

ÚLOHA UHLÍ V XXI. STOLETÍ

VÁCLAV ROUBÍČEK

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, prorektor pro vnější vztahy, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ČR

V současné době nabízí světová věda a pokrok v oblasti technologií využití neobnovitelných zdrojů – zejména uhlí – celou řadu možností.

Především je nutno, abychom se oprostili od představy, že jakékoliv využívání uhlí např. spalováním přináší neřešitelné ekologické problémy. Moderní technologie ekologicky přijatelného využívání uhlí (Clean Coal Technology) splňují i náročná ekologická kritéria EU. Zásadním opatřením v oblasti spalování uhlí za účelem výroby elektřiny i tepla je podstatné zvýšení účinnosti celého procesu. Toho je možné dosáhnout využitím fluidní techniky a to jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku. Druhou možností podstatného zvýšení účinnosti při výrobě elektrické energie a tepla z uhlí je využití zdokonalené technologie práškových ohnišť APC (Advanced Pulverised Combustion).

Obě uvedené technologie moderního spalování uhlí rovněž umožňují i využití kombinovaného spalování uhlí s alternativními palivy, tedy žádoucího využívání obnovitelných zdrojů.

Ve střednědobé perspektivě rozvoje energetiky se však ukazuje, že izolovaná výroba elektřiny a tepla spalovacími procesy bude postupně nahrazena tzv. hybridními technologiemi. Tyto technologie kromě podstatného zvýšení účinnosti a omezení vlivu na životní prostředí eliminují nemožnost skladování elektrické energie a závislost výroby na ročním období.

Rostoucí význam zplynění uhlí spočívá zejména ve variantních možnostech výroby energoplynu a jeho využití v kombinovaném cyklu pro zajištění elektřiny a tepla. Dále v možnosti výroby syntézního plynu a jeho využití pro výrobu neenergetických produktů – chemikálií, pohonných hmot a hnojiv. Moderní postupy zplynění uhlí za vysokého tlaku a teploty umožňují vyrobit syntézní plyn/energoplyn jako směs vodíku a oxidu uhelnatého.

Výsledný plyn je možné dekarbonovat (odstranit uhlík) a získat tak technický vodík. Vodík se jeví velmi nadějným produktem zplyňování uhlí ve střednědobém výhledu. Integrace zplynění a palivových článků představuje systém bez jakéhokoliv spalování. Elektřina je generována přímo elektrochemickými reakcemi mezi vodíkem a kyslíkem, které jsou do palivového článku kontinuálně přiváděny. S využitím „vodíkových“ palivových článků se počítá v dohledné budoucnosti. Znamenalo by to revoluci v pohonu dopravních prostředků, případně v zásobování jednotlivých objektů elektrickou energií bez nutnosti rozvodných sítí. Jediným odpadním produktem tohoto procesu je vodní pára.

Z hlediska ochrany životního prostředí a racionálního uchování zdrojů uhlíku a vodíku je nezbytné ukončit skládkování tuhých uhlikatých odpadů a biomasy. Skládkování představuje nevratnou ztrátu energeticky a chemicky využitelných zdrojů uhlíku a vodíku. Společně zplynění uhlí, tuhých uhlikatých odpadů a biomasy snižuje náklady oproti odděleně vedeným procesům a přináší významné synergické efekty.

CHEMICKÉ LISTY A AKTUÁLNÍ TÉMATA

BOHUMIL KRATOCHVÍL

Ústav chemie pevných látek, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 bohumil.kratochvil@vscht.cz

Aktuální témata a Chemické listy (CHL) mají samozřejmě dva rozměry – evropský a domácí.

Z evropského pohledu jsou v prezentaci porovnány CHL s časopisy ostatních menších a středních národních chemických společností, které vycházejí v nesvětovém jazyce. Ukazuje se, že většina evropských společností (i ty velké) vydává národní chemický časopis magazínového typu, jehož redakci a finanční správu světuje profesionálům a udržuje si zastoupení pouze v kontrolním orgánu (redakční radě) a příp. v menšinové finanční spoluúčasti. Typickými příklady jsou finský magazín Kemia-Kemi nebo vlámský Chemie Magazine vydávaný holandsky. Samozřejmostí je zde vysoká grafická úroveň, velmi pestrý a zajímavý obsah a zřejmá finanční prosperita. Nesrozumitelnost, např. finštiny pro Evropu a snaha o větší komerční úspěch vede k vydávání jednoho, výhradně anglického čísla, v ročníku (standardně 6 u Kemia-Kemi). Na druhé straně však magazíny tohoto typu nemají vědeckou hodnotu a zpravidla nejsou impaktovány. Výjimkami jsou pouze magazíny vycházející v některém ze světových jazyků: Chemistry in Britain (poslední hodnota IF=0,268) a německý Nachrichten aus der Chemie (poslední hodnota IF=0,250).

Vědeckých národních chemických časopisů vychází v Evropě jen několik: polské Wjadomości Chemiczne, maďarský Magyar Kémiai Folyóirat, částečně i srbský Hemijski pregled a CHL. Redakce je v těchto případech složena z amatérů – většinou pracovníků akademické sféry. I na těchto časopisech je však patrný určitý stupeň „magazinace“. Grafická úroveň je přímo úměrná objemu finančních prostředků, které společnosti na vydávání seženou. Nicméně silně historické a národnostní hledisko a konec konců i možnost odborně publikovat v národním jazyce, činí tyto časopisy životaschopnými. Pro nás je potěšitelné, že jedině CHL jsou impaktovány (poslední hodnota IF=0,336).

Z domácích aktuálních témat je v prezentaci zmíněna skladba příspěvků, tématické zaměření časopisu, anglická versus česká terminologie a zneužívání chemických

pojmu. Příliv rukopisů do CHL je již dlouho spontánní a zásobující časopis na mnoho měsíců dopředu. Aktuálnost tématiky vyplývá ze zastoupení jednotlivých oborů. Řadu let jsou nejhojnější příspěvky z biochemie, následované analytickou a organickou chemií. Ediční politika redakce usměrňuje aktuální témata do specializovaných čísel: chemie a životní prostředí, chemie v zemědělství a potravinářství a letos poprvé: chemie a farmacie. Magazínově jsou pojaty aktuality v rubrice Chemický průmysl a velká část Bulletinu. Podnikový management a řada čtenářů to vyžadují. Stále aktuálním tématem je vliv angličtiny na českou chemickou terminologii. I přes masivní přejímání a „fonetické počesťování“ anglických výrazů (jeden odstrašující příklad za všechny: kroskaplink), musí redaktori CHL neustále vyvíjet tlak na autory ke společnému hledání rozumných českých ekvivalentů i příp. novotvarů (jeden povedený příklad za všechny: chvostování piků). Dalším aktuálním tématem, ve kterém CHL nesmí polevit, je pranýřování, především obchodní sféry, za nezalost, zneužívání a záměrnou manipulaci s chemickými pojmy za účelem reklamy svého zboží.

VZÁJEMNÉ PRORŮSTÁNÍ PŘÍRODOVĚDNÝCH OBORŮ: PŘÍKLAD ANALYTICKÉ CHEMIE

KAREL ŠTULÍK

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Albertov 2030, 128 40 Praha 2
stulik@natur.cuni.cz*

V posledních desetiletích dochází k obrovskému rozvoji přírodních a technických věd, nejen kvantitativnímu, ale i kvalitativnímu. Je to jistě způsobeno nejen relativně dlouhou dobou bez velké války, kdy státy soutěží o co nejlepší mezinárodní postavení a tudíž se snaží podporovat (tu lépe, tu hůře) vědu a výzkum, jako základ všestranného rozvoje. Právě tak je to důsledkem dvou světových válek a následné války studené, bez kterých bychom zdaleka neměli to, co máme, v řadě oblastí, jako jsou např. výpočetní systémy, zobrazovací techniky, či materiálové disciplíny. Tento rozvoj poznání vede k vytváření rozsáhlých, těžko přehledných souborů dat, která vyžadují utřídění a zobecnění: to stimuluje rozvoj teoretických disciplin, především matematiky a teoretické fyziky, které postupně budují společný základ přírodních a technických věd (jsem si vědom, že zde mohu být obviněn z redukcionismu, ale jsem o jeho platnosti přesvědčen). Dochází tedy k postupnému prorůstání klasických přírodovědných a technických disciplin: tak, jak se stále více mohou opřít o společný teoretický základ, tak jim stále více prospívá, když vzájemně spolupracují a vzájemně se inspirují při řešení konkrétních problémů. Typickým způsobem výzkumu se stává práce ve skupině různě zaměřených odborníků, kteří si dokáží rozumět.

Analytická chemie se velmi dobře hodí jako příklad

těchto tendencí. Je to vysoce aplikovaný obor, založený nejen na všech chemických disciplínách, ale i na fyzice, informatice, biologii a na řadě technických disciplin. Bez analytických informací se žádný přírodovědný či technický obor neobejde; neobejde se bez nich ani běžný, každodenní život. Tato skutečnost vede analytika k tomu, aby co nejvíce vyhledával inspiraci v široké rodině přírodovědných a technických oborů, aby s nimi co nejlépe spolupracoval a dodával jim co nejspolehlivější data. Z těchto skutečností plynou i difúzní hranice analytické chemie: je badatel, který studuje složení tkání tropické rostliny a strukturu (případně rovněž isomerii a konformaci) jednotlivých komponent¹ organický chemik či analytický chemik? Zřejmě asi tak napůl. Z této otázky plyne i otázka další: Má analytický chemik pouze dodávat analytická data pracovníkům všemožných oborů, anebo se má i podílet na jejich interpretaci? Odpovědi na tuto otázku se různí – já sám zastávám druhou alternativu².

Jak se tedy ono prorůstání oborů projevuje v analytické chemii?

- Analytická chemie se postupně výrazně posunula od chemie k fyzice. Příkladem budiž např. nevídaný rozvoj hmotnostní spektrometrie, ať již používané přímo, nebo jako detekční technika po vysokoúčinné separaci. Chemické principy přirozeně vstupují do různých fází hmotnostně spektrometrického analytického měření, především při ionizačním kroku. Následná interpretace spekter pak je chemická, avšak princip měření je čistě fyzikální. Podobná situace je při aplikaci laseru – zde opět čistě fyzikální princip umožnil velký rozvoj řady optických analytických technik, jako jsou fluorescenční spektroskopie, či poměrně nová technika detekce velkých molekul ELS (evaporative light scattering).
- Mnoho řešení analytických problémů se z oblasti hardwareové přesunulo do oblasti softwareové – vzpomeňme např. klasický způsob eliminace kapacitních proudů v polarografii a voltametrii opačně naměřeným regulovatelným proudem; tak by jistě nyní nikdo tento problém neřešil. Uveďme dále třeba Fourierovu transformaci periodických signálů, která neobyčejně rozšířila možnosti nejen spektroskopických metod, ale i řady metod elektrochemických. Patří sem rovněž chemometrické postupy, které neobyčejně rozšiřují nejen možnosti zpracování již získaných experimentálních dat, ale podstatně přispívají i k formulaci obecného plánu měření a hrají velkou roli při standardizaci analytických postupů
- Biologizace zasáhla a zasahuje snad všechny přírodní vědy (a do větší či menší míry i vědy technické, společenské a humanitní). Analytická chemie je vtažena zvláště silně, protože se na ní nejen požadují početné a složité analýzy, ale protože se rovněž může biologickými ději inspirovat a řadu z nich přímo využívat. Biologické požadavky určují do značné míry rozvoj důležitých skupin vysokoúčinných analytických separačních metod, ale současně nabízejí řadu možností, založených např. na enzymatických či imunologických interakcích. Na těchto principech pracují i všemožné

jednoduché senzory. Z kombinace biologické inspirace a softwareového přístupu k řešení problému vyplývají i možnosti využití jednoduchých neuronových sítí sensorů, které jsou schopny se učit a pak více či méně samostatně provádět analýzy v dané oblasti.

- d) Miniaturizace rovněž hraje důležitou roli, a to nejen z hlediska prosté úspory místa (např. při měření v omezeném prostoru, jako je v kosmických zařízeních nebo uvnitř rostlinné či živočišné buňky), ale senzory mikroskopických rozměrů často mají zcela specifické vlastnosti, které podstatně rozšiřují možnosti analytických (a nejen analytických) měření – velmi zajímavým příkladem tohoto druhu jsou voltametrické mikroelektrody³. Zcela zvláštní kapitolou jsou nanomateriály a nanotechnologie. Vlastnosti souborů nanočástic jsou v mnoha směrech jedinečné a otevírají nové analytické možnosti – výzkum v tomto směru je zatím v počátečních fázích.

Na tomto místě se sluší poznamenat, že výše naznačený obrovský rozvoj měřicích technik je do značné míry technologický; principy většiny metod jsou známy již dlouho (např. hmotnostní spektrometrii je již zhruba sto let), avšak moderní technické možnosti teprve nyní umožnily jejich účinnou a širokou aplikaci. Měli bychom si však zachovat kritický pohled, nepodlehout zbožnění technologie a střízlivě hodnotit význam experimentálních dat – zde by naopak měl napomoci rozvoj teoretických disciplin.

Tuto obecnou diskusi současného stavu a vývoje analytické chemie bych chtěl ilustrovat několika konkrétními příklady z výzkumu na našem pracovišti, kde se uplatňuje inspirace pocházející z různých oborů. Zmíním se o aplikaci mikroelektrod³, zejména ve spojení s modifikací povrchu mikroelektrody⁴, dále pak o použití některých polymerů pro modifikaci separačních systémů při kapilární elektroforéze velkých molekul^{5,6} a konečně o využití polymerních materiálů při přípravě monolitních mikrokolon pro HPLC (cit.⁷).

LITERATURA

1. Bringmann G., Messer K., Wohlfarth M., Kraus J., Dumbuya K., Rückert M.: *Anal. Chem.* 71, 2678 (1999).
2. Štulík K.: *Chem. Listy* 87, 153 (1993).
3. Štulík K., Amatore C., Holub K., Mareček V., Kutner W.: *Pure Appl. Chem.* 72, 1483 (2000).
4. Mattusch J., Hallmeier K.-H., Štulík K., Pacáková V.: *Electroanalysis* 1, 405 (1989).
5. Pacáková V., Hubená S., Tichá M., Maděra M., Štulík K.: *Electrophoresis* 22, 459 (2001).
6. Střelec I., Pacáková V., Bosáková Z., Coufal P., Guryča V., Štulík K.: *Electrophoresis* 23, 528 (2002).
7. Coufal P., Čihák M., Suchánková J., Tesařová E., Bosáková Z., Štulík K.: *J. Chromatogr., A* 946, 99 (2002).

METAL DISTRIBUTION IN THE ENVIRONMENT

AGÁTA FARGAŠOVÁ

*Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, SK-842 15 Bratislava, Slovak Republic
fargasova@fns.uniba.sk*

Marked increases in global population and in the gross national products of developed countries since the beginning of this century have been accompanied by and, to some extent, spurred by a rapid increase in metal production. As economic conditions have improved and people's basic needs have been satisfied, modern societies have developed a range of increasingly sophisticated metallic products with specific physical and chemical properties. Each new process or compound used in scientific research and development can generate a different type of metallic waste, and such waste usually is discharged into the environment, where it can disrupt natural processes and endanger human health. Large quantities of metal-enriched wastes likewise arise from the ever-increasing production and manufacture of goods and services for human comfort and from the huge quantities of fossil fuels that are burned to generate the energy needed to sustain industrial and domestic activities.

In a modern, affluent society, many goods and services are bought not because of need, but also on the basis of advertisement and fashion or to sustain a particular techno-economic standard. Such a stimulus of demand encourages frequent discarding and replacement of goods, while industrial economic survival often depends on an unending flow of disposable goods. This consumption by industrialized societies, predicated on changing fashion and planned obsolescence of goods, has resulted in a drastic shortening of the lifetimes of many products and the generation of enormous amounts of metal-containing wastes. The nearly total reliance on energy-inefficient systems and fossil fuels, the wastefulness of traditional manufacturing technology, and societal acceptance of short-lived goods and services lead to the conclusion that a large proportion of Earth's resources is consumed in the generation of toxic metallic wastes. Inevitably, a buildup of toxic metals in the food chain has resulted from the massive quantities of metals being discharged into various environmental media. Given the many sources, widespread distribution, and multiple effects of trace metals in ecosystems, contamination of the environment with toxic metals truly has become a global phenomenon. Human-induced changes have overwhelmed the natural biogeochemical cycle of trace elements in many ecosystems. The available information suggests that current levels of pollutant trace metals have become stressful to a large number of sensitive flora and fauna.

Environmental contamination with trace metals began with the discovery of fire. Burning firewood releases small

amount of metals into the air, and the metal-enriched wood ash generally is discarded in the environs. With the discovery of mining and metal-working techniques in ancient times, the close links between metals, metal pollution, and human culture were forged. By the time of the Roman empire, large quantities of metals, especially lead (which was aptly called a Roman metal), were required to sustain the high standard of living¹. The mines were operated on a small scale, but uncontrolled smelting in open fires often resulted in severe local contamination. Both Xenophon and Lucretius observed that noxious emissions from precious metal mines at Laurion (in Greece) and other places were harmful to human health. Vitruvius spoke of extensive water pollution in this time, and Pliny observed that emissions from mines and smelters were dangerous to animals, especially dogs. The interdiction of mining operations near ancient cities and the Roman edict forbidding any mining activities in Italy have been attributed to concern for environmental quality. The well-documented, pandemic lead poisoning during the period of the Roman empire, however, had little to do with environmental pollution, but was a consumer disease stemming from extensive contamination of food, water, and wines with lead. Metals are the oldest known toxin. Hippocrates is credited in 370 BC with the first description of abdominal colic in a man who extracted metals. Many of the metals that are of toxic concern today have only been recently exposed to humans. Cadmium was first recognized in 1817. The most significant sources of cadmium today are food: cereals, grains, leafy green vegetables, and tobacco. Other sources include fallout from the air, the cadmium content of water used to irrigate fields, the cadmium added to fertilizers, and the cadmium contained in phosphate fertilizers. These sources present a constant, daily exposure to cadmium that contributes to an ever-increasing bio-accumulation in body tissues of this toxic metal. Historically, the toxic effect of metals was considered only during acute, high dose exposures that created significant reactions in the body. For example, an overdose of lead can lead to abdominal colic, and ingesting corrosive mercury sublimate can cause a bloody diarrhea and a suppression of urine formation. But, today occupational and environmental standards prevent such significant exposure. More important today is the growing interest in subtle, chronic, or long-term effects in which cause-and-effect relationships are not obvious or may be sub-clinical. Exposures to daily low doses may lead to change in performance or function that does not push the individual out of this normal range, for example, lower IQ with childhood lead exposure. In this scenario, an individual may have developed an IQ of 120 if not exposed to any lead, but after exposure for several years his IQ may reach only 115. Determining and assigning responsibility for such toxicological effects is extremely difficult and not always possible, particularly when the measured variable is not specific and can be affected by number of agents or combinations of toxic agents. More information and research are necessary to develop methods of detection for sub-clinical defects from toxic metals.

Since the damage created by heavy metal exposure is usually at the level of cellular enzymes, it is important to develop additional biological indicators of cellular toxicity. Blood, urine, and hair are the most accessible sources to measure heavy metal concentration. These sources are sometimes referred to as indicator sources. Intracellular sites (particularly enzymes) are the targets of heavy metal toxicity, evaluation techniques are not yet available to measure cellular concentration levels. Hair can be useful in the evaluation of variations in ones' exposure to metals over the long-term. By analyzing various segments of a given length of hair, the metal content of the newest growth can be compared with past exposure. Blood levels reflect only current exposure².

With the development of large furnaces equipped with tall stacks during the 16th century, the sphere of influence of smelters and industrial installations was extended drastically. Trace metals in peats, lake sediments, and ice sheets show that, by the end of the 17th century, the pollutant metals release by industries in Britain and central Europe were reaching most regions of Scandinavia. Accelerated accumulation of lead pollution in Greenland ice fields began around the turn of the 18th century. Historical records in soils, peats, ice sheets, sediments, and tree rings in most parts of the Northern Hemisphere document pervasive trace metal pollution of increasing severity since the beginning of the Industrial Revolution. Between 1850 and 1900, worldwide industrial emissions of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc to atmosphere averaged about 380, 1800, 22000, 240, and 17000 tonnes per year, respectively¹. All those indicate that humans have redistributed metals since ancient times. There has been a 200-fold increase in the lead content of Greenland ice, beginning with a natural low level (800 BC) and with a gradual rise in the lead content of the ice through the evolution of the industrial age, followed by a sharp rise in lead, corresponding to the period when lead was added to gasoline in the 1920's².

Since the turn of this century, ever-expanding technological development has sharply increased the industrial consumption and discharge of toxic metals. Between 1900 and 1980, mine production of aluminum, nickel, chromium, copper, and zinc increased 114-, 35-, 18-, 5-, and 4-fold, respectively, while mine outputs of copper, lead, nickel, and zinc totaled about 250, 160, 17, and 185 tonnes, respectively. Industrial emissions of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc to the air increased 8-, 6-, 9-, 51, and 8-fold, respectively¹. These figures certainly show that the quantity of toxic metals being discharged into the environment is considerable. Once dispersed in the biosphere, the metals cannot be degraded or recovered using current technology and their effects tend to be permanent.

Metals are discharged into the air, water, and soils from a wide variety of natural and industrial sources. The metal contents in raw materials and their global distribution from industrial and other human sources, especially in developing countries, are not strictly known. Nevertheless, recently published global metal emissions leave no doubt

to the great impact of industrial activities on the regional and global cycling of trace metals.

Toxic substances in the environment can be categorized as (1) naturally occurring toxic elements and compounds and (2) toxic compounds that are synthesized industrially. The danger associated with naturally occurring toxic elements and compounds depends on their distribution in the environment. Under natural conditions their distribution remains relatively constant, largely because natural biological processes that effect both their degradation and synthesis, and they do not pose serious public health problems. When used in industrial processes, however, they may reenter the environment and disrupt the natural action of organisms in such a way that the balance between degradation can no longer be maintained. Industrial effluents containing mercury, for example, may enter aqueous systems where the mercury is converted by natural biological processes to the poisonous neurotoxin methylmercury. Because the methylmercury is produced at a rate faster than other organisms can accomplish its degradation, it may accumulate in fish used for consumption by human beings and so pose a threat to public health³. We must, therefore, become aware of the circumstances that lead to an increase of toxic compounds compared to the rate of their degradation or removal.

The natural poisons are undoubtedly the most difficult to study because certain amounts are always present in the environment. Also, a small disturbance in an ecosystem can bring about a natural increase in the rate of synthesis of these compounds. Technically, therefore, it is simpler to monitor the amounts of toxic compounds that are synthesized industrially. Some of these compounds persist in the environment because there are no biological systems capable of actively transporting or degrading them. Such compounds are easily monitored. The maximum amount of these compounds that can accumulate in the environment is related to their solubility in water or lipids, or both.

Emissions of trace metals from primary natural sources to the atmosphere are (1) wind-blown soil particles account for more than 50 % of Mn, Cr and V and for 30 to 50 % of Sb, Ni, Mo, and Zn; (2) volcanoes contribute more than 60 % of Cd, 40 to 50 % of Hg and Ni, and 30 to 40 % of As, Cr, and Cu fluxes from natural sources; (3) biogenic sources – dominative As, Hg, and Se; (4) forest fires – dominative mainly Mn, less Zn, and Cu; (5) sea salt sprays generally account for less than 15 % of the total natural emissions of each element. Of course some of the metals emitted by natural sources are derived anthropogenically (metals in wind-blown dusts often are of industrial origin). The three main industrial sources of atmospheric metal pollution are (1) mining, smelting, and refining of metals; (2) burning of fossil fuels; and (3) production and use of metallic commercial products. The burning of fossil fuels to generate energy accounts for more than 95 % of the pollutant vanadium and 80 % of pollutant nickel. Fossil fuel combustion also accounts for about 60 % of anthropogenic emission of Hg, Se, and Sn and significant amounts of Sb, As, and Cu. Smelters represent

the leading source of As, Cu, and Zn, while the manufacture of steel is responsible for the largest fractions of Mn and Cr released to the atmosphere by human activities. From natural sources, mainly in wind-blown soil particles and volcanoes contribute to atmosphere about 2000 tonnes Pb per year and in comparison to 450 000 tonnes release by human activities is the amount relatively small. The huge source of anthropogenic lead is gasoline contains alkylate lead combustion. In spite of the reduced use of leaded gasoline in many countries, the automobile tail pipe still accounts for roughly two-thirds of lead emissions. In various countries present this source 50 till 90 % of lead produced by man. During gasoline combustion the lead is emitted mainly in the form of fine organic particles. The next lead sources are smelting plants and refinery of non-metallic ores, coal combustion, incinerations and production of metal containing articles, such are accumulators and cables. Also, a large fraction of air-borne arsenic still is derived from the spray of arsenic insecticides⁴.

In comparison between natural and anthropogenic emissions one can come to conclusion that industrial emissions have become dominantly responsible for most of the trace elements in the air. Anthropogenic emissions of Pb, Cd, V, and Zn exceed the fluxes from natural sources by 28-, 6-, 3-, and 3-fold, respectively. Industrial contributions of As, Cu, Hg, Ni, and Sb amount to 100 to 200 % of emissions from natural sources. In many urban areas and around some point sources, the natural emissions are insignificant in comparison to the anthropogenic metal burden¹.

The concentrations of metals in continental waters are controlled by atmospheric precipitation and the weathering processes on soils and bedrocks. The flux and distribution of trace metals in a large fractions of all freshwater resources has increased by humankind activities. The atmosphere, in particular, has become a key medium in the transfer of pollutant trace metals to remote aquatic ecosystems. On a global scale, this pathway annually supplies more than 70 percent of the Pb and V, about 30 % of Hg, and about 20 % of Cd flux into aquatic ecosystems. In many rural and remote regions, the atmosphere actually supplies most of the metal budgets of aquatic ecosystems.

Domestic and industrial wastewaters, sewage discharges, and urban runoff also contribute large quantities of metal pollution to the aquatic environment. These discharges often occur at point sources and can lead to excessive local metal burdens in water^{1,5,6}.

Modern societies generate large quantities of various metal-containing waters that are discarded on land. The disposal of coal and wood ashes, industrial installations, and commercial products (which corrode and decompose) on land together account for about 55 to 80 % of the metal pollution in soils. Many kinds of communal solid wastes contain lead evocatory environmental problems and abusive human health. The majority of available information about communal wastes dealing with three metals – mercury, cadmium, and lead. These metals are introduced as very toxic for man and used in many productions. It was confirmed that communal wastes even after recycling of

acid lead accumulators (for motor-cars) contain till 65 % of lead, while consumer electronics, as TV sets, radios, etc. form 27 % of lead. Batteries from household supply into the communal wastes 52 %, plastics 28 % and electronics 9 % of cadmium. It is also introduced that batteries from household are the great source of mercury in communal wastes. The large volumes of wastes associated with animal husbandry, logging, agriculture, and food production also often affect the trace metal budgets of many soils. Agricultural soils generally receive most of their trace metal pollution from the atmosphere and from fertilizers, pesticides, and manure. Because of their very high trace metal contents, both municipal and industrial sewage sludge sometimes are considered unsafe for disposal on land and clearly represent one of the most important sources of metal contamination in local soils.

From the standpoint of environmental pollution, toxic elements can be considered (1) noncritical, (2) toxic and relatively accessible, or (3) toxic, but very insoluble or very rare. Using these general criteria one can determine which elements are most likely to pollute the environment. Toxic elements move through the environment under natural conditions by way of the “geocycle” from which the elements become available to plants and animals. Man’s activities provide new sources of toxic elements that influence the “geocycle” and consequently the availability of these elements to biological processes. Compare, for example, the movement and metabolism of mercury with that of cadmium. The low vapor pressure of elemental mercury allows its global dispersal, and the natural synthesis of stable alkylmercury compounds aids in the bioaccumulation of mercury. Cadmium alkyls are not stable in aqueous systems, and so the movement of cadmium depends on the solubility of cadmium salts. The metabolic activity of microorganisms plays a significant part in the mobility of toxic elements in the environment^{3,7}.

Microorganisms are generally the first to be affected by discharges of heavy metals into the environment. Microbial communities can be affected by changes in total viable counts, shifts, in the balance of species present or alteration of the metabolic characteristics of the community. Similarly, microbial ecosystems can also drastically alter the fate of metals entering aquatic or soil environment. Bacteria, cyanobacteria, and fungi can alter form of occurrence of metals through methylation, chelation, complexation, catalysis, or absorption. Thus, microorganisms affect the bioavailability of metals in both aquatic and soil systems, and these processes affect the movement of the metal up the food chain³.

Biotransformation depends also on environmental metal toxicity which is influenced by a wide number of chemical, physical, and biological factors. Organisms which produce hydrogen sulfide often exhibit a tolerance to heavy metals because this compound binds with the metal to form insoluble sulfides. This mechanism may also afford protection to non-hydrogen sulfide producing microorganisms in the surrounding environment. The production of other extracellular products such as glutathione

may also reduce metal toxicity. The production of extracellular nitrogenous compounds by the heterocystous cyanobacteria reduces the toxicity of mercury. The extracellular products of cyanobacteria act as chelating agents, and in some cases complex organics are produced by the interaction of ionic, elemental, or organic mercury with the extracellular by-products. These play a vital role in altering the environmental conditions^{3,8}.

Certain yeast in soil environments decrease metal toxicity by the production of chelating agents such as citric acid or oxalic acid or by producing methionine. Chelation of metals by humic acids, amino acids, polypeptides, and ethylenediamine tetraacetic acid alter their bioavailability and thus toxicity to microorganisms. A metal in a soil or any environmental system undergoes a number of physical and chemical interactions as well as interactions with microorganisms. The physical and chemical properties of the environment often mediate the bioavailability of the metal. Thus it is important to emphasize that the toxicity of any metal to an organism in pure culture is markedly different than in natural habitats^{3,9,10}.

The binding of metals to microorganisms can be divided into (1) a non-specific adsorption of the metal to surface slime layers or extracellular matrices and (2) metabolically dependent intracellular uptake. The non-specific binding of the metal to a cell surface or products will occur for viable and non-viable organisms while those uptakes which are mediated by metabolic uptake processes are only observed in viable cells. Certain organisms utilize metabolic processes to exclude metal ions from the cell thereby establishing resistance. Cadmium resistance in *Staphylococcus aureus* is an example of this phenomenon; mercury resistance in *Westiellopsis prolifica* is another example. Microorganisms, including the algae, synthesize extracellular ligands which complex metals and prevent their cellular uptake. Cyanobacteria were found to be more sensitive to nickel toxicity than green algae, which points out differences in transport mechanisms for prokaryotes versus eukaryotes. Several bacteria have been found that precipitate silver as Ag_2S at the cell surface, and certain fungi are very efficient at recovering uranium⁷.

Metal cations readily adsorb to negatively charged sites at the surface of microorganisms. This process is rapid, reversible, and independent of temperature and energy metabolism. Anionic ligands at the cell surface responsible for cation adsorption include phosphoryl, carboxyl, sulfhydryl and hydroxyl groups of proteins and lipids in the membrane and cell wall components, such as peptidoglycans and associated polymers. Evidence indicated, however, that *Saccharomyces cerevisiae* cell walls bound their own weight of Hg^{2+} at high affinity sites, and this metal retention could not be correlated with available wall protein or phosphate binding sites³.

Divalent cation transport system has been shown to be important in translocation of metals, a phenomenon characteristic of several bacterial genera. Metals can replace Mg in several enzyme and co-enzyme systems involving phosphate transfer. The metals thus far identified

in this process are Mn, Zn, Cd, Co, and Ni. In the Gram positive bacterium *Bacillus subtilis* metal transport of divalent forms of Co, Mn, and Ni occurs via formation of a citrate divalent cation complex. Divalent cation transport systems for microorganisms, other than bacteria, are less well understood. In the filamentous fungus *Neocosmospora vasinifecta* Zn²⁺ uptake is inhibited by Mg²⁺, except at high Zn²⁺ concentrations. Some inhibition was noted for the uptake of the divalent cation of Zn by divalent forms of Co, Ni, and Cu. Divalent Co uptake by *Saccharomyces cerevisiae* is inhibited most strongly by cations with similar ionic radii. Furthermore, uptake decreases across the series Zn>Ni>Mg>Mn>Cd>Ca³.

The uptake of metals from soil by plants through their roots to their above-ground parts or under-ground storage organs depends on (1) the total amount present in the soil, (2) the proportion of the total that is accessible to the plant roots, and (3) the ability of the plants to transfer the metals across the soil-root interface. These factors are not independent, but interact, for example, when the uptake affects plant growth because a deficient or toxic level of a metal exists^{9,11}. The total amount in the soil is derived in the first place from natural sources, but may be increased substantially by man's industrial and agricultural activities. The accessibility of an element to plants in any given soil is determined by its chemical form and its location within the soil. The most readily available elements are those present in the so-called soil solution in the ionic state or as soluble organic-matter complexes; the least available are those firmly bound within the structure of solids, for instance, within the crystal lattice of primary rock minerals. Between these extremes the most important pool of available material is associated with changed sites on surfaces of very small particles such as clay and slit, and on organic matter, which together comprise what may be termed the "exchange-complex". These sites are characterized by their ability to release one ion in exchange for another, for example, calcium may exchange with magnesium, potassium or with hydrogen. Such conditions as acidity, organic matter content and drainage status are among many factors that affect the chemical forms of metals and thus their availability to plants⁹.

The soil-root interface is not a passive, inert sieve. The root surface is an active boundary with characteristics varying with plant species and dependent on the particular element. Cation exchange capacity, for instance, is a property of roots that can be reproducibly measured and which is generally greater for dicots than for monocots. Moreover, the soil environment immediately adjacent to the roots can be strongly influenced by root exudates, so that apart from biochemical processes of transfer across cell walls within the roots, chemical processes of dissolution, chelation and precipitation outside the root also occur. Microbial activity in the rhizosphere is an additional factor that must be taken into account. Elements can accumulate on plant roots, for example, Al, Cu, and Fe, sometimes without any measurable transfer to the above-ground tissues even when poor growth has occurred^{4,9}. At present

there are no methods by which the amount of a metal in a soil, accessible to plant roots, can be quantitatively established by direct measurement. Analysis of plant tissues can establish uptake after it has taken place, but this has only a limited application to predicting future performance. The interpretation of plant analyses is further complicated by such factors as differences between plant species in their ability to extract a given element from a particular soil, and by variations in plant content with stage of growth and plant part. Relations between plant uptake and soil total contents are seldom close. Generally, in freely drained soils the amount available to plant roots is only a small fraction of the total, and the available pool comprises several different forms. Although analyzing the naturally occurring soil solution would seem best, difficulties in taking a well defined sample for analysis, together with the very low levels present in the soil solution, have hitherto made its analysis impractical. In practice, it is usual to attempt to establish, for the soil type in question, empirical relations between plant contents and the amount that can be extracted from the soil in the laboratory by specific reagents^{9,11}. A fuller understanding of the processes by which metals are released from soil minerals by weathering is still required. More information is also needed about the forms, available to plants, in which they are held in the soil. One technique for studying metal species in soil is the use of sequential extraction with different reagents. Such an approach for studying sewage-sludge amended soils and also sediments has been reviewed by several authors.

Root samples are difficult to study not only because of the need to remove adhering soil particles, but also because most root systems are not easily separated from the soil under field conditions. The relative composition of soil and root usually determines whether the analysis for any particular element is capable of producing meaningful results⁸.

Plant species vary in their ability to extract metals from soil. Some species are notable accumulators of specific elements, for example, Co by *Crotalaria cobalticola*, Ni by *Alyssum* spp., and Se by *Astragalus* spp. Of more direct importance for agriculture and horticulture are the distribution of an element among different plant parts and variation of content with season and stage of growth, since an appreciation of these factors is essential for the correct interpretation of diagnostic plant analysis^{4,8,9,12}. In plant uptake studies, one must always be aware that plant sample contents may not only be derived through the root system, but may also arise from various sources of superficial contamination. Above-ground parts are not only liable to become contaminated with soil during sampling, but are also exposed to atmospheric deposits through the whole period of growth. Deposition of metals from point-source emitters, such as smelters, can locally completely obscure the true uptake from the soil, while the diffuse dispersal of fine materials from motor vehicle exhausts, for example, can have very widespread effects. The nature and condition of plant surface, which vary with species, plant part, and stage of growth, have a marked effect on the retention

of atmospheric deposits. Hair-covered or senescent leaves retain far more than smooth leaves with an intact waxy cuticle. Much of the deposited particulate matter can be washed from the leaf surface and does not appear to enter the plant tissues. Any water-soluble forms deposited on leaves, however, may enter the plant. The well known efficacy of foliar applications by sprays containing water-soluble salts of Cu or Mn in correcting deficiencies of these elements in crops proves that they can be taken up through the leaf and become physiologically active^{9,11}.

Elements associated with the very small particles that are typical of combustion sources (below 2 μm diameter) would be more susceptible than soil or clay particles to dissolution in acid rain water and could contribute to the true leaf contents. The elements As, Cd, Cu, Se, and Zn fall in this category. Pollutants such as F and S are readily taken up by plant leaves from the gaseous phase, for example, as HF or SO₂. Movement is mainly in the transpiration stream, so that there is little transfer to storage organs. It is possible that As, Hg, and Se, derive from gaseous atmospheric contaminants, would behave in a similar way, but clear experimental evidence for this is not yet available. In a study of global atmospheric cycling of trace elements, it was confirmed that for As, Hg, and Se, and possibly some other atmophile metals, there were significant fluxes from the ocean surface to the atmosphere. Contributions from other natural sources to the atmosphere including also evaluated, as well as the principal anthropogenic emissions such as industrial activities and fossil fuel burning. According to Bowen¹³ a number of elements such as As(III), as well as Al, B, Be, Cd, Co, Cr(VI), Cu, I, Mo, Ni, Se(IV), and Tl can be harmful to crops, even at quite low concentration. Nevertheless, many of these elements are also essential for good growth. Mechanisms of toxicity may operate by altering the permeability of cell membranes by forming antimetabolites, by reacting with essential metabolites, or by substituting in part for other essential ions.

The elements can be classified by their known essential functions or occasional toxic effects in plants and animals. For a number of these metals, for instance, Ag, Au, Be, Bi, Pt-metal, Sb, Sn, Te, Ti, Tl, and Zr, the levels present in uncontaminated soils in forms available to plants are so low that the absence of suitable analytical techniques has limited studies of soil-plant relationships. Their behavior can only be anticipated, in a general way, by comparison with the most chemically similar element that have been more intensively studied. Caution must be exercised in making such comparison, however, because the elements that have received most study are naturally those having a biological function. This must be borne in mind when comparing, for instance, the behavior of Cd with Zn or of Ag with Cu⁴.

Most metals when present at abnormally high available levels in soil can cause visible injury to plants, inhibit plant growth by damaging the roots or lead to crop failure. Unfortunately, healthy plants can sometimes contain metals at levels within the plant's range of tolerance, but at

levels potentially deleterious to grazing animals or to human beings in the case of crops grown as foodstuff. A good example of such hidden risks occurs with Mo because contents of 5–10 mg Mo.kg⁻¹ dry matter in herbage can induce Cu-deficiency in cattle, although the plants will tolerate at least ten times as much. Likewise, Cd can enter plants from fertilizer sources such as phosphates and sewage sludge and, while having no effect on plant growth, can significantly increase animal intake of this harmful element^{9,11}.

The sample problem also arises with human food (cereal products, vegetables, fungi such as mushrooms, fruit, fruit-juices). For this reason, limiting values for heavy metals in certain food-stuffs are generally laid down by national regulations. In the case of vines, Cd for instance, although present in the leaves is at very low levels in the grapes. In fact fruit, fruit-juices, and wine are not at very high risk¹².

In the discussion about the pollution and protection of the environment the toxic heavy metals, such as arsenic, cadmium, lead, and mercury, always occupy a predominant position. As a consequence of the modern technological processes coupled with human negligence, they have indeed been spread throughout the whole biosphere to an unprecedented degree. This discussion, however, could easily make one forget that, starting with the monocellular microorganisms through the plant and animal world up to man, all living species are absolutely dependent on the presence of metal salts in their food in order to maintain their life and reproductive capacity. The reason for this resides in the evolutionary development of the organisms. The first living cells probably developed in a "primeval soup" which contained, in dissolved state, all elements present in the earth's crust at that period. The chemical composition of sea water is well known today. It still contains more or less the same elements as in early times, namely (in descending order of concentration): chloride, sodium, magnesium, sulfur (as SO₄²⁻), calcium, potassium, bromine, boron (as BO₃³⁻), strontium, silicon (as SiO₄⁴⁻), fluorine, lithium, rubidium, phosphorus (as PO₄³⁻), iodine, barium, aluminum, iron, molybdenum, selenium, uranium, zinc, copper, tin, manganese, vanadium, lead, nickel, cobalt, mercury, chromium, cadmium, gold, and others. The overall concentration of solid matter reaches 35 g.l⁻¹.

Up to now, modern research has shown that at least 24 elements are essential to life. Reference to the Periodic Table indicates that they form three coherent blocks which almost touch each other. The non-metal hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, fluorine, silicon, phosphorus, and sulfur are the main building blocks of all organic compounds such as proteins, carbohydrates, fats, nucleic acids, and vitamins. The metals on the other hand, are mainly responsible for the correct functioning of innumerable enzymatic and metabolic reactions. Sodium, magnesium, potassium, calcium, phosphorus, and chlorine are often called minerals or electrolytes, whereas vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, selenium, molybdenum, tin, and iodine are called trace elements (citations are

in the order of increasing atomic number). With the exception of iron and iodine our knowledge about the essential trace elements is less than 100 years old. It was shown that 98 % of the body mass of man is made up of 9 non-metallic elements. Another 1.89 % are formed by the 4 main electrolytes sodium, magnesium, potassium, and calcium. The 11 typical trace elements occupy just a tiny 0.012 % or 8.6 grams of the body weight. But this small fraction exerts a tremendous influence on all body functions that could never have been imagined in earlier times. Therefore, it is increasingly important to improve our knowledge about the positive and negative effects of the heavy metals, which are present in the environment and in our food, on the human metabolism¹⁴.

Whether an element is essential for life or not depends on its participation in one or several biochemical reactions. The term "essential" is borrowed from the early amino acid and protein chemistry. According to the recommendations of a WHO expert committee¹², this expression is not optimal when it is applied to trace elements because of the mentioned difficulties in establishing an absolute essentiality. According a new, improved definition an element is already useful to the organism and to the maintenance of health when a measurable deficit in the diet reduces the growth and vitality of humans, animals, or plants to a reproducible degree. If we start from this definition it becomes plausible that even well-known toxic elements, such as arsenic, silver, cadmium, and lead, and possibly aluminum, are needed in minute quantities for the normal functioning of cell metabolism, although they are recognized as toxic in higher concentrations.

In most cases, the ions of trace elements act as coordination centers for building up or stabilizing the structure of enzymes and proteins. Exceptions are iron, which is the central atom of heme in cytochromes and hemoglobin, cobalt in the center of vitamin B₁₂, and iodine, which is a constituent of the hormone thyroxine. Chromium seems to be essential for the biosynthesis of the glucose tolerance factor in man which itself seems to be chromium-free.

Food and drinking water must contain all the essential mineral elements in adequate quantities, otherwise the continuous losses with urine, feces, and sweat would produce severe deficiency syndromes within a relatively short period of time. In some countries the desirable ranges of intakes for each element are established and published in regular intervals by semi-official national nutrition boards. The values are called "Recommended Dietary Allowances" or RDAs. The best-known tables of this kind are those published in the USA.

In natural food stuffs the trace elements are present on very different concentrations and various chemical forms. The bioavailability of an element is in fact strongly influenced by its chemical form. Apart from this the intestinal mucosa contains unspecific and specific transport mechanisms for the different metals. Some metals may share the same carrier. Thus, if they are present in unbalanced concentrations in a meal, observations suggest that the host can suffer from malabsorption due to interactions. These

interdependencies demonstrate the importance of an equilibrium in the overall trace element content of a healthy food supply. The minimum biological needs for trace elements of plants, animals, and man are only proportionally, but not fundamentally different¹².

Obviously, the worldwide contamination of air, water, and soil with trace metals is cause for concern. Each environmental compartment has only a limited carrying capacity for toxic metals. At the current rate at which metals are being discharged by industries, many ecosystems' abilities to cope with toxic metal pollution are rapidly being depreciated, and the margin of environmental safety for an increasing number of organisms is disappearing. In the past, developed countries have produced most of the industrial metal emissions and toxic metal waste. Current events, however, point to future sharp increases in the release of trace metals by developing countries. The much higher rate of population growth in developing countries implies a potentially larger demand for services and metallic goods. Most population growth is concentrated in urban areas, which traditionally have been hot spots of metal pollution. The unplanned urban growth typical of developing countries is accompanied by increased traffic and energy consumption, undesirable industrial locations, and, consequently, metal pollution. On a global scale, the most rapid growth in the number of vehicles in use is now in the developing countries of Asia and South America, where most vehicles still run on leaded gasoline. Indeed, the highest ambient levels of trace metals now are encountered in the urban areas of developing countries^{1,15,16}.

Economic pressures are likely to stimulate increased metal loadings into the environmental compartments of developing countries. Inadequate financial resources have encouraged the establishment of "dirty" manufacturing and constrained environmental improvement efforts. Huge foreign debts force these countries to exploit their natural sources for short-term economic benefits with little regard for long-term environmental consequences. For example, the exploitation of the huge base metal deposits in Peru, Chile, Zaire, Mexico, and Papua New Guinea now releases large quantities of lead, copper, cadmium, arsenic, nickel, and antimony into the global environment. Concern for environmental quality remains subservient to job creation, and environmental health lags far behind endemic diseases and shortages of food and housing in determining government policy. Although a concerted effort is being made to regulate the level of trace metal emissions in developed countries, few restrictions are imposed on metal discharges in developing countries. Lax or ineffectual environmental controls have encouraged some multinational companies to relocate their polluting industries to developing countries, where they can employ manufacturing processes that liberate hazardous metallic wastes and use materials that are banned in developed countries. Thus the combination of natural resource end owners, the constraints imposed by population growth and economic development, and the lack of government regulations can only lead to an increase in the rates of toxic metals discharge in developing

countries. Moreover, the people in these countries are much more predisposed to being poisoned by the toxic metals in their environment: poor nutrition and health, high population density, poor hygienic conditions, and a preponderance of children and pregnant women – who are considered to be most at risk – all enhance the susceptibility to environmental metal poisoning. Moreover, in the absence of adequate food preservation practices, people in the developing countries are more likely to consume a higher proportion of foods grown locally in metal-contaminated areas. Many endemic health problems can also affect the course and severity of metal poisoning, as well as the ability of medical professionals to diagnose metal-induced health problems. It would be a fatal mistake to presume that environmental metal pollution is a problem only in development countries; the phenomenon is likely to become even more devastating in development countries.

This study was supported by the grant VEGA No. 1/1213/04 and 1/0100/03.

REFERENCES

1. Nriagu J. O.: *Environment* 32, 7 (1990).
2. Schroeder H. A.: *The Poisons Around Us*. Keats Pub. Inc., 144 p. (1994).
3. Wood J. M.: *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Geneva. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1, 1 (1989).
4. Merian E. (Ed.): *Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis, and Biological Relevance*. 1620 str. VCH Weinheim 1991.
5. U.S. EPA: *Aquatic Ecological Risk Assessment. 1.* EVS Project No. 2/575-37, 2/789/10 (1998).
6. U.S. EPA: *Aquatic Ecological Risk Assessment. 2.* EVS Project No. 2/575-37, 2/789/10 (1998).
7. Newman M. C., McIntosh A. W.: *Metal Ecotoxicology. Concept & Application*. 398 str. Lewis Publishers, Inc. 1991.
8. Nicholas D. J. D., Egan A. R. (Eds.): *Proc. Symp. Waite Institute, South Australia*. Str. 271. Academic Press, New York 1975.
9. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Trace Elements in Soil and Plants*. 2nd Edition, 365 str. CRC Press, Boca Raton 1992.
10. Turpeinen R.: *Interactions between metals, microbes and plants – Bioremediation of arsenic and lead contaminated soils*. Lahti 2002.
11. Markert B. (Ed.): *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. 545 str. VCH, Weinheim 1993.
12. WHO: *Trace Elements in Human Nutrition*. Tech. Rep. Ser. No. 532 (Geneva) (1973).
13. Bowen H. J. M.: *Environmental Chemistry of the Elements*. Str. 333. Academic Press, London 1979.
14. Fränzele S., Markert B.: *Sci. Total. Environ.* 249, 223 (2000).
15. Botkin D. B., Keller E. A.: *Environmental Science. Earth as a Living Planet*. Str. 649. John Wiley & Sons 2000.
16. Chiras D. D.: *Environmental Science. Creating a Sustainable Future*. Str. 730. Jones and Barloett Publishers, Inc. 2001.

