as an analytical extraction fluid. At ambient temperature and pressure, water is an extremely polar to dissolve most non-ionic organics that are associated with environmental solids efficiently. The dielectric constant of water can dramatically drop to less than 10 (similar to methylenechloride) at supercritical conditions (>374 °C and 22 MPa), making it an effective solvent for organic pollutants. The application of supercritical water for sample preparation in analytical chemistry is

limited by at least two factors. First, supercritical water is corrosive and therefore can cause failure of the extraction thimble. Second, the temperature (374 °C) required by supercritical water is likely too high for the extraction of some organics because of thermal instability. The dielectric constant of water can also be lowered at relatively mild pressure and temperatures. For example, the dielectric constant of water is 27–29 at 250 °C (pressures from 5 to 35 MPa), which is similar to that of ethanol ($\epsilon = 24$) and methanol ($\epsilon = 33$) (Ref.⁶). Subcritical water extraction (SbWE) has been successfully employed as a relatively new technique for extraction of polychlorinated biphenyls⁶ and polycyclic aromatic hydrocarbons⁷ from soils and sediments.

The aim of this work was to arrange the device for on-line hyphenation of subcritical water extraction with purge and trap injection and gas chromatographic determination, optimization of extraction conditions of volatile organic compounds from soil and sediment and elaboration of analytical method for more reliable quantification of target contaminants in soil and sediment matrix.

The subcritical water extraction device consists of a pump, an extraction cell containing the sample and a gas chromatographic oven allowing the regulation of the extraction temperature. After time needed for extraction elapsed, the extraction agent (water) was washed out to the stripping flask. Content of studied compounds is consequently determined using PTI-GC. Required water flow and pressure are received using a piston pump. The extraction cell is connected with the stripping flask by a stainless steel restrictor. The extraction can be performed both in static and dynamic mode. The suggested system was tested for leaking and possible instability of examined analytes. BTEX group was chosen as a testing kit and no leaking or degradation was observed. In analysis of real samples we dealt with the plugging of frits in the extraction cell. Replacing them with ones of larger pore diameter, this problem was removed.

This way adjusted equipment was used to optimize experimental extraction conditions (temperature, pressure, fluid flow rate, extraction time) for volatile organic compounds, mainly hydrocarbons. The results are compared with those obtained by conventional PTI-GC techniques.

REFERENCES

1. Grant No. UK/3847/98, Comenius University Bratislava.
2. Kuráň P., Soják L.: *J. Chromatogr. A* 733, 119 (1996).
3. Kuráň P., Kubinec R., Ostrovský I., Soják L.: *J. Chromatogr. A* 655, 133 (1994).
4. Kostecki P. T., Calabrese E. J., in: *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*, p. 162. Lewis, Chelsea, MI 1991.
5. Amaral O. C., Olivella L., Grimalt J. O., Albaiges J.: *J. Chromatogr. A* 675, 77 (1994).
6. Yang Y., Bowadt S., Hawthorne S. B., Miller D. J.: *Anal. Chem.* 67, 4571 (1995).
7. Hageman K. J., Mazeas L., Grabanski C. B., Miller D. J., Hawthorne S. B.: *Anal. Chem.* 68, 3892 (1996).

S03 EPR STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN HEAVY METALS AND PHOTOSYNTHETIC APPARATUS OF SPINACH CHLOROPLASTS

FRANTIŠEK ŠERŠEŇ and KATARÍNA KRÁLOVÁ

Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: sersen@fns.uniba.sk

The high pollution by heavy metals in the biosphere due to mining, smelting, manufacturing and agriculture led to an increasing attention to the effects of these toxic agents on living systems. Heavy metals were found to inhibit photosynthetic electron transport in photosynthesizing organisms as well as growth and chlorophyll production in algae and higher plants²⁻⁶.

This study is focused on the use of EPR spectroscopy for determination of the site of inhibitory action of CuCl_2 , NiCl_2 , HgCl_2 and CdCl_2 in the photosynthetic apparatus of spinach chloroplasts.

Chloroplasts of green algae as well as of higher plants exhibit EPR signals in the region of free radicals which are stable at room temperature during several hours⁷. These signals (signal I and signal II) belong to two photosynthetic centres, i.e. photosystem (PS) 1 and PS 2. Signal I ($g = 2.0026$, $\Delta B_{pp} = 0.8$ mT) belongs to the oxidized chlorophyll *a* dimer in the reaction centre of PS 1 (Ref.⁷). Signal II consists of a slow and of a fast component. The signal II_{slow} ($g = 2.0046$, $\Delta B_{pp} = 2$ mT) is well observable in the dark and it belongs to the intermediate D'. The signal $\text{II}_{\text{veryfast}}$ represents the growth of intensity of signal II in the light and it belongs to the intermediate Z'. The intermediates Z'/D' are tyrosine radicals (Tyr_Z and Tyr_D) situated on the 161st position in D₁ and D₂ proteins, respectively which are located on the donor side of PS 2 (Ref.⁸).

We have found that the inhibitory intensity of the studied compounds on photosynthetic electron transport decreases in the sequence $\text{CuCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{CdCl}_2 > \text{NiCl}_2$. All studied compounds interact with PS 2 what was demonstrated in EPR spectra of spinach chloroplasts by the intensity decrease of both components of signal II reflecting interaction with Tyr_Z and Tyr_D . The most intensive interaction with above mentioned tyrosines was observed in chloroplasts treated with CuCl_2 and HgCl_2 . Less intensive interaction was detected for CdCl_2 and the interaction of NiCl_2 with Tyr_Z and Tyr_D was found to be very weak. The above presented interaction causes interruption of photosynthetic electron transport to PS 1 what inhibited reduction of P700^+ oxidized in the light. This is demonstrated by a great increase of the intensity of EPR signal I. On the other hand, HgCl_2 and CdCl_2 also interact with the primary donor of PS 1 (P700) what was shown by increasing of signal I intensity yet in the dark. In accordance with our previous findings we suggest that the inhibitory action of the studied compounds is caused by their ability to form organometallic complexes with amino acids present in photosynthetic centres of spinach chloroplasts^{5,6}.

All studied compounds (except NiCl_2) release Mn^{2+} ions from the manganese cluster which occurs in the water splitting complex on the donor side of PS 2. This fact is documented by appearance of six lines of released Mn^{2+} ions in EPR spectra of chloroplasts treated with CuCl_2 , HgCl_2 and CdCl_2 .

REFERENCES

1. Grant No. 1/7258, Grant Agency of the Slovak Republic, and COST Action 837.
2. Fargašová A.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 52, 452 (1994).
3. Fargašová A.: Biológia 54, 404 (1999).
4. Baszynski T., Wajda L., Krol M., Wolinska D., Krupa Z., Tukendorf A.: Physiol. Plant. 48, 365 (1980).
5. Šeršeň F., Králová K., Bumbálová A.: J. Plant Physiol. 151, 299 (1997).
6. Šeršeň F., Králová K., Bumbálová A.: Photosynthetica 35, 551 (1998).
7. Hoff A. J.: Phys. Rep. 54, 75 (1979).
8. Svenson B., Vass I., Styring S.: Z. Naturforsch. 46c, 765 (1991).

S04 STUDIUM ADSORPTIVITY HYDROCHINONU A *p*-BENZOCHINONU A MOŽNOSTI JEJÍHO VYUŽITÍ PRO SEPARACI Z VOD¹

EVA JÍROVCOVÁ^a a LADISLAV NOVOTNÝ^b

^aKatedra chemie, Zemědělská fakulta, Jihočeská Univerzita, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, e-mail: skritek@zf.jcu.cz, ^bÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika

Jedním z aktuálních problémů čištění chemicky kontaminovaných odpadních vod je odstraňování chinonů, především hydrochinonu (HCH) a *p*-benzochinonu (CH), které se ve vodách nacházejí ve velmi nízkých koncentracích^{2,3}. Tyto kontaminanty se do povrchových vod dostávají zejména z koksárenství, z výroby butadienstyrenového kaučuku, z tepelného zpracování fosilních paliv, z výroby samotných chinonů. Jedná se o látky vysoce toxické pro vodní organismy a pro aktivní kal v biologických čistírnách. Jednou ze separačních metod je adsorpce na aktivní uhlí⁴⁻⁶, nejčastěji ve formě kolony nebo prášku přidávaného do čištěné vody. V souvislosti se snahou zvýšit účinnost této metody jsou hledány postupy vedoucí k vyšší sorpční kapacitě používaných typů aktivního uhlí.

Účinnost adsorpčních procesů v roztocích závisí na rozsahu uplatnění elektrosorpčních interakcí na rozhraní přítomných nemísitelných fází. Primárním předpokladem toho je vlastní elektrosorpční aktivita sledovaných látek na mezifázovém rozhraní za podmínek působení rozdílu elektrických potenciálů, tedy za podmínek polarizace rozhraní. Studium těchto procesů vyhovují nejlépe elektrokapilární, polarografické a voltametrické podmínky měření⁷⁻¹¹.

Příkladem toho bylo porovnání adsorptivity HCH a CH na základě měření změn povrchových tlaků rtuti π na polarizovaném rozhraní rtuť/roztok ve vodném roztoku mírně okyseleného (pH \approx 5,6) základního elektrolytu 0,5 M-KNO₃ při potenciálu $E = 0,2$ V vs. nasycená kalomelová elektroda SKE a v závislosti na postupně rostoucí koncentraci c HCH či CH. Derivací přibližně hyperbolických $\pi - \ln c$ závislostí podle rovnice (cit.⁷) $\Gamma = (1/RT)(\partial \pi / \partial \ln c)_E$, kde Γ je relativní povr-

chový přebytek, resp. koncentrace HCH či CH a následným vynesením závislosti $\Gamma - c$ byly odhadnuty základní adsorpční parametry obou zmíněných látek. Adsorpční koeficienty odhadnuté z polovičního pokrytí elektrody (při polynomiálním fitování experimentálních dat) činily v případě CH $\beta_1 \approx 1000/4$ l.mol⁻¹ při maximální povrchové koncentraci $\Gamma_{m1} \approx 4 \cdot 10^{-6}$ mol.m⁻² a u HCH $\beta_2 \approx 1000/6$ l.mol⁻¹ při $\Gamma_{m2} \approx 1,8 \cdot 10^{-6}$ mol.m⁻². Ukázalo se tedy, že mezifázová aktivita CH byla podstatně vyšší, než obdobná aktivita HCH. Tento výsledek byl potvrzen též vynesením a porovnáním nábojových křivek obou látek a dobře koreloval s poznatky o odpovídající mezifázové aktivitě a účinnosti čištění zvolených roztoků od CH a HCH pomocí aktivního uhlí.

Studium tak potvrdilo možnost odhadovat relativní povrchovou aktivitu (a eventuálně účinnost čištění roztoků) uvedených povrchově aktivních látek za zvolených podmínek z popsaného měření změn povrchových tlaků.

LITERATURA

1. Výzkumné záměry CEZ J06/98/122200003/4 a CEZ J06/98/124100001, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR.
2. Gruško J. M.: Škodlivé látky v průmyslových odpadních vodách, str. 49, 100. SNTL, Praha 1983.
3. Pitter P.: Hydrochemie, str. 352. SNTL, Praha 1981.
4. Vidic R. D., Suidan M. T., Sorial G. A.: Water Environ. Res. 65, 156 (1993).
5. Skřítková-Jírovcová E., Sákra T.: Sborník ZF JU Č. Budějovice 13 (1), řada fyto, 23 (1996).
6. Kvapil J., Sákra T., Jírovcová E.: Sborník ZF JU Č. Budějovice 15 (2), řada fyto, 15 (1998).
7. Heyrovský J., Kůta J.: Základy polarografie. NČSAV, Praha 1962.
8. Novotný L., v: Nové směry analytické chemie (Zýka J., ed.), sv. V, str. 5687. SNTL, Praha 1989.
9. Novotný L., Smoler I.: J. Electroanal. Chem. 146, 183 (1983).
10. Novotný L., Smoler I.: Collect. Czech. Chem. Commun. 50, 2525 (1985).
11. Novotný L., Smoler I., Kůta J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 48, 964 (1983).

S05 FOTOCHÉMIE CHLORBENZENŮ V LEDU

DAVID DEL FAVERO^b, PETR KLÁN^a,
ALENA ANSORGOVÁ^b a IVAN HOLOUBEK^b

^aKatedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: klan@sci.muni.cz, ^bKatedra chemie životního prostředí a ekotoxikologie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Veslařská 30b, 637 00 Brno, Česká republika

Fotochémie polychlorovaných benzenů byla podrobně studována již od 60. let¹, a to zejména v plynné² i pevné fázi³, v nepolárních⁴ a polárních rozpouštědlech (např. methanol⁵

a voda⁶). V nepolárním prostředí obvykle dochází k homolytickému štěpení vazby C–Cl, které má za následek vznik volných radikálů schopných odštěpit vodík z přítomných molekul rozpouštědla nebo reagovat s jinou molekulou reaktantu. Na druhé straně vznikají za přítomnosti nukleofilu produkty nukleofilní radikálové substituce. Polychlorované benzeny náleží do tzv. skupiny PBT (perzistentní, bioakumulativní a toxické sloučeniny), jsou tedy významnými toxickými polutanty v životním prostředí.

V rámci tohoto projektu⁷ jsme studovali fotochemii polychlorovaných benzenů (chlorbenzen, *o*-dichlorbenzen, *p*-dichlorbenzen, 1,2,4,5-tetrachlorbenzen a hexachlorbenzen) v ledu, zejména z hlediska mechanismu vzniku fotoproduktů. Působením UV záření, např. na chlorbenzen, byly na základě GC/MS analýzy identifikovány fotoprodukty zcela odlišné, než jsou obvykle pozorovány po reakci ve vodě: benzen, mono- a polychlorované bifenyly, terfenyly, chlorterfenyly a trifenylen. Tyto látky vznikají zřejmě výhradně homolytickým štěpením vazby C–Cl a následnou rekombinací vznikajících radikálů. Fenol a jeho deriváty, které jsou hlavními fotoprodukty ve vodě, nebyly detekovány. Tento fakt naznačuje, že molekuly chlorbenzenů jsou silně agregovány a nereagují s molekulami vody, které tvoří stěnu reakční kavity^{8,9}. Relativní zastoupení fotoproduktů ve směsi zcela závisí na koncentraci výchozích látek.

Studium fotochemických reakcí v ledu je dnes aktuální zejména v souvislosti s polárními oblastmi, kde dochází již po několika desetiletí ke kumulaci organických polutantů v důsledku jejich dálkového transportu a kondenzaci a tyto látky se pak mohou uvolnit do biosféry díky globálnímu oteplování planety.

LITERATURA

1. Bunce N. J.: *Photochemical C-X Bond Cleavage in Arenes. Organic Photochemistry and Photobiology* (Horspool W. M., Song P.-S., ed.). CRC Press, Boca Raton 1994.
2. Ichimura T., Mori Y.: *J. Chem. Phys.* 58, 288 (1973).
3. Uyeta M., Taue, S., Chikasawa K., Mazaki M.: *Nature* 264, 583 (1976).
4. Arnold D. R., Wong, P. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3361 (1977).
5. Nagaoka S., Takemura T., Baba, H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2082 (1985).
6. Park H.-R., Yang, I.-J., Kim M.-S.: *Bull. Korean Chem. Soc.* 19, 1265 (1998).
7. (a) Klán P., Del Favero D., Ansorgová A., Holoubek I.: *Ice Photochemistry of Chlorobenzenes. Transport and Chemical Transformations in the Troposphere, Eurotrac-2, Garmisch-Partenkirchen, Germany 2000.* (b) Klán P., Del Favero D., Ansorgová A., Holoubek I.: *Tetrahedron Lett.* (zasláno k publikaci).
8. (a) Weiss R. G., Ramamurthy V., Hammond G. S.: *Acc. Chem. Res.* 26, 530 (1993).
9. Klán P., Janošek J., Kříž Z.: *J. Photochem. Photobiol. A*, v tisku.

S06 MORFOLOGICKÉ ZMĚNY INDUKOVANÉ V KULTURÁCH DŘEVOKAZNÝCH HUB STRESSOVÝMI KONCENTRACEMI TĚŽKÝCH KOVŮ¹

JAN FROLÍK, MARTIN ŠPRYNGAR,
OLGA KOFROŇOVÁ, PETR BALDRIAN
a JIŘÍ GABRIEL

Laboratoř biochemie dřevokazných hub, Mikrobiologický ústav AV ČR, Videňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail: gabriel@biomed.cas.cz

Plodnice dřevokazných hub v přírodě přijímají těžké resp. antropogenní kovy především z atmosféry. Nacházené koncentrace kovů jsou poplatné environmentálnímu zatížení dané lokalit^{2,3}, obvykle se však pohybují v řádech jednotek až desítek ppm (pro Cu, Pb, Zn). Protože lze velkou většinu dřevokazných hub snadno laboratorně kultivovat, je možné studovat vliv vyšších koncentrací kovů na jejich fyziologii a biochemii. Na rozdíl od změn v metabolismu, které se projevují již v počátečních fázích kontaktu mikroorganismu s těžkým kovem, změny v morfologii se projevují řádově po hodinách až dnech. Nejvýraznější pozorovatelnou změnou je snížení růstové rychlosti⁴, změna barvy mycélia⁵, změny v tloušťce a orientaci houbových vláken (hyf)⁶.

Prezentovaná práce popisuje vliv olova, kadmia a rtuti na růst kultur vybraných basidiomycetů. Dokumentovány jsou inhibice růstu hub ve stacionárních (agarových) i submersních kulturách (např. snížení růstové rychlosti březovníku (*Piptoporus betulinus*) v přítomnosti 0,25 mmol.l⁻¹ Cd na 6 %). Indukovaná tvorba deformovaných resp. arteficiálních plodnic byla zjištěna u klanolístky (*Schizophyllum commune*) v přítomnosti 1 mmol.l⁻¹ Cd v agarových miskách nebo u hlívy (*Pleurotus ostreatus*) kultivované v polopřirozeném substrátu (sláma) v přítomnosti různých koncentrací Cd. Změna barvy a tvorba indukovaného pigmentu jsou dokumentovány na několika příkladech, mj. zčernání kolonií i pelet klanolístky (*Schizophyllum commune*) v přítomnosti olova nebo zezelenání pelet *Phanerochaete chrysosporium* v přítomnosti kadmia.

Obecně lze na základě rozsáhlých experimentů říci, že různé druhy hub reagují na těžké kovy různě a koncentrace, která je pro některé druhy hub již toxická, vede u jiných druhů pouze k zanedbatelnému ovlivnění růstu. Laboratorní experimenty studující vliv těžkých kovů na kultury u nás běžně rostoucích hub umožňují odhadnout environmentální rizika, která těžké kovy v životním prostředí představují, zejména jejich vliv na biodiverzitu mykoflóry za zcela konkrétních podmínek.

LITERATURA

1. Grant č. 204/99/1528, Grantová agentura České republiky.
2. Gabriel J., Baldrian P., Rychlovský P., Krenželok M.: *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 59, 595 (1997).
3. Gabriel J., Rychlovský P., Krenželok M.: *Toxicol. Environ. Chem.* 50, 233 (1995).
4. Baldrian P., Gabriel J.: *Folia Microbiol.* 42, 521 (1997).
5. Gabriel J., Mokrejš M., Bílý J., Rychlovský P.: *Folia Microbiol.* 39, 115 (1994).
6. Gabriel J., Kofroňová O., Rychlovský P., Krenželok M.: *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 57, 383 (1996).

S07 VLIV OLOVA, KADMIA A MĚDI NA ENZYMY LIGNINOLYTICKÉHO KOMPLEXU DŘEVOKAZNÉ HOUBY *PLEUROTUS OSTREATUS*¹

MARTIN ŠPRYNGAR, PETR BALDRIAN
a JIŘÍ GABRIEL

Laboratoř biochemie dřevokazných hub, Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4, Česká republika, e-mail baldrian@biomed.cas.cz

Enzymy ligninolytického komplexu dřevokazných hub bílé hniloby (lakasa, Mn-dependentní peroxidasa, lignin peroxidasa) se v přírodě podílejí na rozkladu polyfenolického polymeru, tvořícího základní složku dřevní hmoty – ligninu. Vzhledem k nízké specifitě jsou tyto enzymy schopny odbourávat i další látky, včetně organopolutantů typu PAH a PCB^{2,3}. Mezi nejstudovanější druhy hub bílé hniloby patří *Pleurotus ostreatus* (hlíva ústříčná), produkující lakasu a Mn-dependentní peroxidasu⁴. Studium vlivu těžkých kovů na tyto enzymy přispívá k pochopení regulace jejich produkce v přirozeném prostředí.

Vliv olova, kadmia a mědi na enzymy ligninolytického komplexu *P. ostreatus* byl studován v laboratorních podmínkách při stacionární kultivaci na tekutém mediu. V nízkých koncentracích těžkých kovů (koncentrace v mediu 0,1–0,5 mM) nebyl vliv na aktivitu enzymů patrný. Za těchto podmínek rovněž neocházelo k výraznému ovlivnění růstu houby. Ve vyšších koncentracích mědi (1,0–5,0 mM) bylo zaznamenáno jak snížení rychlosti růstu mycelia, tak ovlivnění enzymových aktivit. Aktivita Mn-dependentní peroxidasy klesala se stoupající koncentrací mědi, zatímco aktivita lakasy naopak dosahovala v přítomnosti tohoto kovu vyšších hodnot než v kontrolních baňkách, a to i přesto, že rychlost růstu mycelia byla výrazně zpomalena (v přítomnosti 5,0 mM-Cu asi o 50 %). Pokud byla měď přidána k rostoucí kultuře v průběhu kultivace, vedlo její přidání ke vzestupu aktivity lakasy v průběhu 1–2 dní až na patnáctinásobek hodnoty kontroly. Naopak aktivita Mn-dependentní peroxidasy po přidání mědi vždy výrazně poklesla. Přítomnost kadmia v kultivačním mediu měla na aktivitu enzymů *P. ostreatus* podobný vliv jako přítomnost mědi: koncentrace 1,0 mM až 5,0 mM-Cd měla za následek úplné vymizení aktivity Mn-dependentní peroxidasy, zatímco aktivita lakasy byla zvýšena. Po přidání roztoku kadmia k rostoucí kultuře následovalo okamžité vymizení aktivity Mn-peroxidasy, zatímco aktivita lakasy stoupla na 110–1000 % hodnoty kontroly. Přítomnost těžkého kovu měla za následek výrazné snížení rychlosti růstu houby, a to až na 20–30 % kontroly v přítomnosti 5,0 mM-Cd. Na rozdíl od mědi a kadmia vedlo přidání olova pouze k mírnému ovlivnění enzymové aktivity lakasy i Mn-dependentní peroxidasy.

Výsledky ukázaly, že vliv těžkých kovů na aktivitu ligninolytických enzymů je různý. V případě lakasy byl zjištěn výrazný vzestup aktivity enzymu po přidání Cu a Cd, což zřejmě souvisí s tím, že lakasa obsahuje měď v reakčním centru. Kupodivu, předcházející výsledky s dřevokaznou houbou *Stereum hirsutum* naopak ukázaly, že přítomnost kadmia má za následek snížení aktivity lakasy⁵. Inhibice Mn-dependentní peroxidasy těžkými kovy potvrzují výsledky předchozích prací s použitím hub *Phanerochaete chrysosporium*, *Dae-*

dalea quercina a *Stereum hirsutum*, u nichž se však negativní vliv na aktivitu enzymu projevil již v nižších koncentracích⁵. Kromě ovlivnění enzymové aktivity mělo přidání těžkých kovů za následek rovněž snížení růstové rychlosti hub. Tento faktor může mít značný vliv na účinnost biodegradace, protože dřevokazné houby vykazují výrazné rozdíly v rezistenci vůči těžkým kovům⁶.

LITERATURA

1. Grant 204/99/1528, Grantová agentura České republiky.
2. Paszczyński A., Crawford R. L.: Biotechnol. Prog. 11, 368 (1995).
3. Bezalel L., Hadar Y., Fu P. P., Freeman J. P., Cerniglia C. E.: Appl. Environ. Microbiol. 62, 2559 (1996).
4. Waldner R., Leisola S. A., Fiechter A.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 29, 400 (1988).
5. Baldrian P., Gabriel J., Nerud F.: Folia Microbiol. 41, 363 (1996).
6. Baldrian P., Gabriel J.: Folia Microbiol. 42, 521 (1997).

S08 SOIL CYANOBACTERIA – A SOURCE OF POLYUNSATURATED FATTY ACIDS IN SOIL FOOD CHAINS¹

DANA ELHOTTOVÁ^a, JAN TRÍŠKA^b,
and ALENA LUKEŠOVÁ^a

^aInstitute of Soil Biology, AS CR, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, e-mail: danael@upb.cas.cz, ^bInstitute of Landscape Ecology, AS CR, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Czech Republic

Polyunsaturated fatty acids (PUFAs) represent an important group from the point of view of animal nutrition. Some of these fatty acids (FAs) cannot be synthesised in animal tissues and are essential for their normal growth, reproduction and healthy development². The main primary PUFAs sources are plant lipids³. The role of plants is replaced besides soil algae also by soil cyanobacteria in a process of primary succession

Table I
Relative distribution of soil cyanobacterial phospholipid fatty acids

	Saturated fatty acids [%]	Monounsaturated fatty acids [%]	Polyunsaturated fatty acids [%]
<i>Nostoc calcicola</i>	71	13	15
<i>Nostoc muscorum</i>	63	6	29
<i>Phormidium sp.</i>	19	60	20
<i>Pseudophormidium sp.</i>	75	14	10
<i>Nostoc sp.</i>	41	29	27
<i>Leptolyngbya nostocorum</i>	54	27	17
<i>Trichormus variabilis</i>	20	32	48

in damaged and extreme terrestrial environments⁴. The cyanobacteria represent a diverse and divergent group of unicellular, colonial and filamentous oxygenic and photosynthetic bacteria⁵. They can serve as an important food source for many of soil invertebrates⁶. From the point of view of food quality the FAs composition of cyanobacteria may be important especially for soil invertebrates colonisation of damaged environment. The PUFAs are used as biomarkers of microeukaryotes but they are not typical for bacteria⁷.

The objective of this study was to describe the phospholipid FA composition of soil cyanobacterial representatives and to determine the relative content of PUFAs in samples.

Twelve strains of common soil cyanobacteria of genera *Nostoc*, *Phormidium*, *Pseudophormidium*, *Leptolyngbya*, *Nodularia* and *Trichormus* from Culture Collection of Soil Algae and Cyanobacteria, ISB AS CR were analysed.

The lipids were extracted from cyanobacterial biomass (50 mg fresh matter) after 10 days cultivation on solid mineral medium (BG-11; 1.5 % agar) and 12:12/ light: dark regime. The Bligh and Dyer technique using a one-phase mixture (1:2:0.8 v/v/v) of chloroform, methanol and phosphate buffer (pH 7.4) was used. The crude lipids were fractionated into neutral, glyco- and phospholipids by solid phase extraction⁸. The phospholipids were subjected to a mild alkaline methanolysis⁸, after which the fatty acids methyl esters were separated on a capillary gas chromatograph (GC, Hewlett Packard 5890, FID) with a fused silica capillary column DB-5 ms, 60 m, 0.25 mm, 0.1 μm (J&W Scientific, Folsom, California, USA). The samples (1 μl) were injected in the split mode (1:30). The injection temperature was 280 °C. Helium velocity was 40 ml min^{-1} . The oven temperature, initially at 60 °C, was gradually increased (20 °C min^{-1}) to 160 °C and then was ramped to 280 °C at 5 °C min^{-1} and held at this temperature for 5 min. Peaks were identified using bacterial and lipid standard fatty acid methyl esters (Sigma, Missouri, USA). Peak identification was verified by comparison of MS EI spectra to spectra from standards on GC-MS Finnigan GCQ (Finnigan MAT, Austin, Texas, USA).

Fourty fatty acids were identified and divided into groups of saturated, monounsaturated and polyunsaturated FAs. Examples of relative distribution of individual FAs groups in cyanobacterial strains are shown in Table I. The relative content of PUFAs, represented by following FAs 18:2 ω 6,

18:3 ω 3, 20:5 ω 3, 22:4 ω 3, was 23 % in average (100 % – total detected FAs).

This result indicates that the soil cyanobacteria could serve as a source of essential PUFAs for the soil invertebrates.

REFERENCES

- Grant No. 526/99/P033, Grant Agency of the Czech Republic.
- Sargent J. R., Bell J. G., Bell M. V., Hendersen R. J., Tocher D. R.: *J. Appl. Ichtyol.* 11, 183 (1995).
- Gunstone F.: *Fatty Acid and Lipid Chemistry*. Blackie Acad. Proff., London 1996.
- Paul E. A., Clark F. E.: *Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press, San Diego 1996.
- Holt J. G., Krieg N. R., Sneath P. H. A., Staley J. T., Williams S. T.: *Bergey's Determinative Bacteriology*, Manual of Ninth edition. Williams and Wilkins, Baltimore 1994.
- Worland M. R., Lukešová A.: *Polar Biol.* 2000, in press.
- Findlay R. F., Fell J. W., Coleman N. K., Vestal J. R.: *Biology of Marine Fungi*. Cambridge University Press, Cambridge 1986.
- Frostegard A., Tunlid A., Baath E.: *J. Microbiol. Meth.* 14, 151 (1991).

S09 *IN VITRO* STUDIUM DEGRADACE 1,2,4-TRIAZINOVÝCH HERBICIDŮ: ROLE REDUKCE PŘI ODBOURÁVÁNÍ METAMITRONU¹

JIŘÍ LUDVÍK^a, FRANTIŠEK RIEDL^a a PETR ZUMAN^b

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: ludvik@jh-inst.cas.cz, ^bDepartment of Chemistry, Clarkson University, Potsdam 13699 – N.Y., USA

Metamitron (*I*) je široce používaný herbicid. Jeho elektrochemická redukce²⁻⁴ probíhá při pH 1–8,5 ve dvou následných dvouelektronových dějích (schéma 1):

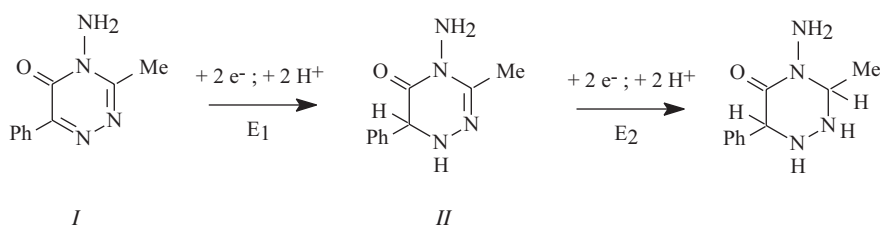


Schéma 1

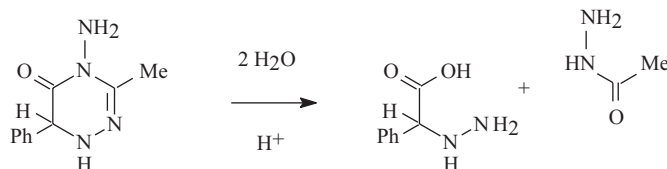


Schéma 2

V obou případech se na elektrodě redukuje protonizovaná forma molekuly. Pořadí redukčních kroků bylo potvrzeno mj. izolací a identifikací 1,6-dihydroderivátu (*II*) vzniklého potenciostatickou preparativní elektrolýzou na první vlně. Redukce dvojné vazby v poloze 2,3 probíhá při potenciálu ještě o 600 mV negativnějším. Na rozdíl od elektrolýzy, redukce metamitronu pomocí LiBH_4 probíhá selektivně a s vysokým výtěžkem pouze na dvojné vazbě v poloze 2,3.

V oblasti dosažitelných potenciálů nedochází během elektrodredukce k odštěpení aminoskupiny v poloze 4. K deaminaci a tedy i k ztrátě biologické aktivity však dochází hladce účinkem kyseliny dusité (což může simulovat situaci, kdy kyselá dešť reagují s dusíkatými hnojivy v půdě).

Další reakcí zjištěnou u metamitronu je kovalentní hydratace vazby 1,6 ($K_{\text{deh}} < 3.0$). Tuto adici na dvojnou vazbu poskytuje nejen voda, ale i alkoholy. U vazby je 2,3 hydratace zanedbatelná.

Co se týče hydrolyzy, metamitron je stabilní v kyselém prostředí až do pH 0. Na druhou stranu redukovaná forma metamitronu (1,6-dihydrodmetamitron – *II*) se kyselé hydrolyzuje velmi snadno při pH < 4 (cit.⁵), kdy dochází k otevření kruhu (schéma 2).

Toto je zřejmě nejpravděpodobnější mechanismus úplné destrukce triazinového kruhu v přírodních podmínkách: po enzymatické redukci reduktasami v půdě následuje hydrolyza v mírně kyselém prostředí.

Polarografické vlny metamitronu (*I*) při pH < 6 je možné použít pro analytické stanovení tohoto pesticidu. Tyto vlny prakticky nejsou ovlivněny přítomností málo rozpustných nebo koloidních částic. To umožňuje použít měření limitních proudů pro analytické stanovení zmíněného pesticidu i přímo v přírodních vzorcích, které obsahují např. lignin. Na druhou stranu je potřeba počítat s tím, že se metamitron silně adsorbuje na lignin. Sorbce je cca ze 40 % ireverzibilní, což má za následek, že lignin, jakožto důležitá složka organické části půdy, způsobuje, že podstatná část aplikovaného pesticidu není vlastně v půdě k dispozici⁶.

LITERATURA

- Grant č. 203/99/0763, Grantová agentura České republiky.
- Riedl F., Ludvík J., Liška F., Zuman P.: J. Heterocycl. Chem. 33, 2063 (1996).
- Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 457, 177 (1998).
- Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: Electroanalysis 10, 869 (1998).
- Ludvík J., Jirkovský J., Urban J., Zuman P.: J. Agric. Food Chem. 47, 3879 (1999).
- Ludvík J., Zuman P.: Microchem. J. 64, 15 (2000).

S10 ÚČINEK EXTRACELULÁRNÍCH KVASINKOVÝCH GLYKOPROTEINŮ A ROSTLINNÉHO PEKTINU NA DETOXIFIKACI Cd^{2+} IONTŮ Z PROSTŘEDÍ

TOMÁŠ GREGOR^a, EMÍLIA BREIEROVÁ^b,
VLASTA SASINKOVÁ^b, EVA STRATILOVÁ^b
a MIROSLAV FIŠERA^a

^aFakulta chemická, Vysoké učení technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: tomulus@email.cz,

^bChemický ústav, SAV, Dúbravská cesta 9, 842 38 Bratislava, Slovenská republika

Na souboru osmi dominantních druhů kvasinek izolovaných z přírodních stanovišť byla testována toxicita a akumulace Cd^{2+} iontů. Schopnost vázat Cd^{2+} ionty a tím je vychytávat z kultivačního prostředí jsme porovnali s rostlinným polysacharidem pektinem¹. Zjistili jsme, že některé kvasinkové druhy, jako například *Hansenula anomala*, *Rhodotorula rubra* a *Cystofilobasidium capitatum* produkují v těchto stresových podmínkách extracelulární glykoproteiny, které absorbují 70–90 % množství Cd^{2+} iontů přepočtené na celkové množství vázané na kvasinkové buňky. Ostatní druhy jako *Cryptococcus laurentii*, *Sporobolomyces roseus*, *Aureobasidium pullulans*, *Candida maltosa* svými extracelulárními glykoproteiny vážou přibližně 50 % Cd^{2+} iontů. *Saccharomyces cerevisiae* však většinu Cd^{2+} iontů váže na buňky. Extracelulární glykoproteiny produkované v prostředí obsahujícím Cd^{2+} ionty se odlišují od takovýchto polymerů produkovaných v optimálních podmínkách bez Cd^{2+} iontů. Stresové glykoproteiny mají nižší obsah glukózy a vyšší obsah pentóz a manózy v polysacharidické části a v proteinové části signifikantně stoupá obsah kyseliny glutamové². Struktura a složení extracelulárních glykoproteinů byla stanovena po jejich izolaci z kultivačního média pomocí FPLC, FT-IR spektroskopie a GC-MS spektrometrie. Pevnost vazeb Cd^{2+} iontů na polymery jsme ověřili pomocí molekulového síta PD10 (Pharmacia). Vázané i volné ionty Cd^{2+} byly po úpravě vzorků lyofilizací stanoveny optickým spektrometrem firmy TJA – IRIS-AP se zdrojem buzení argonovou indukčně vázanou plazmou (ICP – OES, Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) ve spojení s plošným dvourozměrným detektorem CID (Change Injection device Detector), v axiálním uspořádání. Všechny vzorky byly mineralizovány v prostředí HNO_3 v ocelových autoklávech a s použitím standardních roztoků, byla pro měření použita nejcitlivější a interferencemi nejméně zatížená spektrální čára Cd 226,502 nm (cit.³).

LITERATURA

- Malvíková A., Kohn R.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 702 (1980).
- Chen Y., Piper W. P.: Biochim. Biophys. Acta 1268, 59 (1995).
- Blackwell K. J., Tobin J. M.: J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 23, 204 (1999).

S11 CARBAMATE-TYPE INHIBITORS OF HILL REACTION IN SPINACH CHLOROPLASTS^{1,2}

KATARÍNA KRÁLOVÁ^a, FRANTIŠEK ŠERŠEŇ^a, MIROSLAV MILETÍN^b, and MARTIN DOLEŽAL^b

^a*Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: sersen@fns.uniba.sk*, ^b*Department of Pharmaceutical Chemistry and Drug Control, Faculty of Pharmacy, Charles University in Prague, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic*

Amphiphilic molecules of the carbamate type are able to interact with free and membrane-bound proteins as well as with lipids occurring in the membrane, what results in the change of the biological function of membrane with respect to the untreated one³. Many esters of 2-, 3- and 4-alkoxyphenyl-carbamic acids were found to be effective inhibitors of photosynthetic electron transport in photosynthesizing organisms^{4,5}. These amphiphilic esters cause destruction of photosystem (PS) 2 with subsequent release of manganese ions into the interior of thylakoid membranes^{4,5}.

The effect of ethyl (*I*) and phenyl *N*-(6-alkylsulfanyl-3-pyridyl)carbamates (*II*) (alkyl = allyl, *n*-propyl – *n*-octyl, *n*-benzyl) on oxygen evolution rate (OER) in spinach chloroplasts was studied⁷. The inhibitory activity of *I* varied in the range of 4.5–337 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ showing linear increase with increasing lipophilicity of the compound. At comparable lipophilicity of the compounds the inhibitory activity of *II* was lower than that of *I* and it varied in the range of 161–521 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. It can be assumed that from the viewpoint of interactions with proteins present in photosynthetic centres of spinach chloroplasts the ethyl derivatives (*I*) are sterically more favourable than the phenyl ones (*II*). In addition, the aqueous solubility of all compounds *II* is very low what is reflected in their limited passage through the hydrophilic regions of thylakoid membranes.

Using EPR spectroscopy the site of action of the studied compounds in the photosynthetic centres of spinach chloroplasts was studied. Plant chloroplasts exhibit EPR signals in the region of free radicals belonging to both photosystems⁶ (PS 1 and PS 2). It was confirmed that the studied 3-pyridyl-carbamates affect mainly the fast component of EPR signal II, i.e. signal II_{veryfast}. This signal belongs to the intermediate Z', corresponding to the tyrosine radical which is situated on the 161st position in D₁ protein on the donor side of PS 2 (Ref.⁶). Due to interaction of *I* and *II* with the intermediate Z' the electron transport from PS 2 to PS 1 is interrupted and P700⁺ (the chlorophyll a dimer in PS 1) can not be reduced. PS 1 and the manganese cluster are not influenced by *I* and *II*. In contrast to the previously investigated esters of alkoxy substituted phenylcarbamic acids the studied compounds did not affect the slow component of the EPR signal II, i.e. signal II_{slow} corresponding to the tyrosine radical D' which is situated on the 161st position in D₂ protein on the donor side of photosystem PS 2 and the manganese cluster^{3,4}.

After addition of diphenylcarbazide, an artificial electron donor acting in Z'/D' intermediate, to chloroplasts inhibited by compounds *I* and *II*, the OER in the suspension of spinach chloroplasts was not completely restored. This indicates that

some member of the photosynthetic electron transport chain between Z'/D' and plastoquinone has been damaged.

REFERENCES

- Grant No. 1/7262/20, Scientific Grant Agency of the Ministry of Education, Slovak Republic.
- Scientific Intents of Charles University, Prague, No. CEZ J 13/98: 11 60001.
- Semin B. K., Chudinovskikh M. N., Timofeev M. N., Ivanov I. I.: *Biofizika* 33, 809 (1988).
- Králová K., Šeršeň F., Čizmárik J.: *Gen. Physiol. Biophys.* 11, 261(1992).
- Králová K., Šeršeň F., Csöllel J.: *Biol. Plant.* 34, 253 (1992).
- Hoff A. J.: *Phys. Rep.* 54, 75 (1979).
- Svensson B., Vass I., Styring S.: *Z. Naturforsch.* 46c, 765 (1991).

S12 KOMPLEXOTVORNÉ SCHOPNOSTI PŮDNÍCH HUMINOVÝCH LÁTEK VŮČI TĚŽKÝM KOVŮM

JITKA JOHANISOVÁ a MIROSLAVA NOVOTNÁ

Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: johanisj@vscht.cz

Huminové látky (HL) vznikají tlením rostlinných zbytků a jsou součástí půdního humusu¹. Komplexotvorné schopnosti HL vůči těžkým kovům by bylo možné využít při sanacích kontaminovaných zemín. Huminové látky jsou obsaženy v oxyhumolitu, který by tak mohl být použit jako levný sorbent. U separovaných půdních huminových látek² z několika různých lokalit a půdních profilů byly zjišťovány jejich komplexotvorné schopnosti vůči vybraným těžkým kovům (Cu, Cd, Zn, Pb, Fe). Metodou IČ spektrometrie^{3,4}, NMR a organické elementární analýzy byly stanoveny strukturní charakteristiky daných HL a zjišťován vliv chemické struktury HL na jejich komplexotvorné schopnosti vůči těžkým kovům.

Při studiu komplexotvorných vlastností HL bylo nutné navzájem porovnat nejen množství funkčních skupin (COOH a OH), ale současně také vliv strukturních parametrů HA, tj. aromatického charakteru, délky a větvení alifatických řetězců, které ovlivňují prostorovou dostupnost funkčních skupin a flexibilitu molekuly při tvorbě komplexu s kovem.

Sorpční roztok obsahoval příslušné množství kovu v monometalickém (0,45; 0,75; 1,5; 3,75.10⁻⁴ mol.l⁻¹ Me) a v multimetalickém (0,45/0,75/1,5.10⁻⁴ mol.l⁻¹) roztoku, konstantní množství vzorku HL (50 mg.l⁻¹) a bylo udržováno konstantní pH 5,6. Komplexační vlastnosti HL byly zjišťovány pomocí kolonových experimentů:

- se slabě bazickým anexem (Wofatit AD-41) v protonizované formě, jenž zachycoval vzniklý komplex,
- se silně kyselým katexem (Ostion KS) v sodíkové formě, kdy byly ze sorpčního roztoku zachyceny volné kationty kovů. Množství kovu v komplexu s HK bylo stanoveno atomovou absorpční spektrometrií (AAS 1 Carl Zeiss).

Z naměřených IČ spekter HL a následného určení charakteristických strukturních parametrů jednotlivých kyselin bylo možné stanovit následující trendy.

Huminové kyseliny izolované z půd horských smrkových lesů různých lokalit stejného půdního profilu mají podobné strukturální charakteristiky. Ovšem huminové látky izolované z jednoho půdního profilu (HK, FK a humuso-jílovitý komplex) se liší svou strukturální charakteristikou: humuso-jílovitý komplex proti FK a HK má nejdelší alifatické řetězce a nejmenší větvení. Převažuje aromatická část nad alifatickou, obsahuje velké množství jílovitého materiálu (13,4 %). HK je nejméně aromatická, má středně dlouhé rozvětvené řetězce. Fulvokyselina má nejkratší a nejrozvětvenější řetězce. Aromatická a alifatická část je v rovnovážném stavu.

Afinita těžkých kovů vůči daným vzorkům A65 klesá v řadě: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$, $Fe^{2+} > Pb^{2+} = Cu^{2+} > Zn^{2+} = Cd^{2+}$, $Fe^{3+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} = Cd^{2+}$

Přítomnost Fe^{2+} a Fe^{3+} nemá výrazný vliv na komplexaci Pb^{2+} , Cu^{2+} a Cd^{2+} iontů. Klesá pohyblivost molekuly se stoupající aromaticitou a tím dochází k horší komplexaci Pb^{2+} a Cd^{2+} iontů. U reakce HK s Cu^{2+} nehraje flexibilita molekuly významnou roli. U multimetallických roztoků při zachování konstantní koncentrace HK je patrný pokles množství Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} vázaného v komplexu s danou HK ve srovnání s monometallickými roztoky. HK A65, obsahující poměrně velké množství jílovitého materiálu (7,5 %), tvoří od určité koncentrace ($3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) kovů ve vstupním roztoku komplexu (HK–jílovitý materiál–kov)

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, New York 1982.
2. Ponomareva V. V., Plotnikova T. A.: *Agrochemičeskije metody issledovanija počv.* (Alexejeva D. M., Sokolov A. V., ed.), str. 47–55. Nauka, Moskva 1975.
3. Machovič V., Novák F.: Chem. Listy 92, 151 (1998).
4. Hřebičík M., Volka K.: Chem. Listy 90, 80 (1996).

S13 CHEMICKÉ PROSTŘEDKY NA OCHRANU DŘEVA NA BÁZI KOVOVÝCH SOLÍ

JURAJ KIZLINK

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: Kizlink@fch.vutbr.cz

Dřevo jako dostupný, přírodní a doposud v praxi velmi rozšířený konstrukční, stavební a také dekorační materiál má při svých výhodách (lehká opracovatelnost, zdravotní nezávadnost) také i značné nevýhody jako jsou hořlavost a poměrně nízká odolnost proti biologickým škůdcům jako jsou hmyz, houby a plísně^{1,2}.

Vodorozpustné chemické prostředky na ochranu dřeva jsou založeny obvykle na směsích anorganických solí boru, mědi, chromu a také zinku a používají se dosud ve značném rozsahu hlavně proti dřevokazným houbám typu *Basidiomycetes*³, a také proti některým plísním³. Tyto chemické prostředky jsou v dostatečné míře účinné i jako prevence

na ochranu dřeva proti dřevokaznému hmyzu (červotoč, tešářík) a také dodávají dřevu charakteristické žlutohnědé, postupem času až hnědozelené zbarvení, které někdy vhodně působí i dekoračně⁴. V praxi jsou i u nás dobře známé výrobky označené „Wolmanit“ (Dr. Wolman GmbH, SRN), které se licenčně vyrábějí už i v ČR (Pragochema, Praha-Uhřetěves).

Po přežrazení sloučenin Cr^{VI} mezi zvláště nebezpečné jedy a podezřelé karcinogeny, které svým účinkem mohou organizmu člověka oxidačním účinkem narušovat DNA a jiné životně důležité látky, je už jejich použití značně omezeno⁵ a nyní se prakticky používají pouze při tlakové ochraně dřeva ve výrobních závodech^{6,7}.

Další skupinou, dost používanou v praxi, jsou organické soli mědi, a to jak naftenát měďnatý (Cu-N), tak 8-hydroxychinolát měďnatý (Cu-oxinát) a v poslední době hlavně *N*-cyklohexyldiazoniumdioxid měďnatý (Cu-HDO), které jsou účinné v množstvích asi jako CCB soli a dodávají dřevu i charakteristické modré a někdy až modrozelené zbarvení⁶. Na našem trhu jsou k dispozici hlavně od firmy Dr. Wolman GmbH.

Tabulka I

Přehled chemických prostředků na ochranu dřeva na bázi kovových solí dodávaných na trhy ČR a SR

Výrobek	Účinné látky	Výrobce-dodavatel
<i>CCB soli:</i>		
Adolit	CFB $K_2Cr_2O_7 + NaF + H_3BO_3$	Katres, Praha Konzea, Praha
Adolit CKB	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + H_3BO_3$	Katres, Praha Konzea, Praha
Katrit CCO	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + H_3BO_3$	Katres, Praha
Katrit CK-13	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4$	Katres, Praha
Katrit P	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + H_3BO_3$	Katres, Praha
Pregnolit B	$MgSO_4 + ZnSO_4 + H_3BO_3$	Bochemie, Bohumín
Resistan CKB	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + H_3BO_3$	Avenarius, Praha
Synpregnit	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + ZnSO_4 + H_3BO_3$	Pragochema, Praha
CBZ	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + H_3BO_3$	Pragochema, Praha
Wolmanit CB	$K_2Cr_2O_7 + CuSO_4 + H_3BO_3$	Pragochema, Praha
<i>Cu soli:</i>		
Fungisan	oxináty Cu a Zn	Qualichem, Mělník
Adolit TA 100	$Cu-HDO + CuSO_4 + H_3BO_3$	Katres, Praha Konzea, Praha
Wolmanit	$Cu-HDO + Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_3BO_3$	BASF, Praha
CX-H	$Cu-HDO + Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_3BO_3$	Konzea, Praha
Wolmanit	$Cu-HDO + Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_3BO_3$	BASF, Praha
CX-S	$Cu-HDO + Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_3BO_3$	Konzea, Praha
Wolmanit	$Cu-HDO + Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_3BO_3$	BASF, Praha
CX-H 200	$Cu-HDO + Cu(OH)_2 + CuCO_3 + H_3BO_3$	Konzea, Praha
<i>jiné:</i>		
Wolmanol-Fertigbau	Al-HDO+dichlofluanid	Konzea, Praha

V poslední době se pro účely chemické ochrany dřeva používají i různé amoniakální roztoky solí mědi, železa a zinku, obvykle získávané z leptání měděných plechů a povlaků v elektrochemii a elektronice, resp. z výroby polygrafických štočků a matric, a které dosud představovaly pouze obtížně likvidovatelný chemický odpad⁸. Na tomto problému pracuje i naše pracoviště na VUT v Brně.

Jako poslední skupinu látek pro tento účel je možné uvést směsi anorganických sloučenin mědi a zinku (hydroxidy, uhličitany) s organickými solemi (karbaminany, dithiokarbaminany) mědi a zinku (obvykle jako přísady do vulkanizačních směsí s různými organickými hydroxysloučeninami – glykoly, ethanolaminy apod.). Vhodnou se ukazuje být směs $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ v kombinaci s kyselinou nitriloctovou⁹ nebo boritou¹⁰, jiné směsi obsahují zase triazoly nebo *N,N,N*-tris-(2-hydroxyethyl)-*N*-kokoalkyl-1,3-diaminopropan¹², někdy i s přísadou karbaminanů resp. *N,N*-dialkyldithiokarbaminanu mědi nebo i zinku obvykle v kombinaci s etanolaminem, dietanolaminem nebo propylynglykolem. Pro všechny tyto směsi se často používá i přísada kvartérních amoniových solí (kvas), hlavně pro zvýšení jejich rozpustnosti ve vodě.

Možnost rozvoje této skupiny chemických prostředků na ochranu dřeva je velmi žádoucí (poměrně nízká cena) a také perspektivní (likvidace chemických odpadů), s jejich použitím hlavně pro nebytové prostory různých staveb (krovy, střechy, sklepy apod.).

Údaje uvedené v tabulce I jsou získány z informací a firmenních katalogů (změna údajů je vyhrazena). Dichroman ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) bývá někdy nahrazován i levnějším chromanem (K_2CrO_4), jako kvas se používá hlavně lauryldimethylbenzylamonium chlorid (Orthosan).

LITERATURA

1. Bajer J., Týn Z.: *Ochrana dřeva*. Grada Publishing, Praha 1996.
2. Reinprecht L.: *Ochrana dřeva a kompozitov*. TU, Zvolen 1997.
3. Galádová M., Nečesaný V.: *Zbierka kultúr drevokazných húb*. ŠDVU, Bratislava 1988.
4. Kizlink J., Reinprecht L.: *CHEMAGAZÍN* 8 (2), 15 (1998).
5. Cox T. R. G., Richardson B. A.: *Int. J. Wood Preserv.* 1, 27 (1979).
6. Thompson R.: *The Chemistry of Wood Preservation*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 1991.
7. Eaton R. A., Hale M. D. C.: *Wood, Decay, Pests and Protection*. Chapman and Hall, London 1993.
8. Šimůnková E., Kotlíková O.: *Materiály a technologie pro stavbu* 2, 30 (1996).
9. Goetsche R., Borck H-V. (Wolman): SRN pat. 3,937.658 (1989), USA pat. 5,444.093 (1995), USA pat. 5,276.029 (1994); *Chem. Abstr.* 123, 290 182(1995).
10. Buschhaus H. U., Stroech K. (Bayer): SRN vykl. pat 4,339.701 (1995); *Chem. Abstr.* 123, 231747 (1995).
11. Heuer L. (Bayer): SRN vykl. pat. 4,340.853 (1995), *Chem. Abstr.* 123, 231746 (1995).
12. Bell J. P. (Akzo Nobel B. V.): USA pat. 5,426.121 (1995); *Chem. Abstr.* 123, 231788 (1995).

S14 LIGNIT JAKO NEENERGETICKÁ SUROVINA¹

ZORA CIHLÁŘOVÁ, MICHAL KALÁB,
JIRÍ KUČERÍK, LUBOMÍR LAPČÍK
a MILOSLAV PEKAŘ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: pekar@fch.vutbr.cz

Jihomoravský lignit byl dlouho používán jako palivo, sice nepříliš kvalitní, ale přece jen použitelné a místně dostupné. Po rozběhu transformace a ekologizace českého hospodářství tento svůj význam rychle ztrácí. I bez těchto vlivů představuje spalování lignitu stejný problém jako u jiných fosilních paliv – jde o plýtvání zajímavou chemickou surovinou. Příspěvek uvádí dva příklady neenergetického využití jihomoravského lignitu, které jsou rozpracovávány na Fakultě chemické VUT v Brně s podporou Grantové agentury ČR¹. Prvým příkladem je jeho využití jako zdroje uhlíku pro rostlinnou výrobu, jako podpory úrodnosti půdy. Ve druhém případě slouží lignit jako surovina pro získávání humínových kyselin.

Úrodnost půdy je výsledkem složitých a dlouhodobých přírodních procesů. Je ovlivněna řadou faktorů, mezi něž patří mj. obsah humusu a tzv. sorpční komplex, resp. stupeň jeho nasycenosti. Na tvorbě humusu i sorpčního komplexu se významnou měrou podílejí i humínové kyseliny, které se v hojné míře vyskytují i v jihomoravském lignitu. Z uvedených poznatků vznikla idea využití lignitu jako nosiče humínových kyselin pro rostlinnou výrobu. Nosič může plnit nejméně dvě funkce. Sám o sobě může být zdrojem uhlíku jako základního organického prvku, „organickým hnojivem“ doplňujícím standardně používané anorganické materiály a snižujícím uhlíkový deficit půdy. Dále lze tento nosič díky jeho sorpčním schopnostem obohatit o vhodné makro- či mikroprvky, nebo jiné významné složky výživy rostlin.

Ověřování účinnosti lignitického nosiče ve formě granulátu probíhá od roku 1998 formou polních experimentů na pozemcích Mendelea, pracoviště Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity Brno v Lednici na Moravě. Experimenty sledují vliv odstupňovaného dávkování granulátu ve více blocích (stanovištích) po dobu několika let. V tomto příspěvku uvádíme výsledky získané po prvním roce aplikace.

Granulát byl aplikován v šesti odstupňovaných úrovních na čtyřech blocích, další čtyři bloky nebyly granulátem ošetřeny a sloužily jako referenční. Celkem bylo použito 28 pokusných členů, každý o sklizňové ploše 0,5 m². Osev byl proveden pšenicí ozimou, odrůdou Boka. Pro laboratorní zpracování bylo použito z každého členu vždy 37 rostlin a hromadě zbytek rostlin. Bylo hodnoceno patnáct hospodářsky významných znaků a pět kvalitativních parametrů charakterizujících pekařskou hodnotu.

Výsledky potvrzují předpokládaný příznivý vliv granulátu na rostlinnou produkci. Nejvýraznější nárůst oproti kontrolnímu pokusu vykázal znak hmotnosti zrna ve zbytku rostlin (o 95 % u nejvyšší použité dávky granulátu), dále znak celkové hmotnosti produktivních stébel (77 %), přepočtený výnos zrna v t.ha⁻¹ (76 %) spolu s celkovým výnosem zrna na pokusném členu (75 %). Zároveň však byly zřetelné i rozdíly v blocích se stejným stupněm dávkování granulátu, tj. projevoval se vliv stanoviště rostlin. Ve vlastním příspěvku je

podrobněji diskutována statistická analýza získaných výsledků.

Dominantní složkou lignitu z hlediska uvedené aplikace jsou humínové kyseliny. Ty samy o sobě představují velice zajímavý chemický substrát², s dalšími možnými aplikacemi. Jihomoravský lignit obsahuje ca 20 % (hmot.) humínových kyselin. Naším dalším cílem je zvýšení jejich obsahu. Poměrně nenáročnými chemickými operacemi, spočívajícími v heterofázové oxidaci původního lignitického substrátu, se podařilo zvýšit obsah humínových kyselin až na ca 50 %. Příspěvek dále uvádí postup izolace a následné separace humínových kyselin z původního i upraveného lignitu.

Autoři děkují kolektivu doc. Ing. Miroslava Kadlece, CSc., MZLU Brno za realizaci a vyhodnocení polních experimentů.

LITERATURA

1. Grant č. 104/98/0763, Grantová agentura České republiky.
2. Gaffney J. S., Marley N. A., Clark S. B., eds.: *Humic and Fulvic Acids (ACS Symp. Ser. 651)*. ACS, Washington 1996.

S15 BIOGENIC AND PETROLEUM ORIGIN OF NONPOLAR EXTRACTABLE COMPOUNDS^{1,2}

RENÁTA MRAČNOVÁ^a, RÓBERT KUBINEC^a, ALICA ESZÉNYIOVÁ^b, ANGELIKA KRAUS^c, and LADISLAV SOJÁK^a

^aChemical Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e-mail: mracnova@fns.uniba.sk; ^bSlovnaft Ltd., Research Institute for Petroleum and Hydrocarbon Gases, Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava, Slovak Republic, ^cInstitute of Analytical and Environmental Chemistry, Martin Luther University, 06 120 Halle, Germany

Contamination of soil with petroleum constituents represents one of the most frequent environmental pollution and is rated after content of nonpolar extractable compounds according to the notice of Environment Ministry of the Slovak Republic³. These values are often related only to contaminants originating from petroleum source. However, hydrocarbons present in environment and determined as content of nonpolar extractable compounds can be not only of petroleum or anthropogenic origin, but of biogenic origin as well. Relatively high content of nonpolar extractable compounds has been determined in materials such as plants, straw, mould, wood, various biological sludges and wastes.

Recognition of biogenic-derived nonpolar extractable compounds and xenobiotics in soil is important task from aspect of both decontamination and composting processes and analytical method allowing differentiation or more detailed specification of chemical composition of nonpolar extractable compounds is needed. Resolution of petroleum and biogenic derived hydrocarbons within nonpolar extractable compounds is almost impossible using infrared spectroscopy and limited

using capillary gas chromatography with flame ionisation detector. Hyphenation of capillary gas chromatography and mass selective detector operated in the selective ion monitoring mode essentially allows detailed specification of nonpolar extractable hydrocarbons origin.

The biogenic hydrocarbons usually show more simple chemical composition in comparison to hydrocarbons originating from the petroleum-derived sources^{4,5}. Wide hydrocarbons distribution is typical of petroleum inputs and the presence of an unresolved complex mixture (UCM) of hydrocarbons is usually considered the indicator of petroleum contamination. However, information about the contamination origin only after the presence or the non-presence of unresolved complex mixture in chromatogram may not be sufficient, and in some instances even confusing.

Isoprenoid hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and polycyclic alkanes like hopanes, steranes, diasteranes and aromatic steroid hydrocarbons can be used in order to differentiate contamination from petroleum and biogenic sources. Alkyl-homologues of naphthalene, phenantrene, anthracene and higher aromatics are characteristic compounds in the petroleum-derived hydrocarbon distribution. Since isoprenoid alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons are prone to quite high extent of weathering and/or biodegradation, their use as markers for differentiation of petroleum and biogenic-derived hydrocarbons is limited⁶. Polycyclic triterpanes are appropriate for differentiation petroleum and biogenic contamination because of their relatively high content in petroleum and high resistance against microbial and photochemical degradation^{5,7}.

The aim of this work was to investigate the possibilities of petroleum and biogenic hydrocarbons differentiation and quantification in the nonpolar extractable compounds utilizing mentioned parameters. Biogenic materials used in composting oil and biological sludges (straw, bark, lop), initial biological and oil sludges, and samples prepared mixing these materials before and after composting were used as model mixtures. Most abundant pentacyclic C₃₀17α(H)21β(H)-hopane was chosen for their differentiation and the content of this compound was investigated to quantify petroleum contamination. The content of C₃₀-hopane was determined using oil quantitation standard. The amount calculated this way is accurate only in case the distribution of hydrocarbons in real sample is similar to the quantification standard. For this reason we also used the standard of C₃₀17b(H)21a(H)-hopane and the content of C₃₀17α(H)21β(H)-hopane in sample was correlated with portion of petroleum derived contamination.

REFERENCES

1. Grant No. UK/3673/99, Comenius University Bratislava.
2. Grant No. 1/6108/99, Grant Agency VEGA of the Slovak Republic.
3. Vestník ministerstva životného prostredia SR č. 1, Bratislava 12 (1994).
4. Soják L., Kubinec R., Ostrovský I., Mračnová R., Kraus A., Eszényiová A.: *Petroleum Coal* 38, 6 (1996).
5. Volkman J. K., Holdsworth D. G., Neill G. P., Bavor Jr. H. J.: *Sci. Total Environ.* 112, 203 (1992).
6. Huesemann M. H.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 7 (1995).
7. Wang Z., Fingas M.: *J. Chromatogr. A* 712, 321 (1995).

S16 HTCGC ANALYSIS OF ASPHALTIC CONTAMINATION¹

RENÁTA MRAČNOVÁ^a, RÓBERT KUBINEC^a,
ALICA ESZÉNYIOVÁ^b, ANGELIKA KRAUS^c,
RÓBERT GÓRA^d, and LADISLAV SOJÁK^a

^aChemical Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e-mail: mracnova@fns.uniba.sk, ^bSlovnaft Ltd., Research Institute for Petroleum and Hydrocarbon Gases, Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava, Slovak Republic, ^cInstitute of Analytical and Environmental Chemistry, Martin Luther University, 06 120 Halle, Germany, ^dDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

Higher boiling petroleum fractions such as heavy oils and asphalts contaminating soil are not determined when GC analysis is performed under common conditions. In analysis of soils contaminated with high boiling petroleum constituents, high temperature capillary gas chromatography (HTCGC) seems to be a suitable method due to the fact, that it operates at column temperatures above 350 °C (Ref.²).

In the previous part of this work³, high temperature gas chromatographic separation system has been elaborated using a 1.5 m × 0.53 mm i.d. fused silica capillary column coated with 0.075 μm of a cross-linked OV-1 stationary phase and with external high temperature polyimide coating. Operating with a cool on column injector and hydrogen carrier gas flow rate of 20 ml.min⁻¹ (corresponding to approximately 250 cm.s⁻¹), *n*-alkanes up to C₁₁₀ have been eluted within 20 minutes. This separation system allowed resolution of high boiling petroleum fractions (light oil, heavy oil, light and heavy asphalts) and individual *n*-alkanes as well. However, the baseline was not achieved within 20 minutes when asphalts were separated and the highest boiling fractions kept eluting out of the column.

Asphalts are high molecular fractions of mineral oil, remaining as a residue after vacuum distillation of high boiling liquid fractions⁴. The main components of asphalt are petroleum resins – maltenes, i.e. substances soluble in light alkanes and asphaltenes that are insoluble in these solvents, form colloidal solutions from which they can be precipitated. Asphaltenes are formed during industrial processes by polycondensation reactions of molecules with high molecular weights. The structure of asphaltenic substances is not yet quite clear. They are mainly polyaromatic heterocycles with a rather broad range of molecular weights and also contain condensed naphthenic structures, closely connected with aromatic rings. The lower limit of molecular weights of asphaltenic substances is about 900, molecular weights of the main fraction of asphaltenes do not exceed several thousand, but the heaviest fractions have molecular weight 20,000–30,000. Maltenes contain 6 to 16 condensed rings arranging in one layer, whereas in asphaltenic molecules condensed 16-ringed layers repeat for several times, connected through saturated chain or ring.

From given information it follows that the use of gas chromatography cannot manage the elution of the asphalt high

molecular fractions out of the chromatographic columns. This work deals with the separation of asphalts into maltenes and asphaltenes precipitating asphaltenic fraction using *n*-heptane and high temperature gas chromatographic determination of maltenic fraction. Gas chromatographic analysis of maltenic portion seems to be an appropriate approach, because the ratio of maltenes to asphaltenes can be determined.

Content of individual fractions in asphalt was weighted. Light asphalt and heavy asphalts contain almost 5 % and more than 30 % of asphaltenic fraction, respectively. Both the whole asphalt fraction and maltenic as well as asphaltenic portions, were separated using high temperature capillary gas chromatographic separation system that allows elution of *n*-alkanes up to C₁₁₀. The chromatograms of light asphalt sample and maltenic fractions was almost the same, in agreement with only 5 % of asphaltenes present in this sample. The chromatogram of maltenic fraction of heavy asphalt was characterized with lower ratio of higher high-boiling fractions to lower high-boiling fraction in comparison with the chromatogram of the nonfractionated heavy asphalt. Elution of asphaltenic-derived compounds starts in the C₇₀ *n*-alkane region for both asphalt samples, that corresponds to the initial limit of molecular weights of asphaltenic substances (≈900) published in literature. Approximately 97 % of maltenic fraction was eluted out of the column under given conditions. Eluted fraction of asphaltenes represents no more than 30 %. This is also proved comparing GC-FID signals of nonprecipitated light and heavy asphalt samples. Since the peak areas in chromatograms of asphaltenic fraction in light and heavy asphalts are similar, the content of components over molecular weight range approximately from 900 to 1,500 is comparable. From this fact follows that asphalt asphaltenic fraction consists mainly (about 70 %) of compounds with molecular weight over 1,500. It means, that this system allows determination of soil contamination with all oil types as well as asphaltic contamination after separation of asphalts into maltenes and asphaltenes. The total contamination can be calculated in term of known ratio of maltenes and asphaltenes in soil. This procedure eliminates the drawback of the previous system, namely accumulation of asphaltenic fraction in the column and resulting shortening of column lifetime.

All fractionated as well as non-fractionated asphalts were also characterized using gel permeation chromatography and by both techniques obtained results were compared.

REFERENCES

1. Grant No. 1/6108/99, Grant Agency VEGA of the Slovak Republic.
2. Hubball J.: LC-GC 8, 12 (1990).
3. Mračnová R., Kubinec R., Ostrovský I., Eszényiová A., Kraus A., Soják L.: Petroleum Coal 39, 24 (1997).
4. Mostecký J., Hála S., Kuraš M., Popl M.: *Analýza uhlovodíkových surovin*, p. 547. SNTL/ALFA, Praha 1984.

S17 EMISIE ZO SKLADOVANIA ORGANICKÝCH KVAPALÍN

ANNA ŠIMOVÁ

Slovnaft VÚRUP, a.s., Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: Anna.Simova@vurup.sk

Transport a predaj ropy a výrobkov z nej vyžaduje viacero operácií, z ktorých každá je potenciálnym zdrojom strát odparovaním, a teda emisií. Emisie, ktoré vznikajú pri skladovaní organických kvapalín, predstavujú nezanedbateľnú časť znečistenia ovzdušia škodlivinami. Množstvo týchto emisií je ovplyvnené viacerými faktormi.

V súčasnosti sa na skladovanie vo väčších množstvách používajú horizontálne a vertikálne nádrže, ktoré môžu mať pevnú alebo plávajúcu strechu (je ich viac druhov, obmedzujú množstvo pár, ktoré sa dostane do ovzdušia).

Ku vzniku emisií dochádza prevádzkovaním (pracovné emisie), aj bežným skladovaním (emisie spôsobené dýchaním nádrže).

Niekedy – hlavne na čerpacích staniciach pohonných hmôt – sa používajú podzemné zásobníky. Dýchanie týchto nádrží je minimálne vzhľadom na malú zmenu teploty okolitej zeme. V súlade s platnou legislatívou sa už aj u nás stavajú čerpacie stanice vybavené systémom záchytu emisií tzv. I. stupňa odlučovania (pri stáčaní pohonných hmôt z autocisterny do skladovacej nádrže) a II. stupňa odlučovania (pri plnení palivových nádrží automobilov). Takto sa množstvo emisií znižuje podľa rôznych zdrojov o 75–90 %.

Bežné metódy zisťovania množstva emisií sú použiteľné len s rôznymi obmedzeniami a najmä pri určovaní množstva emisií vznikajúcich dýchaním nádrže nie sú veľmi úspešné. Preto sa hľadajú rôzne spôsoby výpočtov emisií. Ku akékoľvek kalkulácii množstva emisií je potrebné poznať množstvo údajov o vlastnostiach skladovanej kvapaliny, danej nádrže, ale aj mnohé meteorologické údaje pre lokalitu, v ktorej sa zásobník nachádza. Takisto je dôležité vedieť akým spôsobom sa skladovanie uskutočňovalo čo sa týka obrátkovosti, spôsobu plnenia a prečerpávania kvapaliny a iných faktorov.

Výpočet je potom založený na rovniciach vytvorených z uvedených údajov.

S18 TEPELNÉ NAMÁHÁNÍ BENTONITU¹

EVA BEDNÁŘOVÁ

Centrum experimentální geotechniky, Fakulta stavební, České vysoké učení technické v Praze, Thákurova 7, 166 29 Praha, Česká republika, e-mail: eva.bednarova@upce.cz

Za bentonit je považovaná reziduální jílovitá hornina, vzniklá mechanickým a chemickým zvětráváním matečné horniny, charakteristickým znakem je vrstevná struktura a výskyt veľmi jemných častíc. Dominantní složkou bentonitu je montmorillonit $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ mající strukturu trojvrstvy, který je nositelem základních charakteristických vlastností –

malé propustnosti, vysoké sorpční schopnosti, bobtnání a plasticity.

Pro uvedené dominantní vlastnosti je bentonit jednou z hlavních složek konstrukce inženýrských bariér, kterými jsou izolována úložiště kontaminovaných odpadů a počítá se s jejich využitím při ukládání vysoce radioaktivního odpadu. V Centru experimentální geotechniky se prozatím výzkum soustředil na stanovení obecných vlastností domácích bentonitů.

K popisu bentonitů se nejčastěji využívá adsorpce roztoků a par, bobtnavost, dehydratace, disperzita, elektrokinetický potenciál, IČ spektroskopie, měrná hmotnost, měrný povrch, pH, rentgenová difrakce, smáčecí teplo, sorpční kapacita, tixotropie, tvar a velikost částic pod elektronovým mikroskopem, termická analýza.

Zatížení těsnícího materiálu teplotou 20–1000 °C simulovalo krajní případ vzrůstu teploty nad předpokládanou úroveň 70–150 °C u stěny kontejneru s radioaktivním odpadem. Byla sledována závislost pH suspenze bentonitů na teplotě zatížení. V další fázi budou studovány další vlastnosti materiálu po zatížení teplotou.

Průběh závislosti pH na teplotě upravených zeminách je velmi zajímavý; všechny námi studované bentonity mají obdobný průběh závislosti do teploty 500 °C, kdy do 200 °C nenastává výraznější změna pH, mezi 200–500 °C dochází k poklesu pH na minimum. Tato oblast je spojena s uvolněním vody sorbované na povrchu montmorillonitu a CO_2 původně přítomného ve formě uhličitanů. U bentonitů Černý vrch, Rokle – mletá neaktivovaná, Rokle – přírodní, bentonit G dochází v oblasti 500–1000 °C k nárůstu pH. Nejvyšší hodnoty pH je dosaženo při 900 °C. Zvýšení hodnoty pH (nad 12) při teplotě nad 500 °C si lze vysvětlit hydratací oxidů alkalických zemin, přítomných v původní zemině ve formě uhličitanů. Bentonity Stránce – přírodní, Hroznětín – přírodní mají v oblasti 500–1000 °C odlišný průběh závislosti pH. Vzorek Stránce – přírodní vykazuje v celé oblasti vzrůst pH; u vzorku Hroznětín – přírodní dochází k vzrůstu hodnot pH suspenze, ale maxima je dosaženo při 900 °C.

Termická analýza bentonitů² byla provedena v teplotním intervalu 20–1000 °C. DTA křivku lze rozdělit na dvě charakteristické oblasti:

- endotermní efekt při 100–300 °C odpovídající ztrátě sorbované vody,
- endotermní efekty při 500–1000 °C odpovídající ztrátě vázané vody, která může být doprovázena změnou struktury a rekrystalizací.

Obsah Fe^{3+} izomorfne zastupující Al^{3+} je odhadován z polohy endoefektu mezi 450 až 750 °C na křivce DTA. S rostoucím obsahem železa klesá teplota vrcholu endo píku. Velikost, poloha na teplotní ose a charakter endoefektu v oblasti (100 až 300 °C) není spojen s mineralogickým složením, ale možností adsorpce vyměnitelných kationtů Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Li^+ , H^+ . Jednoduchý efekt vykazují Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , ale u Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Li^+ byl pozorován dvojí efekt¹.

LITERATURA

1. Grant č. 103/99/1288, Grantová agentura České republiky.
2. Blažek A.: *Termická analýza*, str. 208. SNTL, Praha 1974.

S19 TĚSNĚNÍ ÚLOŽIŠŤ VYSOCE RADIOAKTIVNÍHO ODPADU¹

IVETA KUDRNÁČOVÁ a ZUZANA ČECHOVÁ

Centrum experimentální geotechniky, Stavební fakulta ČVUT, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika
e-mail: kudrnac@fsv.cvut.cz

Do roku 2045 má být v České republice vybudováno hlubinné úložiště (HÚ) vysoce radioaktivního odpadu. Úložiště je vysoce speciální inženýrskou konstrukcí, zejména co se týče extrémních požadavků na jeho bezpečnost a životnost. Vysoce radioaktivní odpad musí být bezpečně uložen po dobu sto tisíc až milion let.

Základním požadavkem na funkci konstrukce HÚ je dlouhodobé izolování radioaktivního odpadu, tj. zamezení negativního působení radioaktivity na biosféru. Úkolem výzkumu je navrhnout takový konstrukční materiál multibariérového systému, který bude bránit průchodu nebezpečných látek materiálem bariéry a takovou konstrukci bariéry, která neumožní vznik komunikačních cest těchto látek bariérou. Obě části zadání musí být řešeny s ohledem na požadovanou extrémně dlouhodobou životnost a bezpečnost systému.

Situování HÚ v České republice je předpokládáno do granitoidního prostředí. Prostor mezi horninovým prostředím a kontejnerem s radioaktivním odpadem bude vyplněn několikastupňovým těsněním na bázi bentonitů. Materiály na bázi bentonitů (směsi bentonitu s pískem, grafitem apod.), se v jednotlivých místech multibariérového systému budou vyskytovat buď ve formě stavebních prefabrikátů, nebo ve formě lisovaných granulí, či jako sypká hmota.

Hlavní funkcí bentonitové bariéry bude zamezení šíření radionuklidů. Bentonitová bariéra musí proto splňovat základní geotechnické požadavky: dostatečnou nepropustnost ($k = 10^{-9}$ až 10^{-14} m.s⁻¹), bobtnací schopnost, plasticitu – požadavek co nejvyššího indexu plasticity (schopnost utěsnit případné plochy nespojitosti – schopnost samohojení), vysokou sorpční schopnost, dobrou tepelnou vodivost (odvádění tepla od zdroje – kontejneru s radioaktivním odpadem), reologické vlastnosti (neměnnost požadovaných vlastností a chování materiálů v extrémně dlouhém čase).

Centrum experimentální geotechniky se zabývá výzkumem bentonitů těžených v naší republice (závod Keramost a.s. v Obrnicích u Mostu), které budou při budování inženýrské bariéry v HÚ využity. Soubor laboratorních zkoušek byl zahájen s přírodními bentonity z lokalit Hroznětín, Stránce a Rokle, s průmyslově vyrobenými (z přírodních bentonitů homogenizací, sušením a mletím, případně aktivací uhličitánem sodným), se směsmi bentonitů s křemenným pískem a s grafitem. Zkoušky probíhají jednak se sypkým materiálem, jednak se stavebními lisovanými prefabrikáty – tvárnici s objemovou hmotností 1900–2100 kg.m⁻³. Rozsah zkoušek je stanoven na základě zkušeností zahraničních partnerů:

- základní popisné fyzikální – specifická hmotnost, objemová hmotnost přirozeně vlhkého i vysušeného materiálu, zrnitostní složení,
- hydrofyzikální – vlhkost hmotnostní a objemová, konzistenční Atterbergovy meze, stupeň nasycení, propustnost, bobtnavost,

- fyzikálně technické – součinitel tepelné vodivosti, specifické teplo,
- pevnostní vlastnosti – jednoosá pevnost v tlaku, smyková pevnost, pevnost v prostém tahu za ohybu, pevnost ve střihu,
- přetvárné (deformační) – modul pružnosti E, modul přetvárnosti E_{def}, oedometrický modul přetvárnosti E_{oed}, součinitel stlačitelnosti C a Poissonovo číslo v.

Převážná část dosud prováděných zkoušek probíhala většinou za běžných laboratorních podmínek, materiál před zkouškou ani během zkoušky nebyl vystaven působení vyšší teploty.

V okolí kontejneru s radioaktivním odpadem jsou však v prvních letech očekávány vyšší teploty do 150 °C. Proto je testován i materiál, který byl před zkouškou vystaven působení vyšší teploty. Teplota je z hlediska dostatečné bezpečnosti zvolena v rozmezí 100 až 200 °C. Materiály budou vyšším teplotám vystaveny nejprve po dobu 24 hodin a dále se doba zatížení teplotou bude zvyšovat na dobu jednoho až několika měsíců, teplotní zatěžování bude probíhat také v cyklech. Výsledkem výzkumu bude zjištění změn požadovaných parametrů jílů vlivem dlouhodobého zatížení vyšší teplotou.

LITERATURA

1. Grant 103/99/1288, Grantová agentura České republiky.
2. Čechová Z., Kudrnáčová I., v: *Prognóza a verifikácia v geotechnickom inžinierstve. 4. Geotech. konf.*, str. 127. STU, Bratislava 1999.

S20 FOTOKATALYTICKÁ DEGRADACE ATRAZINU V POVRCHOVÝCH VODÁCH¹

HANA KRÝSOVÁ^a, JOSEF KRÝSA^b,
JANA HUBÁČKOVÁ^c, JAN TRÍŠKA^d
KAMILA RŮŽIČKOVÁ^d a JAROMÍR JIRKOVSKÝ^a

^aÚstav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail: hana.krysova@jh-inf.cz, ^bVysoká škola chemicko-technologická, Ústav anorganické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, republika, ^cVýzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, Podbabská 30, 160 62 Praha 6, ^dÚstav ekologie krajiny AV ČR, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika

Pesticidy představují znečištění, které se dostává do vodotečí a nádrží především splachem z polí a z plodin a transportem vzduchem při leteckém postřiku a následném vypařování z půdy. Pesticidy mohou porušit biologickou rovnováhu v tocích tím, že toxicky působí na biocenózu, nepříznivě ovlivňují samočistící schopnost vody, její pach a chuť a v případě proniknutí do pitných vod ohrožují zdraví obyvatelstva.

V současné době se v ČR dodává pro více než polovinu obyvatel, kteří jsou zásobováni z veřejných vodovodů, voda upravená právě z povrchových zdrojů. Mnohé z nich mohou v různých koncentracích obsahovat i atrazin². Atrazin patří do skupiny symetrických triazinů, které mají na aromatičtém jádře, tvořeném třemi atomy uhlíku a dusíku, tři substituenty.

Rozpustnost atrazinu je nízká ($1,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) a nezávisí na pH (cit.³).

Cílem této studie byla fotokatalytická degradace s-triazinového pesticidu atrazinu. Podstatou fotokatalytické degradace je tvorba vysoce reaktivních částic (OH radikálů) ozařováním polovodičového materiálu. Degradace atrazinu v ozařované suspenzi TiO_2 částic byla studována řadou autorů a byla identifikována řada meziproductů⁴⁻⁶. V této práci byl použit fotoreaktor s nanosenou vrstvou TiO_2 částic.

Modelové zkoušky fotodegradace byly prováděny v destilované vodě, která byla obohacována atrazinem ($1-2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$). Fotokatalytická degradace probíhala na deskovém fotoreaktoru, ve kterém stékala voda po desce s nanosenou vrstvou TiO_2 (P25, Degussa, složení 70 % anatas, 30 % rutil)⁷. Jako zdroj UV záření byly použity zářivky (Osram Eversun L40W/79K) s $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$. Zářivky byly umístěny rovnoběžně s tokem kapaliny ve vzdálenosti 12 cm od vrstvy TiO_2 . Stanovení koncentrace atrazinu bylo provedeno metodou HPLC a GC-MS.

Fotokatalytický rozklad atrazinu probíhá jako pseudomolekulární reakce 1. řádu podle rovnice:

$$\frac{dc_A}{dt} = kc_{\text{OH}}c_A = k_{\text{exp}}c_A$$

Rychlostní konstanta fotokatalytického rozkladu atrazinu (k_{exp}) závisí na intenzitě toku dopadajících fotonů – $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (3 zářivky) a $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (7 zářivek) a zvyšuje se s poklesem pH. Dále byl studován vliv koncentrace Fe^{3+} iontů ve formě $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na rychlost fotodegradace. Bylo zjištěno, že při koncentraci $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ se rychlost mírně zvýší (o $\approx 15 \%$), zatímco při koncentraci $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ se hodnoty rychlostní konstanty zvýší dvakrát.

Metodou GC-MS byly identifikovány některé meziproducty degradace atrazinu (deethylatrazin a deisopropylatrazin) a sledován průběh jejich koncentrací během fotodegradace atrazinu.

LITERATURA

- Grant č. 203/99/0763, Grantová agentura České republiky.
- Kužílek V. *Vodní Hosp.* 47, 247 (1997).
- Ward T. M., Weber J. B.: *J. Agr. Food Chem.* 16, 959 (1968).
- Maurino V., Minero C., Pellizeti E., Serpone N.: *Fine Particles Science and Technology*, (Pelizzeti E., ed.), str. 707. Kluwer Academic Publishers 1996.
- Minero C., Pelizzeti E., Malato S., Blanco J.: *Solar Energy* 56, 411 (1996).
- Texier I., Ouazzani J., Delaire J., Giannotti Ch.: *Tetrahedron* 55, 3401 (1999).
- Krýsová H., Krýsa J., Macounová K., Jirkovský J.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 169 (1998).

S21 IZOLACE TRIAZINOVÝCH HERBICIDŮ Z PŘÍRODNÍCH VZORKŮ METODOU EXTRAKCE NA PEVNÉ FÁZI

VLASTA PÍŠKOVÁ a ŠÁRKA KLEMENTOVÁ

Biologická fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice, Česká republika
e-mail: sklement@jcu.cz

Extrakce na pevné fázi se v posledních letech stala hojně používanou metodou pro zakonzentrování vzorků z přírodních materiálů včetně stanovení pesticidů a jejich reziduí v přírodních vodách^{1,2}. V předkládané práci byly testovány kolony CHROMABOND/HR-P/3 ml/250 mg (HR-P) a CHROMABOND/C18ec/3 ml/500 mg (C18ec), obě Macherey – Nagel, GmbH, pro extrakci dvou triazinových herbicidů atrazinu a simazinu z přírodních vodních vzorků.

Kolony HR-P byly aktivovány promytím 1 ml směsi methanolu a acetonu (3:2), 1 ml methanolu a 1 ml vody. Kolonkou bylo po aktivaci protlačeno 250 ml standardního roztoku atrazinu o koncentraci 50 mg.l^{-1} , nebo simazinu o koncentraci 60 mg.l^{-1} rychlostí 8 ml.min^{-1} . Po vysušení bylo nanesené množství eluováno 1 ml podíly směsi methanolu a acetonu.

Kolony C18ec byly aktivovány promytím 2 ml směsi isooktanu a ethylacetátu (9:1), 6 ml methanolu a 6 ml ultračisté vody. Poté byl kolonkou protlačen standardní roztok atrazinu či simazinu jako v předchozím případě. Po vysušení kolonky byla sorbovaná látka eluována 2 ml podíly směsi isooktanu a ethylacetátu (9:1).

Analýzy byly prováděny pomocí HPLC na koloně s reverzní fází a s eluční směsí methanol/voda (70 obj. % methanolu), s níž je možno analyzovat současně atrazin a simazin s dobrým rozlišením.

Tabulka I

Výtěžnost testovaných kolonek pro stanovení atrazinu a simazinu

Typ kolony	Vzorek triazinu		Eluované množství		
			μg	% z celk. množství	
HR-P	atrazin	1. podíl	9,21	76	
		2. podíl	2,43	20	
		3. podíl	0,49	4	
		4. podíl	0	0	
	celkem		12,13	97	
	simazin	1. podíl	10,95	76	
		2. podíl	3,22	22	
		3. podíl	0,22	1,5	
4. podíl		0	0		
celkem		14,39	96		
C 18 ec	atrazin	1. podíl	12,46	99,7	
		2. podíl	0	0	
		celkem	12,46	99,7	
	simazin	1. podíl	8,64	57,6	
		2. podíl	5,50	36,7	
		celkem		14,14	94,3

Tabulka II
Výsledky analýzy přírodních vodních vzorků

Lokalita	Koncentrace atrazinu [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	
	říjen 1999	únor 2000
A	2,78	0,273
B	0,43	neprokázán

Výtěžnost testovaných kolonek je shrnuta v tabulce I. Výtěžnost kolonky HR-P pro atrazin je 97 %, pro simazin 96 %, výtěžnost kolonky C18ec je pro atrazin prakticky 100 %, pro simazin 94,3 %.

Pro extrakci přírodních vzorků byly použity kolonky typu HR-P. Na nich byly analyzovány vzorky vody odebrané z potoků pod kukuřičnými poli na dvou lokalitách. Odběry byly provedeny v říjnu 1999 (tedy cca 5 měsíců po aplikaci herbicidů) a v únoru 2000 (tedy 9 měsíců po aplikaci). Pro extrakci bylo použito 1000 ml u vzorků z říjnového odběru a 2000 ml u vzorků z únorového odběru. Výsledky analýz přírodních vzorků udává tabulka II. Simazin nebyl nalezen v žádném vzorku. Na obou lokalitách byla prokázána přítomnost atrazinu ve vodě z potoků pod kukuřičnými poli.

V říjnovém odběru byly v jednotlivých lokalitách nalezeny koncentrace $2,78 \text{ mg.l}^{-1}$ (lokalita A) a $0,43 \text{ mg.l}^{-1}$ (lokalita B). V únorovém odběru nebyl již na lokalitě B atrazin prokázán, na lokalitě A však koncentrace ve vodě pod polem dosahovala stále poměrně vysoké hodnoty $0,27 \text{ mg.l}^{-1}$.

Triaziny patří vzhledem ke svým chemickým vlastnostem a k nízké biologické odbouratelnosti k pesticidům s dlouhou dobou přetrvání v přírodním prostředí, což dokazují i výsledky prezentovaných analýz. Jejich potenciální nebezpečnost zvyšuje i relativně vysoká rozpustnost ve vodě, která způsobuje vyloučení z místa aplikace a přenos do podzemních či tekoucích vod i velmi vzdálených od místa, kde byl herbicid odvodněn použit.

LITERATURA

1. Pinto G. M. F., Jardim I. C. S. F.: *J. Chromatogr.* 869, 463 (2000).
2. *Solid Phase Extraction Application Guide*. Macherey-Nagel, 1998.

S22 INTENZIFIKACE ČISTÍRNÝCH ODPADNÍCH VOD ČESKÉ BUDĚJOVICE

JIŘÍ STARA a FRANTIŠEK CHMEL

1. JVS a.s., Severní 8, 370 10 České Budějovice, Česká republika, e-mail: stara@1jvs.cz

V současnosti probíhá intenzifikace čistírny odpadních vod (ČOV) v Českých Budějovicích. Po výstavbě a zprovoznění mechanicko-biologické ČOV v 60. letech a jejím postupném rozšíření v období 1986–1996, je intenzifikace další změnou, kterou největší jihočeská komunální čistírna prochází. Na ČOV jsou priváděny prakticky veškeré odpadní vody

z města České Budějovice a z řady okolních obcí. Rozhodnutí o intenzifikaci souviselo s vývojem vodohospodářské legislativy, která předpokládala přísnější požadavky na kvalitu vyčištěné odpadní vody a dále s požadavkem na zajištění dostatečné kapacity čištění pro budoucí rozvoj českobudějovické aglomerace.

1. JVS a.s. převzala k provozování ČOV v Českých Budějovicích společně s ostatním městským vodohospodářským majetkem v únoru 1997. V té době probíhal na čistírně roční zkušební provoz, kterým bylo zakončeno její desetileté postupné rozšiřování. Nedobré provozní zkušenosti a zejména nepřesvědčivé výsledky čištění dostavěné ČOV vyvolaly urychlené rozhodnutí o přípravě intenzifikace v zájmu trvalého zajištění limitních hodnot CHSK_{Cr} , $\text{NH}_4\text{-N}$ a Pcelk na odtoku.

Intenzifikace je zaměřena zejména na:

1. přeměnu stávajících aktivačních nádrží na nízko až středně zatížený systém regenerace – anaerobie – denitrifikace – nitrifikace a nové vystrojení dosazovacích nádrží,
2. regulaci nátoky odpadních vod proti zaplavení ČOV během dešťových přívalů a dosažení maximální hydraulické kapacity 6000 l.s^{-1} proveditelné přes hrubé předčištění,
3. zajištění protipovodňové ochrany čistírny,
4. doplnění a rekonstrukci objektů zahušťování a odvodňování kalu a osazení dalšího soustrojí pro energetické využití bioplynu,
5. rozšíření řídicího a informačního systému ČOV.

Projekt intenzifikace, jehož generálním zpracovatelem je projekční kancelář EKO-EKO s.r.o. České Budějovice, je koncipován tak, aby výsledek odpovídal současným moderním trendům čištění odpadních vod, aby čistírna na výstupu splňovala všechna kritéria dnes již platného Nařízení vlády 82/1999, a aby byla vytvořena dostatečná kapacita pro rozvoj města a průmyslových podniků na jeho území.

Intenzifikace probíhá za plného provozu ČOV. Na rozdíl od běžné praxe, kdy u akcí takového rozsahu vodohospodářský orgán zpravidla povoluje přechodné zvýšení limitů vypouštění, musí čistírna v Českých Budějovicích nadále plnit požadavky platného vodohospodářského rozhodnutí v plném rozsahu.

Realizace stavby je rozdělena na dvě etapy. V první, která proběhla v roce 1998, byly řešeny nejpalčivější problémy čistírny, které bylo možné realizovat náhradou a doplněním strojního zařízení, bez významné stavební přípravy. Rozsah druhé etapy intenzifikace se v rozhodující míře dotýká technologického vystrojení a uspořádání jednotlivých částí biologické linky tak, aby byly vytvořeny dostatečné hydraulické i látkové kapacity pro výhled.