ROSTLINNÉ LÁTKY V POTRAVINÁCH A DOPLNČÍCH STRAVY – OD ŠARLATÁNSTVÍ K RESPEKTU

VILÍM ŠIMÁNEK

Ústav lékařské chemie a biochemie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc vilim@tunw.upol.cz

Doplňky stravy, včetně dle současné české legislativy potravní doplňky jako např. vitamíny a minerály, patří objemem prodeje mezi ekonomicky významné komodity ve všech průmyslově vyspělých oblastech světa (prodej v roce 2002: 15 miliard EUR v Evropě, 16,3 miliard USD v Severní Americe a 7,2 miliard USD v Japonsku) (cit.¹). Doplňky stravy lze rozdělit na přípravky obsahující: (i) části intaktních rostlin, (ii) obohacené extrakty, (iii) frakce z extraktů a (iv) látky přírodního původu (nutraceutika) jako např. koenzym Q₁₀, glukosamin, chondroitin sulfát a další. Přípravky musí být na evropském a severoamerickém trhu standardizovány na jednu nebo více komponent účinné složky/složek. U všech doplňků stravy, které vykazují prokazatelný pozitivní vliv na lidský organismus, je za něj zodpovědná určitá skupina látek, jako např. polyfenolové sloučeniny, flavonoidy, isoflavonoidy, fytoosteroly, polysacharidy (β-oligofruktany), polynenasycené mastné kyseliny (PUFA), glykosinoláty a další látky. Účinek doplňků stravy by měl být především preventivní.

Pro většinu doplňků stravy, i přes jejich prodejní úspěšnost, na rozdíl od vitamínů a některých biogenních prvků, stále neexistuje odborně dostatečně podložená dokumentace. V mnoha případech jsou uváděné pozitivní fyziologické účinky přípravku nekriticky přebírány z tradičního léčitelství či ethnofarmakologických studií. Biologický účinek rostliny, extraktu a/nebo frakce extraktu zpravidla není vyvolán jednou chemicky definovanou látkou působící na určitý cíl v buňce – bílkovinu, glykoprotein, lipoprotein či DNA, ale desítkami obsahových látek, které komplexně působí na celkový metabolismus buňky/orgánu/organismu. Charakterizace doplňku stravy a zdůvodnění jeho užívání má vycházet z farmakologicky dokumentovaných účinků pro strukturně identifikované hlavní složky použité rostliny, extraktu a/nebo frakce extraktu, poznatků o jejich metabolických transformacích, možných interakcích s léky a nutričními složkami normální diety²⁻⁶. U řady rostlinných extraktů, ale také přírodních látek stále zůstává problémem, zda je zařadit mezi léky nebo doplňky⁷. Učebnicově to demonstrují práce o silymarinu, flavo-

nolignanové frakci semen *Silybum marianum*⁸.

Optimálním složením diety lze preventivně předcházet mnohým chronickým onemocněním. Již klasickými příklady jsou ovlivnění hladiny celkového cholesterolu v krvi⁹, regulace a kontrola hladiny glukózy v krvi, snížení rizikových faktorů vzniku kardiovaskulárních onemocnění¹⁰, diabetes mellitus¹¹, dietní substituce estrogenních hormonů v menopauze¹², pozitivní ovlivnění osteoartritidy a prevence osteoporózy¹³, nádorových onemocnění^{14,15}, chronických zánětů trávicího traktu^{16–19}, příznivý účinek na průběh některých neurologických onemocnění²⁰, zlepšení imunitní ochrany organismu^{21,22}, chemoprotektivní účinek v podpůrné léčbě cytostatiky^{15,23,24}, ochranný účinek vůči nežádoucím kontaminantům v potravě a v životním prostředí¹¹, zlepšení regenerace po namáhavých výkonech a v procesu rekonvalescence²⁵. Bylo však rovněž prokázáno, že např. *Echinacea purpurea*, *Ginkgo biloba*, *Glycyrrhiza glabra*, *Hypericum perforatum*, *Chelidonium majus*, *Panax ginseng*, *Piper methysticum* a další mají vedle prokazatelných příznivých účinků také účinky nežádoucí, zejména na monoxygenázový systém (enzymy P450) (cit.²⁶), jaterní enzymy (AST, ALT, GGT) (cit.²⁷), mají genotoxický/epigenetický účinek²⁸ nebo interagují s některými léky^{29,30}.

Cílem výzkumu rostliny/extraktu/frakce, s očekávanou aplikací jako doplňku stravy, je vypracování farmakologické dokumentace, která má obsahovat: (i) hodnověrné ethnofarmakologické reference o použité rostlině/extraktu/frakci, (ii) znalosti o chemickém složení extraktu, (iii) ověřené metody stanovení aktivních látek v extraktu, (iv) farmakologický profil extraktu hodnocený spolehlivými parametry klinické biochemie a molekulární farmakologie^{31,32}, (v) znalosti o možných nežádoucích účincích³³ a (vi) výsledky z kontrolovaných klinických/epidemiologických studií. Zejména body (v) a (vi) jsou vysoce aktuální a koncentrují na sebe značnou kapacitu základního a aplikovaného výzkumu^{34–37}.

V České republice má výzkum, vývoj a výroba doplňků stravy dlouholetou tradici, solidní vědecko-výzkumnou a výrobní základnu. V Národním programu výzkumu má klíčový směr „Potravinové doplňky k prevenci chronických chorob“ své postavení z následujících důvodů: (i) Fytochemický výzkum je jedním ze směrů, kde je nezbytné uplatnění znalostí z různých oblastí farmaceutické chemie, jako např. technologie separačních metod, strukturální analýza, vztahů mezi strukturou a biologickou odpovědí, analytických metod a dalších. (ii) V oblasti experimentální farmakologie znalost širokého spektra *in vitro* metod testování biologické aktivity (subcelulární a buněčné modely), na které navazují studie farmakologických účinků v *in vivo* experimentech.

Na příkladu čtyř skupin rostlinných látek – polynenasycených mastných kyselin, polyfenolů, flavonoidů a nehydrolyzovatelných β-oligosacharidů jsou uvedeny jejich pozitivní a/nebo nežádoucí biologické účinky na základní metabolické děje ve vztahu k jejich struktuře. Jsou hodnoceny výsledky z *in vivo* studií doplňků, které obsahují rostlinné oleje, *Silybum marianum* (ostropestřec mariánský),

Smilanthus sonchifolius (jakon) a *Lepidium meyenii* (maka) a je diskutováno o jejich chemoprotektivním účinku, vlivu na základní metabolické děje, zlepšení fyzického stavu některých rizikových skupin populace a vedlejších účincích při dlouhodobém používání.

Děkuji svým spolupracovníkům Dr. Nině Škottové, Jitce Ulrichové, Daniele Walterové, Kateřině Valentové, Jaroslavu Vičarovi a Vladimíru Křenovi za spolupráci na výzkumu, jehož výsledky jsou uváděny v přednášce, za finanční podporu pak Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR (grant FD-K/096) a MŠMT ČR (projekt MSM 151100003).

LITERATURA

1. Claessens L.: *Global Market Overview*. European Responsible Nutrition Alliance 2003.
2. Johns T., Romeo J. T. (ed.): *Functionality of Food Phytochemicals*. Plenum Press, New York 1997.
3. Cardellina J. H.: *J. Nat. Prod.* 65, 1073 (2002).
4. Cupp M. J., Tracy T. S.: *Dietary Supplements Toxicology and Clinical Pharmacology*. Humana Press, Totowa 2003.
5. Borelli F., Izzo A. I.: *Phytother. Res.* 14, 581 (2000).
6. Bisset N. G., Wichtl M. (ed.): *Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals*. Medpharm and CRC Press, Boca Raton 2001.
7. Chang J.: *Biochem. Pharmacol.* 59, 211 (2000).
8. Šimánek V., Křen V., Ulrichová J., Vičar J., Cvak L.: *Hepatology* 32, 442 (2000).
9. Šimánek V., Škottová N., Ulrichová J.: V *Biologically-active Phytochemicals in Food* (Pfannhauser W., Fenwick G.R., Khokhar S., eds.), str. 65. Thomas Graham House, Cambridge 2001.
10. Hornstra G., Barth C. A., Galli C., Mensink R. P., Mutanen M., Riemersma R. A., Roberfroid M., Salminek K., Vansant G., Verschuren P. M.: *Functional Food Science in Europe*, díl 1, str. 113. European Communities, Luxembourg 2000.
11. Saris W. H. M., Asp N. G. L., Björck I., Blaak E., Bornet F., Brouns F., Frayn K. N., Fürst P., Riccardi G., Roberfroid M., Vogel M.: *Functional Food Science in Europe*, díl 1, str. 47. European Communities, Luxembourg 2000.
12. Bagchi D., Preuss H. G., Bagchi M., Stohs S. J.: *Res. Commun. Pharm. Tox.* 5, 107 (2000).
13. Love C.: *J. Orthoped. Nur.* 6, 101 (2002).
14. Paper D. H.: *Planta Med.* 64, 686 (1998).
15. Surh Y.-J.: *Nature Rev.* 3, 768 (2003).
16. Fintelmann V.: *Planta Med.* 57, S48 (1991).
17. Khayyal M. T., El-Ghazaly M., Kenawy S. A., Seif-El-Nasr M., Mahran L. G., Kafafi Y. A. H., Okpanyi S. N.: *Arzneim.-Forsch./Drug Res.* 51, 545 (2001).
18. Teitelbaum J. E., Walker W. A.: Review: *J. Nutr. Biochem.* 12, 21–32 (2001).
19. Salminen S., Bouley C., Bourton-Ruault M.-C., Cummings J. H., Franck A., Gibson G. R., Isolauri E.,

- Moreau M.-C., Roberfroid M., Rowland I.: *Functional Food Science in Europe*, díl 1, str. 147. European Communities, Luxembourg 2000.
20. Park S.-Y., Kim D. S. H. L.: *J. Nat. Prod.* 65, 1227 (2002).
 21. Bengmark S.: *Nutrition* 14, 563 (1998).
 22. Kelley D. S.: *Nutrition* 17, 669 (2001).
 23. Surh Y.-J.: *Mutation Research* 428, 305 (1999).
 24. Quiles J. L., Huertas J. R., Battino M., Mataix J., Ramírez-Tortosa M. C.: *Toxicology* 180, 79 (2002).
 25. Bellisle F., Blundell J. E., Dye L., Fantino M., Fletcher R. J., Lambert J., Roberfroid M., Specter S., Westenhöfer J., Westerterp-Plantenga M. S.: *Functional Food Science in Europe*, díl 1, str. 173. European Communities, Luxembourg 2000.
 26. Gurley B. J., Gardner S. F., Hubbard M. A., Williams D. K., Gentry W. B., Cui Y., Ang C. Y.: *Clin. Pharmacol. Ther.* 72, 276 (2002).
 27. Stickel F., Egerer G., Seitz H. K.: *Public Health Nutr.* 3, 113 (2000).
 28. Hui-lian W., Dong-fang Z., Zhao-feng L., Yang L., Qian-rong L., Yu-zhen W.: *Toxicology and Applied Pharmacology* 188, 36 (2003).
 29. Ernst E.: *Ann. Inter. Med.* 136, 42 (2002).
 30. Kroes R., Walker R.: *Toxicology*, www.sciencedirect.com, v tisku (2004).
 31. Crrews H., Alink G., Andersen R., Braesco V., Holst B., Maiani G., Ovesen L., Scotter M., Solfrizzo M., van den Berg R., Verhagen H., Williamson G.: *British J. Nutr.* 86, Suppl. 1, S5 (2001).
 32. Griffiths H. R., Moller L., Bartosz G., Bast A., Bertoni-Freddari C., Collins A., Cooke M., Coolen S., Haenen G., Hoberg A.M., Loft S., Lunec J., Olinski R., Parry J., Pompella A., Poulsen H., Verhagen H., Astley S. B.: *Mol. Aspects Med.* 23, 101 (2002).
 33. Schilter B., Andersson C., Anton R., Constable A., Kleiner J., O'Brien J., Renwick A. G., Korver O., Smit F., Walker R.: *Food Chem. Toxicol.* 41, 1625 (2003).
 34. Mertens G.: *From Quackery to Credibility. Unconventional Healthcare in the Era of High-Tech Medicine*. Financial Times Business Ltd. London 2000.
 35. Jackson E. A., Tina Kanmaz T.: *J. Herbal Pharmacother.* 7, 35 (2001).
 36. Gruenwald J., Herzberg F.: *ICMAP News No.* 9, 11 (2002).
 37. De Smet P. A. G. M.: *N. Engl. J. Med.* 25, 2046–2056 (2002).

REOLOGIE PRO VŠEDNÍ DEN

MIROSLAV RAAB

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, 162 06 Praha 6
raab@imc.cas.cz

„Nelze vstoupit dvakrát do téže řeky ani se dvakrát dotknout proměnlivé podstaty...“

Herakleitos z Efesu, záhadný starořecký filozof, někdy kolem roku 500 před Kristem takto vyjádřil proměnlivost světa. Jeho výrok má mnoho možných výkladů, ale pro fyzikálního chemika a materiálového technologa to není nic jiného, než obrazné vyjádření časové závislosti fyzikálních a fyzikálně chemických procesů. Tyto časově závislé děje jsou nyní tak závažné, že se jim věnuje zvláštní vědecká disciplína. Tato mladá věda se nazývá reologie. Byla založena na rozhraní mezi fyzikální chemií, hydrodynamikou a fyzikou.

Předmět reologie

Věda **reologie** vznikla v roce 1928 na strategicky významném, ale dosud neobsazeném území mezi několika vědeckými disciplínami. Je příznačné, že ji založil chemik E.C. Bingham a stavební inženýr M. Reiner. Když tyto dva badatelé hledali pro novou mezioborovou vědu název, vzpomněli si na slavné zvolání filozofa Herakleita „Panta rhei!“, neboli „vše plyne“. Řecké slovo *rhein* znamená *téci* a reologie je tedy nauka o toku a plynutí, přesněji řečeno, je to věda o časově závislých tokových a deformačních procesech v různých materiálech. Předmětem nauky o toku, neboli reologie, jsou tedy různé kapaliny, ale také mnoho materiálů, které tvoří přechod mezi kapalinami a pevnými látkami. Takových substancí je překvapivě mnoho. Za určitých okolností prakticky všechny materiály tečou. Mezi tyto *okolnosti* patří především čas. Ve starozákonním zpěvu prorokyně Debory se vyskytuje verš „skály tekly před Hospodinem“. Podle tohoto Debořina zpěvu bylo v reologii zavedeno takzvané Debořino číslo.

$$D = \frac{t_{rel}}{t_{obs}}$$

Přitom t_{rel} je relaxační doba daného materiálu, která charakterizuje rychlost molekulárních přeskupení. Je velice krátká pro tekutou vodu a velmi dlouhá pro tvrdou žulu. Veličina t_{obs} je doba pozorování. Čím menší je Debořino číslo, tím tekutější se jeví daný materiál. Skutečně, pro Hospodina jehož pozorovací doba může být nekonečně dlouhá, tečou i skály. A také naopak, na samém počátku podmořské exploze se i voda může jevit jako velmi tvrdý a tuhý materiál.

Problém viskozity

Proudí-li kapalina trubkou nebo kanálem, není její rychlost stejná po celém průřezu. U stěny je kapalina v klidu, ale směrem ke středu je proud stále prudší. Pozorování toku řeky prý přivedlo Isaaka Newtona

na myšlenku, že uvnitř kapaliny existuje tření, které přenáší pohyb od jedné její vrstvy ke druhé. Mírou tohoto tření a zároveň charakteristikou dané kapaliny je viskozita. V jednoduchém případě existuje přímá úměra mezi smykovou rychlostí γ a smykovým napětím τ . Konstanta úměrnosti mezi těmito dvěma veličinami je právě viskozita η :

$$\tau = \eta \times \gamma$$

Kapaliny, které se chovají podle této jednoduché rovnice, a mají tedy jedinou dobře definovanou hodnotu viskozity, se nazývají newtonovské kapaliny. Ve skutečnosti jsou daleko běžnější takzvané ne-newtonovské kapaliny, jejichž chování je daleko složitější. S ne-newtonovskými kapalinami se setkává každý v běžném všedním životě. Zajímavým příkladem je obyčejný jogurt. Stojí-li delší dobu v klidu, vypadá jako tuhý rosol a nevyteče ani z lahve obrácené dnem vzhůru. Krátké protřepání nebo promíchání jej však změní na viskózní kapalinu. Jaká je tedy viskozita jogurtu?

Reologům nabízí jogurt dvojí poučení: Za prvé ukazuje, že viskozita závisí na rychlosti míchání a pro daný materiál není konstantní. Za druhé, kromě rychlosti závisí viskozita také na čase, tedy na tom, jak dlouho je materiál míchán, případně jak dlouho v klidu odpočívá. Takovému chování se říká tixotropie. Prakticky se jí využívá u tixotropních nátěrových hmot, ideálních pro domácí kutily. Dobře se roztírají štětcem, ale v klidu vytvoří nestévkavou vrstvu.

Složitě a důležité reologické pochody se neustále odehrávají v lidském těle. Teprve v posledních letech se začíná chápat, že řada srdečních a cévních chorob má ve skutečnosti reologické příčiny. Citlivá reologická měření umožňují objektivně stanovit vliv různých léčiv na tokové chování krve a společně s biochemií také odhalují reologické účinky „dobrého“ a „špatného“ cholesterolu. Reologie krve také znovu výrazně ukazuje, že pro tokové chování viskózních kapalin má rozhodující vliv kvalita stěn. Tento poznatek se nyní zpětně využívá v průmyslu, při konstrukci nové generaci plastových potrubních rozvodů.

Nepořádné kapaliny

Je mnoho kapalin, které se nechovají podle jednoduché lineární závislosti mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí. Pokud je viskozita při pomalém míchání nízká a s rostoucí rychlostí narůstá, mluvíme o dilatantní kapalině. V opačném případě, kdy je viskozita za klidu vysoká a s rostoucí rychlostí míchání klesá, jde o pseudoplastickou kapalinu. V extrémním případě takzvané plastické kapaliny je třeba vyvodit dostatečně vysoké napětí (překonat mez plasticity), aby vůbec kapalina začala téct. Aniž si to uvědomujeme, setkáváme se každý den s typickými příklady newtonovských i ne-newtonovských kapalin. Tak běžný (nekrystalický) med má sice vysokou viskozitu, ale chová se jako newtonovská kapalina. Proto je po dostatečně dlouhé době povrch medu ve sklenici vždycky hladký a vodorovný. Běžná majonéza má sice při míchání zřetelně nižší viskozitu než med, ale chová se jako

plastická kapalina. Proto i po několika dnech zůstávají na povrchu majonézy ve sklenici stopy po nabírání lžičkou. Reologie potravin, například těsta, jablečného pyré, roztažené čokolády nebo másla je důležitá nejen v běžné kuchyňské praxi, ale hlavně při průmyslovém zpracování potravin. Přitom se projevuje důležitý reologický princip, totiž ekvivalence čas-teplota. Převrátíme-li misku s rozpuštěným máslem, obsah samozřejmě rychle vyteče. Máslo však vyteče i za pokojové teploty, počkáme-li dostatečně dlouhou dobu. Delší doba mechanického namáhání má tedy stejný účinek jako vyšší teplota.

Na ekvivalenci mezi časem a teplotou je založena prognostika vlastností polymerních materiálů. Experimenty při vyšší teplotě tak nahrazují dlouhodobé zkoušky a umožňují předpovědět pevnost a tuhost důležitých výrobků, například polyethylenových trubek, až a několik desetiletí dopředu. Když někdo zaparkuje auto v létě na slunci a zapomene za oknem klasickou černou gramofonovou desku, přesvědčí se o praktickém významu tohoto teoretického poznatku.

Viskozita a elasticita

Školská fyzika zná dva zákony, které jsou základem veškeré mechaniky. Na jedné straně je to Newtonův zákon viskózního toku, který definuje viskozitu. O tom již byla řeč výše. Na opačné straně mechaniky materiálů je Hookův zákon. Ten předpovídá lineární vztah mezi napětím σ a deformací ε :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

Grafem takového vztahu je tedy opět přímka a její směrnice je tentokrát Youngův modul pružnosti E . Odpor ideálně hookeovského tělesa proti deformaci tedy závisí na její velikosti, ale vůbec nezávisí na rychlosti. Když takové ideálně pružné těleso zatížíme, okamžitě se deformuje a po odtížení se ihned a zcela vrátí do původního stavu. Jeho chování je časově nezávislé.

Reologie se zajímá o takové materiály, které nejsou ani zcela hookeovské (elastické), ani dokonale newtonovské (viskózní). Takové látky se nazývají viskoelastické, protože vykazují jak viskozitu tak elasticitu. Jejich vzájemný podíl se přitom mění v závislosti na teplotě a rychlosti namáhání. Také s těmito látkami se denně setkáváme nejen v kuchyni při zpracování těsta a mazání másla, ale také třeba při jízdě automobilem za různých povětrnostních podmínek. Včasná výměna letních pneumatik za zimní je důležitá nejen kvůli jejich rozdílnému dezénu, ale hlavně proto, že zimní pneumatiky mají dostatečně nízký modul pružnosti i při mrazivých zimních teplotách, takže si udržují uspokojivou adhezi k povrchu vozovky. Při vyšší teplotě na jaře a v létě jsou ale příliš měkké a rychle by se odíraly.

Pro pochopení molekulárního mechanismu pružnosti kaučuků je důležitý pojem entropie. Bez vnějšího působení má kaučukovitý materiál snahu směřovat k vyšší entropii, tedy k vyššímu molekulárnímu nepořádku. Při deformaci pryže se její molekuly orientují tedy přecházejí do méně pravděpodobného, uspořádaného stavu. Po uvolnění napětí

mají jednotlivé molekuly snahu zaujmout opět zcela neupořádaný stav. To se navenek projeví smrštěním. Proto modul pružnosti kaučuků roste s rostoucí teplotou na rozdíl od ocelové pružiny, jejíž pružnost je energetické povahy. Vysvětlení pružnosti kaučuků tepelným pohybem molekul tj. jejich kinetikou, je podstatou takzvané kinetické teorie kaučukové elasticity. Nobelova komise v Stockholmu usoudila, že největší zásluhu o ni měl americký chemik John Flory.

V reologii se viskoelastické substance modelují pomocí schémat sestavených z ideálních hookeovských pružin a newtonovských tlumičů. Tyto prvky se kombinují do paralelních nebo seriových struktur podobně jako odpory, kapacitory a cívky v elektrotechnických schématech. Představíme-li si, že viskózní odpor reologického tlumiče klesá s rostoucí teplotou a roste s rostoucí rychlostí, lze kombinací tlumičů a pružin modelovat přechodové oblasti polymerních materiálů. V určitých teplotních intervalech polymery vykazují výrazný pokles modulu pružnosti a současně lokální maximum mechanických ztrát. Typickým příkladem je teplota skelného přechodu, která se u amorfních polymerů projevuje výrazným poklesem tuhosti a maximem mechanického tlumení.

Reologie lokálních procesů

Časově závislé reologické procesy probíhají nejen v celém objemu materiálu, ale často jsou soustředěny do velmi malých oblastí. Iniclace a šíření trhlin v polymerních výrobcích je řízena velmi lokalizovanými deformacemi v kořenech trhlin. Při tom probíhají jak deformační pochody tak i trhání chemických vazeb. Proto je životnost namáhaných výrobků řízena jak teplotou a mechanickým namáháním, tak také chemickými procesy, které opět mohou být ovlivňovány přítomností stabilizátorů nebo naopak senzibilizátorů a povrchově aktivních látek. Důležitá oblast reologie se proto zabývá těmito lokálními procesy a prognostikou životnosti za různých vnějších podmínek. Porozumění reologické podstaty těchto jevů umožní posoudit vliv teploty, úrovně mechanického napětí a jeho průběhu na makroskopické chování daného výrobku. Mikroskopické sledování růstu trhlin a zejména soudobé metody akustické emise ukazují, že růst trhlin v zatížených výrobcích neprobíhá plynule, ale spíše v určitých skocích. Studium kinetiky těchto reologických jevů ukazuje cesty jak růst trhliny zpomalit a tím zvyšovat životnost materiálu. Když starořímský řečník a politik Markus Tullius Cicero prohlásil: „Počátek všech věcí je nepatrný“, intuitivně předpověděl současné reologické poznatky o iniciaci trhlin v polymerních materiálech.

Reologie v České republice

V České republice existuje řada pracovišť, které se výzkumem reologických jevů zabývají, jak z teoretického tak z praktického hlediska. Některé z nich mají blíže k hydrodynamice kapalin, zatímco jiné sledují tokové chování mnohem viskóznějších látek. Typické reologické látky představují termoplasty ať už ve formě viskózních tavenin nebo semikrystalických materiálů. V poslední

době bylo dosaženo značného pokroku v pochopení souvislosti mezi molekulární strukturou polyolefinů a jejich reologickým chováním. To se projevilo i v komerčních materiálech. Poslední generace vysokohustotního polyethylenu má bimodální distribuci molárních hmotností. Přítom vyššemolekulární podíly propůjčují tavenině pevnost v tahu, zatímco molekuly s nižší molární hmotností zlepšují tekutost a tím i zpracovatelnost materiálu. Právě tyto materiály názorně dokumentují, že soudobá reologie nezůstává jen u měření makroskopických viskozit, ale hledá i strukturní výklad reologického chování. Proto je v reologii tak důležitá interdisciplinární spolupráce různých odborníků. Jejich vzájemní kontakty se snaží už od šedesátých let zprostředkovat odborná skupina „reologie“ při České společnosti chemické.

Autor je zavázán Grantové agentuře České republiky (GAČR) za podporu při zpracování tohoto příspěvku v rámci projektu 106/02/1249.

LITERATURA

Raab M.: *Materiály a člověk*. Encyklopedický dům, Praha (1999).

PŘIROZENÉ TOXICKÉ SLOUČENINY V ZEMĚDĚLSKÝCH PLODINÁCH A POTRAVINÁCH

JANA HAJŠLOVÁ, VĚRA SCHULZOVÁ,
JAROMÍR LOJZA a PETR BOTEK

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie a analýzy potravin, Technická, 16628 Praha 6
jana.hajslova@vscht.cz*

V zemědělských plodinách používaných k přímé spotřebě konzumenty či jako surovina pro výrobu potravin případně jako krmivo pro hospodářská zvířata může být obsažena řada biologicky aktivních složek, které mohou u exponovaných organismů vyvolávat nežádoucí zdravotní efekty. Podle původu lze přírodní toxiny rozdělit do následujících skupin:

- (i) Bakteriální toxiny
- (ii) Mykotoxiny
- (iii) Phykotoxiny
- (iv) Rostlinné toxiny
- (v) Zootoxiny

Z hlediska bezpečnosti potravin jsou pravděpodobně nejvíce sledovanou skupinou přírodních toxinů mykotoxiny vylučované za příznivých podmínek (teplota, vlhkost) do napadeného substrátu, buď v předsklizňovém období či při nevhodném skladování některými druhy toxinogenních vláknitých hub. Tyto produkty jejich sekundárního metabolismu (viz níže) mohou vyvolat u člověka či zvířete při příjmu vyšších dávek akutní toxické účinky. Ze zdravotní

ho hlediska je však závažná především chronická expozice, řada mykotoxinů totiž vykazuje karcinogenní, teratogenní, imunotoxické či estrogenní efekty. Z toxikologického pohledu za nejrizikovější jsou považovány aflatoxiny, jejichž producenty jsou dvě blízce příbuzné vláknité houby *Aspergillus flavus* a *Aspergillus parasiticus*. V ořeších (zvl. podzemnice olejná, pistácie a paraořechy), sušeném ovoci (zvl. fíky), kukuřici či různých druzích koření se mohou nacházet karcinogenní aflatoxiny označované B1 (nejvýznamnější zástupce), B2, G1 a G2; toxickým metabolitem přecházejícím při zkrmování kontaminovaného krmiva do mléka je aflatoxin M1. Dalším prioritně sledovaným toxinem je ochratoxin A nalézaný v cereáliích pěstovaných v chladnějším klimatickém pásmu; produkují jej někteří zástupci rodu *Aspergillus* a *Penicillium*. S výskytem ochratoxinu A se můžeme setkat i v kávě, vínu, kakaovém prášku a pod. Do výčtu rizikových mykotoxinů celosvětově se vyskytujících zejména v cereáliích je nutné též zařadit toxické metabolity vláknitých hub rodu *Fusarium*. Jde především o trichotheceny reprezentované deoxynivalenolem (DON), T-2 toxinem a HT-2 toxinem, dále fumonisiny (B1 a B2) vyskytující se zejména v kukuřici a estrogenní zearalenon. Většina výše uvedených mykotoxinů je relativně dosti termostabilní a nelze proto předpokládat jejich redukci při tepelných technologických či kulinárních úpravách. Na straně druhé hydrotermické procesy jsou účinným prostředkem snížení hladin mykotoxinu patulinu, který lze často prokázat v naplesnivělému ovoci (metabolit některých zástupců rodu *Penicillium*).

Bakteriální toxiny vznikají činností některých patogenních bakterií. Exotoxiny (nečastěji jde o toxické termolabilní proteiny) jsou mikrobiální buňkou vylučovány do vnějšího prostředí, endotoxiny (pyrogenní lipopolysacharidy) se uvolňují při lysi buněčných stěn gramnegativních mikroorganismů. Nejznámějšími toxiny první skupiny jsou botulotoxiny vylučované bakteriemi *Clostridium botulinum*, dále enterotoxiny, jejichž producenti jsou zejména *Stafylococcus aureus* a *Bacillus cereus*. Zootoxiny produkované různými živočichy jsou v evropské dietě přítomny jen velmi vzácně.

Do popředí zájmu řady pracovišť zabývajících se výzkumem i legislativními aspekty souvisejícími s toxickými komponentami diety se zhruba v devadesátých letech minulého století dostaly i přirozené rostlinné toxiny nacházející se v některých zemědělských plodinách. Iniciována byla též diskuze o rizicích průniku různých rostlinných toxinů do potravního řetězce člověka v důsledku přimíšení částí „jedovatých“ plevelných rostlin do sklizených plodin či při vylučování toxických komponent do mléka hospodářských zvířat. Rizika související s jejich dietárním příjmem rostlinných toxinů byla do té doby zastíněna diskuzemi zaměřenými na exogenní potravinové kontaminanty, zejména environmentální polutanty či rezidua moderních pesticidů. Je však nutné zdůraznit, že postoje konzumentů resp. jejich percepce dietárních rizik, kterou lze shrnout tvrzením „co je přírodní, je zdravé“, je zcela neopodstatněná. Touto skutečností se ve srovnávací toxikologické studii zabýval např. Ames, který poukázal na vyšší riziko one-

mocnění rakovinou v důsledku příjmu přirozených rostlinných karcinogenů oproti teoretickému riziku souvisejícímu s dietárním expozicí syntetickými chemikáliemi. S přihlédnutím k tradičním pohledům jde bezesporu o překvapivé konstatování a proto právě této skupině látek bude v následujícím textu věnována pozornost.

Přírodní toxiny obsažené v zemědělských plodinách patří mezi tzv. sekundární metabolity. Ty na rozdíl od metabolitů primárních (produktů primárního resp. základního metabolismu) jako jsou aminokyseliny, nukleové kyseliny, většina sacharidů, proteinů či některé karboxylové kyseliny, nemají pro organismus zásadní význam ani jako zdroj energie, ani jako specifické zásobní látky. V cyklických biogenetických schématech se sekundární metabolity objevují jako terminály postranních větví (biogeneze sekundárních metabolitů probíhající v cytoplazmě se odvíjí pouze z několika málo primárních metabolitů: aminokyselin, acetylkoenzymu A, malonylkoenzymu A, sacharidů, mevalonové kyseliny a meziproductů biosyntézy šikimové kyseliny). Obecně sekundární metabolity ovlivňují řadu atributů zemědělských plodin, vedle hygienicko-toxikologické a nutriční jakosti též jejich organoleptické vlastnosti (vůně, chuť, barvu). Chemické složení a koncentrace přírodních toxinů stejně jako jejich biologická aktivita se mezi různými rostlinnými druhy může významně lišit, značné rozdíly existují dokonce i mezi jednotlivými varietami daného druhu.

Předpokládá se, že přirozené toxiny sehrávají v rostlinách ekologickou úlohu – ovlivňují jejich fyziologické funkce, růst i rozmnožování, mají i funkci ochrannou. Některé toxické sekundární metabolity díky nepříjemné chuti odpuzují lidi i zvířata před konzumací příslušných rostlin; u jiných se předpokládá, že jsou součástí obranných mechanismů před napadením hmyzem, parazitickými rostlinami, vláknitými houbami či jinými škůdci (v tomto kontextu jsou někdy označovány jako přírodní pesticidy). Následující tabulka I přináší výčet nejvýznamnějších skupin přírodních toxinů.

Uvedený výčet zahrnuje stovky chemických individuí, kompletní toxikologické studie nezbytné pro hodnocení zdravotního rizika jsou k dispozici jen pro několik z nich (základní údaje o toxicitě některých přírodních toxinů lze získat na internetové adrese <http://toxnet.nlm.nih.gov/index.html>), nedostatečné jsou též údaje o dietárním příjmu.

Jednou z významných evropských plodin obsahujících přírodní toxiny jsou brambory. Hlavními reprezentanty přítomných glykoalkaloidů jsou α -solanin a α -chakolin. Stanovený hygienický limit je $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. K jeho překročení dochází zcela ojediněle, odrůdy s vysokým potenciálem syntetizovat tento toxin jsou cíleně vyřazovány z pěstování. Historická data zachycují nicméně i několik fatálních otrav ke kterým došlo při konzumaci pokrmů připravených z naklíčených brambor s vysokými hladinami glykoalkaloidů (alkaloidy solaninového komplexu jsou za podmínek kulinárního zpracování značně stabilní).

Rizikovou komoditou, jejíž spotřeba dnes stále vzrůstá jsou různé bylinné čaje případně potravní doplňky obsa-

Tabulka I

Skupiny rostlinných toxinů, které představují dietární riziko

Skupina toxinů	Rostlinná čeleď
Alkenylbenzeny	<i>Myristicaceae, Labiatae, Lauraceae, Piperaceae</i>
Antrachinony	<i>Polygonaceae</i>
Fenylhydraziny	<i>Agaricaceae</i>
Furanokumariny	<i>Umbelliferae, Rutaceae,</i>
Glukosinoláty	<i>Cruciferae</i>
Glykoalkaloidy	<i>Solanaceae</i>
Glycyrrhizinová kyselina	<i>Leguminosae, Sapindaceae</i>
Hydrazony	<i>Morchellaceae</i>
Chinolizidinové alkaloidy	<i>Berberidaceae, Chenopodiaceae, Leguminosae, Solanaceae</i>
Inhibitory proteáz	<i>Leguminosae</i>
Isoflavonoidy	<i>Leguminosae, Rosaceae, Vitaceae</i>
Kapsaicinoidy	<i>Solanaceae</i>
Kumariny	<i>Leguminosae, Rubiaceae, Umbelliferae</i>
Kumestany	<i>Leguminosae</i>
Kukurbitaciny	<i>Cucurbitaceae</i>
Kyanogenní glykosidy	<i>Leguminosae, Gramineneae, Rosaceae</i>
Lektiny	<i>Leguminosae</i>
Nitrily	<i>Leguminosae</i>
Oligosacharidy	<i>Leguminosae</i>
Oxaláty	<i>Chenopodiaceae</i>
Pyrrrolizidinové alkaloidy	<i>Asteraceae, Boraginaceae, Leguminosae, Sapindaceae</i>
Saponiny	<i>Leguminosae</i>
Seskviterpenické laktony	<i>Asteraceae, Convolvulaceae, Rutaceae, Umbelliferae</i>
Toxické aminokyseliny	<i>Leguminosae</i>
Toxické mastné kyseliny	<i>Cruciferae</i>
Toxické pyrimidiny	<i>Leguminosae</i>
Xanthinové alkaloidy	<i>Buttneriaceae, Rubiaceae, Theaceae</i>

hující hepatotoxický seskviterpenický dilakton anisatin případně hepatotoxické a karcinogenní pyrrolizidinové alkaloidy (v současné době je známo více než 250 sloučenin této skupiny, prokázány byly ve více než 6000 druzích rostlin). S ohledem na hromadné otravy hlášené v roce 2001 v Belgii a Holandsku, přijala EU v roce 2002 legislativní opatření určená k prevenci importu produktů s obsahem těchto škodlivin.

Kontroverzní charakter problematiky biologicky aktivních látek přítomných v dietě dokumentuje skutečnost, že mohou vykazovat jak pozitivní tak negativní zdravotní efekty, výsledné působení na organismus je podmíněno řadou faktorů včetně přijaté dávky, trvání expozice, věku konzumenta, složení ostatních komponent diety apod. Ilustrativním příkladem jsou isoflavony sóji (genistein, daidzein a další), které v experimentech se zvířaty negativně ovlivňovaly vývoj plodu, na straně druhé některé epidemiologické studie indikují jejich pozitivní roli při prevenci

rakoviny prsu či kompenzaci zdravotních problémů v období menopauzy. Také kvercetin ze skupiny flavonoidů vykazuje za určitých experimentálních podmínek karcinogenní efekty, existují však studie dokumentující pozitivní vliv této sloučeniny na průběh a léčbu kardiovaskulárních onemocnění. Také působení glukosinolátů na lidský organismus není jednoznačně negativní. Zatímco některé produkty jejich degradace jsou mírně hepatotoxické, nefrotoxické (isothiokyanáty, nitrily) případně thyreotoxické (zvl. goitrin), produkty rozkladu indolových glukosinolátů naopak indukují tvorbu detoxikačních enzymů, a uplatňují se tak v prevenci karcinogeneze. Pozitivní zdravotní efekty doložily v posledních letech realizované studie i u saponinů, fytové kyseliny a dalších sloučenin spadajících do skupin uvedených v tabulce I.

Z uvedeného vyplývá potřeba dalšího intenzivního výzkumu v oblasti chemie a toxikologie přírodních toxinů tak, aby byly získány komplexní podklady pro hodnocení

jejich efektů na lidský organismus za různých podmínek příjmu, což jsou nezbytné podklady pro formulaci výživových doporučení a případné přijetí legislativních opatření pro ochranu zdraví konzumentů.

LITERATURA

1. Abbott P., Baines J., Fox P., Graf L., Kelly L., Stanley G., Tomaska L.: *Food Control* 14, 383 (2003).
2. Ames B. N.: *Science* 221, 1256 (1983).
3. Ames B. N., Profet M., Gold L. S.: *PNAS* 87, 7782 (1990).
4. van Egmont H. P.: *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 1152 (2004).
5. Berg T.: *Food Control*. 14, 219 (2003).
6. Essers A. J., Alink G. M., Speijers G. J. A., Alexander J., Bouwmeister P.-J., van den Brandt P. A., Ciere S., Gry J., Herrman J., Kuiper H. A., Mortby E., Renwick J., Shrimpton D. H., Vainio H., Vittozzi I., Koeman J. H.: *Environ Toxicol. Pharm.* 5, 155 (1998).
7. Novak W. K., Haslberger A. G.: *Food Chem. Toxicol.* 38, 473 (2000).
8. Wink M. : *Theor Appl Gen.* 75, 225 (1998).
9. Winter C. K.: *Toxicology* 173, 89 (2002).
10. *Food Safety: Contaminants and Toxins* (D'Mello J. P. F. editor), Wallingford, Oxon 2003.

1L-01 STUDIUM NEDOPALU V SOUVISLOSTI SE ZNEČIŠTĚNÍM ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ANORGANICKÝMI POLUTANTY

LUCIE BARTOŇOVÁ a ZDENĚK KLIKA

VŠB-Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava- Poruba, ČR
lucie.bartonova@vsb.cz, zdenek.klika@vsb.cz

Cílem této práce bylo přispět ke studiu částic nedopalu (nespáleného uhlí) v popelech po spalování černého a hnědého uhlí ve dvou českých elektrárnách s cirkulující fluidní vrstvou (Poříčí a Tisová), v každé při 40% a 100% výkonu kotle.

Nedopaly z elektrárny Tisová, kde bylo spalováno hnědé uhlí, mají výrazně větší měrný povrch (cca $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) než nedopaly z elektrárny Poříčí (měrný povrch cca $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Nedopaly vzniklé spalováním hnědého uhlí v elektrárně Tisová (při obou výkonech kotle) mají rovněž výrazně poréznější strukturu než nedopaly z černého uhlí z elektrárny Poříčí. Tato skutečnost je způsobena pravděpodobně vyšším obsahem prchavé hořlaviny V^{daf} u spalovaného hnědého uhlí.

Pro nedopal při 40% výkonu kotle (ve srovnání se 100% výkonem) byla zjištěna v obou elektrárnách vždy větší pórovitost a také větší velikost nejčastěji se vyskytujících pórů, v porovnání se 100% výkonem kotlů. Tyto výsledky souvisejí s větší mírou vyhoření paliva při 40% výkonech oproti 100% výkonům kotlů v obou elektrárnách. Nižší výkon odpovídá delší době pobytu uhelných zrn ve fluidní vrstvě, a tedy, při přibližně stejné teplotě spalování, i lepším podmínkám pro vyhoření paliva.

Součástí práce je rovněž studium distribuce toxických kovů (např. Hg, Se, Pb apod.) v nedopalu, ložovém (LP) a úletovém popelu (UP) a vyhodnocení souvislostí mezi obsahy těchto prvků v LP a UP a měrným povrchem a obsahem nedopalu v těchto materiálech.

Vzhledem ke skutečnosti, že o nedopalu se uvažuje jako o možném sorbentu škodlivin z kouřového plynu vznikajícího při spalování uhlí, hraje hodnota jeho měrného povrchu již sama o sobě klíčovou roli. Hodnoty měrného povrchu zjištěné pro nedopaly z elektrárny Poříčí (okolo $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i Tisová ($150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) jsou ve srovnání s měrným povrchem aktivního uhlí testovaného pro záchyt rtuti (cca $700\text{--}1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) velice nízké, proto aktivace před případným dalším použitím se pro studované nedopaly jeví jako nezbytná.

Tato práce byla uskutečněna za finanční podpory projektů GA ČR 105/03/D219 a 101/03/1402.

1L-02 TERMICKÁ OXIDACE PRACHOVÉHO KOKSU ZA NEIZOTERNÍCH PODMÍNEK

S. VALLOVÁ a J. LEŠKO

Katedra chemie, FMMI, VŠB-TU, 17. listopadu 15, 708 33
Ostrava
silvie.vallova@vsb.cz

Studium oxireaktivity prachových částic by mohlo přispět k problematice hodnocení jemnozrnných odpadů, kdy současná metodika neumožňuje stanovit reaktivitu prachových částic (stanovuje se pouze reaktivita kusového koksu).

Předmětem příspěvku bylo sledování termické oxidace prachového koksu, který je zdrojem uhlíku v jemnozrnných hutních odpadech. Další část byla věnována studiu vlivu anorganických složek přítomných v těchto odpadech na oxidaci vysokopecního koksu.

Ke studiu termokinetických vlastností oxidace uhlíkatých látek byla použita metoda termické analýzy, která se ukázala jako vhodná k vyhodnocování reaktivity, zvláště pak v případě prachových látek. Stanovená reaktivita prachového koksu je v dobré shodě s údaji pro kusový koks.

Z naměřených termoanalytických křivek oxidace studovaných vzorků byly vypočteny hodnoty kinetických parametrů (aktivační energie, frekvenční faktor) s využitím metody přímé nelineární regrese (PNR), která umožňuje vyhodnocování vzájemně se překrývajících dějů u více-složkových systémů.

Na základě výsledků experimentálních měření¹ oxidace koksu v přítomnosti vybraných aditiv bylo zjištěno, že CaCO_3 , Fe_2O_3 a ZnO mají jen minimální vliv na sledovaný proces v obou atmosférách (vzduch, CO_2). Teplota počátku oxidace, stejně tak i kinetické parametry jsou srovnatelné s hodnotami pro samotný koks. Naproti tomu K_2CO_3 a PbO výrazně ovlivňují oxidaci koksu na vzduchu, ovšem jejich působení je zcela odlišné. Uhlíčan draselný navíc jako jediný prokázal katalytický účinek i v atmosféře CO_2 . Z dílčích experimentů vyplynulo, že vliv K_2CO_3 na oxidaci materiálů s různě uspořádanou uhlíkatou strukturou roste s neuspořádaností uhlíkaté hmoty.

Metodu termické analýzy je možné použít k hodnocení uspořádanosti struktury jemnozrnných uhlíkatých materiálů, prachového uhlí a biomasy pro fluidní spalování, kdy standardní metody strukturní analýzy nedávají jednoznačné a uspokojivé výsledky vzhledem k zrnitosti sledovaných vzorků.

Tato práce vznikla s podporou grantu č. 101/03/1402.

LITERATURA

1. Vallová S., Slovák V., Leško J.: J. Therm. Anal. Cal. 71, 875 (2003).

1L-03 MODELOVÁNÍ SPALOVÁNÍ SMĚSI PRACHOVÉHO HNĚDÉHO UHLÍ A BIOMASY POMOCÍ TERMICKÉ ANALÝZY

PETR ŠUŠÁK

*Katedra chemie, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba
susak.petr@seznam.cz*

Energetické využití alternativních paliv je jedním z hlavních cílů pro rozvoj obnovitelných zdrojů energie. Výhodou je, že biomasa je obnovitelný a dostupný zdroj, a proto je výhodná pro společné spalování ve směsi s uhlím. Společné znaky termické oxidace různých druhů rostlinných biomateriálů jsou hlavně v prvním kroku rozkladu, který probíhá v teplotním intervalu od 250–350 °C, kdy dochází k pyrolýze prchavých látek. V druhém kroku, od 350–600 °C, probíhá oxidace vzniklého polokoku a poloha tohoto píku je dána strukturám uspořádáním přítomného uhlíku. V literatuře² se předpokládá, že se biomasa rostlinného původu skládá z ligninu, celulózy a hemielulózy. Na základě termické analýzy těchto složek lze usuzovat o jejich struktuře. Nutnost správné volby biomasy jako alternativního paliva je důležitá pro jeho efektivní spalování ve směsi s uhlím.

Termická analýza je jednou z možností, kterou je možné popsat chování materiálů při jejich oxidaci. V rámci studie společného spalování uhlí a biomasy byla použita metoda termogravimetrie (TG) za využití přístroje NETZSCH STA 409 EP. Problém, který se řeší při tomto společném spalování, je volba biomateriálů a jeho množství obsažené ve směsi paliva. Proto je důležité popsat mechanismus oxidace biopaliva a jeho vliv na spalování uhlí.

Cílem této práce bylo porovnat a kineticky vyhodnotit spalovací profily čistých látek a směsí připravených z hlavních složek biomasy (lignin, celulóza). Byly provedeny analýzy jak čistých složek: hnědé uhlí (HU-prachové hnědé uhlí používané na poloprovoze v Drážďanech), biomasa (BI-ekologické biopalivo EKOFERM vyrobené na bázi obnovitelných surovin a obohacené vybranými kaly z čistění odpadních vod), lignin (AL-Aldrich lignin), celulóza (FC-Fluka celulóza), tak směsí: HUBI v poměru 3:1, HUBIAL a HUBIFC (kde 6 % z 25% dílu biomasy bylo nahrazeno ligninem nebo celulózou). Na základě těchto výsledků byly vypočteny kinetické parametry metodou přímé nelineární regrese².

Z naměřených výsledků byl zjištěn katalytický vliv celulózy na mechanismus spalování prachového hnědého uhlí, použité biomasy a jejich směsí.

LITERATURA

1. Ghetti P.: Fuel 75, 565 (1996).
2. Slovák V.: Termochim. Acta 175, 372 (2001).

1L-04 PYROLÝZA HNĚDÉHO UHLÍ ZA RŮZNÝCH PODMÍNEK

**MARCELA ŠAFÁŘOVÁ, JAROSLAV KUSÝ
a LUKÁŠ ANĎEL**

*Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830,
434 37 Most
azlsafarova@vuhu.cz, kusy@vuhu.cz, lpov@vuhu.cz*

Významnou možností neenergetického využití hnědého uhlí je proces jeho pyrolýzy za definovaných podmínek. Produkty tohoto rozkladu je pak možné využít nejen v dalších odvětvích průmyslu (polokoks v ocelářství, dehet v chemickém průmyslu, plyn v energetice), ale také pro environmentální účely (sorbenty pro čištění odpadních vod, plynů atd.), kde jsou často velmi žádanou surovinou^{1,2}. Tepelný rozklad hnědouhelné hmoty za nepřístupu vzduchu však může také osvětlit řadu pochodů, probíhajících při požáru uhelných slojí. V místech vzniku požáru, kde není zajištěn dokonalý přístup vzduchu, může docházet ke karbonizačním pochodům za vzniku polokoku, dehtu a plynu, obsahujícího zejména vodík, vodní páru, methan a vyšší uhlovodíky³. Při likvidaci těchto požářišť, zejména v souvislosti s jejich otevřením při hasebním zásahu, pak může hrozit reálné nebezpečí vzniku výbušných směsí uvolněných plynných produktů se vzduchem. S ohledem na tuto skutečnost byla v laboratorních podmínkách provedena řada testů tepelného rozkladu hnědouhelné hmoty za nepřístupu vzduchu, které by umožnily simulaci možných dějů v požářišti uhelných slojí. Pozornost byla věnována zejména plynným produktům tepelného rozkladu uhlí a hlavně jejich koncentračním změnám v závislosti na teplotě pyrolýzy a na přidávku vody nastříkované do procesu při několika teplotních úrovních. V příspěvku jsou hodnoceny nejen výsledky analýz hnědého uhlí severočeské pánve a jednotlivých produktů jeho pyrolýzy, ale pozornost je zejména zaměřena na složení a koncentraci hlavních plynných produktů v závislosti na množství vody dávkované do pyrolýzního procesu⁴. Z analýz vyplývá, že hlavními složkami plynu jsou vodík (9–39 % obj.), oxid uhelnatý (9,5–15 % obj.), oxid uhličitý (8–31 % obj.), methan (10–26 % obj.) a ethan (1–6 % obj.). Voda, dávkovaná do procesu pyrolýzy hnědého uhlí, vede ke snížení koncentrace uhlovodíků, včetně methanu v plynných pyrolýzních produktech a nezpůsobuje zvýšení obsahu vodíku ve vznikajícím plynu. Lze také předpokládat, že za teplot dosahovaných za podmínek pyrolýzy, nedochází k výraznému rozkladu do procesu dávkované vody na vodík a kyslík.