Celá akce je investována z rozpočtu města České Budějovice. Realizace 1. etapy stála necelých 5 mil. Kč. Rozpočet na hlavní část intenzifikace byl stanoven na 85 milionů Kč. Jeho příznivá výše zohledňuje skutečnost, že díky navrženému projekčnímu řešení nedochází k budování nových stavebních objektů. Rozhodující část investovaných peněz, zhruba 67 mil Kč, je určena k výměně, doplnění a modernizaci strojní části technologie a řídicího systému.

Úroveň čištění by měla po dokončení ČOV splňovat požadavky dané Nařízením vlády 82/1999.

Již v průběhu stavby, kdy je v provozu pouze polovina aktivačních linek, dochází k pozitivnímu vývoji ve snižování obsahu sloučenin dusíku a fosforu. S vysokou pravděpodob-

ností lze očekávat, že současné průměrné výstupní hodnoty $17,0 \text{ mg.l}^{-1} \text{N}_{\text{celk.}}$ a $1,2 \text{ mg.l}^{-1} \text{P}_{\text{celk.}}$, představující 52 %, respektive 81 % účinnost odstranění, budou po dokončení intenzifikace celé biologické části ČOV ještě příznivější. Rovněž odstraňování organického znečištění je na velmi dobré úrovni. Průměrné hodnoty BSK_5 $6,4 \text{ mg.l}^{-1}$ a CHSK_{Cr} $49,1 \text{ mg.l}^{-1}$ leží hluboko pod limity danými platným vodohospodářským povoláním.

Rozšířením řídicího systému se čistírna postupně stává funkčním celkem, který je předpokladem efektivnějšího provozu. Dokončením intenzifikace bude vytvořena dostatečná kapacita ČOV pro budoucí rozvoj města.

S23 OBSAHY RTUTI, KADMIA A OLOVA V JEDLÝCH HOUBÁCH Z IMISNÍ OBLASTI DVOU KOVOHUŤ¹

LUBOMÍR SVOBODA^a,
KATARÍNA ZIMMERMANNOVÁ^b a PAVEL KALÁČ^a

^aKatedra chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika, e-mail: svobodalubomir@post.cz, ^bÚstav experimentálnej fytopatológie a entomológie SAV, Nádražná 52, 900 28 Ivanka pri Dunaji, Slovenská republika

V sedmdesátých letech se zjistilo, že řada druhů volně rostoucích vyšších hub kumuluje ve svých plodnicích některé těžké kovy, jejichž toxicita je poměrně vysoká. Z hlediska lidského zdraví a stability ekosystému bývají za nejdůležitější považovány rtuť, kadmium a olovo. Obsahy těchto kovů v houbách jsou ve srovnání s jinými poživatinami významně vyšší. Vzhledem k faktu, že sběr volně rostoucích hub a jejich využití pro kuchyňské účely se v mnoha zemích těší velké oblibě, může konzumace houbových pokrmů u části populace představovat nezanedbatelný příjem těchto kovů.

Četné literární údaje byly shrnuty v literárních přehledech^{2,3}. Uváděné obsahy toxických kovů pro určitý druh kolísají v širokém rozmezí hodnot, ale poznatky o faktorech ovlivňujících kumulaci kovů jsou jen velmi omezené. Existuje proto shoda, že plodnice nejsou spolehlivým bioindikátorem znečištění prostředí těžkými kovy. Za nejvýznamnější faktory jsou pokládány druhová příslušnost a obsah kovů v substrátu.

Vysoké koncentrace těžkých kovů se zjišťují v plodnicích v silně kontaminovaných lokalitách, jako jsou blízké okolí frekventovaných silnic, skládky čistírenských kalů či v oblastech zatížených imisemi, včetně území velkých měst. Velmi vysoké obsahy byly zaznamenány v plodnicích sbíraných v okolí hutí barevných kovů. Proto jsme se zabývali houbami z takto kontaminované oblasti na pomezí okresů Spišská Nová Ves a Gelnica na východním Slovensku.

Tato oblast Slovenského Rudohoří je již po staletí známa nerostným bohatstvím – hlavně ložisky rud železa, mědi, rtuti a dalších doprovodných kovů. Polymetalické rudy se zde těžily a zpracovávaly již od doby bronzové, zejména však od středověku. Odhaduje se, že se během sedmisetleté historie zpracování rud na horní Spiši uvolnilo z dané oblasti asi 30000 tun rtuti. K dalším těžkým kovům, které byly v této oblasti emitovány, patří především kadmium, olovo, měď a zinek.

Za největší zdroje emisí těžkých kovů ve 20. století jsou

považovány kovo hut v Rudňanech a kovo hut v Krompachách, navzájem vzdálené 15 km. Provozy hut v Rudňanech produkovaly rtuť v letech 1969–1993. Pro toto období výrobce udával roční emise rtuti kolem čtyř tun. Od roku 1993, kdy byly odstaveny termické provozy, není považován podnik za významného znečišťovatele prostředí. Malé hutě na výrobu mědi pracovaly v okolí Krompach po několik staletí. Soudobá huť na měď je v provozu od roku 1937 s přerušením v letech 1945–1951. Emise mědi se za toto období pohybovaly mezi 20–55 tunami ročně.

Tato studie byla provedena v imisní oblasti hutě na měď v Krompachách (vzdálenost lokalit sběru od hutě byla 2–7,5 km) a huti na rtuť v Rudňanech (14–22,5 km)^{4,5}.

Plodnice čtyř druhů vyšších hub (bedla vysoká – *Macrolepiota procera*, suchohřib hnědý – *Xerocomus badius*, kozák březový – *Leccinum scabrum* a kozák habrový – *Leccinum griseum*) byly sbírány v průběhu let 1990–1993 a 1997–1999 na území o rozloze 15 km^2 v nadmořské výšce 400–800 m. Vzorok hub byly očištěny jako pro kuchyňskou spotřebu, rozkrájeny a usušeny při teplotě nepřekračující $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Po homogenizaci vzorků byla jako analytická koncovka použita AAS (cit.⁵).

Pravděpodobnost poklesu obsahu sledovaných kovů po ukončení činnosti huti vyrábějící rtuť byla ověřována regresní analýzou závislosti obsahů kovů na čase (vzorok z let 1990–1993 a 1997–1999) v jednotlivých družicích. K dispozici byl následující počet vzorků: bedla vysoká 13, suchohřib hnědý 14, kozák březový a habrový po deseti vzorcích.

Na hladině pravděpodobnosti $p < 0,05$ byla ve třech případech z dvanácti zjištěna nulová závislost ($0 \leq |R| < 0,3$): u bedly vysoké obsahy kadmia a rtuti a u suchohřibu hnědého obsah kadmia. U ostatních byly závislosti významné. V šesti případech jde o mírný stupeň závislosti ($0,3 \leq |R| < 0,5$): u bedly vysoké obsah olova, u suchohřibu hnědého obsah rtuti, u kozáku březového obsah rtuti a olova a u kozáku habrového obsah kadmia a olova. Jen ve třech případech jde o významnější závislost ($0,5 \leq |R| < 0,7$): u suchohřibu hnědého obsah olova, u kozáku březového obsah kadmia a u kozáku habrového obsah rtuti.

Interval spolehlivosti regresní konstanty ($p < 0,05$) zahrnoval pouze v jediném případě, obsahu olova u suchohřibu hnědého, jen záporné hodnoty ($-0,8637$ až $-0,0089$). Trend poklesu obsahu sledovaných kovů byl tedy prokázán pouze v tomto jediném případě. Je třeba brát v úvahu, že k dispozici byl jen relativně malý počet vzorků.

Potvrzuje se, že sledovaná oblast je dlouhodobě natolik zatížená, že se nedávne odstavení emisního zdroje v Rudňanech nemusí významně projevit na obsahu těžkých kovů v plodnicích hub. Proto by se houby z této oblasti neměly i nadále konzumovat.

LITERATURA

1. Interní grant č. 05/00, Zemědělská fakulta JU v Č. Budějovicích.
2. Kalač P., Svoboda L.: Czech J. Food Sci. 16, 110 (1998).
3. Kalač P., Svoboda L.: Food Chem. 69, 273 (2000).
4. Kalač P., Nižnanská M., Bevilacqua D., Stašková I.: Sci. Total Environ. 177, 251 (1996).
5. Svoboda L., Zimmermannová K., Kalač P.: Sci. Total Environ. 246, 61 (2000).

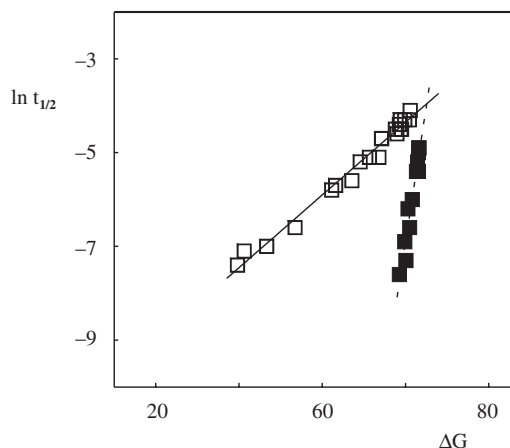
S01 VLIV TERMODYNAMICKÝCH PODMÍNEK NA KINETIKU HETEROGENNĚ KATALYZOVANÉ REDUKCE STRĚBRNÝCH IONTŮ

LIBOR KVÍTEK^a, ZDENĚK STANĚK^b
a ALOIS JULÁK^b

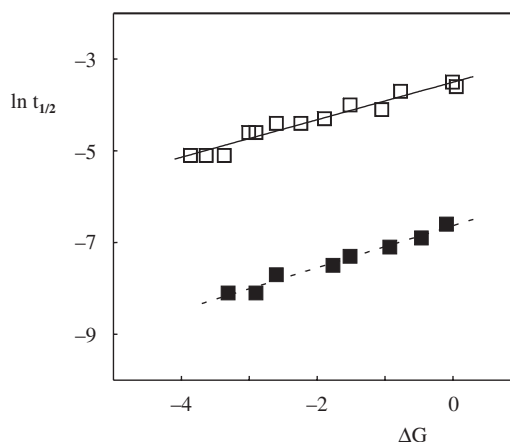
^aKatedra anorganické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého, Svobody 26, 771 46 Olomouc, e-mail: kvitek@risc.upol.cz, ^bKatedra fyzikální a makromolekulární chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Hlavova 8/2030, 128 40 Praha 2, Česká republika

Heterogenně katalyzovaná redukce iontů stříbra hraje významnou roli v procesu zesilování účinků světla na citlivou fotografickou vrstvu – fotografickém vyvolávání. Průběh této reakce spočívá v přenosu elektronu z molekuly redukční látky na Ag^+ iont přes fázové rozhraní a jako takový se řídí univerzálně platným principem Marcusovy teorie přenosu elektronu¹. V rámci této teorie jsou rozlišovány dva základní typy přenosu elektronu – „inner“ a „outer sphere“ mechanismem². Studium kinetiky redukce Ag^+ iontů ukázalo, že počáteční stadium pomalé tvorby heterogenního katalyzátoru (indukční perioda) a následné stadium rychlé katalyzované redukce Ag^+ iontů od sebe odlišuje rovněž převládající mechanismus přenosu elektronu. V počátečním stadiu probíhá reakce „outer sphere“ mechanismem, kdežto v dalším stadiu rychlé redukce „inner sphere“ mechanismem³.

Kinetika heterogenně katalyzované redukce Ag^+ iontů byla v této práci studována v modelovém systému, reprezentujícím fyzikální vyvolávání před ustálením⁴. Zde je redukován komplexní anion $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ hydrochinonmonosulfonátem draselným (HQS). pH systému bylo udržováno Brittonovým-Robinsonovým pufrem. Heterogenní katalyzátor – částice AgI – byl u části experimentů fotolyticky modifikován expoziční výbojkou – $\text{Ag}_{(n)}$ katalyzátor. Průběh redukce byl sledován polarograficky jako pokles limitního difúzního proudu Ag^+ iontů. V jedné části experimentů byla zjišťována závislost reakční doby na změně pH soustavy (změna redox potenciálu redukční látky). Ve druhé části experimentů byly reakční podmínky ovlivněny změnou koncentrace siřičitanu (změna potenciálu Ag elektrody). V rámci obou typů experimentů byla provedena měření s AgI resp. $\text{Ag}_{(n)}$ katalyzátorem. Vliv termodynamických podmínek na kinetiku redukce Ag^+ iontů byl studován na základě vztahu lineární korelace aktivačních energií⁵: $\ln k = \beta \cdot (\Delta G) + \text{konst}$, kde k značí rychlostní konstantu reakce, ΔG hodnotu reakční Gibbsovy energie a β Brönstedovu směrnici lineárního vztahu Gibbsových energií. Hodnota rychlostní konstanty byla substituována reciprokou hodnotou poločasu reakce. Reakční Gibbsova energie (resp. její změny vůči zvolenému výchozímu stavu) byla určována z elektromotorického napětí (EMN) galvanického článku, reprezentujícího studovanou reakci, podle vztahu $\Delta G = -zF(\text{EMN})$, kde $\text{EMN} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{redox}}$. Získané závislosti $-\ln t_{1/2}$ vs. ΔG velmi dobře splňují lineární korelaci aktivačních energií pro studovanou redukční reakci (viz obr. 1, 2). Závislosti jsou v případě změn v anodické části reakce (změna pH) podstatně strmější a rozdílné pro oba typy katalyzátoru oproti obdobným závislostem pro změnu ΔG danou změnami v katodické části reakce (změna koncentrace siřičitanu). Tato skutečnost naznačuje, že



Obr. 1. Závislost poločasu $t_{1/2}$ (s) redukce $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ látkou HQS na změně reakční Gibbsovy energie ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dané změnou pH redukčního systému; \square systém s $\text{Ag}_{(n)}$ katalyzátorem, \blacksquare systém s AgI katalyzátorem



Obr. 2. Závislost poločasu $t_{1/2}$ (s) redukce $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ látkou HQS na změně reakční Gibbsovy energie ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dané změnou koncentrace siřičitanu v redukčním systému; \square systém s $\text{Ag}_{(n)}$ katalyzátorem, \blacksquare systém s AgI katalyzátorem

krok limitující celkovou rychlost redukce je lokalizován v ději přenosu elektronu z molekuly redukční látky HQS (anodická část celkové reakce). Obdobné studium provedené se strukturálně odlišným typem redukční látky N^1 -ethyl- N^4 -(2-hydroxyethyl)-2-methyl-1,4-fenylendiamin sulfát (CD-4) ukázalo lokalizaci rychlost limitujícího kroku naopak v katodické části celkové reakce.

LITERATURA

1. Koryta J., Dvořák J., Kavan L.: *Principles of Electrochemistry*. Wiley, Chichester 1993.
2. Fukuzumi S., Wong C. L., Kochi J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2928 (1980).
3. Sahyun M. R. V.: *Spec. Publ. – R. Soc. Chem.* **125**, 222 (1993).
4. Staněk Z., Tušl, J., Julák A.: *Proc. of the ICPS*, str. 432, Köln 1986.
5. Wilkinson F.: *Kinetics and Reaction Mechanism*. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1980.

S02 STUDIUM KINETIKY KRYSTALIZACE Kyseliny močové *IN VITRO*

ZDENĚK SÁDOVSKÝ, GALINA FRANKOVÁ
a VRATISLAV VELICH

Katedra anorganické technologie Chemicko-technologické fakulty Univerzity Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: zdesa@email.cz

Kyselina močová krystalizuje ve dvou odlišných formách: jako monoklinická bezvodá forma (UA) a jako ortorombický dihydrát (UA.2H₂O). Obě formy jsou častými konstituenty močových kamenů, společně se šťavelanem vápenatým nebo fosforečnanem vápenatými^{1,2}.

Podmínky krystalizace kyseliny močové (UA) studují týmy lékařských a biochemických pracovišť na celém světě. Snahou je nalézt inhibitory krystalizace a studovat rozpustnost UA v širokém teplotním rozmezí a popsat děje, které hlavní měrou ovlivňují krystalizaci UA.

Jako nepřímá experimentální metoda byla pro studium podmínek krystalizace UA zvolena metoda reakční kalorimetrie. Tato metoda se osvědčila již při studiu krystalizace hydrátů šťavelanu vápenatého³ a při sledování vlivu citrátu a pyrofosforečnanu sodného na kinetiku krystalizace těchto šťavelanů⁴.

V prostředí odpovídajícímu fyziologickým podmínkám byla studována krystalizace kyseliny močové (UA) při teplotách 25 a 37 °C. Vznikající pevná fáze byla identifikována diferenční termickou analýzou a elektronovou mikroskopií a potvrdila vznik ortorombického dihydrátu. Reakční teplo (ΔH_r) krystalizace UA.2H₂O, stanovené pomocí izoperibolického reakčního zdvojeného kalorimetru, bylo měřeno v prostředí NaCl (I_c = 0,3 mol.dm⁻³). Pro studium změn rozpustnosti UA.2H₂O byly zvoleny fyziologické koncentrace anorganických solí (LiCl, KCl, NH₄Cl) a organických látek (močovina, citrát sodný a kreatinin), které jsou běžně přítomny v lidské moči. Byly odhadnuty její rozpustnosti pro jednotlivé roztoky. Rovněž byla stanovena kinetická konstanta krystalizace UA.2H₂O v roztoku NaCl při obou teplotách. Dále byl sledován vliv iontové síly na krystalizaci kyseliny močové (I_c = 0,15–1 mol.dm⁻³ NaCl).

LITERATURA

1. Lonsdale K., Mason P.: *Science* 152, 1511 (1966).
2. Lonsdale K.: *Science* 159, 1199 (1968).
3. Söhnel O., Kroupa M., Franková G., Velich V.: *Thermochim. Acta* 306, 7 (1997).
4. Kroupa M.: *Doktorská disertační práce*. Univerzita Pardubice 1994.

S03 KOMPRESNÍ A KOMPRESNĚ-EXPAZNÍ ELEKTRODY, MEZIFÁZOVÁ ROZHRAŇÍ A EFEKTY S TÍM SPOJENÉ¹

LADISLAV NOVOTNÝ

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: novotny@jh-inst.cas.cz

Součástí výzkumu metod pro studium mezifázového chování látek, filmů a adsorbovaných vrstev s možností elektroanalytického využití je i hledání nových režimů měření. Pokud jde o elektrodová rozhraní, patří mezi nejrozšířenější a obvykle používané takové elektrody, jejichž povrch s časem roste nebo je stacionární. V minulosti^{2,3} byly mj. navrženy též principy a elektrodová rozhraní, jejichž povrch byl po určitou dobu komprimován. V návaznosti na tyto výsledky dochází nyní k rozvoji principů v podobě rozvoje nové generace elektrod a mezifázových rozhraní, vyznačujících se tím, že jsou po určitou dobu před měřením, v jeho průběhu, či po skončení měření jejich povrchy řízeným způsobem expandovány, komprimovány či udržovány konstantní. Jedná se tedy o systémy s řízenou velikostí mezifázového rozhraní A („controlled size“ CS-elektrody či rozhraní). Význam těchto systémů je v podstatě dvojitý. Jednak slouží pro studium mezifázového chování látek, filmů apod., jednak mohou být využity např. pro analytické účely v režimu kompresní akumulace sledovaných látek, pro studium reaktivity systémů, změn struktury či poškození molekul, biomakromolekul apod.

Jako příklady můžeme uvést registraci kompresních i-t křivek či adsorpčních izoterem 4,4'-bipyridylu ve vodném roztoku základního elektrolytu, podobná měření v roztoku kokcidostatika monensinu či DNA. Příkladem kombinace kompresních a kompresně-expanzních elektrodových režimů je aplikace cyklické voltametrie depolarizace kadmia v průběhu expanze či komprese elektrod (např. rtuťových), v přítomnosti zvolených povrchově aktivních látek jakými jsou bipyridyl, DNA, tribenzylamin, apod.

Výsledky dosavadních měření ukázaly, že během komprese elektrodového rozhraní závislejší probíhající děje na studovaných či sledovaných látkách a na zvolených režimech práce. U chemisorbovaných látek dochází za vhodných podmínek k jejich akumulaci a k tvorbě adsorbovaných filmů, přičemž komprese mezifází tyto procesy urychluje. Vysoké kompresní poměry vedou navíc k výrazným změnám struktury adsorbovaných filmů, k reorientacím molekul, ovlivnění jejich reaktivity, solvatace atd. Následná expanze rozhraní způsobuje, že se v jedněch případech charakter chování může vrátit do původního stavu a v jiných se vrací jen zčásti či v omezeném rozsahu. Můžeme tak hovořit o kompresně-expanzní reverzibilitě či různém stupni ireverzibility chování. V případě slabě adsorptivních povrchově aktivních látek (PAL) vede režim k okamžitému lokálnímu překoncentrování PAL u povrchu rozhraní, které s časem mizí. Podobný efekt můžeme v principu pozorovat též u středně silně a silně reverzibilně adsorptivních PAL. Existuje navíc řada látek, jejichž adsorpční chování je více či méně reverzibilní či ireverzibilní a na kompresně – expanzních rozhraních poskytují adekvátně částečně ireverzibilní výsledky. Tyto poznatky byly využity např. při rozlišení nativní a denaturované formy DNA pomocí cyklické

voltametrie. V případě monensinu byla kompresní akumulace na rozhraní roztok/rtuť využita pro zvýšení citlivosti adsorptivní voltametrie této látky. Testováno bylo též chování rozhraní roztok/vzduch a rozhraní uhlíková pastová elektroda/roztok (v principu uhlíková pastová tekutina/roztok). Mezi-fázová i povrchová napětí vykazovala v průběhu komprese přibližně hyperbolický pokles sledovaných veličin přerušovaný vznikem maxim, popř. jinými efekty, doprovázejícími náhlé změny v mezifázovém rozhraní (reorientace, borcení filmů, apod.). Podobné efekty bylo možno pozorovat též pomocí záznamu elektrochemických veličin a závislostí.

LITERATURA

1. Grant č. 204/97/K084, Grantová agentura České republiky.
2. Novotný: *Proc. Analytiktreffen*, Universität Leipzig, p. 59, Leipzig, Germany (1985); US 5 173 101 (1992).
3. Novotný L.: *Electroanalysis* 8, 135 (1996); Fresenius J. Anal. Chem. 363, 55 (1999).

S04 ZPŮSOB ELEKTROKAPILÁRNÍCH MĚŘENÍ MEZIFÁZOVÉ AKTIVITY EKOLOGICKY A BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK¹

LADISLAV NOVOTNÝ

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: novotny@jh-inst.cas.cz

Jednoduché uspořádání pro měření elektrokapilárních křivek metodou klasické doby kapky či kapilárního elektrometru bylo v minulosti využíváno zejména v souvislosti s vývojem klasických polarografických technik². Nejčastěji šlo v té souvislosti o uspořádání a aplikaci rtuťové kapkové elektrody, kapající do měřeného roztoku z cylindrické nebo zúžené kapiláry, s dobou kapky menší než cca 8 s. To umožnilo získat elektrokapilární křivky (tj. závislosti povrchového napětí rtuť na vkládaném potenciálu E při daném složení roztoku) v roztocích slabě povrchově aktivních látek PAL. Studium chování středně a silně adsorptivních PAL nebylo možné (resp. bylo možné jen v oblasti relativně vysokých koncentrací $c > 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) a to z důvodu pomalosti transportních procesů k uvedenému typu elektrody při nízkých hodnotách c (pod uvedenou mez) a s tím související nepatrnou citlivostí měření pro $c \rightarrow 0$. Reprodukovatelnost doby kapky byla zhoršena i adsorpcí PAL na stěnách použitých kapilár. Přesnější měření byla navíc i v případě slabě adsorptivních PAL zdlouhavá, vzhledem k nutnosti určovat průměrnou dobu kapky z několika opakovaných měření.

Výrazný pokrok v rozvoji elektrokapilárních měření přinesl jejich výzkum a vývoj zejména v průběhu uplynulých dvaceti let^{3,4}. Jeho současná etapa otevírá např. možnost studia mezifázového chování silně i středně adsorptivních (bioaktivních) látek a to i v koncentrační oblasti 10^{-7} až $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. V porovnání se zmíněnou historií došlo též ke zvýšení reprodukovatelnosti měření cca o 2 řády, k více než řádovému rozšíření parametrů kapkové elektrody (cca do doby kapky 300 s), k úspěšnému zavedení metody řízené konvektivní

akumulace PAL, k výraznému zrychlení měření a podstatnému zvýšení stupně jeho automatizace. Příkladem je zavedení metody a uspořádání pro aplikaci doby kapky za řízené akumulace („controlled convection drop time technique“ CCDT), znázornitelné příslušným konstrukčním a blokovým schématem. Souběžně s metodickým vývojem elektrokapilárních technik probíhá jejich aplikace pro studium vybraných povrchově aktivních systémů. Jde obvykle o studium mezifázového chování PAL za podmínek jejich elektroanalytického stanovení, biologické či mezifázové aktivity, hledání možností jejich sorpční separace z vod, apod. Moderní elektrokapilární měření umožňují získat cenné informace o podmínkách analýzy povrchově adsorptivních a bioaktivních látek k volbě analyticky vhodného prostředí, o změnách struktury PAL, o aplikaci účinných sorbentů pro čištění roztoku, o adsorptivních parametrech PAL, jejich interakci s okolím, atd.

Příkladem uplatnění popsanych elektrokapilárních technik je studium elektrosorpčního chování chinonů, N -heterocyklů, biologicky aktivních SH-látek, množství léčiv, uhlovodíků, komplexů kovů (např. U, V, Mo, Sb), sulfoderivátů, polychlorovaných bifenylů látek ovlivňujících kinetiku elektrodových reakcí, aj. Přímým experimentálním výstupem jsou zejména závislosti změn mezifázových napětí na koncentraci povrchových mezifázových napětí γ a povrchových tlaků π a koncentracích PAL, závislosti γ či π na potenciálu či rozdílu potenciálů na měřených rozhraních, ap. Ze získaných dat jsou pak vyhodnocovány informace o adsorptivních a interakčních koeficientech PAL, o jejich relativní adsorptivitě, potenciálové závislosti adsorptivity, o průřezu přítomných adsorbovaných částic, potenciálech maxima adsorpce, o maximálních adsorbovaných množstvích, o vlivech působících na chování zmíněných systémů, o vhodných podmínkách, elektrolytech ad. pro aplikaci adsorptivní voltametrie a další.

LITERATURA

1. Grant č. 204/97/K084, Grantová agentura České republiky.
2. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. NČSAV, Praha 1962.
3. Novotný L., v: *Nové směry analytické chemie* (Zýka J., ed.), sv. V, str. 56–87. SNTL, Praha 1989.
4. Novotný L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 50, 2525 (1985).

S05 HODNOCENÍ ELEKTROSORPCE BIOAKTIVNÍCH SURFAKTANTŮ, ADSORPČNÍ IZOTERMY A VZTAHY¹

LADISLAV NOVOTNÝ

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, Česká republika, e-mail: novotny@jh-inst.cas.cz

Studium elektrosorpčního chování látek patří mezi klasické problémy fyzikální a mezifázové chemie. Tradičním cílem²⁻⁵ těchto měření je zejména získání adsorptivních parametrů sledovaných povrchově aktivních látek (PAL). Experimentálním výstupem bývají při tom nejčastěji data o povrchově

vých či mezifázových napětích γ , o povrchových tlacích a jejich změnách, o potenciálech maxima adsorpce, o profilu potenciálové závislosti γ či π – a řídčeji i o povrchových koncentracích PAL. V literatuře je shromážděno množství elektrokapilárních dat, obvykle v podobě závislosti γ -E při různých koncentracích c PAL. Z nich jsou vyhodnocovány především parametry adsorpčních izoterem (adsorpční koeficienty β , maximální relativní povrchové přebytky či koncentrace Γ_m , vzájemná kongruence izoterem, popř. i interakční koeficienty). Nejčastěji jsou při tom vyhodnocovány vztahy typu Langmuirovy nebo Frumkinovy izotermy. Ukazuje se však, že v mnoha případech jsou takto vyčíslené parametry spíše zprůměrovanými hodnotami, ovlivněnými řadou přítomných dějů a proložené křivky mají tudíž aproximativní charakter.

Rozvoj elektrokapilárních a elektrosorpčních technik^{3,4} vedl v posledních několika letech k výraznému zvýšení přesnosti a reprodukovatelnosti elektrosorpčních dat. Mezi nejpořadnější výsledky patří experimentální zpřístupnění studia středně silně a silně adsorptivních, eko- a bioaktivních látek. Výraznou vlastností takových PAL je adsorpce i při velmi nízkých koncentracích a dominantní adsorpční chování málo ovlivněné okolním prostředím. Díky už zmíněným novým technikám bylo možno získat elektrokapilární diagramy γ -E-c, které jak se ukázalo vykazují v oboru dostatečně nízkých koncentrací pro PAL vlastnosti charakteristické chování, analogicky P-V-T diagramu charakterizujícímu stavové chování (ideálních) plynů. Pro vyhodnocení γ -E-c diagramů bylo tak možno ověřit a využít termodynamicky odvozené vztahy a podmínky. Současně bylo možno navrhnout testy, na základě nichž lze usuzovat na stupeň reverzibility adsorpčních a desorpčních dějů, na typ uplatňující se adsorpce či interakce atp.

Zmíněné souvislosti byly testovány např. na mezifázovém chování kvartérních solí, na studiu vhodných uhlovodíků, saponátů, dihydroxyfenylalaninu, thiolátů a dalších zvolených látek. Na základě modelových a poloempirických představ byly nalezeny vztahy obsahující rovnice typu $f_1(Y) \cdot \exp f_2(Y) = X$ či $f_1(X) \cdot \exp f_2(X) = Y$, kde veličiny Y, X mohou být podle daných podmínek buďto bezrozměrnými fyzikálně-chemickými veličinami nebo veličinami s rozměrem a funkce f_1 , f_2 teoreticky podloženými, poloempirickými nebo empirickými funkcemi. Tyto rovnice mohou být využity jak pro vyhodnocení adsorpčních izoterem s výrazně přesnějšími či lépe odlišitelnými parametry, tak pro fitování či vyhodnocování dalších elektrosorpčních a adsorpčních závislostí. Potvrdily to testy řady studovaných systémů. Mezi teoreticko-experimentální důsledky popsání zdokonalení elektrokapilárních měření a získání dosud nedostupných dat patří termodynamicky podložená elektrokapilární interpretace posuvu adsorpčně-desorpčních potenciálů s koncentrací PAL jak u mezifázových tak u adsorptivně voltametrických měření, popis posuvu píku potenciálu nulového náboje s koncentrací PAL, řada testů reverzibility adsorpčně-desorpčního systému, elektrokapilární interpretace elektrosorpčního pozadí v adsorptivní tenzometrii či voltometrii, lepší rozlišení strukturních a jiných změn v chování molekul a biomakromolekul, hodnocení vlivu základního elektrolytu, odhad možností eliminace nežádoucího vlivu matrice v případě elektroanalytických technik, fitování elektroanalytických závislostí signál vs. koncentrace, hodnocení adsorpčního chování komplexů kovů, interakcí adsorbovaných biomolekul, atd. Dokladem toho může být řada konkrétních příkladů.

LITERATURA

1. Grant č. 204/97/K084, Grantová agentura České republiky.
2. Damaskin B. B., Petrii O. A.: *Vvedenie v elektrokhemicheskuyu kinetiku*. Vysshaya shkola, Moskva 1975.
3. Novotný L., v: *Nové směry analytické chemie* (Zýka J., ed.), sv. V, str. 56–87. SNTL, Praha 1989.
4. Novotný L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 50, 2525 (1985).
5. Novotný L., v: *Review on Electrochemistry for Environmental Protection* (Kalvoda R., Štulík K., ed.), str. 49–87, unesco-roste, Venice 1996.

S06 DETERMINATION OF REACTIVE OXYGEN SPECIES BASED ON CHEMILUMINESCENCE OF CLA, FCLA AND MCLA¹

MARTINA BANCÍŘOVÁ^a, STEFANO GIROTTI^b, and JAN LASOVSKÝ^c

^aCMBM-Katedra botaniky PřF UP, Tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, Czech Republic, e-mail: bancir@risc.upol.cz, ^bInstituto Scienze Chimiche, Universita Bologna, Via San Donato, 15, 40127 Bologna, Italia, ^cKatedra anorganické a fyzikální chemie PřF UP, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, Czech Republic

In recent years, considerable interest has been focused on the reactions of reactive oxygen species with organic compounds and their toxicity towards living cells. Known ¹O₂ generating systems such as NaOCl-H₂O₂, myeloperoxidase-H₂O₂-halide ions² and light-photosensitizer-O₂ systems contain reactive oxygen species other than ¹O₂ and often also generate free radicals. In connection with the mechanism of bioluminescence of *Cypridina* luciferin/*Cypridina* luciferase system, the chemiluminescence of various *Cypridina* luciferin analogues have been intensively investigated^{3,4}.

2-Methyl-6-phenyl-3,7-dihydroimidazol[1,2-a]pyrazin-3-one (CLA) or 2-methyl-6-(methoxyphenyl)-3,7-dihydroimidazol[1,2-a]pyrazin-3-one (MCLA) reacts with O₂⁻ or ¹O₂ to emit light. Superoxide dismutase (SOD, a scavenger of O₂⁻) or NaN₃ (a quencher of ¹O₂) can be used for differentiation between O₂⁻ and ¹O₂-dependent luminescence. The MCLA-H₂O₂-CuSO₄ system is not able to determinate unambiguously the presence of superoxide anion radical (with SOD, a scavenger of O₂⁻) and singlet molecular oxygen (with NaN₃, a quencher of ¹O₂) in the non-biological system.

LITERATURA

1. Grant No. VS 96 154, Ministry of Education of the Czech Republic and grant No. 203/98/P257, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Nakano M.: *Meth. Enzymol.* 186, 585 (1990).
3. Mitani M., Koinuma Y., Kosugi M.: *Anal. Sci.* 10, 267 (1994).
4. Fujimori K., Nakajima H., Akutsu T., Mitani M.: *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2405 (1993).

S07 STANOVENÍ DISOCIAČNÍCH KONSTANT ORTHO-SUBSTITUOVANÝCH ANILINŮ V PUFRECH¹

EVA JIRÁSKOVÁ^a, TAŤJANA NEVĚČNÁ^a,
JIRÍ KULHÁNEK^b a OLDŘICH PYTELA^b

^aKatedra anorganické a fyzikální chemie, PŘF, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, e-mail: jiraskov@aix.upol.cz, ^bKatedra organické chemie, FChT, Univerzita Pardubice, n. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika

Spektrofotometrické stanovení disociačních konstant je univerzální metoda, která umožňuje určit pK sloučenin velmi málo kyselých nebo bazických. Nejprve byly připraveny substituované deriváty anilinů se substituenty –CH₃, –CH₃O, –Cl, –NO₂ převážně v polohách 2 a 6 a na atomu dusíku aminoskupiny. Měření absorbcí se provádělo s roztoky indikátorů v Brittonových-Robinsonových pufrech o různém pH. Na základě spektrofotometrických měření byly zjištěny poměry koncentrací protonizované a neprotonizované formy indi-

Tabulka I
Disociační konstanty substituovaných anilinů

Indikátor	pK
Anilin	4,62±0,03
2-Cl-Anilin	2,59±0,06
2-Cl-6-CH ₃ -Anilin	2,20±0,08
2-CH ₃ -Anilin	4,42±0,02
2-CH ₃ -6-CH ₃ O-Anilin	4,34±0,07
2-CH ₃ O-Anilin	4,48±0,03
2-CH ₃ O-6-Cl-Anilin	2,61±0,05
2,6-diCH ₃ -Anilin	3,90±0,04
N-CH ₃ -Anilin	4,85±0,05
N-CH ₃ -2-Cl-Anilin	2,76±0,06
N-CH ₃ -2-Cl-6-CH ₃ -Anilin	4,58±0,06
N-CH ₃ -2-Cl-6-CH ₃ O-Anilin	4,85±0,05
N-CH ₃ -2-CH ₃ -Anilin	4,83±0,08
N-CH ₃ -2-CH ₃ -6-NO ₂ -Anilin	2,71±0,03
N-CH ₃ -2-CH ₃ -6-CH ₃ O-Anilin	6,41±0,03
N-CH ₃ -2-CH ₃ O-Anilin	4,97±0,05
N-CH ₃ -2,6-diCl-Anilin	3,09±0,05
N-CH ₃ -2,6-diCH ₃ -Anilin	6,01±0,07
N-CH ₃ -2,6-diCH ₃ O-Anilin	6,68±0,01
N,N-diCH ₃ -Anilin	4,95±0,05
N,N-diCH ₃ -2-Cl-Anilin	3,95±0,04
N,N-diCH ₃ -2-Cl-6-CH ₃ -Anilin	4,69±0,08
N,N-diCH ₃ -2-NO ₂ -Anilin	3,03±0,03
N,N-diCH ₃ -2-CH ₃ -Anilin	5,99±0,04
N,N-diCH ₃ -2-CH ₃ -6-CH ₃ O-Anilin	7,01±0,03
N,N-diCH ₃ -2-CH ₃ O-Anilin	6,53±0,13
N,N-diCH ₃ -2-CH ₃ O-6-Cl-Anilin	5,48±0,07
N,N-diCH ₃ -2-CH ₃ O-6-NO ₂ -Anilin	3,67±0,05
N,N-diCH ₃ -2,6-diCl-Anilin	3,50±0,14
N,N-diCH ₃ -2,6-diCH ₃ -Anilin	5,97±0,08
N,N-diCH ₃ -2,6-diCH ₃ O-Anilin	7,60±0,08

kátorů $\log(c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}})$. Pomocí rovnice (1) byly vypočítány hodnoty pK_{BH⁺} řady substituovaných anilinů.

$$\text{pK}_{\text{BH}^+} = \text{pH} + \log I \quad (1)$$

kde $I = [(A_{\text{B}} - A)/(A - A_{\text{BH}^+})] = (c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}})$, kde A_{B} je absorbance konjugované báze indikátoru, A_{BH^+} absorbance konjugované kyseliny indikátoru, A absorbance roztoku indikátoru o daném pH.

Zvolená modelová látka byla vybrána ze dvou důvodů. Prvním je přímá konjugace reakčního centra se substituentem, druhým důvodem byla možnost vhodnou substitucí v *ortho*-poloze a na atomu dusíku vytvořit sloučeniny s velkou mírou sterické zábrany rezonance, což se projevilo na bazicitě modelových látek.

Všech 31 studovaných derivátů anilinu, které nejsou substituovány na atomu dusíku, má nižší pK než anilin (tab. I). *Ortho*-substituenty brání protonům (H⁺) v přístupu k aminoskupině a tak snižují sílu zásady, což se vlastně označuje jako primární sterický efekt. Sekundární sterický efekt, který se projevuje naopak zvýšením zásaditosti, se objevuje jen u *N*-substituovaných derivátů, protože vzhledem k malým rozměrům aminoskupiny u ostatních derivátů nedochází k jejímu vychýlení (nebo jen velmi malému). Hodnoty pK se snižují v řadě derivátů –CH₃, –CH₃O, –Cl, –NO₂. 2,6-Disubstituované aniliny mají oproti monosubstituovaným derivátům nižší hodnoty pK, a to z důvodů primárního sterického efektu, který zásaditost snižuje. Nejvyšší hodnotu pK má *N,N*-dimethyl-2,6-dimethoxyanilin, neboť –CH₃ skupina vykazuje +I efekt, způsobuje tím i vzrůst elektronové hustoty na atomu dusíku a tím i vzrůst zásaditosti substituovaného anilinu. Tento vliv je větší než u 2-methyl-anilinu díky přímé vazbě na dusík (dusík tím pádem snadněji poutá proton).

LITERATURA

- Grant č. 203/97/PO95, Grantová agentura České republiky a grant UP č. 3170 3011.
- Boyd R. H., v: *Solute-solvent Interaction* (Coetzee J. F., Ritchie C. D., ed.). M. Dekker, New York.

S08 AKTIVACE ELEKTRODY ULTRAZVUKEM¹

JIRÍ KLÍMA

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha, Česká republika, e-mail: klima@jh-inst.cas.cz

Sonikace elektrody (ozařování jejího okolí ultrazvukem) může vést k růstu proudu nejen vlivem zvýšení transportu látky (výchozích látek, meziproduktů i produktů) k elektrodě a od ní, ale i díky modifikaci (aktivaci) povrchu elektrody v případech, kdy je elektrochemický proces inhibován adsorpcí či blokováním elektrodového povrchu².

Mechanismus působení ultrazvuku na elektrochemické procesy spočívá ve třech efektech:

- radiční tlak ultrazvuku vznikající v důsledku jeho absorpce vede k makroskopickému pohybu roztoku (akustické proudění – acoustic streaming³);

- b) oscilace mikrobublin v blízkosti povrchu elektrody (tzv. stable cavitation) je spojena s mikroskopickým prouděním a turbulencí v jejích okolí (microstreaming⁴);
- c) kolaps kavitujících bublin (transient cavitation) u povrchu elektrody vede k vytváření mikroskopických „stříků“ roztoku (microjetting^{5,6}).

Všechny tyto tři mechanismy mohou zvyšovat transport hmoty a podílejí se tak na růstu elektrochemického proudu v případech jednoduchých procesů (např. reversibilní děje nekomplikované chemickou reakcí či adsorpcí). Otázkou je, který z nich (a jak) může ovlivnit děje složitější.

Při elektrochemické oxidaci kyseliny salicylové (SA) na platinové elektrodě dochází anodickou polymerací k tvorbě nevodivého povrchového filmu, což vede k inhibici elektrochemického procesu a poklesu proudu na méně než 1 % počáteční hodnoty. Pokud provádíme elektrolyzu v přítomnosti ultrazvuku, může, podle podmínek, docházet ke dvěma rozdílným efektům⁷. Pokud byla elektroda v místě bez intenzivní kavitace, byla inhibice povrchu ještě rychlejší než bez ultrazvuku – počáteční proud byl jen asi 2× vyšší než bez sonikace a rychle klesal (asi 3× rychleji než bez sonikace). To je možno vysvětlit urychlením tvorby polymerového filmu díky rychlejšímu transportu výchozí látky k povrchu elektrody akustickým prouděním a/nebo mikroprouděním (mechanismy a a b). Naproti tomu, pokud byla elektroda umístěna v místě intenzivní kavitace, která je nutnou podmínkou k tvorbě mikrojetů (mechanismus c), počáteční proud, který byl asi 3× větší než bez sonikace, klesl rychle na asi 30 % počáteční hodnoty a dále již klesal jen velmi pomalu. To svědčí o tom, že vytvářený polymerní film je díky sonikaci narušován a povrch elektrody je tak udržován aktivní.

Je zřejmé, že k aktivaci elektrody vede pouze proces c, tj. mikrojetting, který je důsledkem kavitace. Chceme-li tedy využít sonikace k aktivaci elektrody, je třeba volit experimentální uspořádání, ve kterém je lokální intenzita ultrazvuku v okolí povrchu elektrody vyšší než je kavitační práh.

Příkladem takového využití ultrazvuku je elektrolyza fenylničovinového herbicidu diuronu. Bez ultrazvuku dochází při jeho elektrochemické oxidaci na platinové i uhlíkové (ze skelného uhlíku) elektrodě k blokování povrchu a rychlému poklesu proudu. To znemožňuje provést preparativní elektrolyzu. Při aplikaci intenzivního ultrazvuku je pasivace potlačena. Preparativní elektrolyza v přítomnosti ultrazvuku tak umožnila získat dostatek produktu pro jeho identifikaci a najít tak mechanismus oxidace diuronu⁸.

I sonikace kapalně rtuťové elektrody může vést k její aktivaci v případě dějů, při kterých bez ultrazvuku dochází k pasivaci. Takovýto efekt je možno pozorovat například při elektrochemické oxidaci cysteinu⁹.

LITERATURA

- Grant č. 203/97/0866, Grantová agentura České republiky.
- Walton D. J., Pull S. S.: *Advances in Sonochemistry* (Mason T. J., ed.), sv. 4. JAI Press, 1996.
- Nyborg W. L., v: *Physical Acoustics* (Mason W. P., ed.), sv. 11. Academic Press, New York 1975.
- Coakley W. T., Nyborg W. L., v: *Ultrasound: Its Applications in Medicine and Biology* (Fry F., ed.). Elsevier, Amsterdam 1978.
- Lauterborn W., Bolle H.: *J. Fluid Mech.* 72, 391 (1975).
- Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* 399, 147 (1995).
- Klíma J., Bernard C.: *J. Electroanal. Chem.* 462, 181 (1999).
- Macounová K., Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* 457, 141 (1998).
- Klíma J., Ludvík J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, in press.

S09 SONOELEKTROCHEMIE NA RTUŤOVÉ ELEKTRODĚ¹

JIŘÍ KLÍMA a JIŘÍ LUDVÍK

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha, Česká republika, e-mail: klima@jh-inst.cas.cz

Působení ultrazvuku (sonikace) na okolí pracovní elektrody vede ke zvýšení přenosu látek (výchozích látek, meziproduktů i produktů) k elektrodě a od ní k ovlivnění jejího povrchu (aktivace elektrody)². Sonikace působí velmi intenzivní pohyb roztoku jak makroskopický (acoustic streaming³), tak mikroskopický (microstreaming⁴ a microjetting⁵). Proto se dosud v sonoelektrochemii používaly pouze pevné elektrody. Podařilo se nám ukázat, že je možno provádět sonoelektrochemická měření na velkoploché rtuťové elektrodě i při intenzitě ultrazvuku dostatečné k dosažení kavitace v okolí elektrodového povrchu⁶.

Na rozdíl od výsledků na pevné elektrodě^{7,8}, vede sonikace i k růstu kapacitního proudu. To je způsobeno rozdílným fyzikálním mechanismem. Mikrojet vytvořený v důsledku kavitačního kolapsu v těsné blízkosti pevné elektrody transportuje během asi 0.7 ms kolem $2 \cdot 10^{-7}$ ml roztoku⁸ (20 kHz ultrazvuk s intenzitou $1,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) k povrchu elektrody. Potom je pohyb roztoku velmi rychle zastaven. Růst proudu je tedy způsoben zvýšeným transportem elektroaktivní látky k elektrodě. Během ca. 1 ms (tedy prakticky okamžitě) dosáhne proud maxima a potom klesá relativně pomalu (během milisekund) v procesu řízeném difuzí⁷. Na rozdíl od toho, mikrojet, který dopadne na povrch kapalně rtuťové, vytvoří impuls, v důsledku kterého dojde k pohybu rtuťové – vytvoří se „důlek“, což vede k růstu velikosti elektrody. Nově vytvořený povrch se musí nabít na hodnotu vloženého potenciálu, což vede k růstu kapacitního proudu. Růst proudu při potenciálu redukce látky přítomné v roztoku je tedy kombinací (součtem) růstu proudu kapacitního a proudu elektrolytického. Růst elektrolytického proudu je pak dán jednak transportem roztoku z vnitřního objemu (z bulku) k elektrodě a dále růstem velikosti elektrody. Z tvaru a velikosti pulsu kapacitního proudu lze určit velikost nově vytvořeného povrchu. Při ultrazvukové intenzitě $2,6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ a frekvenci 20 kHz dochází k tvorbě nového povrchu o velikosti asi 2 mm^2 na jeden mikrojet. Tloušťka difuzní vrstvy při tom poklesne na asi $0,5 \mu\text{m}$.

Sonikace kapalně rtuťové elektrody může vést k její aktivaci v případě dějů, při kterých bez ultrazvuku dochází k pasivaci. Takovýto efekt je možno pozorovat například při elektrochemické oxidaci cysteinu⁶.

LITERATURA

1. Grant č. 203/97/0866, Grantová agentura České republiky.
2. Walton D. J., Pull S. S.: *Advances in Sonochemistry* (Mason T. J., ed.), sv. 4. JAI Press, 1996.
3. Nyborg W. L., v: *Physical Acoustics* (Mason W. P., ed.), sv. 11. Academic Press, New York 1975.
4. Coakley W. T., Nyborg W. L., v: *Ultrasound: Its Applications in Medicine and Biology* (Fry F., ed.). Elsevier, Amsterdam 1978.
5. Lauterborn W., Bolle H.: *J. Fluid Mech.* 72, 391 (1975).
6. Klíma J., Ludvík J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, in press.
7. Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* 367, 297 (1994).
8. Klíma J., Bernard C., Degrand C.: *J. Electroanal. Chem.* 399, 147 (1995).

S10 KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE VE STUDIU MEZIMOLEKULOVÝCH INTERAKCÍ

MARIE HARTLOVÁ, MILOSLAV PEKAR
a ZDENĚK ŠIMEK

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika, e-mail: pekar@fch.vutbr.cz

Využití chromatografie ke studiu mezimolekulových interakcí je známo zejména v oblasti chromatografie plynové^{1,2}. Podstata této metodiky je poněkud odlišná od běžných, separačně-analytických aplikací chromatografie. Nejde totiž o rozdělení analyzované směsi a detekci a kvantitativní stanovení jejích složek. Princip této chromatografické aplikace spočívá na stanovení retenčních charakteristik řady známých látek (solutů, molekulárních sond), nastříkovaných do chromatografické kolony odděleně, na stacionární fázi obsahující látku, jejíž interakční schopnosti studujeme. Z jednotlivých retenčních charakteristik a typů mezimolekulových interakcí, které mohou nastříkované sondy vykazovat, je možno vyhodnotit způsobu mezimolekulových interakcí studované substance. Popsaná metodika bývá označována jako inverzní (plynová) chromatografie.

Inverzní plynovou chromatografií jsme studovali interakční schopnosti kapalného polybutadienu a dihydroxypolybutadienu značky Krasol, vyráběného a.s. Kaučuk Kralupy nad Vltavou. Motivací studie byly aplikace polybutadienového polyolu v oblasti polyurethanů. Polybutadienové polyurethany se vyznačují zejména výbornou hydrolytickou odolností, elasticitou a dobrými nízkoteplotními vlastnostmi. Nedosahují však hodnot mechanických vlastností (zejména pevnosti a modulu v tahu) typických pro klasické polyurethany, založené na polyetherových nebo polyesterových polyolech. Za jednu z příčin tohoto stavu bývá považována nízká polarita polybutadienového řetězce, která potlačuje mísitelnost s ostatními, polárními složkami (isokyanáty, sífovadla) reaktivní polyurethanové kompozice. Důsledkem je narušená mikrofázová struktura polybutadienových polyurethanů.

Zvládnutí problému nízké mísitelnosti polybutadienových polyurethanových kompozic vyžaduje mimo jiné informace

o tendencích polybutadienu k různým typům mezimolekulových interakcí, které s jeho (ne)mísitelností přímo souvisejí. Vzhledem k tomu, že tato aplikace se týká výhradně kapalně-fázové, rozhodli jsme se doplnit poznatky získané z inverzní plynové chromatografie o informace z (inverzní) kapalinové chromatografie. Příspěvek popisuje první výsledky tohoto studia.

Předmětem studia byl Krasol LBH – polybutadien o relativní molekulové hmotnosti ca 3000. Byl nanášen na stacionární fázi Biospher SI C18, 20 μm přímo v koloně chromatografu. Jako mobilní fáze pro vlastní studium interakcí byla použita voda nebo směs vody a methanolu 1:1 (podle rozpustnosti použitých molekulárních sond). Jako soluty byly použity různé organické látky, pokrývající pokud možno co nejširší spektrum mezimolekulových interakcí – alkoholy, dioly, trioly, aminy a acetáty.

Nejprve byl polybutadien nanášen metodou frontální analýzy ze směsi hexan/ethanol (2,3:5), poté byla kolona promyta methanolem a následovaly nástřiky roztoků jednotlivých sond. Na základě získaných dat bylo zřejmé, že je nutno se mnohem důkladněji věnovat způsobu nanášení kapalného polybutadienu na stacionární nosič a problematice jeho možného vymývání.

Dalším výzkumem bylo zjištěno, že kvalita nanášení závisí na dvou protichůdných faktorech. K dobrému rozpuštění polybutadienu je nutné nepolární rozpouštědlo (např. hexan). Kvalitní depozice naopak vyžaduje polární mobilní fázi (např. voda), pravděpodobně kvůli odpuzivým interakcím mobilní fáze–polybutadien a rozpouštědlo–povrch C18. Nejlépe tyto požadavky na nanášení nakonec splnila metoda chromatografické titrace. Jako „titrační činidlo“ byl použit roztok Krasolu LBH ve směsi hexan/ethanol (2,3:5), nastříkovaný do mobilní fáze voda/methanol (1:1). Po nasycení povrchu následovalo promytí kolony methanolem. Na takto připravenou stacionární fázi byly nastříkované jednotlivé sondy a zároveň testována stabilita depozice polybutadienu.

LITERATURA

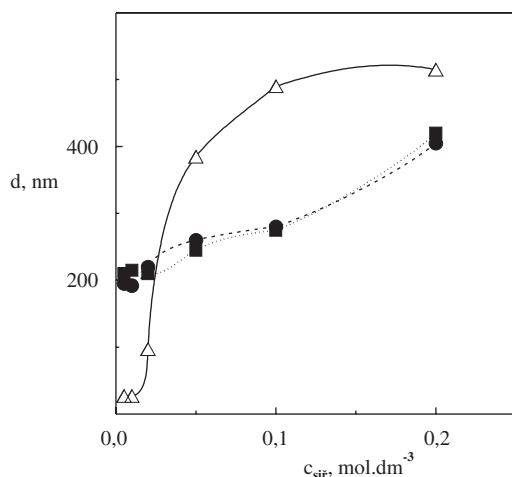
1. Abraham M. H.: *Chem. Soc. Rev.* 22, 73 (1993).
2. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.: *Polymer – Polymer Miscibility*. Acad. Press, New York 1979.

S11 MOŽNOSTI ŘÍZENÍ PŘÍPRAVY KOLOIDNÍCH ČÁSTIC STŘÍBRA¹

ROBERT PRUCEK a LIBOR KVÍTEK

Katedra anorganické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého, Svobody 26, 771 46 Olomouc, Česká republika, e-mail: prucek@prfnw.upol.cz

Rostoucí využití jedinečných fyzikálně-chemických vlastností koloidních částic kovů ve výzkumných i průmyslových aplikacích podněcuje neustálý rozvoj metod jejich přípravy, což beze zbytku platí i pro koloidní částice stříbra². Nejběžnějším způsobem přípravy koloidního stříbra je chemická či fotochemická redukce jeho rozpustné soli. Při chemické redukci jsou používány redukční látky jak anorganické (NaBH₄, H₂), tak organické (kyselina askorbová, citran sodný) pova-



Obr. 1. Graf závislosti průměrné velikosti částic stříbra, připravených redukcí komplexního aniontu $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ pomocí HQS (●), CD-4 (■) a NaBH_4 (Δ) na koncentraci siřičitanu ve studované reakční soustavě

Tabulka I

Redox potenciály redukčních látek použitých při řízené přípravě koloidních částic stříbra redukcí komplexního aniontu $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ a dosažené mezí hodnoty průměrné velikosti vznikajících stříbrných částic

Látka	E^0 [V]	d_{min} [nm]	d_{max} [nm]
HQS	0,215 ^a	195	405
CD-4	0,270 ^a	210	420
NaBH_4	-1,240	27	515

^a Hodnoty $E_{1/2}$ pro pH 10, d_{min} je průměrná hodnota velikosti částic stříbra pro $c_{\text{siř}} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, d_{max} je průměrná hodnota velikosti částic stříbra pro $c_{\text{siř}} = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

hy^{3,4}. Doposud publikované postupy však mají jeden zásadní nedostatek – nelze u nich jednoduchým způsobem řídit velikost vznikajících částic⁵. Vzhledem k tomu, že právě velikost významně ovlivňuje např. katalytické vlastnosti těchto částic⁶, je uvedený nedostatek závažný. Možnost řízené přípravy koloidních částic stříbra nabízí nově popsany reakční systém, založený na chemické redukcí komplexně vázaného stříbrného kationtu⁷.

Experimentální uspořádání studované reakční soustavy vychází z modelového systému fotografického vyvolávání⁸, v němž koloidní částice stříbra vznikají redukcí jeho komplexního aniontu $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ ($c_{\text{AgL}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) vhodnou redukční látkou ($c_{\text{red}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v prostředí nadbytku siřičitanu ($c_{\text{L}} = 0,005\text{--}0,2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Jako redukční látky byly použity některé organické redukční látky používané ve fotografii (hydrochinonmonosulfonát draselný (HQS) a *N*⁴-ethyl-*N*⁴-methyl-(2 hydroxyethyl)-2-methyl-1,4-fenyldiamin sulfát (CD-4)) a tetrahydroborát sodný (NaBH_4) jako představitel skupiny anorganických redukčních látek. Z hlediska možnosti cíleného ovlivnění velikosti vznikajících koloidních částic stříbra hraje ve studovaném systému hlavní roli koncentrace

siřičitanu a typ (redukční síla) použité redukční látky. Jednoduchou změnou koncentrace siřičitanu v rozsahu 0,005 až 0,2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ lze reprodukovatelně připravovat koloidní částice stříbra s průměrnou velikostí v rozsahu desítek až stovek nm (viz obr. 1). Dolní mez velikosti produkovaných částic je především ovlivněna typem použité redukční látky (viz tab. I), zatímco horní mez je spíše určena přítomným siřičitanem. Závažným problémem takto připraveného koloidního solu stříbra však zůstává jeho agregátní nestálost. I přes poměrně vysokou hodnotu zeta potenciálu stříbrných částic (průměrně -50 mV) dochází v krátkém časovém intervalu desítek minut k jejich rychlé agregaci a následné sedimentaci.

LITERATURA

- Grant č. 0698/1999, Fond rozvoje vysokých škol ČR.
- Kneipp K., Wang Y, Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S.: *Phys. Rev. Lett.* 78, 1667 (1997).
- Solecká-Čermáková S., Vlčková B., Lednický F.: *J. Phys. Chem.* 100, 4954 (1996).
- Munro C. H., Smith W. E., Garner M., Clarkson J., White P. C.: *Langmuir* 11, 3712 (1995).
- Kvítek L., Fichna P., Barošová I., Novotný R.: *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Chemica* 36, 29 (1997).
- Emory S. R., Nie S.: *J. Phys. Chem. B* 102, 493 (1998).
- Kvítek L., Fichna P., Píkal P., Novotný R.: *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Chemica* 37, 81 (1998).
- Staněk Z., Tušl J., Julák A.: *Proceedings of the ICPS*, str. 432, Köln 1986

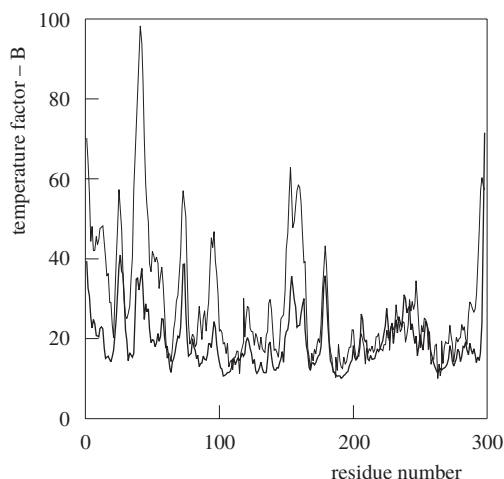
S12 DYNAMICKÉ CHOVÁNÍ REGULAČNÍHO ENZYMU cdk2 A KOMPLEXU cdk2/INHIBITOR¹

MICHAL OTYEPKA^a, ZDENĚK KŘÍŽ^b
a JAROSLAV KOČA^b

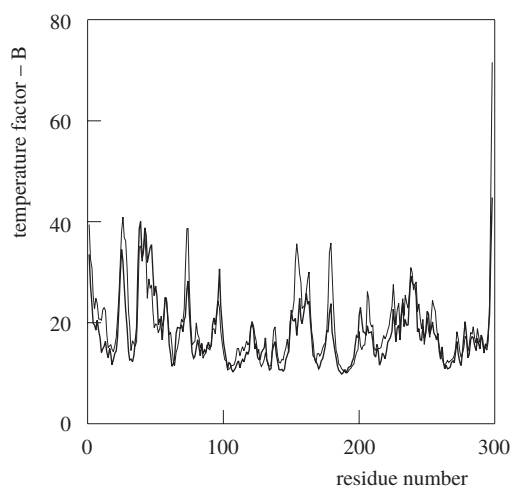
^aKatedra anorganické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc, e-mail: otyepka@aix.upol.cz, ^bLaboratoř struktury a dynamiky biomolekul, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika

Cyklin-dependentní kináza 2 (cdk2) patří mezi regulační enzymy buněčného cyklu a hraje klíčovou roli v přechodu mezi G1/S fází a při replikaci DNA. Bylo prokázáno, že v lidských primárních nádorech a nádorových buněčných liniích jsou cyklin-dependentní kinázy (cdk) deregulovány². Toto zjištění vyprovokovalo značný zájem o hledání inhibitorů cdk, které by mohly hrát významnou úlohu v nádorové terapii. Pro úspěšný návrh nových inhibitorů je nesmírně důležitá znalost chování samotného enzymu a komplexů enzym/inhibitor.

Cílem této práce bylo studium dynamického chování enzymu cdk2 a komplexu cdk2 s 6-(benzylamino)-2R-[1-(hydroxymethyl)propyl]amino]-9-isopropylpurinem (roscovitín), zejména pak posouzení změny chování enzymu po vstupu inhibitoru. Pro studium byly použity softwarové balíčky Amber 5.0 a Amber 6.0 (cit.³), instalované na počítači SGI Power-Challenge (12xR10000). Molekulárně dynamické chování en-



Obr. 1. Srovnání teplotních faktorů (\AA^2) páteře enzymu cdk2 vypočtených z MD (tučná čára) s teplotními faktory z RTG měření



Obr. 2. Srovnání teplotních faktorů (\AA^2) páteře volného enzymu cdk2 s teplotními faktory páteře komplexu cdk2/roscovitin (tučná čára)

zymu a komplexu enzym/inhibitor bylo simulováno po dobu 1 ns s integračním krokem 2 fs.

Ze srovnání vypočtených teplotních faktorů páteře enzymu pro volný enzym s teplotními faktory určenými z RTG⁴ je patrná dobrá shoda výsledků (obr. 1). Významně se RTG teplotní faktory liší jen v oblasti L2 (rez. 10–17), L4 smyček (rez. 37–43) a tzv. T smyčky (152–182), kde RTG data ukazují na vyšší flexibilitu, než jakou ukázala MD simulace. Ze srovnání teplotních faktorů pro volný enzym a komplex cdk2/roscovitin vyplývá, že vnesení inhibitoru do aktivního místa enzymu se výrazně na flexibilitě enzymové páteře neprojeví (obr. 2).

MD simulace také potvrdila existenci dvou vodíkových vazeb NH(Leu83)-N⁷(roscovitin) a O(Leu83)-HN⁶(roscovitin).

LITERATURA

1. Grant č. 31703113, Univerzita Palackého v Olomouci.

2. De Azevedo W. F., Leclerc S., Meijer L.: *Eur. J. Biochem.* 243, 518 (1997).
3. Case D. A., Pearlman D. A., Caldwell T. E.: AMBER 5, University of California, San Francisco (1997).
4. De Bondt L. H., Rosenblatt J., Jancarik J.: *Nature* 363, 595 (1993).

S13 KINETICS OF THE PROTOLYSIS OF MACROCYCLIC AMINES IN BASIC AQUEOUS SOLUTION

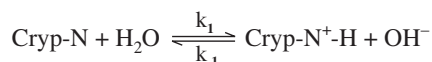
KRYSTIAN EITNER, BOGUMIL BRZEZINSKI, and GRZEGORZ SCHROEDER

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland, e-mail: deuter@amu.edu.pl

For macrocyclic bases such as: 1-aza-15-crown-5 (N15C5), 1,4,10-trioxa-7,13-diazacyclopentadecan (21), 1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan (22) and 1,4,7,13,16-pentaoxa-10,19-diazacycloheneicosane (23), the kinetics of deprotonation and protonation reactions in the presence of monovalent cations was studied using the temperature jump technique. For the sake of comparison, the measurements were also performed for 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) base, which does not form complexes with monovalent cations. The monovalent cations affect the kinetic parameters, which is reflected by their temperature dependence. They also affect the activation parameters, which is shown by a distribution of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger values, but do not influence the value of ΔG^\ddagger .

Kinetic measurements were carried out on temperature-jump instrument, based on the method of Joule heating. The temperature jump is generated by the discharge of a 0.04 μF high voltage capacitor charged to 12 kV through the solution. The ionic strength of the water solution is maintained at 0.05 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ with salts (tetramethylammonium perchlorate or metal perchlorate). In all cases simple exponential curves were observed.

The relaxation time for the proton transfer process in the temperature-jump experiment depends only on the concentration of the hydroxide ion. The equilibrium involved is:



Because the protonation occurs only on the one nitrogen atom of cryptand and not within the ligand cavity the conformation changes (exo, endo forms) do not play a significant role in this process.

REFERENCES

1. Dietrich B., Vioul P., Lehn J.-M.: *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*. VCH, Weinheim 1992.
2. Brzezinski B., Schroeder G., Rabold A., Zundel G.: *J. Phys. Chem.* 99, 8519 (1995).

3. Brzezinski B., Schroeder G.: J. Mol. Struct. 441, 83 (1998).
4. Loyola V. M., Pizer R., Wilkins R. G.: J. Am. Chem. Soc. 99, 7185 (1997)..
5. Cox B. G., Schneider H.: J. Am. Chem. Soc. 99, 2809 (1997).
6. Pizer R.: J. Am. Chem. Soc. 100, 4239 (1978).

S14 THE A ¹Π POTENTIAL ENERGY CURVE OF CARBON MONOXIDE MOLECULE

MICHAŁ SCHULZ and JACEK KOPUT

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland, e-mail: szuler@venus.amu.edu.pl

Carbon monoxide is one of the most common molecules in nature. It has been found in planetary atmospheres, comets and even the photosphere of the sun. CO has been a subject of much theoretical work. In this calculation the A ¹Π potential energy curve has been modelled using *ab initio* methods. Calculations were made using the Multi Reference Configuration Interaction method and one-particle cc-pVnZ basis sets ranging from double-zeta to quintuple-zeta. Core-correlation effects have been included. A potential barrier has been predicted at an internuclear distance of approx. 4,2a₀.

S15 CRITICAL POINT ANALYSIS OF INSTABILITIES IN HAMILTONIAN SYSTEMS

MARCIN MANKOWSKI

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland, e-mail: maniek@venus.amu.edu.pl

Stability or instability of motions plays important role in many problems of physics, astronomy, molecular physics and is determined by the form of potential used to describe the problem considered^{1,2}. In this note I would like to discuss Brumer–Duff–Toda (BDT) analysis of stability of motions for different potential functions describing vibrational motion of rotating diatomic molecules such as ¹¹⁵InD, ⁸¹Br₂, ⁴⁰Ar₂. The basic idea is to distinguish between neighboring trajectories that separate slowly (i.e., linearly in time), or oscillate about one another, from those that separate exponentially in time. BDT is based on a linear stability analysis of nearby classical trajectories, and determines critical energy by looking for the lowest energy at which neighboring trajectories separate exponentially in time.

REFERENCES

1. Cerjan C., Reinhardt W. P.: J. Chem. Phys. 71, 1819 (1979).
2. Ott E.: *Chaos in Dynamical Systems*. Cambridge Univ. Press, 1994.

S16 VLIV MODIFIKÁTORŮ NA RADIAČNÍ DECHLORACI PCB¹

VILIAM MÚČKA^a, ROSTISLAV SILBER^a, MILAN POSPÍŠIL^a, MOJMÍR ČAMRA^b a BOHUMIL BARTONÍČEK^c

^aKatedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1, e-mail: mucka@br.fjfi.cvut.cz, ^bMikroel, s.r.o., Nademlejská 600, 190 00 Praha 9, ^cÚstav jaderného výzkumu, a.s., 250 68 Řež, Česká republika

Radiační dechlorace chlorovaných uhlovodíků, včetně polychlorovaných bifenylů (PCB) představuje jednu z nejvýznamnějších alternativních metod likvidace těchto nebezpečných látek. Již dříve zde bylo na KJCH FJFI ČVUT v Praze na základě dnes již klasických prací^{2,3} prokázáno^{4,5}, že chlorované organické látky lze účinně degradovat jejich ozářením urychlenými elektrony. Účinnost tohoto procesu lze zvýšit přítomností některých modifikátorů⁶.

Účelem této práce bylo podrobněji prostudovat účinek některých tuhých modifikátorů, jako např. aktivního uhlí a oxidu měďnatého, na radiační degradaci 0,5 molárního roztoku PCB v alkalickém 2-propanolu ozařovaném urychlenými elektrony (4,5 MeV) dávkovou rychlostí 1,5 kGy.s⁻¹, celkovými dávkami 4–24 kGy. Systematickým studiem bylo prokázáno, že tyto tuhé látky mohou mít pozitivní účinek na průběh dechlorační reakce. Tento účinek je nemonotonní funkcí hmotnosti modifikátoru s maximem od 0,1 do 0,3 g ve 100 ml roztoku. Zvýšení účinnosti dechlorace se přitom pohybuje od 20 do 60 %. Modifikační efekt je rovněž nemonotonní funkcí aplikované dávky záření s maximem do 4 kGy. Lze předpokládat, že tento efekt je dán přenosem zářivé energie tuhou fází na molekuly adsorbovaného substrátu.

LITERATURA

1. Grant č. 104/98/0466, Grantová agentura České republiky.
2. Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y.: Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 1889 (1974).
3. Singh A., Kramers W., Smalley P., Bennet G. S.: Radiat. Phys. Chem. 25, 11 (1985).
4. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., Kliský V., Bartoníček B.: Radiat. Phys. Chem. 55, 93 (1999).
5. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., Čamra M., Bartoníček B.: Radiat. Phys. Chem., v tisku.
6. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., Čamra M., Bartoníček B.: Radiat. Phys. Chem., připraveno k publikaci.

S17 STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI KYSELINY MOČOVÉ A URÁTU AMONNÉHO

GALINA FRANKOVÁ^a, ZDENĚK SÁDOVSKÝ^a
a ERICH KÖNIGSBERGER^b

^a*Katedra anorganické technologie Chemicko-technologické fakulty Univerzity Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: Galina.Frankova@upce.cz,* ^b*Institut für Physikalische Chemie, Montanuniversität Leoben, Österreich*

Kyselina močová existuje v roztoku jako nedisociovaná kyselina močová UA, jako kyselý urát HU^- a jako urátový ion U^{2-} . Krystalky UA a její agregáty se mohou objevit pouze v kyselé moči, jinak jsou vcelku dobře rozpustné v horních rozsazích močového pH (cit.¹). Kyselý urát amonný (AAU) je pravděpodobně nejdůležitější složkou endemických močových kamenů.

Rozpustnost kyseliny močové byla studována ve vodném roztoku LiCl ($c = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a rozpustnost urátu amonného ve vodném roztoku NH_4Cl ($c = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) při teplotách 25 a 37 °C. Experimenty byly provedeny v rozpouštěcí cele, vyvinuté na pracovišti fyzikální chemie, Montanuniversität

Leoben². Pro výpočet disociační konstanty, K_1 , konstanty rozpustnosti UA, K_s , a termodynamického součinu rozpustnosti, K_{s0} , byly vzaty do úvahy všechny formy přítomné ve studovaném systému.

Ve 2. polovině minulého století byla při dně doporučována terapie s lithnými solemi. Tato teorie o zvýšení rozpustnosti kyseliny močové vlivem lithného iontu byla postupně vyvrácena a obhajována. Zjištěné hodnoty rozpustnosti UA v roztoku LiCl ve srovnání s NaCl³, který je nejjednodušším přiblížením k lidské moči, tuto teorii opět vyvracejí.

Rozpustnost NH_4HU klesá s rostoucím obsahem NH_4^+ a klesajícím pH. Z toho vyplývá, že při vyšším pH nežli normálním a při vyšší produkci amoniaku nebo UA následkem metabolické poruchy či infekce, je překročen jeho součin rozpustnosti a dojde ke krystalizaci NH_4HU v močových cestách. Takto vzniklá pevná fáze může být základem pro růst močových kamenů.

LITERATURA

1. Prien L. E., Prien L. E., Jr.: Am. J. Medic. 45, 654 (1968).
2. Gamsjäger H., Reiter F.: Environ. Int. 2, 419 (1979).
3. Wang Z., Königsberger E.: Thermochim. Acta 310, 237 (1998).

S01 THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLY(STYRENE)/POLY(BUTYL ACRYLATE) CROSSLINKED DISPERSION¹

PETRA VOLFOVÁ, VIERA CHRÁSTOVÁ,
LUDMILA ČERNÁKOVÁ, and JURAJ MRENICA

Department of Plastics and Rubber, Slovak University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: petravolfova@centrum.cz

Water based poly(styrene)/poly(butyl acrylate) P(S)/P(BA) dispersion have become well established as a binder for ecological paints. In this field, the influence of synthesis conditions, crosslinking reaction and properties of dispersions is permanently studied²⁻⁴.

In this work the effect of crosslinking reaction on properties P(S)/P(BA) dispersion were investigated. In the course of two-stage emulsion polymerization of S(core) with BA(shell) the influence of crosslinking agents divinylbenzene (DVB) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and functional monomer *N*-methylolacrylamide (*N*-MAA) on the basic characteristics of final dispersion as well as their films was investigated.

Emulsion polymerization with P(S) latex seed and BA as a second stage monomer was performed at 40 °C in a glass reactor with mechanical stirrer in nitrogen atmosphere. K₂S₂O₈ and Na₂S₂O₄·2 H₂O as an initiator system, Slovasol 2340/DDHS as emulsifiers were used.

Crosslinking agents DVB for first stage and EGDMA or *N*-MAA for second stage of polymerization were applied.

In Table I properties of P(S)/P(BA) dispersions prepared with two different types of crosslinking in contrast without crosslinking agent as well as properties of films made from these dispersions are presented. Both types of crosslinking bring about the improvement of rheological properties, the increasing of content of solid phase and the decreasing of surface tension of dispersion. There is necessity to make entry that functional monomer *N*-MAA produce suitable changes in viscosity of dispersion which appropriate value in term of commercial application is in range of 400–500 mPa.s. The addition both crosslinking agents and functional monomer give rise to the diminishing of surface tension that suitable exercise an influence on film forming of dispersion.

Table I

Properties of P(S)/P(BA) dispersion prepared without and with two different types of crosslinking and properties of films formed from such dispersion

No. disper.	Cross. agent [2 w%]	Viscosity [mPa.s]	Solid phase cont. [%]	Surf. tension [mN.m ⁻¹]	Gel ^a cont. [%]	Tension strength [N.m ⁻²]	Water absor. 24 h. [%]
372 N	without	331	42.8	54.44	0	3.05	8.0
366 N	DVB/EGDMA	385	49.6	44.83	8.2	4.10	11.6
371 N	<i>N</i> -MAA	554	50.1	51.10	64.5	6.19	13.5

^a Sol-gel analysis was made from solid phase by ethyl methyl ketone extraction

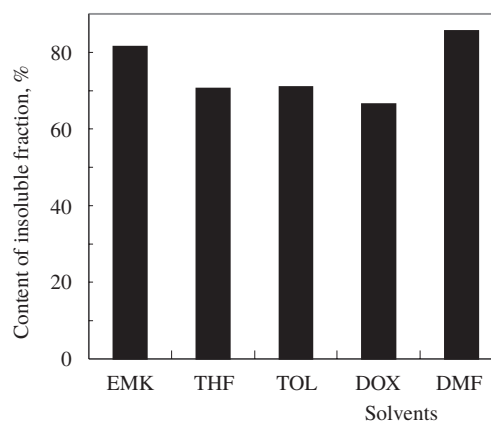


Fig. 1. Insoluble residue from PS/PBA (*N*-MAA) film in organic solvents

It is evident that crosslinking reactions positively influence the tension strength of films and only little affect their water absorption. From the sol-gel analysis results that film prepared from PS(DVB)/PBA(EGDMA) dispersion contain less crosslinked portions than film created from PS/PBA (*N*-MAA) dispersion. We suppose that this differences connect with used crosslinking mode. In the system with difunctional monomer (DVB, EGDMA), crosslinking reaction proceeds in the course of polymerization. No crosslinking could expect during film formation procedure. PS/PBA (*N*-MAA) dispersion on other hand contains functional methylol groups. Pendant methylol groups could react each other also during film formation process. So crosslinked films are resistant not only for ethyl methyl ketone but also for another organic solvents as it is documented on Figure 1.

The obtained results have shown that crosslinking by functional monomers improves final properties of dispersions and films. Investigation of solvent resistance and sol-gel analysis of films confirms the crosslinked portions in the films from functionalized P(S)/P(BA) dispersions. The higher content of insoluble fraction in the films prepared from dispersion with *N*-MAA than with DVB/EGDMA could connect with the different mechanism of crosslinking reactions which proceed in the course of polymerization and/or in film formation process.

REFERENCES

1. Grant VEGA 1/7338/20, Grant Agency of the Slovak Republic.
2. Hidalgo M., Cavaillé J. Y.: J. Polym. Sci. B 33, 1559 (1995).
3. Chrátová V., Nguyen H. S.: J. M. S.-Pure Appl. Chem. A 34, 1311 (1997).
4. Chrátová V., Mrenica J.: Plasty Kauc. 35, 300 (1998).

S02 VPLYV STARNUTIA NA MODIFIKÁCIU POLYETYLÉNU ELEKTRICKÝM VÝBOJOM

IGOR NOVÁK a ŠTĚPÁN FLORIÁN

Ústav polymérov SAV, Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upolnovi@savba.sk

K polymérom, ktoré dosahujú v nemodifikovanom stave nízke hodnoty voľnej povrchovej energie 32–35 mJ.m⁻² patrí nízko hustotný polyetylén (PE). Požadovanú adhéziu PE možno zabezpečiť použitím vhodnej modifikačnej metódy^{1,2}.

Rast pevnosti adhézných spojov s PE predstavuje komplexný jav, v ktorom významnú úlohu zohráva odstránenie vrstiev nízkomolekulových látok, ktoré pochádzajú buď z procesu polymerizácie alebo zo spracovateľských aditív. Nemenej dôležité je vytvorenie polárnych funkčných skupín na refazci PE, ktoré sa môžu zúčastňovať polárnych interakcií (acido-bázických) alebo zabezpečujú vytvorenie primárnych väzieb medzi adhezívami a polymérom^{3,4}. Vzhľadom na praktickú použiteľnosť, vhodnosť pre kontinuálne postupy modifikácie a účinnosť bola na povrchovú úpravu PE aplikovaná modifikácia plazmou elektrického výboja pri atmosférickom tlaku v prostredí vzdušného kyslíka^{5,6}.

V práci bol použitý nízko hustotný PE typu Bralen FB 2-30 vo forme fólie s hrúbkou 0,04 mm (Slovnaft, SR). Mechanická práca adhézie bola meraná rozvrstvením adhézných spojov pod uhlom 90° na dynamometri Instron 4301 (Instron, Anglicko). Meranie voľnej povrchovej energie polymérov sa uskutočnilo použitím Contact Angle Metra (Zeiss, SRN) stanovením uhlov zmáčania 12 vybraných testovacích kvapalín so známymi hodnotami polárnej a disperznej zložky voľnej povrchovej energie.

Počiatkové povrchové parametre (voľná povrchová energia a jej polárna zložka) neaditívovaného PE modifikovaného elektrickým výbojom boli vyššie v porovnaní s aditívovaným polymérom. Voľná povrchová energia počas starnutia modifikovaného PE nelineárne klesala, pričom bol väčší pokles pozorovaný pre PE fólie bez spracovateľských aditív. Bolo zistené, že po 30 dňoch starnutia dosiahla voľná povrchová energia modifikovaného aditívovaného PE hodnotu nižšiu ako 38 mJ.m⁻², ktorá je predpokladom dobrej adhézie lepidiel, resp. tlačiarenských farieb ku PE. Intenzívnejší pokles bol pritom zistený pre polárnu zložku voľnej povrchovej energie. Z porovnania dosiahnutých výsledkov meraní povrchových vlastností pri starnutí modifikovaného PE vyplýva, že celková voľná povrchová energia polyméru sa znížila takmer výlučne v dôsledku poklesu polárnej zložky, pričom hodnoty disperznej zložky voľnej povrchovej energie sa v priebehu starnutia prakticky nemenili.

Mechanická práca adhézie v adhéznom spoji modifikova-

ného PE s polyvinylacetátom v súlade s nameranými výsledkami polaritu modifikovaného PE nelineárne klesala počas starnutia závislosti od času, ktorý uplynul od modifikácie. Záverom možno vysloviť požiadavku spracovania PE aditívovaných PE fólií za podmienok, ktoré boli použité v tejto práci do 14 dní od modifikácie elektrickým výbojom. Pri splnení tejto požiadavky možno zabezpečiť potrebnú kvalitu potlače, resp. lepenia PE.

LITERATÚRA

1. Hofmann A. S.: Macromol. Symposia 101, 443 (1996).
2. Okell S., Henshaw T., Farow G., Aidow M., Jones C.: Surf. Interface Sci. 9, 319 (1995).
3. Kruse A., Krüger G., Baalman A., Hennemann O. D.: J. Adhes. Sci. Technol. 9, 1611 (1995).
4. Novák I., Florián Š.: J. Mater. Sci. Lett. 14, 1021 (1995).
5. Novák I.: J. Mater. Sci. Lett. 15, 693 (1996).
6. Pocius A. V.: *Adhesion and Adhesives Technology*, str. 150. Hanser Publ., Munich-New York 1997.

S03 INTERAKCIE POLYMÉR-PLNIVO NA ZÁKLADE MERANÍ PAYNEOVHO EFEKTU DYNAMICKOMECHANICKOU ANALÝZOU

MAREK STACH, IVAN CHODÁK a IGOR LACÍK

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: upolsta@nic.savba.sk

Dynamickomechanická analýza patrí k dôležitým metódam charakterizácie polymérnych materiálov. Jedným z významných typov experimentu je sledovanie správania sa fyzikálnej siete vytvorenej časticami plniva pri dynamickej cyklickej deformácii siete, z čoho možno usudzovať na veľkosť interakcií plnivo–plnivo a polymér–plnivo.

Dynamickomechanickou analýzou plnených gumových vulkanizátov sa sleduje pokles elastického modulu, spôsobený zánikom siete vytvorenej časticami plniva a rozpadom aglomerátov, v závislosti od stupňa dynamickej deformácie. Pre neplnené vulkanizáty sa so stupňom dynamickej deformácie hodnota elastického modulu nemení. Avšak pre vulkanizáty plnené aktívnym stužujúcim plnivom je elastický modul pri malom stupni dynamickej deformácie výrazne vyšší ako pre vulkanizát neplnený a postupným zvyšovaním dynamickej deformácie elastický modul klesá. Pri aplikovaní vysokého stupňa dynamickej deformácie sa hodnota elastického modulu plnených vulkanizátov vyrovná hodnote elastického modulu meraného pre neplnené vulkanizáty a plnený vulkanizát sa správa ako vulkanizát neplnený. Tento efekt sa vo všeobecnosti nazýva Payneov efekt^{1,2}.

V našej práci sme urobili pokus tento princíp aplikovať i pre systémy termoplastický polymér – plnivo. Ako modelový systém sme sledovali LDPE plnený časticovým plnivom, pričom elastoméne správanie sa matrice sme imitovali zosietením a meraním efektov nad teplotou topenia kryštálov. Práca potvrdila, že za určitých podmienok je možné získať kvantitatívne hodnoty, ktoré charakterizujú interakcie matrica – plnivo v dvojfázových systémoch s termoplastickou maticou.

LITERATÚRA

1. Wang M. J.: Rubber Chem. Technol. 71, 3 (1998).
2. Lion A.: Rubber Chem. Technol. 72, 410 (1999).

**S04 VYUŽITIE KOPOLYMÉROV
POLY(ETYLÉN-co-KYSELINA
METAKRYLOVÁ) NA KOMPATIBILIZÁCIU
KOMPOZITNÉHO TERMOPLASTU
POLY(HYDROXYBUTYRÁT)/
DREVNÁ MÚČKA**

MIRIAM SEDLÁČKOVÁ, IGOR LACÍK
a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika, e-mail: upollaci@nic.savba.sk

Polyhydroxybutyrát, PHB, je najznámejší reprezentant triedy poly (hydroxyalkanoátov), ktoré sa nachádzajú v mikroorganizmoch ako zdroj energie. Z hľadiska polymérnej chémie ide o lineárny polyester bez vetvených štruktúr s vysokou stereoregularitou, ktorý je biodegradovateľný enzymatickou degradáciou¹⁻².

Nemodifikovaný PHB má nevyhovujúce spracovateľské vlastnosti, ktoré sú dané nízkou viskozitou PHB v tavenine. Navyše po ochlazení sa PHB vyznačuje vysokým stupňom kryštalinity (70 %), čo spôsobuje vysokú krehkosť. Napriek tomu sa PHB v poslednej dobe stáva zaujímavým hlavne v oblasti obalovej techniky a medicíny pre jeho termoplastické vlastnosti, biokompatibilitu a úplnú biodegradovateľnosť. Postupy pre dosiahnutie vhodných spracovateľských a aplikačných vlastností spočívajú v príprave zmesných alebo kompozitných materiálov, u ktorých sa sleduje znižovanie stupňa kryštalinity PHB a zároveň zvýšenie stability taveniny.

Organické plnivá (recyklovaný papier, drevná múčka, mletá tráva, škrob a pod.) sú atraktívne z hľadiska ich nízkej ceny, nízkej hustoty, istej miery biodegradovateľnosti a vo veľkej miere pôvodu z obnoviteľných zdrojov. V nadväznosti na práce ohľadom kompozitných materiálov na báze polyolefínov plnených organickými plnivami³⁻⁴ sa prezentovaná práca zaoberá kompozitným termoplastickým materiálom, kde ako polymérna matrica sa použil PHB a ako plnivo drevná múčka. Nahradenie polyolefínov biodegradovateľným PHB zvyšuje stupeň biodegradovateľnosti vzniknutých kompozitov. Problém nedokonalnej adhézie medzi hydrofóbnym PHB a hydrofilnou drevnou múčkou sa riešil použitím kompatibilizátora typu štatistického kopolyméru poly(etylén-co-kyselina metakrylová). Miera kompatibilizácie v danom termoplastickom kompozite sa vyhodnotila na základe mechanických a dynamicko-mechanických vlastností. Z výsledkov sa urobili závery o využití uvedeného systému pre aplikácie v obalových materiáloch.

LITERATÚRA

1. Hänggi U. J., vo sborníku: *Int. Workshop on Environmentally Degradable Plastics*. Smolenice, Slovenská republika, 1999, str. 49.

2. Braunnegg G., Bona R., Haage G., Schellauf F., Wallner E., vo sborníku: *Int. Workshop on Environmentally Degradable Plastics*. Smolenice, Slovenská republika, 1999, str. 39.
3. Chodák I., Nógellová Z., Kokta B. V.: *Macromol. Symp. 129*, 151 (1998).
4. Nógellová Z., Kokta B. V., Chodák I.: *J. M. S. – Pure Appl. Chem. A 35*, 1069 (1998).

**S05 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI
DOTOVANÉHO
POLYMETHYLMETHAKRYLÁTU¹**

JARMILA KRÁLOVÁ^a, JAROMÍR PLEŠEK^b,
VLADIMÍR RYBKA^a, VÁCLAV ŠVORČÍK^a
a ONDŘEJ EKRT^a

^aÚstav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Kralovaj@vscht.cz, ^bÚstav anorganické chemie, AV ČR, 250 68 Řež u Prahy, Česká republika

Působením vnějšího elektrického pole na dielektrikum dochází k jeho polarizaci. Mírou schopnosti dielektrika se polarizovat je relativní permitivita (ϵ_r).

V práci je studována ϵ_r polymethylmethakrylátu (PMMA) a filmů PMMA dotovaných dipolárními sloučeninami na bázi imidazolu. Relativní permitivita byla studována v závislosti na koncentraci dopantů, teplotě, frekvenci a napětí elektrického pole. Sledován byl také ztrátový činitel $\tan \delta$. Dále byly studovány izolační vlastnosti dotovaných polymerních filmů.

Polymerní filmy byly připraveny z roztoku odstřediváním. Z obou stran byly nanášeny zlaté kontakty. Na těchto strukturách byla měřena kapacita a ze vztahu pro kapacitu deskového kondenzátoru byla vypočtena relativní permitivita polymeru.

Z výsledků je patrné, že ϵ_r PMMA je rostoucí funkcí teploty. S rostoucí koncentrací dopantů obsahujících permanentní dipól ϵ_r PMMA roste. Relativní permitivita dotovaných filmů výrazně vzrůstá s rostoucí teplotou a tento nárůst závisí na přiloženém napětí. Po ochlazení se ϵ_r PMMA a filmů dotovaných nad 50 % vrací na svou původní hodnotu. U dotace pod 50 % dochází po ochlazení k trvalému nárůstu ϵ_r v porovnání s počáteční hodnotou. S rostoucí frekvencí měřicího signálu ϵ_r klesá v důsledku obtížnějšího natáčení dipólů ve střídavém elektrickém poli. Měření ztrátového činitele $\tan \delta$ bylo zjištěno, že je klesající funkcí frekvence. Ztráty rostou s rostoucí koncentrací dopantů. Studium izolačních vlastností dotovaných filmů ukázalo, že vodivost filmů vzrůstá s koncentrací dopantů. Střídavá vodivost je vůči stejnosměrné vyšší, s koncentrací dopantů vykazuje jen mírný nárůst a je rostoucí funkcí frekvence.

LITERATURA

1. Grant č. 203/99/1626, Grantová agentura České republiky.

**S06 STUDIUM ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ
STRUKTUR KOV-POLYMER-KOV^{1,2}**ONDŘEJ EKRT, VLADIMÍR RYBKA,
VÁCLAV ŠVORČÍK a JARMILA KRÁLOVÁ*Ústav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: ekrt@gohip.com*

Práce se zabývá studiem elektrických vlastností kompozitních struktur kov-polymer-kov (MPM) na bázi tenkých filmů polystyrenu. Na těchto strukturách byla prováděna elektrická měření v závislosti na materiálu kovových elektrod, tloušťce polystyrenového filmu a teplotě během experimentu.

Tloušťky polymerních vrstev se pohybovaly v rozmezí 100–600 nm. Vzorky byly připraveny z roztoku polymeru v toluenu odstředováním. Jako materiál elektrod byly zvoleny následující kovy: Au, In, Ga. Pro depozici kovů byly použity vakuové napařování a napařování. Měření voltampérových závislostí probíhalo v oblasti napětí 0–30 V a protékající proud nepřesahoval 2 mA.

Bylo zjištěno, že po překročení určitého napětí dochází k efektu formování, při kterém proud protékající systémem vrste o 5–6 řádů. Proces formování byl závislý na tloušťce polymerního filmu, materiálu kovové elektrody, teplotě a době formování. U zformovaných vzorků existuje na voltampérové závislosti oblast záporného diferenciálního odporu (NDR), respektive neohmického chování. Lze předpokládat, že efekty elektroformování a záporného diferenciálního odporu jsou u MPM struktur zapříčiněny vznikem vodivých cest (filamentů) v polymerní vrstvě. Filamenty vznikají penetrací kovů elektrody díky lokálnímu tavení vlivem vysokých intenzit elektrického pole a následné penetrace do polymeru. Teplota tání použitého kovu výrazně ovlivňuje napětí, při kterém dochází k formování. Se vrůstajícím napětím u zformovaných struktur dochází k porušování filamentů díky jouleovskému teplu a proud protékající strukturou klesá (oblast NDR).