Práce vznikla s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci Výzkumného záměru MSM 4456918101 „Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech“.

LITERATURA

1. Van Heek K. H.: Erdöl und Kohle, Erdgas 34, 116 (2000).
2. Zielinski H.: Chemik 53, 13 (2000).
3. Stanczyk K.: Przem. Chem. 79, 39 (2000).
4. Kusý J., Šafařová M.: Vliv typu hnědého uhlí na výtežky nízkotepeelné karbonizace, zpráva VÚHU a.s. Most, prosinec 2002.

1L-05

HUMINOVÉ KYSELINY Z OXIDOVANÉHO ČERNÉHO UHLÍ

ZDENĚK KLIKA, **MONIKA KURKOVÁ**
a **PETR PRAUS**

VŠB-Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava- Poruba, ČR
zdenek.klika@vsb.cz, petr.praus@vsb.cz

Byly připraveny huminové kyseliny (HA) z černého uhlí oxidovaného v laboratoři i v uhelných slojích. Pro srovnání byly HA rovněž izolovány z hnědého uhlí a oxihumolitu. Laboratorní oxidace černého uhlí při teplotě vyšší než 150 °C vedla poměrně rychle (hodiny až 14 dnů, podle teploty oxidace) ke vzniku podstatného množství HA v uhlí. S rostoucí teplotou laboratorní oxidace černého uhlí roste rovněž procentuální podíl aromaticity HA (při 150 °C to je cca 75 % a při teplotě 250 °C již 95 %). U HA izolovaných ze zvětralých uhlí (na výchozu černo-uhelných slojí) nebo oxidovaných v podzemí (v okolí těles pestrých vrstev) je index aromaticity cca 87 %. Huminové kyseliny obsažené v hnědém nebo zvětralém hnědém uhlí (tzv. oxihumolity) obsahují aromatický podíl pouze okolo 50 %. Zdánlivá disociační konstanta K_{zd} je mnohem větší u HA izolovaných z oxihumolitu a hnědého uhlí (pK_{zd} 3,35–3,85), než jsou tyto hodnoty u HA z oxidovaného černého uhlí (pK_{zd} od 4,47 až 4,85). Poměrně vysoká záporná korelace mezi Pb-vazebnou kapacitou a pK_{zd} hodnotami ukazuje, že kovové ionty jsou vázány k acidickým skupinám obsaženým v HA. To podporuje i zjištění, že podstatně vyšší obsahy kovových prvků (např. Fe, Al) byly zjištěny v HA izolovaných z oxihumolitu a hnědého uhlí.

Ke studiu vzorků HA byly vyjma NMR použity metody elementární analýzy, infračervené spektroskopie, kapilární zónové elektroforézy a hmotnostní spektrometrie (MALDI-TOF). Ze srovnání dat charakterizujících HA z oxidovaného černého uhlí z okolí pestrých vrstev hornoslezského černouhelného bazénu s HA izolovanými ze zvětralého černého uhlí na výchozu sloje a s laboratorně připravenými huminovými kyselinami při teplotách od 150 do 350 °C vyplývá, že HA z okolí pestrých vrstev vznikly nejspíše oxidací uhlí při teplotách nižších než 150 °C.

Tato práce byla uskutečněna za finanční podpory GA ČR projektem 105/02/0163.

1L-06

HUMINOVÉ LÁTKY ZE ZÁPADOČESKÉ A SEVEROČESKÉ HNĚDOUHELNÉ PÁNVE

JAROMÍR NOVÁK, **JOSEF KOZLER**, **DOROTA HOROVÁ**, **LIBUŠE MADRONOVÁ**, **JAROSLAV KUBÍČEK**, **ALENA RODOVÁ** a **IVA VONDROVÁ**

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84,
400 01 Ústí nad Labem, Česká republika
jaromir.novak@vuanch.cz

Huminové kyseliny (HA) a fulvokyseliny (FA) – v souhrnu huminové látky (HS) – jsou charakteristické svojí výraznou chemickou a biochemickou aktivitou. Nacházejí praktické uplatnění stále ve větším rozsahu, a to v návaznosti na prohlubující se poznání o jejich vlastnostech a struktuře.

V České republice jsou významné zdroje HS. Doprovázejí ložiska hnědého uhlí na Sokolovsku, Chomutovsku, Mostecku a Teplicku. Pro mladá uhlí s velkým obsahem HS se používal dříve název „kapucín“. Ten byl v posledních patnácti letech nahrazen výstižnějším názvem „oxyhumolit“.

Obecně jsou nejvýznamnějším zdrojem HS kaustobioty. HS v nich vznikaly procesem humifikace organické hmoty, který vyžadoval přístup vody, kyslíku a činnost mikroorganismů. V uhelných pánvích to bylo pod propustnými nadložními vrstvami.

V přednášce bude porovnáno složení oxyhumolitů z několika dolů uvedených lokalit a budou zhodnoceny jejich vlastnosti a základní strukturní parametry. Pro hodnocení HS byl použit soubor metod klasické a instrumentální analytické chemie. Nově byl vypracován test hodnocení biologické aktivity HS na vyšších rostlinách.

Dále budou prezentovány postupy mechanických úprav původních surovin pro praktické využití a postupy chemického zpracování oxyhumolitů na alkalické humáty.

Aplikace HS byla navržena do několika oblastí praxe. Sorpční a iontovýmenné vlastnosti HS byly uplatněny při zachycování těžkých kovů z odpadních vod z různých průmyslových odvětví, odstraňování barviv z odpadních vod, likvidaci oxidů dusíku z průmyslových exhalací, amoniaku z prostor ustájení hospodářských zvířat a při rekultivaci půd kontaminovaných olovem. Biologická aktivita HS byla doporučena pro využití v zemědělství¹ a při odstraňování organických látek z kontaminovaných půd anebo z průmyslových exhalací. Ztekuovací schopnosti HS byly využity při návrhu výroby plastifikátorů betonových směsí a barvicí schopnosti v průmyslu papíru a keramiky. V současné době je v kooperační činnosti několika pracovišť rozpracován výzkum, který by měl exaktně prokázat možnost použití HS jako potravinových doplňků a lékových forem v humánní a veterinární medicíně.

Práce vznikla v rámci řešení projektů ev. č. FB-CV/55 a FD-K/086, které byly realizovány za finanční podpory ze

státních prostředků prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR.

LITERATURA

1. Horová D., Novák J., Kozler J., Kubiček J., Madronová L., Šimon T.: Chem. Listy 97, 779 (2003).

1L-07

UHLÍ A PŮDNÍ REMEDIACE – NETRADIČNÍ SPOJENÍ?

MARTINA KLUČÁKOVÁ a MILOSLAV PEKAŘ

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, ČR
klucakova@fch.vutbr.cz*

Uhlí je tradičně považováno za energetickou surovinu, čemuž odpovídá i jeho využití. Kvalita uhlí jako paliva stoupá obecně s jeho stářím a stupněm prouhelnění. Lignit jako geologicky nejmladší typ uhlí tak představuje energeticky nejméně výhodný materiál. Na druhé straně nízký stupeň prouhelnění lignitu je příčinou jeho velmi zajímavých fyzikálně-chemických vlastností, zejména sorpčních schopností a dále vysokého obsahu huminových látek. Alternativní využití uhlí jako základní suroviny pro chemický průmysl, schopné dočasně nahradit nebo zastoupit ropu je dobře známé. Ale přestože se neenergetickým aplikacím lignitu a zejména některých druhů severočeského uhlí věnuje několik státních i soukromých institucí v ČR, nepozorujeme výrazný průnik těchto aktivit na trh, jaký můžeme vidět v jiných zemích¹.

Naše pracoviště se využitím lignitu mimo jiného jako zdroje pro izolaci huminových látek zabývá již několik let^{2,3}. Bylo potvrzeno, že lignitické huminové kyseliny jsou svými vlastnostmi velmi podobné huminovým kyselinám obsaženým v nejkvalitnějších typech půd (např. černozem)^{4,5}. Jejich další výhodou je vysoký obsah ve srovnání s půdními huminovými kyselinami. Podíl organického uhlíku v lignitu je až 25× vyšší než v černozemích³, což výrazným způsobem zefektivňuje izolaci těchto látek.

Jednou z možností využití lignitu a huminových kyselin z něj izolovaných je remediace půd. Půda (na rozdíl od vody nebo vzduchu) má schopnost částečně regulovat znečištění interakcemi svých složek s polutanty a omezit tak jejich mobilitu. Některé znečišťující látky jsou schopné vytvářet více či méně stálé vazby s organickými i anorganickými půdními složkami, čímž se snižuje množství polutantů přecházejících do podzemních vod a následně přijímaných rostlinami. Klíčovou roli při eliminaci toxických účinků těžkých kovů hraje množství a kvalita organické hmoty v půdě, zejména huminových kyselin (HK) jako její majoritní složky. Do přírody a procesů v ní probíhajících je tak vracen pro ně zcela přirozený materiál, který nezpůsobuje žádnou přídatnou zátěž, jako je tomu u řady synte-

tických výrobků.

Jak potvrzují naše dosavadní výsledky^{1,2}, lze pro tyto účely využít i samotného neupraveného lignitu, ovšem majoritní část aktivních složek v něm představují huminové kyseliny. Perspektivním materiálem pro budoucnost se jeví tzv. organo-minerální komplex, synergicky spojující remediační schopnosti huminových látek a anorganických půdních složek. V rámci tohoto příspěvku je prezentován komplex připravený z lignitických huminových kyselin a zeolitu.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/D036.

LITERATURA

1. Pekař M., Klučáková M.: CHEMagazín 13, 1 (2003).
2. Klučáková M., Pekař M., Kučerík J.: International Scientific Conference Humic Substances in Ecosystems 4, 65, Račkova Dolina 2001.
3. Kučerík J., Pekař M., Klučáková M.: Petroleum and Coal 45, 58 (2003).
4. Barančíková G., Klučáková M., Madaras M., Makovníková J., Pekař M.: International Scientific Conference Humic Substances in Ecosystems 5, 10, Duszniki Zdroj 2003.
5. Klučáková M., Barančíková G., Makovníková J., Madaras M., Pekař M.: Proc. Humic Substances Seminar VII, 50, Boston 2004.

1L-08

NANOSTRUKTURA FULLERENŮ, FULLERITŮ A FULLERIDŮ

ZDENĚK WEISS

*Vysokoškolský ústav chemie materiálů, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba
zdenek.weiss@vsb.cz*

Ikosaedrické uspořádání 60-ti atomů uhlíku, které tvoří samostatnou molekulu, bylo označeno jako *fulleren* C₆₀ a řadou autorů je považováno za třetí alotropickou modifikaci uhlíku. Výrazný zájem o tyto molekuly nastal až po roce 1985, kdy Kroto a spol.¹ publikovali zásadní studii, která experimentálně dokazovala existenci molekuly C₆₀. O tom svědčí i skutečnost, že jen v letech 1990–1992 bylo publikováno na 600 odborných článků, které se zabývaly problematikou fullerenů.

Fulleren C₆₀ má bodovou grupu I_h a obsahuje 12 „nekrytalografických“ pětičetných os symetrie, které u ideálního ikosaedru procházejí jeho středem a vrcholy. Kromě pětičetných os obsahuje ikosaedr také 20 trojčetných os a 30 os dvojčetných. Každá z uvedených operací symetrie je spojena také s inverzní operací. Vnější tvar molekuly C₆₀ má pak 12 pětiúhelníkových ploch (penta-

gony), 20 šestiúhelníkových ploch (hexagony), 90 hran a 60 vrcholů. Vzdálenost C-C v pentagonech je rovna 1,46 Å, zatímco vzdálenost mezi atomy, které jsou společně dvěma hexagonům je rovna 1,40 Å. Fullereny mohou tvořit tzv. *izoméry*, což znamená, že molekuly se stejným počtem uhlíkových atomů vytváří různé geometrické struktury. Při respektování pravidla o „nesousedících“ pentagonech má například C₈₀ 12 pentagonů a 30 hexagonů, které mohou být uloženy 7-mi různými způsoby. Má tedy 7 izomérů s různou symetrií.

Molekuly fullerenu mohou za jistých podmínek vytvářet krystalové struktury, v nichž dochází k těsnému uspořádání těchto molekul do vrstev a jejich kladu na sebe. Tyto formy jsou souborně označovány jako *fullerity*. Například struktura fulleritu C₆₀ je vybudována z vrstev molekul C₆₀, které jsou na sebe uloženy tak, že při normální teplotě vytváří třívrstevnou plošně centrovanou kubickou strukturu (grupa *Fm-3m*) s mřížkovým parametrem $a = 14,17$ Å (Fleming a spol.²). Nejmenší vzdálenost mezi sousedícími molekulami C₆₀ činí 10,02 Å. Obdobné vrstevné struktury mohou také tvořit vyšší fullereny jen s tím rozdílem, že jejich struktury jsou mnohem komplexnější. U struktury fulleritů C₇₀ byly například identifikovány dva různé polytypy. První má kubickou plošně centrovanou strukturou (ABC) s mřížkovým parametrem $a = 15,01$ Å a vzniká za vyšších teplot (nad 340 K). Při nižší teplotě (cca 340 K) vzniká polytyp s hexagonální strukturou (ABAB) a s mřížkovými parametry $a = 10,56$ Å, $c = 17,18$ Å.

Termínem *fulleridy* jsou souborně označovány fullerity, které jsou dopovány, či interkalovány atomy kovů, anorganickými nebo organickými molekulami. Podle toho, je-li host (dopant, interkalant) vázán uvnitř nebo vně fullerennových molekul, rozlišujeme tři typy fulleritů: (1) Endoedrické (host je uvnitř fullerennové molekuly). Jako příklad lze uvést fulleridy s řadou různých kovů (např. La, Sc, Hf, U, Cs, Rb, Co, Y), lokalizovaných uvnitř fullerennových molekul. (2) Substituční fulleridy (hosté, jako jsou například atomy boru, jsou součástí fullerennové molekuly). (3) Exoedrické fulleridy (host je vně fullerennové molekuly) tvoří poměrně rozsáhlou skupinou, kdy jsou atomy kovů, anorganické nebo organické molekuly vázány v mezerách mezi jednotlivými fullerennovými molekulami fulleritových struktur.

LITERATURA

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.: *Nature* 318, 162 (1985).
2. Fleming R. M., Ramirez A. P., Rosseinsky M. J., Murphy D. W., Haddon R. C., Zahurak S. M.: *Nature* 352, 787 (1991).

1L-09

POVRCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN

JAN GRÉGR, MARTIN SLAVÍK
a MONIKA ŠILCOVÁ

Technická Univerzita v Liberci, Hájkova 6, 461 17 Liberec
jan.gregr@vslib.cz

Moderní uhlíková vlákna dosahují pevností až 7 GPa a modulů pružnosti až 935 GPa. Zachování těchto špičkových parametrů ve vyztužených plastech vyžaduje velmi dobrou znalost povrchových vlastností vláken a interakce mezi vlákny a pojivy. V příspěvku diskutujeme strukturu povrchu uhlíkových vláken a vlastnosti povrchových funkčních skupin. Pokoušíme se modelovat jejich charakteristiky v nanoměřítku a odvodit jejich význam pro vazbu pojiv.

Pomocí metod využívajících molekulární modelování jsme v předchozích pracích shrnuli následující informace^{1,2}:

- Možnosti a termodynamická data chemických reakcí mezi funkčními skupinami na povrchu uhlíkových vláken a epoxidovými pojivy.
- Vliv funkčních skupin na povrchu uhlíkových vláken na povrchovou energii vláken.
- Charakterizaci změn polarit (dipólový moment, donorovou aktivitu vodíkové vazby, změny v rozložení elektronové hustoty) zapříčiněných změnou funkční skupiny na povrchu uhlíkových vláken.
- Odhad interakční energie (adhezní práce) upravených uhlíkových vláken s různými pojivy.

Modelové výpočty byly provedeny pomocí software Chem 3D fy Cambridge Soft a ChemSketch fy ACD Labs. Na základě provedených výpočtů můžeme ilustrovat nejen vlivy strukturálního uspořádání funkční skupiny na její fyzikální parametry, ale můžeme provést objasnění „záhadného“ zvýšení adheze epoxidových pojiv k uhlíkovým vláknům po jejich expozici v amoniaku³. Již dříve publikované práce naznačovaly možnou vyšší efektivitu elektrolytické povrchové úpravy v roztocích uhličitanu amonného oproti elektrolytům čistě kyselým nebo zásaditým^{4,5}. V pracích^{1,2} byly modelově vypočteny hodnoty Gibbsovy volné enthalpie reakcí funkčních skupin s epoxidovým kruhem. Tato veličina ukázala na větší pravděpodobnost reakce epoxidu s kyselým vodíkem vázaným na dusíku. V tomto příspěvku chceme ukázat, že odhad adhezní práce mezi povrchy s uvedenými funkčními skupinami a různými druhy epoxidů má obdobný trend.

Zjištěné závislosti nabízejí vysvětlení, že adheze v kompozitech epoxidů s upravenými uhlíkovými vlákny je dána sice hlavní měrou možností vazebné interakce, ale též byt' v menší míře klasickými nevazebnými van der Waalsovými interakcemi polárních povrchů.

Příspěvek byl zpracován s podporou Výzkumného centra Textil LN00B090

LITERATURA

1. Grégr J., Militký J.: Surface of Carbon Fibers from View of Molecular Modeling, NANO 02, Proceedings Nat. Conf. Brno 19. – 21. 11. 2002, s. 274.
2. Grégr J.: Molekulární modelování a textilní materiálové inženýrství, *STRUTEX, 9. mezin. konference, Liberec, prosinec 2002*, sborník přednášek s. 79–86.
3. Severini F., Formaro L., Pegoraro M., Posca L.: *Carbon* 40, 735 (2002).
4. Gulyas J., Foldes E., Lazar A., Pukanszky B.: *Applied Science and Manufacturing* 32, 353 (2001).
5. Kozlowski C., Sherwood P. M. A.: *Carbon* 24, 347 (1986).

2L-01 TRENDY V ANALYTICKEJ CHÉMII

JOZEF LEHOTAY

*Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
lehotay@cvt.stuba.sk*

Vývoj analytickej chémie smeruje predovšetkým k vývoju analytických metód, ktorými možno stanoviť veľmi nízke koncentrácie hlavne toxických látok v rôznych vzorkách životného prostredia, potravín alebo v biologických vzorkách. Podstatný vývoj nastal v poslednom desaťročí v oblasti prípravy vzoriek k analýze, kde hlavný dôraz sa kladie na možnosť selektívnej predkoncentrácie daného analytu. V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje novším extrakčným technikám, medzi ktoré možno zaradiť extrakciu tuhou fázou, disperznú extrakciu, extrakciu kvapalinou v nadkritickom stave, a membránovú extrakciu. Najrýchlejší vývoj sa zaznamenal hlavne pri membránových extrakciách so zameraním na selektívne skoncentrovanie danej látky. Podľa typu membrán používaných na prípravu vzorky k analýze sa rozlišujú porézne a neporézne membrány. Selektivita extrakcie pri použití poréznych membrán závisí hlavne od veľkosti pórov, alebo od distribúcie veľkosti pórov. Neporézne membrány môžu byť pripravené s poréznymi membránami impregnáciou pomocou vhodnej kvapaliny alebo sú tuhého skupenstva ako napríklad silikón. V oboch týchto prípadoch selektivita extrakcie a prietok bude podstatne závisieť od zloženia kvapaliny alebo tuhej látky, z ktorých sa pripravuje membrána. Medzi najčastejšie používané membránové extrakcie možno zaradiť extrakciu membránou impregnovanou kvapalinou, extrakciu kvapalina – kvapalina s mikroporóznou membránou, extrakciu semipermeabilnou membránou, extrakciu s polymérnou membránou a extrakciu so sorbentovým rozhraním.

Vývoj analytických metód smeruje aj ku kombinácii rôznych analytických princípov, ktoré sa využívajú na získavanie čo najviac informácií o stanovovanej látke, hlavne k jej spoľahlivej identifikácii. Pri analýze zložitých zmesí sa pozornosť venuje ku kombinácii separačnej techniky s identifikačnými analytickými metódami ako je napríklad GC-MS, GC-TOF-MS, GC-MS-MS, HPLC-MS, HPLC-NMR, CZE-MS atď. Na druhej strane sa vyvíjajú aj samotné analytické separačné techniky, ako je napríklad komprehezívna plynová chromatografia, micelárna elektrokinetická kapilárna chromatografia, kapilárna elektroforéza v nevodnom prostredí, chirálna chromatografia a imunoafinitná chromatografia.

2L-02 VYUŽITÍ TENZIDŮ V ANALYTICKEJ CHEMII

VÍTĚZSLAV MAIER a JURAJ ŠEVČÍK

*Katedra analytickej chémie, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46, Olomouc
maierv@email.cz*

Tenzidy (povrchové aktívne látky) našli uplatnenie v celej rade priemyslových odborov, kde sa najviac využívajú ich schopnosti ovplyvniť povrchové napätie, alebo sa využívajú ich emulgačné či čistiacie schopnosti. Za posledných dvä desaťročia však našli uplatnenie i v analytickej chémii, kde sa využívajú celé škály jedinečných vlastností, ktoré plynú z ich amfifilnej štruktúry.

Obsahom prednášky je priblížiť možnosti využitia tenzidov v chemickej analýze na pozadí ich fyzikálno-chemických vlastností (emulgačné, tvorba micelárnych štruktúr, tvorba iónových párov, solubilizačné schopnosti) a shrnúť súčasný stav tejto problematiky. Väčší dôraz bude kladený na možnosti využitia tenzidov pri predseparačných prípadne prekoncentračných krokoch a ďalej tak pri samotných separáciách, pri ktorých sa využívajú niektoré z moderných instrumentálnych techník (plynová a kapalinová chromatografia, elektromigračné techniky apod.)

Diskutovaná bude i možnosť využitia tzv. „cloud point“ jevu u neiónových a zwitterionových tenzidov ako alternatívnej možnosti prekoncentrace celej rady analytů, ktoré sa vyskytujú v životnom prostredí a biologických vzorkách. Tento spôsob prekoncentrace je alternatívou ku klasickým L-L extrakciám a navyše je šetrnejší voči životnému prostrediu.

Záverom bude predstavená konkrétna aplikácia „cloud point“ jevu v elektromigračných technikách riešená v rámci projektů podpořených Fondem rozvoje vysokých škol (FRVŠ TO G6/58) a GA ČR (203/03/0161).

2L-03 UHLÍKOVÉ PASTOVÉ ELEKTRODY – MOŽNOSTI A OMEZENÍ V ANALÝZE ORGANICKÝCH LÁTEK

JIŘÍ ZIMA a JIŘÍ BAREK

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
katedra analytickej chémie, UK v Praze, PřF, Albertov 6,
128 43 Praha 2
zima@natur.cuni.cz*

Uhlíkové pastové elektrody (CPE) jsou v moderní elektroanalýze využívány především pro své atraktivní vlastnosti spojené s variabilitou volby jejich složení, kdy zvláště modifikace chemickými či biologickými činidly významně zvyšuje selektivitu i citlivost nově vypracovaných elektrochemických metod stanovení organických

i anorganických analytů¹. V organické analýze se CPE využívají více pro stanovení oxidovatelných sloučenin, typicky aromatických aminů, fenolů, aminokyselin, peptidů, heterocyklických sloučenin, některých léčiv aj. Často stanovované jsou i organické sloučeniny, po jejichž enzymatické přeměně vzniká peroxid vodíku, jež se stanovuje pomocí CPE. Stanovení redukovatelných sloučenin pomocí CPE se sice také využívá, avšak méně často v důsledku komplikací spojených s kyslíkem naadsorbovaným na uhlíkové částice. V tomto příspěvku bude věnována pozornost současným trendům využití modifikovaných i nemoifikovaných CPE ke stanovení organických sloučenin, a to na základě diskuse vybraných prací z literatury za poslední dva roky a na základě výsledků dosažených na pracovišti autorů při stanovení environmentálně významných biologicky aktivních sloučenin, jako jsou aromatické aminy, aminoderiváty heterocyklických sloučenin, protinádorová léčiva apod. Meze stanovitelnosti elektrochemických metod využívajících CPE se pohybují v širokém rozmezí od mikromolárních až do femtomolárních koncentrací. Takto nízké meze stanovitelnosti jsou zvláště ve spojení s některou z předběžných separačních metod vhodné ke stanovení analytů ve složitých environmentálních či biologických maticích. Tento fakt zajišťuje uplatnění CPE v moderní elektroanalýze i do budoucna.

JZ děkuje za finanční podporu GA ČR (grant 203/04/0136) a JB děkuje MŠMT (výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Švancara I., Vytřas K., Barek J., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 31, 311 (2001).

2L-04

POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE V ANALYTICE NĚKTERÝCH LÉČIV A CIZORODÝCH LÁTEK V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

PETR ZUMAN

*Department of Chemistry, Box 5810, Clarkson University, NY 13699-5810, Potsdam, NY, USA
zumanp@clarkson.edu*

Před použitím elektroanalytických metod je na místě si uvědomit jejich výhody a omezení. Jsou to rychlé, poměrně levné metody (z hlediska investice i provozu), které jsou často dostatečně citlivé a v mnoha případech nevyžadují předběžné úpravy vzorků. Jsou vhodné jak pro stanovení jediné elektroaktivní složky vzorku nebo směsi několika málo látek s dostatečně rozdílnými oxidačně-redukčními vlastnostmi^{1,2}. Nejsou vhodné pro analýzy složitých směsí látek s podobnými chemickými vlastnostmi, např. při analýzách směsí metabolitů. Protože farmaceutické přípravky obsahují zpravidla jedinou nebo něko-

lik málo fyziologicky účinných látek, které jsou často také elektroaktivní, hodí se elektroanalytické metody zvláště k analýze injekčních roztoků a tablet. V posledním případě přítomné excipients zpravidla neruší, zvláště při použití elektrochemických metod poskytujících limitní proudy, jako je DC polarografie nebo normální pulsní polarografie. Pro většinu analýz farmaceutických přípravků je i citlivost klasické DC polarografie dostatečná. Příkladem jsou redukce cefalosporinů^{3,4}, kde se redukuje oximová skupina v postranním řetězci v poloze 7. V jiných případech dochází k štěpení aktivovaných vazeb C-N nebo C-S v poloze 3. U citrátu sildenafilu (Viagra) bylo využito oxidace piperidinového jádra k jeho stanovení v přípravcích⁵.

Při studiu ekologických problémů se uplatňuje výhoda polarografie při analýzách heterogenních směsí. Tak je možno sledovat vázání kovových iontů na lignin nebo lignit (mladé hnědé uhlí) stanovením změny koncentrace kovových iontů bez oddělení přímo ve vodných roztocích, v nichž byly lignin nebo lignit rozptýleny⁶. Znalosti vazby těžkých kovů na tyto levné materiály je možno použít při vypracování metod detoxifikace vodních toků a mokřin. Výhodou je, že použitím těchto adsorbentů, které s časem podléhají přirozenému rozkladu, není do přírody vnášen cizorodý materiál. Jiným příkladem je použití elektroanalytických metod při studiu vázání pesticidů na lignin. V lesních školkách je pro omezení růstu travin v okolí sazenic nutné používat pesticidy (herbicidy). Taková použití jsou v USA přísně omezena a kontrolována.

Půdy v lesích obsahují značné množství ligninu, vzniklého jako produkt hnilobného rozkladu dřevin. Lesní správa v USA se zajímala o to, jaký podíl aplikovaných pesticidů zůstane vázán na lignin a stane se biologicky neúčinným. Polarografické studie prokázaly, že díky vazbě na lignin je neúčinných 30–60 % pesticidů, které však v půdě zůstávají a kumulují se⁷.

LITERATURA

1. Zuman P.: Microchem. J. 72, 241 (2002).
2. Zuman P.: Electroanalysis 12, 1187 (2000).
3. Zuman P., Kapetanovic V., Aleksic M.: Anal. Letters 33, 2821 (2000).
4. Kapetanovic V., Aleksic M., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 507, 263 (2001).
5. Ozkan S. A., Oslu B., Zuman P.: Anal. Chim. Acta 501, 22 (2004).
6. Zuman P., Rupp E.: Int. J. Environment. Conscious Design and Manuf. 10, 23 (2001).
7. Ludvík J., Zuman P.: Microchem. J. 64, 15 (2000).

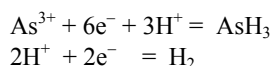
2L-05

OFF-LINE SPOJENIE ELEKTROCHEMICKEJ A FOTOMETRICKEJ METÓDY A VYUŽITIE TECHNIKY NA STANOVENIE ARZÉNU A SELENU VO VODÁCH
**ALENA MANOVÁ, ERNEST BEINROHR
a MILAN STŘELEČ**
*Katedra analytickej chémie FChPT STU, Radlinského
9, 812 37 Bratislava
manova@chtf.stuba.sk*

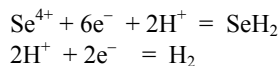
V posledných rokoch sa kladie veľký dôraz na rýchlu, presnú a selektívnu metódu, ktorá je vhodná na stanovenie stopových prvkov vo vodách, či už úžitkových, pitných alebo odpadových¹. V tejto práci je popísané off-line spojenie elektrochemickej a spektrálnej metódy na stanovenie škodlivých látok vo vodách. Takto spojené techniky majú nižšiu medzu stanovenia, sú selektívnejšie ako samotné metódy a samozrejme aj univerzálnejšie. Vzhľadom na to, že elektrochemicky sa dá nahromadiť len As^{3+} , stáva sa toto spojenie vhodné na špeciáciu foriem arzénu. Spojenie týchto dvoch metód pozostáva z dvoch postupov. V prvom sa analyt nakoncentruje na zlatej pracovnej elektróde z vhodného elektrolytu a v druhom kroku sa nahromadený depozit rozpustí do roztoku $0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ a stanoví metódou ETAAS. Na prekoncentráciu sa používa pozlátaná uhlíková elektróda, pretože má dostatočne veľkú účinnosť nahromadenia ($98,3 \pm 4,5 \%$). Ako sa ukázalo najvhodnejší elektrolyt na prekoncentráciu analytu zo vzorky bol elektrolyt so zložením: $0,1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl}$ a $0,002 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$. Ďalej sme preskúmali vplyv niektorých interferujúcich látok, medzi ktoré sme zaradili anorganické prvky (Bi, Sb, Se, Cu, Pb), povrchovo aktívne látky (hyamín, triton X-100, dodecylsulfát sodný) a nakoniec sme preštudovali aj vplyv humínových kyselín. Bi, triton X-100 a hyamín znižovali analytický signál pri stanovení As^{3+} v rôznom koncentračnom rozsahu. Po optimalizačných meraniach, na základe ktorých sme navrhli najvhodnejšie parametre merania a validácie, nasledovalo aplikovanie tejto metódy na analýzu reálnych vzoriek. Robili sme analýzu odpadovej vody z chemickej továrne v Japonsku, v ktorej sme stanovili množstvo As^{3+} $34,06 \pm 0,15 \text{ mg.dm}^{-3}$. Off-line spojenie elektrochemickej a fotometrickej metódy, ktoré predchádza on-line spojeniu sa ukázalo ako vhodné, aj vzhľadom na validačné parametre prezentovanej metódy, ktoré sú: dynamický rozsah $3\text{--}175 \text{ }\mu\text{g.dm}^{-3}$, medza detekcie $1,19 \text{ }\mu\text{g.dm}^{-3}$, medza stanovenia $3,96 \text{ }\mu\text{g.dm}^{-3}$ pre dávkovaný objem vzorky 1 ml.

Elektrochemické deje prebiehajúce na povrchu pracovnej elektródy

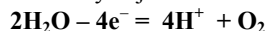
– pre arzén



– pre selén



Elektrochemický dej na anóde



Optimalizované pracovné parametre pre EchGH AAS
Výsledky stanovenia As(III) vo vzorkách vôd

Typ vzorky	Stanovené [$\mu\text{g.dm}^{-3}$]	Štandard- ný príd. [$\mu\text{g.dm}^{-3}$]	Nájdene As(III) [$\mu\text{g.dm}^{-3}$]	Rozdiel [%]
Minerálna voda	<2,23	10,00	$10,31 \pm 0,34$	3,07
Pitná voda	<2,23	10,00	$9,91 \pm 0,38$	-0,09
Morská voda	<2,23	10,00	$10,02 \pm 0,33$	0,19
Povrchová voda	<2,23	10,00	$10,04 \pm 0,12$	0,41

Výsledky analýz stanovenia Se(IV) v reálnych vzorkách

Typ vzor- ky	Stanovené [$\mu\text{g.dm}^{-3}$]	Štandard- ný príd. [$\mu\text{g.dm}^{-3}$]	Nájdene As (III) [$\mu\text{g.dm}^{-3}$]	Rozdiel [%]
Pitná voda	< 0,5	25,0	$24,96 \pm 0,028$	+0,16
Minerálna voda	< 0,5	25,0	$25,10 \pm 0,120$	-0,40
Povrchová voda	< 0,5	50,0	$25,10 \pm 0,120$	-0,94
Morská voda	< 0,5	50,0	$48,72 \pm 0,218$	+2,56
Odpadová voda	< 0,5	100,0	$97,50 \pm 0,215$	+2,50
Eukalypto- vé listy (v ng.g^{-1})	$226 \pm 1,81$	100,0	$91,25 \pm 0,440$	+8,75
Vitámín E	$125 \pm 1,02$	50,0	$47,20 \pm 0,328$	+5,60

LITERATÚRA

1. Kalavská D., Holoubek I.: *Analýza vôd*. ALFA, Bratislava 1987.

2L-06**MOŽNOSTI VYUŽITIA BRÓM-
A CHLÓRFENOLOVEJ ČERVENE
V ANALYTICKEJ CHÉMII****LUBICA HALUŠKOVÁ a ADAM KOŠTURIÁK**

*Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11,
040 01 Košice
uchv@upjs.sk*

Brómfenolová červeň (5',5''-dibromophenolsulfonphthalein) a chlórphenolová červeň (3',3''-dichlorophenolsulfonphthalein) patria do skupiny tifenylmetánových farbív, ktoré majú široké uplatnenie – v medicíne, farbivarenstvom a elektrotechnickom priemysle, v poľnohospodárstve pri výrobe širokospektrálnych, vysokoúčinných a ekologicky výhodných rastovostimulačných prípravkov s fungicídnymi vlastnosťami alebo ako analytické činidlá, keďže majú metalochrómne vlastnosti¹⁻⁴.

Metalochrómne indikátory vytvárajú s niektorými kovovými iónmi výrazne sfarbené cheláty. Farbivá obsahujú kyslíkové atómy (skupiny –OH resp. –COOH) i dusíkové atómy (–N=N alebo –NH₂). Pri tvorbe chelátov dochádza k deportácii –OH, čo je príčinou acidobázických vlastností⁵.

V mojej práci sa zaoberám výskumom brómfenolovej červene, ktorá bola popísaná ako acidobázický indikátor a dosiaľ nepublikovanej chlórphenolovej červene. Obe látky majú veľmi podobnú štruktúru⁶, vlastností, podobne reagujú s iónmi kovov pri rôznych hodnotách pH. S kovmi dávajú charakteristické reakcie (tvorba zrazenín, farebná zmena roztokov).

Reaktivita týchto tifenylmetánových farbív sa skúšala pri rôznych hodnotách pH (pH 3; 6,5; 10). Ukázalo sa, že reagujú s väčším počtom kovových iónov a ich reaktivita je závislá od pH roztoku. Reakcie týchto farbív s kovovými iónmi sme v literatúre nenašli popísané.

Ďakujeme grantovej agentúre MS SR a SAV, VEGA za udelenie grantu č. 1/0448/2003.

LITERATÚRA

1. Marčenko Z.: *Fotometričeskoje opredelenje elementov*. Nakladateľstvo "MIR", Moskva 1971.
2. Trebuňová M.: *Rigorózná práca*. PF UPJŠ, Košice 2001.
3. Holzbecher Z.: *Organická činidla v anorganické analýze*. Nakladateľství STNL, Praha 1975.
4. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Praha 1973.
5. Příbil R.: *Komplexometrie*. Nakladateľství STNL, Praha 1977.
6. FLUKA 1997/98.

2L-07**CHIRÁLNÍ SEPARACE KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZOU S VYUŽITÍM DISKONTINUÁLNÍCH ELEKTROLYTOVÝCH SYSTÉMŮ****JAN PETR, VÍTĚZSLAV MAIER a JURAJ ŠEVČÍK**

*Katedra analytické chemie, Univerzita Palackého, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc
petrjan@centrum.cz*

Kapilární zónová elektroforéza je moderní analytická separační metoda vyznačující se vysokou účinností. Díky své jednoduchosti a variabilitě dosahuje výrazných úspěchů při separacích chirálních látek. Nejčastěji jsou využívány přímé techniky, kde dochází k dynamické tvorbě diastereomerních komplexů analytu s chirálním selektorem v průběhu separačního procesu. Jako chirální selektory se nejčastěji používají cyklodextriny a jejich ionizovatelné deriváty¹.

Použití ionizovatelných cyklodextrinů dovoluje rozšířit klasické uspořádání kapilární elektroforézy, kdy je chirální selektor umístěn v celém systému (inlet-kapilára-outlet) o další tři systémy, kdy je (a) selektor umístěn v kapiláře a outletu, (b) selektor umístěn pouze v outletu a (c) selektor umístěn pouze v kapiláře². Použití těchto systémů výrazně ovlivňuje chirální separaci a rozlišení enantiomerů a zároveň může docházet na rozhraní jednotlivých elektrolytů (bez a s přidávkem selektoru) k fokačním jevům³.

Tato práce popisuje využití diskontinuálních elektrolytových systémů k separaci enantiomerů tamsulosinu a efedrinu pomocí sulfatovaného β-cyklodextrinu.

LITERATURA

1. Ševčík J., Tesařová E., Stránský Z.: *Chem. Listy* 95, 139 (2001).
2. Amini A.: *Electrophoresis* 22, 3107 (2001).
3. Urbánek M., Křivánková L., Boček P.: *Electrophoresis* 24, 466 (2003).

2L-08**SAMPLE PREPARATION AND HPLC DETERMINATION OF CATECHINS IN GREEN TEA****EVA BLAHOVÁ and JOZEF LEHOTAY**

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
eva.blahova@stuba.sk*

Tea is the most widely consumed beverage in the world and recent studies show that tea confers great bene-

ficial effects to the health of consumers, including the effects of reduction of cholesterol, depression of hypertension, antioxidation activity, antibacterial, antiviral and antiallergenic properties, protection against cardiovascular disease and cancer. Polyphenols, especially catechins and phenolic acids are the main players in these beneficial effects. The major tea catechins (catechin, gallic acid, epigallocatechin, epicatechin, epigallocatechin gallate, gallic acid gallate, epicatechin gallate) were investigated in the presented work.

Firstly, green tea samples were prepared by means of liquid-liquid extraction using three different extraction solvents (methanol, acetonitrile, boiling water). Yields of these extraction procedures were calculated and compared. The best results were obtained by means of methanol as extraction solvent. Yields of water extraction were either similar or approximately twice lower than in the case of methanolic extraction, depending on compound. Acetonitrile extraction provided the lowest yields (4–10 % of methanolic extraction). Then, methanolic tea extract was cleaned up using solid phase extraction (SPE). Tailor-made polymer prepared by molecular imprinting was used for this purpose. One of the group of catechins ((+)-catechin) was chosen as the template molecule for the preparation of this molecularly imprinted polymer (MIP). Acrylamide was used as the functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate as crosslinker and acetonitrile as porogen.

Analytical separation of compounds was performed by HPLC using RP 18 analytical column. The mobile phase consisted of acetonitrile/formic acid (0,28 %) and analytes were separated by means of gradient elution. Diode-array detector was working in the range of 200–400 nm and the chromatograms were acquired at wavelengths of 270 and 280 nm.

This research was supplied by the Slovak Grant Agency for Science, VEGA, Grant No. 1/9128/02.

2L-09

LIQUID CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF TYLOSIN IN ANIMAL TISSUES AND MILK

**JOZEF SOKOL, ZUZANA DIČÁKOVÁ,
and JAROSLAV LEGATH**

*University of veterinary medicine, Komenského 73, 041 81
Košice, Slovak Republic
sokol@uvm.sk*

Tylosin, an macrolide antibiotic specifically for veterinary use, is widely used in food animal production, both therapeutically and as additive in feeds¹. It may leave residues in the edible animal foods. Therefore maximum residual limits (MRL) for tylosin were established (100

mg.kg⁻¹ in meat, 50 mg.kg⁻¹ milk) to prevent human health. That is reason why liquid chromatography method was suggested.

A modified, sensitive and precise high-performance liquid chromatographic method (HPLC) in combination with solid phase extraction (SPE) for determination of tylosin residues in meat and milk² was developed. The method consists of two step processing. At the first step sample is homogenised with water and acetonitrile, centrifuged and concentrated by the solid phase extraction on C₁₈ cartridge. After it sample was extracted from phosphate buffer to dichloromethane. Organic layer was evaporated and sample was dissolved in mobile phase. The second step is HPLC analysis on reversed phase column C₁₈ using an isocratic mobile phase consisting of acetonitrile and 0.01 M phosphoric acid (60:40). UV detection was performed by UV at 287 nm with a detection limit of about 10 ppb.

The recoveries were evaluated for all samples fortified at different concentration levels. In poultry muscular tissue the recoveries were 66.7 % and 77.6 %, spiked with 1 µg.ml⁻¹ and 0.1 µg.ml⁻¹ tylosin in pork muscular tissue 69.9 % and 76.9 %, respectively. Recoveries from milk spiked with 1 µg.g⁻¹ and 0.1 µg.g⁻¹ tylosin were 94.1 % and 89 %, respectively. Chromatograms in the place of elution of tylosin did not contain interference peaks which could influence the quantitative results. This method has very good reproducibility and the linearity of the UV detector response in the measured concentrations.

This study was supported by a grant VEGA SR No. 1/0618/03.

REFERENCES

1. Nagy J., Sokol J., Turek P., Cabadaj R., Popelka P., Korimová E.: *Folia Veterinaria* 43, 2, 76 (1999).
2. Dudriková E., Sokol J., Nagy J. J.: *AOAC International* 82, 1303 (1999).

2L-10

MOŽNOSTI IDENTIFIKÁCIE ANALYTOV V PYROLÝZNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRÁFII POLYMÉROV POMOCOU KOVÁTSOVÝCH RETENČNÝCH INDEXOV

**MONIKA ÁDÁMOVÁ, ANDREJ ORIŇÁK
a LADISLAV HALÁS**

*Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Ústav chemických
vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika,
Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika
adamovam@post.sk*

Vhodnou metódou na štúdium mechanizmu tvorby produktov počas pyrolýzy polymérov sa ukázala pyrolýzna

plynová chromatografie (Py-GC). Py-GC spája v sebe výhody vysokoúčinnnej separačnej metódy GC s možnosťou analýzy tuhej vzorky bez jej predúpravy. V on-line usporiadaní sú skombinované dva procesy: pyrolýza vzorky a následná GC analýza vzniknutých produktov. Neprchavé, kvapalné alebo tuhé vzorky sú rýchlo zahriate a tepelne degradované pri 500 až 1400 °C v redukčnej atmosfére. Výsledné pyrolyzálne produkty sú on-line prenesené do kolóny plynového chromatografu na GC analýzu a poskytujú pyrolyzny chromatogram tzv. „pyrogram“, ktorý obsahuje kvalitatívne ako aj kvantitatívne informácie o zložení pôvodnej vzorky. Keďže získaný pyrogram z Py-GC analýzy môže byť komplikovaný, je nevyhnutné hľadať spôsoby účelnej identifikácie analytov. Okrem hmotnostnej spektrometrie vyvíjame postupy pre využitie metódy odtlačku prsta a systém retenčných indexov. Metóda odtlačku prsta, ktorá sa v Py-GC polymérov často využíva, môže byť použitá na identifikáciu analytov v prípadoch, keď nie je potrebné identifikovať jednotlivé produkty pyrolýzy, napr. kontrola kvality, rozlíšenie podobných materiálov. Kovátsove retenčné indexy sú najčastejšie používané na identifikáciu analytov na základe ich retenčného správania sa, pretože nie sú citlivé na zmenu plynovochromatografických podmienok (v porovnaní s retenčnými časmi), sú presné a vysoko reprodukovateľné. Systém retenčných indexov bol použitý pre identifikáciu analytov pyrolyzátu po ko-pyrolyze polymetylmetakrylátu (PMMA) s celulózu. Na pyrolýzu bol použitý mikropiečkový typ pyrolyzéra Pyrojector II (SGE Australia) on-line pripojený k plynovému chromatografu Carlo Erba 900. Bolí vypočítané retenčné indexy za účelom identifikácie monoméru metylmetakrylátu (MMA) v zmesi PMMA s celulózu. Bol študovaný vplyv teploty pyrolýzy na tvorbu MMA pre jeho recykláciu. Na chromatografickú separáciu boli použité kapilárne kolóny: 30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm DB5 a 30 m × 0,25 mm i.d. × 0,25 μm SolGel Wax. Diskutované budú vplyvy teploty pyrolýzy, zloženia pyrolyzovanej zmesi, ako aj možnosti využitia vypočítaných retenčných indexov pri identifikácii analytov pyrolyzátu.

2L-11

ANALYSIS OF NON-POLAR AND SEMI-POLAR ORGANIC MARKERS IN ATMOSPHERIC AEROSOL

PETRA KOTIANOVÁ and **HANS PUXBAUM**

*Institute for Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164/AC - Analytical Chemistry, A-1060 Vienna, Austria
kotianov@centrum.sk*

Vehicle exhaust is one of the main aerosol sources. The potential markers of vehicular emissions are polyaromatic hydrocarbons (benzo[e]pyrene, benzo[ghi]pyrene, coronene), hopanes & steranes, and pattern of *n*-alkanes

(C₂₄-C₃₂).

The analysis of aerosols starts with sample collection on the filters. The organic analytes are released from the filter by extraction. After sample-treatment, they are determined via analytical instrumental technique.

The analytical procedure for un-polar and semi-polar vehicular emissions markers mentioned above was investigated. The suitable solvent was chosen and extraction conditions (extraction time and amount of solvent) were optimized. The spiked filters were extracted in mild ultrasonic bath.

The optimal procedure was applied for analyses of real aerosol, which were sampled on quartz fiber filter (Pallflex™ 2500QAT-UP-150) at three urban sites Vienna, Linz, Graz and one rural site Streithofen in Austria.

Gas chromatographic measurements were carried out with a gas chromatograph HP-6890. The sample was injected in splitless mode (2 min; 300 °C) with an autosampler HP-7683. The gas chromatograph was equipped with a deactivated fused silica precolumn (1 m × 0.32 mm) and a on capillary column DB-5 MS (95 % dimethyl, 5 % phenyl polysiloxane; 30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 μm film thickness). The temperature program started at 50 °C for 2 min, followed by 8 °C min⁻¹ to 98 °C, then 6 °C min⁻¹ to 290 °C for 20 min. Helium was used as a carrier gas. Gas chromatograph was connected with mass selective detector HP-7683 (70eV).

The results from the Austria sites will be compared with data from other countries.

2L-12

KONTINUÁLNÍ STANOVENÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ AMONIAKU VE VZDUCHU

JAN HRDLIČKA^a, ZBYNĚK VEČEŘA^a, PAVEL MIKUŠKA^a a FRANTIŠEK OPEKAR^b

*^a Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Veveří 97, 611 42 Brno, ^b Katedra analytické chemie, Karlova univerzita, Albertov 2030, 128 40 Praha 2
hrdlicka@iach.cz*

Amoniak je v ovzduší dominujícím plynem zásadité povahy, který má zásadní vliv na acidobazickou rovnováhu biosféry. Amoniak se podílí také na vzniku aerosolů a významně tak ovlivňuje zemské klima. Kvůli negativnímu vlivu amoniaku na životní prostředí je nutné mít k dispozici spolehlivé a citlivé metody umožňující kontinuální monitorování obsahu amoniaku ve vzduchu.

V této přednášce je prezentováno stanovení stopových koncentrací amoniaku ve vzduchu pomocí bezkontaktního vodivostního detektoru. Pro předkoncentrování atmosférického amoniaku je použit cylindrický difúzní denuder se stékajícím filmem absorpční kapaliny (deionizovaná voda) a zachycený amoniak je následně on-line stanoven v effluentu průtokovou injekční analýzou. Po

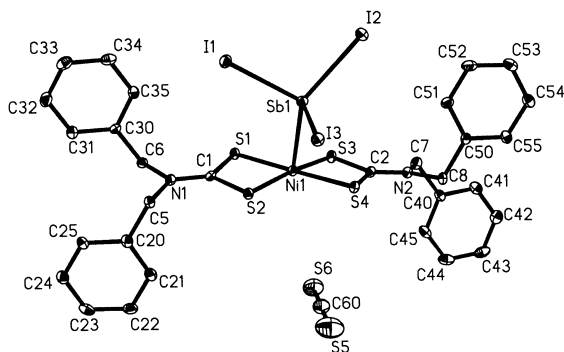
smíchání effluentu s roztokem KOH přechází uvolněný NH_3 přes semipermeabilní membránu v difúzní cele do deionizované vody proudící po opačné straně membrány, kde je pak detegován bezkontaktním vodivostním detektorem. Tato metoda na rozdíl od kontaktní konduktometrické detekce eliminuje přímý kontakt analyzovaného roztoku s měřnými elektrodami. Výhodou je i časová stabilita, nedochází k polarizaci elektrod a signál není závislý na pulsování kapaliny, ale pouze na koncentraci analytu. Tato metoda umožňuje rychlé, citlivé a selektivní stanovení amoniaku ve vzduchu. Limit detekce amoniaku je $0,26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (400 ppt v/v).

3L-01 STRUKTURA PENTAKOORDINOVANÉHO Ni(II)-KOMPLEXU S NiS₄Sb CHROMOFOREM

**JIRÍ KAMENÍČEK, RICHARD PASTOREK,
ZDENĚK TRÁVNÍČEK a BORIS CVEK**

*Katedra anorganické chemie PřF UP, Křížkovského 10,
771 47 Olomouc
kamen@prfnw.upol.cz*

V rámci systematického studia dithiokarbamatových komplexů niklu (II) byly na našem pracovišti studovány komplexy s obvyklým koordinačním číslem čtyři¹ (chromofor NiS₄, NiS₂PX, X = Cl, Br, NiS₂P₂ apod.) i s rovněž běžným koordinačním číslem šest² (např. chromofor NiS₂N₄). V poslední době jsme však syntetizovali několik látek s neobvyklým koordinačním číslem pět u centrálního atomu. Jedním z případů, kdy se podařilo získat i krystaly vhodné pro kompletní rentgenostrukturní analýzu, byl komplex o složení NiC₃₀H₂₈N₂S₄Sb×CS₂ (viz obr. 1).



Obr. 1. Molekula NiC₃₀H₂₈N₂S₄Sb×CS₂

Bylo prokázáno, že studovaný komplex skutečně obsahuje chromofor NiS₄Sb (mírně deformovaná tetragonální pyrimida), přičemž délky vazeb Ni1–S se pohybují od 2,199 do 2,221 Å a u Ni1–Sb1 2,934 Å. Ve struktuře se nachází 1 molekula sirouhlíku jako krystalosolvát. Na posteru budou podrobně diskutovány zjištěné krystalografické parametry struktury.

Autoři děkují grantu GA ČR č. 203/02/0436 (databáze struktur) za podporu.

LITERATURA

1. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: Polish J. Chem. 76, 1545 (2002).
2. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: Acta Univ. Palacki. Olomuc. 40, 57 (2001).

3L-02 TRYPANOCIDNÍ VLASTNOSTI ORGANOCINIČITÝCH SLOUČENIN

**KAREL HANDLÍŘ, PETRA ZOUFALÁ a LENKA
SEMENYŠÍNOVÁ**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs legií 565, 532 10 Pardubice
Karel.Handlir@upce.cz*

V posledních letech bylo zjištěno^{1,2}, že vedle dobře dokumentovaných biologických vlastností organocinů, jako je výrazná fungicidní a kancerostatická aktivita, se u nich projevuje zajímavá aktivita trypanocidní. Trypanocidní aktivitou se zde rozumí účinnost vůči výskytu a množení trypanosom, které jsou původci spavé nemoci a některých chorob příbuzných. Tento poznatek je zajímavý především proto, že vhodné organociničitě preparáty by mohly nahradit dosud nejvíce používané léky, založené na thioderivátech sloučenin fenylarsenitých (Arsobal, Cymelarsan a d.). Tyto látky jsou sice účinné, ale také velmi toxické a řada léčených umírá na otravu arsenem.

V příspěvku je podán přehled a hodnocení trypanocidních účinků zkoumaných organociničitých sloučenin včetně zatím největšího problému, nedostatečné schopnosti ničit trypanosomy mimo krevní řečiště. Jsou navrženy nové typy organociničitých sloučenin na bázi různě modifikovaných 4-melaminybenzoátů methoxypropylciničitých³, u kterých se předpokládá lepší účinnost než u popsanych preparátů.

LITERATURA

1. Susperregui J., Petsom A., Bayle M., Lain G., Giroud Ch., Baltz T., Délérís G.: Eur. J. Med. Chem. 32, 123 (1997).
2. Susperregui J., Bayle M., Lain G., Giroud Ch., Baltz T., Délérís G.: Eur. J. Med. Chem. 34, 617 (1999).
3. Semenyšínová L., Handlír K.: Sci. Pap. Univ. Pardubice Ser. A 9, 69 (2003).

3L-03 ELECTRONIC SPECTRA AND ELECTRO- CHEMISTRY OF TETRANUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES WITH SUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVES

**GREGOR ONDREJOVIČ
and ADELA KOTOČOVÁ**

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

slava, Slovakia
gregor.ondrejovic@stuba.sk

Ronicol (3-pyridylmethanol) is well known for its biological effects¹. We ligated ronicol (ron) and for comparison 3-methylpyridine (3-mepy) and pyridine (py) as ligands L in tetranuclear $\text{Cu}_4\text{OBr}_n\text{Cl}_{(6-n)}\text{L}_4$ ($n = 0-6$) molecules. The structure and electronic properties of these molecules were fine-tuned² by variation of the bridging halide ligands and the effects on the electronic spectra and electrochemical properties were studied.

The trigonal bipyramidal coordination of copper(II) in the $\text{Cu}_4\text{OBr}_n\text{Cl}_{(6-n)}\text{L}_4$ molecules (local symmetry C_{3v}) gives rise to ν_1 and ν_2 d-d bands assigned to low energy $e(d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \rightarrow a_1(d_z^2)$ and high energy $e(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow a_1(d_z^2)$ transitions, respectively. The maxima of the ν_2 bands resolved by Gaussian analysis for the py, mepy and ron complexes in nitromethane are in linear correlations with the number of bromo-ligands, n ,

$$\bar{\nu}_2(\text{py}) = -53n + 13420 (R^2 = 0.9954)$$

$$\bar{\nu}_2(3\text{-mepy}) = -45n + 13390 (R^2 = 0.9950)$$

$$\bar{\nu}_2(\text{ron}) = -44n + 13390 (R^2 = 0.9917)$$

The ν_2 transition is most affected by the variation of n for the py complexes. For the 3-mepy and ron complexes it is less sensitive and they practically do not differ each other. The low energy transition ν_1 , however, better satisfies polynomial correlations

$$\bar{\nu}_1(\text{py}) = -3n^2 - 7n + 11300 (R^2 = 0.9961)$$

$$\bar{\nu}_1(3\text{-mepy}) = -1.9n^2 - 11n + 11295 (R^2 = 0.9988)$$

$$\bar{\nu}_1(\text{ron}) = -4.3n^2 - 3n + 11290 (R^2 = 0.9992)$$

and reflects more complex changes in the trigonal plane around copper(II) atoms.

Formal reduction potentials $E_{1/2}'$ of the py complexes varied with the number of bromo-ligands, n in the range 457–519 mV and is described by the equation $E_{1/2}'(n) = E_{1/2}'(3) - k \log[(6-n)/n]$ resembling the Nernst equation. The $E_{1/2}'$ potential for the 3-mepy complexes ranges between 515 mV and 623 mV obeying a polynomial $E_{1/2}' = -2.5n^2 + 33n + 515$ ($R^2 = 0.9974$). For the ron complexes with $n = 0-3$ the potentials in the range 472–576 mV were found. The reducibility of the Cu^{II} in the complexes follows the order $\text{py} < \text{ron} < 3\text{-mepy}$. The electrochemical results correspond with the electronic spectra suggesting that the reducing electron enters the half-filled d_z^2 orbital of the copper(II) atom.

REFERENCES

- Melník M., Smolander K., Sharrock P.: Inorg. Chim. Acta 103, 187 (1985).
- Ondrejovič G., Kotočová A.: Chem. Papers, in press.

3L-04

CRYSTAL STRUCTURES AND EPR SPECTRA OF COPPER(II) CHLOROACETATE ADDUCTS WITH DERIVATES OF NICOTINAMIDE.

JOZEF ŠVOREC^a, JÁN MONCOL^a, MARCELA MÚDRA^a, MARIAN VALKO^b, and MILAN MELNÍK^a

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, ^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava, Slovakia

Jozef.svorec@stuba.sk

This paper deals with the crystal structures and EPR spectra of seven copper(II) chloroacetates with isonicotinamide (INA *I-III*), *N*-methylnicotinamide (MNA *IV-VI*) and *N,N*-diethylnicotinamide (DENA *VII*). The molecular structure of $[\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{INA})_2]_2$ (*I*) consists of a binuclear units, where copper atoms are bridged by *anti*, *anti*-O,O' bridging oxygens of two chloroacetate anions and create an octahedral arrangement around copper(II). This structure is the first example, where two pairs of amide groups are involved in hydrogen bonding connecting two molecules. The X-ray structure of $[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2(\text{INA})_2]_n$ (*III*) revealed the tetragonally bipyramidal environment about the copper(II) atom. This is the only example where isonicotinamide acts as a bridging ligand. The coordination environment of the copper(II) atom in $[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2(\text{MNA})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*VI*·2H₂O) is elongated tetragonal bipyramid. The crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_4(\text{DENA})_n]$ (*VII*) shows that the complex is an extended zig-zag coordination chain of alternating binuclear paddle-wheel units of bridging tetracarboxylate and diethylnicotinamide molecules.

All complexes were also characterized by EPR spectroscopy. The powder EPR spectra of *I* and *IV* at room temperature revealed dimeric features with low values of zero field-splitting parameter D while the EPR spectrum of *VII* exhibits typical dimeric spectrum ($S = 1$).

The low-temperature EPR spectra of *I-VI* in frozen methanolic solution revealed nitrogen super-hyperfine splitting. EPR parameters were used to calculate MO bonding parameters. The present study shows that the derivatives of nicotinamide are very suitable molecules that can be employed as supramolecular reagents in the construction of extended arrays of transition metal-containing molecules linked *via* hydrogen bonds.

This work was financially supported by the grant 1/9251/02 of the Slovak Grant Agency for Science.

3L-05

LIGAND RIGIDITY AND THE SHAPE OF THE COORDINATION POLYHEDRA IN FIVE-COORDINATED COPPER(II) COMPLEXES

IVAN POTOČŇÁK and MILAN BURČÁK

KACH ÚCHV PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovakia

potocnak@kosice.upjs.sk, burcakm@kosice.upjs.sk

Understanding the shape of coordination polyhedra (SCP) in the case of five-coordination is one of the current problems in coordination chemistry. With the aim of finding out possible reasons for different SCPs in related compounds, we have previously studied the structures of five-coordinated copper(II) complexes of the general formula $[\text{Cu}(\text{L})_2\text{X}]\text{C}(\text{CN})_3$, where L is 1,10-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridine (bpy) and X is an N-donor pseudohalide anion¹. In more recent work, we have changed our focus from compounds with the same counter-anion to compounds with the same coordinated ligands, having a general formula $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{dca})]\text{X}$, where dca is dicyanamide, L is bpy and X is BF_4^- , ClO_4^- or $\text{C}(\text{CN})_3^-$, and L is phen and X = CF_3SO_3^- or $\text{C}(\text{CN})_3^-$. The SCP in these compounds, similar like in those compounds with the same counter-anion, is a more or less distorted trigonal bipyramid. But we have observed that the SCPs for the compounds with bpy are more distorted than for the compounds with phen and we suppose that the reason may be a different rigidity of bpy and phen ligands. To verify this hypothesis we have prepared new $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{dca})]\text{X}$ compounds, where L is bpy and X is PF_6^- or CF_3SO_3^- , L is phen and X = PF_6^- or ClO_4^- , and L = 1,3-diaminopropane (tn) and X = ClO_4^- . A comparison of the SCPs of the above ten dicyanamide compounds on the basis of the sum of angular deviations³ and the t parameter⁴ results in following order of trigonal bipyramid distortions: $[\text{Cu}(\text{tn})_2(\text{dca})]\text{ClO}_4 \gg [\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{dca})]\text{X} > [\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{dca})]\text{X}$ confirming our hypothesis.

This work was supported by the VEGA 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants.

REFERENCES

1. Potočňák I., Dunaj-Jurčo M., Mikloš D., Jäger L.: *Monatsh. Chem.* 132, 315 (2001), and citation therein.
2. Potočňák I., Burčák M., Wagner C., Jäger L.: *Acta Cryst. C59*, m252 (2003).
3. Holmes R. R., Deiters J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 3318 (1977).
4. Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1984).

3L-06

COORDINATION MODES OF PYRIDINECARBOXYLATES IN Cu(II) COMPLEXES WITH ETHYLENEDIAMINE, BIPYRIDINE AND DIETHYLENTRIAMINE

PETER SEGĽA, DUŠAN MIKLOŠ, JANA JAŠKOVÁ, and MILAN MELNÍK

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava,

Slovak Republic

peter.segla@stuba.sk

As copper and pyridinecarboxylic acids and their derivatives play an important role in widely differing biological processes, elucidation of structure-property relations for this class of coordination compounds is aimed at. Synthesis, spectral and magnetic properties, antimicrobial effects and crystal structures of various complexes $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (where X are nicotinate (nic), isonicotinate (isonic) or 2-methylthionicotinate (2-MeSnic); n = 0–4) as well as their molecular adducts with chelating ligands ethylenediamine (en), bipyridine (bipy) or diethylenetriamine (dien) have been reported in our previous papers^{1–4}. In this paper we describe spectral and structural characterization of complexes $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ (I–IV) (where X = isonic, 2-MeSnic or 2,6-dimethoxynicotinate – 2,6-(MeO)₂nic, 3-pyridinepropionate), $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{en})]$ (V), $[\text{Cu}(\text{en})\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{nic}\}_2\{2,6\text{-(MeO)}_2\text{nicH}\}]$ (VI), $\{[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{Cu}(2,6\text{-pydca})_2]_2\}$ (VII) (where 2,6-pydca = 2,6-pyridinedicarboxylate), $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2][\text{Cu}(2,6\text{-pydca})_2]_2\}$ (VIII), $[\text{Cu}(2\text{-MeSnic})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ (IX), $[\text{Cu}(3\text{-pyacr})_2(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (X), (where 3-pyacr = 3-pyridine-acrylate), $[\text{Cu}(\text{nic})(\text{NO}_3)(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (XI) and $[\text{Cu}(\text{isonic})(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 0.5\text{SO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (XII). The series of 12 crystal structures studied exhibits various modes of coordination of pyridinecarboxylate anions to the Cu(II) atom, which are summarized in this paper. In all cases, the central Cu(II) atom is either five- or six-coordinated with various degrees of deformation of the coordination polyhedron. Considering the type of pyridinecarboxylate coordination to the Cu(II) atom the following may be noted: the case of the carboxylate anions not coordinated to the Cu(II) atom at all is observed in complexes I–IV, VI, X, XI and XII, the unidentate coordination via one oxygen atom of the COO group has been found in complexes VII–X. The other observed coordination types include: bridging COO groups in complex VIII, asymmetrically chelating COO groups in V and VI and coordination through the N-atom of the pyridine ring in VII, VIII, X, XI and XII. There are three complexes (VI, VIII, X) in which two types of pyridinecarboxylate coordination are found. The above compounds have been characterized also by IR, electronic and EPR spectra and their biological properties studied.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9251/02).

REFERENCES

1. Palicová M., Segľa P., Mikloš D., Kopcová M., Melník M., Dudová B., Hudecová D., Glowiak T.: *Polyhedron* 19, 2689 (2000).
2. Segľa P., Palicová M., Koman M., Mikloš D., Melník M.: *Inorg. Chem. Comm.* 3, 120 (2000).
3. Mikloš D., Segľa P., Palicová M., Kopcová M., Melník M., Valko M., Glowiak T., Korabik M., Mrozinski J.: *Polyhedron* 20, 1867 (2001).

3L-07

STUDIUM DERIVÁTŮ VANADOCEN-DICHLORIDU S BIOLIGANDY A JEJICH Vlivu NA BUNĚČNÉ DĚLENÍ

HANA PALÁČKOVÁ, JAROMÍR VINKLÁREK, JAN HONZÍČEK a JANA HOLUBOVÁ

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
hanka.palacek@centrum.cz*

Vanadocendichlorid ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}_2\text{VCl}_2$ (VDC) je v současnosti intenzivně studován pro svou antitumorovou aktivitu¹. Jeho komplexy s aminokyselinami jsou považovány za modelové systémy, na nichž by měla být objasněna povaha vazby Cp_2V^{2+} fragmentu k proteinu. Tato interakce s proteiny (topoisomeraza II, proteinkináza C, histony) je možným mechanismem účinku vanadocenových sloučenin².

Byly připraveny, izolovány a charakterizovány (EA, IR, RA, MS, EPR) první vanadocenové komplexy s α -aminokyselinami $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{Cl}]$ (aa = gly, ala, val, leu, ile, phe, his, trp, thr, ser, met, cys, S- CH_3 -cys). Struktura komplexu $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{val})\text{Cl}]$ byla potvrzena RTG analýzou. Především na základě isotropních a anisotropních spekter bylo možno, v případě absence rentgenostrukturálních dat, rozhodnout o typu vazby uplatňující se v komplexech. Touto může být buď vazba monodentátní nebo chelátová.

Následně byl u výchozí látky (VDC) i všech syntetizovaných komplexů proveden preklinický test na bakteriálním kmeni *E.coli* B, který prokázal jejich vliv na buněčné dělení a replikaci. U všech studovaných komplexů bylo EPR spektroskopii rovněž sledováno jejich chování v roztocích různého pH a v minerálním médiu M9, jež bylo používáno v mikrobiologických testech.

Získané výsledky budou diskutovány v příspěvku.

Tato práce vznikla s podporou grantu IG340018 UPA a výzkumného záměru MŠMT 340003.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P., Köpf, H.: *Chem. Rev.* 87, 1137 (1987).
2. Mokdsi G., Harding M. M.: *J. Inorg. Biochem.* 83, 205 (2001).

3L-08

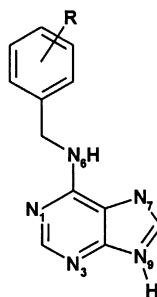
Co(II) KOMPLEXY S CYTOKININOVÝMI DERIVÁTY: SYNTÉZA, VLASTNOSTI A PROTINÁDOROVÁ AKTIVITA

ALENA KLANICOVÁ^a, ZDENĚK TRÁVNÍČEK^{a,b}, IGOR POPA^b a JAKUB ROLČÍK^b

*^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ^bLaboratoř růstových regulátorů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého & Ústav experimentální botaniky AV ČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
klanicova@prfholnt.upol.cz, travn@aix.upol.cz*

Cytokiny jsou rostlinné hormony odvozené od adeninu substituovaného v poloze N^6 , které stimulují buněčné dělení u rostlinných buněk, a proto jsou používány jako součást kultivačních médií¹. Bylo však zjištěno, že některé cytokininové deriváty vykazují *in vitro* protinádorovou aktivitu² a působí také jako inhibitory cyklin-dependentních kinas (enzymů, které hrají klíčovou roli v regulaci buněčného cyklu a jsou schopné vyvolat programovanou buněčnou smrt u buněk živočišných)³. Proto jsou tyto látky v současné době intenzivně studovány. Cytotoxický účinek se může zvýšit koordinací organické molekuly cytokininu na určitý přechodný kov (např. Pt, Cu, Ni, Fe, cit.⁴⁻⁶).

Cílem práce je syntéza a studium Co(II) komplexů s některými deriváty 6-benzylaminopurinu substituovaného na fenylu hydroxy-, methoxyskupinou nebo chlorem. Reakcí ethanolických roztoků $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a příslušného cytokininu byly připraveny monojaderné tetraedrické vysokospinové Co(II) komplexy obecného složení $[\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nebo $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde HL = 6-(2-hydroxybenzylamino)purin, 6-(2-methoxybenzylamino)purin, 6-(3-methoxybenzylamino)purin, 6-(4-methoxybenzylamino)purin, 6-(2,3-dimethoxybenzylamino)purin, 6-(3,4-dimethoxybenzylamino)purin, 6-(3,4,5-trimethoxybenzylamino)purin, 6-(3-chlorbenzylamino)purin, 6-(4-chlorbenzylamino)purin a $n = 0, 1, 2$ nebo 3. Připravené látky byly charakterizovány pomocí chemické analýzy



R = OH nebo OCH₃ nebo Cl

Schéma 1. Obecný vzorec substitučních derivátů 6-benzylaminopurinu

prvků (C, H, N, Co), infračervených, elektronových a ES+ hmotnostních spekter, měření magnetické susceptibility, vodivostních měření a termické analýzy. Předpokládané struktury připravených Co(II) komplexů uvádí Schéma 2. Protinádorová aktivita *in vitro* byla stanovena Calcein AM testem na lidských nádorových liniích G361 (melanom), K-562 (erythroleukemie), MCF7 (prsni adenokarcinom) a HOS (osteosarkom). Výsledky budou diskutovány v rámci prezentace.

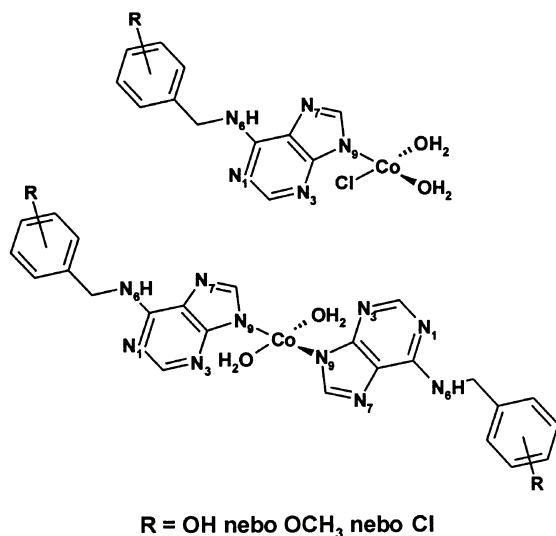


Schéma 2. Předpokládané struktury připravených komplexů

Děkujeme Grantové agentuře České republiky za finanční podporu (číslo grantu: 203/04/1168).

LITERATURA

- Procházka S., Macháčková I., Krekule J., Šebánek J. a kol.: *Fyziologie rostlin*. Academia Praha (1998).
- Chang-Hyem Oh, Su-Chue Lee, Eun Rhan Woo, Chang Yong Hong, Boem-Soek Yang, Dae Jin Beak and Jung-Hyuck Cho: *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 332, 187 (1999).
- Veselý J., Havlíček M., Strnad M., Blaw J. ., Donesla-Deanna A., Pinna L., Leatham D.S., Kato J.Y., Devivaud L., Leclerc S., Meijer L.: *Eur. J. Biochem.* 224, 771 (1994).
- Trávníček Z., Maloň M., Popa I., Doležal K., Strnad M.: *Transition Met. Chem.* 27, 918 (2002).
- Maloň M., Trávníček Z., Maryško M., Marek J., Doležal K., Rolčík J., Strnad M.: *Transition Met. Chem.* 27, 580 (2002).
- Trávníček Z., Maloň M., Zatloukal M., Doležal K., Strnad M., Marek J.: *J. Inorg. Biochem.* 94, 307 (2003).

3L-09

KOMPLEXY Pt(II) A Pd(II) S DERIVÁTY 6-BENZYLAMINOPURINU. PŘÍPRAVA, CHARAKTERISTIKA, CYTOTOXICITA.

LUCIE SZŮČOVÁ^a, ZDENĚK TRÁVNÍČEK^a, MAREK ZATLOUKAL^b a VLADIMÍR KRYŠTOF

^aKatedra anorganické chemie Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, ^bLaboratoř růstových regulátorů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého & Ústav experimentální botaniky AVČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc, Česká republika trav@aix.upol.cz

N6-, C2- a N9-trisubstituované deriváty adeninu patří do skupiny přírodních rostlinných hormonů, tzv. cytokininů. Ačkoliv hlavní funkcí cytokininů je stimulace dělení rostlinných buněk, některé jejich deriváty, např. *Roscovitin* (2-[(1-hydroxymethyl)-propyl]amino}-6-benzylamino-9-isopropylpurin), blokují tzv. cyklin-dependentní kinasy (CDK), což je skupina proteinogenních enzymů, které mají klíčový význam v regulaci buněčného cyklu živočišných buněk. Tyto kinasy jsou schopny regulovat dělení živočišné buňky a vyvolat její buněčnou smrt¹⁻³. *Roscovitin* je v současnosti ve druhé fázi klinického testování britskou firmou *CYCLACEL*^{4,5}. Cytotoxická aktivita těchto látek se často zvyšuje jejich koordinací na atom vhodného přechodného kovu⁶. Byla připravena řada komplexů Fe(III), Ni(II), Cu(II), Pt(II) a Pd(II) s mono-, di- či trisubstituovanými deriváty adeninu⁶⁻¹¹. Cílem této práce byla jak příprava dalších trisubstituovaných derivátů adeninu, tak Pt(II) a Pd(II) komplexů s následujícími organickými molekulami: LH = 2-[(1-hydroxymethyl-2-methylpropyl)amino]-6-[(3-hydroxybenzyl)amino]-9-isopropylpurin; 2-[(1-hydroxy-methyl-propyl)amino]-6-[(3-hydroxybenzyl)amino]-9-isopropylpurin nebo 2-(3-chlorpropylamino)-6-benzylamino-9-isopropylpurin. Komplexy byly připraveny reakcí K₂MCl₄ nebo M(dms_o)₂Cl₂ {M = Pt(II), Pd(II)} s výše zmíněnými ligandy v prostředí 2 M-HCl nebo v EtOH. V EtOH (molární poměr reaktantů, tj. M-komplex : ligand, 1:2) byly připraveny komplexy o složení [M(LH)₂Cl₂·nH₂O], ve 2 M-HCl (1:2) typ [M(LH⁺)₂Cl₂]Cl₂ a při poměru 1:1 typ [M(LH⁺)Cl₃], kde n = 0, 1, 2; M = Pt(II), Pd(II). Zatímco v prostředí 2 HCl dochází k protonizaci ligandu a tvorbě kationtu HL⁺, v prostředí ethanolu se ligand koordinuje na přechodný kov ve své elektroneutrální formě. Připravené komplexy byly charakterizovány na základě chemické analýzy prvků (C, H, N), vodivostních měření, ¹⁹⁵Pt, ¹H a ¹³C NMR, IR a ES+ hmotových spekter a termické analýzy. V současnosti probíhá testování cytotoxicity těchto látek *in vitro* na vybraných lidských nádorových liniích, např. G361 (melanom), K-562 (erythroleukemie), HOS (osteosarkom) a MCF7 (prsni karcinom).

Děkujeme Grantové agentuře České republiky (GAČR) za finanční podporu při realizaci této práce (grant č. 203/04/1168).

LITERATURA

1. Procházka S., Macháčková I., Krekule J., Šebánek J. a kolektiv: *Fyziologie rostlin*. Academia, Praha (1998).
2. Azevedo W. F., Leclerc S., Meijer L., Havlíček L., Strnad M., Kim S. H.: *Eur. J. Biochem.* 243, 518 (1997).
3. Veselý J., Havlíček M., Strnad M., Blaw J. J., Donella-Deana A., Pinna L., Leatham D. S., Kato J. Y., Detivaud L., Leclerc S., Meijer L.: *Eur. J. Biochem.* 224, 771 (1994).
4. Benson C., White J., Twelves C., O'Donnell A., Cruickshank C., Tan S., Gianella-Borradori A., Judson I.: *Proc. Am. Soc. Clin. Oncol.* 22, 209 (2003).
5. Pierga J.-Y., Faivre S., Vera K., Laurence V., Delbaldo C., Bekradda M., Armand J.-P., Gianella-Borradori A., Dieras V., Raymond E.: *Proc. Am. Soc. Clin. Oncol.* 22, 210 (2003).
6. Trávníček Z., Maloň M., Šindelář Z., Doležal K., Rolčík J., Kryštof V., Strnad M., Marek J.: *J. Inorg. Biochem.* 84, 23 (2001).
7. Maloň M., Trávníček Z., Maryško M., Zbořil R., Mašláň M., Marek J., Doležal K., Rolčík J., Kryštof V., Strnad M.: *Inorg. Chim. Acta* 323, 119 (2001).
8. Trávníček Z., Maloň M., Biler M., Hajdúch M., Brož P., Doležal K., Holub J., Kryštof V., Strnad M.: *Transition Metal. Chem.* 25, 565 (2002).
9. Trávníček Z., Maloň M., Popa I., Doležal K., Strnad M.: *Transition Met. Chem.* 27, 919 (2002).
10. Maloň M., Trávníček Z., Maryško M., Marek J., Doležal K., Rolčík J., Strnad M.: *Transition Met. Chem.* 27, 580 (2002).
11. Trávníček Z., Maloň M., Zatloukal M., Doležal K., Strnad M., Marek J.: *J. Inorg. Biochem.* 94, 307 (2003).

3L-10

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND SPECTRAL PROPERTIES OF SOME NICKEL(II) FORMATOCOMPLEXES

RADOSLAVA IVANIKOVÁ^a, INGRID SVOBODA^b, and ANNA MAŠLEJOVÁ^a

^a Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^b Materials Sciences, Darmstadt University of Technology, D-64287 Darmstadt, Germany
radoslava.ivanikova@stuba.sk

Because of their biological relevance the stability, structure and spectral characteristics of metal complexes with imidazoles have been the subjects of numerous inves-

tigations for many years. Preparation, spectral and magnetic properties and crystal structure of acetatonicel(II) complexes with imidazoles have been describe in previous papers^{1,2}.

As a part of our systematic study of nickel (II) carboxylatocomplexes we report in the present contribution preparation, spectral properties and crystal structure of some formatonicel (II) complexes with imidazole and benzimidazole derivatives. On the basis of electronic spectral properties a pseudooctahedral arrangement about Ni (II) is proposed for all formatonicel(II) complexes under study. According to IR data the formato group is bonded to the central atom Ni(II) like a monodentate or bridging ligand, but they are not capable of the differentiating between the bridging coordination modes of the formato groups. In the compound [Ni(imidazole)₆](HCOO)₂ the formato group acts as anion.

The structure of the [Ni(imidazole)₆](HCOO)₂ complex consists of [Ni(imidazole)₆]²⁺ complex cations and formate anions. In each cation six tertiary nitrogen donor atoms of imidazole coordinate the central Ni atom. The coordination polyhedron is close to regular octahedron. All imidazole rings are individually planar and the Ni (II) is planar with imidazole rings. The ions are linked together by hydrogen bonds. One oxygen atom from formate anion formed one hydrogen bond with secondary nitrogen imidazole atom; the other one formed two hydrogen bonds, and from what is one bonded to another structural unit.

The more interesting study because of the mode of coordination of formate ion is the [Ni(HCOO)₂(2-methylimidazole)₂(H₂O)₂] compound. Nickel(II) atom is coordinated by four oxygen atoms, two from formate groups and two from water molecules, and two nitrogen atoms from two 2-methylimidazole rings. The equatorial plane is formed by two oxygen atoms from formato group and by two nitrogen atoms from 2- methylimidazole ligand and two oxygen atoms from water molecules are in axial sites.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9252/02).

REFERENCES

1. Mašlejšová A., Boča R., Dlháň L., Papánková B., Svoboda I., Fuess H.: *Chem. Phys. Lett.* 347, 397 (2001).
2. Boča R., Dlháň L., Haase W., Herchel R., Mašlejšová A., Papánková B.: *Chem. Phys. Lett.* 373, 402 (2003).

3L-11

PHOTOCHEMISTRY OF OXALATO IRON(III) COMPLEXES WITH OPEN-CHAIN TETRADENTATE N₂O₂-LIGANDSMÁRIO IZAKOVIČ^a, JOZEF ŠIMA^a, and VLASTA BREZOVÁ^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, ^bDepartment of Physical Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
mario.izakovic@stuba.sk

The complexes Na[Fe(4-R-benacen)(C₂O₄)], where 4-R-benacen²⁻ (R = H, Cl, Br, OCH₃) are tetradentate chelating *N,N'*-ethylenebis(4-R-benzoylacetoneiminato) N₂O₂-ligands and the complexes Na[Fe(R'-sal-R₂-en)(C₂O₄)], where R'-sal-R₂-en²⁻ are tetradentate open-chain *N,N'*-1,1-R₂-ethylenebis(R'-salicylideneiminato) N₂O₂-ligands (R = H or CH₃; R' = H, 5-Cl, 5-Br, 3,5-Br₂, 3-OCH₃ or 4-OCH₃) are redox stable in the dark in methanolic solutions. Continuous irradiation of such solutions by ultraviolet and/or visible radiation leads to photophysical and photochemical deactivation processes yielding Fe(II) and CH₂O as final products. However, the molar ratio of Fe(II) : CH₂O is much lower than that being typical for other methanolic iron(III) complexes.

Using EPR spin trapping technique ¹CH₂OH and a methine carbon localized radicals (=C⁻) of the benacen-ligand were identified¹ as intermediates in the irradiated (*t*_{irr} > 300 nm) methanolic solutions of the benacen-containing complexes. Contrary, carbon dioxide anion radicals CO₂⁻ were found in a system of Na[Fe(salen)(C₂O₄)]. The methine carbon localized radical may be formed in a primary photochemical step or via (methine) C-H reaction with primarily oxidized oxalato ligand. Such process would explain the fact that the CO₂⁻ radical was not detected in the system of benacen-containing complex. Reactivity of the (methine)C-H bond may be enhanced owing to changes in electron density distribution due to population of a benacen-localized Intra Ligand excited state.

The efficiency of the photoredox processes, expressed by the quantum yield of Fe(II) formation, Φ_{Fe(II)} slightly decreases with increased wavelength of the incident radiation, and is influenced by the peripheral groups R and R' of the tetradentate ligands. Contrary to the salen-containing complex, 4-R-benacen-ligands did not behave as innocent ones and participated in radical photo-processes. A mechanism of the primary photochemical and subsequent thermal reactions is proposed.

Acknowledgement: Financial support through VEGA 1/925/02 and VEGA 1/0053/03 grant is appreciated.

REFERENCES

1. Izakovič M., Šima J., Brezová V.: J. Photochem. Photobiol., A, submitted.

3L-12

MECHANISM OF DEACTIVATION PROCESSES OF EXCITED AZIDO IRON(III) COMPLEXES WITH SALEN-BASED LIGANDS

JOZEF ŠIMA, MÁRIO IZAKOVIČ, and LUCIA HORVÁTHOVÁ

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
jozef.sima@stuba.sk

Ultraviolet and/or visible irradiation of methanolic solutions of *trans*-[Fe(N₂O₂)(CH₃OH)N₃], where N₂O₂²⁻ are tetradentate Schiff base *N,N'*-R₂-ethylenebis(R'-salicylaldiminato) ligands (R = H or CH₃; R' = H, 5-Cl, 5-Br or 4-OCH₃) gives rise to the photoreduction of Fe(III) to Fe(II). The complexes are redox stable in the dark. As an intermediate, ¹CH₂OH radicals were identified by EPR spin trapping technique using nitrosodurene and 5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide. The integral quantum yield of Fe(II) formation is strongly wavelength dependent and influenced by the groups R and R' of the tetradentate ligands. The final product of the photooxidation is formaldehyde. It was found that the molar ratio of CH₂O : Fe(II) is much higher (reaching 1.9 : 1) at 254 nm irradiation than that obtained when applying 313 nm, 365 nm or 436 nm incident radiation, where the ratio approached to a traditionally observed 1 : 2 value.

The difference in the final products ratio together with a bell-like plot of wavelength dependence of quantum yield of Fe(II) formation (i.e. a significant decrease in the Fe(II) quantum yield formation at 254 nm when comparing with that reached at higher wavelengths) is rationalized by involving azido ligands photoreactivity in the observed redox changes¹. The central atom not involving decomposition of azido ligand induced by 254 nm photons absorption leads to the formation of six-electron nitrene intermediate able to react with surrounding methanol molecules giving rise to „additional“ formaldehyde. It is postulated that the communication between energy higher tetradentate ligand localized intraligand excited states and redox reactive LMCT states is very effective, quantum yield of corresponding internal conversion and/or intersystem crossing processes being close to one.

N₂O₂-ligands behave as an innocent moiety not participating in redox processes. A mechanism involving photophysical and photochemical primary deactivation processes and secondary dark reactions is proposed.

Acknowledgement: Financial support through VEGA 1/925/02 grant is appreciated.

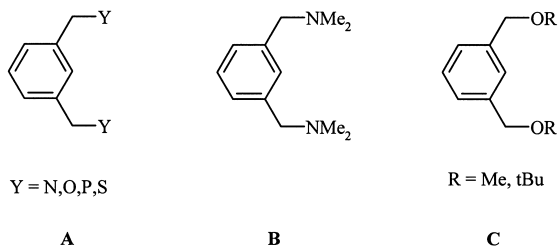
REFERENCES

1. Šima J., Horváthová L., Izakovič M.: Monatsh. Chem. 135, 5 (2004).

3L-13

ORGONOCÍNIČITÉ SLOUČENINY
OBSAHUJÍCÍ Y,C,Y-CHELÁTUJÍCÍ LIGANDROMAN JAMBOR, LIBOR DOSTÁL,
ALEŠ RŮŽIČKA a JAROSLAV HOLEČEK*Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
roman.jambor@upce.cz*

Přítomnost donorových atomů v organocíničitých sloučeninách vedla v mnohých případech ke zvýšení koordinačního čísla atomu cínu¹. Y,C,Y-chelátující ligand (obr. 1 A) obsahuje dva donorové atomy a organocíničité sloučeniny obsahující tyto ligandy jsou v současné době intenzivně studovány pro svou zvýšenou reaktivitu a strukturální vlastnosti². V nedávné době na našem pracovišti započal výzkum organocíničitých sloučenin obsahujících N,C,N- a O,C,O- chelátující ligandy (obr. 1 B,C).



Obr. 1.

Dynamické vlastnosti a struktura těchto sloučenin silně závisí na síle intramolekulární koordinace Sn-N a Sn-O. Vzájemné porovnání těchto organocíničitých sloučenin bude předmětem tohoto sdělení.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu-grant: GA203/04/0223.

LITERATURA

1. Davies A. G.: *Organotin chemistry*. Weinheim 1997.
2. Durand S., Sakamoto K., Fukuyama T., Orita A., Otera J., Duthie A., Dakternieks D., Schulte M., Jurkschat K.: *Organometallics* 19, 3220 (2000).

3L-14

STUDIUM ELEKTRONOVÉ STRUKTURY
POLOSENDVIČOVÝCH KOMPLEXŮ MULTI-
NUKLEÁRNÍ NMR SPEKTROSKOPIÍMILAN ERBEN^a, MICHAL PICKA
a IVAN PAVLÍK^b

^aKatedra obecné anorganické chemie, ^bResearch Centre New Inorganic Compounds and Advanced Materials, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
milan.erben@upce.cz

V poslední době jsou intenzivně studovány metalloceny, jež vykazují katalytickou aktivitu pro polymerace olefinů. Tyto metallocenové komplexy lze podle struktury rozdělit do několika skupin, z nichž nejvyšší aktivity vykazují sloučeniny s jedním h⁵-vázaným cyklopentadienylovým (Cp⁺) kruhem¹. Největšího uplatnění nalezly cyklopentadienylové sloučeniny titanu v oxidačním stavu +4. Ačkoliv se tyto systémy již běžně využívají v průmyslových procesech, o jejich molekulové a především pak elektronové struktuře je v literatuře jen málo údajů. Právě elektronové vlastnosti těchto sloučenin mají zásadní vliv na jejich chemickou reaktivitu a katalytickou aktivitu.

Bylo připraveno více než 20 katalyticky aktivních monocyklopentadienylových komplexů typu Cp⁺TiX₃ s různými substituenty na Cp⁺ kruhu i na centrálním atomu titanu. Tyto sloučeniny byly studovány multinukleární (¹H, ¹³C a ^{47,49}Ti) NMR spektroskopii a elektronovou spektroskopii. Bylo zjištěno, že chemické posuny jednotlivých jader jsou závislé na charakteru substituce cyklopentadienylového kruhu i na změně ligandu X vázaného na centrální atom titanu. V Ti NMR spektrech byl nalezen tzv. inverzní halogenidový posun, kdy jeho stínění roste s rostoucí elektronegativitou ligandů vázaných k centrálnímu atomu titanu^{2,3}. Chemické posuny v Ti NMR spektrech mohou být navíc lineárně korelovány s údaji z elektronové spektroskopie (vlnová délka prvního „charge-transfer“ pásu). Stejně tak byly ve studovaných komplexech nalezeny systematické trendy ve změnách chemických posunů ¹H a ¹³C. Pozorované jevy lze vysvětlit na základě kruhových proudů v aromatických sloučeninách, mezi které lze zařadit i h⁵-vázaný cyklopentadienylový ligand.

Výsledky získané v rámci této práce ukazují, že multinukleární NMR spektroskopie může být použita ke studiu elektronové struktury těchto sloučenin.

Tato práce byla financována v rámci výzkumného záměru č. 340003 ministerstva školství mládeže a tělovýchovy.

LITERATURA

1. Ewart S. W., Baird M. C.: *Metallocene-based Polyolefins*, (K. W. Schiers J., ed.), díl 1. J. Wiley, New York 2000.
2. Erben M., Růžička A., Picka M., Pavlík I.: *Magn. Reson. Chem.* 42, 414 (2004).
3. Erben M., Pavlík I.: *Sci. Pap. Uni. Pardubice, Ser. A* 8, 111 (2002).

3L-15

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE CUBIC MOLECULAR ALUMINOPHOSPHONATES AND OPTIMIZATION OF THEIR SYNTHESIS

JAN KRATOCHVÍL^a, JIŘÍ PINKAS^a,
and HERBERT W. ROESKY^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Masaryk University, Kotlářská 2, CZ-611 37 Brno, Czech Republic, ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-370 77 Göttingen, Germany
jpinkas@chemi.muni.cz

Metallo phosphates, metallophosphonates and metallophosphinates can exist as molecular complexes¹, linear chains, lamellar structures or they feature three-dimensional networks structurally related to the zeolites. These materials can be thought of as being built from so-called secondary building units which are connected through their vertices to form extended frameworks. Molecular aluminophosphonates² serve as models for the secondary building units and could be also employed as precursors to extended structures.

Our research focuses on the reactions of phosphonic acids $R^2P(O)(OH)_2$ with alkylalanes $Al(R^1)_3$ in dry organic solvents. We prepared tetrameric cubic molecular aluminophosphonates $[R^1Al(m_2-O)_3PR^2]_4$ ($R^1R^2 = Me^cHex, Et^cHex, ^tBu^cHex, EtEt$). All syntheses were done under a variety of reaction conditions (temperature, order of mixing, concentration) and the procedures were optimized with a view of high yield of the tetrameric products. The obtained compounds were characterized by elemental analyses, spectroscopic and spectrometric methods ($^1H, ^{13}C\{^1H\}, ^{31}P\{^1H\}$ NMR, EI-MS, ESI-MS). The cubic central core $Al_4O_{12}P_4$ displays a considerable stability in the gas phase. Molecular complexes $[EtAl(m_2-O)_3P^cHex]_4, [^tBuAl(m_2-O)_3P^cHex]_4$ were also characterized by X-ray diffraction structural analysis. Further reactions of the tetrameric aluminophosphonates with a variety of reagents were studied with the aim of substituting the prepared cubic units at the aluminum centers.

This work was supported by GAČR 203/04/0296.

REFERENCES

1. Yang Y., Schmidt H. G., Noltemeyer M., Pinkas J., Roesky H. W.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3609 (1996).
2. Walawalkar M. G., Murugavel R., Roesky H. W.: Acc. Chem. Res. 32, 117 (1999).

3L-16

SYNTHESIS, SPECTRAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF SOME Co(II) PYRIDINECARBOXYLATE COMPLEXES

JANA JAŠKOVÁ^a, PETER SEGĽA^a, DUŠAN MIKLOŠ^a, JOZEF ŠVOREC^a, MILAN MELNÍK^a,
and REIJO SILLANPÄÄ^b

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-40351 Jyväskylä, Finland
jana.jaskova@stuba.sk

Pyridinecarboxylic acids and their derivatives play a significant role in medicine and their Cu^{II} and Co^{II} complexes are of interest both from chemical and biological point of view. Preparation, spectral properties, magnetic properties and crystal structure of $[Cu(2-MeSnic)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 2-MeSnic = 2$ -methylthionicotinate) and $[Cu\{2,6-(MeO)_2nic\}_2(H_2O)_2]_2$ (2,6-(MeO)₂nic = 2,6-dimethoxynicotinate) as well as of their adducts with chelating and N-heterocyclic ligands have been described in several previous papers¹⁻³.

As a continuation of our research in this field we report in the present paper preparation and crystal structure of two new Co^{II} complexes, namely $[Co(2-MeSnic)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (*I*) and $\{[2,6-(MeO)_2nic\}_2(H_2O)_2Co(\mu-H_2O)Co(H_2O)_4\} \{2,6-(MeO)_2nic\}_2 \cdot 6H_2O\}_n$ (*II*). In complex (*I*), the $Co(II)$ central atom, located at a symmetry centre, is octahedrally coordinated by an oxygen atom of the unidentate 2-MeSnic, two water molecules and the corresponding centrosymmetrically located atoms. On the other hand, in complex (*II*) there are two nonequivalent Co^{II} central atoms, both located at symmetry centres. One of them is octahedrally coordinated by an oxygen atom of the carboxyl group of 2,6-(MeO)₂nic, two water molecules and the corresponding centrosymmetrically located atoms. The second Co^{II} atom is also octahedrally coordinated, in this case by six water molecules. Both Co^{II} central atoms are surprisingly bridged by a water molecule, giving rise to a polymeric chain, in which a neutral part alternates with a cationic part. The charge of the cationic part is compensated for by two independent anionic 2,6-(MeO)₂nic units.

By the reaction of complex (*I*) with nicotinamide (nia), isonicotinamide (isonia), N-methylnicotinamide (N-Menia), N,N-diethylnicotinamide (Et₂nia), ethylnicotinate (Etnic) and 3-hydroxymethylpyridine (ronicol – ron) further octahedral complexes have been prepared: $[Cu(2-MeSnic)_2(nia)_2(H_2O)_2]$, $[Cu(2-MeSnic)_2(isonia)_2(H_2O)_2]$, $[Cu(2-MeSnic)_2(N-Menia)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Cu(2-MeSnic)_2(Etnic)_2(H_2O)_2]$ and $[Cu(2-MeSnic)_2(ron)_2]$. Their electronic, infrared, electron paramagnetic resonance spectra are discussed and stereochemistry as well as the mode of ligand coordination in new solid complexes under study have been determined.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9251/02).

REFERENCES

1. Mikloš D., Segľa P., Palicová M., Kopcová M., Melník M., Valko M., Glowiak T., Korabik M., Mrozinski J.: *Polyhedron* 20, 1867 (2001).
2. Segľa P., Palicová M., Mikloš D., Koman M., Melník M., Korabik M., Mrozinski J., Glowiak T., Sundberg M., Lönnecke P.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 470 (2004).
3. Segľa P., Mikloš D., Jašková J., Palicová M., Švorec J., Fischer A., Melník M.: *Progress in Coord. and Bioinorg. Chemistry* (M. Melník, A. Sirota, eds.), str. 163. STU Press 2003.

3L-17

STRUCTURAL ASPECTS OF COPPER(II) ANTHRANILATES

**ŠTEFAN LÖRINC, MARIÁN KOMAN,
and MILAN MELNÍK**

*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology STU, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
stefan.lorinc@pobox.sk*

Non steroidal antirheumatic drugs, NSAR, are important for increasing of quality of life by people with rheumatological diseases. The antiinflammatory activity of non-steroidal compounds with copper(II). Copper atom is necessary for ground physiological processes, like formation of hemoglobine, and is present in many oxidation enzymes. Also, it is well known that copper atom itself, as well as with a suitable combination of ligands, displays an antirheumatic activity. This is the reason, why copper(II) carboxylates with nitrogen donor ligand(s) are subject of numerous investigations¹. On the other hand, some carboxylic acids and their derivatives, for example the derivatives of anthranilic acid, also play an important role in biological processes².

In our department were prepared over three hundred new Cu(II) coordination compounds with bioactive ligands of the compositions CuX_2L and CuX_2L_2 (X = anthranilates, propionates or salicylates and L = pyridine, nicotinamide, *N,N*-diethylnicotinamide, 2-, 3- or 4-pyridylmethanol, methylpyridylcarbamate, caffeine or 2,6-dimethanopyridine). *N*-phenyl anthranilic acid and its derivatives are one of the very active nonsteroidal antiflogistic. We prepared and studied there copper(II) complexes, especially by the X-ray method. Crystal structures of the respective complexes show that their are copper(II) atoms in a tetragonal bipyramidal arrangements in the series of mono- and polynuclear, while in the series of bi- and tetranuclear

are in a square pyramidal. There are several relationships between the Cu–L bond distances and L–Cu–L bond angles, which were found and will be discussed.

REFERENCES

1. Melník M.: *Coord. Chem. Rev.* 42, 259 (1982).
2. Koman M., Melník M., Moncol J., Glowiak T.: *Inorg. Chem. Comm.*: 3, 489 (2000).
3. Lörinc Š., Koman M., Melník M., Moncol J., Ondrušová D.: *Acta Cryst. E60*, 1 (2004).