LITERATURA

1. Grant č. 203/99/1626, Grantová agentura České republiky.
2. Grant č. A7011908/99, Grantová agentura České republiky.

**S07 STABILITA ELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ
VODIVÝCH POLYMERNÝCH KOMPOZITOV**MÁRIA OMASTOVÁ^a, SILVIA PODHRADSKÁ^a
a JAN PROKEŠ^b*^aÚstav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: upolmaom@nic.savba.sk, ^bUniverzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha, Česká republika*

Vodivé polymérne kompozity pripravené z polyolefínov¹ môžu nájsť nové aplikačné možnosti ako antistatické obalové materiály, alebo materiály pre elektromagnetické tienenie. Spôsob prípravy kompozitov výrazne ovplyvňuje ich výsledné elektrické i mechanické vlastnosti², avšak všetky aplikácie vodivých polymérnych kompozitov a zmesí závisia od stability materiálu³.

Príspevok prezentuje štúdium elektrických vlastností a stability elektrickej vodivosti kompozitov nízkoohodnotný polyetylén/sadze (LDPE/CB). Kompozity boli pripravené z LDPE (Bralen RA2-19, MFI = 1,7–2,3 g/10 min., Slovnaft, Slovensko) a zo sadzí (VULCAN- XC-72R, Cabot Corp., USA) zamiešaním v Brabendri pri teplote 170 °C. Testovacie vzorky boli pripravené následným vylišovaním pri tej istej teplote a rýchlym ochladením. Stabilita elektrickej vodivosti sa testovala v procese cyklického ohrievania a ochladzovania v rozsahu teplôt 16 °C až 125 °C v štyroch cykloch. Konduktivita bola meraná štvorbodovou metódou v usporiadaní van der Pauwa⁴. Experimentálne zariadenie pozostávalo z prúdového zdroja Keithley 238, skenera Keithley 706 a presného voltmetra Solartron-Schlumberger 7081. Držiak vzoriek bol umiestnený do komory termostatu Heraeus-Vötsch VMT 07/3 so stabilitou ±1 °C. Merania sa robili paralelne na štyroch vzorkách, pričom každé trvalo asi 100 sekúnd. Teplota tablietok sa snímala pomocou termočlánku meď–konštantan pripojeného ku multimetru Keithley 195 pred a po každom meraní konduktivity. Teplota a časový režim experimentu sa riadili pomocou počítača. Teplotný krok bol 5 °C, pričom každý krok trval 15–20 min. Pri cyklických meraniach sa pod jedným cyklom rozumie zohriatie vzoriek na požadovanú teplotu a spätné ochladenie na 16 °C. Štyri teplotné cykly tvorili jeden beh.

Ako ukázali namerané výsledky, vodivosť LDPE/CB kompozitov pri takomto spôsobe testovania mierne stúpa počas každého cyklu. Je to spôsobené rekryštalizáciou časti LDPE matrice v procese pomalého ochladzovania, čím sa vodivé dráhy pre prenos náboja môžu čiastočne reštrukturalizovať a spôsobovať zvýšenie vodivosti oproti hodnote nameranej pri laboratórnej teplote o 20 až 30 %. Tento fakt bol overený sériou DSC meraní, z výsledkov ktorých je možné tiež vypočítať zvýšenie stupňa kryštalinity kompozitov po tepelnom namáhaní vzoriek.

Vplyv tepelného namáhania sa prejavil aj na mechanických vlastnostiach kompozitov, ktoré boli testované na prístroji Instron (typ 4301).

LITERATÚRA

1. Omastová M., Košina S., Pionteck J., Janke A., Pavlinec J.: Synth. Met. 81, 49 (1996).

2. Omastová M., Chodák I., Pionteck J., Pötschka P.: J. M. S. – Pure Appl. Chem. A 35, 1117 (1998).
3. Miller J. S.: Adv. Mater. 5, 587, 671 (1993).
4. van der Pauw L. J.: Philips Res. Reports 13, 1 (1958).

S08 BIOKOMPATIBILITA MODIFIKOVANÉHO POLYETHYLENU¹

KAMILA ROČKOVÁ^a, BARBORA DVOŘÁNKOVÁ^b
a VÁCLAV ŠVORČÍK^a

^aÚstav inženýrství pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Rockovak @vscht.cz, ^bKlinika popáleninové medicíny, Fakultní nemocnice Královské Vinohrady, Šrobárova 50, 100 34 Praha 10, Česká republika

Polymerní materiály jsou využívány v experimentální medicíně a klinické praxi. Jsou studovány jako možné náhrady orgánů a tkání u člověka². Biokompatibilitu polymerů lze významně ovlivnit iontovou implantací³.

V práci je studován polyetylen (PE) modifikovaný vysoké energetickými ionty Ar⁺ (energie 10 keV a 63 keV) a Xe⁺ (10 keV). Takto upravený PE je následně roubován alaninem, o němž lze předpokládat, že by mohl ovlivňovat adhezi a růst keratinocytů. Je sledována změna struktury a vlastností PE po iontové implantaci (IR a UV-VIS spektroskopie, metoda RBS, elektrická vodivost, povrchová polarita). Dále je metodou *in vitro* studována adheze a růst lidských keratinocytů na ionty degradované a alaninem roubovaném povrchu PE.

Po implantaci dochází k tvorbě konjugovaných dvojných vazeb v řetězci, což se projevuje nárůstem elektrické vodivosti vrstvy. S rostoucí dávkou implantovaných iontů vzrůstá oxidace modifikovaného polymeru a tím i povrchová polarita polymeru. Alanin se aduje na dvojně vazby a váže na radikály. Po implantaci iontů do polyethylenu se zvýší adheze a proliferace keratinocytů na povrchu upraveného polymeru v porovnání s neimplantovaným PE. Roubovaný alanin výrazně ovlivnil adhezi a proliferaci keratinocytů pouze u PE modifikovaného Xe⁺ ionty.

LITERATURA

1. Grant č. 203/99/1626, Grantová agentura České republiky.
2. Smetana K., Vacík J., Součková D., Pitrová S.: Clin. Mater. 13, 47 (1993).
3. Švorčík V., Walachová K., Prošková K., Dvořánková B., Öchsner R., Rysse H.: J. Mater. Sci. Mat. Med., v tisku.

S09 VLASTNOSTI ZMESÍ BIODEGRADOVATELNÝCH POLYMÉROV PHB/PVOH

ZUZANA NÓGELLOVÁ a IVAN CHODÁK

Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: upolnoge@savba.sk

Polyhydroxybutyrát (PHB) patrí k zaujímavým polymérom, ktoré sa pripravujú z obnoviteľných zdrojov bakteriálnou biosyntézou. Je to hydrofóbný semikryštalický materiál s vlastnosťami pripomínajúcimi polypropylén, pričom vo vhodnom prostredí je úplne biodegradovateľný. Z tohto pohľadu sa aplikácie PHB javia veľmi perspektívne, predovšetkým ako obalové materiály. Využitíu v širokom meradle bráni relatívne vysoká cena, ale najmä nízka ťažnosť (hodnota predĺženia pri pretrhnutí), ktorá má za následok krehkosť produktov, čo spôsobuje problémy predovšetkým u fólií.

Snaha riešiť nedostatky PHB smeruje k rôznym modifikáciám. Fyzikálne postupy sú zamerané na úpravu morfológie kryštalických oblastí (napr. temperovaním) a v literatúre sa objavujú i práce, smerujúce k chemickej modifikácii PHB, napr. kopolymerizáciou. Častým postupom je i príprava zmesí s nízkomolekulovými látkami (plastifikátory) alebo s inými polymérmí.

V našej práci sme sledovali možnosti úpravy vlastností PHB miešaním s polyvinylalkoholom (PVOH). Tento polymer je vodorozpustný a podobne ako PHB úplne biodegradovateľný, takže zmesi by mali byť tiež biodegradovateľné.

V zmesi PHB/PVOH sa sledoval vplyv zloženia, tj. pomeru dvoch základných zložiek na mechanické vlastnosti zmesi. Hlavným parametrom pre posúdenie kvality materiálu boli hodnoty predĺženia pri pretrhnutí. Nevyhnutnou súčasťou experimentálnych prác bolo aj sledovanie vplyvu zmäkčovadiel na mechanické vlastnosti jednotlivu oboch zložiek, ako aj zmesi. Pomerne podrobne sa študovala kinetika fyzikálneho starnutia materiálov, pretože tento faktor je veľmi významný u samotného PHB. Ukázalo sa, že na mechanické vlastnosti vplýva nielen pomer PHB/PVOH, ale rozličná kvalita zmäkčovadla môže významne ovplyvniť správanie sa materiálu. Napriek tomu, že v literatúre sa PHB a PVOH uvádza ako miešateľný polymérny pár, priebeh pevnostných i deformačných parametrov nie je aditívnou závislosťou zloženia zmesi. Príčinou môže byť fakt, že PVOH môže byť veľmi rozdielnej kvality vzhľadom na rozličný stupeň hydrolyzy, a teda obsahu hydroxylových skupín, čím sa významne menia fyzikálne vlastnosti samotného PVOH, ako aj interakcie s inými materiálmi.

S10 CORRELATION OF SELECTED CHARACTERISTICS OF EXPANDABLE POLYSTYRENE

JOSEF JÚZA^a, JANA KOVÁŘOVÁ^a,
JANA MARELOVÁ^b, JIŘÍ ZACH^b,
and ZDENĚK HORÁK^a

^aInstitute of Macromolecular Chemistry, AS CR, Heyrovského n. 2, 162 06 Praha 6, e-mail: juza@imc.cas.cz, ^bKaučuk Ltd., Research Institute of Synthetic Rubber, Otty Wichterleho 810, 278 52 Kralupy nad Vltavou, Česká republika, e-mail: MarelovJ@kaucuk.cz

In the frame of wide research, the aim of which was to find measurable quantities sufficiently strongly related with processing and end-use properties of expandable polystyrene (EPS), surface tension (γ) and glass transition temperature (T_g) of a set of EPS samples were measured. This contribution is an attempt to evaluate correlation between these quantities and other known characteristics of polymers irrespective of their role in the project.

For surface tension (one of the quantities influencing the evolution of the complex porous structure of the foam), its dependence on molar mass (growth to the limit value) and sensitivity to the content of admixtures with low surface energy has been well known². For glass transition temperatures, mainly the dependence on the admixtures content can be expected.

The surface tension γ was determined using the pendant drop method³ in the temperature range from 180 to 250 °C in argon atmosphere. The glass transition temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC) in nitrogen atmosphere.

The measurements involved eight polystyrenes, differing in their admixture contents and molar masses. Surface tension was measured for four samples without blowing agent; with another two samples, the information on composition was incomplete.

The following quantities were chosen for determining coefficients⁴ r of correlations with other sample characteristics: surface tension γ , its temperature coefficient and variance (markedly differing for the measured materials), the temperature of the beginning of surface tension measurability as well as glass transition temperatures T_g for the first, second and, with a blowing agent, also third run. The following correlation coefficients were significantly different from zero:

- Correlation of surface tension γ at 250 °C with the mineral oil content ($r = 0.9$), molar mass ($r = 0.7$), contents of higher-molar-mass fractions ($r = 0.7$ and $r = 0.9$) and T_g without blowing agent ($r = 0.6$) meet the expectation. A surprisingly strong ($0.7 < r < 0.93$) correlation with apparent density in prefoamer ρ_p has no straight-forward reason (γ measured on samples without blowing agent); it must be caused by a common dependence on the third quantity.
- Correlation of variance in measured values of surface tension with average bead size d_{50} ($r = 0.7$) and its variation coefficient⁵ ($r = 0.9$) can be associated with material inhomogeneity. The surprisingly high correlation with the aromatics content ($r = 0.95$), in particular styrene ($r = 0.98$), is of interest.

- Correlation of the low-temperature limit of surface tension measurability with d_{50} ($r = -0.9$) and with the content of low-molar-mass fraction ($r = 0.9$) was not expected.
- High correlation coefficient of T_g of the polymer without blowing agent with the oil contents ($r = -0.77$) was expected. It reaches significant values with the aromatics content ($r = 0.8$), with the styrene content ($r = 0.7$), and with variation coefficient of the bead size ($r = 0.7$). The correlation with the admixtures content decreases when repeatedly heated, conforming to the idea of their escape. An exception is the oil content, where the repeated heating makes the correlation stronger ($r = -0.8$).
- The T_g of polymers with a blowing agent depends primarily on the content of blowing agent ($r = -0.9$) and, therefore, on the apparent density in boiling water ρ_w ($0.6 < r < 0.9$, in the first run up to $r = 0.95$) and in prefoamer ρ_p ($0.7 < r < 0.85$), as expected. A significant decrease with a low-molar-mass fraction ($r = -0.8$) and increase with a high-molar-mass fraction ($r = 0.8$) were surprisingly found only in the presence of a blowing agent. When samples without exact knowledge of composition are excluded, the correlation coefficient with high-molar-mass fractions reaches 0.98, and strong correlation with the variation coefficient of the bead size ($r = 0.998$ in the first run, otherwise $0.85 < r < 0.93$) and the styrene content ($r = 0.85$) appears. Also the negative correlation with weldability ($r = -0.5$ at 60 kPa, $r = -0.9$ at 80 kPa) is found.

The dependence of variance in measured surface tension on the bead size distribution suggests surface tension measurement on respective bead-size fractions in future. When interpreting the results, the inhomogeneity of the measured set with a low number of samples for which the values were available must be taken into account. To draw reliable conclusions, more samples selected for the purpose are necessary.

REFERENCES

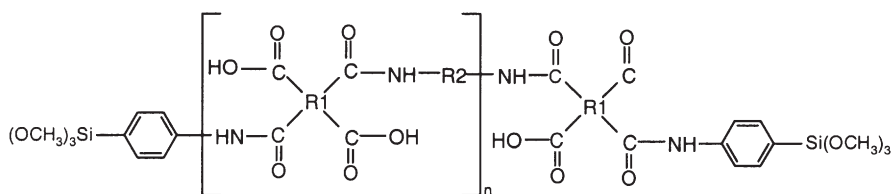
- Contract No. 699/1999, Kaučuk a.s. Kralupy nad Vltavou.
- Wu S.: *Polymer Interface and Adhesion*. M. Dekker 1982.
- Wu S.: *J. Colloid Interface Sci.* 31, 153 (1969).
- Anděl J.: *Matematická statistika*, p. 115. SNTL, Praha 1978.
- ČSN ISO 2395, ČSN ISO 2591-1, ČSN ISO 565 standards.

S11 PŘÍPRAVA POLYIMIDU SÍŤOVANÝCH POLYSILOXANY¹

PETR SYSEL^a, RADKA HOBZOVÁ^a,
VLADIMÍR ŠINDELÁŘ^a a JIŘÍ BRUS^b

^aÚstav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: syselp@vscht.cz, ^bÚstav makromolekulární chemie, Heyrovského n. 2, 162 06 Praha 6, Česká republika

Aromatické polyimidy (PI) nacházejí uplatnění zejména v (mikro)elektronice, leteckém průmyslu a v oblasti separač-



Obr. 1. Polyamidkarboxylová kyselina terminovaná 4-aminofenyltrimethoxysilanem (R^1 je tetrafunkční a R^2 je bifunkční aromatická struktura)

ních membrán². Vyznačují se všestrannou odolností i při teplotách okolo 200 °C. Většina PI je však v plně imidizovaném stavu netavitelných a nerozpustných. Z tohoto důvodu se většinou při přípravě PI využívá dvoustupňové syntézy. V první fázi vzniká z aromatického dianhydridu a aromatického diaminu polyimidový prekurzor, polyamidkarboxylová kyselina (PAKK), který je ve druhém stupni převážně termickou imidizací převeden na PI. Zpracovatelnost i další vlastnosti produktu lze ovlivnit modifikací dalším polymerem, např. polysiloxanem (PSX)³. Lineární poly(imid-siloxan)ové kopolymery (PI-PSX) jsou však ve srovnání s PI méně termicky i chemicky stabilní. Celková stabilita polymerních materiálů se zvýší, propojí-li se lineární polymerní řetězce do trojrozměrné struktury (sítě).

V této práci bylo k přípravě síťovaných PI-PSX použito polyamidkarboxylových kyselin s řízenou molární hmotností (M_n 5000 a 10000 g·mol⁻¹) terminovaných 4-aminofenyltrimethoxy-silanem⁴ (obr. 1). Do roztoku terminované PAKK v *N*-methyl-2-pyrrolidonu bylo poté přidáno vypočtené množství dimethoxydimethylsilanu (tak, aby finální polymerní materiály obsahovaly 20, 40, 50, 60 a 80 hm.% PSX) a ekvimolární množství vody vzhledem k přítomným alkoxy- skupinám. Po dvanáctihodinovém míchání byla z tohoto roztoku vytvořena tenká vrstva (desetiny mm) na skleněné nebo teflonové podložce. Během následující termické expozice (60/12, 90/4, 150/2, 200/2 a 240 °C/2 h) je jednak PAKK transformována na PI a jednak hydrolyzované alkoxy- skupiny vzájemně kondenzují za vzniku polysiloxanového řetězce



Vzhledem k tomu, že na koncích polyimidových řetězců jsou k dispozici též alkoxy skupiny, vytváří se síťovaný produkt. Vznik polymerních materiálů o požadované struktuře byl potvrzen metodami ¹³C a ²⁹Si NMR a IČ spektroskopie. Metoda NMR navíc umožnila semikvantitativní stanovení jejich složení. Nadcházející práce bude věnována studiu vlastností těchto materiálů.

LITERATURA

1. Výzkumný záměr CEZ:MSM 223100002, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.
2. Sroog C. E.: Prog. Polym. Sci. 16, 561 (1991).
3. McGrath J. E., Dunson D. L., Mecham S. J., Hedrick J. L.: Adv. Polym. Sci. 140, 61 (1999).
4. Sysel P., Pulec R., Maryška M.: Polym. J. 29, 607 (1997).

S12 RADICAL POLYMERIZATION AND CROSSLINKING OF *n*-DODECYLMETHACRYLATE¹

LUDMILA HRČKOVÁ^a, MILAN LAZÁR^a,
AGNES FIEDLEROVÁ^a, and EBERHARD BORSIG^{a,b}

^aPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, e-mail: upollud@savba.sk, ^bDepartment of Fibres and Textile, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

n-Dodecylmethacrylate – DMA as a derivative of methacrylic acid has longer been known as a radical-polymerizing monomer²⁻⁴. The long alkyl group can also be a site of the attack of radicals (by the hydrogen atom abstraction). Transfer reaction can then cause a rise in the functionality of the monomer or higher sensitivity of building polymer units to transfer reactions compared to polymethylmethacrylate. Both processes mentioned can be projected into the branching, even crosslinking, of poly-*n*-dodecyl methacrylate – PDMA macromolecules. A relatively significant branching of polydodecyl methacrylate (as much as 8 branchings in a macromolecule) was observed⁴ in solution polymerization using toluene as a solvent and azobisisobutyronitrile as an initiator at 60 °C. The branching of macromolecules is explained⁴ either by transfer reaction to a polymer or by copolymerization of polymer molecules containing double C=C end bonds after disproportionation of propagating macroradicals. This paper evaluates the possibilities of the crosslinking at the polymerization of *n*-dodecylmethacrylate. At the free radical polymerization of DMA a partly crosslinked polymer was obtained. The study of the insoluble part of the polymer formed in block homopolymerization of dodecyl methacrylate (Fig. 1) showed much higher polymer crosslinking efficiency when using dibenzoyl peroxide to azobisisobutyronitrile (AIBN). The simplest way to explain the observed crosslinking of PDMA is indicated by the difference between efficiency of benzoyloxy radicals that are more reactive than cyanopropyl radicals in hydrogen abstraction from hydrocarbon molecules. High crosslinking efficiency in the polymerization of DMA indicates that the linear chains of the arising polymer gain new polymerizable function – double bond, which can enter again the polymerization reaction. The formation of double bonds in the polymer is a result of a free radical transfer onto dodecyl chain and subsequent mutual disproportionation of dodecyl radicals. These macromolecules may contain more than one

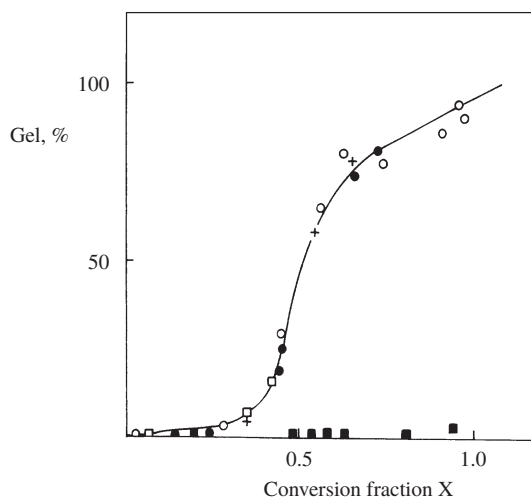


Fig. 1. Dependence of the amount of insoluble polydodecyl methacrylate (% gel) on the mass fraction of conversion X during polymerization of monomer (1 ml) initiated by dibenzoyl peroxide: + 0.5 wt.%, ● 0.3 wt.%, ○ 0.15 wt.% (5 ml), ■ 0.05 wt.% and points □ with 0.3 wt.% of azobisisobutyronitrile at 60 °C

copolymerizable double C=C bond. The participation of the polymer with one double bond (it can react as a macromonomer) also contributes to the high efficiency of crosslinking: since in the copolymerization process, a great part of the non/crosslinked polymer chains is built into the insoluble gel fraction. The average functionality of additionally copolymerizing polymer chains – macromonomers can be estimated from a critical conversion of reacted monomers according to various approximative equations reported in a review⁵. Since the critical conversion at which the first insoluble gel fraction at 30–40 % of the polymer is formed (Fig. 1), the average functionality of the macromonomers formed reaches the value of about four. It follows from the relatively high portion of the gel insoluble fraction after reaching more than 90 % conversion of the polymerized dodecyl methacrylate (Fig. 1) that the majority of the primarily formed macromolecules contains at least one polymerizable group. A comparison of the effect of dibenzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile shows that not only primary oxy radicals but also propagating macroradicals in transfer reactions between a monomer and a polymer participate in the formation of polyfunctional PDMA macromonomer. There was found an agreement between the experimental results and the model of crosslinking used⁶.

REFERENCES

1. Project VEGA No. 2 / 5035 / 20, Slovak Republic.
2. Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F.: *Polym. Lett.* 14, 671 (1976).
3. Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F.: *Makromol. Chem.* 179, 1921 (1978).
4. Moritz U., Meyerhoff G.: *Makromol. Chem.* 139, 23 (1970).
5. Vilgis T. A., in: *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 6, p. 227. Pergamon Press, 1989.
6. Lazár M., Hřčková L., Fiedlerová A., Borsig E.: *Macromol. Mater. Eng.*, to be published.

S13 MODELOVANIE PRENOSU NAPÄTIA A MODULU PRUŽNOSTI V INTERLAMELÁRNEJ FÁZE POLYMÉROV

ZDENKO ŠPITALSKÝ a TOMÁŠ BLEHA

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: upolspiz@savba.sk

Veľký počet technicky významných polymérnych materiálov má v pevnom stave semikryštalický charakter. Makromolekuly sú poskladané do úzkych kryštalických lamiel, ktoré koexistujú s neusporiadanou fázou v interlamelárnej oblasti. Predpokladá sa, že pri mechanickej deformácii materiálu je prenos napätia cez interlamelárnu fázu zabezpečený spojovacími (tie) molekulami. Tieto molekuly prepojujúce jednotlivé lamely sa nachádzajú v pomerne vypríamenej konformácii a obsahujú konformačné defekty typu kinkov, teda sekvenciu torzných uhlov g^+tg^- .

Na základe molekulovo-mechanických výpočtov sme modelovali deformáciu spojovacích interlamelárnych molekúl v polyetyléne a v alifatických polyesteroch. Molekulová mechanika je široko využívaná semiempirická metóda poskytujúca pomerne spoľahlivé informácie o štruktúre a energetike organických molekúl. Sústredili sme sa najmä na stanovenie Youngovho modulu v ťahu E a na charakterizáciu zmien v štruktúre spojovacích molekúl.

Výpočty ukazujú, že pri naťahovaní spojovacích molekúl obsahujúcich kink defekty dochádza postupne k zániku jednotlivých defektov skokovitými prechodmi do celotrans formy. Elastická energia naakumulovaná pri naťahovaní do molekuly sa pri vynútenom interkonformačnom prechode mení na teplo. Youngove moduly molekúl s defektami sú výrazne menšie ako je modul celotrans reťazca E_{trans} ktorý je okolo 200 GPa. Z výpočtov pre molekuly s defektami sa odhadol modul E_{kink} „čistého“ trojvázbového defektu využitím modelu mechanických elementov v reťazci spojených do série. Vypočítané hodnoty modulov E_{kink} ležia v rozmedzí 30–45 GPa. Teda kink defekty predstavujú elastický element reťazca, ktorý je mnohonásobne mäkkší ako celotrans štruktúra. Výsledky tiež potvrdzujú, že kink defekty majú lokalizovaný a nezávislý charakter a teda približne aditívne ovplyvňujú výsledné parametre spojovacích molekúl.

Na základe priemerovania výsledkov z modelovania spojovacích molekúl s rôznym obsahom defektov sa odhaduje výsledný modul E_{IL} a ďalšie elastické vlastnosti interlamelárnej fázy. Tieto informácie bude ďalej možné použiť pri predpovedi súhrnného modulu semikryštalických polymérov pomocou sériových a paralelných modelov pre dvojkomponentný izotropický materiál.

S14 ROZDÍLY MEZI SUSPENZNÍMI TYPY PVC O SHODNÉ K-HODNOTĚ Z HLEDISKA SORPCE A MIGRACE ZMĚKČOVADLA

DANUŠE STARÁ, RADEK VAŘECHA,
JAROSLAV VACULÍK a NORBERT BARAN

*Vysoké učení technické v Brně, fakulta technologická Zlín,
n. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, Česká republika, e-mail:
Stara@zlin.vutbr.cz*

Migrace změkčovadel z PVC fólií negativně ovlivňuje jejich vzhled a vlastnosti a má nepříznivý vliv na životní prostředí. V souvislosti se studiem příčin, způsobujících tento jev, je v literatuře věnována pozornost zejména skladbě směsi a technologickému režimu při přípravě směsi a jejím následném zpracování¹. Náplní naší práce bylo ověřit, do jaké míry může tento proces ovlivnit samotný polymer. Celkem bylo otestováno 5 vzorků PVC o K-hodnotě 65, získaných od různých výrobců. Při zkouškách sorpce změkčovadla a sledování průběhu želatinace jsme používali změkčovadlo dioktylfthalát. Směs určená pro měření tokových křivek a vyvzorování fólií na laboratorním dvouválci obsahovala polymer, stabilizátor a změkčovadlo v poměru: 70,5 hm. d. PVC, 1,5 hm. d. Lankromark LBZ 968 a 28,0 hm. d. dioktylfthalát.

Rozdíly ve struktuře a zpracovatelských vlastnostech polymerů jsme charakterizovali na základě výsledků následujících zkoušek:

- stanovení sorpce změkčovadla materiálem při laboratorní teplotě pomocí odstředivky,
- hodnocení absorpce změkčovadla na plastografu Brabender,
- hodnocení průběhu želatinace na plastografu Brabender,
- hodnocení tokových vlastností na laboratorním dvouválci,
- sledování morfologické struktury částic PVC pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

Pro posouzení rozdílů v migraci změkčovadla z PVC fólií jsme zvolili gravimetrickou metodu, založenou na sledování migrace změkčovadel do polyethylenu. V této souvislosti jsme také ověřili vliv teploty míchání na průběh migrace. Z experimentálních výsledků vyplynuly následující závěry:

- byly prokázány rozdíly v morfologické struktuře zrn různých typů PVC, projevující se v charakteru a kompaktnosti povrchové slupky i v polydisperzitě a kompaktnosti uspořádání primárních částic,
- polymery s porušenou povrchovou slupkou se vyznačovaly lepší sorpcí změkčovadla a kratšími želatinačními časy,
- tytéž polymery, aplikované v tříšložkové směsi, vykazovaly v průběhu válcování nejnižší viskozitu,
- výsledky hodnocení vlastností fólií potvrdily souvislost migrace změkčovadla do PE s typem použitého polymeru a způsobem přípravy směsi. U fólií připravených ze směsí míchaných za studena odpovídal nejnižší úbytek změkčovadla oběma polymerům s nejlepší sorpcí změkčovadla a nejrychlejší želatinací. Zvýšení teploty míchání na 110 °C se u všech vyvzorovaných fólií projevilo snížením migrace změkčovadla, avšak nejnižší úbytek změkčovadla na gram původní hmotnosti vzorku odpovídal polymerům, vyznačujícím se naopak pomalejší sorpcí změkčovadla a pomalejší želatinací. Tento výsledek je zajímavý pro technologickou praxi.

LITERATURA

1. Poppe A. C.: *Kunststoffe* 76, 583 (1986).
2. Vařecha R.: *Diplomová práce*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická, Zlín 2000.

S15 VPLYV INTERAKCIE NA VLASTNOSTI ADHEZÍV

ŠTĚPÁN FLORIÁN a IGOR NOVÁK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava,
Slovenská republika, e-mail: upolhip@[147.213.1.22] >*

Zmiešavanie látok je podmienené zápornou hodnotou voľnej energie miešania ΔG_m . Pri miešaní nízkomolekulových látok zohráva významnú úlohu aj jej entropický člen; tento sa ale stáva prakticky zanedbateľným v prípade polymérov, keďže entropia miešania je veľmi nízka. Miešateľnosť polymérnych dvojíc je preto najčastejšie výsledkom špecifických interakcií, ktoré sú zdrojom záporných teplí miešania.

Zaujímavou výnimkou z tohto pravidla sú zmesi, v ktorých aspoň jednou zložkou je štatistický kopolymér. Miešateľnosť týchto zmesí je podmienená repulznou interakciou medzi rozdielnymi segmentami v reťazci štatistického kopolyméru¹.

V tomto príspevku sa skúma interakcia polyolefínov s polárnejšími látkami a jej odraz v adhézných vlastnostiach.

Adhézne zmesi boli pripravené v mixéri pri 413 K. Čas miešania 100 g zmesi bol 30 min. Mechanická práca adhézie bola meraná rozvrstvovaním adhézných spojov pod 90° uhlom rozvrstvovania na dynamometri INSTRON TT – DM pomocou rozvrstvovacieho kolieska. Merania sa uskutočnili pri rýchlosti pohybu krížovej hlavy 50 mm.min⁻¹. Tack adhézie sa merala na prototypovom zariadení metódou Probe – Tack, pri ktorej sa meria ťahová sila kolmá na rovinu lepeného spoja (vytvoreného definovane krátkym a ľahkým dotykom – 0,2 s; 0,2 N.cm⁻²), potrebná na jeho rozrušenie.

Voľná povrchová energia polymérov bola meraná priamou goniometrickou metódou na mikroskopickom goniometri meraním uhlov zmáčania sady testovacích kvapalín na polymérom povrchu. Medzifázové napätia sa zistili výpočtom z hodnot polárnej a disperznej zložky voľnej povrchovej energie polymérov.

Adhézne vlastnosti polyméru, v našom prípade polyolefínu, závisia predovšetkým od jeho schopnosti vytvoriť kontakt s povrchom adherenda na molekulovej úrovni. Kvalitu tohto kontaktu možno významne zvýšiť pridaním látok polárnejšieho charakteru².

Zásadným spôsobom sa tu však prejavuje interakcia medzi komponentmi zmesi. V prípade neznášanlivosti nevzniká homogénna zmes a teda ani kontakt adhézie s adherendom nie je homogénny, čo sa prejavuje v poklese pevnosti spoja. Neznášanlivosť medzi polymérnymi a oligomérnymi zložkami je v určitej miere (cez entropický člen) aj funkciou ich molekulových hmotností.

LITERATÚRA

1. Lath D., Lathová E., Cowie J. M. G.: *Makromol. Chem.* 194, 3087 (1993).
2. Florián Š., Novák I.: *Angew. Makromol. Chem.* 239, 55 (1996).

S01***MALÝ PRIESKUM NÁZOROV ÚSPEŠNÝCH RIEŠITEĽOV CHEMICKEJ OLYMPIÁD**

JÁN REGULI^a a MÁRIA LINKEŠOVÁ^b

^a*Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, 812 37 Bratislava, e-mail: reguli@chtf.stuba.sk,* ^b*Katedra chémie, Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity, Priemyselná 4, 917 00 Trnava, Slovenská republika*

V úvode by sme mohli zopakovať všeobecne známe frázy o neoblúbenosti chémie a nízkom záujme o štúdium chemických a technologických odborov a nezaujme o výber povolania v týchto oblastiach, ako aj o prílišnej odtrhnutosti školského predmetu chémie od každodennej reality, o prílišnej preteoretizovanosti tohto predmetu a úplnom vymiznutí experimentu z hodín chémie. V našom príspevku sa pozrieme, čo si o týchto problémoch myslia tí stredoškolskí študenti, ktorí prejavili výrazne väčší záujem o chémiu a aj v nej dosahujú mimoriadne dobré výsledky.

S týmto cieľom sme pripravili dotazník s 12 otázkami a rozoslali sme ho riešiteľom Korešpondenčného seminára z chémie, ktorý organizuje Iuventa v Bratislave. Dotazník sme tiež rozдали účastníkom republikového kola chemickej olympiády v kategóriách A, E a F. Predmetom tohto príspevku bude vyhodnotenie nášho dotazníka a závery, ktoré z odpovedí študentov vyplynuli.

Hneď na začiatku si musíme uvedomiť, že v oboch skupinách respondentov nejde o bežnú vzorku stredoškolských študentov – ide o študentov so zvýšeným záujmom o chémiu a v prípade účastníkov republikového kola CHO o skupinu mimoriadne nadaných študentov, ktorí už venovali chémii veľa času a cieľavedomého úsilia a dosiahli aj prvé úspechy.

Otázky dotazníka sa dajú rozdeliť do niekoľkých skupín. V prvom rade nás zaujímalo, kto podnietil záujem týchto študentov o chémiu a prečo ich chémia zaujala. Druhá skupina otázok sa týkala dôvodu účasti na danej súťaži (korešpondenčnom seminári, resp. CHO). Trefou skúmanou oblasťou bola súvislosť záujmu o chémiu s výberom povolania. Nakoniec nás zaujímal názor týchto študentov na chémiu ako školský predmet a zdroj nových poznatkov a na chemický priemysel a výroby chemického priemyslu.

V čase písania abstraktu nášho príspevku máme k dispozícii len odpovede účastníkov RK CHO, kde na otázky odpovedalo 46 účastníkov. Ide o študentov s mimoriadnym vzťahom k chémii a mimoriadne nadaných študentov. 20 z nich bolo študentov priemysloviek.

V stručnosti sa pokúsime zhrnúť najdôležitejšie výsledky, ktoré vyhodnotenie dotazníka poskytlo a dospieť k niekoľkým všeobecným záverom, vyplývajúcim z vyhodnotenia odpovedí.

V prvom rade sa preukázal významný vplyv učiteľa (asi ešte viac učiteľa ZŠ než SŠ) na orientáciu záujmu žiakov o chémiu a súčasne slabý vplyv rodičov. 45 % študentov si za dôvod záujmu o chémiu vybralo odpoveď: „Baví ma robiť chemické pokusy“.

Riešenie úloh CHO chápu aj ak pomoc pri príprave na prijímacie skúšky na VŠ a pri štúdiu na VŠ (spolu 49 %) – toto je pre mnohých asi dôvodom účasti (dvaja účastníci explicitne uviedli, že dôvodom účasti na CHO je pre nich príprava na prijímacie skúšky na Lekársku fakultu. 16 % účastníkov RK CHO do riešenia úloh CHO prinútila škola. Nezanedbateľnou

motiváciou pre účasť na CHO sa ukázala aj možnosť zúčastniť sa na Letnej škole chemikov (19 %). Pri príprave na riešenie úloh CHO je významná pomoc stredoškolského učiteľa (63 %), mnohí študenti sa však pripravujú aj samostatne.

Aj keď väčšina študentov ešte nevie, čo bude robiť po skončení strednej školy, okrem jedného všetci predpokladajú, že pôjdu na vysokú školu a takmer tri štvrtiny si bude vyberať z prírodovedných odborov (do čoho sa rátali chémia, fyzika, biológia, matematika a medicína) alebo pôjdu na Chemickotechnologickú fakultu STU.

To, že 86,6 % opýtaných odpovedalo, že pri výbere povolania resp. štúdia najviac rozhodne to, čo ich zaujíma a v čom budú dobrí (a že vôbec nerozhoduje to, čo to, čo si želajú ich rodičia) svedčí o ich veľkej sebadôvere (ktorá je ale v prípade týchto študentov aj podložená výsledkami). Títo študenti majú eminentný záujem o vedeckovýskumnú prácu (až 82 %) a súčasne malý záujem o prácu v chemickej továrni (len 5,5 %). Zatiaľ sa nezaujímajú o to, aké budú ich možnosti uplatnenia sa po vyštudovaní – chcú vyštudovať to, čo ich baví a zaujíma, aj keď by v danom odbore nebolo zrejme uplatnenie sa.

Vzhľadom na to, že ide o študentov so zvýšeným záujmom o chémiu, zaujímavý môže byť aj ich názor na obsah predmetu chémie na stredných školách. Títo študenti nie sú veľmi kritickí k obsahu predmetu chémie (a samozrejme ho nepovažujú za príliš ťažký), požadujú len zmenu chémie na viac experimentálny predmet. Škola a hodiny chémie však pre nich nie sú miestom, kde sa dozvedajú o nových veciach, s ktorými sa stretávajú v bežnom živote.

Títo študenti majú pomerne dobrú predstavu o nevyhnutnosti výrobkov chemického priemyslu, aj keď niektorí by uprednostnili len prírodné látky. Viac študentov si myslí, že výrobky chemického priemyslu devastujú životné prostredie, než že nám ho pomáhajú chrániť. Rozdelenie odpovedí na otázku ako si predstavujú chemickú továreň naznačilo, že aj títo študenti majú slabú predstavu o chemickej továrni.

Najvýznamnejším záverom je uvedenie si vplyvu učiteľa na orientáciu záujmu žiakov a študentov. Je výrazne väčší ako vplyv spoločnosti a masovokomunikačných prostriedkov. Súčasne sa ukázalo, že rodičia dnes na orientáciu záujmu svojich detí nemajú takmer žiaden vplyv. Z toho vyplýva, že ak chceme mať viac žiakov prírodovedne a technicky orientovaných, musíme sa zamerať najmä na pomoc ich učiteľom. Naši učitelia, na rozdiel od ich kolegov v mnohých iných krajinách nemajú takmer žiadne pomôcky, ktoré by im pomohli bez veľkej námahy a neúmernej straty času pripraviť atraktívne a s každodennou realitou súvisiace hodiny chémie. Aj študenti s mimoriadne kladným vzťahom k chémii ju pociťujú ako predmet málo prístupný, ktorému chýba viac experimentov, ktorý neprináša informácie o nových materiáloch a technológiách. Chemická olympiáda sa vo veľkej miere chápe ako prostriedok prípravy na prijímacie skúšky a pre uľahčenie štúdia na vysokej škole a nie vždy je účasť študenta na nej úplne dobrovoľná. Za významný kladný poznatok považujeme aj dôveru týchto študentov v úspešné absolvovanie zvoleného študijného odboru a to, že si vyberajú z oblasti prírodných a technických vied.

LITERATURA

1. Grant KEGA č. 97/97, Ministerstvo školstva Slovenskej republiky.

S02*TROJČLENKA VERSUS LÁTKOVÉ MNOŽSTVO?

IVAN HNÁT

Gymnázium, Nám. slobody 3, 90901 Skalica, Slovenská republika, e-mail: ivanhnat@post.sk.

„Už opäť sa môže v chémii počítat pomocou trojčlenky!“ (?) Ani neviem, kto túto vetu vyslovil na jednom seminári vyučujúcich chémie, ale znela radostne, ako keby sme získalo zlato na MS v ľadovom hokeji. Inak nastal všeobecný rozruch, hlasy pre a proti i hlasy len tak, aby čosi znelo. Mnohí si oddýchli (tí, čo potichu trojčlenku stále používali – vyplynulo to z riešení mnohých účastníkov krajských kôl CHO – tu sa nič neutají), iní sa oduševnene stavali proti. Vina padala i na matematikov, ktorí vraj svojho času prestali trojčlenku učiť a preto museli chemici hľadať iné riešenia. V záujme objektivity treba povedať, že tu v nedávnej minulosti boli určité snahy urobiť z matematiky vedu tak trochu samu pre seba, akoby sa zabúdalo, že matematika je a musí byť podporným, či nosným predmetom aj ostatných prírodovedných predmetov (a nielen ich), ktoré sa bez nej jednoducho nezaobídu. Nechajme však obviňovanie a skúsme sa radšej zamyslieť nad tým, čo sme vlastne získali?

- Chémia, podobne ako matematika, či fyzika patrí medzi prírodné vedy, s mnohými atribútmi exaktnosti, riadi sa určitými zákonitosťami, ktoré sa dajú matematicky vyjadriť, vypočítat.
- Mnohé úlohy (z matematiky, fyziky, či chémie) sa dajú riešiť viacerými spôsobmi, pritom správne. V tom je práve čaro mnohých úloh, i keď nie všetci (kantori i elévi) to vnímajú rovnako.
- Jeden zo spôsobov, ako možno riešiť úlohy v chémii, je práve toľko diskutovaná trojčlenka.
- Iný spôsob riešenia je založený na vzťahoch pre látkové množstvo.
- Existujú aj iné spôsoby riešenia úloh v chémii a je ich celý rad.
- Tak ako študenti nemajú rovnaké vedomosti a tvorivé schopnosti, ani úlohy z chémie nie sú rovnako obtiažne – mnohé z nich vyžadujú vtip, nápad, tvorivú invenciu.
- Trojčlenka je výborná pomôcka pri riešení jednoduchých, či jednoduchších úloh.
- Trojčlenka je iba schéma, ktorá má výpočet uľahčiť – hrozí však pri nej nebezpečie stereotypu, schématickosti.
- Mnohé úlohy používané v chémii pri rátaní pomocou látkového množstva sú iba skrytou trojčlenkou, výpočet zbytočne komplikujú, predlžujú, či už si to odporcovia trojčlenky priznajú, alebo nie.
- Sú úlohy (a je ich nemálo!), ktoré sa trojčlenkou nedajú vypočítat! – to zasa na adresu jej prehorlivých zástancov.
- Na mnohých vysokých školách vyžadujú od svojich (i budúcich) študentov, aby vedeli riešiť úlohy s použitím vzťahov pre látkové množstvo, iný spôsob neakceptujú!
- Úlohy v CHO a korešpondenčnom seminári z chémie sú stavané tak, že mnohé z nich treba riešiť s použitím vzťahov pre látkové množstvo.
- Riešenia úloh pomocou látkového množstva majú exaktnější charakter, učí študentov myslieť niekoľko krokov dopredu, podobne ako šach, najmä v zložitejších úlohách.
- Väčšina študentov prijíma názor, postup vyučujúceho (či

už je alebo nieje autoritou) a stráca tak svoju identitu, svoje tak búrlivo sa rozvíjajúce ego.

Rozmnožme teda svoje metódy, názory, postupy a obohatme tak seba i druhých, rozšírme svoje obzory i obzory študentské! Dobré je každé riešenie, ktoré je správne a dostatočne rýchle, veď niekedy môže ísť doslovne o život (napr. v zdravotníctve).

Dajme študentom možnosť vybrať si spôsob, ktorý im sedí, sú v ňom doma a rozumejú mu. Veď možností je veľa. Počítat totiž možno (ako vyplynie z ukážok)

- trojčlenkou,
- pomocou vzťahov pre látkové množstvo,
- pomocou prepočítavacích (hoci aj gravimetrických) faktorov,
- s využitím algebrických metód riešenia sústavy rovníc o viacerých (možno i krásnych) neznámych,
- s využitím analytickej geometrie,
- s využitím grafických metód,
- s využitím výpočtovej techniky a jednoduchých programov,
- kombináciou viacerých metód.

A ak by predsa len vyvstala otázka, na ktoromže to stojím brehu?, tak (trocha s básnikom) odpoviem: tečiem, oba obmývam rovnako brehy, z času na čas podajeden až k podstate. A to je o čo tu ide...

S03*CÍLOVÉ POŽADAVKY NA ŠKOLNÍ CHEMICKÉ EXPERIMENTY

PETR KOLOROS

Katedra chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika, e-mail: koloros@gymnazium.tabor.cz

Žák dovede pozorovat chemické látky a jejich změny za předpokladu, že má k dispozici vzor co a jak má pozorovat spolu s pojmovým slovníkem. Např.: asi po dvou minutách zahřívání nad plynovým kahanem se pevná bílá krystalická látka začíná rozkládat za vzniku hnědého nedýchatelného plynu. Žhoubící dřevěná tříška ve zkumavce zhasne a univerzální indikátorový papírek u ústí zkumavky zčervená. Žák dovede formulovat závěry pozorování a vysvětlit je pomocí známých chemických poznatků. Napíše rovnici nebo reakční schéma, podle nichž reakce za daných podmínek probíhá:



Vzniklý NO_2 nepodporuje hoření a má jako oxid nekovu kyselý charakter.

Žák umí, při dodržení všech pravidel bezpečnosti a hygieny práce, provést základní práce v chemické laboratoři¹. Jsou to běžné způsoby dělení směsí, jako je filtrace, krystalizace, sublimace a destilace. Měl by umět použít i sedimentaci a dekantaci, extrakci a chromatografii. S tím souvisí i znalost použití základního chemického nádobí a pomůcek včetně jejich názvosloví. Jestliže má žák umět provést jednoduchý pokus, měl by znát základy laboratorní techniky, s tím, že ví, kdy má použít zkumavku, kdy varnou baňku, kdy zahřívát plamenem, kdy použít lázeň. Měl by umět sestavit jednodu-

chou aparaturu na sublimaci, na vývoj a jímání plynu, na destilaci v makro i semimikroprovedení (za využití souprav).