3L-18

KOORDINAČNÉ OLIGOMÉRY A POLYMÉRY NA BÁZE KYANOKOMPLEXOV

JURAJ ČERNÁK

*Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice
cernakju@kosice.upjs.sk*

Štúdium magneto-štruktúrnych korelácií je v súčasnosti predmetom záujmu chemikov aj fyzikov. Vhodnými modelovanými zlúčeninami na štúdium rôznych javov spojených s magnetizmom sú koordinačné oligoméry a polyméry na báze kyanokomplexov¹. Ako vhodné príklady je možné uviesť analógy Berlínskej modrej vyznačujúce sa spontánnym fero- alebo ferimagnetickým usporiadaním pri vysokých teplotách², molekulové magnety s vysokou hodnotou spinu v základnom stave³, systémy, v ktorých dochádza k transferu elektrónov (spin-crossover, fotoindukovaný magnetizmus)⁴. Náš záujem sa sústredil najmä na nízkorozmerné systémy, ktorých výhodou je, že rôzne fyzikálne javy v týchto systémoch sa dajú jednoduchšie modelovať⁵. Stratégia syntézy nízkorozmerných látok je založená na spájaní kationových a aniónových stavebných blokov. Kationové bloky boli obvykle tvorené centrálnymi atómami Cu(II) ($S=1/2$) alebo Ni(II) ($S=1$) koordinovanými vhodnými *N*-donorovými blokujúcimi ligandami, kým aniónové častice sú tvorené obvykle kyanokomplexnými aniónmi, napr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ alebo $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Spájanie blokov sa dosahuje vytvorením kyano mostíka $\text{M1-C}\equiv\text{N-M2}$. Na základe tohto syntetického prístupu boli pripravené a štruktúrne charakterizované viaceré nové systémy, ktoré budú prezentované spolu s príkladmi štúdia magneto-štruktúrnych korelácií.

Tento príspevok vznikol s finančnou pomocou grantov VEGA 1/0447/03 a APVT 20-009902.

LITERATÚRA

1. Dunbar K. R., Heintz R. A.: *Progr. Inorg. Chem.* 45, 283 (1997).
2. Verdager M., Bleuzen A., Marvaud V., Vaissermann

- J., Seuleiman M., Desplanches C., Sculler A., Train C., Garde R., Gelly G., Lomenech C., Rosenman I., Veillet P., Cartier C., Villain F.: *Coord. Chem. Rev.* 190-192, 1023 (1999).
- Larionova J., Gross M., Pilkington M., Andres H., Stoeckli-Evans H., Güdel H.U., Decurtins S.: *Angew. Chem.* 112, 1667 (2000).
 - Sato O., Iyoda T., Fujishima A., Hashimoto K.: *Science* 272, 704 (1996).
 - Dagotto E.: *Physics World*, April, 22 (1996).

3L-19

VALENCE-CHANGE MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM FERROCYANIDE IN AIR

RADEK ZBOŘIL^a, LIBOR MACHALA^a, MIROSLAV MAŠLÁN^a, ROMAN FERDAN^a, and MAREK PAVLÍČEK^b

^aDepartments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Palacky University, Svobody 26, 77146 Olomouc,

^bDepartment of Inorganic Chemistry, Palacky University, Krizkovskeho 10, 771 47 Olomouc, Czech Republic
zboril@prfnw.upol.cz, machala@optnw.upol.cz, maslan@rup.upol.cz, ferdanr@centrum.cz, pavliceck@rupnw.upol.cz

Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ has been monitored in air using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, XRD, TG/DTA, atomic force microscopy and BET surface area measurements. Both isothermal and dynamic thermal studies indicate the five-step liberation of gaseous phases (ammonia, cyanogen) in the range of 25–250 °C with the gradual alternation of iron valency (II/III) in the inner coordination sphere resulting in the formation of four intermediates on the route to iron(III) oxide. The primary step completed at 100 °C and related with a weight loss of 6.2 % corresponds well to the liberation of one molecule of ammonia and formation of $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Oxidation of Fe^{2+} is demonstrated in room temperature Mössbauer spectrum through a decrease of isomer shift parameter (δ) to $-0.13 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ as typical for the low-spin Fe^{3+} . The increase of quadrupole splitting (ΔE_Q) from zero to $0.44 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ reflects decreasing symmetry of the iron environment in the formed ferricyanide structure. The secondary liberation of cyanogen accompanied by the reduction of a central atom causes further weight loss of 9.2 % corresponding to the formation of $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_5]$. This intermediate phase appearing in dynamic conditions between 120 and 160 °C is clearly distinguishable in Mössbauer spectra due to the high ΔE_Q value about $0.90 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. The third step (160–190 °C) includes the simultaneous liberation of two molecules of ammonia and $\frac{1}{2}(\text{CN})_2$ towards $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4]$ as evident from determined weight loss of 21.9 % and from Mössbauer parameters confirming the

low-spin Fe^{3+} in tetrahedral coordination. The liberation of the last molecule of NH_3 starts at 190 °C by the formation of $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ as confirmed by XRD and coexistence of the high-spin Fe^{3+} component along with the low-spin Fe^{2+} in Mossbauer spectrum. The multistage process is completed in the range of 230–250 °C by decomposition of Prussian Blue to Fe_2O_3 . Iron(III) oxide synthesized at 250 °C consists of amorphous superparamagnetic nanoparticles with the narrow size distribution (2–3 nm) and large surface area ($400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). These properties make them valuable for applications in catalysis, high-density information storage media or sorption-purification processes^{1,2}.

REFERENCES

- Zboril R., Mashlan, M., Petridis D.: *Chem. Mater.* 14, 969 (2002).
- Bourlinos A., Zboril R., Petridis D: *Micropor. Mesopor. Mater.* 58, 155 (2003).

3L-20

VYUŽITÍ VIBRAČNÍ SPEKTROSKOPIE PRO STUDIUM FÁZOVÝCH PŘECHODŮ SOLÍ ANORGANICKÝCH OXOKYSELIN S ORGANICKÝMI DUSÍKATÝMI BÁZEMI

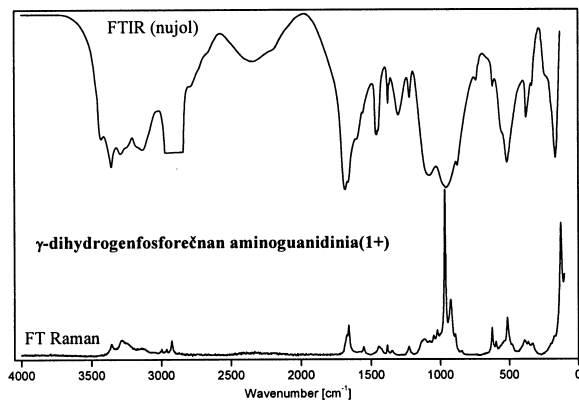
IVAN NĚMEC, ZORKA MACHÁČKOVÁ a ZDENĚK MIČKA

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, Česká republika
agnemec@natur.cuni.cz*

Soli dusíkatých organických sloučenin s anorganickými oxokyselinami jsou rozsáhlou skupinou látek, u jejichž zástupců lze často pozorovat řadu výjimečných chemických a fyzikálních vlastností (např. protonová vodivost, speciální dielektrické vlastnosti, nelineární optické vlastnosti – generování druhé harmonické frekvence). V krystalech těchto látek mají klíčovou roli vodíkové vazby, jenž zprostředkovávají vazebné kontakty mezi jednotlivými strukturálními jednotkami, a tím významně ovlivňují celkovou symetrii krystalických modifikací, která má zásadní vliv na případnou možnost výskytu technicky zajímavých vlastností.

Strukturální fázové přechody v diskutované skupině látek lze z hlediska mechanismu rozdělit do několika kategorií. Tento příspěvek je věnován třem charakteristickým sloučeninám se zcela odlišnými mechanismy fázových přechodů. Jedná se konkrétně o dusičnan L-valinia(1+) (vykazující 2 modifikace – α , β), dihydrogenfosforečnan aminoguanidinia(1+) (vykazující 3 modifikace – α , β , γ) a dihydrogenfosforečnan 1-methylpiperazinia(2+) (vykazující 4 modifikace – α , β , γ , δ). U výše zmíněných sloučenin je na základě výsledků rentgenové strukturální analýzy

a termoanalytických metod (DSC) diskutováno využití vibrační spektroskopie pro monitorování strukturních fázových přechodů s důrazem na FTIR nízkoteplotní spektroskopii.



Práce vznikla s podporou grantu FRVŠ MŠMT 1902 G6 a je součástí výzkumného záměru MSM 113100001.

3L-21 STUDIUM PSEUDOHALOGENIDOVÝCH KOMPLEXŮ TYPU CP₂VX₂

**JAN HONZÍČEK^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a,
PETR NACHTIGALL^b a IVANA CÍSAŘOVÁ^c**

^aKatedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bÚstav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha, ^cKatedra anorganické chemie, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, ČR
hohonza@post.cz

Metallocenové komplexy jsou nyní intenzivně studovány pro svoji biologickou aktivitu¹. Pseudohalogenidové komplexy typu (Cp₂VX₂; X = NCO, NCS, NNN, CN) byly součástí již několika studií². Struktury těchto komplexů byly doposud navrženy pouze na základě spektrálních měření (především IR spektroskopie)³.

Pro studium vanadocenových komplexů je velice důležitá EPR spektroskopie. EPR spektra jsou štěpena jádrem ⁵¹V (I = 7/2, 99,6 %). Isotropní konstanta hyperjemného štěpení (A_{iso}) je velice závislá na ligandech vázaných k vanadocenovému fragmentu. Častým problémem však je přiřazení hodnoty A_{iso} konkrétní struktuře. Tento problém je možné vyřešit pomocí teoretické výpočtů, které umožňují určit hodnotu této konstanty pro navrženou strukturu.

V tomto sdělení bude diskutována:

- 1) Příprava nových vanadocenových komplexů (X = NCNCN, NCC(CN)₂).
- 2) RTG struktury vybraných pseudohalogenidů.
- 3) Korelace mezi experimentálními a teoreticky vypočítanými EPR parametry.

nými EPR parametry.

Tato práce vznikla s podporou grantů IG340018 UPa, MŠMT 340003 a LN00A032.

LITERATURA

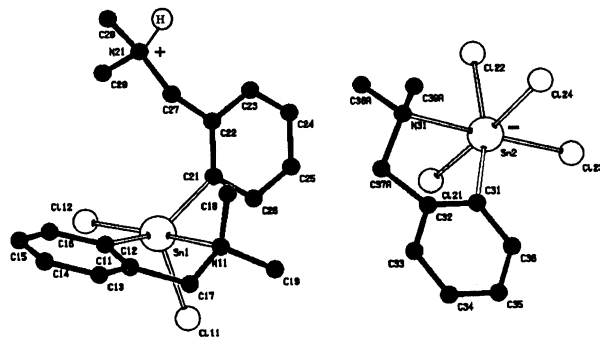
1. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).
2. Doyle G., Tobias S.: Inorg. Chem. 7, 2479 (1968).
3. Burmeister J. L., Deardorff E. A.: Inorg. Chem. 9, 58 (1970).

3L-22 ORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY OBSAHUJÍCÍ C,N-CHELÁTUJÍCÍ LIGAND A JEJICH PERSPEKTIVY

**ZDEŇKA PADĚLKOVÁ, PETR NOVÁK,
JOSEF BAREŠ, JAROSLAV HOLEČEK
a ALEŠ RŮŽIČKA**

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Ales.Ruzicka@upce.cz.

Organocíničitě deriváty 2-(N,N-dimethylamino-methyl)fenylu, sloučenin příbuzných a jejich vlastnosti jsou na našem pracovišti studovány již deset let. V rámci sdělení bude učiněn stručný přehled tohoto studia (obr. 1), s náhledem na odlišnosti od organocíničitých sloučenin neobsahujících chelátující ligandy, a bude nastíněna perspektiva jejich dalšího výzkumu a potenciální aplikace v průmyslových procesech či medicíně.



Obr. 1. Molekulární struktura produktu hydrolyzy monoorganocíničité sloučeniny

Autoři si dovoluji poděkovat GA ČR (203/02/D169 a 203/04/0223) za finanční podporu.

3L-23 PŘÍPRAVA CYKlickÝCH A ADIČNÍCH DERIVÁTŮ ALUMAZENU

JIRÍ LÖBL^a, JIRÍ PINKAS^a a HERBERT W.
ROESKY^b

^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta,
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno,

^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen,
Tammannstrasse 4, D-370 77 Göttingen, Germany
lobl@chemi.muni.cz; jpinkas@chemi.muni.cz

Reakcí trimethylalanu s 2,6-diisopropylanilinem jsme připravili dosud jediného známého zástupce^{1,2} trimerních poly(*N*-alkyliminoalanů), 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(2,6-diisopropylfenyl)alumazen, a studovali jeho chemickou reaktivitu.

S cílem připravit nové cyklické a polyedrické organoaluminofosfonáty jsme studovali reakce alumazenu s trimethylsilylestery fosforečných, fosfonových a sulfonových kyselin. Reakce alumazenu s tris(trimethylsilyl)esterem kyseliny fosforečné poskytla aminoaluminofosfát s klecovitou strukturou analogickou adamantanu³. Pro objasnění průběhu reakce jsme provedli dealkylsilylační reakce alumazenu se sloučeninami, které obsahují o jednu resp. dvě funkční skupiny méně. Při reakcích alumazenu s bis(trimethylsilyl)esterem kyseliny methylfosfonové vzniká bicyklický produkt, který jsme charakterizovali pomocí rentgenové strukturní analýzy. Analogická reakce alumazenu s bis(trimethylsilyl)esterem kyseliny fenylfosfonové poskytuje také bicyklický produkt, ale tyto dvě sloučeniny jsou strukturně odlišné. Zatímco methylová skupina můstkového fosfonátu je orientována nad kruh alumazenu a zabraňuje tím poslední trimethylsilylové skupině dokončit uzavření adamantoidního skeletu, fenylový kruh míří naopak mimo alumazenový kruh. I přes tuto vhodnou orientaci Al-Me a skupin OSiMe₃ však nedojde k jejich vzájemné reakci a bicyklická struktura zůstává zachována.

Dále jsme studovali reakce alumazenu s organickými nitrily a pyridinem. Ve všech případech dochází ke vzniku aduktů. V závislosti na substituentu dochází ke vzniku bis- nebo tris- aduktů s rozdílnou izomerií. Produkty reakcí byly charakterizovány pomocí NMR spektroskopie a rentgenové strukturní analýzy.

Tato práce byla finančně podporována grantem GA ČR (203/04/0296), FRVŠ (569/2004) a VW Stiftung (I-76833/2001).

LITERATURA

1. Waggoner K.M., Power P.P.: *J. Am. Chem. Soc.* 113, 3385 (1991).
2. Pinkas J.: *Inorganic Benzene Analog. In Inorganic Experiments*, J. D. Woolins, Ed. 2. ed. Wiley-VCH, 357 (2003)

3. Pinkas J., Löbl J., Dastyh D., Nečas M., Roesky H.W.: *Inorg. Chem.* 41, 6914 (2002).

3L-24 VYSOCE PEVNÉ GEOPOLYMERNÍ MATERIÁLY

ANNA STUDNICKOVÁ

Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5,
16628 Praha 6
anna.studnickova@email.cz

Geopolymerní materiály představují nový typ anorganických materiálů připravovaných alkalickou aktivací aluminosilikátových látek, např. popílků, strusek aj. Cílem práce je nalezení podmínek přípravy geopolymérů s vysokými pevnostmi připravených z českých surovin (popílek Chvaletice, struska Vítkovice). Byl zkoumán vliv složení suroviny (podíl popílku a strusky), jemnosti mletí suroviny, druhu (sodný, draselný), koncentrace alkalického aktivátoru a plastifikátorů. Dále byl sledován vliv teplotních a vlhkostních podmínek při přípravě. Geopolymer byl připravován při teplotách 20 °C, v nasycené vodní páře, ohřevem na 80 °C a hydrotermálním ohřevem do 200 °C. Geopolymer byl charakterizován pevnostmi v tlaku (2, 28, 180 dní), RTG, DTA, TG, REM, EDAX analýzou a Hg porozimetrií. Z experimentálních výsledků vyplývá, že s rostoucím množstvím strusky ve směsi se zvyšují pevnosti a zlepšuje zpracovatelnost. Značný vliv na pevnosti má druh kationtu alkalického aktivátoru. Draselný aktivátor (oproti sodnému) markantně snižuje pevnosti polymeru. Geopolymery s nejvyššími pevnostmi obsahovaly sodný aktivátor o SiO₂/Na₂O=1 při Na₂O=4 a SiO₂/Na₂O =0,7 při Na₂O=6. Přídavek povrchové aktivních látek (plastifikátorů) výrazným způsobem nezlepšil vlastnosti geopolymerních látek. Ze zkoumaných druhů podmínek přípravy se nejlépe osvědčil hydrotermální ohřev. RTG spektra připravených geopolymérů vykazují pouze fáze pocházející z nezreagovaných surovin, (při hydrotermálním ohřevu na 200 °C byly nalezeny také zeolitické fáze hydratační produkty jsou amorfního charakteru. Na snímcích z REM se vyskytují nezreagovaná zrna popílku, póry a nové fáze. DTA křivky jsou charakteristické velkým endotermním píkem okolo 100 °C a TGA křivky pozvolna klesají, což svědčí o přítomnosti hydrátů.

Dosažené výsledky studia struktur geopolymerního materiálu prokázaly, že se jedná o hydratované hlinitokřemičitanové, převážně amorfního charakteru. Geopolymery připravené z odpadních surovin (bezvypalovou syntézou) dosahují dvoudenní pevnosti až 120MPa, což mnohonásobně převyšuje pevnosti standardních portlandských cementů.

4L-01 TECHNOLOGICKÉ ASPEKTY VÝROBY NÁMELOVÝCH ALKALOIDŮ

LADISLAV CVAK

*IVAX Pharmaceuticals, s. r. o., 747 70 Opava
Ladislav_Cvak@ivax-cz.com*

Námelové alkaloidy, ačkoliv nepatří mezi život zachraňující léčiva, či mezi léčiva nejprodávanější, si udržují už desítky let významné postavení na trhu. Pro nás je pak zajímavá zejména skutečnost, že největším světovým výrobcem je česká firma, třebaže už více než 10 let vlastněná americkou korporací IVAX. Ta firma (dříve Galena, nyní IVAX Pharmaceuticals) vyrábí námelové alkaloidy už od poloviny šedesátých let minulého století. To, že je dnes největším světovým výrobcem je dáno zejména soustavnou péčí o tento zajímavý výrobní program, která zahrnuje mnoho různorodých aktivit:

- surovinový zdroj (pěstování námele a fermentace)
 - technologii výroby, zejména izolaci alkaloidů a obměnu jejich struktury parciální syntézou
 - péči o kvalitu s důrazem čistotu produktů a podmínky správné výrobní praxe
 - servis zákazníkům včetně dodávání standardů nečistot
- Péče o technologii výroby se v posledních letech projevila vybudováním nového provozu extrakce námele v němž byl dosud užívaný diethylether nahrazen toluenem.

V přednášce bude diskutována technologie výroby a její dopad na kvalitu produkce a životní prostředí.

4L-02 POLYMORFIE A FARMACEUTICKÉ SUBSTANCE

JOSEF HÁJÍČEK

*Zentiva/VÚFB, a.s., U Kabelovny 130, 10237 Praha 10
Josef.Hajicek@zentiva.cz*

Některé pevné látky jsou v krystalickém stavu schopny tvořit dvě nebo více forem lišících se fyzikálně-chemickými vlastnostmi (např. rozpustností, t.t., barvou, tvrdostí, hygroskopicitou). Takové látky jsou nazývány polymorfními, na rozdíl od monomorfních; mluvíme o polymorfii látek. Vzájemná přeměna polymorfů se nazývá fázový přechod, který může být buď nevratný (monotropní), nebo vratný, tzv. enantiotropní (poněkud nešťastný termín; nemá souvislost se stereochemií!).

Ke studiu a rozlišení polymorfních forem se užívá pestrá škála fyzikálně chemických metod, zahrnujících termickou analýzu (např. termomikroskopii, diferenční skenovací kalorimetrii), difrakční metody (X-paprskovou práškovou difrakci), spektroskopické metody (Ramanovu

spektroskopii, NMR v pevné fázi) a další (měření rozpustnosti).

Polymorfie hraje významnou roli i ve farmaceutickém průmyslu, ato nejen ve výrobě účinných substancí. Odhaduje se, že minimálně 80 % substancí tvoří polymorfy; jejich rozpoznání je většinou pouze otázkou množství vynaložených prostředků. Důvodem jejich studia je skutečnost, že se polymorfie stala jakousi nadstavbou, účinným prostředkem rozšíření patentové ochrany farmaceutických substancí, přičemž vedle polymorfů přichází v úvahu i amorfní forma a rovněž solváty, nazývané pseudopolymorfy. Na konkrétních příkladech bude ukázáno, jak velký obchod polymorfie představuje, a jaké právní důsledky pro výrobce z ní plynou. Budou rovněž zmíněny výsledky vývoje polymorfních forem farmaceutických substancí v naší firmě.

4L-03 ANTIMYKOBAKTERIÁLNĚ AKTIVNÍ LÁTKY

VĚRA KLIMEŠOVÁ

*Katedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
klimesova@faf.cuni.cz*

V současné době vzrůstá zájem o vývoj nových látek účinných vůči *M. tuberculosis* a jiným potenciálně patogenním kmenům mykobakterií. Důvodem je vzrůstající prevalence tuberkulózy, koexistence tuberkulózy s AIDS a narůstající počet multirezistentních kmenů *M. tuberculosis*. Nicméně, nové antituberkulotikum s jiným mechanismem účinku nebylo vyvinuto již více než 30 let.

Naše pracoviště se delší dobu zabývá vývojem látek s antimykobakteriálním účinkem. Jednou ze studovaných skupin látek jsou heterocyklické sloučeniny obsahující alkylsulfanylovou skupinu. Na základě studií vztahů struktura-aktivita se jako optimální jeví benzylsulfanylová skupina s možností další substituce na fenylu. U všech připravených benzylsulfanylových derivátů různých heterocyklů dochází k vystupňování aktivity elektroakceptorovými substituenty. Nejúčinnější jsou látky ze série 4-(benzylsulfanyl)pyridin-2-karbothioamidu. Látka vykazuje signifikantní aktivitu vůči *M. tuberculosis* a rovněž vůči potenciálně patogenním kmenům mykobakterií. V současné době jsou do biologického screeningu zařazeny multirezistentní kmeny *M. tuberculosis*. Nově připravené sloučeniny mají srovnatelnou aktivitu vůči citlivým i rezistentním kmenům.

Projekt je finančně podporován grantem GA ČR 203/02/0082 a výzkumným záměrem MSM 111 600001.

4L-04**MODELOVÁ STUDIE PRODRUGS FOREM VY-
UŽÍVAJÍCÍ ISONIAZID JAKO AKTIVNÍ LÁTKU****JARMLA VINŠOVÁ, RICHARD NAGEL, ALEŠ
IMRAMOVSKÝ a LENKA SEPETYOVÁ***Katedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická
fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
vinsova@faf.cuni.cz*

Při hledání nových forem léčiv hrají významnou úlohu typy tzv. „prodrugs“ (proléčiva), z nichž se uvolňuje vlastní účinná složka. Prodrugs jsou definovány jako terapeutické látky, které jsou často neúčinné při podání, ale jsou přeměňovány na jeden nebo několik aktivních metabolitů.

Za účelem sledování uvolňování antimykobakteriálně aktivní látky z její prodrugs formy (aktivní látka – vázána na aminokyselinu, di-, tripeptid) působením enzymů byl vybrán do první studie isoniazid (INH), patřící do skupiny léčiv první volby používaných při léčbě tuberkulózy. Vhodná volba aminokyseliny, popř. peptidu svojí lipofilitou/hydrofilitou mohou ovlivnit vstup přes membrány, rychlost a nástup účinku.

Syntéza isonikotinoyl aminokyselin a oligopeptidů byla provedena fragmentovou kondenzací v roztoku. Do reakce byly vybrány aminokyseliny chráněné na dusíku benzyloxykarbonylem, ty byly kondenzovány s isoniazidem za použití chloromravenčanu ethylnatého nebo dicyklohexylkarbodiimidu za katalýzy 4-*N,N*-dimethylaminopyridinu. Příprava di- a tripeptidesterů byla provedena postupnou výstavbou (step by step). Připravené estery di- a tripeptidů byly alkalicky zhydrolyzovány a konvergovány přes aktivní estery s INH. Získané *N*-chráněné mezi produkty uvolněním aminoskupiny hydrogenolýzou poskytl volné baze které byly převedeny na hydrochloridové soli. Takto připravená série bude využita pro enzymovou studii uvolnění isoniazidu působením exopeptidasy.

Bude demonstrován design intramolekulárně aktivovaných látek typu prodrugs, diskutovány dvě strategie pohledu na enzymatický versus neenzymatický (chemický) mechanismus metabolické aktivace.

Práce vznikla za finanční podpory MSM 11600001.

4L-05**POČÍTAČOVO PODPOROVANÉ PROJEKTOVA-
NIE LIEČIV****MILAN REMKO***Katedra farmaceutickej chémie, Farmaceutická fakulta
UK, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská
republika
remko@fpharm.uniba.sk*

V súčasnosti sú farmaceutickí a medicínski chemici vystavení viacerým komplikovaným výzvam. K najzaujímavejším a pravdepodobne aj najviac oceňovaným patrí racionálne projektovanie nových terapeutických činidiel na liečenie chorôb ľudskej populácie. V minulosti sa vývoj nových liečiv orientoval najmä na využitie nosných štruktúr vo výskume založenom na princípe analógie s cieľom nájdenia takej zlúčeniny, ktorá má požadovanú farmakologickú aktivitu¹. Takýto výskum obsahuje značné prvky náhodnosti a je spojený s prípravou a biologickým hodnotením veľkého počtu nových zlúčenín. Celý proces vývoja nového liečiva je prácny, drahý a z pohľadu súčasnosti koncepčne zastaraný. Tradičné metódy výskumu a vývoja liečiv sa teraz dopĺňajú exaktnejšími postupmi, ktoré využívajú naše vedomosti o molekulových mechanizmoch vedúcich k príčine a rozšíreniu choroby¹. Pri tomto prístupe je, na rozdiel od existencie známej nosnej štruktúry, východiskovým bodom projektovania liečiv molekulový terč (receptor, enzým) v živom organizme. Využitie metód molekulového modelovania² pri vývoji liečiv odstránilo predchádzajúce obmedzenia vyplývajúce z projektovania štruktúrne podobných analógov známych liečiv^{1,3}. V súčasnosti sa metódy molekulového modelovania používajú pri všetkých štádiách výskumu a vývoja liečiv založených na znalosti molekulovej štruktúry ich miesta účinku^{1,3}. Skôr ako sa začne syntéza nových biologicky aktívnych zlúčenín je nevyhnutné teoreticky určiť fyzikálnochemické vlastnosti, ktoré sú dôležité pre účinok a biologickú dostupnosť liečiva. Tým sa má zabrániť príprave takých zlúčenín, ktorých výpočty predpovedali nepriaznivé biofarmaceutické charakteristiky.

V prednáške sa budem zaoberať základnými metódami molekulového modelovania, ktoré sa používajú pri teoretickom štúdiu liečiv. Sú to najmä metódy výpočtu elektrónovej štruktúry (semi-empirické metódy, ab initio metódy, metódy funkcionálov elektrónovej hustoty, hybridné metódy) a teoretické metódy výpočtu lipofility a solubility. Ich aplikácie v oblasti výskumu liečiv budem demonštrovať na príkladoch teoretických výpočtov dôležitých fyzikálnochemických parametrov (štruktúra, reaktivita, lipofilita, solubilita, pK_a) biologicky aktívnych derivátov kyseliny hydroxámovej^{4,5}, sulfónamidov⁶, inhibítorov karboanhydrázy⁷, inhibítorov enzýmu konvertujúceho angiotenzín⁸ a centrálne pôsobiacich antihypertenzív^{9,10}.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0011/03 Ministerstva školstva SR.

LITERATÚRA

1. Remko M.: *Metódy výskumu a vývoja liečiv*. SAP, Bratislava 1999.
2. Remko M.: *Molekulové modelovanie. Princípy a aplikácie*. SAP, Bratislava 2000.
3. Remko M.: *Medicínska chémie*. SAP, Bratislava 2002.
4. Remko M.: *J. Phys. Chem., A 106, 5005 (2002)*.
5. Remko M., von der Lieth C. W.: *Struct. Chem. 15,*

285 (2004).

6. Remko M.: J. Phys. Chem., A 107, 720 (2003).
7. Remko M., Garaj V.: Mol. Phys. 101, 2357 (2003).
8. Smieško M., Remko M.: J. Biomol. Struct. & Dynamics 20, 759 (2003).
9. Remko M., Walsh O. A., Richards W. G.: Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 901 (2001).
10. Remko M., Walsh O. A., Richards W. G.: J. Phys. Chem., A 105, 6926 (2001).

4L-06**NUKLEOZIDOVÉ ANALÓGY INDOLOVÝCH FYTOALEXÍNŮV****PETER KUTSCHY, ZUZANA ČURILLOVÁ, MARTIN HUMENÍK a MÁRIA MUDROŇOVÁ**

Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovensko, kutschy@kosice.upjs.sk

Indolové nukleozidové antibiotiká ako napríklad neozidomycín, SF-2140 alebo rebekamycín predstavujú zriedkavý typ prírodných látok s antibakteriálnou, antivírusovou a protinádorovou aktivitou¹. Možno predpokladať, že viaceré prírodné indolové deriváty môžu vykazovať po transformácii na *N*-glykozidy zaujímavé biologické vlastnosti. Štruktúrne neobvyklou skupinou indolových prírodných látok sú fytoalexíny produkované rastlinami čeľade kapustovité (*Cruciferae*), ktorú zohrávajú významnú úlohu pri obrane rastlín pred vonkajšími vplyvmi a niektoré vykazujú antimikrobiálnu, kanceroprotektívnu a protinádorovú účinnosť^{2,3}. Od nich odvodené analógy nukleozidov sú prakticky nepreskúmané látky tak po stránke ich syntézy ako aj biologických vlastností. Nedávno bol izolovaný 1-(β-D-glukopyranozyl)camalexín prvá prírodná látka tohoto typu⁴. V prednáške budú prezentované výsledky štúdií syntézy niektorých analógov nukleozidov odvodených od indolových fytoalexínov^{5,6}.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA, č. 1/9246/02.

LITERATÚRA

1. Preobrazhenskaya M. N., Korbukh I. A. in: *Chemistry of Nucleosides and Nucleotides* (L. B. Townsend, Ed.), Vol. 3, str. 1. Plenum Press, New York 1994.
2. Pedras M. S. C., Jha M., Ahiahonu P. W. K.: *Curr. Org. Chem.* 7, 1635 (2003).
3. Mezencev R., Mojžiš J., Pilátová M., Kutschy P.: *Neoplasma*, 50, 239 (2003).
4. Pedras M. S. C., Ahiahonu P. W. K.: *Bioorg. Med. Chem.* 10, 3307, (2002).
5. Kutschy P., Sabol M., Marušková R., Čurillová, Dzu-

rilla M., Géci I., Alföldi J., Kováčik V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 69, 850 (2004).

6. Kutschy P., Čurillová Z., Humeník M., Mudroňová M.: Nepublikované výsledky.

4L-07**HALOGENOVANÉ 2(5H)-FURANONY JAKO MEZIPRODUKTY V SYNTÉZÁCH ANALOG PŘÍRODNÍCH LÁTEK****JAN HAJDUCH, OLDŘICH PALETA a JAROSLAV KVÍČALA**

Ústav organickej chémie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 16628 Praha 6 oldrich.paleta@vscht.cz

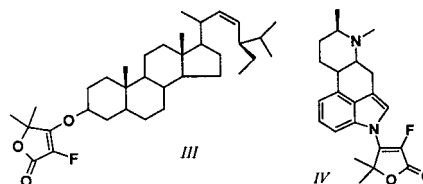
2(5H)-Furanonová (resp. but-2-en-4-olidová) štruktúrná jednotka je súčasťou veľkého počtu prírodných látok vyznačujúcich sa rôznou bioaktivitou. Zavedenie halogenu na butenolidový kruh môže viesť k vytvoreniu nové bioaktivity. Napr. chlorované 2(5H)-furanony byly zkoumány z hlediska kancerostatických vlastností. Výhodným substituentem pro modifikace bioaktivity je atom fluoru. Během našich současných studií jsme zjistili, že vysoce selektivní vinylovou substitucí β-fluoru v difluorovaných substrátech lze připravit řadu uvedených sloučenin.

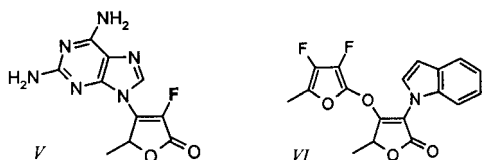
V přednášce jsou především prezentovány přeměny dvou 2(5H)-furanonů (*I*, *II*) jako syntetických intermediátů¹⁻⁶:



V obecném pohľadu predstavujú substráty *I* a *II* difluorované α,β-nenasycené systémy a furanon *II* k tomu obsahuje mierne kyselou väzbu C-H, ktorá môže byť atakovaná silnými bázami⁵. Tato zdánlivě malá rozdílnost výrazně mění reaktivitu látky *I* proti látce *II*.

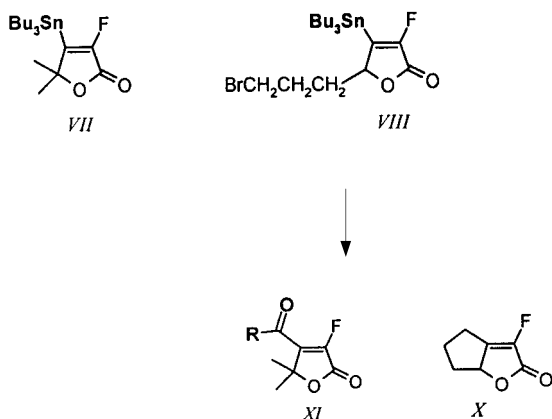
Jak jsme našli¹⁻⁵, furanon *I* reaguje relativně snadno s řadou *O*-, *S*- and *N*-nukleofilů za substituce β-fluoru pomocí 1,4-adičně-eliminačního mechanismu. Takto lze např. připravit deriváty steroidů (*III*), indolových





alkaloidů (*IV*) nebo analoga nukleosidů (*V*). Naproti tomu furanon *II* může reagovat zcela odlišně (např. *VI*).

Oba furanony *I* a *II* byly přeměny na β -tributylstannylderiváty (*VII*, *VIII*), které byly využity ve spojovacích reakcích katalyzovaných palladiem, např. ve Stilleho reakcích (*IX*, *X*).



V cykloadičních reakcích byly furanony *I* a *II* použity⁶ jako stavební bloky v syntézách nových analogů *Kanthalidinu*.

Výzkum je podporován grantem Ministersvem školství ČR (projekt č. MSM 223100001).

LITERATURA

1. Paleta O., Kebrle J., Duda Z., Pelter A.: *Tetrahedron* 56, 3197 (2000).
2. Paleta O., Duda Z., Holý A.: *Mendeleev Commun.* 17 (2001).
3. Paleta O., Volkov A., Hettflejš J.: *J. Fluorine Chem.* 102, 147, (2000).
4. Kvičala J., Vlasáková R., Plocar J., Paleta O., Pelter A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 772 (2000).
5. Hajduch J. (Paleta O.): *Dizertace*. VŠCHT, Praha 2004.
6. Hajduch J., Paleta O., Kvičala J., Fröhlich R., Haufe G.: *Eur. J. Org. Chem.*, odesláno.

4L-08

NOVÁ SKUPINA INHIBITORŮ CYKLIN-DEPENDENTNÍCH KINAS: 4-ARYLAZO-3,5-DIAMINOPYRAZOLY

VLADIMÍR KRYŠTOF^a, PETR CANKAŘ^b, IVE-TA FRYŠOVÁ^b, JAN SLOUKA^b, MICHAL OTYEPKA^c, JAKUB ROLČÍK^a, ALEŠ LÁTR^a a MIROSLAV STRNAD^a

^a *Laboratoř růstových regulátorů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého & Ústav experimentální botaniky AV ČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc,* ^b *Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc,* ^c *Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc*
 krystof@aix.upol.cz

Řada komplexních vnitrobuněčných procesů, jakými jsou např. buněčný cyklus, diferenciací, transkripce či apoptóza, je regulována enzymy ze skupiny cyklin-dependentní kinas (CDK). Intenzivní výzkum a vývoj během posledního desetiletí, nastartovaný objevem olomoucínu¹, vedl k identifikaci a charakterizaci velkého množství specifických inhibitorů CDK, které jsou schopny tyto procesy v buňkách ovlivňovat²⁻⁴. Zároveň se inhibitory CDK staly novou potenciální generací léčiv cílených zejména proti nádorovým onemocněním, jež úzce souvisí s poruchami vnitrobuněčných signálních drah regulujících růst, dělení a diferenciací buněk^{3,4}.

Rutinním screeningem chemických knihoven jsme identifikovali 4-arylaZO-3,5-diamino-pyrazoly jako nové inhibitory cyklin-dependentní kinas CDK1 a CDK2. Analýza základních vztahů mezi strukturou nových inhibitorů a jejich biologickou aktivitou naznačila způsoby jejich dalších modifikací vzhledem ke zvýšení účinnosti. Kinetická měření prokázala, že 4-arylaZO-3,5-diamino-pyrazoly blokují CDK2 kompetitivně vzhledem k ATP, podobně jako všechny ostatní farmakologické inhibitory. Tuto skutečnost následně potvrdilo molekulární modelování, které poskytnulo dvě pravděpodobné vazebné orientace ligandu v aktivním místě enzymu. Některé z nových inhibitorů vykazovaly rovněž antiproliferační účinky na buněčných nádorových liniích, a to přibližně v koncentracích srovnatelných s olomoucínem. Na rozdíl od něj však 4-arylaZO-3,5-diamino-pyrazoly nezpůsobují apoptózu, nýbrž pouze zpomalují buněčný cyklus.

LITERATURA

1. Veselý J., Havlíček L., Strnad M., Blow J. J., Donella-Deana A., Pinna L., Letham D. S., Kato J., Detivaud L., Leclerc S., Meijer L.: *Eur. J. Biochem.* 224, 771 (1994).
2. Sielecki T. M., Boylan J. F., Benfield P. A., Trainor G. L.: *J. Med. Chem.* 43, 1 (2000).

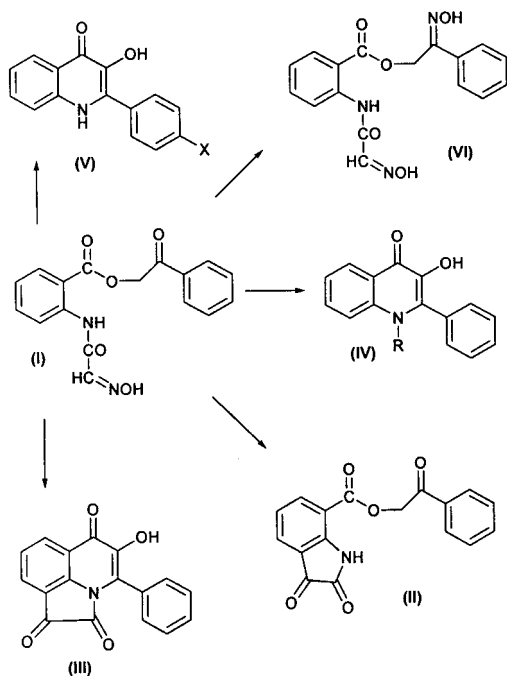
- Senderowicz A. M.: *Oncogene* 42, 6609 (2003).
- Fischer P. M., Endicott J., Meijer L.: *Prog. Cell Cycle Res.* 5, 235 (2003).

4L-09 VYUŽITÍ DERIVÁTŮ ANTHRANILOVÝCH Kyseliny K SYNTÉZE SLOUČENIN CHINOLONOVÉHO A INDOLOVÉHO TYPU

JAN HLAVÁČ a PAVEL HRADIL

Katedra organické chemie PrF UP Olomouc, Tř. Svobody
8, 771 46 Olomouc
hlavac@prfnw.upol.cz

Anthranilové kyseliny patří v organické chemii k prekurzorům hojně využívaným k syntéze nejrůznějších heterocyklických sloučenin. V tomto příspěvku je pozornost soustředěna na využití fenacyl esterů anthranilových kyselin k syntéze derivátů 2-substituovaných 3-hydroxy-4 (1*H*)-chinolonů a to zejména 2-oxo-2-phenyl-ethyl esteru 2-(2-hydroxyimino-acetylamino)-benzoové kyseliny I. Tato sloučenina může podlehnout Sandmeyerově reakci za vzniku substituovaného isatinu II resp. III nebo cyklizaci za vzniku chinolonu IV resp. V. Zajímavá je rovněž otázka přípravy a přeměny oximu VI.



Mezi sloučeninami chinolonového typu byla nalezena řada sloučenin vykazujících cytostatickou aktivitu¹. Samotné fenacyl estery anthranilových a benzoových kyselin jsou pak předmětem intenzivního studia vzhledem k jejich tuberkulostatické aktivitě².

Autoři děkují Ministerstvu mládeže a tělovýchovy ČR za finanční podporu projektů 15 31 0008 a 15 31 00013, díky nimž mohla být uvedena problematika řešena.

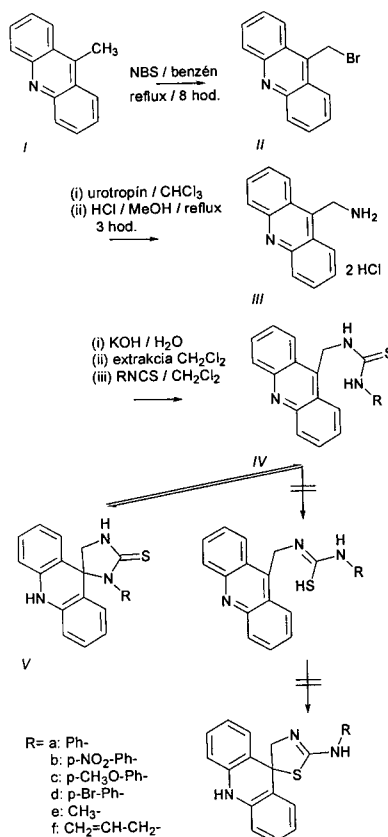
LITERATURA

- Hradil P., Krejčí P., Hlaváč J., Wiedermanová I., Lyčka A., Bertolasi V. J.: *Heterocyclic Chem.*, v tisku.
- Hradil P., Hlaváč J.: *CZ pat.* 253597 (2004).

4L-10 NEOBVYKLÝ PRIEBEH SPONTÁNEJ SPIRO- CYKLIZÁCIE AKRIDIN-9-YLMETYLAMÍNU S METYL- A FENYLIZOTIOKYANÁTOM

VILKOVÁ MÁRIA^a, IVAN STANISLAV^b,
KRISTIAN PAVOL^a, IMRICH JÁN^a
a BERNÁT JURAJ^a

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,
Moyzesova 11, 040 01 Košice, ^bOrganische Chemie, Uni-
versität Basel, Schweiz
mvilkova@zmail.sk, kristian@kosice.upjs.sk,
jimrich@kosice.upjs.sk, stanislav.ivan@unibas.ch



Naše predchádzajúce práce sa zaoberali prípravou dihydroakridín spirozlúčenín na báze adično-cyklizačných reakcií akridín-9-yltiomočovín s haloorganickými derivátmi, ktoré prebiehali cez príslušné izotiomočoviny¹⁻⁵. Pokračovaním tejto problematiky je štúdium možnosti prípravy spirozlúčenín s akridínovým skeletom izolovaným od tiokarbamoylového zoskupenia metylénovou skupinou. Ako bezprostredný medziprodukt sa použil akridín-9-ylmetylamín *III*, ktorého reakciou s izotiokyanátmi dochádzalo k spontánnej spirocyklizácii bez možnosti získania 3-substituovanej 1-akridín-9-yltiomočoviny *IVa-f* na 1'-substituovaný spiro[dihydroakridín-9(10*H*),5'-imidazolidín]-2'-tión *Va-f*.

Štruktúry spirozlúčenín *Va-f* boli potvrdené tak nezávislou syntézou, ako aj pomocou spektrálnych metód (¹H NMR, ¹³C NMR, COSY).

Príčinu tejto spontánnej spirocyklizácie spočívajúcu v neobvyklej nestabilite predpokladaného vzniku tiomočovín *IVa-f* sme sa pokúsili vysvetliť aj využitím *ab-initio* kvantovochemických výpočtov. Boli simulované synchronne a asynchronne reakčné mechanizmy nukleofilnej adície akridín-9-ylmetylamínu *III* na fenyl- a metylizotiokyanát, ako aj cyklizácie tiomočovín *IVa-f* na spiroheterocykly *Va-f*.

Študovala sa aj kinetika spomínaných reakcií s možnosťou dôkazu prechodne vznikajúcich tiomočovín.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA, MŠ č. 1/9245/2002.

LITERATÚRA

1. Kristian P., Bernát J., Imrich J.: *Molecules* **1**, 191 (1996).
2. Bernát J., Chomča I., Kristian P., Voss G.: *Synth. Commun.* **28**; **22**; 4171 (1998).
3. Bernát J., Chomča I., Kristian P.: *Heterocycles* **51**; **1**; 137 (1999).

4L-11

2*H*-PYRAN-2-ONES AND FUSED PYRAN-2-ONES AS VERSATILE SYNTHONS IN ORGANIC CHEMISTRY: DIELS-ALDER REACTION

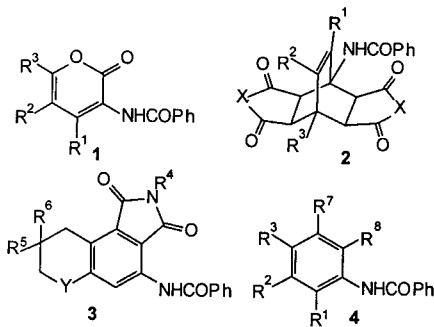
MARIJAN KOČEVAR

*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Aškerčeva 5, SI-1000 Ljubljana, Slovenia
marijan.kocevar@uni-lj.si*

2*H*-Pyran-2-ones and fused pyran-2-ones are important synthons and building blocks in organic chemistry¹. Recently we have investigated a variety of transformations of 2*H*-pyran-2-ones and their fused derivatives with nitrogen-containing nucleophiles resulting in a variety of het-

erocyclic products: fused pyridazines, benzofurans, fused pyridines, substituted pyran-2-ones, α,β -didehydro- α -amino acid derivatives, etc.² In the field of potentially biologically active compounds, we were interested in the synthesis of compounds related to the antibiotic novobiocin, the best known representative of the coumarin-derived antibiotics³.

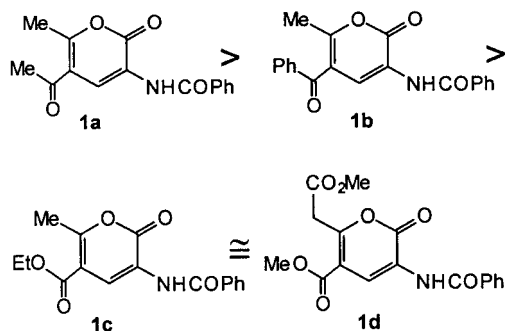
Here a brief summary of our recent research work will be presented, with the emphasis on the application of variously substituted 2*H*-pyran-2-ones and fused pyran-2-ones **1** as dienes in the Diels-Alder reaction with alkenes and alkynes as dienophiles yielding products **2-4** (cit.⁴). In general, the Diels-Alder cycloaddition reaction, which is named after its discoverers⁵, is a very important synthetic tool in organic synthesis. Starting from 2*H*-pyran-2-one derivatives many interesting natural products and biologically important compounds have been prepared⁶. It has been shown that 2*H*-pyran-2-ones and fused pyran-2-ones react as dienes with alkynes to give aromatized fused systems after the extrusion of carbon dioxide. On the other side, for the case of alkenes, there are several possible reaction pathways, yielding carbon-dioxide-bridged compounds, new cycloaddition systems, aromatized systems or double cycloadducts. With the alkenes containing appropriate groups for an elimination or for a rearrangement, an aromatization occurs (after the elimination or rearrangement) and the products formed are similar to those obtained with normal alkynes. With other alkenes, in some cases stable carbon-dioxide-containing adducts are obtained, whereas in others, carbon dioxide is spontaneously eliminated, providing a new diene system, which can cycloadd the second molecule of a dienophile to form a double cyclo-adduct.



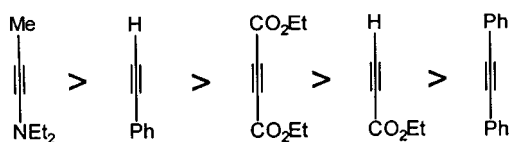
We have shown that reactions of pyran-2-one derivatives **1** with alkenes resulted in the formation of different types of products⁴. For example, with an excess of maleic anhydride in boiling tetralin we obtained double cycloadducts **2** (X = O) containing new patterns of substituents^{4a}. With *N*-substituted maleimides in boiling decalin we transformed some fused 2*H*-pyran-2-ones either to the corresponding fused bicyclo[2.2.2]octenes **2** (X = NR) as double cycloadducts or into aromatized benz[e]isoindoles **3** (Y = CO) as a result of an efficient substituent-driven aromatization. It has been also shown that such aromatization could also be achieved in an unprecedented cataly-

sis with Rh/C (cit.^{4b}). Moreover, depending on the nature of the substituents in the pyran-2-one system **1**, we have been able to direct the reaction toward benz[*e*]isoindoles **3** or to bicyclo-[2.2.2]-octenes **2** with moderate to high yields.

On the other side, it has been shown that the Diels-Alder reactions of a variety of 2*H*-pyran-2-ones **1** with alkynes in tetralin resulted in the formation of highly substituted aniline and *o*-phenylenediamine derivatives **4** containing novel (and in some cases known but very rare and useful) structural patterns^{4c}. The reactions were carried out under thermal conditions, as well as at high pressures. The effect of substituents of both reactants on the reaction rates was investigated. On the basis of our detailed investigation, we could conclude on the following general reactivity order in the 2*H*-pyran-2-one series (with all dienophiles under thermal conditions).



For the alkynes, on the other side, the following relative order of dienophile reactivity toward 2*H*-pyran-2-ones **1** was determined.



This order of reactivity is the opposite to that described for the transformations of a variety of 2*H*-pyran-2-ones with phenylacetylene and methyl propinoate (the latter being more reactive)⁷.

Some other details of our investigation will also be presented.

This study was supported by the Ministry of Education, Science and Sport of the Republic of Slovenia (Grant No. P1-0230).

REFERENCES

1. Ellis, G. P.: In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. (Katritzky A. R., Rees C. W., eds.), Vol. 3, str.

647. Pergamon Press, Oxford 1984. Kočevar M.: Chem. Listy 91, 610 (1997).
2. Vraničar L., Polanc S., Kočevar M.: Tetrahedron 55, 271 (1999).
3. Ješelnik M., Leban I., Polanc S., Kočevar M.: Org. Lett. 5, 2651 (2003).
4. Kranjc K., Leban I., Polanc S., Kočevar M.: Heterocycles 58, 183 (2002).
5. Diels O., Alder K.: Liebigs Ann. Chem. 450, 237 (1926).
6. Shusherina N. P.: Russ. Chem. Rev. 43, 851 (1974).
7. Effenberger F., Ziegler, T.: Chem. Ber. 120, 1339 (1987).

4L-12

ULTRASONICKÉ PTC REAKCE V SYSTÉMU TUHÁ FÁZE-KAPALINA - ÚČINNÁ METODA PRO UDRŽITELNOU „ZELENOU“ SYNTETICKOU CHEMIÍ

PAVEL PAZDERA a JAN ŠIMBERA

*Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
pazdera@chemi.muni.cz*

Jedním z hlavních činitelů, které mají největší negativní dopad na životní prostředí, surovinové a energetické zdroje, jsou chemický, farmaceutický průmysl a další odvětví využívající chemické technologie. Řada technologických syntetických postupů ještě stále pracuje na hranici hazardu, a to jak z hlediska používaných činidel a pomocných látek (báze typů hydridů, amidů alkalických kovů, silných minerálních kyselin, toxických reaktivních činidel, rozpouštědel apod.), tak i z hlediska extrémních podmínek (teploty a tlaky).

Nově se rozvíjející racionální alternativou ke klasickým syntetickým a technologickým přístupům a postupům je tzv. „Chemie a technologie udržitelného rozvoje“ (CHTUR), označovaná v anglosaských zemích termínem „Green Chemistry“ (zelená chemie). Cílem CHTUR je hledání, navrhování a aplikace takových chemických procesů, které mají vysokou materiálovou (atomovou) ekonomiku, ideálně poskytují cílový produkt bezodpadovou technologií, redukuje nebo eliminuje používání a výrobu nebezpečných činidel, meziproduktů a produktů a nabízejí ekologicky, energeticky i ekonomicky přijatelné alternativy při jejich výrobě. Takové postupy a metody jsou známy již několik desítek let, ale ve větší míře jsou využívány pouze ve výzkumu a ve vývoji, do technologických aplikací se dostávají jen sporadicky: např. katalýza fázovým přenosem, reakce s využitím tuhých nosičů, reakce v iontových kapalinách, sonochemické reakce, procesy podpořené mikrovlnami a kombinace uvedených metod. Ty ale nejsou přes svou vysokou efektivitu v syntetické

a technologické praxi příliš zabydlené.

V příspěvku budou prezentovány příklady syntetických aplikací ultrasonických PTC reakcí různých typů v systémech kapalina-kapalina a zejména tuhá kapalina, včetně úskalí jejich použití. Dále budou nastíněny možnosti aplikací široké škály činidel zakotvených na polymerních nosičích, včetně možností přípravy takových ukotvených reagentů.

Tato práce vznikla s podporou grantu MSMT 143100011.

4L-13 PŘÍKLADY POUŽITÍ POLAROGRAFIE K ŘEŠENÍ NĚKTERÝCH OTÁZEK ORGANICKÉ A BIOORGANICKÉ CHEMIE

PETR ZUMAN

*Department of Chemistry, Box 5810, Clarkson University, NY 13699-5810, Potsdam, NY, USA
zumanp@clarkson.edu*

Pro použití jakékoli fyzikálně-chemické metody jak k základnímu tak k aplikovanému výzkumu je nutné porozumění jak fyzikálních tak chemických dějů, probíhajících při použití dané metody. U elektrochemických metod je nutné rozpoznat sled přenosů elektronů a chemických reakcí, které je provázejí. Vzhledem k aditivě limitních proudů, klasická DC polarografie poskytuje značné výhody v počátečních fázích tohoto výzkumu (zvláště v protických rozpouštědlech), kde umožňuje rozeznání jednotlivých dějů a jejich souslednosti.

Studium elektroredukce některých 1,2,4-triazinů ve spolupráci s J. Ludvíkem vedlo k poznání, že v těchto sloučeninách je delokalizace elektronů ve formálně konjugovaném systému $C=N-N=C$ značně omezena^{1,2}. Studium i-E křivek v závislosti na pH vedlo k experimentálnímu důkazu existence diprotonované formy hydrazonů a oximů, která vzniká jako reakční meziproduct na povrchu elektrody^{3,4}. Diprotonované formy hrají patrně roli při kyselé katalyzované hydrolýze těchto látek. Srovnáním redukci hydrazonu a oximu fluorenonu s redukcí iminu fluorenonu byl podán experimentální důkaz iminu jako meziproductu redukci hydrazonu i oximu. Při těchto redukcích dochází v prvním stupni ke štěpení vazeb N-N a N-O v diprotonovaných formách, při nichž vznikají molekuly NH_3 a H_2O jako vhodné opouštějící skupiny. Vznik iminu byl také potvrzen u oximů při redukcí v kyselém prostředí, kde dochází k rozdělení dvou dvouelektronových vln, způsobenému rozdílem mezi pK diprotonované formy oximu a monoprotované formy iminu⁵. Polarografická studie prokázala, že skupina $CH=O$ v tereftalaldehydu je ve vodných roztocích do 15% přítomná v hydratované formě (geminální diol), což představuje silnější hydrataci než bylo pozorováno u aldehydické skupiny p-nitrobenzaldehydu^{6,7}. To svědčí o mimořádně velké rezonanční

interakci dvou skupin $CH=O$ v para-poloze.

Polarografie je též vhodná analytická metoda k studiu reakčních rychlostí a rovnováh u chemických reakcí probíhajících jak v homogenních tak v heterogenních prostředích. Tak byly časové změny závislosti na koncentraci reagens a na pH použity při studiu vzniku hydrazonu a oximu v homogenních prostředích. V heterogenních systémech bylo možno sledovat interakce žlučových kyselin s těžkými kovy, Při těchto reakcích vznikají jednak menší, málo rozpustné agregáty, jednak větší, rozpustné koloidní částice. Studium vlivu druhu kationtu bylo prokázáno, že u studovaných trihydroxy žlučových kyselin jsou složení agregátů podobná, u dihydroxy derivátů se složení agregátů u jednotlivých žlučových kyselin liší⁸.

LITERATURA

1. Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 457, 177 (1998).
2. Zuman P., Ludvík J.: *Tetrahedron Lett.* 41, 7851 (2000).
3. Lund H.: *Acta Chem. Scand.* 13, 249 (1959).
4. Baymak M. S., Celik H., Ludvík J., Zuman P.: *Tetrahedron Lett.*, v tisku.
5. Baymak M. S., Celik H., Lund H., Zuman P.: *Mechanistic and Synthetic Aspects of Organic and Biological Electrochemistry* (Peters D. G., Simonet J., Tanaka H., red.) *Proc. Electrochem. Soc.*, 2003-12, 94 (2003).
6. Bover W. J., Johnson D., Baymak M. S., Zuman P.: *Indian J. Chem.* 42A, 744 (2003).
7. Bover W. J., Baymak M. S., Camaione L., Zuman P.: *Electrochem. Commun.* 5, 334 (2003).
8. Zuman P., Fini A., Feroci G.: *Encyclopedia of Surf. and Colloid. Sci.* 4464, (2002).

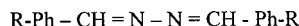
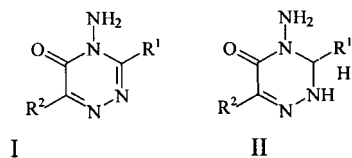
4L-14 ELEKTROREDUKCE, STRUKTURA A ELEKTRONOVÁ DELOKALIZACE AZINŮ

JIŘÍ LUDVÍK

*Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AVČR,
Dolejškova 3, CZ-182 23 Praha 8
ludvik@jh-inst.cas.cz*

Látky obsahující skupinu $>C=N-N=C<$ (aziny) patří mezi konjugované molekuly, kde se střídají jednoduché a dvojně vazby. Jejich elektronová delokalizace (resp. u cyklických molekul jejich aromaticita) je však velmi nízká. Díky dvěma redukovatelným azomethinovým vazbám $C=N$ lze aziny považovat za molekuly se dvěma redox centry. Z tohoto pohledu rozsah jejich elektronové interakce lze experimentálně sledovat pomocí elektrochemie a krystalografické strukturální analýzy.

Elektrochemická redukce cyklických a acyklických azinů se velmi liší: U cyklických azinů (derivátů 1,2,4-



III

-triazinů) se redukuje vazba 1,6- v případě látek I a II při téměř potenciálu, z čehož plyne, že vazba N-N představuje překážku pro rozsáhlejší elektronovou delokalizaci¹⁻³.

Elektrochemická redukce acyklických benzalazinů typu III je daleko komplikovanější díky současně hydrolyze azomethinové vazby⁴. V tomto případě lze právě kinetická data použít pro experimentální charakterizaci přenosu elektronové „informace“ přes azinový můstek.

Protože elektronová delokalizace je spojena s délkou jednotlivých vazeb, byly stanoveny struktury studovaných látek pomocí tzv. x-ray analysis^{4,5}. Ukázalo se, že jak u cyklických, tak i u acyklických sloučenin má vazba N-N charakter typické jednoduché vazby, zatímco vazby azomethinové odpovídají svou délkou vazbám dvojným. Pro potvrzení tohoto pravidla byly porovnány délky N-N a C=N vazeb u všech dosud stanovených struktur příbuzných cyklických i acyklických aminů za využití Cambridge databáze krystalových struktur. Na základě celkem asi 7000 údajů a pomocí srovnání s molekulami, kde se vyskytují typické N-N i N=N jakož i C=N i C-N vazby lze shrnout, že:

- 1) v šestičlenných heterocyklech (1,2,4-triaziny, pyridaziny) stejně jako v acyklických azinech má vazba N-N jednoduchý charakter.
- 2) vazba N-N blokuje aromaticitu
- 3) existují dvě naprosto rozdílné skupiny molekul: aziny s vazbou N-N a azo sloučeniny s vazbou N=N. Mezi nimi neexistuje plynulý přechod s řádem vazby kolem 1,5 (jako je tomu např. u uhlíkových řetězců).

Tato práce je podporována grantem č. A-4040304 od GA AV ČR.

LITERATURA

1. Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 457, 177 (1998).
2. Ludvík J., Riedl F., Liška F., Zuman P.: Electroanalysis 10, 869 (1998).
3. Zuman P., Ludvík J.: Tetrahedron letters 41, 7851 (2000).
4. v přípravě
5. Urban J., Ludvík J., Fábry J., Císařová I.: Acta Crystallographica Section E 59, 654 (2003).

4L-15

ZNAČENÍ POLYMERŮ RADIONUKLIDY – KDY ZÁVISLOSTI NA MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI ZKRESLUJÍ ÚDAJE?

MARTIN HRUBÝ^{a,*}, JAN KUČKA^b, JÁN KOZEMPEL^b, LADISLAV LEŠETICKÝ^b a KAREL ULBRICH^a

^a Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, ^b Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra organické a jaderné chemie, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2, ČR
mhruby@centrum.cz

Vodorozpustné polymery jsou v biomedicíně aplikacích využívány jako nosiče léčiv, náhražky krevní plazmy a pro řadu dalších účelů. Vzhledem k tomu že tyto látky jsou často aplikovány do krevního řečiště, je nepostradatelnou součástí jejich biologické charakterizace sledování jejich osudu v organismu. K těmto studiím se s výhodou využívá polymerů značených radioisotopy. Ve většině studií se zpravidla předpokládá, že distribuce isotopické značky podél řetězců u různé délce je homogenní, což však nemusí nutně být vždy předpoklad oprávněný. Přitom biologické vlastnosti polymerů (EPR efekt, biodistribuce, počasí cirkulace v krevním řečišti a vylučování atd.) významně závisí na jejich molekulové hmotnosti. V tom případě mohou i studie založené na sledování radioaktivity být zatíženy eventuálním zkreslením závislosti distribuce značení na molekulové hmotnosti, zejména u polydisperznějších polymerů, které obsahují polymerní řetězce významně se lišící délkou. Výše uvedený fakt jsme sledovali u poly[*N*-(2-hydroxypropyl)methakrylamid]u (HPMA), biokompatibilního polymeru používaného zejména v „drug delivery“ systémech. Jako značitelný monomer snadno kopolymerizující s HPMA jsme použili methakryloyl-L-tyrosinamid (MATA, značení je založeno na elektrofilní jodaci aromatického jádra ¹²⁵I). Vlastní analýza byla provedena gelovou permeační chromatografií (GPC) ve vodném pufru porovnáním odezev RID, UV-VIS a scintilační radiální detekce pro stejný redukovaný retenční čas (~ molekulovou hmotnost). Obsah tyrosinamidu je výrazně vyšší ve frakcích polymeru s vyšší molekulovou hmotností. Reaktivita tyrosinamidu vůči elektrofilní jodaci ¹²⁵I v širokém rozmezí molekulových hmotností téměř nezávisí na molekulové hmotnosti makromolekuly na kterou je připojen. Lze tedy říci, že distribuce radioisotopické značky námi připravených polymerů není homogenní v závislosti na molekulové hmotnosti a zanedbání tohoto efektu by představovalo významnou chybu.

Tato studie byla financována s podporou grantu Grantové agentury Akademie věd České republiky č. B4050408.

5L-01 GLYCOSIDES IN MEDICINE "THE ROLE OF GLYCOSIDIC RESIDUE IN BIOLOGICAL AC- TIVITY"

VLADIMÍR KŘEN

*Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the
Czech Republic, Laboratory of Biotransformation, Vídeň-
ská 1083, 142 20 Prague 4, Czech Republic
kren@biomed.cas.cz*

Numbers of biologically active compounds are glycosides. Sometimes, the glycosidic residue is crucial for their activity, in other cases glycosylation only improves pharmacokinetic parameters. Recent developments in molecular glycobiology brought better understanding to the aglycone vs. glycoside activities, and made possible to develop new, more active or more effective glycodrugs based on these findings – very illustrative recent example is the story of vancomycin. This paper deals with an array of glycosidic compounds currently used in medicine but also with biological activity of some glycosidic metabolites of the known drugs. It involves glycosides of vitamins, polyphenolic glycosides (flavonoids), alkaloid glycosides, glycosides in the group of antibiotics, glycopeptides, cardiac glycosides, steroid and terpenoid glycosides etc. The physiological role of the glycosyl and structure-activity relations (SAR) in the glycosidic moiety (-ies) are discussed.

Grant GA ČR 303/02/1097 is gratefully acknowledged.

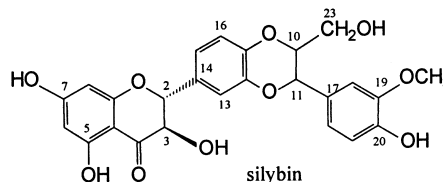
5L-02 SEMISYNTETICKÉ DERIVÁTY SILYBINU – CESTA K OBJASNĚNÍ MECHANISMU PŮSOBENÍ

**R. GAŽÁK^a, D. WALTEROVÁ^b, P. SEDMERA^a
a V. KŘEN^a**

^a*Mikrobiologický ústav Akademie věd České republiky,
Laboratoř biotransformací, Vídeňská 1083, 142 20 Praha,*
^b*Ústav Lékařské chemie a biochemie, Hněvotínská 3, 775
15 Olomouc
gazak@biomed.cas.cz*

Flavanolignan silybin, izolovaný ze semen ostropestřce mariánského, je aktivní složkou řady hepatoprotektivních a cytoprotektivních přípravků. Silybin vykazuje silné antioxidantní a antiradikálové účinky. Přírodní silybin je ekvimolární směsí dvou velmi obtížně separovatelných diastereoisomerů (2*R*, 3*R*, 10*S*, 11*S* a 2*R*, 3*R*, 10*R*, 11*R*). Jeho biologická dostupnost je omezena nízkou rozpustností ve vodě.

Selektivní methylace jednotlivých hydroxylových skupin silybinu (resp. jeho 2,3-dehydro derivátu) a následné biologické testování těchto látek by mělo objasnit roli konkrétních funkčních skupin v molekulárních mechanismech antioxidantních a antiradikálových účinků silybinu.



Součástí práce je také syntéza derivátů silybinu (popř. 2,3-dehydrosilybinu) obsahujících v poloze C-19 hydroxylovou namísto methoxylové skupiny. Vzniklá sloučenina obsahuje katecholové uspořádání fenolických hydroxyskupin, které je jedním z nejdůležitějších strukturních prvků nejsilnějších přírodních antioxidantů na bázi flavonoidů (kvercetin, taxifolin, ...).

Vzhledem k polyfunkčnímu charakteru molekuly silybinu je nezbytné pro většinu transformací vycházet ze selektivně chráněných derivátů. Z tohoto důvodu je součástí projektu také vývoj metod selektivního chránění v molekule silybinu (popř. 2,3-dehydrosilybinu).

Tato práce byla podpořena grantem GA ČR č. 303/02/1097.

5L-03 BIOLOGICKÉ ÚČINKY A MIKROBIÁLNÁ PRODUKCIA FLAVONOIDOV

**S. FIRÁKOVÁ^a, T. MALIAR^b, E. ŠTURDÍK^c,
M. ŠTURDÍKOVÁ^a a J. SLÚKA^a**

^a*Katedra biochemickej technológie FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,* ^b*Výskumný ústav liečiv Modra, Horná 36, 900 01 Modra,* ^c*Katedra výživy a hodnotenia potravín FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
maliar@vulm.sk, firakovasilvia@post.sk, maria.sturdikova@stuba.sk*

Flavonoidy sú sekundárne rastlinné metabolity. Bolo popísaných viac ako 4000 látok patriacich do skupiny flavonoidov. V rastlinách sa vyskytujú najčastejšie vo forme glykozidov. Mnohé štúdie v podmienkach *in vitro* aj *in vivo* dokazujú, že flavonoidy sa zúčastňujú na inaktivácii enzýmov¹, inhibícii bunkových signalizačných dráh, indukciu apoptózy, inhibícii aktivačného transkripčného faktora kappa B (NF-κB, cit.²), regulácii bunkového cyklu, interferencii s receptormi na povrchu membrán, majú antiastmatický a antialergický účinok³, pôsobia antivirálne

a antibakteriálně⁴, ovplyvňujú protizápalové a imunomodulačné procesy, v závislosti od koncentrácie účinkujú ako antioxidanty⁵.

Naša štúdia bola zameraná na testovanie antioxidačných a antiproteinázových aktivít flavonoidov, na vyhodnotenie kvantitatívneho vzťahu medzi štruktúrou a stanovenou biologickou aktivitou flavonoidov a hľadanie mikrobiálnych producentov flavonoidov. Antiproteinázová aktivita bola sledovaná na dvoch enzýmoch a to katepsíne B a trypsíne. Z výsledkov vyplýva, že najúčinnšie antioxidanty ako aj proteinázové inhibítory patria do skupiny flavonolov. Jedná sa predovšetkým o kvercetin, čo potvrdzuje aj dostupná literatúra.

Na základe literárneho prehľadu boli vytipované aj rastliny, z ktorých boli izolované populácie mikroorganizmov. V extraktoch týchto rastlín boli dokázané flavonoidy. Prítomnosť flavonoidov v extraktoch kultivačných médií mikromycét bola stanovená TLC a HPLC analýzou. Výsledky analýzy potvrdzujú prítomnosť štyroch flavonoidov a to fisetinu, morinu, quercetinu a kaempferolu v kultivačnom médiu dvoch izolovaných fungálnych kmeňov a teda aj možnosť mikrobiálnej produkcie flavonoidov.

LITERATÚRA

1. Ohno S., Shinoda S., Toyoshima S., Nakazawa H., Makino T., Nakajin S.: *J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.* **80**, 355 (2002).
2. Pan M. H., Lin-Siahu S. Y., Ho C. T., Lin J. H., Lin J. K.: *Biochem. Pharmacol.* **59**, 357 (2000).
3. Zang C. S., Maliakal P., Meng X.: *Anu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **42**, 25 (2002).
4. Cowan M. M.: *Clin. Microbiol. Rev.* **12**, 564 (1999).
5. Rice-Evans C.: *Curr. Med. Chem.* **8**, 797 (2001).

5L-04

POLYPHENOLS FROM YACON (*SMALLANTHUS SONCHIFOLIUS*) LEAVES AND TUBERS

IRENA VOVK^a, SAMO ANDREŇŠEK^a, BREDA SIMONOVSKÁ^a, MATJAŽ POLAK^a, KATEŘINA VALENTOVÁ^b, and JITKA ULRICHOVÁ^b

^aNational Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenia, ^bÚstav lékařské chemie a biochemie LF UP, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, Czech Republic
irena.vovk@ki.si, kata.valentova@email.cz

Yacon (*Smallanthus sonchifolius*, Asteraceae) is a tuber crop, which constitutes part of the diet of Indian tribes living in the high mountain areas of the Andes. It is food as well as acknowledged medicinal plant for the local population. The antifungal¹ and anti-diabetic activities² of the leaf extracts have recently been reported. Additionally,

we have described antioxidant activity of two ethyl acetate extracts from yacon leaves (affected by the phenolics content) and their cytoprotective effect against *tert*-butyl hydroperoxide induced oxidative damage of rat hepatocytes³.

The aim of this work was to contribute to clarification of the chemical composition of yacon leaves and tubers, especially concerning the polyphenolic compounds with antioxidant activity. Recently, we have reported the presence of chlorogenic, caffeic, ferulic acid and isomers of dicaffeoylquinic acid and unidentified derivative of chlorogenic acid (M=562) in yacon⁴. Further investigation for more accurate structure elucidation of the isomers of dicaffeoylquinic acid and the unidentified derivative of chlorogenic acid (M=562) was needed. To overcome the gap of missing standards we performed isomerisation of 3-caffeoylquinic (chlorogenic) acid standard⁵, separation of three isomers, their isolation by preparative HPLC and NMR analysis. The results of chromatographic and MSⁿ fragmentation experiments on 3-, 4- and 5-caffeoylquinic acid isomers facilitated subsequent HPLC-MSⁿ structure elucidation of 3,4-, 3,5- and 4,5-dicaffeoylquinic acid isomers in yacon leaves and tubers extracts. MSⁿ fragmentation studies of caffeoylquinic and dicaffeoylquinic acid isomers were crucial for latter HPLC-MSⁿ structure elucidation of newly discovered caffeoylquinic acid derivative: caffeoyl-vanillyl-hydroxyacetylquinic acid in yacon leaves.

The described work was supported by grants from by the Ministry of Education, Science and Sport of the Republic of Slovenia (project J1-3019-0104; project L1-5036-0104 sponsored by KRKA d.d., Novo mesto) and by the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (MSM 151100003).

REFERENCES

1. Inoue A., Tamogami S., Kato H., Nakazato Y., Akiyama M., Kodama O., Akatsuka T., Hashidoko Y.: *Phytochem.* **39**, 845 (1995).
2. Aybar M. J., Sánchez Riera A. N., Grau A., Sánchez S. S.: *J. Ethnopharmacol.* **74**, 125 (2001).
3. Valentova K., Cvak L., Muck A., Ulrichova J., Šimánek V.: *Eur. J. Nutr.* **42**, 61 (2003).
4. Simonovska B., Vovk I., Andreňšek S., Valentova K., Ulrichova J.: *J. Chromatogr., A* **1016**, 89 (2003).
5. Trugo L. C., Macrae R.: *Analyst* **109**, 263 (1984).

5L-05**VYUŽITÍ MIKROEXTRAKCE TUHOU FÁZÍ PRO ANALÝZU SILIC V LISTECH JAKONU****MARTIN ADAM, MIROSLAVA JUKLOVÁ, TOMÁŠ BAJER, VĚRA JEŽOVÁ, ALEŠ EISNER a KAREL VENTURA***Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Martin.Adam@upce.cz*

Jakon (*Smallanthus sonchifolius*) je hlíznatá rostlina pěstovaná v Jižní Americe v oblasti And (Peru, Bolívie). Do České republiky byl přivezen v roce 1993 a o 2 roky později byla prověřena i možnost pěstování této rostliny v našich klimatických podmínkách. Chemické složení je závislé na odrůdě, ročníku, provenienci a na způsobu postklizňové úpravy. Pro určení kvality jakonu je významný obsah sacharidů, proteinů, vlákniny, vitamínů, flavonoidů a silic, kdy především relativní zastoupení jednotlivých silic v jakonu je důležitým parametrem pro rozlišení různých odrůd jakonu. Mezi hlavní silice v listech patří karyofylen, γ -kadinen a β -pinen.

Příprava vzorků pro analýzu je faktor, který patří mezi nejčastější zdroje chyb při celém analytickém procesu, a proto je třeba právě tomuto kroku věnovat značnou pozornost. Mezi moderní extrakční techniky, které se zdají být vhodnou alternativou ke klasickým technikám (např. extrakce v Soxhletově extraktoru, destilace s vodní parou), patří bezesporu extrakce kapalinou v nadkritickém stavu (SFE) nebo vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PFE).

Největší perspektivu vzhledem k izolaci a následné chromatografické analýze silic však skýtá mikroextrakce tuhrou fází – SPME. V principu se jedná o adsorpčně-desorpční proces založený na ustavování rovnováhy analytu mezi vzorkem a povrchem SPME vlákna, což je tenké křemenné vlákno pokryté vrstvou vhodně zvoleného polymeru. Vzorkování lze snadno provádět přímým ponořením SPME vlákna pod hladinu v případě kapalných vzorků nebo z plynného prostoru nad vzorkem – headspace v případě vzorků tuhých či komplexnějších kapalných.

Cílem práce bylo nalézt optimální extrakční podmínky pro SPME, stanovit poměrné zastoupení silic a na základě výsledků rozlišit různé odrůdy jakonu.

Práce byla provedena díky finanční podpoře grantových projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt MŠM 253100002) a Grantové Agentury ČR (projekty 203/02/0023 a 203/02/D002).

LITERATURA

1. Valentová K., Ulrichová J.: *Biomed. Papers* 147, 119 (2003).
2. Adam M., Juklová M., Bajer T., Eisner A., Ventura K.: *12th International Symposium Advances and Applications of Chromatography in Industry, Bratislava, 29.6.–1.7.2004*, poster.

5L-06**VYUŽITÍ HPLC/MS PRO STANOVENÍ ROSTLINNÝCH HORMONŮ****ONDŘEJ NOVÁK, PETR TARKOWSKI, JIŘÍ GRUZ, RENÉ LENOBEL, KAREL DOLEŽAL a MIROSLAV STRNAD***Laboratoř růstových regulátorů, PřF UP Olomouc & ÚEB AVČR, Šlechtitelů 11, PSČ 78371 Olomouc
novako@prfholt.upol.cz*

Využití rostlinných hormonů (fytohormonů) v biotechnologiích, zemědělství i lékařství se stále rozšiřuje, a proto je studium těchto látek (kvantifikace i identifikace) velmi důležité. Známe pět základních skupin – auxiny, cytokininy, gibbereliny, kyselina abscisová a ethylen.

Pro stanovení 37 přirozeně se vyskytujících isoprenoidních a aromatických cytokininů v rostlinách jsme vyvinuli vysoce citlivou metodu¹. Jejím základem je kombinace imunoafinitní chromatografie (gel obsahující skupinově selektivní monoklonální protilátky proti cytokininům²) s kvalitní chromatografickou separací 20 rostlinných hormonů – cytokininů (báze, ribosidy a 9-glukosidy) na reverzní fázi ve spojení s hmotnostní detekcí na jednoduchém kvadrupólu. Tuto metodu lze rovněž s úspěchem použít pro stanovení *O*-glukosidů a nukleotidů cytokininů po předchozím enzymovém ošetření rostlinných extraktů. Pro přesnou a citlivou identifikaci této skupiny fytohormonů v biologických extraktech jsme zavedli metodu využívající stanovení přesné hmoty a MS/MS analýzu na hybridním hmotnostním analyzátoru Q-TOF. Podobnou HPLC/MS metodu v kombinaci s imunoafinitní chromatografií se snažíme zavést i pro stanovení kyseliny abscisové.

Mimo skupinu fytohormonů existují v rostlinách další látky s růstově regulační aktivitou, např. fenolické látky. Rovněž jsme vypracovali metodu pro identifikaci a kvantifikaci 18 fenolických kyselin v rostlinném materiálu využívající pro účinnou separaci Fenyly-Hexyl kolonu a gradientovou eluci v kombinaci s hmotnostním spektrometrem.

Zavedení vysoce selektivních a citlivých HPLC/MS metod pro stanovení rostlinných hormonů dovoluje sledování vzájemných interakcí těchto látek a studium metabolických drah v rostlinách. Stanovení přesné hmoty, MS/MS fragmentace a určení elementárního složení nám umožňuje hledání a identifikaci nových neznámých metabolitů v rostlinách.

Práce byla podporována granty MSM 153100008 a Volkswagen Stiftung Grant I/76 865.

LITERATURA

1. Novák O., Tarkowski P., Tarkovská D., Doležal K., Lenobel R., Strnad M.: *Anal. Chim. Acta* 480, 207 (2003).
2. Strnad M., Petres W., Beck E., Kamínek M.: *Plant. Physiol.* 99, 74 (1992).

6L-01

NÍZKOALKOHOLICKÉ PIVO AKO FUNKČNÁ POTRAVINA

RADOSLAV SELECKÝ, DANIELA ŠMOGROVIČOVÁ, ZOLTÁN DÖMÉNY a BEÁTA RÁCZOVÁ

Katedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
radoslav.selecky@stuba.sk; smogrovi@cvt.stuba.sk

Boli skúmané možnosti prípravy nízkoalkoholického piva s preventívnymi účinkami na ľudský organizmus. Snažili sme sa v plnej miere využiť účinnok látok prítomných v pive ako sú sacharidy, minerály, dusíkaté látky z hľadiska ich nutričnej hodnoty a komplexu vitamínov a polyfenolov, z ktorých mnohé sú známe svojimi antioxidantnými vlastnosťami, aby takto pripravený produkt spĺňal vlastnosti funkčnej potraviny (resp. nápoja). Funkčnú potravinu môžeme definovať ako potravinu obsahujú takú zložku, ktorá pôsobí na jednu, resp. viac funkcií organizmu pozitívne, zlepšuje fyziologický alebo psychický stav organizmu, pričom potravina ako celok má svoj nutričný efekt¹. Toto sme sa snažili obsiahnuť prídavkom medového sirupu do základného média pre fermentáciu. Med sme zvolili pre jeho priaznivé výživové, protizápalové a antibakteriálne účinky. Pripravili sa tri druhy produktov: klasické nízkoalkoholické pivo z mladiny, medové nízkoalkoholické pivo a medové nízkoalkoholické pivo s prídavkom glukózového sirupu do fermentačného média. Obsah alkoholu v jednotlivých pivách bol 0,6–1,1 % hm., čo je množstvo tolerované pre nízkoalkoholické piva. V experimente boli použité jadrové mutanty kvasiniek rodu *Saccharomyces cerevisiae* s poruchou aktivity enzýmov cyklu trikarboxylových kyselín ako fumaráza, alebo 2-oxoglutarátdehydrogenáza. Ako kontrolu sme použili kmeň pivovarskej kvasinky spodného kvasenia *Saccharomyces cerevisiae* W96. Mutantné kmene na základe dysfunkcie niektorých svojich enzýmov mali zvýšenú tendenciu produkovať do média organické kyseliny z citrátového cyklu a kyselinu mliečnu. Všetky tieto kyseliny sú okrem svojho ochranného účinku proti kontaminácii bakteriálnou mikroflórou zároveň významné sensoricky aktívne zlúčeniny a môžu tak svojou prítomnosťou zastrieť nežiadúcu mladinovú príchuť nízkoalkoholického piva.

LITERATÚRA

1. Roberfroid M. B.: The World of Ingredients, *mar./apr.*, (1998).

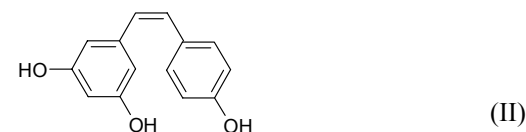
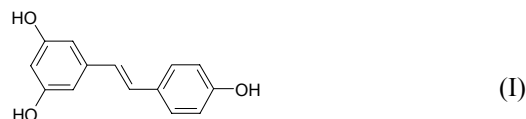
6L-02

CHEMICKÁ A FOTOCHEMICKÁ STABILITA RESVERATROLU

PETR ZÁMOSTNÝ^a, IRENA KOLOUCHOVÁ^b, KAREL MELZICH^b a LUCIE SÍŘIŠŤOVÁ^b

^a*Ústav organickej technológie, Vysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha 6,* ^b*Ústav kvasné chemie a bioinžinýrství, Vysoká škola chemicko-technologická, 166 28 Praha 6*
petr.zamostny@vscht.cz, irena.hanzlikova@vscht.cz

Resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilben) se v podobě monomeru vyskytuje jako *trans*- a *cis*-isomer. *Trans*-resveratrol je ve své krystalické formě velice stálý, jeho stabilita se mění až po převedení do roztoku, kdy dochází k fotoisomerační reakci *trans*-isomeru (I) na *cis*-formu (II). Jelikož se literární prameny velmi liší ve vyjádření průběhu této isomerace, její rychlosti a v množství vedlejších látek, vznikajících v průběhu ozáření resveratrolu denním světlem, bylo cílem této práce porovnáni kinetiky isomerace resveratrolu v prostředí různých rozpouštědel a porovnáni fotoisomerace a isomerace účinkem UV záření.



Jako rozpouštědla pro studium isomerace byly vybrány 40% roztok ethanolu, 40% roztok methanolu a DMSO. Rovnováha *cis/trans*-isomerů v ethanolu se ustavila po 5,5 hodinách, další expozice na denním rozptýleném světle vedla jen k minimálním změnám. V methanolu se rovnováha ustavila rychleji (přibližně po 4,5 hodinách). Fotoisomerace však byla v tomto prostředí doprovázena vznikem malých množství vedlejších produktů. V prostředí DMSO probíhala isomerace nejpomaleji, rovnováha se ustavila až po 6,5 hodinách.

Pro popis kinetiky isomerace resveratrolu v jednotlivých rozpouštědlech byly identifikovány matematické modely. Isomerace byla popsána jako rovnovážná reakce prvního řádu, reakce vedoucí ke vzniku vedlejších produktů bylo možné aproximovat jedinou vedlejší reakcí rovněž prvního řádu. Optimální hodnoty kinetických parametrů byly získány nelineární regresní analýzou. Z hodnot kinetických parametrů je zřejmé, že isomerace *trans*-resveratrolu na *cis*-isomer probíhá nejrychleji v prostředí methanolu. Zároveň však probíhá rychleji i zpětná reakce a reakce vzniku vedlejších produktů. V prostředí ethanolu

je reakce *trans*-resveratrolu na *cis*-isomer o poznání pomalejší než v methanolu, zároveň je však mnohem pomalejší zpětná reakce a reakce vedlejší. Proto při použití ethanolu jako rozpouštědla je největší rovnovážná koncentrace *cis*-isomeru ze všech testovaných rozpouštědel a nejnižší podíl vedlejších produktů.

6L-03 ASPECTS OF FLAVONOID ABSORPTION AND METABOLISM

**KITTI NÉMETH^{a,b}, MARIUSZ K. PISKULA^b,
MARIA TAKÁCSOVÁ^a, and SILVIA
VOJTEKOVÁ^a**

^aDepartment of Nutrition and Food Assessment, Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bDept. Food Technology, Institute of Animal Reproduction and Food Research of the Polish Academy of Sciences, Tuwima 10, 10-747 Olsztyn, Poland
kitti_nemeth@yahoo.co.uk

Flavonoids belong to the large group polyphenolic secondary plant metabolites with hydroxyl groups available for binding. Indeed, these polyphenols are present in plants and plant-derived food predominantly in bound form as β -glycosides. Flavonoids can be classified into several sub-classes based on chemical structures (over 6,500 different structures described). According to some epidemiological evidence, diet rich in vegetables and fruits and thus flavonols and isoflavones correlates with lower incidence coronary heart disease and certain types of cancers.

There are several factors affecting flavonoid absorption, like the presence or absence of glycosylation on hydroxyl groups, the position of glycosylation, quality of sugar moiety attached, plant/food matrix, interactions with proteins, micelles, and emulsifiers.

Upon food is ingested, flavonoids traverse the gastrointestinal tract. After mouth they proceed to the stomach through esophagus, and then the gastric content is emptied into the small intestine and propelled further to colon. During this passage flavonoids can be chemically modified and absorbed, upon which they are subject to intensive metabolism starting in enterocytes. The arising glucuronides/sulfates and their methylated derivatives pass to liver for further processing via portal vein. Products of hepatic phase II reactions are emptied back to small intestine (enterohepatic circulation) or enter the systemic circulation. Flavonoids not absorbed in small intestine and the metabolites are extensively processed by colon microflora.

Further information will be given on methods of flavonoid bioavailability estimation.

6L-04 THE INFLUENCE OF ADDITION OF PREBIOTIC PREPARATIONS ON LACTIC ACID FERMENTATION OF CABBAGE JUICES

**DRAHOMÍRA LUKÁČOVÁ, JOLANA
KAROVIČOVÁ, ZLATICA KOHAJDOVÁ,
GABRIEL GREIF, and MÁRIA GREIFOVÁ**

Department of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: drahomira.lukacova@stuba.sk

A prebiotic is a non-digestible food ingredient that beneficially affects the host by selectively stimulating the growth and/or activity of one or a limited number of bacteria in the colon, that can improve the host health. Because of their recognised prebiotic properties, principally the selective stimulation of colonic bifidobacteria, both inulin and oligofructose are increasingly used in new food product developments. Inulin and oligofructose are functional food ingredients, which offer a unique combination of nutritional properties and important technological benefits. In food formulations, inulin and oligofructose may significantly improve organoleptic characteristics. Their incorporation allows upgrading of both taste and mouthfeel in a wide range of food applications. Examples include drinks, yoghurts, biscuits and table spreads.

The lactic acid fermentation of vegetable products, applied as a preservation method for the production of finished and half-finished products, is considered as an important technology and it is further investigated because of growing amount of raw material processed in this way in the food industry. The main reasons for this interest are the nutritional, physiological and hygienic aspects of the process and their corresponding implementation and production costs. Vegetable juices processed by lactic acid fermentation bring about a change in the beverage assortment for their high nutritive value, high content of vitamins and minerals.

The purpose of our study was compared lactic acid fermented cabbage juices with 2 %, 5 % additions of various prebiotic preparates (contains inulin and oligofructose) and without addition. The juices were inoculated by *Lactobacillus plantarum* CCM 7039 and by *Bifidobacterium longum* and fermented during 168 h at temperature 21 °C. The sensory (colour, sediment, odour, taste, appearance and acceptance of odour, taste and flavour) and analytical parameters (pH, reducing sugars, total acidity, organic acids) were determined. The aim of this work was selected the sample of cabbage juices which is the most acceptable for consumers.

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science VEGA (Grant No.1/0102/03) and Grant Quality of life-health, nutrition, education 749/s/2003 No. 13b.

REFERENCES

1. Kohajdová Z., Karovičová J., Lukáčová D., Greifová M.: Bull PV 42, 213 (2003).
2. Lukáčová D., Karovičová J.: Bull PV 42, 27 (2003).
3. Karovičová J., Kohajdová Z.: Hort. Sci. 30, 158 (2003).

6L-05

EFFECT OF DIFFERENT PROCESSING ON THE DEHULLED BUCKWHEAT SEEDS

VOJTEKOVÁ SILVIA, TAKÁCSOVÁ MÁRIA, KOVÁČOVÁ MÁRIA, BÚRANOVÁ KATARÍNA, MIKULAJOVÁ ANNA, and NÉMETH KITTI

*Dept. of Nutrition and Food Assessment, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava
silvia.vojtekova@stuba.sk*

Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Möench) is a herbaceous plant, which belongs to the Polygonaceae family^{1,2}. Seeds have received a renewed interest due to its beneficial effects on human health. Buckwheat products are known as a dietary source of phenolic acids and flavonoids³. Rutin (quercetin 3-*O*-rutinoside), a major flavonol in buckwheat, exhibits antioxidative^{3,4}, antihemorrhagic⁴, anti-inflammatory, antimutagenic, antitumoral, anticarcinogenic effects and it is known to reduce fragility of blood vessels^{1,3}. Other buckwheat flavonoids are catechins^{5,6}, quercetin, (iso)vitexin, (iso)orientin¹.

The aim of this work was to study the influence of different domestic processing of buckwheat seeds (leaching, boiling, stewing, frying, microwave cooking) on the total phenolic content and rutin content.

The total phenolic content in the different domestic

processing of dehulled buckwheat seeds was determined spectrophotometrically using Folin-Ciocalteu reagent⁷ and given as tannic acid equivalent (TAE). The rutin content was obtained by two spectrophotometric methods. In one, the absorbancies were measured at 420 nm with addition of AlCl₃^{2,8}. In another method, the concentration of rutin was determined according to Pribela⁹. Calibration curves were: $y = 0.01550767 + 5.86422668x$, $y = 19.554x + 0.0213$, $y = 3.9894x - 0.011$ for the total phenolic content, rutin content with addition of AlCl₃ and according to Pribela, respectively.

In untreated buckwheat seeds, the amount of total phenolics was 0.0091 mg TAE/ g dry matter and 0.0039 mg rutin/g dry matter. The leaching and frying caused the increases of the total phenolic content (by 37 % and 160 %, respectively) and concentration of rutin (by 90% and 130 %, respectively), in compare with untreated buckwheat seeds. The highest losses of phenolics and rutin were observed for boiling, followed by microwave cooking and stewing.

This work was supported by the Governmental Project 2003 SP 27/028 OE 02/028 OE 02 "Quality, Safety and Functionality of Primary Food Resources".

REFERENCES

1. Préstamo G.: Nutrition Res. 23, 803 (2003).
2. Quettier-Deleu Ch.: J. Ethnopharmacol. 72, 35 (2000).
3. Oomah B. D., Mazza G.: J. Agric. Food Chem. 44, 1746 (1996).
4. Baumgertel A.: Phytochemistry 64, 411 (2003).
5. Holasová M.: Food Res. International 35, 207 (2002).
6. Watanabe M.: J. Agric. Food Chem. 46, 839 (1998).
7. Yu L.: J. Agric. Food Chem. 50, 1619 (2002).
8. Křeft S.: J. Experiment. Botany 53, 1801 (2002).
9. Pribela A.: Analýza potravín, cvičenie (1987).

7L-01**LEGAL ASPECTS OF PROTECTING ENVIRONMENT AGAINST RELEASES OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS****JIRÍ MATOUŠEK a IVAN HOLOUBEK**

Masaryk University Brno, Faculty of Science, EU Research Centre of Excellence for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Kamenice 3, 625 00 Brno
matousek@recetox.muni.cz

The term Persistent Organic Pollutants (POPs) involves selected persistent toxic substances (PTS), such as known organic chlorinated pesticides and some industrial chemicals including unwanted by-products of industrial processes or combustion. POPs belong to one of the lasting concerns due to their chemical stability and lipophilicity causing persistence, bioaccumulation and bioamplification in living tissues and potential for long-range transport. Scope and contents of the Stockholm Convention (SC) on Persistent Organic Pollutants (signed on May 22, 2001, entered into force on May 17, 2004) are elucidated. Its aim is to protect human health and environment against dangerous impact of POPs, mindful of the precautionary approach as set forth in Principle 15 of the Rio Declaration (1992). Relations of the SC to other relevant agreements are explained. The most important is the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP) adopted at the UN EEC in Geneva (1979) that entered into force in 1983 starting thus a series of 8 Additional Protocols. The most relevant Protocol on POPs was signed in Aarhus (1998) and entered into force on October 23, 2003. The SC requires to reduce or eliminate releases from intentional and unintentional production, use, import and export of chemicals listed in Annex A (aldrin, dieldrin, chlordane, endrin, heptachlor, HCB, mirex, toxaphene and PCBs) and restrict production and use of compounds listed in Annex B (DDT). Reasons for exemptions and for steps to reduce or eliminate releases of compounds listed in Annex C (PCDDs, PCDFs, HCB, PCBs) for unintended production are elucidated. Each State Party (SP) shall at minimum adopt measures to reduce total releases of each chemicals listed in Annex C with the goal of their continuing minimization and, where feasible, ultimate elimination. Problems of national implementation of the SC by SPs are discussed. Status in the Czech Republic having prepared the National Inventory¹ and National Implementation Plan² within a UNIDO project under the Global Environmental Facility (headed by RECETOX – TOCOEN & Assoc.) before SC's entry into force can serve as a model approach and good example within the international community.

REFERENCES

1. Holoubek I.: Initial National Inventory of Persistent Organic Pollutants in the Czech Republic. Project GF/

CEH/01/03. TOCOEN Report No 149, Brno (2003).

2. Holoubek I.: Proposal of the National Implementation Plan of the Stockholm Convention in the Czech Republic. Project GF/CEH/01/03. TOCOEN Report No 152, Brno (2004).

7L-02**ZPLYŇOVÁNÍ TŘÍDĚNÉHO PRŮMYSLOVÉHO ODPADU**

**P. BURYAN^a, S. SKOBYA^a, J. MALECHA^a,
B. KOUTSKÝ^a, M. DITTRICH^b, V. CHRZ^b
a J. LEDECKÝ^b**

^a Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, ^b Ateko a.s., Hradec Králové

Technologie zplynění odpadů – BIOFLUID, pokusně provozovaná ve Vápence Prachovice, s.r.o., je unikátní zařízení, které zplyňováním tuhé topné směsi (TTS – získává se tříděním průmyslového odpadu) vzduchem vyrábí energoplyn pro náhradu zemního plynu. Spalování topného plynu v Prachovicích bylo prováděno ve vápenářské peci přímo mezi zrnky a na povrchu vápence a produktů jeho termického rozkladu. Spaliny v tomto uspořádání přichází do přímého kontaktu jak s produkty vypalování, tak se surovým vápencem. To mj. umožňuje přímé předávání energie vznikající spalováním energoplynu a využití chemických reakcí mezi produkty zplynění a spalování, což vede ke snižování emisí a k zachytu významného množství látek ze spalování plynu vznikajícího fluidním zplyněním.

TTS v množství 700 kg.h⁻¹ se zplyňuje ve fluidním reaktoru vzduchem předehřátým vyrobeným plynem na cca 500 °C, přičemž ve fluidní vrstvě, ve které dochází ke zplynění, teplota dosahuje cca 750 °C. Úlet z reaktoru je odlučován v systému odprášení energoplynu prostřednictvím cyklonu a multicyklonu a je vrácen zpět do reaktoru. Popelové aglomeráty tvořené pískem, sklem, kameny atd. se spolu s nezplyněným zbytkem vynášejí ze spodní části reaktoru do vzduchotěsně uzavíratelné nádoby, ve které jsou odváženy a dále zpracovávány v cementárně. Odprášený plyn o výhřevnosti 6–7 MJ.m⁻³ se chladí ve výměníku a s teplotou 550 °C je veden jako palivo do šachtové vápenářské pece. Zbytkový úlet projde spolu s plynem hořákem a je dopálen ve vápenářské peci. Tepelný výkon jednotky je 2,6 MW.

Zkušební provoz zplyňovací jednotky ověřil funkci zplyňovacího reaktoru ve vazbě na provoz šachtových pecí, dořešil problémy spojené se zplyňováním odpadu (proměnné složení suroviny, zanášení reaktoru a výměnných ploch, odprášení produktů zplynění) a umožnil podchycení tvorby emisí při výrobě vápna spolu s jejich staovením.