Další dovedností, jejíž předností je snadné získání podkladů pro hodnocení, je důkaz vybraných prvků a sloučenin, kdy při dobré organizaci má tato práce značný motivační náboj.

V tomto tématu je místo i pro aplikace z oboru ochrany životního prostředí, jako jsou důkazy různých látek ve vodě a v půdě.

Student by měl též umět navrhnout a provést jednoduchý pokus, který ukazuje nebo dokládá určitou vlastnost látek, nebo dokumentuje nějaký jev či děj. Měl by např. demonstrovat vlastnost látek s iontovou vazbou dobře se rozpouštět ve vodě a provést důkaz elektrické vodivosti např. kapesním multimetrem, pomocí soupravy pro tento účel nebo i improvizovanými prostředky, jako je malá baterie a žárovka. Na rozpouštěném cukru by měl obdobně dokázat jiné složení molekul včetně důkazu aldehydických skupin.

Kvantitativní pokusy představují exaktnější část požadavků na studenty. Zahrnují v sobě veškerá měření např. hmotnosti, objemu, teploty, hustoty apod. Praktickým výstupem, zahrnujícím i žádoucí výpočty a práce s odměrným sklem, jsou základní titrace, jež se též dobře uplatňují při hodnocení kvality životního prostředí.

Cílovým požadavkem² např. tématu voda je příprava roztoků o dané hodnotě hmotnostního i objemového zlomku, látkové koncentrace a ověření správnosti postupu měřením hustoty a práce s tabulkami.

V organické chemii by měl student navrhnout a provést jednoduchou adici, substituci a eliminaci. V oboru přírodních látek by měl provést základní izolaci a identifikaci.

LITERATURA

1. Čtrnáctová H., Halbich J.: *Didaktika a technika chemických pokusů*. Karolinum, Praha 1997.
2. Čtrnáctová H. a kol.: *Chemie. Katalog cílových požadavků ke společné části maturitní zkoušky*. MŠMT, Praha 2000.

S04*VÝUKA CHEMIE PRO STUDENTY UČITELSTVÍ FYZIKY NA MFF UK

JANA ZACHOVÁ^a a EVA UHLÍŘOVÁ^b

^aFyzikální ústav Univerzity Karlovy, zachova@karlov.mff.cuni.cz, ^bKatedra chemické fyziky a optiky, Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, Česká republika

V minulém školním roce studenti učitelského studia kombinace matematika – fyzika využili nabídky Katedry didaktiky fyziky zapsat si nový, jednosemestrální výběrový předmět „Kurz praktické chemie pro učitele fyziky“ s podtitulem „užitečné minimum chemických znalostí a dovedností“ (0/2, KZ).

Myšlenka zavést chemii do studijního programu učitelství vyšla ze snahy vedení katedry didaktiky fyziky pomoci studentům lépe pochopit reakce probíhající v elektrolytech v úlohách „Praktika školních pokusů“, lépe se orientovat v práci s chemikáliemi jako je rtuť či kyselina sírová apod.

Při přípravě kurzu bylo nezbytné přizpůsobit se stylu výuky budoucích učitelů fyziky na fakultě, tj. postupovat co nejnázorněji.

Obsahem kurzu je část středoškolské chemie, kterou ovšem studenti během dvou let studia fyziky a matematiky z větší části zapomněli, jak bylo prověřeno vstupním testem.

První část kurzu tvoří cvičení s demonstračními pokusy nebo výukovým filmem se stručným výkladem a počítáním příkladů na následující témata: anorganické názvosloví; chemické vzorce; roztoky a vyjadřování jejich koncentrace, ředění roztoků; acidobazické rovnováhy (kyseliny a zásady, výpočty pH, titrace); oxidačně – redukční rovnováhy (redox rovnice, elektrodové děje); bezpečnost práce v chemické laboratoři; chemické sklo.

Na základě osvojených a osvěžených znalostí, prověřených závěrečným testem, studenti pokračují v druhé části kurzu praktikem. V první úloze praktika si připraví odměrný roztok hydroxidu sodného, s kterým dále stanovují koncentrace předložených vzorků kyselin (druhá úloha) a ověřují koncentraci vlastnoručně připraveného roztoku 10 % kyseliny sírové (třetí úloha). Kromě titrace je ještě jedna úloha, čtvrtá, věnována přípravě a krystalizaci kamence.

V závěrečném hodnocení po prvním běhu kurzu praktické chemie studenti vyjádřili spokojenost zejména s praktickou částí výuky a shodli se, že kurz budou doporučovat svým následníkům. Z hlediska pedagogů, kteří již léta učí chemii odborně fyziky, je třeba poznamenat, že se opět potvrdilo, jak je pro studenty exaktních věd užitečné používat i jiný způsob myšlení.

S05*VPLYV TEÓRIE KONŠTRUKTIVIZMU NA LABORATÓRNE CVIČENIA Z ORGANICKEJ CHÉMIE

ANNA TÓTHOVÁ a MIROSLAV PROKŠA

Katedra didaktiky prírodných vied, psychológie a pedagogiky, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: atothova@nic.fns.uniba.sk

Dôležitou súčasťou vyučovania chémie na všetkých typoch škôl je praktická činnosť študentov. Jej význam vyplýva z experimentálnej povahy chémie. Najčastejšie býva realizovaná na laboratórnych cvičeniach, ktoré sú neoddeliteľnou súčasťou vyučovania chémie.

Otvorenou otázkou však zostáva, ako realizovať laboratórne cvičenia tak, aby bola optimalizovaná ich didaktická efektívnosť. Jedným z prístupov, ktoré menia pohľad na úlohu učiteľa a žiakov z pohľadu zvýšenia efektivity didaktického pôsobenia na hodinách laboratórnych cvičení, je teória konštruktivismu¹⁻³.

Laboratórne cvičenia založené na uplatňovaní konštruktivistických prístupov sú vhodným prostriedkom na rozvíjanie produktívneho a kritického myslenia žiakov, ktorí dostávajú príležitosť riešiť problémy, klásť sebe aj iným otázky, premýšľať nad vlastnými nápadmi, získavať informácie a údaje z rôznych zdrojov, porovnávať, analyzovať ich, hľadať medzi nimi vzťahy, formulovať predpoklady, overovať ich, interpretovať výsledky, diskutovať o nich a obhajovať ich.

Na základe princípov teórie konštruktivismu môžeme vytvoriť niekoľko úprav laboratórnych cvičení tak, aby viedli

k zmysluplnému učeniu³.

1) Proces konštrukcie vedomostí vyžaduje mentálnu snahu alebo aktivitu študentov. Učiteľ preto nemôže vyžadovať od žiakov, aby postupovali pri práci presne podľa jeho návodu alebo postupu v učebnici a zároveň zmysluplným spôsobom. V súlade s tým je dôležité, aby laboratórne cvičenia viedli k zvýšeniu kognitívnej aktivity žiakov. Je dôležité, aby študenti v laboratóriu nepracovali podľa „kuchárskej“ knihy. Najjednoduchším spôsobom ako zaktivizovať študentov v laboratóriu je vytvoriť súbor otázok priamo súvisiacich s priebehom experimentu, na ktoré majú študenti odpovedať. Ďalšou alternatívou môže byť, že študenti sami navrhnu pracovný postup, prípadne niektoré jeho časti. Môžeme postupovať tak, že im určíme jednoduché chemické procesy, ktoré sú ľahko vysvetliteľné. Úlohou študentov je navrhnuť bezpečný pracovný postup na ich overenie. Ďalším jednoduchým krokom k modifikácii laboratórných cvičení pre stredné školy je požiadať študentov, aby pred začiatkom experimentu navrhli tabuľku, do ktorej budú zapisovať získané údaje.

2) Nová vedomosť musí súvisieť s vedomosťami, ktoré už žiak má. Žiaci majú vlastné predstavy, získané väčšinou pozorovaním sveta okolo seba. Častokrát môžu byť z nášho pohľadu nesprávne (misconceptions) a môžu súvisieť s ich schopnosťou učiť sa nový materiál. Tieto osobné teórie tiež ovplyvňujú, čo žiak pozoruje.

Z tohto pohľadu by bolo vhodné presunúť laboratórne cvičenie na začiatok kapitoly a tiež dať študentom možnosť formulovať svoje predpovede a vysvetľovať ich pred začatím laboratórneho cvičenia. Vytváranie hypotéz môže vzbudiť väčší záujem študentov o výsledky. Svoje predpoklady by mali študenti vysvetľovať s využitím ich súčasných vedomostí. Nesúlad vedomostí študentov s tým, čo sa snažia vysvetliť, môže stimulovať tvorbu alternatívnych hypotéz. Táto úprava by mala študentov motivovať a učiteľovi dať možnosť diagnostikovať študentské miskoncepce.

3) Skúsenosti musia byť poskytované tak, aby vytvárali u študentov nesúlad s ich pôvodnými vedomosťami. Žiaci musia byť nespokojní so svojimi vedomosťami. Laboratórne cvičenie by malo mať podobu jednoduchého problému, ktorého riešenie nie je pre študentov očividné. Úlohou učiteľa na takomto cvičení je zadávať problémy a pomáhať pri ich riešení.

4) Vytváranie vedomostí je primárne sociálny proces, ktorého významom je vytváranie vedomostí v dialógu s ostatnými študentami. Študenti potrebujú príležitosť prediskutovať svoje predpoklady, vysvetlenia, postupy a tabuľky údajov pred uskutočnením laboratórneho cvičenia aj príležitosť prezentovať svoje výsledky po laboratórnom cvičení. Proces formulácie názoru a jeho vyjadrenia v skupine podporuje uvažovanie študentov. Preto by každé laboratórne cvičenie malo obsahovať skupinové aktivity, aj aktivity pre celú triedu.

5) Z experimentovania musia vyplynúť aplikácie skúmaného javu alebo použitej techniky do praxe. Laboratórne cvičenie má nútiť študentov nájsť aplikácie pozorovaného javu v praxi⁴.

Uplatňovanie aktivity študentov najviac podmieňuje typ zadaní, ktoré majú študenti k dispozícii pred začatím cvičenia. V literatúre môžeme nájsť rozdelenie na štyri typy návodov na laboratórne cvičenia podľa rozskytutých úvodných inštrukcií:

- aplikačno-overujúci (expository),
- výskumný (discovery),
- heuristický (problem-based),
- bádateľský (inquiry).

Okrem aplikačno-overujúceho typu všetky ostatné uplatňujú do istej miery hlavné zásady teórie konštruktivismu. Vyžadujú od študentov väčšiu aktivitu, obsahujú menej „príkazov“ a dávajú študentov väčšiu zodpovednosť za stanovenie postupu práce. K lepšiemu prístupu študentov k laboratórnym aktivitám prispieva aj pocit zodpovednosti za získané výsledky.

Uvedené typy laboratórných cvičení sa líšia v niekoľkých charakteristikách.

1) Pri bádateľskom type sú očakávané výsledky neznáme žiakom aj učiteľovi, zatiaľ čo pri výskumnom a heuristickom type učiteľ pozná predpokladané výsledky. Jeho úlohou je formou otázok viesť študentov k správne riešeniu daných úloh.

2) Pri výskumnej a bádateľskej metóde študenti z pozorovania konkrétnych javov vyvodzujú všeobecný princíp, uplatňujú indukčný princíp. Pre heuristický typ je charakteristický deduktívny prístup, študenti uplatňujú všeobecný princíp pre pochopenie špecifického javu.

3) Výskumný typ laboratórneho cvičenia poskytuje študentom postup práce. Pri heuristickom a bádateľskom type si študenti tvoria vlastný pracovný postup, samozrejme s pomocou učiteľa.

Z pohľadu uplatňovania konštruktivistických prístupov na laboratórných cvičeniach sme analyzovali vybrané učebnice chémie pre základné a stredné školy⁵⁻¹². Môžeme konštatovať, že jedinou učebnicou, v ktorej sú experimenty zaraďované v súlade so zásadami teórie konštruktivismu je učebnica pre základné školy programu FAST.

Z výskumov vyplýva, že uplatňovanie konštruktivistických prístupov vo vyučovaní laboratórných cvičení vedie študentov k lepšiemu pochopeniu štruktúry a vlastností látok a tiež vytvára zručnosti potrebné pri riešení problémov. Väčšina u nás dostupných učebníc pre základné a stredné školy nevenuje týmto zásadám dostatočnú pozornosť. Preto je potrebné, aby učiteľ bol schopný prispôsobiť predpísané laboratórne cvičenia týmto novým prístupom. Tiež by bolo vhodné, aby sa študenti učiteľského štúdia už na vysokej škole oboznámili s možnými alternatívami realizácie laboratórných cvičení.

LITERATÚRA

1. Bodner G. M.: *J. Chem. Educ.* 63, 873 (1986).
2. Crowther D. T.: *Electron. J. Sci. Educ.* 2 (1997).
3. Shiland T. W.: *J. Chem. Educ.* 76, 107 (1999).
4. Domin D. S.: *J. Chem. Educ.* 76, 543 (1999).
5. Šramko T. a kol.: *Chémia pre 8. ročník základnej školy*, str. 175. SPN, Bratislava 1991.
6. Greb E., Kemper A., Quizler G.: *Chémia pre základné školy*, str. 239. SPN Bratislava, 1995.
7. Demanche E. L., Kyselka W., Pottenger III. F. M., Young D. B.: *Prírodoveda, FAST 3, Zmeny a čas*, str. 236. ŠPÚ, Bratislava 1995.
8. Los P., Klečková M., Hejsková J.: *Chémie se nebojíme, 2. díl chemie pro základní školu*, str. 89. Scientia, Praha 1996.
9. Pacák J. a kol.: *Chémia pre 2. ročník gymnázií*, str. 202. SPN, Bratislava 1992.
10. Eisner W. a kol.: *Chémie pro střední školy 1b*, str. 175. Scientia, Praha 1997.
11. Fontaine G., Tomasino A., Gilles F., Gilles A.: *Chimie I^{res}*, str. 313. Nathan S. E., 1991.
12. De Coligny I. E., Lautrette G. F.-M., Tomasino A.: *Chimie*, str. 319. Terminal D. Nathan 1989.

S06*NOVACE PŘÍPRAVY UČITELŮ K PEDAGOGICKÉ REFLEXI

JAN ČIPERA^a, MARTIN BÍLEK^b
a LUBOMÍR SVOBODA^c

^aUniverzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, katedra učitelství a didaktiky chemie, Albertov 3, 128 43 Praha 2, e-mail: cipera@natur.cuni.cz, ^bVysoká škola pedagogická, Pedagogická fakulta, katedra chemie, n. Svobody 300, 500 00 Hradec Králové, ^cJihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra chemie, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, Česká republika

Smyslem uvedeného příspěvku je poskytnout informaci o výsledcích výzkumu, který v oblasti přípravy učitelů k pedagogickým reflexím probíhal během posledních pěti let na výše uvedených katedrách. Pro úplnost uvádíme, že pod pojmem pedagogické reflexe (reflektivní činnosti učitelů) chápeme jejich profesní rozhodovací činnosti.

I když osvojení takovýchto pedagogických činností je učitelům usnadňováno vytvořením stále dokonalejší metodologické výbavy^{1,2}, vidíme, že v praxi většinou učitelé zůstávají „na zaběhnutých praktikách minulých let, tj. na předávání hotových poznatků žákům (viz výroční zpráva ČŠI o školním roce 1996/97). Uvedený problém jsme se rozhodli řešit použitím tutoriálních programů REDOX I–VII (cit.³), jež jsou strukturovány podle zásad moderních teorií osvojování učiva. Jsou tedy v těchto programech na modelových příkladech uvedeny rozličné varianty programů a jejich strukturálních prvků při osvojování určitého poznatku a činnosti⁴.

Výzkum byl organizován následujícím způsobem:

- učitelům byl dán k dispozici dotazník, kam zaznamenávali rozličné varianty vzdělávacích programů,
- následnou diskuzi k výsledkům dotazníků jsme zaměřovali na přednosti a nedostatky jednotlivých vzdělávacích programů,
- dále výzkum probíhal tak, že učitelé dostali cíle osvojování určitých prvků učiva a k nim vytvářeli rozličné varianty vzdělávacích postupů a příkladů.

Výsledky výzkumu, v němž bylo za období pěti let testováno více než 200 studentů, byly formou odpovědí učitelů vyhodnocovány vzhledem k počtu vytvořených variant, jejich strukturálním prvkům, k motivaci, učebním úlohám s různou složitostí, poznávacím postupům, ke struktuře činností žáků a k regulativním činnostem.

Souhrnně lze konstatovat, že při záměrném použití tutoriálních programů lze zvýšit efektivitu přípravy učitelů vzhledem k vyšší kvalitě pedagogické reflexe, ve srovnání se situací, kdy v přípravě učitelů počítačové programy nebyly používány. V následujícím textu jsou v závorce jsou uvedeny hodnoty dosažené bez užití tutoriálních programů.

1. Překvapující je, že skoro 20 % (55 %) učitelů není schopno vytvořit úplnou strukturu vzdělávacího procesu vzhledem ke všem složkám procesu pedagogické reflexe.
2. Přibližně 43 % (32 %) učitelů vytvoří pouze jediný úplný vzdělávací program.
3. Jen 22 % (16 %) učitelů vytváří dvě dokonalé varianty vzdělávacích programů.

Pro odstranění zjištěných nedostatků navrhuje jak v pregraduální, tak i v dalších formách vzdělávání učitelů, v před-

náškách i v rozličných seminářích nejen ve vyučovacím předmětu didaktika chemie, ale i v příslušných předmětech pedagogiky a psychologie, větší časový prostor věnovat osvojení pedagogických reflexí. Bylo by tak možné osvojení pedagogické na úrovni návyků.

LITERATURA

1. Solárová M.: Biologie, chemie, zeměpis 7, 34 (1998).
2. Šulcová R.: *Význam a pojetí pedagogických praxí*. UK, Praha 2000.
3. Čipera, J. a kol., v: *Pregraduální příprava učitelů*, str. 20–23. Univerzita Ostrava 1999.
4. Kricfaluši D., v: *Aktualne problemy edukacji chemicznej*, str. 186–190. Opole 1999.

S07* DIDAKTIKA VÝUKOVÝCH PROGRAMŮ PRO CHEMII

JOSEF HALBYCH a HYNEK BIEDERMANN

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, katedra učitelství a didaktiky chemie, Albertov 3, 128 43 Praha 2, Česká republika, e-mail: halbych@natur.cuni.cz

Soudobým symptomem výchovného a vzdělávacího procesu v předmětech výuky obecně je uplatňování nových výukových technologií. Termín „technologie“ zde již nevzbuzuje žádné rozpaky, protože informační a komunikační technologie zasahuje nyní do všech oblastí lidské činnosti, tedy i do školství. Vymezuje se nová hraniční disciplína „didaktická technologie“, operující na bázi elektronických medií a uplatňující základy pedagogiky, obecné didaktiky, pedagogické psychologie a oborových didaktik. Ještě širším, nadřazeným termínem je zde „technologie vzdělávání“, zahrnující též specializované nově vytvářené systémy, jako multimedia či hypermedia (www), systém virtuální (zdánlivé) reality, i systém expertní (umělá inteligence). Celkově tento vývoj směřuje k adaptivním systémům.

Systém cílů vzdělávání a výchovy v předmětu chemie odráží potřebu volit prostředky a způsoby pro jejich splnění. Obor didaktická technologie zde zasahuje jak do oblasti obsahu učiva předmětu, tak do oblasti jeho realizace v procesu, tj. do učebních (procesuálních) činností. Posléze končí v oblasti hodnotící (diagnostické). Vzhledem ke stanoveným cílům je významná pro tvorbu programů autorská invence a další fáze této tvorby, až k finálnímu produktu. Výsledné hodnocení kvality vytvořeného programu představuje jeho „didaktická hodnota“ (vedle standardně dané jeho hodnoty obsahové). Její výsledky lze též kvantifikovat.

Zmiňovaná hodnota výukových programů, v obecném zaměření jako učících (tutoriálních) i jako zkušebních (examinačních), bude spočívat především v optimální míře „vizualizace“ informací, prezentovaných jako verbální a neverbální poznatky učiva. Dále pak v „sémantizaci“, tj. v míře správného vnímání (chápání) takto prezentovaných poznatků učiva. Jak obsahová tak i procesuální a diagnostická část programu představuje svojí didaktickou hodnotou optimální syntézu všech uplatněných kritérií v jeho tvorbě. Jsou to zejména logika programu, jeho plynulost, flexibilita a další atributy.

Charakteristické znaky programů, jak již bylo zmíněno, odvíjejí od stanovených cílů výuky. Struktura obsahu učiva i struktura činností v procesu jeho osvojování (výuce) zde budou plně synchronizovány. To znamená, že budou propojeny např. v tyto základní moduly:

- cíle výuky (taxonomie cílů),
- obsah učiva (stanovená strategie),
- proces osvojování (učební činnosti).

Samostatným modulem pak bude diagnostická část, směřovaná též zpětně jako restrukturalizace (korekce, doplňky) bodů *a*), *b*) a *c*). Souběžně se uplatní nově rozpracovávané mediální systémy, jmenovitě tvorba multimediálních či hypermediálních výukových dokumentů, jako samostatných (podpůrných, doprovodných) učebních programů, umožňujících realizovat systematicky široké učební celky. Tyto nové systémy předpokládají též plné využití možností INTERNETU, tj. komunikaci s celosvětovou počítačovou sítí.

LITERATURA

- Brestenská B., Nagy T.: *DIDCHEM: Aktuálne problémy vyučovania chémie na základných a stredných školách*, str. 204, SPN, Bratislava 1998.
- Bílek M. a kol.: *Výuka chemie s počítačem*. Gaudeamus, Hradec Králové 1997.
- Halbych J., Biedermann H., v: *Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie*, str. 113. Ostravská univerzita, Ostrava 1999.
- Biedermann H., Halbych J., v: *51. zjazd chemických spoločností*, K-P14, Nitra 1999.

S08*VYUŽITÍ POČÍTAČOVÝCH MODELŮ ORGANICKÝCH SLOUČENIN VE VÝUCE CHEMIE

KAREL KOLÁŘ a KAREL MYŠKA

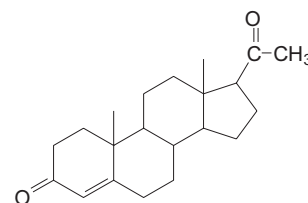
Katedra chemie Pedagogické fakulty Vysoké školy pedagogické, Víta Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, Česká republika, e-mail: Karel.Kolar@vsp.cz

Současná doba v přípravě budoucích učitelů klade velký důraz na rozvíjení schopností práce s výpočetní technikou. Tato příprava je založena především na rozvoji tvůrčí práce s textovými editory, tabulkovými procesory a také s Internetem. V rámci této přípravy je nutno věnovat pozornost také oblasti pro učitele chemie velmi důležité, a tou je především počítačová grafika.

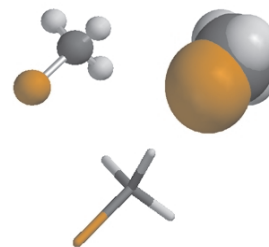
Příprava učebních materiálů z organické chemie vyžaduje inkorporaci velkého počtu schémat, vzorců, obrázků pro názornější prezentaci učiva. Při tvorbě takových materiálů je třeba speciálních znalostí, které studentům může poskytnout seznámení se základy počítačové grafiky, jako samostatného oboru.

Počítačovou grafiku ve výuce organické chemie lze využít následujícími způsoby:

- Znázornění struktury molekul organických sloučenin.
- Znázornění průběhu organických reakcí a jejich mechanismů (lze doplnit o dynamické modely a simulace).
- Studium struktury a vlastností organických sloučenin.



Obr. 1. Využití programu ChemWin pro znázornění vzorců sloučenin



Obr. 2. Využití programu PC Spartan Pro pro znázornění modelů sloučenin

Struktury molekul můžeme znázornit několika způsoby – jsou to např. různé typy vzorců, schémat a rovnic vytvářené v programech Isis/Draw, ChemWindow, ChemOffice atd. (obr. 1). Využití počítačové grafiky pomocí tohoto software je ve výuce chemie v současné době (např. v propojení s PowerPointem) zřejmě nejčtenější. Příslušný software je nenáročný z hlediska hardwaru i uživatelské obsluhy.

Jinou možností aplikací jsou různé typy modelů¹ vytvořené v adekvátních grafických programech. Jedná se např. o modifikace trubičkových, kuličkových, ale i kalotových modelů (obr. 2). Reakční mechanismy mohou být prezentovány několika způsoby – lze využít již uvedených typů vzorců a modelů. Pro vytváření trojrozměrného statického i dynamického pohledu na objekty je možné použít různých způsobů. K nejjednodušším z nich náleží anaglyfy, které nevyžadují speciální vybavení. K prezentaci postačí vzorec (model) na monitoru a k jeho prohlížení slouží příslušné papírové brýle. Další možnosti jsou VRML a 3D znázornění.

Pro studium struktury a vlastností organických sloučenin lze vhodně použít „electron density models“ s využitím např. programu PC Spartan Pro. Toto znázornění umožňuje poznat např. distribuci elektronových hustot v molekulách organických sloučenin pomocí barevné škály a na základě těchto informací dedukovat jejich fyzikální a chemické vlastnosti^{2,3} (modelování substitučních efektů, reakčních mechanismů apod.).

Názornost těchto způsobů prezentace struktury molekul organických sloučenin je jednou z příčin, které vytvářejí prostor pro jejich širokou aplikaci ve výuce chemie.

Vybrané typy modelů jsou na adrese: <http://www.vsp.cz/pdf/fakulta/chemie/modely/chemlisty/.html>

LITERATURA

- Rausch M.: *Prax. Naturwiss. Chemie* 48, 13 (1999).
- Steiner D.: *Prax. Naturwiss. Chemie* 48, 38 (1999).
- Shusterman G. P., Shusterman A. J.: *J. Chem. Educ.* 74, 771 (1997).

S09*MNEMOTECHNIKA PŘI VÝUCE ORGANICKÉ CHEMIE

FRANTIŠEK LIŠKA

Ústav organické chemie Fakulty chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: Frantisek.Liska@vscht.cz

Mnemotechnika je „soubor způsobů a postupů usnadňujících zapamatování vytvářením umělých asociací, umělých spojení představ. Používá se čísel, veršů, rýmů, spojení se známým pořadím předmětů apod.“¹

Má vůbec smysl uvádět často nesmyslné větné konstrukce do tak logické disciplíny jako je chemie, zvláště když už v definici mnemotechniky je zahrnuto varování před tím, že „nezdokonaluje paměť, pouze usnadňuje zapamatování a za často může být škodlivá tím, že nahrazuje logické zapamatování mechanickým“¹?

Ano, má to smysl, je-li použita účelně a tak, aby pomohla studentům i učitelům. Vždyť i potenciální chemici, dříve než začnou pronikat hlouběji do logických souvislostí svých disciplín, si musí zapamatovat řadu výrazů a pojmů, mezi nimiž lze jen stěží hledat nějaké logické souvislosti. Jsou to např. názvy prvků v jednotlivých skupinách Mendělejevovy tabulky², triviální názvy karboxylových kyselin, aminokyselin či monosacharidů. Přehled o různých mnemotechnikách publikovaných v literatuře zveřejnil DeLoach³, který zároveň upozorňuje na to, že řada takovýchto pomůcek vůbec publikována není a přechází z generace na generaci ústním podáním. Patří mezi ně patrně i akronym ALL-A-GLU-MA-GUL-I-GA-TA či říkánka Alenka Altem Kluky Mámí, Kukadla Ideální Kádr Tají pro názvy D-aldohexos (Allosa, Altrosa, Glukosa, Manosa, Gulosa, Idosa, Galaktosa a Talosa).

Další skupinu mnemotechnik tvoří akronymy sloužící k zapamatování definičních vztahů, např. redox dějů (LEO the lion says GER – Loss of Electrons is Oxidation; Gain of Electrons is Reduction)³. V literatuře lze najít mnemotechnické pomůcky téměř pro všechny oblasti chemie, např. pro určení elektronové konfigurace atomů⁴ pro odhad elektronegativit atomů⁵ či mnemotechnické diagramy pro termodynamické vztahy⁶.

Snad nejvíce pomocných pomůcek se vymýšlí v souvislosti se stereochemií organických sloučenin, patrně proto, že ne všichni jsou vybaveni dostatečnou prostorovou představivostí. Mnemotechniky se týkají stereochemických deskriptorů⁷.

E/Z, určení relativních konfigurací produktů ze stereospecifických reakcí, převodu Fischerových vzorců monosacharidů na vzorce Haworthovy^{8,9} a zejména pak přiřazení *R/S* stereodeskriptorů přímo z Fischerova projekčního vzorce¹⁰⁻¹⁷.

Za nejzajímavější považují postupy¹⁰⁻¹⁵, pomocí nichž lze určit *R/S* deskriptory přímo z Fischerových projekčních vzorců aplikací pravidel posloupnosti¹⁸.

LITERATURA

1. *Příruční slovník naučný*. Academia, Praha 1966.
2. Kotlík B., Růžičková K.: *Chemie I v kostce (pro střední školy)*. Fragment, Havlíčkův Brod 1996.
3. De Loach W. S.: J. Chem. Educ. 37, 367 (1960).
4. Iza N., Gil M.: J. Chem. Educ. 72, 1025 (1995).

5. Cole G. M. Jr.: J. Chem. Educ. 62, 230 (1985).
6. Rodriguez J., Brainhard A. J.: J. Chem. Educ. 66, 495 (1989).
7. Thomas C. W.: J. Chem. Educ. 65, 44 (1988).
8. Wheeler D. M. S., Wheeler M. M., Wheeler T. S.: J. Chem. Educ. 59, 969 (1982).
9. Argilés J. M.: J. Chem. Soc. 63, 927 (1986).
10. Garrett J. M.: J. Chem. Educ. 55, 493 (1978).
11. Dietzel R. M.: J. Chem. Educ. 56, 451 (1979).
12. Idoux J. P.: J. Chem. Soc. 59, 553 (1982).
13. Epling G. A.: J. Chem. Educ. 59, 650 (1982).
14. Beauchamp P. S.: J. Chem. Educ. 61, 666 (1984).
15. Mattern D. L.: J. Chem. Educ. 62, 191 (1985).
16. Nasipuri D.: J. Chem. Educ. 66, 483 (1989).
17. Barta N. S., Stille J. R.: J. Chem. Educ. 71, 21 (1994).
18. Panico R., Powell W. H., Richer J.-C.: *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC* (doporučení 1993). Academia, Praha 2000.

S10 THE PROJECT METHOD FOR THE HIGH SCHOOL INORGANIC CHEMISTRY TEACHING

MAREK WASIELEWSKI

Institute of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland, e-mail: marwas@uni.opole.pl

The project method was developed at the beginning of our century by W. H. Kilpatrick¹ on the basis of J. Dewey's pedagogical ideas. The situation of Polish educational system now seems to be similar to that existing in the USA one hundred years ago in this sense, that the idea of "democratic society" has to be filled with a new, real content. One of the possibilities to approach it, is using the project method in the teaching process, which also gives a chance to make chemistry lessons more interesting for students².

Projects made by pupils should rise from their real environment, and have to be connected with their reality by the results obtained. The preparation process of the project makes students discuss it with other members of the group, plan their work in details, realize (using different sources of information) their particular task, resulting from the dividing it between group members, and present factual, usually material effect of their work. It means, that the subject should be interdisciplinary, connected with real life, with student's environment, and his/her interests, and with real social meaning. Students work by themselves (at all stages of the work), however with collaboration with other members of the group, in full consciousness, in a planned manner, and their work ends with material results³.

During the projects students usually make interviews, chemical quizzes, staging, prepare the chemical equipment to make experiments, and make measurements. The working process on the project usually has five phases:

- i) initiative – to communicate the idea by student (or teacher) to others, and to raise interest in the particular subject,
- ii) discussion on the project (the range of knowledge, practical usefulness),
- iii) the range of activity – planning of specific tasks to be done by the individual members of the group,

- iv) effective activity in a given range – elaboration of the project,
 v) the presentation of the project, appreciation (discussion) of the results obtained by students.

The project of an individual chemistry lesson should involve: a) topic, b) educational goals, c) teacher's guide, d) student involvement plan: questions to be discussed in the dialog, students' presentations, solving educational problems during the debate, e) work in groups, f) presentation of results in groups, g) summary, and, eventually, additional creative task. At the poster the organization process of such lesson, devoted to inorganic chemistry, and based on specific subject, will be shown in details.

REFERENCES

1. Kilpatrick W. H.: *The Project Method*, vol. XIX, No. 4. Teachers' College Record, 1918.
2. Molak A., in: *Szkoły eksperymentalne w świecie 1900–1975* (Okoń W. (ed.), p. 56–70, Warszawa 1978.
3. Pędzisz B.: *Fizyka w Szkole 1987*, 132.

S11 ANALYTICKÁ CHEMIE V UČEBNÍČÍCH CHEMIE PRO ZÁKLADNÍ A STŘEDNÍ ŠKOLY

LUDEK JANČAŘ

Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity, Poříčí 7, 603 00 Brno, Česká republika, e-mail: jancar@ped.muni.cz

Příspěvek předkládá přehled současných učebnic chemie pro základní a střední školy a mapuje je z hlediska učiva analytické chemie. Analyzuje obsahy a rejstříky i jednotlivé kapitoly učebnic a podává podrobný přehled rozsahu kapitol a frekvence pojmů z analytické chemie.

Kapitoly a pojmy jsou zkoumány a analyzovány z hlediska následujících oblastí:

- učivo analytické chemie,
- učivo analytické chemie překrývající se s učivem obecné chemie,
- učivo analytické chemie překrývající se s učivem anorganické chemie,
- učivo analytické chemie překrývající se s učivem organické chemie,
- učivo analytické chemie překrývající se s učivem fyzikální chemie,
- učivo analytické chemie překrývající se s učivem příbuzných přírodovědných oborů.

Jako zdroj pojmů slouží rejstříky vysokoškolských učebnic analytické chemie pro odborné a učitelské studium chemie¹⁻⁴.

Současně jsou také navrženy oblasti analytické chemie, jejichž výuka na základních a středních školách chybí a byla by žádoucí zejména s přihlédnutím k současným moderním trendům v analytické chemii a chemometrii.

V závěru je také podrobně analyzován výběr a využívání učebnic chemie na vybraných brněnských základních školách, gymnáziích a na střední průmyslové škole chemické v Brně.

LITERATURA

1. Holzbecher Z., Churáček J. a kol.: *Analytická chemie*. SNTL/ALFA, Praha 1987.
2. Jančář L., Jančářová I.: *Analytická chemie*, Masarykova univerzita. Brno 2000, v tisku.
3. Vondrák D., Vulterin J.: *Analytická chemie*. SNTL/ALFA, Praha 1985.
4. Jančář L., Jančářová I.: *Analytická chemie – laboratorní cvičení*. Masarykova univerzita, Brno 1997.

S12 PROGRAMOVÉ VYBAVENÍ PRO KLASICKÉ ANALÝZY DIDAKTICKÝCH TESTŮ

RYSZARD GMOCH, ALEKSANDER SZTEJNBERG a JÓZEF HUREK

Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, 45-052 Opole, Polsko, e-mail: gmoch@uni.opole.pl

Důležitým úkolem didaktiky je vytvoření báze testových úloh určitých předem stanovených parametrů. Byly vytvořeny počítačové programy (VERIFY-ITU a VERIFY-WW) určené k verifikaci testových položek: doplňovacích (ITU) a vícenásobné volby (WW). Prověřování při nich řeší postupně všechny úlohy daného testu stejně jako u „papírového testu“.

Při konstrukci počítačového testu vyvstává problém počtu úloh, který nemůže být přesně vymezen. Pak je kromě použití „dynamických seznamů testovaných“ ještě nezbytné zavést s nimi spojené „dynamické seznamy odpovědí“. Vytvořené programy umožňují provádění klasických analýz výsledků testů. Každý z programů poskytuje rovněž výpočet statistických ukazatelů testových úloh i testu jako celku. Při statistickém hodnocení parametrů úloh (stupně obtížnosti a koeficientu citlivosti) byla, v souladu s klasickou teorií testů, využita Guilbertova metoda.

Počítačová statistická analýza testových úloh zahrnuje tyto kroky:

1. přidělení bodů každému testovanému za správné řešení podle daného kritéria (za správné řešení – jeden bod, za chybné nebo špatnou odpověď – nula bodů),
2. uspořádání testovaných podle výsledků (počtu získaných bodů),
3. vyčlenění horní a dolní skupiny výsledků řešení (každá skupina zahrnuje 33 % testovaných),
4. výpočet statistických ukazatelů:
 - stupně obtížnosti úlohy (P);
 - koeficient citlivosti úlohy (Φ).

Guilbert navrhl vytvoření dvou skupin – horní a dolní, které zahrnují výsledky pouze prvních 33 % a posledních 33 % všech testovaných uspořádané podle počtu dosažených bodů.

V počítačových programech je použit procentový tvar statistického ukazatele obtížnosti testové úlohy P (%). Čím vyšší je statistický ukazatel obtížnosti, tím snazší je daná úloha. Počítá se podle vzorce:

$$P = \frac{(N_G + N_D)}{n} * 100 \% \quad (1)$$

kde: $n = 1/3 N + 1/3 N$ (podle Guilberta), nebo: $n = 0,27 N + 0,27 N$ (podle MacIntoshe)

Koeficient citlivosti úlohy Φ se počítá podle vzorce:

$$\Phi = \frac{(N_G - N_D)}{\frac{n}{2}} * 100 \% \quad (2)$$

N_G, N_D – počet správných odpovědí dané úlohy odpovídající horní a dolní skupině; n – počet testovaných v krajních skupinách výsledků testů.

Koeficient citlivosti (F) udává, do jaké míry úloha rozlišuje mezi studenty „dobrymi“ (horní skupina výsledků) a „špatnými“ (dolní skupina výsledků). Hodnoty tohoto ukazatele jsou v intervalu od mínus jedna do plus jedna. Úlohy s vysokou hodnotou tohoto ukazatele umožňují rozlišit testované podle úrovně jejich školních výsledků, tzn. žáci z dolní skupiny se nemohou umístit před studentem z horní skupiny výsledků.

Je-li hodnota koeficientu citlivosti $+1$, znamená to, že správně na danou úlohu odpověděli všichni z horní skupiny a nikdo ze skupiny dolní. Je-li hodnota koeficientu citlivosti -1 , neodpověděl správně nikdo z horní skupiny, ale úspěšně byli všichni ze skupiny dolní. Úlohy, jejichž koeficient citlivosti by vykazoval hodnotu -1 , by špatně žáky rozlišoval. Z hodnoty koeficientu citlivosti $\Phi = 0$ vyplývá, že počet správných odpovědí v horní skupině je roven počtu správných odpovědí ve skupině dolní.

Citlivost úlohy rozhoduje o její užitečnosti a případném zařazení do databáze pro počítačové programy určené k testování výsledků vzdělávání.

Na základě analýzy úrovně obtížnosti mohou být úlohy správně zařazeny do vhodných souborů pro vstupní či vlastní testy dvouetapové metody, nebo do odpovídajících úrovní pyramid – při metodě sekvenčního testování pyramidální metodou. Vytvořené ověřující programy vypočítávají ukazatele obtížnosti jednak podle Guilberta ($n = 1/3 N$), či podle mnohem přísnějšího MacIntosheho kritéria ($n = 0,27 N$). Současně určují koeficient spolehlivosti testu r_{tt} z Kuder-Richardsonova vztahu.

Zdůrazňujeme, že počítačová statistická analýza testových úloh dovoluje v krátkém čase navrhovat soubory testových úloh umožňující objektivní zjišťování výsledků výuky. To je cenné především proto, že se v dosavadní školní praxi i při pedagogických výzkumech velmi zřídka využívá předem verifikovaných testových úloh. Důsledkem jsou nesprávné a často neobjektivní charakteristiky zkoumaných výsledků. Získané koeficienty umožnily klasifikovat úlohy pro následující konstrukci testů požadovaných parametrů. Teprve takto ohodnocené úlohy umožnily použití adaptačních modelů vycházejících z ukazatele obtížnosti úloh.

Vzhledem k obtížnosti vypracování úloh musí jejich autor disponovat mnohem podrobnějšími měřítky umožňujícími eliminovat chyby i odhalovat příčiny případného špatného hodnocení úloh. Podobně jako v obdobných amerických programech (<http://www.assess.com/softmenu.html>) jsme sledované veličiny rozšířili o charakteristiky jednotlivých distraktorů (četnost jejich volby), různé sestavy rozkladu odpovědí, hodnoty průměru pro jednotlivé úlohy testu, rozptylu (směrodatná odchylka) a různé způsoby řazení výsledků. Určitou komplikaci představují testové úlohy s hodnocením jiným než

0; 1. Tehdy nelze použít popsaných charakteristik pro celé úlohy. Informace o úloze jako celku (např. úlohy vícenásobného přiřazení) poskytují taková měřítka jako četnost správných odpovědí (%), aritmetický průměr získaných bodů, medián, modus a směrodatná odchylka.

S13 KONCEPCE A REALIZACE PEDAGOGICKÝCH PRAXÍ STUDENTŮ UČITELSTVÍ CHEMIE A BIOLOGIE

RENATA ŠULCOVÁ a JANA BORŮVKOVÁ

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká republika, e-mail: rena@natur.cuni.cz

Tradiční součástí studijních programů na Přírodovědecké fakultě UK jsou magisterské dvouaprobáční studijní obory učitelství všeobecně vzdělávacích předmětů pro střední školy v aprobacích: chemie, biologie, zeměpisu, geologie, popř. dalších předmětů (např. M, TV, D) ve spolupráci s dalšími fakultami UK¹.

V rámci učitelského studia absolvují studenti pedagogickou praxi. Na základě dlouholetých zkušeností s realizací praxí vznikl ve spolupráci pracovníků z kateder oborových didaktik souborný materiál, určený posluchačům studia učitelství, ale též fakultním učitelům i širší pedagogické veřejnosti, nazvaný „Příručka k pedagogickým praxím“². Pedagogická praxe, tato významná součást přípravy budoucích učitelů, slouží především k tomu, aby studenti měli možnost své dosavadní vědomosti a dovednosti využít v reálném prostředí, aby poznali každodenní realitu učitelské práce, seznámili se s povinnostmi učitele, se školou jako výchovně – vzdělávací institucí vůbec i s jejím vzdělávacím programem³.

Studenti dvouaprobáčních oborů učitelství absolvují během studia celkem tři souvislé pedagogické praxe ve třetím až pátém ročníku dle následujícího schématu²:

- ve třetím ročníku probíhají týdenní následkové praxe, kde se posluchači seznamují s činnostmi fakultního učitele (dále FU), s různými typy vyučovacích jednotek, s vybavením učeben a kabinetů a organizací práce učitele.
- ve čtvrtém ročníku během třítydenní souvislé pedagogické praxe posluchači již sami realizují své vlastní výstupy. Pro každý výstup vypracují písemnou přípravu, kterou si po konzultaci nechají schválit FU. Po každé odučené vyučovací jednotce provedou se svým FU rozbor hodiny a na základě jeho závěrů se snaží svou výuku nadále zlepšovat. V každém aprobačním předmětu posluchači odučí minimálně 10 hodin a jedno dvouhodinové laboratorní cvičení.
- v pátém ročníku absolvují posluchači čtyřtydenní pedagogickou praxi, organizace je podobná jako ve čtvrtém ročníku. Posluchači se podrobněji seznámí s „chodem školy“, povinnostmi pracovníků školy, se školními dokumenty. Počet odučených hodin je minimálně 15+2 dvouhodinové LP v každém předmětu. Přitom během každé praxe hospitují posluchači aspoň 5 hodin u FU.

Po skončení pedagogické praxe FU zhodnotí celkově práci posluchače z hlediska přístupu k učitelské práci, iniciativy a sebereflexe posluchače, vztahu ke studentům, praktického využití poznatků z chemie a biologie k vysvětlování jevů z běžného života, používání různých metod, verbálních i ji-

ných projevů, odborné způsobilosti, kreativity a improvizace při předávání odborných poznatků, organizačních schopností, zapojení se do dalších školních aktivit a jiných kladů a záporů jeho práce. Toto hodnocení zašle FU po skončení pedagogických praxí vedoucím praxí na fakultě. V seminářích z oborových didaktik zhodnotí studenti spolu s vysokoškolskými pedagogy průběh praxe, diskutují své názory na vybrané fakultní školy, učitele, upozorňují dotazníkovou formou na některé problémy, což slouží ke zlepšování spolupráce mezi studenty, školami a učiteli.

Pedagogické veřejnosti předkládáme „Příručku“ jako podnět k dalším námětům, připomínkám a radám, sloužícím ke zkvalitnění přípravy budoucích učitelů na jejich náročné povolání. Připomínky rádi zahrneme do nového připravovaného vydání zohledňujícího již kreditní systém na fakultě zaváděný.

LITERATURA

1. UK v Praze – PřF, *Studijní program 1999/2000*. Peres, Praha 1999.
2. Stoklasa J., Borůvková J., Šulcová R.: *Příručka k pedagogickým praxím na PřF UK v Praze*. UK – PřF, Praha 2000.
3. Šulcová R., v: *Aktualne problémy edukacji chemicznej*. Opole 1999.

S14*HISTÓRIA CHEMICKÉHO PRIEMYSLU

MARTIN JAMBRICH, JOZEF LAČEK
a MILOŠ RÉVUS

Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie ZSVTS, Kocelova 15, 815 94 Bratislava, Slovenská republika

V tomto príspevku uvádzame prehľad vypracovaných štúdií o histórii chemického priemyslu.

Odborná skupina pre spracovanie histórie chemického priemyslu bola založená 20.5.1975.