7L-03**BILANCE CHLORU PŘI SPALOVÁNÍ
HNĚDÉHO UHLÍ A ODSIŘOVÁNÍ SPALIN****JOSEF VEJVODA, PETR BURYAN, FRANTISEK
SKÁCEL, VIKTOR TEKÁČ a STANISLAV
VODRÁŽKA***Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav ply-
nárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5,
166 28 Praha 6
Josef.Vejvoda@vscht.cz*

Přednáška se zabývá chováním chloru při spalování uhlí a odsiřování spalin. Měření bylo provedeno na dvou granulačních kotlích elektrárny Mělník a. s. ČEZ o instalovaném elektrickém výkonu 110 MW. Výkon kotlů při měření byl udržován blízko k hodnotě instalovanému výkonu.

Výsledky měření prokázaly, že při spalování uhlí odchází z kotle se škvárou asi 3 % chloru, asi jedna třetina v popílku odloučeném v elektrostatickém odlučovači a zbývající množství (cca 60 %) odchází se spalinami do odsiřování spalin mokrou vápencovou metodou.

Do odsiřování vedle chloru ze spáleného uhlí je přiváděno přibližně stejné množství chloru v procesní vodě a malé množství chloru (několik málo procent) je přiváděno s vápencem. Z celkového množství chloru v neodsířených spalinách a v procesní vodě se v odsířených spalinách nalézá asi 6 %. Ostatní chlor (94 %) se vypere při odsíření spalin.

Zachycený chlor se odvádí se suspenzí $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na odstředivky, kde se odstraňuje promýváním vodou. Podíl Cl^- v promytém síranu vápenatém dihydrátu činí asi 6 % Cl^- z celkového množství chloru ve spáleném uhlí. Ostatní chlor ve formě Cl^- vstupuje do čistírny odpadních vod. Z čistírny odchází 75 % Cl^- ve vyčištěné odpadní vodě a cca 13 % se odvede ve vyloučeném kalu, který se ukládá jako nebezpečný odpad.

LITERATURA

1. Vejvoda J., Buryan P., Skácel F., Tekáč V., Vodrážka S.: *Zpráva o měření bilance chloru při spalování uhlí a odsiřování spalin v elektrárně Mělník*. VŠCHT Praha, září 2000.

7L-04**LABORATORNÍ VÝZKUM MOKRÉ METODY
ODSIŘOVÁNÍ SPALIN A MATEMATICKÉ MO-
DELOVÁNÍ****PAVEL MACHAČ, PETR CHALUPA
a VLADISLAV KRÝSTL***VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
pavel.machac@vscht.cz, petr.chalupa@vscht.cz,
Vladislav.Krystl@vscht.cz*

V procesu odsiřování spalin mokrou vápencovou technologií je využíváno sorpčních schopností vodné vápencové suspenze. Účinnost tohoto procesu by mohla být zvýšena v důsledku aplikace některých organických kyselín jako aditiv.

V této práci jsou prezentovány některé výsledky laboratorního výzkumu v oblasti působení aditiv na zvýšení reaktivity vodné vápencové suspenze s SO_2 . Naměřená data slouží k vyjádření vzájemných závislostí jednotlivých parametrů v grafické podobě. Dále byly zahájeny počáteční práce na tvorbě matematického modelu.

Vyhodnocení a interpretace výsledků poskytuje možnost porozumět procesu, který nastává při kontaktu plynné směsi s vodnou suspenzí. Matematickým modelem byl popsán jednoduchý dílčí krok procesu. Model byl zatím aplikován pouze na systém $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3-\text{CO}_2$. Výzkum bude pokračovat a bude dále modelován složitější systém $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3-\text{CO}_2/\text{SO}_2/\text{O}_2$.

Model je reprezentován dvojicí obyčejných diferenciálních rovnic s počátečními podmínkami a umožňuje simulovat závislost koncentrace CO_2 v plynné a kapalné fázi, stupně konverze CaCO_3 a velikosti částic na čase.

LITERATURA

1. Garrison F., Wells W.: U.S. Patent 4.454.101. June 1984.
2. Moser: U.S. Patent 5.770.164. June 1998.
3. Vejvoda J., Machač P., Buryan P.: *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. VŠCHT, Praha 2003.
4. Frandsen J. B. W., Kiil S., Johnsson J. E.: Chem. Eng. Sci. 2001.

7L-05**PERSPECTIVES OF PHOTOCATALYTIC
PROCESSES UTILIZATION****MICHAL VESELÝ, JIŘÍ ZITA, and KAMILA
BEZDĚKOVÁ***Faculty of Chemistry, Brno University of Technology,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
vesely-m@fch.vutbr.cz*

The photocatalytic method is based on the reactive properties of an electron-hole pair generated in semiconductor particles under illumination by light of energy greater than the semiconductor bandgap¹. This processes demonstrates its usefulness in the purification of drinking water and cleaning of industrial wastewater, achieving a total or partial mineralization of organic pollutants. The

rate of photoinduced heterogeneous reactions on semiconductor particles is usually influenced by the concentration of pollutants. Since the concentration of pollutants to be decomposed is at ppm level or less in many cases, their low frequent collision with photocatalysts makes the reaction rate of mineralization very low. In addition, the rate is also influenced by adsorptive ability of photocatalysts, which has a polar surface. The use of adsorbents as supportive materials for photocatalysts loading may be one of the required approaches to achieve these goals. The target compound has to be adsorbed on surface of sorbent and quickly oxidized by photocatalyst.

But the application of photocatalytic materials is very wide. Various semiconductors have been applied for the photocatalytic transformation or deposition of metals from aqueous solutions. The metallic species can be generally extracted from the slurry by mechanical or chemical procedures at the end of the process.

The utilization of semiconductor thin layers on various support in microbiological laboratories, areas of intensive medical use and food industry seem to be another field of application. These materials show oxidative and disinfectant activity when stimulated by indirect mild ultraviolet A light (320–400 nm). This leads to the microorganisms lipid membrane peroxidation, functional disorders of the cytoplasmic membrane and the loss of cell viability and cell death^{1–3}. It could be mentioned also air cleaners, car body spray coatings, self-cleaning building materials for indoor and outdoor application, self-cleaning tunnel lighting fixtures, anti-fogging glass, self-cleaning aluminium siding, window blind, stain-proof plastic films⁴.

LITERATURE

1. Saito T., Iwase T., Horie J., Morioka T.: *J. Photochem. Photobiol.*, B 14, 369 (1992).
2. Maness P.-C.: *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 4094 (1999).
3. Huang Z.: *J. Photochem. Photobiol.*, A 130, 163 (2000).
4. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.: *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. BKC, Inc. Japan (1999).

7L-06

REMOVAL OF METALS (Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺) FROM WATER SOLUTIONS BY PHOTOCATALYTIC REDUCTION

JIRÍ ZITA, MICHAL VESELÝ, JANA CHOVANCOVÁ, and PETRA MOŽIŠKOVÁ

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Physical and Applied Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno
zita@fch.vutbr.cz*

Photodegradation using semi-conductors has proved to be a promising technology for pollution remediation. Catalysts developed by the sol–gel method and the addition of rare earth oxides have received much attention. The effect of coating substrates and the system parameters such as temperature, UV intensity, relative humidity and residence time have been investigated.

Titanium dioxide is a non-toxic material. TiO₂ thin films exhibit high stability in aqueous solutions, no photo-corrosion under band gap illumination and exceptional surface properties. Their electrochromic behavior is well established but TiO₂ is no longer used in electrochromic devices because its coloration efficiency η is too low. On the contrary, TiO₂ thin films are already widely used in dye-sensitized solar cells, and lithium insertion batteries. Titanium dioxide appears to be one of the most important photocatalytic materials in the area of environmental purification and especially in heterogeneous photocatalysis, an attractive low temperature, low cost, non-energy consuming technique, where a catalyst is capable of entirely decomposing organic pollutants in both the liquid and gaseous phase by using solar light illumination. The material in the form of powder suspensions has extensively been used for water treatment involving a large number of organic substrates¹.

In our work we were studying photocatalytic reduction of metals (Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺) in water solutions. The reactions are very pH sensitive and the reaction rates are highly dependent on electron donor used for each reaction. Since the reaction requirements differ dependingly on the metal we are trying to reduce, it is very difficult to find the proper reaction conditions on which the reaction rate would be the highest.

The results shows, that the heterogenous photocatalysis seems to be a promising method for metal ions removal from water solutions.

REFERENCES

1. Arabatzis I. M., Antonaraki S., Stergiopoulos T.: *J. Photochem. Photobiol.*, A 149, 237 (2002).

7L-07

EXTRAKCE VYBRANÝCH TYPŮ NEIONICKÝCH TENZIDŮ A JEJICH BIODEGERAČNÍCH PRODUKTŮ Z VODY MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ

TOMÁŠ HUBKA^a, KAREL KOMÁREK^a, MIRKA ŠAFAŘÍKOVÁ^b a IVO ŠAFAŘÍK^b

*^aKatedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bÚstav ekologie krajiny AV ČR, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice
tomas.hubka@tiscali.cz, mirkasaf@uek.cas.cz*

Tato práce je zaměřena na stanovení výtěžnosti extrakce zvolených látek a vybraného zástupce u určité skupiny neionických tenzidů pomocí připravených magnetických tuhých sorbentů z vody. Byli vybráni zástupci ze skupiny ethoxylovaných alkoholů (Slovasol IS 455), methylesterů řepkového oleje (FAMEEH 20) a alkylfenolů (2,4-di-iso-propylfenol, 2,4-di-*terc.*butylfenol, 4-*terc.*oktylfenol, 2,4-di-*terc.*amylfenol, 4-*n*-oktylfenol a 4-*n*-nonylfenol). Jako magnetická tuhá fáze byly použity sorbenty na bázi magneticky modifikovaného aktivního uhlí, poly(fenylenoxidu), Al₂O₃ a polyamidu.

V celém postupu bylo třeba optimalizovat dobu sorpce, dobu desorpce, množství sorbentu a množství rozpouštědla na eluci. Nejdříve tedy byly analyty sorbovány na magnetickou tuhou fázi třepáním na přístroji typu VORTEX, potom byl sorbent zachycen na magnetickém separátoru a nakonec proběhla desorpce methanolem znovu na téže přístroji. Získané methanolicke extrakty byly zakoncentrovány a analyzovány.

V případě modelové směsi alkylfenolů proběhla analýza pomocí kapilární plynové chromatografie, ale u ethoxylovaného alifatického alkoholu a methylesterů řepkového oleje byla využita metoda CTAS, protože tyto látky obsahují ethoxylované skupiny. Látky stanovitelné metodou CTAS jsou ty, které reagují s vodným roztokem thiokyanatokobaltnatanu za vzniku modrého komplexu, extrahovatelného do dichlormethanu. Roztoky se potom analyzují spektrofotometricky při vlnové délce 620 nm (cit.¹).

Výsledné výtěžnosti byly vypočteny z výsledků, získaných za optimalizovaných podmínek. U směsi alkylfenolů bylo dosaženo výtěžnosti na magneticky modifikovaném aktivním uhlí od 30 % do 90 % a na magnetickém poly(fenyloxidu) od 30 % do 80 % v závislosti na struktuře molekuly. U ethoxylovaného alifatického alkoholu a methylesterů řepkového oleje byly výtěžnosti na všech použitých sorbentech reprodukovatelné, ale byly výrazně nižší, a to u Slovasolu IS 455 od 5 % do 25 % a u FAMEEH 20 jen do 10 % v závislosti na použitém sorbentu.

Tyto výsledky byly získány za finanční podpory GA ČR, granty č. 203/03/1070 a 203/03/1028.

LITERATURA

1. AWWA, WEF, APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20 (1998).

7L-08

SELEKTIVNÍ SORPCE Mo NA POLYMERNÍM SORBENTU S KATECHOLOVOU FUNKČNÍ SKUPINOU

RICHARD BURDA^a, LUDĚK JELÍNEK^a, HELENA PARŠOVÁ^a, ZDENĚK MATĚJKA^a, MARTIN HRUBÝ^b a MILAN J. BENEŠ^b

^aÚstav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

jelinekl@vscht.cz mhruby@centrum.cz

Zatímco pro toxické kationty je vyvinuta celá řada selektivních sorbentů, které jsou schopné odstranit žádaný kation i při velkém přebytku konkurenčních kationtů, pro oxoanionty (jako je například molybdenan) je výběr vhodného sorbetu značně omezen. Jednou z možností je využití tvorby stabilních diolových komplexů oxoaniontů s látkami obsahujícími více hydroxylových skupin ve vhodné konformaci, jako jsou například sacharidy¹ nebo aromatické 1,2-dioly vázané na polymerním skeletu. V analytické chemii se pro prekoncentraci Mo využívá tvorba komplexu s pyrokatecholovou violetí², který se naváže na vhodného sorbentu (aktivní uhlí, Amberlite XAD-4), nebo sorpce Mo na chelatajícímu ionexu s iminodioxovou funkční skupinou³.

Tato práce zkoumá možnosti použití syntetického polymerního sorbentu, který obsahuje jako chelatační skupinu 1,2-benzendiol (katechol) pro sorpci Mo ve formě molybdenanu z roztoků obsahujících přebytek konkurenčních aniontů. 1,2-Benzendiol byl imobilizován dvojitým syntézou (aminolýza a Mannichova reakce) na polymerní makroporézní glycidyl methakrylát-co-ethylen dimethakrylátovou (60:40) matici⁴. Tento sorbent je schopen zachycovat molybdenan v kyselém prostředí (pH 3–5) tvorbou komplexu s hydroxylovými skupinami katecholu a případně i interakcí molybdenanu s protonizovaným dusíkem terciární aminoskupiny na spaceru.

Sorpční vlastnosti tohoto sorbentu byly porovnány s chelatajícím ionexem s iminodioxovou funkční skupinou (Lewatit TP 207). Byla sledována dynamická kolonová sorpce molybdenanu z roztoků obsahujícího přebytek doprovodných aniontů (sírany, chloridy) při pH 4. Sorbent s katecholovou funkční skupinou vykázal vyšší selektivitu pro sorpci Mo než Lewatit TP-207. Bylo provedeno srovnání účinnosti regeneračních činidel (HCl, NaOH) a optimalizace desorpce molybdenanu z obou studovaných sorbentů.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR č. 203/01/1310.

LITERATURA

1. Matejka Z., Parschova H., Ruzsova P., Jelinek L., Houserova P., Mistova E., Benes M., Hruby M.: *Fundamentals and Applications of Anion Separations*, (R. Singh, B. Moyer Eds.), Chapter 15, 249–261. ACS, Kluwer Publ. House (2004).
2. Okutani T., Noshiro K., Sakuragawa A.: *Anal. Sci.* 14, 621 (1998).
3. Jones J. W., O'Haver T. C.: *Spectrochimica Acta* 40B 263 (1985).
4. Hrubý M., Beneš M. J.: *Proc. XLIV. Meeting of PTCEM and SITPCHEM, Katowice, Poland, September 2001*. Katowice 2001.

7L-09

VYUŽITÍ VYSOKOPECNÍCH STRUSEK K ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFOREČNANŮ Z ODPADNÍCH VOD**BRUNO KOSTURA a JURAJ LEŠKO**

*Katedra chemie, VŠB – Technická Univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba
bruno.kostura@vsb.cz*

Práce se zabývá studiem mechanismů retence fosforu z vodných roztoků vysokopecními struskami. Ke studiu byl použit vzorek krystalické vysokopecní strusky a vzorky amorfních strusek. Zrnitosti všech studovaných strusek byly upraveny pod 0,1 mm.

U všech vzorků strusek byly provedeny adsorpční testy, chemická speciace fosforu a byl sledován vliv acidifikace na sorpční vlastnosti strusek. Z výsledků acidifikačních měření byly sestaveny tzv. ANC – křivky, které vyjadřují závislost pH na koncentraci kyseliny (HCl) v roztoku. Z tvarů ANC – křivek byly zjištěny typy pufracích rovnováh ustavující se během acidifikace u sledovaných vzorků.

Nejlepším sorbentem fosforu je krystalická vysokopecní struska. Má největší sorpční kapacitu, která činí 19 mg (P) g⁻¹. Sorpce fosforu vyhovuje Langmuirově adsorpční izotermě a veškerý sorbovaný fosfor je struskou vázán ve formě Ca – P (99,16 %). Během acidifikace se u krystalické vysokopecní strusky ustavují dvě pufracích rovnováhy, karbonátová při pH 8 a hliníková okolo pH 3,8. Sorpční schopnost strusky je vysoká v širokém intervalu pH od 4 do 12. Mineralogické rozborů ukázaly, že krystalická struska obsahuje na počátku acidifikace při pH 11,7 větší množství bredigitu Ca₁₄Mg₂(SiO₄)₈ než gehlenitu Ca₂Al₂SiO₇. Acidifikací dochází k rozpouštění CaO a MgO, což se projevuje snížením obsahu bredigitu a naopak vzrůstem obsahu gehlenitu. Výsledky chemické speciace a acidifikačních měření ukazují, že dominantním mechanismem retence fosforu z vodných roztoků krystalickou struskou je precipitace vápenatých fosforečnanů, především hydroxyapatitu Ca₅(PO₄)₃OH. Přítomnost hydroxyapatitu byla experimentálně potvrzena.

Menší sorpční kapacita amorfních strusek je pravděpodobně způsobena nižší aktivitou vápníku. Vápník je v amorfních struskách poután pevněji a do roztoku se proto vyplavuje pozvolněji, než v případě krystalické strusky. Dominantním mechanismem retence fosforu z vodných roztoků je i v případě amorfních strusek precipitace vápenatých fosforečnanů.

Acidifikační testy provedené u všech vzorků vysokopecních strusek dále prokázaly, že jejich sorpční schopnosti lze poměrně přesně odhadovat z průběhů ANC – křivek. Rozdíly ve tvaru ANC – křivek v intervalu hodnot pH 9 až 3,8 totiž poměrně přesně korespondují s rozdíly v sorpčních kapacitách studovaných vzorků strusek.

Práce je součástí výzkumného záměru MSM 273500016.

7L-10

VLIV KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLŮ NA KVALITU DODÁVANÉ PITNÉ VODY**IVAN MAŠEK, ALEŠ VESELÝ a LUKÁŠ DIVIŠ**

*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno
masek@fch.vutbr.cz*

Pitná voda, která je dodávána ke konečnému uživateli musí splňovat určité kvalitativní a kvantitativní ukazatele. V dnešní době, kdy dochází k trvalému znečišťování přírodních zdrojů pitné vody, je nemyslitelné získávat pitnou vodu z přírodních povrchových zdrojů bez úpravy ve vodárnách. Stav pitné vody je sledován na výstupu z úpravy a na vybraných stanovištích vodáren. V Brně jsou to zejména vodojemy, kde se provádí jednou za měsíc stanovení obsahu složek jako jsou dusitany, dusičnany, chloridy, mikrobiologický rozbor a CHSK_{Mn}. Jednou za rok se provádí stanovení obsahu těžkých kovů.

Ve stávajících rozvodech pitné vody jsou použity různé konstrukční materiály, anorganického a organického původu. Než je voda dopravena ke konečnému spotřebiteli, do domácnosti uplyne často několik dnů, než projde z posledního kontrolovaného místa vodovodním řádem do vodovodní baterie. Potrubní sítě tvoří jen samotné potrubí různého profilu a z různého materiálu, ale rovněž armatury a další nezbytné součásti vodovodní sítě. Ve vodovodní síti dochází k fyzikálně-chemickým dějům, které v konečném důsledku ovlivňují kvalitu dodávané vody konečnému uživateli, jež může být odlišná v některých parametrech od vody opouštějící úpravnu, resp. vody, u níž byl na posledním kontrolovaném místě proveden odběr a následně analýza sledovaných parametrů. Rovněž dochází k ovlivňování mechanických vlastností konstrukčních materiálů, z nichž je vodovodní síť zhotovena. V dnešní době jsou různými domácími a zahraničními výrobci dodávané potrubí a armatury zhotovené z různých kovových materiálů. Při výstavbě nových domů, budov, či rekonstrukci stávajících rozvodů bývají zjišťovány nedostatky i v provedení vodoinstalaterských prací, včetně záměny materiálu, které ovlivňují v konečném stadiu kvalitu vody. Při vyšších koncentracích některých kovů může dojít až k senzorickeému znehodnocení vody nebo ke kontaminaci těžkými kovy. Stejně tak nelze podceňovat riziko kontaminace vody biologickými agens, které mohou být příčinou epidemií, hlavně v obytných, sociálních, zdravotnických či jiných zařízeních.

V naší práci se zabýváme sledováním kvality pitné vody, vybraných ukazatelů, odebírané z různých okrajových částí města Brna a zjištěním příčin jejího zhoršení.

7L-11

ŠTÚDIUM SEZÓNNEJ DYNAMIKY JEDNOTLIVÝCH FORIEM DUSÍKA VO VODNOM TOKU MLYNICA VO VYSOKÝCH TATRÁCH**ZUZANA MELICHOVÁ^a, MARTIN SCHABJUK^a
a JIŘÍ KOPÁČEK^b**

^aKaterda chémie FPV UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika, ^bHydrobiologický ústav AV ČR, Na sádkách 7, 370 05 České Budějovice, Česká republika
melichov@fpv.umb.sk

Cieľom práce bolo na základe pravidelnej analýzy vybraných ukazovateľov (teplota, pH, N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄, N-org, alkalita, prietok vody) študovať sezónnu dynamiku chemizmu jednotlivých foriem dusíka vo vodnom toku Mlynica, so zameraním sa na obdobie topenia snehu.

Počas jedného roka (31.7.2002 – 14.9.2003) boli stanovované v dvojtýždňových intervaloch jednotlivé formy dusíkatých zlúčenín. Množstvo celkového dusíka (TN) vo vodnom toku sa pohybovalo v rozmedzí od 0,48 po 0,94 mg.l⁻¹. Najväčšie bolo zastúpenie N-NO₃ (priemerne 81 %, 0,42 až 0,84 mg.l⁻¹), zatiaľ čo N-org predstavoval priemerne 14 % z TN (41–179 µg.l⁻¹) a N-NH₄ 5 % z TN (0–40 µg.l⁻¹). Koncentrácie N-NO₂ boli nižšie než detekčný limit metódy (2 µg.l⁻¹). Prietok vody vo vodnom toku sa menil v závislosti od poveternostných podmienok a ročného obdobia. Najvyšší prietok bol zaznamenaný na jar v čase topenia snehu (345 l.s⁻¹), najnižší koncom leta (51 l.s⁻¹). Hodnota pH kolísala v sledovanom období v intervale od 6,43 po 6,97.

V sledovanom toku sa zistili typicky sezónne zmeny nielen v koncentráciách dusíkatých látok ale aj v hodnotách pH a alkality. V období topenia sa snehu sa namerali najvyššie koncentrácie N-NO₃ a zároveň najnižšie hodnoty pH a alkality (iba 40,5 µeq.l⁻¹). Počas zimných mesiacov bolo zloženie vody vo vodnom toku relatívne stále.

Práca bola vypracovaná s podporou grantu č. 7/03-Ch FPV UMB.

7L-12

THE CONTENT OF ORGANIC SELENIUM IN VEGETABLES**ALŽBETA HEGEDÚSOVÁ^a, ONDREJ HEGEDÚŠ^b, KLAUDIA JOMOVÁ^a, MAGDALÉNA VALŠÍKOVÁ^c, and ANDREA VARGOVÁ^c**

^aDepartment of Chemistry, FPV UKF, Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, ^bRegional Authority of Public Health Nové Zámky, ^cResearch Institute of Vegetables, Andovská 6, 940 01

Nové Zámky, Slovak Republic
ahegedusova@ukf.sk, labodbor@zoznam.sk,
valsikova@vuznz.sk

The recent the epidemiologic studies have confirmed the inverse correlation between the selenium uptake and the occurrence of the cancer and cardiovascular diseases. Selenium is a trace element, one of the key nutrient antioxidants. It is necessary for the production of thyroid hormone, healthy skin, hair and for the good eyesight. The beneficial effect of selenium was observed at fighting the virus infection, for instance herpes. This trace element can occur in both inorganic and organic compounds. The selenium organic compounds such as selenium aminoacids, selenium-containing proteins and peptides play an important part in biological processes. The most significant source of organic selenium in the foodstuffs is the aminoacid selenomethionin used for the selenoenzymes synthesis which protects the cells from oxidative injury. The selenium level in human body depends on its content in the system soil – plant¹. The soil in Slovakia is poor of selenium, which results in low selenium concentration in plants, food products, and consequently in entire Slovak population. The south of Slovakia is the most intensive producer of vegetables which are an important part of the nutrition, therefore it is needed the selenium content to be sufficient as well as other antioxidants. The selenium level in vegetables is in extent 1,0–130,0 µg.kg⁻¹. The vegetables such as garlic, tomato, cabbage and carrot are the richest in selenium².

In this work the content of the organic selenium form and the total selenium content were determined in the consumer part of the cabbage, carrot and potato. The total selenium content was determined after the mineralization of the samples in pressureautoclave ZA-1 by the optimized method HG-AAS using the standard addition. The same method was used for the determination of the organic selenium content incorporated in the proteins after the extraction (TRISEPAC) and precipitation in ethanol³. The total selenium content was 41 µg.kg⁻¹ in cabbage, 24 µg.kg⁻¹ in carrot and 30 µg.kg⁻¹ in tomatoes. The given values correspond to the average selenium content of tested vegetables in Slovakia⁴. The organic form of selenium comprises 50,6 percent of its total content in cabbage, 50,4 percent of its total content in carrot and 49,0 percent of its total content in tomatoes. On the basis of these preliminary results the determination of the total selenium content and the organic selenium content will be tested by using of the optimized methods. In the model conditions the transfer of the different selenium amounts from the soil to the consumer parts of vegetables will be observed. The attention will be paid to the increasing of the organic selenium content, which is used in the biochemical processes in the organism.

This work has been supported by the state programme of research and development of SR "Foodstuffs – quality and safety" No 2003SP270280E010280E01.

REFERENCES

1. Vollmannová A., Tóth T., Tomáš J., Jomová K.: Chem. Listy 97, 801 (2003).
2. Maďarič A., Kadrabová J.: Bull. Potr. Výsk. 1, 11 (1998).
3. Hegedús O., Hegedúsová A., Gašparík J., Ivičičová A.: Chem. Listy, v tlači.
4. Koreňovská M.: Chem. Pap. 57, 155 (2003)

7L-13

BIOLOGICKÉ TESTY TOXICITY V MONITOROVÁNÍ ÚČINNOSTI BIODEGRADAČNÍCH PROCESŮ

KATEŘINA MALACHOVÁ^a, ZUZANA PAVLÍČKOVÁ^a, ČENĚK NOVOTNÝ^b a DENISA LEDNICKÁ^a

^aKatedra biologie a ekologie, Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity v Ostravě, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava 1, ^bLaboratoř experimentální mykologie Mikrobiologický ústav AVČR, Vídeňská 1083, 14220 Praha 4
Katerina.Malachova@osu.cz, Zuzana.Pavlickova@osu.cz, Novotny@biomed.cz

Na základě výsledků hodnocení toxicity a genotoxicity textilních syntetických barviv a jejich reziduí je dokumentován význam a přínos biologického screeningu podporovaného chemickou analýzou v systému monitorování ekotoxikologických rizik chemických polutantů a možnosti využití biotestů v kontrole účinnosti biodegradčních procesů.

Hodnocené vzorky – tři skupiny textilních syntetických barviv. Azobarviva byla zastoupena – Reactive Orange 16, Congo Red, Methyl Red, Reactive Black 5, trifenylmethanová – Crystal Violet a Bromophenol Blue Sodium Salt, anthrachinonová – Disperse Blue 3 a RBBR Sodium Salt. Dále byly hodnoceny tři vzorky odpadních vod obsahující zbytky barvicích směsí využívaných k barvení textilu v textilních závodech Jitex a.s. Písek. Detekce byla provedena ve vodných roztocích chemicky čistých barviv a ve vzorcích odpadních vod.

Detekční systémy – hodnocení akutní toxicity bylo provedeno „flash“ Microtox testem a testy růstové inhibice na řase *Selenastrum capricornutum* a prvoku *Tetrahymena pyriformis*. Mutagenita byla hodnocena Amesovým testem na indikátorových kmenech *Salmonella typhimurium* His⁻TA100, TA98, YG1042 a YG1041 v testech bez i s metabolickou aktivací in vitro s použitím S9 mikrosomální frakce.

Biodegradční systémy – k biodegradaci byly použity dvě technologie. Biodegradace aktivovaným kalem a houbami bílé hniloby *Irpex lacteus*².

Výsledky – pro hodnocení toxicity nízkých koncentrací barviv byl nejcitlivější řasový test. Z osmi hodnocených

ných barviv byla mutagenita zjištěna u čtyř v testech po metabolické aktivaci. V testech bez aktivace byla, na rozdíl od všech tří vzorků odpadních vod, slabá mutagenita detegována pouze u Reactive Orange 16. Hodnocení mutagenity v průběhu a na konci biodegradace umožnilo sledovat průběh technologií a srovnat je. Ukázalo se, že degradace houbami je účinnější, neboť nevznikají mutagenní degradační produkty. Biotesty umožňují velmi citlivě posoudit účinnost degradačního procesu nejen na základě úbytku výchozí látky, ale i vzhledem k charakteru vznikajících produktů^{1,3}.

Studie byla podporována granty GA ČR 526/00/1303 a MŠMT CEZ J09/98: 173 100002.

LITERATURA

1. Malachová K.: J. Soil Contamination 8, 667 (1999).
2. Novotný Č., Rawal B., Bhatt M., Patel M., Šašek V., Molitoris H. P.: J. Biotechnol. 89, 113 (2001).
3. Šašek V., Bhatt M., Cajthaml T., Malachová K., Lednická D.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. 44, 336 (2002).

7L-14

ACUTE TOXICITY OF GERMICIDES TO *DAPHNIA MAGNA* SURVIVAL AND *SINAPIS ALBA* GROWTH INHIBITION

**KATARÍNA SVETKOVÁ^a, LÍVIA TÓTHOVÁ^b,
and AGÁTA FARGAŠOVÁ^c**

^aDepartment of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^bWater Research Institute, Nábřežie arm. gen L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, ^cDepartment of Ecosozology and Phytotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
katarina.svetkova@stuba.sk, fargasova@fns.uniba.sk

In our study we observed toxicity of two germicides – Savo and Dom Amor. These germicides are used in households for cleaning and disinfection of floors, furniture, sanitary and kitchen equipment and Savo could be used for disinfection of drinking waters, too. The active chemical in both tested germicides is sodium hypochlorite and Dom Amor is in addition enriched with enzymes.

Ecotoxicity tests were done to determine acute and chronic toxicity of both mentioned germicides. For acute toxicity test cladocera *Daphnia magna* was used as testing organism. Acute toxicity was followed by survival of individuals after 24 and 48 hour exposure.

Chronic inhibitory effect was observed on young seedlings of mustard *Sinapis alba*. During these studies the inhibition of roots and cotyledons prolongation was deter-

mined. No significant differences were confirmed between acute toxicity of Dom Amor and Savo germicides. For *D. magna* was 50% mortality of experimental animals after 24 and 48 hours observed already when Dom Amor concentration in water reached 0.0024 and 0.0021 ml.l⁻¹, respectively. For Savo were LC₅₀ 24 and 48 hour values 0.0026 and 0.0024 ml.l⁻¹. When chronic toxicity was determined, Dom Amor was more toxic for roots growth of *S. alba* seedlings, while Savo reduced cotyledons prolongation significantly stronger than Dom Amor. The determined IC₅₀ values for root growth inhibition were for Dom Amor and Savo 6.25 and 8.22 ml.l⁻¹, respectively. For cotyledons prolongation IC₅₀ values reached 24.25 and 20.55 ml.l⁻¹, respectively. From obtained results it is evident, that water zooplankton is very sensitive to germicides and both tested appliance rapidly increase experimental animals' mortality in very low concentrations. Tested germicides had also enough strong unfavorable effect on *S. alba* young seedlings growth. It was confirmed that as many other pollutants Savo and Dom Amor reduced more seriously root growth than cotyledons prolongation.

This study was supported by the grant VEGA No. 1/1312/04.

7L-15

HODNOCENÍ NEBEZPEČNOSTI METALURGICKÝCH ODPADŮ CHEMICKÝMI METODAMI A TESTY TOXICITY

JANA LEŠKOVÁ a **JANA SEIDLEROVÁ**

Vysokoškolský ústav chemie materiálů VŠB-TUO, 708 33
Ostrava – Poruba
jana.leskova.st1@vsb.cz, jana.seidlerova@vsb.cz

V metalurgickém cyklu vznikají jemnozrnné odpady ve formě odprašků (při suchém) a kalů (při mokřém) čištění plynů v ocelárnách, u elektrických obloukových pecí i v jiných provozech. Tyto odpady se vyznačují zvýšeným obsahem těžkých kovů, zejména Zn, Cd, Pb. Vysoký obsah těchto kovů je důsledkem používání železného šrotu jako vstupní suroviny. Kvalita šrotu se v poslední době zhoršuje, a tím roste produkce jemnozrnných odpadů s vysoce variabilní akutní i potenciální toxicitou.

Akutní toxicita těchto odpadů se běžně hodnotí použitím testů na různých trofických úrovních (inhibice biomasy *Scenedesmus subspicatus*, imobilizace *Daphnia magna*, inhibice růstu kořene *Sinapis alba*, mortalita *Poecilia reticulata*). Nevýhodou těchto testů je dlouhá doba expozice (až 72 hod.) a nízký počet detekčních organismů pro statistické zpracování. Kromě výše uvedeného hodnocení akutní toxicity metalurgických odpadů lze použít i bioluminiscenční test na mořské bakterii *Vibrio fischeri*. Výhodou je krátká doba expozice a velký počet buněk v testu. Biolu-

miniscenční test zatím nebyl použit pro systematické hodnocení akutní toxicity jemnozrnných metalurgických odpadů.

Cílem tohoto referátu je podat informace o výsledcích hodnocení nebezpečnosti jemnozrnných metalurgických odpadů pomocí testů na *Daphnia magna*, *Scenedesmus subspicatus* a *Vibrio fischeri* a porovnat s výsledky chemické analýzy výluhů. Dále provést predikci potenciální toxicity daných odpadů na základě toxicity jednotlivých kovů určené pomocí bioluminiscenčního testu a obsahem biodostupných forem stanovených chemickou speciací v pevném vzorku.

Na základě hodnocení odpadů podle Vyhl. 383/01 Sb. byly odpady zařazeny do tříd vyluhovatelnosti. Podle očekávání jsou kaly z kyslíkové konvertorové ocelárny a z tandemových pecí netoxické (třída vyluhovatelnosti I) a odprašky z elektrické obloukové pece a závodu na výrobu litiny vykazují toxické vlastnosti (třída vyluhovatelnosti III). V rámci testů je dobrá shoda ve výsledcích mezi řasami, dafniemi a bakteriemi. Dále byla proto používána data pouze z bioluminiscenčního testu pro predikci akutní toxicity vodných výluhů odpadů použitím aditivního modelu pro trojsložkovou soustavu Zn(II), Cd(II), Pb(II). Zjistilo se, že dominantním toxikantem ve výluzech je Zn(II).

Byla provedena chemická speciace odprašků a kalů a stanoveny biodostupné formy Zn(II), Cd(II) a Pb(II). Pomocí těchto dat byly spočteny indexy toxicity (TI_{bio}) a stanovena potenciální toxicita odpadů. Na rozdíl od hodnocení pomocí vyluhovatelnosti jsou kromě odprašků toxické i kaly z kyslíkového konvertoru a tandemových pecí. Potenciální toxicitu odprašků i kalů způsobuje Pb(II) v důsledku vysokého obsahu jeho biodostupných forem.

Tato práce vznikla za podpory grantu CEZ J17/98.

7L-16

KUMULÁCIA ŤAŽKÝCH KOVŮ BÔBOM VO VZŤAHU K OBSAHU ICH POTENCIÁLNE BIOPRÍSTUPNÝCH FORIEM V PÔDE

ALENA VOLLMANNOVÁ^a, **LADISLAV LAHUČKÝ^a**, **PETER LAZOR^a** a **ALŽBETA HEGEDŮSOVÁ^b**

^aKatedra chémie FBP SPU, ^bKatedra chémie FPV UKF,
Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, SR
Alena.Vollmannova@uniag.sk, ahegedusova@ukf.sk

Kľúčom k hodnoteniu správania sa ťažkých kovov v pôde je poznanie spôsobu väzieb a možností ovplyvňovania ich mobility. Selektívna sekvenčná extrakcia umožňuje postupnou extrakciou z jednej návažky pôdy extrahovať rôznymi extrakčnými činidlami frakcie ťažkých kovov s charakteristickou väzbou na jednotlivé pôdne komponenty. SSE neumožňuje špecifikovať presné zlúčeniny ťažkých kovov, stanovuje ich podiel viazaný definovaným

spôsobom s určitými zložkami pôdy.

Cieľom práce bolo zhodnotiť mieru závislosti medzi obsahmi potenciálne biopristupných foriem Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn v pôde regiónu Stredný Spiš a ich obsahmi v nadzemnej biomase bôbu pestovaného v podmienkach laboratórneho vegetačného pokusu. Výber testovanej plodiny súvisí so významom strukovín ako krmivovej komodity, ale najmä so vzrastajúcim záujmom o tieto plodiny z hľadiska racionálnej výživy ľudí¹.

Pre kyslé pôdy z lokalít Kropachy a Rudňany sme použili jednu z modifikácií selektívnej sekvenčnej extrakcie². S použitím tejto modifikácie SSE bolo stanovených 5 frakcií rizikových prvkov (výmenná frakcia, viazaná na organickú hmotu, okludovaná na oxidy Fe a Mn, potenciálne mobilizovateľná frakcia a reziduálna frakcia). V pôde z lokality Kropachy prvé štyri frakcie, ktoré možno považovať za potenciálne prístupné pre rastliny, tvoria najvyšší podiel u Cu, najnižší u Cr, pričom možno sledované kovy zoradiť v klesajúcom poradí: Cu (72 %) > Zn (48 %) > Pb (45 %) > Ni ≈ Cd (24 %) > Cr (8 %).

Podobnú tendenciu možno pozorovať aj v pôde z lokality Rudňany. Aj tu bol najvyšší podiel foriem potenciálne prístupných pre rastliny stanovený u Cu, najnižší u Cr. Sledované kovy možno zoradiť v klesajúcom poradí: Cu (71 %) > Pb (43 %) > Zn (22 %) > Cd ≈ Ni (12 %) > Cr (7 %).

Pri porovnaní obsahov potenciálne biopristupných foriem v záujmových pôdach možno skonštatovať, že boli vyššie u všetkých sledovaných ťažkých kovov v pôde z Kropách, pričom v prípade Cu, Cr a Pb boli rozdiely minimálne.

V modelových podmienkach sa overoval vstup týchto kovov do rastlín bôbu z pôd záujmových lokalít. Stanovené obsahy všetkých sledovaných ťažkých kovov boli vyššie v nadzemnej biomase bôbu pestovaného v pôde z Kropách. Súhlasne s tendenciou v pôde aj v stanovených obsahoch Cu, Cr a Pb sa zistili len minimálne rozdiely medzi obsahmi v nadzemnej biomase bôbu.

LITERATÚRA

1. Kraic J., Gregová E., Jomová K., Hudcovicová M.: Cell. Mol. Biol. Lett. 7, 745 (2002),
2. Makovníková J.: *Doktorandská dizertačná práca*. Bratislava 1998.

7L-17

VYUŽITÍ BAKTERIÍ RODU THIOBACILLUS PŘI ZÍSKÁVÁNÍ KOVŮ Z PRŮMYSLOVÝCH ODPADŮ

GABRIELA ŠTĚRBOVÁ, DANA KŘÍŠTOFOVÁ
a JANA SEIDLEROVÁ

VŠB – Technická univerzita Ostrava, FMMI, Katedra ne-
železných kovů, rafinace a recyklace, 17. listopadu 15, 708
33 Ostrava – Poruba
sterbova.gabina@centrum.cz

Bakteriální loužení lze využít jako metodu úpravy primárních i sekundárních kovonosných surovin. Jelikož produkce metalurgických odpadů v celém průmyslovém světě narůstá, je nutné hledat nové přístupy, jak s těmito druhotnými surovinami nakládat. Bioloužení se ve světě využívá hlavně k extrakci Au, Ag, Cu a U z nízkokovnatých příp. těžkovatelných rud. V současnosti se ale biotechnologie aplikují i na metalurgické odpady jako jsou odprašky a kaly. Odstranění kovů z těchto odpadů snižuje jejich následnou toxicitu. Upravený materiál je pak možné dále využít, stejně jako lze využít bakteriální extrakty s obsahem vyloužených kovů. Množství prací se zabývá touto problematikou, přičemž nejvíce pozornosti se obrací na využití bakteriálních kmenů z rodu *Thiobacillus*¹⁻³. Hlavními zástupci při získávání kovů jsou kmeny *Thiobacillus thiooxidans* a *Thiobacillus ferrooxidans*. Jedná se o aerobní, acidofilní, chemolithotrofní, železo a síru oxidující mikroorganismy. Tyto bakterie produkují během svého metabolismu kyselinu sírovou, a tím dochází k přechodu kovů do výluhu. Výhodou těchto bakterií je, že jsou tolerantní k vysokým koncentracím toxických kovů a pro svůj růst využívají jako zdroj energie substráty, které jsou vzhledem k průmyslovým aplikacím ekonomicky přijatelnější, než jako je to v případě chemoorganotrofních mikroorganismů. Přestože tyto bakterie preferují sulfidické materiály, byla provedena řada experimentů i s oxidickými odpadními produkty^{4,5}. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při bioloužení odprašků z výroby litiny, které obsahují vysoký podíl Fe, Zn a Pb. Dosud provedené experimenty naznačují, že železo zůstává v loužení, zatímco převážná část zinku přechází do roztoku. Úpravou experimentálních podmínek pro bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* (např. hustoty rmutu a přidáním dvojmocného železa) lze podpořit bakteriální aktivitu a růst bakterií i na oxidickém substrátu. Úplné odstranění zinku by umožnilo recyklaci takto upraveného odpadu v aglomeraci. Zároveň by bylo možné využít separovaný zinek.

Tento příspěvek vznikl s podporou grantů MŠMT 354/1b/03 a CEZ 27900017.

LITERATURA

1. Křištofová D., Fečko P., Kárník T., Čablík V.: Hutnické listy 55, 140 (2000).
2. Bosecker K.: Acta Biotechnol. 7, 487 (1987).
3. Štěrbová G., Křištofová D., Seidlerová J.: Odpady 2003, Spišská Nová Ves, SR (2003).
4. Křištofová D., Čablík V., Fečko P.: Iron and Steelmaking, Podolánky – Čeladná, ČR (2002).
5. Krebs W., Brombacher Ch., Boshard P. P., Bachofen R., Brandl H.: FEMS Microbiology reviews 20, 605 (1997).

7L-18

BIOLOGICKÁ ROZLOŽITELNOST SMĚSÍ POLYVINYLALKOHOLU A MODIFIKOVANÝCH PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ**MARKÉTA JULINOVÁ^a, JAROMÍR HOFFMANN^a a DUŠAN BAKOŠ^b**

^a*Department of Environmental, Technology and Chemistry, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, Czech Republic,* ^b*Department of Plastics and Rubber, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia*
 julinova@ft.utb.cz

Vhodnost aplikace modifikovaných přírodních polymerů pro výrobu biodegradabilních plastů na bázi polyvinylalkoholu (PVA) byla posuzována na základě kinetiky biologického rozkladu, velmi dobře popsatelné kinetickou rovnicí 1. řádu. Jako plnivo byly použity modifikované průmyslové odpadní produkty – lignin 2, přírodní škrob Meritena, plastifikovaný škrob G/14/30, proteinový hydrolyzát Hykol E. Při výrobě směsných filmů byl jako změkčovadlo použit glycerol. Experimenty jsou pokračováním výzkumu využitelnosti přírodních a syntetických komponent pro výrobu biorozložitelných plastů, se zaměřením na obnovitelné či odpadní produkty. Biologická rozložitelnost směsných filmů byla sledována v aerobním vodném prostředí. Průběh biodegradace byl hodnocen na základě produkce CO₂ (ASTM D5209-92) a úbytku PVA z reakční suspenze (spektrofotometrické stanovení komplexu PVA

s trijodidem za přítomnosti kyseliny borité). Pro inokulaci vodného media byl použit na PVA adaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod. Biodegradace komerčního PVA za přítomnosti směsné čistírenské mikrobiální kultury adaptované na PVA probíhala s lagovou fází max. 20 hod, úplný rozklad nastal za cca 100 hod, rychlostní konstanta rozkladu podle D_{PVA} (procento odstranění substrátu) byla $(35,1 \pm 5,0) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a D_{CO_2} $(11,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Doba rozkladu PVA obsaženého ve směsných fóliích obsahujících výše jmenované komponenty v různém procentuálním zastoupení byla cca 100 hod s lagovou fází cca 20 h. Rychlostní konstanta rozkladu podle D_{PVA} byla od $(15,7 \pm 3,6) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ do $(31,4 \pm 4,2) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ a pro D_{CO_2} $(7,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ do $(11,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Pokles rychlostní konstanty podle D_{PVA} byl způsoben přítomností snadno rozložitelného substrátu (rozkládal se přednostně). Z výsledků jednoznačně vyplývá, že použitá „plniva“ nemají v daném procentuálním zastoupení negativní vliv na lagovou fází, dobu a rychlost rozkladu. Modifikované přírodní polymery mohou být plnivem vhodným pro výrobu směsných filmů na bázi PVA. Biologický rozklad ligninu 2 byl podle očekávání mnohem pomalejší; 45 % ligninu (podle D_{CO_2}) bylo rozloženo za 400 hod testu. Při rozkladu ligninu 2 docházelo k produkci huminových látek. Je na zváženu, zda je lignin 2 vhodným modifikátorem s ohledem na rostoucí nároky na základní ukazatele čistoty vod (BSK, TOC a CHSK atd.).

This work was supported by Research Project of the Ministry of Youth, Education and Sports of the Czech Republic No. MSM 281100002.

8L-01

NOVÝ OSCILÁTOR: ASPIRÍN – BROMIČNAN V KYSLOM PROSTREDÍ

ĽUBICA ADAMČÍKOVÁ, DANIEL MIŠIČÁK
A PETER ŠEVČÍK

*Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava
adamcikova@fns.uniba.sk*

Belousovova – Žabotinského reakcia¹ je klasickým príkladom katalyzovaného bromičnanového oscilátora. Nekatalyzované systémy neobsahujú kovový katalyzátor a aromatický organický substrát prevezme na seba niektoré funkcie katalyzátora^{2,3}. V dôsledku toho, na prvý pohľad veľmi jednoduchá chemická reakcia dvoch látok, bromičnanu s aspirínom v kyslom prostredí, neprebíha monotónne do rovnováhy, ale dochádza v nej k oscilačnej zmene v koncentráciách rôznych chemických zložiek. Zaujímavé na tomto novom oscilátore je to, že substrátom je najrozšírenejší liek ľudstva, ktorý má široké terapeutické využitie. Oscilácie dáva nielen chemikália kyselina acetylsalicylová p. a., ale aj lekárske acylpyrín, tabletky od firmy Slovofarma Hlohovec. Priebeh časových oscilácií sa sledoval potenciometricky a systém osciloval v rozmedzí 0,6–1,8 M-H₂SO₄, 3.10⁻³–1,54.10⁻² M aspirín a 0,01–0,07 M-BrO₃⁻, pri teplote 50 °C a miešani 100 rpm. Dĺžku indukčnej periódy reakcie ovplyvňuje O₂ a transport O₂ zo vzduchu do roztoku je zodpovedný aj za zmeny oscilačných parametrov pri rôznych rýchlostiach miešania.

K oscilátoru, aspirín – bromičnan, sme pridali ďalší substrát, kyselinu askorbovú (vitamín C), ktorá sa často kombinuje s aspirínom pri chorobách z prechladnutia alebo horúčkach. Tento systém tvorí nové komplexné dynamické javy prejavujúce sa následnými dvojfrekvenčnými a dvojamplitúdovými osciláciami, zvýšeným počtom oscilácií atď. Aspirín sa hydrolyzuje v žalúdku a v krvi na kyselinu salicylovú a octovú. Systém s kyselinou salicylovou za podmienok podobných s aspirínom generuje oscilácie, avšak za prítomnosti katalyzátora ferroínu. (1 M-H₂SO₄; 0,03 M-NaBrO₃; 5.10⁻³ M kyselina salicylová; 2,5.10⁻⁵ M ferroín, 50 °C; 100 rpm).

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA MŠ SR č. 1/0050/03.

LITERATÚRA

1. Field R. J., Burger M.: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. Wiley, New York 1985.
2. Körös E., Orbán M.: *Nature* 273, 371 (1978).
3. Adamčíková Ľ., Farbulová Z., Ševčík P.: *New J. Chem.* 25, 487 (2001).

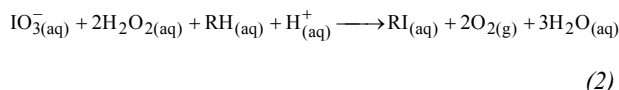
8L-02

THE ROLE OF THE INTERPHASE TRANSPORT IN IODATE OSCILLATORS.

PETER ŠEVČÍK, KATARÍNA KISSIMONOVÁ,
and ĽUBICA ADAMČÍKOVÁ

*Department of Physical and Theoretical Chemistry,
Faculty of Sciences, Comenius University, 842 15
Bratislava
sevcik@fns.uniba.sk*

The aim of this work was to evaluate the role of the interphase transport of iodine and oxygen in iodate oscillators. The Bray-Liebhafsky (BL) (1) and the modified Briggs-Rauscher (BR) (2) oscillating reactions were studied.



where RH = acetone.