V období rokov 1975–1999 odborná skupina zabezpečila vypracovanie 120 štúdií o histórii rozvoja chemického priemyslu a iných oblastí priemyslu. Vypracované štúdie boli publikované v 13 zborníkoch, ktoré sú uložené na sekretariáte Slovenskej spoločnosti priemyselnej chémie a v knižniciach podnikov a inštitúcií chemického priemyslu.

Spracovávanie štúdií o histórii rozvoja chemického priemyslu na Slovensku v prvom období vzniku pracovnej skupiny bolo zabezpečované pracovníkmi organizácií začlenených do VHJ so sídlom na Slovensku a pracovníkmi vysokých škôl. Odborná skupina VTS pre históriu vyberala podniky resp. odbory, u ktorých bola spracovaná história ich rozvoja. Prvé štúdie boli zamerané na históriu rozvoja papierenského a potravinárskeho priemyslu, spracovania ropy, rozvoj základných anorganických a organických výrobkov, rozvoj spracovania základných surovín Slovenska (magnezit, azbest a pod.), výrobu polymérov, gumársku výrobu, výrobu vlákien. Mnoho pozornosti bolo venované rozvoju výskumných a vývojových organizácií zameraných na základný a aplikovaný výskum v rozhodujúcich odboroch chemického priemyslu. V uvedenom období činnosť Odbornej pracovnej skupiny VTS pre

spracovanie histórie chemického priemyslu bola usmerňovaná VHJ Slováčemia, ktorá sa zároveň podieľala na financovaní vydávania zborníkov o histórii.

V ďalšom období odborná skupina pre históriu bola začlenená a riadená Slovenskou spoločnosťou priemyselnej chémie ZSVTS. V tomto období bola prijatá nová koncepcia spracovania štúdií o histórii rozvoja chemického priemyslu ako komplex určitého výrobného odboru začleneného do Zväzu chemického a farmaceutického priemyslu (ZCHFP) na Slovensku. Vypracované a vypracovávané štúdie o rozvoji jednotlivých výrobných odborov chemického priemyslu predstavujú komplexný pohľad na históriu, súčasnosť a prognózy rozvoja vo svete a u nás a tiež históriu rozvoja jednotlivých produkčných organizácií. V popise rozvoja výroby jednotlivých výrobkov je uvádzaná ich štruktúra, vlastnosti a oblasti spoločenského využitia. V štúdiách sú zároveň uvedené rozhodujúce vedeckotechnické poznatky v danom odbore, vydané knihy a publikácie. Vypracované štúdie o histórii rozvoja výrobných odborov v ostatnom období sú vydané vo forme kníh, ktoré sú k dispozícii v jednotlivých produkčných organizáciách, výskumných ústavoch a na vysokých školách. Na vysokých školách sú využívané ako odporúčaná študijná literatúra pre 4. a 5. r. príslušného vedného zamerania.

Tento nový prístup spracovania histórie rozvoja chemického priemyslu umožnil priamy kontakt so ZCHFP, príslušnými produkčnými organizáciami, výskumnými ústavmi a vysokými školami. Táto skutočnosť umožňuje účasť na vypracovávaní štúdií o histórii rozvoja všetkých uvedených organizácií, čím sa zabezpečuje komplexnejší pohľad na rozvoj daného odboru.

Historické aspekty rozvoja chemických výrob je možné analyzovať nie len z pohľadu ich vývoja, ale aj z hľadiska metód poznávania a objavovania vývoja od empirie k teórii. História je teda zhromažďovanie skúsenosti a zákonitosti a tak sa stáva bohatým zdrojom poznatkov i budúceho vývoja. História nie je jednoduchým chronologickým výpočtom patentov, objavov a základných technológií, ale je chronologickým spojením obsahovo blízkych problémov.

S15*ZAPOMENUTÍ SE PŘIPOMÍNÁJÍ

ADOLF G. POKORNÝ, Brno

František Schacherl, doc. RNDr. ThDr. (1887–1944), třeboňský rodák, dlouholetý pracovník profesora Dr. Bohumila Kužmy v ústavu anorganické chemie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Delší dobu byl činným vědeckým tajemníkem brněnské pobočky Československé společnosti chemické. Za německé okupace, po uzavření českých vysokých škol, byl zapojen do ilegální práce jako jeden z významných členů odbojové organizace Obrana národa. Po zatčení gestapem byl mučen a popraven ve vyhlazovacím koncentračním táboře Mauthausenu. Svého času bylo ve světě jeho jméno velmi známé, avšak dnes už asi málokomu něco napoví.

V letech 1902 až 1905 studoval na Československé obchodní akademii v Praze. Poté ve čtrnácti letech vstoupil do benediktinského řádu a studoval teologii v Seckau a v Praze. V roce 1910 byl poslán řádem do Říma na bohoslovecké vzdělání. V roce 1911 složil řeholní slib, roku 1913 byl vysvě-

cen na kněze a doktorát teologie získal 29. června 1914 na papežské koleji sv. Anselma v Římě. Tento doktorát byl roku 1916 nostrifikován v Rakousku na univerzitě ve Štýrském Hradci a též i u nás v republice.

V roce 1915 složil maturitu na německém klášterním gymnáziu v Broumově, čímž mu bylo umožněno se stát řádným posluchačem na české Karlo-Ferdinandově univerzitě v Praze. Přírodní vědy studoval v letech 1916 až 1920. Předmětem jeho zájmu se stala fyzika. Získal znalosti základních zásad atomistického názoru na složení hmoty, vývojové teorie o vlastnostech těles, pak základy Kantova kriticismu, jakož i všeobecnou kritiku scholastické filozofie. Fyziku poslouchal u profesorů Čeňka Strouhala, Bohumila Kučery, Františka Závíšky, Augustina Žáčka a Václava Dosejpal. Tomu do značné míry odpovídalo i zaměření jeho odborné činnosti. Zpočátku poněkud stranou jeho zájmu stála chemie. Jeho učiteli chemie byli profesori jak Bohumil Brauner, tak Jan Stanislav Štěrba-Böhm a František Plzák. Vedle Braunera byl Štěrba-Böhm nejvýznamnějším představitelem anorganické chemie na Karlově univerzitě.

Když Schacherl v roce 1921 vystoupil z řádu, požádal jej opat kláštera, aby opustil Prahu. Odezvou bylo, že napřed vyhověl přání svých přátel v Praze a uspořádal více než sto padesát přednášek o klášterním životě. Jeho upřímná životní zpověď vyšla roku 1924 ve spisu „Patnáct let v klášteře“, v níž neobyčejně zajímavě vylíčil středoškolský život při pobytu za „svatou klausurou“ v emauzském klášteře v Praze. Pražské přednášky vydalo roku 1925 nakladatelství „Dědictví Havlíčkovo“ v Brně.

Závěrečný semestr svého studia absolvoval na Univerzitě Karlově v roce 1922. V témže roce obhájil disertační práci v oboru fyziky „O refrakci vodíku při tlacích nižších jedné atmosféry“. Po pražských studiích odešel jako výpomocný asistent do ústavu anorganické chemie nově otevřené Přírodovědecké fakulty na brněnské univerzitě.

První Schacherlovy vědecké studie se zabývaly refrakcí helia, argonu, oxidu uhelnatého, dusíku a oxidu dusného. V březnu 1931 předložil svou habilitační práci „O vlivu oxidu dusičitého na světélkování fosforu“. Práci posoudila komise profesorů z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity ve složení: Bohumil Kužma, Jan Dubský, Josef Frejka a Antonín Šimek. *Veniae docendi* bylo uděleno 1. února 1932. Po habilitaci se zabýval účinkem různých jiných látek na světélkování fosforu, a to chloridu uhličitého, oxychloridu fosforečného, chloru, bromu, oxidu siřičitého a sulfanu. Další práce se týkaly redukce oxidu zinečnatého vodíkem. Tomuto problému se věnoval i za svého studijního pobytu 1931/1932 u prof. N. Paravana na Římské univerzitě a v práci pokračoval poté v Brně u prof. B. Kužmy s podporou Masarykova fondu při Československé národní radě badatelské v Praze. V letech 1934 až 1935 pracoval v Ústavu průmyslové fyziky a chemie v Paříži, kde se též zabýval otázkami tzv. těžké vody, přičemž s výsledky dosáhl mezinárodního ohlasu.

Aktivně se účastnil domácích i celé řady mezinárodních vědeckých sjezdů. V roce 1932 na mezinárodním sjezdu pro fyziku atomového jádra a IV. národního sjezdu pro chemii čistou a užitou přednášel o katalytickém vlivu některých plynů a par na chemiluminiscenci fosforu. V roce 1934 se zúčastnil XIV. sjezdu průmyslové chemie v Paříži. Zahraniční kontakty Schacherlovi usnadňovaly jeho mimořádné jazykové schopnosti. Plynně ovládal němčinu, francouzštinu, angličtinu, ital-

štinu, ruštinu, a také – vzhledem ke svému předchozímu teologickému vzdělání – latinu, řečtinu, hebrejštinu, aramejštinu, syrochaldejštinu a arabštinu. Ve třicátých letech dosáhla Schacherlova vědecká práce mezinárodního významu. Na téma zužitkování vědeckých poznatků v praxi v roce 1938 uplatnil svůj kriticismus ve Studii Rukupisy. V roce 1941 vyšlo jeho poslední dílo „Nitro atomů“.

Jmenování Františka Schacherleho profesorem bylo tehdy ztíženo přísnou systemizací na vysokých školách. Na realizaci tohoto návrhu, který fakultní profesorský sbor znovu podal v září 1939, však zbývalo málo času, zejména proto, že po 17. listopadu 1939 byla z příkazu okupačních orgánů veškerá jmenovací řízení na vysokých školách zastavena.

S jistotou víme, že František Schacherl byl nikoliv bezvýznamný odbojový pracovník, který za svou odbojovou činnost zaplatil smrtí v červenci 1944. Trvale v paměti a účt je zapsán v památníku pracovníků brněnských vysokých škol, popravených a umučených v roce 1942–1944 v koncentračním táboře Mauthausenu.

LITERATURA

1. Pokorný A. G.: Chem. Listy 87, 455 (1993).
2. Hejt F.: Univerzitní noviny 2, č. 5, 13 (1995).
3. Pulec J.: *Případ Schacherl*. Strojopis, Archiv Masarykovy univerzity, leden 2000.

S16 GOETHE, ČECHY A MINERALOGIE

WILLI PABST^a a WERNER PABST^b

^aÚstav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: pabstw@vscht.cz, ^bMuseum für Kommunikation, Schaumainkai 53, 60596 Frankfurt/Main, Deutschland

V průběhu 20. století došlo k zásadnímu přehodnocení přírodovědeckého myšlení Johanna Wolfganga Goetha (1749–1832), jež bylo připraveno především kompletním vydáním Goethových děl a spisů ve formě 133-svazkového Výmarského vydání („Sophienausgabe“) z let 1887–1919 a chronologickým Hallenským vydáním („Leopoldina-Ausgabe“), na jehož základě pak vznikla tři nová komentovaná vydání Goethových přírodovědeckých spisů (Stuttgartské¹, Hamburské² a Frankfurtské vydání³), členěná podle obsahových hledisek. Je evidentní, že vedle nauky o barvách a morfologie tvoří spisy o geologii a mineralogii snad nejvýznamnější součást Goethova životního díla. Nejen jeho vrcholné literární dílo (Faust) je přímým zrcadlem Goethových přírodovědeckých studií (geologie, mineralogie a chemie). Dá se dokonce říci, že od jeho přesídlení do Výmaru (1775) již nevzniklo významnější literární nebo básnické dílo bez přímého či nepřímého vlivu těchto přírodovědeckých studií. Převážná část studií v oblasti mineralogie vznikla právě v Čechách.

Tento příspěvek podává – na základě tří nejvýznamnějších komentovaných vydání Goethových přírodovědeckých spisů¹⁻³ – stručný souhrn Goethova myšlení v oblasti mineralogie a kritické hodnocení jeho způsobu výzkumu, a to se zvláštním ohledem na roli Čech při této práci. Otázky čistě geologického

a také paleontologického charakteru, jakož i otázky z polarizační optiky krystalů a skel (zejména o „entoptických“, tzn. interferenčních, barvách, o kterých Goethe pojednává v nauce o barvách po roce 1810) jsou z této studie vyjmuty. Odkazy na jednotlivé strany (označeny „[...]“) se vztahují na Stuttgartské vydání¹.

Studie se skládá z následujících tematických komplexů: 1. Karlovy Vary a problém žuly, 2. Komorní Hůrka, Mariánské Lázně, Cheb a problém čediče, 3. Teplice, Horní Slavkov a cínovcová parageneze, 4. Goethova teorie krystalizace a tvorby struktur.

Sedmáctkrát pobyl Goethe v letech 1785–1823 v Čechách, celkem více než 3 roky. V Karlových Varech, kde Goethe pobyl třináctkrát, se seznámil již v roce 1785 s řezačem kamenů J. Müllerem, pro jehož prodejní sbírku 100 karlovarských minerálů a hornin zhotovoval v roce 1807 popis⁴. Ve svých doprovodných výkladech k tomuto spisu [225–243] vychází Goethe z jemno- a hrubozrnné karlovarské žuly a z velkých živců v ní („Doppelkristalle“), jež později nazývá podle výkladu mineraloga C. S. Weiße, kterého potkal v létě 1818 v Karlových Varech, stručně „karlovarská dvojčata“ [524] (dvojčatění ortoklasu v rovině (010) podle osy [001]). Detailně pojednává o přeměně těchto živců na kaolin („Porzellanerde“) [226–228, 600, 605] a v souvislosti s jím rozlišuje pouzdrový („Kapselton“) a porcelánový jíl („Porzellanton“) [238]. Hustota a tvrdost mu slouží k charakterizaci porcelánového jaspisu [239]. Kromě kaolínů a jílu se zmiňuje o kvalitě čistých živců u Dalovic, které se staly základem zdejší výroby kameniny (a později porcelánu) [229]. Závod v Dalovicích znal Goethe ze šesti návštěv⁵. Později (1819) také navštívil porcelánku ve Staré Roli⁵. Opakovaně sbírá jíly a jílovce, vyjadřuje se k jejich vzniku a zajímá se o jejich aplikace [300–302].

Problém Komorní Hůrky se stal paradigmatem v historickém střetu (mezi „neptunisty“ a „vulkanisty“) týkající se mořského resp. vulkanického původu čediče a otázky existence tzv. pseudovulkanických produktů, prý vzniklých samovznícením uhelných slojí. Při prvním seznámení s touto problematikou (1808) se Goethe přiklání k vulkanickému původu, stejně jako I. v. Born, jehož spis⁶ znal, v pozdější době jeho stanovisko nejednoznačné a s K. M. Šternberkem vymýšlí projekt (horizontální vrt) k ověření, zda Komorní Hůrka kráter má či nikoliv. Cituje v souvislosti s touto problematikou [583] také spis L. A. Dlaska [7]. Goethe začíná poté studovat tavitelnost hornin též experimentálně („pyro-technische Versuche im Töpferofen“) [271, 440, 462–465, 592], přičemž mu asistuje chemik J. W. Döbereiner. Dochází k závěru, že se většina hornin a minerálů (např. augit) tavit nedá a při vysokých teplotách pouze oxiduje (zčervenání při oxidaci železa) resp. se rozduhuje [531–532]. Tavitelnost pozoruje pouze u čediče. Průmyslová výroba tvárnice a dlaždic z taveného čediče (petrosityly či petrokrystony) existuje v okolí Mariánských Lázní dodnes.

Z Teplic podniká Goethe výlety na různé lokality v okolí i na saskou stranu a studuje cínovcovou paragenezi. Všímá si také podobného ložiska v Horním Slavkově [273–274]. Opakovaně poskytuje výčet většiny významných minerálů této parageneze (cínovec, wolframit, scheelit, fluorit, apatit, hematit [274]), která zůstala dodnes paradigmatickou ve výuce mineralogů. Goetheho vysvětlení vzniku cínových rud a paragenetických minerálů spočívá v „doznění žulové epochy“ a v přechodu na „cínovou formaci“. Toto vysvětlení se kryje

v mnohém se současnou představou, že cínovcová parageneze vznikla v průběhu pozdě-magmatické (hydrotermálně-pneumatolytické) fáze po ztuhnutí velké části žulového plutonu. U Teplic navštěvuje i uhelný důl v Duchcově, kde vidí doutnající uhelné sloje, což ovlivňuje jeho názory ohledně pseudovulkanických produktů [254].

Goethova teorie krystalizace a tvorby struktur patří k nejsložitějším myšlenkám jeho mineralogie. Je evidentní, že Goethe zde dochází k závěrům, které jsou dnes znovu předmětem aktuálního výzkumu (např. jeho poznatek v souvislosti se ztuhnutím a s trhlinami v horninách, že „příroda nedělá nic ve velkém, co by nedělala také v malém“ [384–385], který naznačuje aspekt fraktální geometrie) a naráží na problémy dodnes nevyjasněné, např. tvorbu makroskopických struktur (čedičových sloupců, zvětraných žul, přepálených cihel, tvar trhlín ve vysušených jílech atd.). Omylem zařadí Goethe k této problematice i Purkyňovy obrázky na skleněných destičkách na podporu své (v této obecnosti mylné) hypotézy o „ztuhnutí otřesem“ [383–389].

Jak známo, nebyl Goethe matematice nakloněn a propagoval přírodovědu bez matematiky. Podobně pochyboval o praktické užitečnosti krystalografie, ačkoliv uznává, že právě ona „stejně jako stechiometrie, oryktognosta (tj. mineraloga) zdokonaluje“ [536]. Oproti dodnes rozšířenému předsudku však dokladují veškerá dosud publikovaná vyjádření Goetha i jeho současníků, že byl jasným přívržencem experimentů v přírodovědě a že ho nesmírně zajímal problém aplikace přírodních surovin v lidské tvorbě.

LITERATURA

1. Goethe J. W.: *Schriften zur Geologie und Mineralogie. Schriften zur Meteorologie* (Hölder H., Wolf E.). Gesamtausgabe der Werke und Schriften (Stuttgarter Ausgabe) Band XX. J. G. Cotta'sche Buchhandlung Nachfolger, Stuttgart 1960.
2. Goethe J. W.: *Schriften zur Allgemeinen Naturwissenschaft – Morphologie – Geologie* (Kuhn D., Wankmüller R.). Goethes Werke (Hamburger Ausgabe) Band XIII (Naturwissenschaftliche Schriften I). 10. Auflage. Verlag C. H. Beck, München 1989.
3. Goethe J. W.: *Schriften zur Allgemeinen Naturlehre, Geologie und Mineralogie* (Engelhardt v. W., Wenzel M.). Sämtliche Werke (Frankfurter Ausgabe) Band XXV. Deutscher Klassiker Verlag, Frankfurt/Main 1989.
4. Goethe J. W.: *Sammlung zur Kenntnis der Gebirge von und um Karlsbad, angezeigt und erläutert von Goethe*. Soukromný tisk, Karlsbad 1807. Nové vydání: Gottlieb Haase Söhne, Prag 1832.
5. Kybalová J.: *Kamenina v Čechách a na Moravě*. Panorama, Praha 1993.
6. Born I., v.: *Schreyben über einen ausgebrannten Vulcan bey der Stadt Eger*. Prag 1773.
7. Dlask L. A.: *Versuch einer Naturgeschichte Böhmens*. Prag 1822.

S17 FRANTIŠEK WALD AND THE EARLY TWENTIETH CENTURY MIXTURE THEORIES

WILLI PABST, EVA GREGOROVÁ,
and EVA TÝNOVÁ

Department of Glass and Ceramics, ICT Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: pabstw@vscht.cz

The concept of general mixtures, though occurring in natural philosophy since Anaxagoras¹, has become a concept of exact science as late as 1957, when Truesdell formulated his “principle of superposition”². Mixtures in this relatively new general sense comprise single-phase mixtures (gas mixtures, liquid solutions, glasses and mixed crystals, i.e. solid solutions) as well as multiphase mixtures (suspensions, emulsions, granular and porous systems, composite solids) including their counterparts in the colloidal size range (sols, gels, smokes, fogs, foams and nanocomposite solids). With this notion of a mixture, which is based on continuum mechanics and thermodynamics (“ational thermomechanics”), the properties of the constituents are taken to be primitive quantities without recourse to whether or how they can be measured. The adequate interpretation and exploitation of this fact is given by the “principle of mixture invariance” found by Samohýl and Šilhavý³ in 1990. The immense interest in colloid science at the beginning of the 20th century was one of the driving forces towards a more general conception of mixtures, emphasizing the crucial role of interfaces in disperse systems and the analogies with the kinetic theory of gases^{4,6}. In 1902 Duhem formulated his neo-Aristotelian view of mixtures⁷, which is in many aspects remarkably close to modern views, with a continuous transition from chemical compounds via non-stoichiometric and metable phases to nanocomposites and “purely mechanical” mixtures. Modern materials science with its non-equilibrium processing methods and high-performance equipments can readily produce many of the intermediate materials between chemical compounds and “purely mechanical” mixtures⁸.

A different, but closely related, driving force on the way to the new mixture theories was the clarification of the concept and notion of “phase”. This has been done originally by Gibbs⁹ in 1876, but shortly afterwards the idea as well as Gibbs’ method of using geometry in chemistry was taken up and propagated by František (Franz) Wald (1861–1930). With his large amount of practical experience and detailed knowledge concerning mixtures of metals (alloys), gained during his employment as a chief chemist at the Poldi metallurgical works at Kladno, he was not inclined to accept the simplifying views on mixtures held by the majority of chemists of his time. Reviving older views of Berthollet¹⁰ and methods of Richter¹¹ and closely referring to Gibbs, Wald developed an abstract continuum chemistry that culminated in his work “Chemistry of Phases”¹² in 1918. Based on Wald’s published papers^{13–20}, his book on phase chemistry¹² and his correspondence with

Gibbs, Duhem and others²¹, the present study gives a brief account of Wald’s role in the development of 20th century mixture theories. It is shown that – despite of Wald’s too polemical rejection of atomism – his work has gained new actuality by the recent achievements in theory (rational thermomechanics) and practice (materials science and technology).

LITERATURA

1. Anaxagoras: Fragmente, pp. 156–229. In: *Die Vorsokratiker II – Greek and German* (ed. and transl. J. Mansfeld). Philipp Reclam Jun., Stuttgart 1993.
2. Truesdell C.: *Rend. Accad. Lincei* 22 (8), 33–88 and 158–166 (1957).
3. Samohýl I., Šilhavý M.: *Arch. Rat. Mech. Anal.* 109, 299 (1990).
4. Ostwald W.: *Grundriss der Kolloidchemie*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1912.
5. Zsigmondy R.: *Kolloidchemie* (5th edition). Verlag Otto Spamer, Leipzig 1925.
6. Einstein A.: *Ann. Physik* 19, 289 (1906) and 34, 591 (1911). In *Investigations on the Theory of Brownian Movement* (ed. R. Fürth). Dover, New York 1956.
7. Duhem P.: *Le mixte et la combinaison chimique – Essai sur l’évolution d’une idée* (1902). (Texte revu par I. Stengers). Fayard, Paris 1985.
8. Suryanarayana C. (ed.): *Non-Equilibrium Processing of Materials*. Pergamon, Amsterdam 1999.
9. Gibbs J. W.: On the equilibrium of heterogeneous substances (1876). In: *The Scientific Writings of J. W. Gibbs*. Vol. 1. Longmans, London 1906. In German in: J. W. Gibbs: *Thermodynamische Studien* (transl. W. Ostwald). Leipzig 1892.
10. Wald F., in: *Annalen der Naturphilosophie*. Erster Band. (ed. W. Ostwald), (15–19, 182–216). Verlag von Veit & Comp., Leipzig 1902.
11. Ostwald W.: Ein österreichischer J. B. Richter (1907). In: *Die Forderung des Tages* (W. Ostwald). Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1910.
12. Wald F.: *Chemie fasí* (Chemistry of Phases, in Czech). Česká akademie věd a umění, Prague 1918.
13. Wald F.: *Z. Phys. Chem.* 18, 337 (1895); 19, 607 (1896).
14. Wald F.: *J. Phys. Chem.* 1, 21 (1896–97).
15. Wald F.: *Z. Phys. Chem.* 22, 253 (1897); 23, 78 (1897).
16. Wald F.: *Z. Phys. Chem.* 24, 315 (1897).
17. Wald F.: *Z. Phys. Chem.* 24, 633 (1897).
18. Wald F.: *Z. Phys. Chem.* 25, 525 (1898).
19. Wald F.: *Z. Phys. Chem.* 28, 13 (1899).
20. Wald F.: *Chem. Listy* 3, 281 (1909).
21. Pinkava J. (ed.): *The Correspondence of the Czech Chemist František Wald with W. Ostwald, E. Mach, P. Duhem, J. W. Gibbs and other Scientists of that Time*. Academia, Prague 1987.

SEZNAM POSTERŮ

Sekce 1 (Anorganická chemie)

- S1.01 B. Doušová, D. Sedmidubský a A. Strejc
 S1.02 O. Smrčková, D. Sýkorová a P. Vašek
 S1.03 D. Sýkorová, O. Smrčková a P. Vašek
 S1.04 P. Zarzycki
- Stanovení aktivního kyslíku v oxidových fázích se směsnou valencí Bi-Sr-Ca-Cu-O supravodiče s oxidy přechodných kovů
 Chování supravodičů Bi-Sr-Ca-Cu-O ve vodných roztocích
 Modelling of ion adsorption process at the oxide/electrolyte interface.
 Lack of coincidence of CIP and PZC
- S1.05 J. Gabčová a V. Danielik
 Termodynamická analýza fázového diagramu systavy Na₃AlF₆-NaF-Na₂SO₄
- S1.06 J. Vídenský, I. Sedlářová, V. Glaser a P. Jirků
 Studium textury magnezitu v průběhu reakce s kyselinou dusičnou
- S1.07 P. Čermák, V. Glaser, J. Vídenský a M. Moravec
 Studie vlivu sulfidace na texturu oxidu zinečnatého
- S1.08 I. Jandová, K. Bimová a V. Mejta
 Studium procesu elektrodeionizace
- S1.09 P. Schwendt, Z. Varga a M. Herceková
 Syntéza, charakterizácia a termický rozklad K₃[V₂O₂(O₂)₄(IO₃)]
- S1.10 E. Rakovský a L. Žúrková
 Vzťah medzi polohou protónov v (H₂V₁₀O₂₈)⁴⁻ a IČ spektrami
- S1.11 M. Erben, J. Vinklárek a I. Pavlík
 Studium elektronových vlastností komplexů typu CpMX₃
- S1.12 M. Pavlišta, M. Erben, J. Vinklárek a I. Pavlík
 Studium vibračních spekter metallocenových komplexů typu...
- S1.13 M. Maloň, Z. Trávníček, K. Doležal a J. Rolčík
 Ni(II), Cu(II), Pd(II) a Pt(II) komplexy s 6-(4-chlorbenzylamino)purinem
- S1.14 M. Nádvorník
 Diorganyl- a triorganylcínitité komplexy s vybranými Schiffovými bázemi
- S1.15 M. Pavlíček, R. Pastorek, Z. Trávníček a J. Marek
 Ni(II)-hexamethylendithiokarbamáty s trifenyl- či tributylfosfanem jako směsnými ligandy
- S1.16 P. Kopel, Z. Trávníček, J. Walla, M. Spurná, Z. Černošek a J. Marek
 Komplexy mědi, niklu, kobaltu a zinku s trithiokyanurovou kyselinou a N-donorovými ligandy
- S1.17 A. Smička, V. Buchta a K. Handlír
 Příprava, struktura a fungicidní aktivita N-substituovaných aminoethanthiolátů di- a tributylcínitých
- S1.18 M. Wasielewski, M. Bebenek, and J. Zaleski
 Crystal and molecular structure of Fe(CrO₄)(OH)(phen)₃.5.10H₂O
- S1.19 J. Tatiarsky a P. Schwendt
 Monoperoxokomplexy vanádu (V) so zmiešanou koordinačnou sférou
- S1.20 B. Hálová a J. Ondráčková
 Studium koordinačních center některých metaloproteinů
- S1.21 D. Mikloš, V. Jorík, M. Palicová, P. Segla a M. Melník
 Štúdium štruktúry pyridínkarboxylátomeďnatých komplexov. Kryštálová štruktúra [Cu₂(2-MeSnic)₄(DMF)₂]
- S1.22 J. Paharová, J. Černák, J. Skoršepa a W. Massa
 Kryštálová štruktúra dvoch kyanokomplexov s tridentátnym amínovým ligandom
- S1.23 M. Sivák, M. Maďarová, J. Marek, and J. Benko
 New cationic monoperoxo complex and first onoperoxo-diperoxo complex of vanadium(V) with picolinamide
- S1.24 V. A. Girenko a J. Y. Hristov
 Magnetic stabilization of admixtures
- S1.25 B. Dudová, M. Mičková, D. Hudecová, M. Palicová a M. Melník
 Antifungálna aktivita Cu zlúčenín
- S1.26 J. Valentová, R. Horáková a J. Sokolík
 Radioprotektivní účinek salicylátomeďnatého a zinečnatého komplexu

- S1.27 *O. Švajlenová, L. Sirotková a J. Vančo* Koordinačné vlastnosti a antimikróbna aktivita izotiokyanáto-(*N*-salicylidénaminoacidáto)mednatanov draselných
- S1.28 *A. Valent, O. Švajlenová, Z. Ďuračková a M. Kohútová* Biologicky aktívne mednaté komplexy Schiffových zásad
- S1.29 *M. Makarska and S. Radzki* Spectrophotometric investigation of the interaction between cationic porphyrins and adenine, adenosine or ATP

Sekce 2 (Organická a farmaceutická chemie, biochemie)

- S2.01 *B. Horváth, M. Sališová, E. Solčániiová, and A. Boháč* The diastereoselectivity of [3+2] cycloaddition of (η^1 -butenyl)Fp complexes – unexpected deannulation of the skeleton
- S2.02 *A. Almássy, M. Sališová, A. Boháč, and M. Rosenblum* The methodology of enantioseparation of η^4 -2-methyltropone irontricarbonyl complexes
- S2.03 *B. Stepien, T. M. Krygowski, and M. K. Cyranski* Aromaticity of substituted fulvenes
- S2.04 *E. Pindelska, T. M. Krygowski, and M. K. Cyranski* Angular group induced bond alteration (AGIBA) – a new kind of the substituent effect detected in structural chemistry
- S2.05 *J. Literák a P. Klán* Bezelektrodová rtuťová výbojka ve fotochemii
- S2.06 *K. Sporka a M. Navrátilová* Syntéza adamantanu na zeolitických katalyzátorech
- S2.07 *J. Kvíčala, J. Czernek, R. Hrabal, O. Paleta, S. Böhm a I. Bartošová* Chemie a nízkoteplotní ^{19}F NMR spektroskopie fluorovaných derivátů ethenyl- a silylmethylithia
- S2.08 *M. Trávníček a M. Potáček* Selektivita 4-toluensulfonamidických derivátů fenanthridiniových azomethinylidů v 1,3-dipolární cykloadici s olefinickými dipolarofily
- S2.09 *J. Pospíšil, M. Trávníček a M. Potáček* Selektivita 1,3-dipolárních cykloadicí *N*-substituovaných karbamoylem stabilizovaných azomethinylidů
- S2.10 *R. Vícha a M. Potáček* Využití halogenidů kovů na transmetalaci Grignardových činidel při přípravě 1-adamantylmethylketonu
- S2.11 *P. Šafář, F. Považanec, A. Koreňová, and N. Prónayová* Some transformation of activated furan derivatives
- S2.12 *K. Palát and M. Stevens* Use of Suzuki cross-coupling reaction for the synthesis of 9-substituted acridines
- S2.13 *J. Bielavský, I. Zajíčková, M. Bielavská a J. Cabal* Rozklad biskvarterních pyridiniových solí s 2-butenovým spojovacím řetězcem
- S2.14 *E. Jedlovská, L. Fišera, and A. Lévai* Preparation of heterocyclic spirocompound *via* 1,3-dipolar cycloaddition reactions
- S2.15 *P. Kosák a A. Hrabálek* Syntéza rozvětvených nasycených alkoholů
- S2.16 *O. Navrátil, Z. Koblíha, E. Halámek a Z. Skaličan* Studium vlastností 1-chlor-2-ethylthioethanu extrakční metodou s využitím radioaktivních indikátorů
- S2.17 *R. Šebesta and M. Sališová* Derivatives of (*S*)-1-ferrocenylmethyl-(2-methoxymethyl)pyrrolidin e – new ligands with planar chirality
- S2.18 *M. Baláž, A. Solladié-Cavallo, and M. Sališová* Synthesis of a new chiral auxiliary
- S2.19 *A. Solladié-Cavallo, C. Marsol, C. Suteu, and F. Garin* New chiral modifiers for asymmetric hydrogenation of carbonyl groups using Pt-catalyst
- S2.20 *D. Végh, K. Hrnčariková, P. Zálupský, and G. Čík* Synthesis and reactivity of new *N*-pentafluorophenylpyrrole derivatives
- S2.21 *J. Krajčovič, D. Végh, G. Čík, and T. Pálszegi* Selective synthesis of α -substituted oligothiophenes with 3,4-bis-dodecylthiophene group
- S2.22 *Z. Végh and D. Végh* The novel stepwise synthesis of thiophene oligomers with repeating 3,4-substituted thiophene building blocks
- S2.23 *F. Hampl, R. Cibulka, H. Kotoučová, and F. Liška* New types of hydrolytic micellar catalysts

- S2.24 R. Cibulka, F. Hampl, J. Ludvík, T. Martinů a F. Liška
Komplexy alkyl-azinyketoximů – komponenty metalomicelárních hydrolytických katalyzátorů
- S2.25 J. Pícha, R. Cibulka, F. Hampl a F. Liška
Substituované acetofenoximy a benzaldoximy jako katalyzátory hydrolyzy esterů
- S2.26 Al Sabbari Abdo, R. Hrdina a L. Burgert
Polyfunkční reaktivní barviva na bavlnu
- S2.27 O. Machalický and J. Vaněrka
Fluorescence probes. Photochemical reactions of 4-azidoderivatives of stilben-2,2'-disulfonic acid
- S2.28 M. Peřina, I. Boudová, K. Waisser a J. Kaustová
Protituberkulózní deriváty *N*-benzylsalicylamidu
- S2.29 J. Cabal, K. Ševčíková a J. Bielavský
Hydrolyza arteficiálních substrátů s *N*-methylpyridiniovým skeletem acetylcholinesterasou
- S2.30 K. Vávrová, A. Hrabálek a P. Doležal
Syntéza chirálních akceleračních transdermálních penetrace
- S2.31 J. Kočí, V. Klimešová a J. Kaustová
Syntéza derivátů benzothiazolu s předpokládanou antimykobakteriální aktivitou
- S2.32 L. Kubicová, H. Dostál, K. Waisser a J. Kaustová
Syntéza a antimykobakteriální aktivita 3-arylchinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithionů
- S2.33 K. Králová, L. Kubicová, M. Peřina, and K. Waisser
Inhibition of Hill reaction in spinach chloroplasts by substituted *N*-benzylsalicylamides
- S2.34 M. Šustr, K. Králová, L. Kubicová, and K. Waisser
Synthesis and herbicidal activity of thiosalicylanilides
- S2.35 B. Kopecká, F. Kopecký a P. Kaclík
Účinnost solubilizace nimodipinu hydroxypropyl-substituovanými cykloextriny
- S2.36 Š. Stankovský, K. Špirková, and Z. Zahradná
Preparation of some [(4-oxoquinazolin-3(4*H*)-yl)alkanoyl, resp. aroyl] glutamates
- S2.37 K. Špirková and Š. Stankovský
Annellation to the quinazoline ring. Preparation of some substituted 1,2,4-triazinoquinazolines
- S2.38 J. Tóth, M. Remko a M. Nagy
Konformační analýza derivátů izoflavónu. Vplyv substitúcie (-OH, -OCH₃) na kruhu A
- S2.39 J. Tóth, M. Remko a M. Nagy
Konformační analýza derivátů izoflavónu. Vplyv substitúcie (-OH, -OCH₃) na kruhu B
- S2.40 B. Kratochvíl, M. Hušák a A. Jegorov
Srovnávací studie konformací cyklosporinů v krystalickém stavu
- S2.41 P. Ivanko a J. Gonda
Stereoselektivná syntéza linkosamínov
- S2.42 L. Hušáková, J. Dvořáková, S. Riva, Z. Huňková a V. Křen
Enzymový přenos 6-acylovaných glykosylů
- S2.43 R. Štarha, V. Smolka a Z. Lacný
Identifikace alkaloidů v rostlinách *Turbinicarpus schmidieckeanus* var. *klinkerianus*
- S2.44 L. Martínková, V. Křen, L. Cvak, M. Ovesná a I. Přepechalová
Biotransformace lysergamidu buňkami *Rhodococcus equi* A4
- S2.45 P. Kaclík, M. Vojteková, Z. Gál a F. Kopecký
Elektrody s membránami z PVC a polystyrénu selektivně na tenzidový kation
- S2.46 I. Korelus and K. Mertas
Chromatographic separation of nitrophenylporphyrins
- S2.47 J. Sponar a J. Sponar
Neověřené aplikace mikrokolorimetrické sulfosfosovanilinové reakce

Sekce 3 (Anorganické materiály)

- S3.01 P. Chuchvalec, J. Leitner a D. Sedmidubský
Predikce slučovacích tepel pevných oxidů
- S3.02 J. Leitner, J. Stejskal a P. Voňka
Termodynamické aspekty přípravy vrstev (Al, Ga)N metodou MOVPE
- S3.03 L. Sýkorová, P. Šulcová a M. Trojan
Kondenzované fosforečnany jako speciální anorganické pigmenty
- S3.04 Ž. Mesíková, P. Šulcová a M. Trojan
Nové možnosti syntézy spinelových pigmentů

- S3.05 *J. Luxová, M. Trojan a P. Šulcová* Využití odpadních surovin pro syntézu antikoročních pigmentů
 S3.06 *R. Dvořáková, P. Šulcová a M. Trojan* Barevné pigmenty na základě sloučenin titanu
 S3.07 *H. Střítecká a P. Šulcová* Inkluzní pigment typu Fe₂O₃-SiO₂
 S3.08 *P. Šulcová a M. Jarešová* Nové keramické pigmenty
 S3.09 *E. Gregorová, J. Havrda, W. Pabst a A. Šutová* Composites and nanocomposites in the system alumina-zirconia
 S3.10 *W. Pabst, E. Gregorová, J. Havrda a B. Krčmová* X-ray studies of ATZ nanocomposites
 S3.11 *L. Rybaříková, H. Hradecká a P. Jiříček* Snížení výluhů olova z olovnatých skel úpravou povrchu
 S3.12 *G. Kejmarová a A. Gryčová* Povrchové vrstvy na sklech připravené metodou sol-gel a jejich chemická odolnost
 S3.13 *L. Robešová, L. Svoboda a L. Havelková* Využití syntetických polymerů a vosků při obalování granulovaných hnojiv
 S3.14 *D. Berková, V. Matějec, M. Chomát, I. Kašík a J. Skokánková* Příprava speciálních optických vláken pro chemickou detekci uhlovodíků ve vodě

Sekce 4 (Analytická chemie, chemometrie)

- S4.01 *L. Novotný, B. Yosipchuk a M. Dřevínek* Amalgamové stříbrné elektrody samostatně i do průtokového analyzátoru pro voltametrická měření
 S4.02 *L. Novotný, T. Navrátil, P. Bašová a S. Sander* Mezifázová aktivita vybraných komplexů V, Mo a U na rtuťové elektrodě za podmínek voltametrické analýzy
 S4.03 *D. Pěchová a M. Kotouček* Voltametrické stanovení 6-benzylaminopurinu a jeho ribosidu na rtuťové elektrodě
 S4.04 *J. Skopalová, M. Kotouček, K. Lemr, L. Čáp a R. Seifried* Elektrochemické chování a voltametrické stanovení metribuzinu a metamitronu na rtuťových elektrodách
 S4.05 *A. Ferancová, E. Korgová, J. Labuda a W. Kutner* Stanovenie tricyklických antidepresív elektrodou modifikovanou cyklodextrínovým polymérnym filmom
 S4.06 *D. Sichertová, L. Kvítek a D. Milde* Extrakční stanovení Cu^I pomocí bathofenanthrolinu
 S4.07 *T. Navrátil, Z. Dlasková, M. Kopanica a L. Novotný* Nové postupy a metody při stanovování míry intoxikace člověka těžkými kovy
 S4.08 *E. Bednářová a L. Svoboda* Chromatografie polyfosfátů
 S4.09 *G. Addová, L. Soják, R. Kubinec, and A. Boháč* The comparison of GC behaviour of acyclic C₅–C₈ alkenes on squalane and silicone OV-1 stationary phases
 S4.10 *M. Hutta, M. Chalányová, R. Góra, A. Bednářiková a A. Lanč* Vývoj metódy pre stanovenie kokcidostatík amprólia a etopabátu vo vajciach metódou IP-RPHPLC
 S4.11 *H. Zahradníčková, P. Berková, P. Šimek, and M. Hodková* HPTLC, capillary GC and electrospray mass spectrometry of phospholipids in the study of cold acclimation of insect
 S4.12 *K. Hroboňová, J. Lehotay, and J. Čížmárik* HPLC enantioselective separation of alkylsubstituted esters of phenylcarbamic acid on teicoplanin stationary phase
 S4.13 *M. Pumera, J. Muzikář, J. Berek, and I. Jelínek* Determination of amino derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons using capillary electrophoresis
 S4.14 *R. Matalová, I. Jelínek, J. Barbe, and M. Pumera* Analytical evaluation of newly synthesized acridine derivatives by capillary electrophoresis
 S4.15 *R. Vlašánková a L. Sommer* Extrakce mikrokonztrací platinových kovů do pevných sorbentů a jejich stanovení metodou ICP-AES
 S4.16 *R. Štěpánková, L. Jančář a L. Sommer* Příspěvek ke stanovení chlorfenolů metodou spektrofotometrie v UV a VIS
 S4.17 *J. Čapek a M. Meloun* Porovnání metod určujících počet komponent z UV-VIS spekter
 S4.18 *A. Košťuriak, K. Flórián a Z. Tokár* Štúdium chelátotvorných vlastností 3-fenylhydrazón-2,3-dioxindolu
 S4.19 *A. Hanudel, A. Košťuriak a K. Flórián* Vplyv pH na štruktúru 3-tiosemikarbazón-2,3-dioxindolu

- S4.20 A. Hanudel, A. Košturiak a K. Flórián Fotometrické štúdiu acidobazických rovnováh 2,3-dioxindolu v roztokoch rôznych pH
- S4.21 A. Hanudel, A. Košturiak a K. Flórián a Z. Sisáková Regresné metódy tvorby chemického modelu pri štúdiu acidobázických rovnováh
- S4.22 M. Kodl a M. Hill Využití transformací při zpracování biologických dat
- S4.23 M. Bielavská a J. Kassa Stanovení dopaminu, 5-hydroxytryptaminu a jejich metabolitů v mozku potkana metodou HPLC

Sekce 5 (Potravinařská chemie a biotechnologie)

- S5.01 K. Zdeňková, D. Pintérová, J. Pazlarová a K. Demnerová Výběr vhodných extrakčních metod pro detekci transgenní DNA
- S5.02 K. Uzunova, A. Vassileva, R. Mandeva, A. Dereková, V. Ivanova, A. Tonkova a M. Kambourova Production of thermostable inulin-degrading enzyme by thermophilic *Bacillus* sp. 11
- S5.03 J. Totušek, N. Vrchotová, J. Tříška a L. Marečková Resveratrol v červených vínech z jihomoravských vinařských oblastí
- S5.04 J. Lachman, M. Orsák a V. Pivec Obsah rutinu v jerlínu japonském, pohance obecné a routě vonné
- S5.05 J. Očenášková, J. Kopecký, O. Foltýn a D. Štys Secondary carotenoids in algae
- S5.06 B. Slovák, I. Márová a M. Drdák Vliv vybraných stresových faktorů na produkci karotenoidů kvasinkou *Rhodotorula glutinis*
- S5.07 M. Poláková, D. Kramářová, I. Márová a M. Drdák Možnosti stanovení kyseliny askorbové v potravinách metodou HPLC
- S5.08 I. Bohačenko, H. Vydrová a V. Psota Měření distribuce velikosti škrobových zrn v obilných materiálech
- S5.09 Z. Kučerová and J. Kučera Electrophoretic characterization of aspartic proteinases of different origin

Sekce 6 (Chemie ŽP, procesy na ochranu životního prostředí)

- S6.01 L. Horáková a M. Pöschl Výskyt 137-Cs v orných půdách České republiky
- S6.02 R. Mračnová, R. Kubinec, and L. Soják SbWE-PTI-GC determination of VOCs in soil and sediment
- S6.03 F. Šeršeň and K. Králová EPR study of interactions between heavy metals and photosynthetic apparatus of spinach chloroplasts
- S6.04 E. Jírovcová a L. Novotný Studium adsorptivity hydrochinonu a *p*-benzochinonu a možnosti jejího využití pro separaci z vod
- S6.05 D. del Favero, P. Klán, A. Ansorgová a I. Holoubek Fotochemie chlorbenzenů v ledu
- S6.06 J. Frolík, M. Špryngar, O. Kofroňová, P. Baldrian a J. Gabriel Morfologické změny indukované v kulturách dřevokazných hub stressovými koncentracemi těžkých kovů
- S6.07 M. Špryngar, P. Baldrian a J. Gabriel Vliv olova, kadmia a mědi na enzymy lignolytického komplexu dřevokazné houby *Pleurotus ostreatus*
- S6.08 D. Elhottová, J. Tříška, and A. Lukešová Soil cyanobacteria – a source of polyunsaturated acids in soil food chains
- S6.09 J. Ludvík, F. Riedl a P. Zuman *In vitro* studium degradace 1,2,4-triazinových herbicidů: role redukce při odbourávání metamidronu
- S6.10 T. Gregor, E. Breierová, V. Sasinková, E. Stratilová a M. Fišera Účinek extracelulárních kvasinkových glykoproteinů a rostlinného pektinu na detoxifikaci Cd²⁺ iontů z prostředí
- S6.11 K. Králová, F. Šeršeň, M. Miletín a M. Doležal Carbamate-type inhibitors of Hill reaction in spinach chloroplasts
- S6.12 J. Johanisová a M. Novotná Komplexotvorné schopnosti půdních huminových látek vůči těžkým kovům
- S6.13 J. Kizlink Chemické prostředky na ochranu dřeva na bázi kovových solí

- S6.14 Z. Cihlářová, M. Kaláb, J. Kučerík,
L. Lapčík a M. Pekař
Lignit jako neenergetická surovina
- S6.15 R. Mračnová, R. Kubinec,
A. Eszényiová, A. Kraus, and L. Soják
Biogenic and petroleum origin of nonpolar extractable compounds
- S6.16 R. Mračnová, R. Kubinec,
A. Eszényiová, A. Kraus, R. Góra,
and L. Soják
HTCGC analysis of asphaltic contamination
- S6.17 A. Šimová
Emisie zo skladovania organických kvapalín
- S6.18 E. Bednářová
Tepelné namáhání bentonitu
- S6.19 I. Kudrnáčová a Z. Čechová
Těsnění úložišť vysoce radioaktivního odpadu
- S6.20 H. Krýsová, J. Krýsa, J. Hubáčková,
J. Tříška, K. Růžičková a J. Jirkovský
Fotokatalytická degradace atrazinu v povrchových vodách
- S6.21 V. Pišková a Š. Klementová
Izolace triazinových herbicidů z přírodních vzorků metodou extrakce na pevné fázi
- S6.22 J. Stara a F. Chmel
Intenzifikace čistírny odpadních vod České Budějovice
- S6.23 L. Svoboda, K. Zimmermannová
a P. Kalač
Obsahy rtuti, kadmia a olova v jedlých houbách z imisní oblasti dvou kovohutí

Sekce 7 (Fyzikální chemie a chemická fyzika, jaderná a laserová chemie)

- S7.01 L. Kvítek, Z. Staněk a A. Julák
Vliv termodynamických podmínek na kinetiku heterogenně katalyzované redukce stříbrných iontů
- S7.02 Z. Sádovský, G. Franková a V. Velich
Studium kinetiky krystalizace kyseliny močové *in vitro*
- S7.03 L. Novotný
Kompresní a kompresně-expanzní elektrody, mezifázová rozhraní a efekty s tím spojené
- S7.04 L. Novotný
Způsob elektrokapilárních měření mezifázové aktivity ekologicky a biologicky aktivních látek
- S7.05 L. Novotný
Hodnocení elektrosorpcce bioaktivních surfaktantů, adsorpční izotermy a vztahy
- S7.06 M. Banciřová, S. Girotti,
and J. Lasovský
Determination of reactive oxygen species based on chemiluminescence of CLA, FCLA and MCLA
- S7.07 E. Jirásková, T. Nevěčná,
J. Kulhánek a O. Pytela
Stanovení disociačních konstant *ortho*-substituovaných anilinů v pufrech
- S7.08 J. Klíma
Aktivace elektrody ultrazvukem
- S7.09 J. Klíma a J. Ludvík
Sonoelektrochemie na rtuťové elektrodě
- S7.10 M. Hartlová, M. Pekař a Z. Šimek
Kapalinová chromatografie ve studiu mezimolekulových interakcí
- S7.11 R. Prucek a L. Kvítek
Možnosti řízení přípravy koloidních částic stříbra
- S7.12 M. Otyepka, Z. Kříž a J. Koča
Dynamické chování regulačního enzymu cdk2 a komplexu cdk2/inhibitor
- S7.13 K. Eitner, B. Brzezinski,
and G. Schroeder
Kinetics of the protolysis of macrocyclic amines in basic aqueous solution
- S7.14 M. Schulz a J. Koput
The A ¹Π potential energy curve of carbon monoxide molecule
- S7.15 M. Mankowski
Critical point analysis of instabilities in Hamiltonian systems
- S7.16 V. Múčka, R. Silber, M. Pospíšil,
M. Čamra a B. Bartoníček
Vliv modifikátorů na radiační dechloraci PCB
- S7.17 G. Franková, Z. Sádovský
a E. Königsberger
Stanovení rozpustnosti kyseliny močové a urátu amonného

Sekce 8 (Chemie a technologie polymerů)

- S8.01 P. Volfová, V. Chrástová,
L. Černáková, and J. Mrenica
The synthesis and properties of poly(styrene)/poly(butyl acrylate) crosslinked dispersion

- S8.02 *I. Novák a Š. Florián* Vplyv starnutia na modifikáciu polyetylénu elektrickým výbojom
- S8.03 *M. Stach, I. Chodák a I. Lacík* Interakcie polymér-plnivo na základe meraní Payneovho efektu dynamickomechanickou analýzou
- S8.04 *M. Sedláčková, I. Lacík a I. Chodák* Využitie kopolymérov poly(etylén-co-kyselina metakrylová) na kompatibilizáciu kompozitného termoplastu poly(hydroxybutyrát)/drevná múčka
- S8.05 *J. Králová, J. Plešek, V. Rybka, V. Švorčík a O. Ekrť* Dielektrické vlastnosti dotovaného polymethylmethakrylátu
- S8.06 *O. Ekrť, V. Rybka, V. Švorčík a J. Králová* Studium elektrických vlastností struktur kov-polymer-kov
- S8.07 *M. Omastová, S. Podhradská a J. Prokeš* Stabilita elektrických vlastností vodivých polymérnych kompozitov
- S8.08 *K. Ročková, B. Dvořánková a V. Švorčík* Biokompatibilita modifikovaného polyethylénu
- S8.09 *Z. Nógellová a I. Chodák* Vlastnosti zmesí biodegradovateľných polymérov PHB/PVOH
- S8.10 *J. Jůza, J. Kovářová, J. Marelová, J. Zach a Z. Horák* Correlation of selected characteristics of expandable polystyrene
- S8.11 *P. Sysel, R. Hobzová, V. Šindelář a J. Brus* Příprava polyimidů síťovaných polysiloxany
- S8.12 *L. Hřčková, M. Lazár, A. Fiedlerová, and E. Borsig* Radical polymerization and crosslinking of *N*-dodecylmethacrylate
- S8.13 *Z. Špitalský a T. Bleha* Modelovanie prenosu napätia a modulu pružnosti v interlamelárnej fáze polymérov
- S8.14 *D. Stará, R. Vařecha, J. Vaculík a N. Baran* Rozdíly mezi suspensními typy PVC o shodné K-hodnotě z hlediska sorpce a migrace změkčovadla
- S8.15 *Š. Florián a I. Novák* Vplyv interakcie na vlastnosti adhezív

Sekce 11 (Výuka chemie, historie chemie, prezentace chemie veřejnosti)

- S11.01 *J. Reguli a M. Linkešová* Malý prieskum názorov úspešných riešiteľov chemickej olympiády
- S11.02 *I. Hnát* Trojčlenka versus látkové množství?
- S11.03 *P. Koloros* Cílové požadavky na školní chemické experimenty
- S11.04 *J. Zachová a E. Uhlířová* Výuka chemie pro studenty učitelství fyziky na MFF UK
- S11.05 *A. Tóthová a M. Prokša* Vplyv teórie konštruktivizmu na laboratórne cvičenia z organickej chémie
- S11.06 *J. Čipera, M. Bílek a L. Svoboda* Inovace přípravy učitelů k pedagogické reflexi
- S11.07 *J. Halbých a H. Biedermann* Didaktika výukových programů pro chemii
- S11.08 *K. Kolář a K. Myška* Využití počítačových modelů organických sloučenin ve výuce chemie
- S11.09 *F. Liška* Mnemotechnika při výuce organické chemie
- S11.10 *M. Wasielewski* The project method for the high school inorganic chemistry teaching
- S11.11 *L. Jančář* Analytická chemie v učebnicích chemie pro základní a střední školy
- S11.12 *R. Gmoch, A. Szejnberg a J. Hurek* Programové vybavení pro analýzy didaktických testů
- S11.13 *R. Šulcová a J. Borůvková* Koncepcie a realizace pedagogických praxí studentů učitelství chemie a biologie
- S11.14 *M. Jambrich, J. Laček a M. Révus* História chemického priemyslu
- S11.15 *A. G. Pokorný* Zapomenutí se připomínají
- S11.16 *W. Pabst a W. Pabst* Goethe, Čechy a mineralogie
- S11.17 *W. Pabst, E. Gregorová, and E. Týnová* Franz Wald and the early twentieth century mixture theories

SEZNAM ÚČASTNÍKŮ SJEZDU REGISTROVANÝCH K 20.7.2000 S ODKAZY NA PŘÍSPĚVKY

- Adamčíková Lubica Prof.RNDr.DrSc. 7.07, 7.09
Al Sabbari Abdo Saleh Ahmed Ing. S2.26
- Baláz Milan Mgr. S2.18
Balcarová Olga Mgr.
Baldrian Petr Mgr. 6.09, 6.19, S6.06, S6.07
Bálintová Magdaléna RNDr. 1.01
Banciřová Martina Mgr.Dr. S7.06
Banýr Jiří Doc.RNDr.CSc.
Bartošová Michaela Ing. 2.04
Bastl Jan Ing. 6.06
Bednár František Ing. 12.02
Bednářová Eva Ing. S4.08, S4.18
Benda Vít
Beneš Ondřej Ing. 6.01
Beneš Pavel Doc.RNDr.CSc.
Beran Přemysl Ing. 3.04
Berková Daniela Ing.CSc. S3.14
Berková Petra Ing. S4.11
Biedermann Hynek Mgr.PhD. S11.07
Bielavská Marcela Ing. S2.13, S4.23
Bielavský Jiří Ing. S2.13, S2.29
Bílek Petr Mgr.
Bláhová Markéta Ing.
Boček Bohumil Ing.
Boháč Andrej RNDr.CSc. S2.01, S2.02, S4.09
Bouzek Karel Dr. 3.02, 6.20
Brožek Jiří Ing.CSc. 8. 01
Burešová Jitka dipl.tech.
- Cabal Jiří Ing.CSc. S2.13, S2.29
Cibulka Radek Ing. S2.23, S2.24, S2.25
Cierpucha Maciej student
Cyranski Michal Ksawery Dr. 2.01, S2.03, S2.04
- Čadová Růžena RNDr.
Čapek Jindřich Ing. S4.17
Čechová Zuzana Ing. S6.19
Čepička Jaroslav Doc.Ing.CSc.
Černá Zdenka Ing.
Černáková Ludmila Ing.CSc. 8.02, 8.03, S8.01
Červíček Michal Bc.
Červinka Otakar Prof.Dr.Ing.DrSc.
Čífk Gabriel Doc.Ing.CSc. 8.04, S2.20, S2.21
Čípera Jan Doc.RNDr.CSc. S11.06
Čmelík Richard Mgr. 2.05
Čtrnáctová Hana Doc.RNDr.CSc. 11.02
- Daněček František Ing.
Danielik Vladimír Ing.PhD. 1.02, S1.05
Dědek Václav Prof.Ing.CSc.
Del Favero David Mgr. S6.05
- Dlasková Zdeňka Ing. 6.15, S4.07
Doležal Karel Mgr.Dr. S1.13
Doušová Barbora Ing.CSc. S1.01
Drašar Pavel Dr. 2.14
Drbal Karel Prof.Ing.CSc. 6.06
Drlíková Jana PaedDr.
Dudová Barbora Ing. 1.12, S1.25
Ducháček Vratislav Prof.Ing.DrSc. 8.07
Ďurovčíková Radoslava Ing. 3.11
Dušek Bohuslav Ing. 11.03
Dušek Karel Prof.Ing.DrSc. 8.06
Dušková-Smrčková Miroslava Dr.Ing. 8.06
- Eitner Krystian student S7.13
Ekrt Ondřej Ing. S8.05, S8.06
Elhottová Dana RNDr.PhD. S6.08
Erben Milan Ing. 1.04, S1.11, S1.12
Eštoková Adriana Mgr. 6.02
- Fargašová Agáta Doc.RNDr.CSc. 6.11, 6.13
Ferancová Adriana Ing. S4.05
Fischer Oldřich Prof.RNDr.DrSc. 7.06
Fischerová Eva Doc.RNDr.CSc. 7.06
Florián Štěpán Doc.Ing.PhD. S8.02, S8.15
Frolík Jan Bc. S6.06
Frumar Miloslav Prof.Ing.DrSc.
Frýdová Radmila Ing.
- Gabčová Jana Doc.Ing.CSc. 1.02, S1.05
Gabriel Jiří RNDr.,CSc. 6.09, 6.19, S6.06, S6.07
Gembický Milan Ing. 1.09
Gmoch Ryszard Dr.hab. 11.01, S11.12
Góra Róbert Mgr. S4.10, S6.16
Gracias Jiří RNDr.
Gregor Tomáš Ing. S6.10
Gregorová Eva Ing.CSc. S3.09, S3.10, S11.17
Grubhoffer Libor RNDr. CSc.
- Hájíček Josef Ing.CSc. 2.13
Halbych Josef RNDr.CSc. S11.07
Hálová Jaroslava RNDr.CSc. 4.07
Hálová Barbora Ing. S1.20
Hápl František Ing.CSc. S2.23, S2.24, S2.25
Handlír Karel Doc.Ing.CSc. S1.17
Hanika Jiří Prof.Ing.DrSc.
Hanusek Jiří Ing. 2.03
Havlíček David RNDr.CSc. 1.10, 6.04
Hegedusová Alžběta RNDr.PhD. 6.03
Helebrant Aleš Doc.Ing.CSc. 3.10, 3.12
Hemer Ivan Doc.Ing.CSc.
Hill Martin Ing.CSc. 4.06, S4.22
Hlaváč Jan Prof.Ing.DrSc.

- Hloušková Zuzana Ing.
Hnát Ivan PaedDr. S11.02
Holková Zuzana Ing. 3.08
Holoubek Ivan Prof.RNDr.CSc. P06, S6.05
Holub Luděk Ing. 11.09
Horák Josef Prof. Ing. DrSc. P02
Horáková Lenka Ing. S6.01
Horký Jaroslav Ing.
Horwa Aleš Ing.CSc.
Hradecká Helena Ing. S3.11
Hrčková Ludmila Ing. S8.12
Hristov Jordan Y. Prof.Dr. S1.24
Hroboňová Katarína Ing. S4.12
Hrubý Martin
Hušáková Lucie S2.42
- Chuchvalec Pavel Doc.Ing.CSc. 3.01, S3.01
Chutný Bohumír Dr.Ing.CSc.
Chvalová Daniela Mgr.
Chvátal Josef Ing.
Chvátalová Marie Mgr.
- Ivanko Peter Mgr. S2.41
Ivanova Viara Nikolaeva Prof. S5.02
- Jahn Karel RNDr.CSc.
Jančář Luděk Doc.RNDr.CSc. 10.01, 11.07, S4.16, S11.11
Jahnová Věra RNDr. 6.05
Janošek
Janoušková Dagmar Ing. 6.06
Jareš Petr Ing. 6.18
Jedlovská Eva Ing.CSc. S2.14
Jelínek Luděk Ing. 6.17, 6.20
Jelínek František PhDr.
Jirásková Eva Mgr. S7.07
Jírovcová Eva Ing. S6.04
Johanisová Jitka Ing. S6.12
John Jan Doc.Ing.CSc. 7.11, 7.12
Jonášová Lenka Ing. P07, 3.12
Jůza Josef RNDr.CSc. S8.10
- Kačlík Pavol Ing. S2.35, S2.45
Kadleček Jiří RNDr. 10.03
Kalač Pavel Prof.Ing.CSc. 5.02, S6.23
Kejmarová Gabriela Ing. S3.12
Kilian Juraj Dr.Ing.
Kizlink Juraj Doc.Ing.CSc. 6.16, S6.13
Klán Petr RNDr. PhD. 2.02, 10.04, S2.05, S6.05
Klewarová Zdeňka
Klíma Jiří CSc. 7.05, S7.08, S7.09
Klímová Helena Doc.RNDr.CSc.
Kočí Jan Ing. S2.31
Kodl Martin 4.06, S4.22
Kohútová Mária Doc.RNDr.CSc. 1.11, S1.28
Kolář Karel Doc.Ing.CSc. 11.05, S11.08
- Koloros Petr RNDr. S11.03
Konarski Jerzy Prof.Dr.hab. 7.02
Kopecká Božena RNDr.CSc. S2.35
Kopecký František Doc.RNDr.CSc. S2.35, S2.45
Kopel Pavel RNDr.PhD. S1.16
Kopička Karel Ing.PharmDr. 7.13
Korelus Izabela studentka S2.46
Kosák Petr Ing. S2.15
Košturiak Adam Doc.RNDr.CSc. S4.18, S4.19, S4.20, S4.21
Koubek Josef Doc.Ing.CSc. P01
Kozielec Agnieszka studentka
Kozík Tomáš Prof.Ing.DrSc. 3.14
Krajčovič Jozef Ing. S2.21
Krajčovičová Renata Ing.
Králová Jarmila S8.05, S8.06
Kratochvíl Bohumil Prof.RNDr.CSc. S2.40
Krkoška Pavel Doc.Ing.CSc. 12.05
Kružberská Pavla Ing.
Krygowski Tadeusz Prof.Dr.hab. 2.01, S2.03, S2.04
Krysová Hana Ing. 2.12, S6.20
Křen Vladimír Doc.Ing.CSc. 2.07, S2.42, S2.44
Křížek Martin Doc.Ing.CSc. 5.02, 5.03
Kubicová Lenka PharmDr.CSc. S2.32, S2.33, S2.34
Kučerík Jiří Ing. S6.14
Kučerová Zdenka Ing.CSc. S5.09
Kudláčková-Addová Gabriela Mgr. S4.09
Kudrnáčová Iveta Ing.CSc. S6.19
Kult Karel Ing.CSc.
Kupka Karel Ing.
Kvíčala Jaroslav Ing.CSc. S2.07
Kvítek Libor RNDr.CSc. S4.06, S7.01, S7.11
- Lachman Jaromír Doc.Ing.CSc. 5.01, S5.04
Leitner Jindřich Doc.Ing.CSc. 3.01, 3.07, S3.01, S3.02
Lichtenberg Karel RNDr.CSc.
Liptaj Tibor Ing.CSc.
Liška František Prof.Ing.CSc. S2.23, S2.24, S2.25, S11.09
Literák Jaromír S2.05
Loulová Jana
Ludvík Jiří RNDr.CSc. 2.12, S2.24, S6.09, S7.09
Lužáková Vlasta Ing.PhD. S12.01
- Macháček Václav RNDr.DrSc. 4.04
Machalický Oldřich Dr.Ing. S2.27
Makarska Magdalena Mgr. S1.29
Maloň Michal Mgr. S1.13
Mankowski Marcin student S7.15
Martínková Ludmila Ing.CSc. S2.44
Matalová Radka Bc. S4.14
Matějka Petr Mgr.
Matoušek Jiří Prof.Ing.DrSc. 6.12, 6.22
Matucha Miroslav Ing.CSc. 6.07
Matulková Irena
Mečiarová Mária Ing.PhD. 2.09

Mejta Vladimír Doc.Ing. CSc. S1.08
Meloun Milan Prof.RNDr.DrSc. 4.05, S4.17
Merna Jan
Mertas Katarzyna studentka S2.46
Mička Zdeněk Doc.RNDr.CSc. S1.10
Michalíková Anna Ing.CSc.
Míka Martin Dr.Ing. 3.13
Mikloš Dušan Ing.CSc. 1.07, S1.21
Milichovský Miloslav Doc.Ing.DrSc. 12.01
Míšek Tomáš Ing.DrSc.
Moncol Ján Ing. 1.05, 1.12
Mračnová Renáta Mgr. S6.02, S6.15, S6.16
Mrenica Juraj Ing. 8.02, 8.03, S8.01
Mrskoš Antonín Ing.CSc.
Můčka Viliam Prof.Ing.DrSc. S7.16
Myška Karel Mgr. 11.05, S11.08

Nádvořník Milan Doc.Ing.CSc. S1.14
Navrátil Tomáš Dr.Ing. 4.02, 6.15, S4.02, S4.07
Navrátil Oldřich Prof.RNDr.DrSc. S2.16
Nebolová Pavlína Ing. 3.06
Nekvindová Pavla Ing. 3.05
Nepraš Miloš Prof.Ing.DrSc. 2.11
Nógellová Zuzana Ing. S8.09
Nosek Jan student
Novák Igor Ing.PhD. 8.08, S8.02, S8.15
Novák Josef RNDr.CSc.
Novotný Ladislav Doc.Dr.Ing.CSc. 4.02, S4.01, S4.02,
S4.07, S6.04, S7.03, S7.04, S7.05

Očenášková Jitka Ing. S5.05
Ondráčková Jana Ing.CSc. S1.20
Oremusová Jarmila Ing.CSc. 7.03
Otyepka Michal Mgr. S7.12
Ovesná Mária Ing. S2.44

Pabst Willi Dr. S3.09, S3.10, S11.16, S11.17
Paharová Jana Mgr S1.22
Paidar Martin Ing. 6.20
Palát Karel PharmDr.CSc. S2.12
Palicová Martina Ing. 1.06, 1.07, S1.21, S1.25
Parma Petr Ing.
Pátečková Jindřiška
Pavlas Pavel Ing.
Pavlíček Marek Mgr. S1.15
Pazdera Pavel Doc.RNDr.CSc. 2.05
Pažický Marek student
Pečenka Karel Mgr.
Pečivová Markéta Doc.Dr.CSc. 11.08
Pecháček Karel Mgr.
Pěchová Danuše Mgr. S4.03
Pekař Miloslav Doc.Ing.CSc. S6.14, S7.10
Pelikánová Tamara Ing. 5.02
Peters Paul Mr.Ing. P05
Petroušek Jakub student

Pigoš Michal Bc.
Pigošová Júlia studentka
Pícha Jan Ing. S2.25
Pindelska Edyta Mgr. S2.04
Pintérová Daniela S5.01
Pitter Pavel Prof.Ing.DrSc. 6.08
Plocek Jiří Mgr. 6.04
Podhradská Silvia Mgr. S8.07
Podroužek Otakar Ing.
Pochopieň Marta studentka
Poláková Michaela Ing. S5.07
Popkov Alexandr Ing. 7.01
Popl Milan Doc.Ing.CSc.
Pospíšil Milan Prof.Ing.DrSc. S7.16
Pospíšil Jiří S2.09
Pošta Antonín Ing.CSc.
Potáček Milan Prof.RNDr.CSc. S2.08, S2.09, S2.10
Potůček František Doc.Ing.CSc. 12.03
Prášil Zdeněk RNDr.CSc. 5.04
Prášilová Jarmila RNDr.CSc.
Prokša Miroslav Doc.RNDr.CSc. 11.06, S11.05
Prouza Josef Prof.RNDr.
Provazníková Dana
Prucek Robert student S7.11
Pudil František Ing.CSc. 5.05
Pumera Martin Mgr. S4.13, S4.14
Pumpr Václav PhDr.CSc.

Rábová Zuzana
Rakovský Erik Mgr. S1.10
Reguli Ján Ing.CSc. S11.01
Rejnek Jaroslav Doc.Ing.CSc. 6.14, 11.08
Repický Michal student
Richtř Václav CSc. 11.04
Robešová Lada Ing. S3.13
Ročková Kamila S8.08, 8.05
Roda Jan Prof. Ing. CSc. 8.01
Rosíková Kateřina Ing. 7.11
Růžičková Kamila Ing. S6.20
Rychlá Lyda Ing.DrSc. 8.09
Rychlý Jozef Ing.DrSc. 8.09
Rymeš Jan Ing. 6.21

Sádovský Zdeněk S7.02, S7.17
Sališová Marta Doc.RNDr.CSc. S2.01, S2.02, S2.17, S2.18
Sedláčková Miriam Ing. S8.04
Segla Peter Ing.CSc. 1.06, 1.07, S1.21
Setnička Vladimír Ing. 4.03
Schappeler Tobias
Schulz Michal S7.13
Schwendt Peter Prof.RNDr.DrSc. S1.09, S1.19
Sichertová Dana S4.06
Sivák Michal Doc.RNDr.CSc. S1.23
Skokánková Jana S3.14
Skopalová Jana RNDr.PhD. S4.04

- Slovák Bronislav Ing. S5.06
Smolka Vladimír Mgr. S2.43
Smrčková Olga Doc.Ing.CSc. S1.02, S1.03
Solárová Marie RNDr.PhD.
Soukupová Věra
Sponar Jaromír RNDr.PhMr. S2.47
Sponar Jiří S2.47
Sporka Karel Ing.CSc. S2.06
Stach Marek Ing. S8.03
Stankovský Štefan Doc.Ing.CSc. S2.36, S2.37
Stara Jiří Ing. S6.22
Stará Danuše RNDr.CSc. S8.14
Stejskal Josef RNDr.CSc. 3.02, 3.07
Stepien Beata Mgr. S2.03
Stibor Ivan Prof.Ing.CSc.
Susser Otakar Ing.
Svoboda Kristian Dr.
Svoboda Lubomír Mgr. S6.23, S11.06
Svobodová Miloslava PaedDr.
Sýkorová Lucie Ing. S3.03
Sysel Petr Ing.CSc. S8.11
Szejnberg Aleksander Prof.Dr.hab. S11.12, 11.01
- Šafář Peter Ing.CSc. S2.11
Šafařík Ivo Doc. Ing. CSc. 6.10
Šebesta Radovan Mgr. S2.17
Šedý Oldřich Mgr.
Šeršeň František Ing.CSc. 8.04, S6.03, S6.11
Ševčík Peter Prof.RNDr.DrSc. 7.07, 7.09
Šilhánek Jaroslav Ing.CSc. 10.02
Šima Jozef Doc.Ing.DrSc. 1.03
Šimánek Vilím Prof. MUDr.RNDr.DrSc.
Šimek Petr RNDr.Csc. S4.11
Šimová Anna Ing.CSc. S6.17
Šimůnek Petr Ing. 2.06
Škrabánková Jana PaedDr.
Špička Jiří Ing.CSc. 5.02
Špírková Katarína Doc.Ing.CSc. S2.36, S2.37
Špitalský Zdeno Mgr. S8.13
Špryngar Martin Ing. S6.06, S6.07
Štarha Roman RNDr.PhD. S2.43
Štěpánková Romana Mgr. S4.16
Štetinová Jarmila RNDr.CSc. 2.10
Šulcová Petra Dr.Ing. S3.03, S3.04, S3.05, S3.06, S3.07, S3.08
Šulcová Renata RNDr. S11.13
Šustr Martin Ing. S2.34
Švehla Jaroslav Ing.CSc. 6.06
Švorčík Václav Doc.Ing.DrSc. 8.05, S8.05, S8.06, S8.08
- Taraba Boleslav Prof.Ing.CSc. 7.04
Tatiersky Jozef Mgr. S1.19
Texlová Marie
Toma Štefan Prof.RNDr.DrSc. 2.09
Tomeček Otto Prof. RNDr.PhD.
- Tomola Libor Ing.
Tóth Jaroslav Mgr. S2.38, S2.39
Tóthová Anna Mgr. 11.06, S11.05
Trávníček Zdeněk Doc.RNDr.PhD. S1.13, S1.15, S1.16
Trávníček Martin Mgr. S2.08, S2.09
Tříška Jan Doc. Ing. CSc. S5.03, S6.08, S6.20
- Uhlíř Miroslav Ing.
Uhlířová Eva Ing. S11.04
Ulrichová Jitka Doc.Dr.
Urbanec Josef Ing.CSc. 2.11
- Valent Ivan RNDr.CSc. 7.07, 7.08
Valent Aladár Doc.RNDr.CSc. 1.11, S1.28
Valentová Jindra PharmDr. S1.26
Vančo Ján S1.27
Vaňková Věra RNDr.
Vasilevská Marie RNDr.CSc.
Vávrová Kateřina Mgr. S2.30
Vdovcová Zdenka Ing.
Végh Daniel Ing.DrSc. S2.20, S2.21, S2.22
Velič Dušan Dr. 7.10
Velík Jan Ing.
Veselý Ivan Ing.CSc.
Vídenský Jan Doc.Ing.CSc. S1.06, S1.07
Vícha Robert Mgr. S2.10
Vinklárek Jaromír Dr.Ing. 1.04, S1.11, S1.12
Vlašánková Renata Mgr. S4.15
Vlček Miroslav Doc.Ing.CSc. 3.03
Volfová Petra Ing. 8.02, 8.03, S8.01
Vopravil Václav Ing. 2.08
Vrbová Martina Ing. 1.08
Vrchotová Naděžda RNDr. CSc. S5.03
Vydra Tomáš Ing.CSc.
Vydrová Hana Ing. S5.08
Vychytil Roman Bc.
Vymětal Jan Doc.Ing.CSc.
Vytřas Karel Prof.Ing.CSc. 4.01
- Wasielewski Marek Dr. S1.18, S11.10
- Zahradníčková Helena Ing. S4.11
Zachář Pavel RNDr.CSc.
Zachová Jana RNDr.CSc. S11.04
Zajíčková Irena studentka S2.13
Zaleski Jacek Prof.Dr.hab. S1.18
Zarzycki Piotr student S1.04
Zdeňková Kamila Ing. S5.01
Zemánek František RNDr.
Zetková Ludmila
Zsolt Végh Ing.
- Žák Přemysl Mgr. 4.07
Žežula Ivan Doc.RNDr.CSc.
Žůrková Ludmila Prof.RNDr.CSc. S1.10

REJSTŘÍK OSTATNÍCH AUTORŮ

- Aberman P. 3.01
 Addová G. S4.09
 Almásy A. S2.02
 Ansorgová A. S6.05

 Bačáková L. 8.05
 Baran N. S8.14
 Barbe J. S4.14
 Barek J. S4.13
 Bartels L. 7.10
 Bartoníček M. S7.16
 Bartošová I. S2.07
 Bartusková M. 7.12
 Bašová P. 4.02, S4.02
 Bebenek M. S1.18
 Bednářiková A. S4.10
 Beinrohr E. 6.11
 Benko J. S1.23
 Bílek M. S11.06
 Bímová K. S1.08
 Bleha T. S8.13
 Boča R. 1.08, 1.09
 Bohačenko I. S5.08
 Böhm S. S2.07
 Borsig E. S8.12
 Borůvková J. S11.13
 Boudová I. S2.28
 Breierová E. S6.10
 Brus J. S8.11
 Brychta Z. 3.05
 Brzezinski B. S7.13
 Buchta V. S1.17
 Bukovský M. 1.11
 Burgert L. S2.26

 Cihlářová Z. S6.14
 Cvak L. S2.44
 Czernek J. S2.07

 Čamra M. S7.16
 Čáp L. S4.04
 Čermák P. S1.07
 Černák J. S1.22
 Černošek Z. S1.16
 Černý I. 2.14
 Červená J. 3.05
 Červený L. 2.04, 2.08
 Čižmárik J. S4.12

 Demnerová K. S5.01
 Dereková A. S5.02
 Dlháň L. 8.04

 Dobiášová L. 6.04
 Doležal M. S6.11
 Doležal P. S2.30
 Dostál M. S2.32
 Drdák M. S5.06, S5.07
 Dřevínek M. S4.01
 Dukh M. 2.14
 Dulaiová N. 7.12
 Ďuračková Z. S1.28
 Dvořák F. P04
 Dvořánková B. 8.05, S8.08
 Dvořáková J. S2.42
 Dvořáková R. S3.06

 Ertl G. 7.10
 Eszényiová A. S6.15, S6.16

 Farbulová Z. 7.09
 Fellner P. 1.02
 Fidler V. 2.11
 Fiedlerová A. S8.12
 Fišer M. 7.13
 Fišera L. S2.14
 Fišera M. S6.10
 Fišerová A. 2.07
 Flórián K. S4.18, S4.19, S4.20, S4.21
 Foltýn O. S5.05
 Forczek S.T. 6.07
 Franková G. S7.02, S7.17
 Fuxová K. 6.07

 Gál Z. S2.45
 Garin F. S2.19
 Gašparík J. 6.03
 Gemeiner P. P03
 Girenko V. A. S1.24
 Girotti S. S7.06
 Glaser V. S1.06, S1.07
 Gonda J. S2.41
 Greksáková O. 7.03
 Gryčová A. S3.12

 Halada P. 2.07
 Haláček E. S2.16
 Hanč P. 7.13
 Hanudel A. S4.19, S4.20, S4.21
 Hartlová M. S7.10
 Havelková L. S3.13
 Havrda J. S3.09, S3.10
 Hegedüs O. 6.03
 Heger D. 2.02
 Herceková M. S1.09

 Heribanová A. 2.09
 Hobzová R. S8.11
 Hodková M. S4.11
 Horák Z. S8.10
 Horáková R. S1.26
 Horváth B. S2.01
 Hotzel A. 7.10
 Hrabal R. S2.07
 Hrabálek A. S2.15, S2.30
 Hradílek P. 7.13
 Hrdina R. S2.26
 Hrnčariková K. S2.20
 Hubáčková J. S6.20
 Hudecová D. 1.12, S1.25
 Huňková Z. S2.42
 Hurek J. 11.01, S11.12
 Hušák M. S2.40
 Hutta M. S4.10

 Chalányová M. S4.10
 Chmel F. S6.22
 Chodák I. S8.03, S8.04, S8.08, S8.09
 Chomát M. S3.14
 Chrástová V. 8.02, 8.03, S8.01
 Chudoba V. 1.10
 Chýlková J. 6.15

 Jäger L. 1.09
 Jambrich M. S11.14
 Jandová I. S1.08
 Janečková R. 4.06
 Jarešová M. S3.08
 Jegorov A. S2.40
 Jelínek I. S4.13, S4.14
 Ježková J. 4.01
 Jindřich J. 10.04
 Jirátová K. 6.21
 Jirka J. 3.06
 Jirkovský J. 2.12, S6.20
 Jirků P. S1.06
 Jiříček P. S3.11
 Jorík V. S1.21
 Julák A. S7.01

 Kada R. 2.10
 Kaláb M. S6.14
 Kambourova M. S5.02
 Kapusta P. 2.11
 Kassa J. S4.23
 Kašík I. S3.14
 Kaška M. 8.02
 Katritzky A.R. 2.01

- Kaustová J. S2.28, S2.31, S2.32
 Kissmonová K. 7.07
 Klápště B. 3.13
 Klementová Š. S6.21
 Klimešová V. S2.31
 Knoesel E. 7.10
 Kobliha Z. S2.16
 Koča J. S7.12
 Kofroňová O. S6.06
 Kolský V. 11.08
 Koman M. 1.05, 1.06
 Königsberger E. S7.17
 Konvalina J. 4.01
 Kopanica M. S4.07
 Kopcová M. 1.07
 Kopecký J. S5.05
 Koput J. S7.14
 Koreňová A. S2.11
 Korgová E. S4.05
 Kotouček M. S4.03, S4.04
 Kotoučová H. S2.23
 Kovářová J. S8.10
 Kozík T. 3.14
 Kraitr M. 11.04
 Král V. 2.14, 4.03
 Králová K. S2.33, S2.34, S6.03,
 S6.11
 Kramářová D. S5.07
 Kraus A. S6.15, S6.16
 Krčmová B. S3.10
 Krýsa J. S6.20
 Kříž Z. S7.12
 Kubinec R. S4.09, S6.02, S6.15, S6.16
 Kučera J. S5.09
 Kulhánek J. S7.07
 Kurc L. 2.08
 Kutner W. S4.05
 Kutý M. 7.01

 Labuda J. S4.05
 Lacík I. S8.03, S8.04
 Lacný Z. S2.43
 Laček J. S11.14
 Lanč A. S4.10
 Lapčík L. S6.14
 Lasovský J. S7.06
 Lazár M. S8.12
 Lebeda O. 7.13
 Lehotay J. S4.12
 Lemr K. S4.04
 Leško J. 2.10
 Lévai A. S2.14
 Linkešová M. S11.01
 Lukáš I. 10.01
 Lukešová A. S6.08

 Luxová J. S3.05
 Luxová M. 3.09
 Lyčka A. 2.06
 Maňarová M. S1.23
 Macháček V. 2.06
 Majling J. 3.11
 Mandeva R. S5.02
 Marcinčinová T. 12.04
 Marečková L. S5.03
 Marek J. S1.15, S1.16, S1.23
 Marelová J. S8.10
 Marhanová M. 12.03
 Márová I. S5.06, S5.07
 Marsol C. S2.19
 Maršálek R. 7.04
 Martinů T. S2.24
 Massa W. S1.22
 Matějec V. S3.14
 Matějka Z. 6.17, 6.18, 6.20
 Melník M. 1.05, 1.06, 1.07, 1.12, S1.21,
 S1.25
 Mesíková Ž. S3.04
 Meyer G. 7.10
 Mičková M. S1.25
 Míche G. 1.08
 Milde D. S4.06
 Miletín M. S6.11
 Mlčoch A. P04
 Moravec M. S1.07
 Muzikář J. S4.13

 Nagy M. S2.38, S2.39
 Nahálková J. P03
 Navrátilová M. S2.06
 Němec I. 1.10
 Nevěčná T. S7.07
 Nevřiva M. 3.04
 Novotná M. S6.12

 Omastová M. S8.07
 Orsák M. 5.01, S5.04

 Pabst Werner S11.16
 Pabst Willi S3.09, S3.10, S11.16
 Pach L. 3.08
 Paleta O. S2.07
 Pálszegi T. S2.21
 Papánková B. 1.08
 Parschová M. 6.18
 Pastorek R. S1.15
 Pavlíček T. 5.03
 Pavlík I. 1.04, S1.11, S1.12
 Pavlišta M. 1.04, S1.12
 Pazlarová J. S5.01
 Pelclová D. 6.15

 Peřina M. S2.28, S2.33
 Peřina V. 3.06
 Petrlíková M. 6.14
 Petruš L. P03
 Petrušová M. P03
 Píšková V. S6.21
 Pivec V. 5.01, S5.04
 Plachý Z. 5.05
 Plánková S. 7.08
 Plešek J. S8.05
 Pokorný A.G. S11.15
 Polnická K. 3.10
 Pöschl M. S6.01
 Pouzar V. 2.14
 Považanec F. S2.11
 Prokeš J. S8.07
 Prónayová N. S2.11
 Přepechalová I. S2.44
 Psota V. S5.08
 Pytela O. S7.07

 Radzki S. S1.29
 Remko M. S2.38, S2.39
 Renz F. 1.08
 Revus M. S11.14
 Rieder K.-H. 7.10
 Riedl F. S6.09
 Riva S. S2.42
 Rolčík J. S1.13
 Rosenblum M. S2.02
 Rybaříková L. S3.11
 Rybka V. S8.05, S8.06

 Řeřichová N. 5.04

 Samec Z. 3.02
 Sander S. 4.02, S4.02
 Sasinková V. S6.10
 Sedlák M. 2.03
 Sedlářová I. S1.06
 Sedmera P. 2.07
 Sedmidubský D. 3.01, 3.04, S1.01,
 S3.01
 Seifried R. S4.04
 Schauer J. 3.02
 Schleyr R. P. 2.01
 Schroeder G. S7.13
 Silber R. S7.16
 Sirotková L. S1.27
 Sisáková Z. S4.21
 Skaličan Z. S2.16
 Sklenář A. 3.03
 Skoršepa J. S1.22
 Smička A. S1.17
 Soják L. S4.09, S6.02, S6.15, S6.16

- Sokolík J. S1.26
Solčániová E. S2.01
Solladié-Cavallo A. S2.18, S2.19
Sommer L. S4.15, S4.16
Spurná M. S1.16
Staněk Z. S7.01
Stevens M. S2.12
Stratilová E. S6.10
Strejc A. 3.04, S1.01
Strnad J. P07
Střítecká H. S3.07
Suteu C. S2.19
Svoboda Lad. S3.13, S4.08
Sýkorová D. S1.02, S1.03
- Šafaříková M. 6.10
Šauliová J. 11.08
Šebesta F. 7.11
Šedivá A. 5.05
Ševčíková K. S2.29
Šimek Z. S7.10
Šimon P. 1.08
Šindelář V. S8.11
Špírková J. 3.05, 3.06
Številová N. 1.01, 3.09, 6.02
Štrofová J. 11.04
Štys D. S5.05
- Šutová A S3.09
Švajlenová O. S1.27, S1.28
Švancara I. 4.01
- Tokár Z. S4.18
Tonkova A. S5.02
Totušek J. S5.03
Trnka J. 2.07
Trojan M. S3.03, S3.04, S3.05,
S3.06
Týnová E. S11.17
- Uhlířová H. 6.07
Urbanová M. 4.03
Urbanský M. 2.14
Uzunova K. S5.02
- Vacík J. 3.05
Vaculík J. S8.14
Vácha F. 5.03
Vaněrka J. S2.27
Varga Z. S1.09
Vařecha R. S8.14
Vassileva A. S5.02
Vašek P. S1.02, S1.03
Végh Z. S2.22
Velich V. S7.02
- Videman M. 11.07
Vizárová K. 12.05
Vlasák P. 8.06
Vojteková M. S2.45
Volka K. 4.03
Vondrák J. 3.13
Voňka P. S3.02
Vrška M. 12.04
- Wagner Ch. 1.09
Waisser K. S2.28, S2.32, , S2.33, S2.34
Walla J. S1.16
Wanner J. 6.01
Weignerová L. 2.07
Werner R. 1.08
Wiesche C. 6.09
Wolf M. 7.10
- Yosipchuk B. S4.01
- Zabada K. 2.02
Zahradná Z. S2.36
Zach J. S8.10
Zálupský P. S2.20
Zimmermannová K. S6.23
Zuman P. 2.12
Zuman S. S6.09

7. ROČNÍK MEZINÁRODNÍHO CHEMICKÉHO VELETRHU

CHEMTEC PRAHA

SE SPECIALIZOVANÝMI SEKCEMI

PLASTY

DROGERIE

10. – 12. 10. 2000

VÝSTAVIŠTĚ PRAHA – HOLEŠOVICE

BOHATÝ DOPROVODNÝ PROGRAM

incheba praha

Incheba Praha spol. s r.o., Ing. Kateřina Huclová
Opletalova 23, 111 21 Praha 1
tel.: +420 - 228 94 246, fax: +420 - 2 - 242 35 350
e-mail: k.huclova@incheba.cz, <http://www.incheba.cz>

52. sjezd chemických společností

17. – 20. září 2000 České Budějovice

Sborník abstrakt příspěvků

REDAKČNÍ RADA SBORNÍKU

Pavel Kalač (předseda)

Jaroslav Čepička, Hana Čtrnáctová, Vratislav Ducháček, Miloslav Frumar, Jan Hlaváč, Ivan Holoubek,
Jan John, Miloslav Milichovský, Ivan Stibor, Jaroslav Šilhánek, Karel Vytřas, Pavel Zachař (členové)

ISSN 0009-2770

**ORGANIZÁTOŘI DĚKUJÍ PARTNERŮM A FIRMÁM,
KTERÉ PODPORUJÍ 52. SJEZD CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ.**

Seznam sponzorů

Generální sponzor

MERCK spol. s r.o. Praha

SIGMA-ALDRICH spol. s r.o. Praha

SHIMADZU spol. s r.o. Praha

ČESKÁ RAFINERSKÁ a.s. Kralupy nad Vltavou

VODOVODY A KANALIZACE Jižní Čechy a.s. České Budějovice

SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU a.s. Ústí nad Labem

DEZA a.s. Valašské Meziříčí

HPST spol. s r.o. Praha

HILGER spol. s r.o. Ostrava

BUDĚJOVICKÝ BUDVAR n.p. České Budějovice

CP ANALYTICA spol. s r.o. Praha

LABICOM spol. s r.o. Olomouc

METTLER TOLEDO spol. s r.o. Praha

NICOLET-NICODOM spol. s r.o. Praha

PERKIN ELMER spol. s r.o. Praha

RADANAL spol. s r.o. Pardubice

PRAGOLAB spol. s r.o. Praha

SILON a.s. Planá nad Ložnicí

AutoCont CZ a.s. České Budějovice

1. JVS a.s. České Budějovice

Seznam vystavovatelů

AMEDIS spol. s r.o. Praha

ANALYTIKA spol. s r.o. Praha

BIOTECH spol. s r.o. Praha

CANBERRA-PACKARD spol. s r.o. Praha

ČESKÁ RAFINÉRSKÁ a.s. Kralupy nad Vltavou

HILGER spol. s r.o. Ostrava

MARCEL DEKKER U.S.A.

METTLER TOLEDO spol. s r.o. Praha

MERCK spol. s r.o. Praha

NICOLET-NICODOM spol. s r.o. Praha

PERKIN ELMER spol. s r.o. Praha

PRAGOLAB spol. s r.o. Praha

RADANAL spol. s r.o. Pardubice

SHIMADZU spol. s r.o. Praha

SIGMA-ALDRICH spol. s r.o. Praha

TRIGON-PLUS spol. s r.o. Čestlice

VACUUBRAND Německo

VAK Jižní Čechy a.s. České Budějovice



SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU, akciová společnost

ZÁKLADNÍ A SPECIÁLNÍ ANORGANICKÉ A ORGANICKÉ CHEMIKÁLIE

Chlór, hydroxid sodný a draselný, kyselina solná, chlornan sodný, kyselina fluorovodíková, fluorid sodný, manganistan draselný, uhličitan draselný, stavební sádra, umělé korundy, leštící prášky a emulze, epichlorhydrin, organická rozpouštědla.

PRYSKYŘICE

Epoxidové pryskyřice, alkydové pryskyřice, polyuretanové pryskyřice a speciální pryskyřice.

BARVIVA

Kyselá barviva, přímá barviva, kovokomplexní barviva, disperzní barviva, reaktivní barviva, barviva na kůži a dřevo, pigmenty, polotovary.

Revoluční 86, 400 32 Ústí nad Labem
Tel.: 047-276 11 11, Fax: 047-276 33 33, <http://www.spolchemie.cz>