The results of numerical simulations of physical processes of iodine (3) and oxygen (4) interphase transport



are compared to experimental results obtained in the study on the effect of a pressure decrease, stirring rate, and the inert gas bubbling on iodate oscillators. The Schmitz – Kolar-Anić model¹ (for the BL reaction) and Noyes – Furrow² and DeKepper – Epstein³ model (for the BR reaction) were supplemented with processes (3) and (4). The calculated oscillatory parameters are in satisfactory agreement with experiments^{4, 5}. We observed that the rate of interphase transport of iodine (5) and oxygen (6)

$$v_{\text{esc}}(\text{I}_2) = -d[\text{I}_2]_{\text{aq}} / dt = k_5[\text{I}_2]_{\text{aq}} \quad (5)$$

$$v_{\text{esc}}(\text{O}_2) = -d[\text{O}_2]_{\text{aq}} / dt = k_6[\text{O}_2]_{\text{aq}} \quad (6)$$

can greatly influence the dynamic behavior of the both iodate oscillators. We found that oscillations in the BL reaction can be even suppressed for critical values of the rate constants k_5 and k_6 . In spite of this fact we do not expect that nucleation and supersaturation process is major factor responsible for oscillatory behavior in both iodate oscillators. The possibility, that chemical processes may couple with physical processes to cause, enhance, or suppress oscillations in iodate oscillators, is indicated.

This work was supported by Grant 1/0050/03 from Scientific Grant Agency of MESR.

REFERENCES

1. Kolar-Anić L., Čupić Ž., Anić S., Schmitz G.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2147 (1997).
2. Noyes R. M., Furrow S. D.: J. Am. Chem. Soc. 104, 45 (1982).
3. DeKepper P., Epstein I. R.: J. Am. Chem. Soc. 104, 49 (1982).
4. Kissimonová K., Valent I., Adamčíková E., Ševčík P.: Chem. Phys. Lett. 341, 345 (2001).
5. Ševčík P., Kissimonová K., Adamčíková E.: J. Phys. Chem., A. 107, 1290 (2003).

8L-03

AUTOKATALYTICKÁ OXIDÁCIA JÓDU PEROXIDOM VODÍKA VO VZŤAHU K BRAYOVEJ-LIEBHAFSKÉHO REAKCII

ANNA OLEXOVÁ^a, MARTA MRÁKAVOVÁ^a, MILAN MELICHERČÍK^b a ĽUDOVÍT TREINDL^a

^aKatedra fyzikálnej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, ^bKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica
melicher@fpv.umb.sk, olexova@fns.uniba.sk, mrakavova@fns.uniba.sk, treindl@fns.uniba.sk

Brayova-Liebhafského(BL) reakcia je jodičnanmi a jódom katalyzovaný rozklad peroxidu vodíka v kyslom prostredí na vodu a kyslík. Je výsledkom dvoch proti sebe idúcich procesov – redukcie jodičnanov peroxidom vodíka na jód a oxidácie jódu peroxidom vodíka na jodičnan.

Za vhodných podmienok sa pozorujú oscilácie koncentrácie jódu, jodidov, vodíkových iónov, periodický pokles koncentrácie peroxidu vodíka a periodický nárast koncentrácie kyseliny^{1,2}.

Napriek veľkému počtu prác venovaných štúdiu BL reakcie, nie je jej mechanizmus ani po viac než 80 rokoch od jej objavenia jednoznačne jasný³. Nezhoda existuje v názoroch na mechanizmus oxidácie jódu peroxidom vodíka a s ním súvisiacou úlohou kyseliny v mechanizme BL reakcie^{4,5}.

Oxidáciu jódu peroxidom vodíka sme študovali spektrofotometricky a potenciometricky v mierne kyslom prostredí. Reakcii predchádza indukčná perioda (IP), po jej skončení koncentrácia jódu sigmoidálne klesá a potenciál Pt-elektrody najprv narastá, prechádza maximom a opäť klesá na určitú stacionárnu hodnotu. Dĺžka IP klesá s klesajúcou plochou fázového rozhrania roztok – vzduch a závisí od koncentrácie jódu, peroxidu vodíka, kyseliny a teploty. Miešanie a svetlo inhibujú oxidačný proces. Naše pozorovania vysvetľujeme predpokladom, že kyslík,

ktorý sa pomaly tvorí v redoxnom procese jódu s peroxidom vodíka sa postupne akumuluje a keď jeho koncentrácia dosiahne určitú kritickú hodnotu, oxidácia jódu naštartuje, v súlade s mechanizmom navrhnutým Treindlom a Noyesom⁵.

Ďakujeme Vedeckej grantovej agentúre Ministerstva školstva Slovenskej republiky za finančnú podporu (Grant č. 1/0050/03).

LITERATÚRA

1. Bray W. C., Liebhafsky H. A.: J. Am. Chem. Soc. 53, 38 (1931).
2. Sharma K. R., Noyes R. M.: J. Am. Chem. Soc. 98, 4345 (1976).
3. Bray W. C.: J. Am. Chem. Soc. 43, 1262 (1921).
4. Kolar-Anić L., Schmitz G.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 88, 2343 (1992).
5. Treindl L., Noyes R. M.: J. Phys. Chem. 97, 11354 (1993).

8L-04

EPR STUDIUM SPIN-TRAPPINGU FENOXYLOVÝCH RADIKÁLŮ S NITROSOSLOUČENINAMI

RENATA SUPERATOVÁ a LADISLAV OMEĽKA

Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
superatova@fch.vutbr.cz, omelka@fch.vutbr.cz

Jednou z nepřímých cest, umožňujících identifikaci radikálových meziproduktů v kapalných roztocích, je aplikace metody spin-trappingu. Při jejím použití reaktivní radikály X• bezprostředně po svém vzniku reagují s vhodně zvolenou sloučeninou T (spin trap) za tvorby radikálu TX•. Přitom se předpokládá, že samotný spin trap se žádné jiné reakce s výjimkou adice radikálu nezúčastní. Sloučenina T je volena tak, aby její adukt s radikálem X• (TX•) měl vlastnosti stabilního radikálu, což znamená, že má být detekovatelný při laboratorní teplotě. Na základě EPR parametrů radikálového aduktu je následně možné nepřímo dokázat charakter generovaného radikálu X•. Metodou spin-trappingu bylo studováno chování fenoxylových radikálů vzhledem k vybraným typům nitrososloučenin. Fenoxylové radikály byly připraveny oxidací příslušných fenolů s PbO₂ v benzenových roztocích. Studiu byly podrobeny série různě substituovaných monofunkčních i bifunkčních fenolů. Ukázalo se, že způsob adice fenoxylů na NO skupinu spin trapu výrazně závisí na substituci. V případě monofunkčních a bifunkčních fenolů s nesubstituovanou nebo částečně substituovanou *orto* polohou, byla prokázána adice fenoxylu v jeho *orto* poloze. V závislosti na substituci nitrososloučeniny se pozorují

dva typy nitroxylových radikálů. Stabilní diarylnitroxyl jsou pozorovány v případě použití nitrosodurenu, zatímco aplikace nitrosobenzenu vede v důsledku následných reakcí až k tvorbě fenoxyazin-10-oxylových radikálů. Při adici některých typů fenoxyylů je třeba vzít v úvahu také sterické efekty, vyplývající ze způsobu substituce fenylového jádra oxidovaného fenolu. Ty byly pozorovány tak u monofunkčních fenolů s více substituenty na fenylovém jádru (např. 3,5-dimethylfenol), jakož i u bifunkčních fenolů (např. některé 4,4'-alkylidenbisfenoly). Pokud byla ve výchozím fenolech *orto* poloha plně obsazena alkylovými substituenty, adice příslušných fenoxyylů s nitroso-sloučeninami probíhala přednostně v *para* poloze molekuly radikálu. V případě *para*-CH₃ substituovaných fenolů potvrzen vznik aduktů benzylových radikálů, což předpokládá odštěpení atomu vodíku z methylové skupiny v průběhu oxidace.

8L-05

AN EPR STUDY OF TOKAJ WINES AS SCAVENGERS OF FREE RADICALS

**MARTIN POLOVKA^a, ANDREJ STAŠKO^a,
VLASTA BREZOVÁ^a, STANISLAV BISKUPIČ^a,
and FEDOR MALÍK^b**

^aDepartment of Physical Chemistry, ^bDepartment of Biochemical Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
martin.polovka@stuba.sk

An intensive attention is paid to explain beneficial influence of moderate wine consumption on human health and to characterize the wine properties, responsible for such phenomenon^{1,2}.

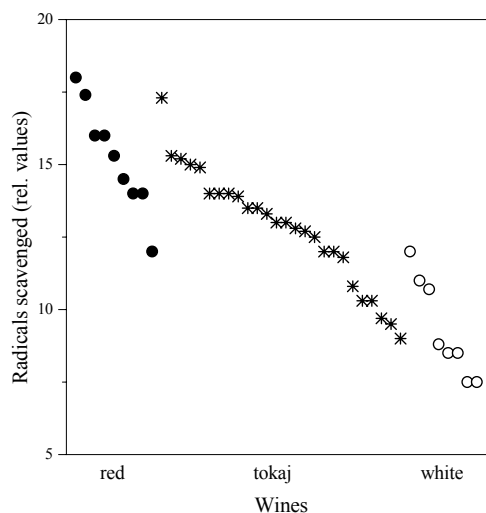
Electron Paramagnetic Resonance (EPR), due to its high sensitivity and selectivity, is method of choice to investigate the radical-scavenging activity. Previously, we described the antioxidant properties of white and red wine samples and teas by means of EPR spin trapping technique^{2,3}. Here we report on the scavenging ability of Tokaj wines and compare it with that of red and white wine samples of different origin.

To generate reactive free radicals thermal decomposition of radical initiators as K₂S₂O₈ or azo compound 2,2'-azo-bis(2-methylpropionamide) hydrochloride (AAPH) were used. As the so generated free radicals have a very short life time, their stationary concentrations are very low and can not be detected directly, therefore spin trapping with 5,5-dimethylpyrroline-*N*-oxide (DMPO) was employed. In another series of measurements 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyle (DPPH) served as the source of free radicals.

The total double integral of all spectra was evaluated for each sample and subtracted from that obtained for re-

ference sample (12 % vol. ethanol). This difference represents the amounts of radicals scavenged by wine samples. The so evaluated relative integrals of the investigated samples are depicted in the Figure. In average the highest values and herewith the highest scavenging activities show the red wines. Numerous Tokaj wines have a comparable, but the most of them have slightly lower scavenging activity than the red wines. On the contrary, the lowest scavenging activities show the white wine samples.

Additionally, also other parameters, such as pH values and manganese concentration were investigated. Preliminary no correlation between these parameters and the obtained scavenging activities is evident⁴.



The financial support from Science & Technology Assistance Agency, grant No. APVT 20-005702, is greatly acknowledged.

REFERENCES

1. Fogliano V., Verde V., Randazzo G., Ritieni A.: J. Agric. Food Chem. 47, 1035 (1999).
2. Staško A., Liptáková M., Malík F., Mišík V.: Appl. Magn. Reson. 22, 101 (2002).
3. Polovka M., Brezová V., Staško A.: Biophys. Chem. 106, 39 (2003).
4. Staško A., Polovka M., Brezová V., Malík F. (prepared for Food Chem.).

8L-06

ELEKTROSORPCE NA MONOKRYSTALECH

OLDŘICH FISCHER a EVA FISCHEROVÁ

613 00 Brno, Břenkova 25
ofischer@quick.cz

Jde o jevy na mezifázi roztok – elektroda v pohledu

posledního desetiletí. Měření na površích monokrystalů ušlechtilých kovů umožňuje stanovení preciznějších adsorpčních parametrů.

Adsorpce iso-valeronitrilu (IVN) a acetonitrilu (ACN) na monokrystalech Ag byla studována měřením kapacity při nízkých frekvencích¹. Adsorpce IVN se zvyšuje v řadě monokrystalů Ag (110) < (100) < (111) zatím co u ACN vlivem jeho větší rozpustnosti je pořadí opačné.

Cyklickou voltametrii zvolili autoři² pro studium adsorpce H⁺ a OH⁻ na platinových monokrystalech (111) ve směsích kyseliny chloristé a jejích K⁺ solí. Za předpokladu ideální polarizovatelnosti Pt elektrody vyhodnotili nábojová čísla naadsorbovaných částic Ze závislostí povrchových nadbytků H a OH na nábojové hustotě elektrody vyplynulo, že v adsorbovaném stavu se jedná o částice bez náboje.

Parciální přenos náboje při adsorpci iontů i neutrálních organických molekul (fenol, pyridin) na monokrystalech Ag a Au je analyzován v práci³. Rozbor vlastních a převzatých výsledků ukazuje, že v případě adsorpce aniontů nutno počítat s kovalentními vazbami na povrchu kovu. Autory použitá elektrosorpční valence iontů závisí na absolutním rozdílu elektronegativit kovu a sorbentu. Při adsorpci organických molekul je přenos nábojů prakticky nulový. Elektrosorpční valence je v tomto případě závislá na orientaci adsorbátu v mezifázi.

V monografii⁴ lze nalézt užitečné údaje o potenciálech nulového náboje na monokrystalech Cu, Ag a Au za nepřítomnosti adsorpce iontů. Při adsorpci iontů respektuje autor přenos náboje a změny dipólmomentů adsorbentů v mezifázi.

LITERATURA

1. Doubova L. M., Trasatti S.: *J. Electroanal. Chem.* 550, 33 (2003).
2. Mostany J., Herrero E., Feliu J. M., Lipkowski J.: *J. Electroanal. Chem.* 558, 19 (2003).
3. Schultze J. W., Rolle D.: *J. Electroanal. Chem.* 552, 163 (2003).
4. Fawcett W. R.: *Liquids, Solutions and Interfaces*, kap.10, ed. 2004.

8L-07

ELEKTROCHEMICKÁ REDUKCE DUSIČNANŮ NA PALÁDIOVÉ ELEKTRODĚ MODIFIKOVANÉ MĚDÍ

**MARTIN PAIDAR^a, KAREL BOUZEK^a
a HENRY BERGMANN^b**

^a Ústav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Anhalt University of Applied Science, Bernburger Str. 55, 06366 Koethen, Germany

paidarm@vscht.cz

Elektrochemická redukce dusičnanových iontů je trvale předmětem vědeckého zájmu. Je to dáno především skutečností, že dusík nabývá oxidačních stavů v rozmezí –III až +V. Takže redukce dusičnanů může probíhat různými mechanismy¹. Dusičnany zároveň představují jeden z nejvýznamnějších polutantů životního prostředí. Proto jsou stále zdokonalovány elektroanalytické metody stanovení dusičnanů založené na jejich redukcí². V neposlední řadě jsou rovněž vyvíjeny technologie elektrochemické redukce dusičnanů pro dekontaminaci pitných a technologických vod^{3,4}. Mechanismus elektrochemické redukce dusičnanových iontů je silně závislý na složení a pH použitého elektrolytu. Dalším významným faktorem je volba materiálu katody. Dosud publikované práce byly prováděny převážně v silně kyselém nebo silně alkalickém prostředí. Pouze minimum prací se zabývá neutrálními nebo slabě alkalickými roztoky. V této práci byla studována elektrochemická redukce dusičnanových iontů v roztoku 1 M-NaHCO₃ na paládiové katodě. Paládium bylo vybráno jako materiál s vysokou selektivitou na žádoucí konečný produkt redukce – dusík⁵. Elektrochemická redukce byla studována voltametricky na rotační diskové elektrodě. Proti očekávání nebyla ve studovaném roztoku na paládiové elektrodě zaznamenána žádná elektrokatalytická aktivita na redukcí dusičnanů. Pd katalyzátory modifikované Cu jsou známé vysokou účinností při chemické redukcí dusičnanů vodíkem, proto byly do roztoku přidány ionty mědi. Výrazný nárůst aktivity bylo možné pozorovat již od koncentrace Cu 0,3 mg.dm⁻³. Následné zvyšování koncentrace Cu v roztoku již nevedlo k dalšímu nárůstu aktivity. Na druhou stranu však během chronoamperometrických experimentů byl při uvedené koncentrací Cu pozorován pokles elektrokatalytické aktivity v čase. Pro dlouhodobé zachování elektrokatalytické aktivity je nutné udržovat v roztoku koncentrací Cu minimálně 10 mg.dm⁻³. Provedené experimenty prokázaly význam mědi jako promotoru redukce dusičnanových iontů na Pd elektrodě v koncentrovaném roztoku HCO₃⁻.

Tato práce vznikla s podporou grantu MSM223100001, MŠMT ČR.

LITERATURA

1. Latimer W.: *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution*. Prentice – Hall, London 1952.
2. Davis J., Moorcroft M. J., Wilkins S. J., Compton R. G., Cardosi M. F.: *Electroanalysis* 12, 1363 (2000).
3. Genders J. D., Hartsough D., Hobbs D. T.: *J. Appl. Electrochem.* 26, 1 (1996).
4. Paidar M., Bouzek K., Bergmann H.: Selective nitrate removal from the drinking water by ion exchange combined with electrochemical treatment of regeneration solution. 53rd ISE Annual Meeting, Düsseldorf, Germany, September 15–20 2002. Düsseldorf 2002.
5. de Vooy A. C. A., van Santen R. A., van Veen J. A. R.: *J. Mol. Catal., A* 154, 203 (2000).

8L-08**VPLYV RÝCHLOSTI MIEŠANIA NA ÚČINNOSŤ POKOVOVANIA ŽELEZNÉHO PRÁŠKU BINÁRNÝM POVLAKOM Ni-Co****VERONIKA BARINKOVÁ, RENÁTA ORINÁKOVÁ a FRANTIŠEK KALAVSKÝ***Ústav chémie – FACH, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzsova 11, 041 54, Košice, Slovenská republika
vbarinkova@pobox.sk*

Elektrolytické nanášanie povlaku na práškové častice je novou cestou aplikácie fluidného lôžka a je požadované pre vylepšenie základných vlastností materiálov v práškovej metalurgii, mikro-elektrotechnike a dekoratívnom priemysle. Veľkou výhodou fluidného lôžka v procese elektrolytického pokovovania je rovnomerná hrúbka povlaku.

Jedným z dôležitých faktorov ovplyvňujúcich elektrochemický proces vylučovania povlaku na práškový materiál je kvalita kontaktu medzi časticami a tuhú elektródou. V okamihu dotyku častice s elektródou dochádza k prenosu náboja teda k elektrolytickému vylučovaniu. Pri optimalizácii základných experimentálnych podmienok pri procese elektrochemického vylučovania povlaku je potrebné udržiavať častice železného prášku vo fluidnom stave, teda kontrolovať rýchlosť miešania dispergovaných častíc v elektrolyte.

V našej problematike sa zameriavame na elektrolytické vylučovanie binárneho povlaku Ni-Co na práškové častice železa. Nikel, kobalt a ich zliatiny sú obľúbené materiály v elektrotechnickom priemysle pre ich feromagnetické vlastnosti.

V tomto príspevku bol študovaný vplyv rýchlosti miešania dispergovanej sústavy elektrolyt – častice na účinnosť elektrochemického pokovovania.

Zistilo sa, že optimálna rýchlosť miešania počas vzlučovania binárneho povlaku Ni-Co na Fe prášok je 600–700 ot.min⁻¹. Množstvo kovového povlaku bolo pri tejto (uvedenej) rýchlosti maximálne.

Práca bola finálne podporená GASR, VEGA, č. projektu 1/9038/02.

8L-09**SONOCHEMIE – ŠÍŘENÍ ULTRAZVUKU A PROBLÉM ROZLOŽENÍ JEHO INTENZITY V REAKTORU****JIŘÍ KLÍMA***Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 192 23 Praha 8
klima@jh-inst.cas.cz*

Veškeré mechanismy, kterými působí ultrazvuk na chemické a elektrochemické procesy předpokládají existenci kavitace. Ke kavitaci může docházet pouze tehdy, je-li intenzita ultrazvuku vyšší než tak zvaný kavitační práh (cavitation threshold, při atmosferickém tlaku, 20 kHz, ve vodě asi 0.33 W.cm⁻²). Aby docházelo k požadovanému efektu, je tedy nutné aby intenzita v daném místě (okolí elektrody, povrch katalyzátoru a pod.) byla dostatečně velká. Intenzita ultrazvuku a její rozložení v reakční nádobě je tak, spolu s frekvencí, nejdůležitějším parametrem ultrazvukového pole.

K měření intenzity ultrazvuku se v sonochemii nejčastěji používá kalorimetrie, která je pokládána za absolutní (t.j. ne jen relativní) metodu. Při této metodě se kalorimetricky změří množství energie absorbované v reaktoru za jednotku času ($W_{\text{abs}} = dQ/dt$) a předpokládá se, že podíl této hodnoty a plochy A , kterou vstupuje do reaktoru je roven intenzitě:

$$I_{\text{US}} = \frac{W_{\text{abs}}}{A}$$

Ukážeme, že tento předpoklad není často splněn, že tento přístup vede k chybným výsledkům a že interpretace naměřených veličin je, zejména při vyšších hodnotách (nad kavitačním prahem), problematická. Výsledky jsou zkresleny zejména nedokonalou absorpcí ultrazvuku a interferencí po odrazech od stěn nádoby.

Proto je často vhodnější pro určení intenzity vycházet z odhadů na základě znalostí o přenosu ultrazvukové energie od zdroje do roztoku a šíření ultrazvuku (směrovost zdroje, absorpce ultrazvuku, reflexe) v nádobce. Bude ukázáno, jak je možno tyto znalosti využít k optimalizaci experimentálního uspořádání (volba velikosti ultrazvukového nástavce, tvaru nádoby a pod.).

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury AV ČR (grant č. A4040304).

LITERATURA

1. Klíma J., Bernard C., Degrand C.: J. Electroanal. Chem. 367, 297 (1994).
2. Klíma J., Bernard C., Degrand C.: Chem. Listy 89, 587 (1995).
3. Klíma J., Bernard C., Degrand C.: J. Electroanal. Chem. 399, 147 (1995).
4. Klíma J., Bernard C.: J. Electroanal. Chem. 462, 181 (1999).
5. Klíma J., Ludvík J.: Coll. Czech. Chem. Commun. 65, 941 (2000).
6. Klíma J.: Ultrasonics Sonochemistry, submitted 2004.

8L-10

ULTRAZVUKOVÁ SPEKTROMETRIE A KONFORMAČNÍ CHOVÁNÍ BIKOLOIDŮ

MILOSLAV PEKAŘ, DANIELA ŠMEJKALOVÁ
a JIŘÍ KUČERÍK*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT
v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
pekar@fch.vutbr.cz*

Ultrazvuková spektroskopie je již dlouho využívána ke studiu makroskopických objektů (defektoskopie, lékařství), v koloidní oblasti ke stanovení velikosti částic nebo zeta-potenciálu. Nedávno se na trhu objevily ultrazvukové spektrometry s vysokým rozlišením, které podstatně rozšiřují aplikační možnosti této techniky v rámci koloidní chemie. Příspěvek informuje o principech a možnostech ultrazvukové spektroskopie obecně a uvádí naše vlastní zkušenosti s její aplikací na studium konformačního chování biokoloidů.

Ultrazvuková spektroskopie zachycuje vliv studovaného vzorku na šíření zvukového vlnění vysokých frekvencí. Základními měřenými parametry jsou rychlost (zvuku) a zeslabení. Rychlost šíření ultrazvuku je určena hustotou a elasticitou prostředí. Je extrémně citlivá k uspořádání molekul prostředí, jeho složení a mezimolekulovým interakcím. Zeslabení je dáno ztrátou energie při (periodické) kompresi a dekompresi prostředí vlivem šířící se ultrazvukové vlny. Detekuje velikosti částic a mikrostrukturu prostředí a jejich změny, je citlivá na rychlé chemické reakce.

Aplikační část příspěvku ukáže změny parametrů ultrazvukové vlny na konformační chování huminových kyselin po přidavku organické nebo minerální kyseliny. Data ukazují, že dochází k okamžitému kolapsu supramolekulové struktury, následovanému postupnou rekonformací trvající až několik hodin. Vzhledem k nižším hodnotám pH a vyššímu stupni protonizace je typ nového uspořádání determinován přednostní vazbou huminových kyselin přes vodíkové můstky v porovnání s původními π - π , CH- π interakcemi případně Coulombovskými silami. Změněné a vypočtené parametry pak reflektují změny v kompresibilitě a uspořádání huminových molekul. Rovněž přidavek aromatických látek typu π -elektron donorů a akceptorních vykazuje změny související s přeskupením a odlišným typem interakcí v porovnání s původním vzorkem. Experimentální data získaná touto metodou nepodporují model micelárního charakteru uspořádání huminových molekul, ukazují spíše na „nahodilé“ uspořádání molekulových klubek.

8L-11

COMPARISON OF ESTIMATION METHODS FOR VAPORIZATION ENTHALPY AND ENTROPY DETERMINATION OF PURE ORGANIC COMPOUNDS

ZDEŇKA KOLSKÁ^a, VLASTIMIL RŮŽIČKA^b,
and RAFIQUL GANI^c*^aDepartment of Chemistry, Faculty of Education, J. E. Purkyně University, České Mládeže 8, 40096 Ústí nad Labem, Czech Republic, ^bDepartment of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 16628 Prague 6, Czech Republic, ^cDepartment of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark
kolska@pf.uje.cz, vlastimil.ruzicka@vscht.cz,
rag@kt.dtu.dk*

A new group contribution method approach we have applied for estimation of vaporization enthalpy and entropy of pure organic compounds. This method consists in performing the estimation at three levels. The first level uses simple group contributions that enable a description of a wide variety of organic compounds. However, the first level contributions are not capable of capturing the proximity effect and differences between isomers. For this reason this level is able to correctly estimate values for only simple and monofunctional compounds. The second and third levels therefore involve the bigger and more complex groups that permit a better description of polyfunctional compounds, differentiation between isomers and also the capturing of the proximity effect. As a result this method is able to distinguish between some isomers, which is its unique feature in comparison with other common group contribution methods. The original method was modified and extended about 30 new groups especially for a describing of molecules containing atoms of oxygen, fluorine and silicon.

Large databases of critically evaluated data were used to determine group contributions. A database of vaporization enthalpy consists of calorimetrically measured experimental data from the DDBST package², from the compilation by Majer and Svoboda³, and some values derived from vapour pressure data.

Group contributions have been developed for estimation of vaporization enthalpy and entropy at 298.15 K and at normal boiling temperature with a following results:

- enthalpy of vaporization at 298.15 K: 2.2 per cent (for 790 compounds)
- enthalpy of vaporization at normal boiling temperature: 2.6 % (for 601 compounds)
- entropy of vaporization at 298.15 K: 2.3 % (for 790 compounds)
- entropy of vaporization at normal boiling temperature: 1.9 % (for 601 compounds)

Obtained results we compared with other estimation

methods (not only group contributions approaches) published earlier. Due to universality and ability to distinguish between isomers in some cases the new method seems to be more suitable for these predictions.

LITERATURA

1. Marrero J., Gani R.: *Fluid Phase Equilib.* 183–184, 183 (2001).
2. *Pure Component Properties, Dortmund Data Bank, Database: Pure Component Properties.* Dortmund Data Bank (2001).
3. Majer V., Svoboda V.: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Data Series No. 32, Blackwell, Oxford (1985).

8L-12

THERMODYNAMICS OF THE MOLTEN SYSTEM Al – Na

VLADIMÍR DANIELIK^a, MICHAL KORENKO^b, and PAVEL FELLNER^a

^aSlovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Department of Inorganic Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^bInstitut of Inorganic Chemistry SAS, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovak Republic, vladimir.danielik@stuba.sk, uachmiko@savba.sk

The content of sodium in molten aluminium during electrolysis of the molten system $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaCl} - \text{Al}_2\text{O}_3$ was investigated at the temperatures 750 °C, 890 °C and 1000 °C. Simultaneously, the cathodic overvoltage was measured. However, saturation of aluminium with sodium could not be achieved by electrolysis of a cryolite-based electrolyte. To achieve saturation of sodium in liquid aluminium the eutectic mixture $\text{NaF} - \text{NaCl}$ was used as electrolyte.

The experiments were carried out below and above the boiling point of sodium at atmospheric pressure (883 °C). In this case, saturation of the molten aluminium with sodium was reached. These data were used to develop of a thermodynamic model of the molten Al – Na alloy.

The literature data on the phase diagram of the system Al – Na are compared with the results of this work. The possible reasons for discrepancies with the work of Hansen¹ and Hansen et al.² will be discussed.

This work was supported by the Slovak Grant Agency (VEGA 1/9426/02).

REFERENCES

1. Hansen S. G.: Ph.D. Thesis, NTNU Trondheim, Nor-

way, 2001.

2. Hansen S. G., Tuset J. K., Haarberg G. M.: *Metall. Mater. Trans.*, B 33B, 577 (2002).

8L-13

VLIV STUPNĚ SULFONACE NA MECHANICKÉ A TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI MEMBRÁN NA BÁZI POLY(2,6-DIMETHYL-1,4-FENYLENOXIDU)

KAREL BOUZEK^a, PETRA PODUBECKÁ^a, SABINA MORAVCOVÁ^a a JAN SCHAUER^b

^aÚstav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6 bouzekk@vscht.cz, schauer@imc.cas.cz

Polymerní funkcionalizované membrány patří do skupiny materiálů procházejících v posledních dvou desetiletích rychlým rozvojem. Je to dáno širší jejich uplatnění, která zasahuje například do oblasti elektrochemických senzorů, separačních procesů nebo rovněž zdrojů elektrické energie. V každé z těchto oblastí jsou na materiál membrány kladeny odlišné požadavky a je tedy nutno jejich vlastností a tím i složení přizpůsobovat předpokládané oblasti jejich použití.

Předkládaná práce navazuje na základní studii vlastností sulfonované membrány na bázi polyfenylenoxidu¹ iniciované snahou posoudit potenciál využití tohoto materiálu jako náhrady perfluorovaných sulfonovaných membrán používaných v současnosti v palivových článcích typu PEM (Proton Exchange Membrane). Studovány byly membrány sulfonované do dvou stupňů s různými přísadami síťujících činidel. Jak vyplynulo z výsledků, rostoucí stupeň sulfonace má pozitivní vliv na jejich elektrochemické charakteristiky. Studie se však blíže nevěnovala mechanickým vlastnostem studovaných membrán.

Cílem předkládané práce bylo kvantifikovat vliv stupně sulfonace na charakteristiky membrány nejen z elektrochemického hlediska, ale rovněž z pohledu mechanické a chemické odolnosti výsledného materiálu. Jak ukázaly výsledky provedené studie, membrána se stává elektrochemicky aktivní od stupně sulfonace vyššího než 10 %. Její iontově výměnná kapacita a protonová vodivost pak výrazně roste se stupněm sulfonace po překročení 20 %. Do stupně sulfonace 30 % nejsou vzrůstající funkcionalizací membrány významně ovlivněny její mechanické vlastnosti. Jeho další nárůst je však spojen s významným zhoršením mechanické a chemické odolnosti membrány. To je způsobeno především extrémním nárůstem množství solvatační vody uvnitř membrány.

Tato práce vznikla s podporou MŠMT ČR v rámci Výzkumného záměru číslo MSM 223100001.

LITERATURA

1. Bouzek K., Moravcová S., Samec Z., Schauer J.: *J. Electrochem. Soc.* 150, E329 (2003).

8L-14

ELECTRON CORRELATION EFFECTS ON THE NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ACETYLENE AND ITS DERIVATES

MIROSLAV MEDVEĎ^a, JOZEF NOGA^{b,c}, DENIS JACQUEMIN^d, and ERIC A. PERPETE^d

^a Department of Chemistry, Matej Bel University, Tajovského 40, 97400 Banská Bystrica, ^b Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Science, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, ^c Department of Physical and Theoretical Chemistry, Comenius University, 842 15, Bratislava, ^d Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium
medved@fpv.umb.sk, jozef.noga@savba.sk,
eric.perpete@fundp.ac.be, denis.jacquemin@fundp.ac.be

Organic molecular materials are nowadays increasingly being recognized as the promising nonresonant (nonabsorptive) nonlinear optical (NLO) materials¹ because their molecular nature (π bonding) combined with the versatility of synthetic chemistry can be used to alter and optimize molecular structure to maximize nonlinear responses and other properties. The conjugation in organic molecules makes their theoretical investigation sensitive to the inclusion of electron correlation. Although the electron correlation is generally considered as essential for evaluation of the electronic component of NLO properties, the level of a correlation method necessary to accurately estimate the vibrational component, whose importance particularly for higher-order hyperpolarizabilities is now fully established, remains opened.

In our study, acetylene (C_2H_2), fluoroacetylene (HCCF) and difluoroacetylene (C_2F_2) containing a triple bond and increasing number of highly polar ends have been selected to investigate the electron correlation and the vibrational motion effects on the linear and non-linear molecular properties. The electron correlation has been treated by the MP2, DFT (B3LYP and B98) and CC methods, treatment of the vibrational effects was based on the NR finite field method formulated by Kirtman and co-workers².

Our main conclusion is that for evaluation of both electronic and vibrational parts of (hyper)polarizabilities, the MP2 theory appears to be a reasonable compromise of the computational demands and the required accuracy. From the tested DFT methods, the hybrid B98 method seems to be appropriate in predictions of both electronic and vibrational polarizabilities and the first hyperpolariza-

bilities. For evaluation of the second hyperpolarizabilities, other functionals should probably be sought.

The authors acknowledge the financial assistance of the Commissariat Général aux Relations Internationales (CGRI, Belgium) and the Slovak Academy of Science (SAS, Slovakia). This work has also been supported by the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic (VEGA, Projects No. 1/0115/03 and 2/3103/03).

REFERENCES

1. Champagne B., Kirtman B.: in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, vol. 9: *Nonlinear Optical Properties*, (H. S. Nalwa, ed.), str. 63. Academic Press, San Diego 2001.
2. Bishop D. M., Hasan M., Kirtman B.: *J. Chem. Phys.* 103, 4157 (1995).

8L-15

INFLUENCE OF ADDITIVES ON ACTIVATION PARAMETERS OF POLY(VINYL CHLORIDE) THERMAL DEGRADATION

ERIK KLEIN and PAVEL KOVAŘÍK

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37, Bratislava
erik.klein@stuba.sk*

Low stability is an inherent property of poly(vinyl chloride) (PVC). Presence of oxygen causes a pronounced increase in the rate of thermal dehydrochlorination (DHC). In order to prevent the degradation, stabilizers and antioxidants are added to the plastic¹⁻⁴.

The aim of this work is to evaluate the activation parameters of DHC of the samples containing antioxidants Irganox E 201 (α -tocopherol) or Irganox 1010 and of the sample containing CaO, which acts as HCl trap and on their basis to compare effectiveness of these additives.

We have prepared samples with 2 % wt. of the antioxidant and the sample containing 2 % wt. of CaO. Degradation of the film samples in nitrogen and in the air was followed at 5 temperatures from the range 160–190 °C and rate constants of DHC were evaluated. Activated complex theory enables us to determine activation entropy, ΔS^\ddagger , and activation energy, E_a , values.

In the nitrogen DHC of the sample containing CaO proceeds with the lowest rate because CaO is very effective HCl trap. In the air DHC rate of this sample is slightly higher and comparable with DHC rate of the sample containing Irganox 1010. Homolytic cleavage of the –OH group of the tocopherol causes the rise of the DHC rate through generated radicals especially in nitrogen. Irganox 1010 can significantly slow down the DHC rate. Rate is

similar in both atmospheres that confirms its antioxidant effect.

Degradation of the samples with CaO and Irganox E 201 is faster in the air, especially for lower temperatures. Irganox E 201 is in the air less effective than Irganox 1010, this antioxidant can not be considered as suitable antioxidant for PVC, though it is very effective for polypropylene and polyethylene⁴. Catalytic influence of the O₂ induces the fall in the activation energy in comparison with DHC in N₂. This can be eliminated by Irganox 1010. All additives are better HCl traps in nitrogen.

REFERENCES

1. Vymazal Z., Czako E., Volka K., Stepek J.: *Eur. Polym. J.* 16, 149 (1985).
2. Titow W. V.: in *PVC Plastics. Properties, Processing and Applications*. Elsevier Publishers, New York 1990.
3. Wolf R., Kaul B. L.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A20*, 475 (1992).
4. Al-Malaika S., Issenhuth S.: *Polym. Degrad. Stab.* 72, 303 (2001).

9L-01

NOVÉ METÓDY MODIFIKÁCIE HYDROXYE-TYLCELULÓZY VEDÚCE K BIOSURFANTOM

SLÁVKA MINÍKOVÁ^a, IVA SROKOVÁ^a, ANNA EBRINGEROVÁ^b a ZDENKA HROMÁDKOVÁ^b

^a Fakulta priemyselných technológií TnU AD, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, ^b Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 842 38 Bratislava
 minikova@fpt.tnuni.sk, sroková@fpt.tnuni.sk, chemebri@savba.sk

Polysacharidy a sacharidy po jednoduchej chemickej modifikácii vytvoria zaujímavú skupinu polymérnych biosurfaktantov, ktoré možno zaradiť k chemickým špeciálitám.

Parciálnou hydrofobizáciou polysacharidov s vyššími acylhalogenidmi, ale aj účinkom zmiešaných anhydridov pripravených, *in situ* sa pripravili nízkosubstituované estery resp. zmiešané estery, ktoré majú vlastnosti povrchovo-aktívnych látok^{1,2}. V nadväznosti na naše predchádzajúce práce sa uskutočnila parciálna hydrofobizácia hydroxyetylcelulózy (HEC) nekonvenčnou metódou – transesterifikáciou s metylesterom kyseliny laurovej a metylesterom repkového oleja známou z modifikácie celulózy a amylozy³.

V príspevku, okrem charakterizácie pripravených esterov HEC FTIR spektrami, budú uvedené aj niektoré výsledky testovania z hľadiska povrchovo-aktívnych vlastností a dosiahnuté výsledky budú porovnané s vlastnosťami esterov pripravených konvenčnými metódami.

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory slovenskej grantovej agentúry VEGA 2/3162/23 ako aj finančnej podpory agentúry na podporu vedy a techniky SR projekt APVT – 51 – 015 – 802.

LITERATÚRA

1. Sroková I., Minišková S., Ebringerová A., Sasinková V., Heinze Th.: *Tenside Surf. Det.* 40, 73 (2003).
2. Sroková I., Tomanová V., Ebringerová A., Heinze Th.: *Macromol. Mater. Eng.* 289, 63 (2004).
3. Girardeau S., Aburto J., Vaca-Garcia C., Alric I., Borredon E.: *European Symp. In Industr. Crops and Prod., Bonn* 1999. P 129 (Zborník), Bonn 1999.

9L-02

FENOLICKÉ A PIPERIDINOVÉ OLIGOMERNÍ ANTIDEGRADANTY NA BÁZI KAPALNÉHO KAUCUKU – ČIŠTĚNÍ A CHARAKTERIZACE

JIŘÍ PODEŠVA, JANA KOVÁŘOVÁ, JIŘÍ SPĚVÁČEK a JAROSLAVA STRNADOVÁ

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
 podesva@imc.cas.cz

Význam tzv. kapalných kaučuků (tj. polybutadienů s nízkou molární hmotností, oligobutadienů), zejména těch, které nesou reaktivní koncové skupiny (hydroxy, amino, kyano apod.), rychle roste. Např. hydroxytelechelické oligobutadieny mohou sloužit jako α, ω -dioly pro přípravu elastomerních polyurethanů¹. V důsledku přítomnosti olefinických dvojných vazeb v řetězcích však tyto materiály snadno podléhají nežádoucím oxidačním změnám. Proto je důležité je vhodně stabilizovat.

Klasické nízkomolekulární stabilizátory však mohou – zejména za vyšších teplot – z matrice postupně vytékat či být vymyty kapalinou. Proto se v poslední době uplatňují i systémy, ve kterých jsou antidegradací struktury připojeny chemickou vazbou k poly- či oligomernímu řetězci (cit.²).

Přeměna (modifikace) oligobutadienů typu Krasol® (Kaučuk Kralupy) na antidegradanty je zároveň vítaným rozšířením aplikačních možností těchto produktů.

Syntetizovali jsme oligobutadieny nesoucí na bočních řetězcích dva typy struktur: jednak fenolický antioxidační systém odvozený od Irganoxu 1076 (cit.³), jednak světelně stabilizační systém (HALS) odvozený od 2,2,6,6-tetramethyl-piperidinu (cit.⁴).

Metody termické analýzy, kterými tyto materiály charakterizujeme z hlediska jejich výsledné stabilizační účinnosti, jsou velmi citlivé na přítomnost i malých množství nežádoucích příměsí. Vypracovali jsme proto metody čištění a charakterizace těchto látek. Modifikované oligobutadieny byly podrobeny opakovaným extrakcím: přidávkou srážedla k jejich koncentrovaným roztokům vznikala emulze, která byla dělena centrifugací, kdy sediment je obohacen žádoucím produktem a supernatant nečistotami. Čistota produktu byla kontrolována HPLC na reverzní fázi C18 s UV detekcí. Vyčištěný produkt byl molekulárně charakterizován metodami elementární analýzy, ¹H NMR a SEC.

Příspěvek byl vypracován v rámci projektu č. 203/03/0617 podporovaného Grantovou agenturou ČR.

LITERATURA

1. Pytela J., Sufčák M., Čermák J., Drobny J. G.: *Polyurethanes Expo 1998, Dallas, September 17-20, 1998. Proceedings*, str. 563. Dallas 1998.

- Crawford J. C.: Prog. Polym. Sci. 24, 7 (1999).
- Podešva J., Kovářová J.: J. Appl. Polym. Sci. 87, 885 (2003).
- Podešva J., Kovářová J., Strnadová J.: 18th Bratislava International Conference on Modified Polymers, Stará Lesná, Slovak Republic, October 5-8, 2003, Proceedings, poster P46, str. 96. Stará Lesná 2003.

9L-03

BIOSURFAKTANTY Z OBNOVITEĽNÝCH RASTLINNÝCH ZDROJOV

**P. SKALKOVÁ^a, I. SROKOVÁ^a,
A. EBRINGEROVÁ^b a Z. HROMÁDKOVÁ^b**

^a *Fakulta priemyselných technológií, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov,* ^b *Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava Slovensko*
petra.skalova@post.sk, chemembri@savba.sk

Polysacharidy rastlinného pôvodu patria medzi obnoviteľné suroviny, ktoré sa v súčasnosti považujú za strategické zdroje pre rozvoj *zeleného priemyslu*. V poslednom desaťročí narastá záujem o tzv. funkčné biopolyméry, najmä o rôzne typy polysacharidov rastlinného a mikrobiálneho pôvodu, okrem iného aj pre výrobu tenzidov. Vo výskume prípravy nových funkčných biopolymérov polysacharidových derivátov sa často používa najmä celulóza, jej deriváty, ďalej škrob, xylány alebo hemicelulózy izolované z kukuričných vretien alebo bukoveho dreva. Xylány obsiahnuté v častiach bunkových stien vyšších rastlín a niektorých riasach sa stali predmetom biotenzidového výskumu, taktiež majú perspektívne veľký význam v priemyselných aplikáciách, hlavne v potravinárskom farmaceutickom priemysle. V predchádzajúcich prácach študovali povrchovo-aktívne vlastnosti uvedených xylánov^{1,2}. Všetky nami testované rôzne druhy xylánov znižovali povrchové napätie vody a zároveň sa vyznačovali výbornými emulgačnými účinkami typu olej/voda¹. Vodorozpuštné deriváty xylánov z bukoveho dreva a ich sulfoetylové deriváty sa hydrofobizovali do nízkych DS, zavedením dlhých alkylových reťazcov účinkom lauroylbromidu v prostredí dimetylsulfoxidu. Pripravené alkylétery znižujú povrchové napätie vody, vyznačovali sa pozoruhodnými emulgačnými účinkami a stabilizáciou polysacharidovej – proteínovej peny vplyvom vysokej teploty². V príspevku bude uvedená parciálna hydrofobizácia xylánov, ktorá vedie k príprave esterov xylánov a to klasickou metódou ako aj nekonvenčnými metódami: zo zmiešaných anhydridov pripravených *in-situ* z vyšších mastných kyselín a acetanhydridu³ a reesterifikáciou s vinylaurátom⁴. Esterifikácie sa uskutočnili zámerne do nízkych DS, aby sa pripravili vodorozpuštné deriváty. Pripravené deriváty sa charakterizovali FTIR spektrami a študovali sa ich povrchovoaktívne vlastnosti (povrchové napätie, emulgačné účinnosti, tvorba peny,...).

Podakovanie Ing. V. Sasinkovej za nameranie FTIR spektier.

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory slovenskej grantovej agentúry VEGA 2/3162/23 ako aj finančnej podpory agentúry na podporu vedy a techniky SR projekt APVT - 51-015-802.

LITERATURA

- Sroková I., Ebringerová A., Talába P., Hromádková Z.: Carb. as Org. Raw. Materials. 17, 118 (1998).
- Ebringerová A., Sroková I., Talába P., Kacuráková M., Hromádková Z.: J. Appl. Polym. Sci. 66, 1523 (1998).
- Vana-Garcia C., Thiebaug M. E., Gozzelino G.: J. Anv. Chem. Soc. 75, 315 (1998).
- Heinze T., Dicke R., Koschella A., Kull A. H., Kolhr E. A., Koch W.: Macromol. Chem. Phys. 201, 627 (2000).

9L-04

**CHEMICKÁ MODIFIKÁCIA
4 – O – GLUKURÓNOXYLÁNU**

A. ŽOLDÁKOVÁ^a, I. SROKOVÁ^a, A. EBRINGEROVÁ^b a Z. HROMÁDKOVÁ^b

^a *Fakulta priemyselných technológií, TnU AD, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov,* ^b *Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovensko*
zoldakova@zoznam.sk, chemembri@savba.sk

Nízkomolekulové prírodné polyméry sa často vyskytujú ako sprievodné látky v drevnej hmote. Medzi takéto možno zaradiť vodorozpuštné xylány a oligoxylány z bukoveho dreva alebo z iných zdrojov. Ich chemickou modifikáciou možno získať vodorozpuštné estery alebo étery, u ktorých sa predpokladajú povrchovo-aktívne vlastnosti. Chemické modifikácie prírodných biopolymérov, najmä celulózy, jej derivátov, hemicelulózy a škrobu sú v literatúre často uvádzané. Najčastejšie sa uskutočňuje alkylácia a acylácia. V poslednom období pri príprave esterov polysacharidov je snaha nahradiť klasické metódy nekonvenčnými aby sa odstránil problém vznikajúceho halogenovodíka. Medzi nekonvenčné metódy patrí reesterifikácia a reakcie s anhydridmi pripravenými *in situ*. V predchádzajúcich prácach sme sa venovali alkyláciám a acyláciám komerčne dostupných polysacharidov ako sú CMC (cit.^{1,2}) a HEC (cit.³). Alkylétery sa pripravili z CMŠ (cit.⁴) ako aj z xylánu a jeho sulfoetyl derivátu⁵. V súvislosti s predpokladanou ľahšou biologickou odbúrateľnosťou sa naša pozornosť sústredila na prípravu esterov z rôznych polysacharidov. V tejto práci budú uvedené výsledky esterifikácie vodorozpuštných xylánov rôznej molekulovej hmotnosti konvenčnými i nekonvenčnými metódami, ich charakterizácia a štúdium ich povrchovo-

aktivních vlastností.

Ďakujem Ing. Sasinkovej V. za nameranie FT-IR spektier.

Táto práca bola vypracovaná za finančnej podpory slovenskej grantovej agentúry VEGA, číslo 2/3162/23 ako aj agentúry na podporu vedy a techniky SR projekt APVT – 51-015-802.

LITERATÚRA

1. Sroková I., Talába P., Hodul P., Balážová A.: *Tenside Surf. Det.* 35, 342 (1998).
2. Sroková I., Tománová V., Ebringerová A., Malovíková A., Heinze T.: *Macromol. Mater. Eng.* 289, 63 (2004).
3. Sroková I., Miníková S., Ebringerová A., Sasinková V., Heinze T.: *Tenside Surf. Det.* 40, 73 (2003).
4. Sroková I., Ebringerová A., Heinze T.: *Tenside Surf. Det.* 38, 277 (2001).
5. Ebringerová A., Sroková I., Talába P., Kačuráková M., Hromádková Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1523 (1998).

9L-05

SPECTRAL PROPERTIES OF SINGLET AND TRIPLET STATE OF PROBES BASED ON PYRENE AND PIPERAZINE IN SOLUTION AND POLYMER MATRICES

PAVOL HRDLOVIČ^a, ŠTEFAN CHMELA^a, JOZEF KOLLÁR^a MOHAMED SARAKHA^b, and GHISLAIN GUYOT^b

^aPolymer Institute, Centre of Excellence for Degradation of Biopolymers, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava, Dúbravská cesta 9, Slovakia, ^bLaboratoire de photochimie moléculaire et macromoléculaire, UMR CNRS 6505, Université Blaise Pascal, F-63177 Aubière-Cedex, France
upolhrdl@savba.sk

The singlet route of deactivation of fluorescence probe, composed of pyrene and piperazine [15-(1-pyrenyl)-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecane] was examined. It was spectrally characterised and its properties compared with its precursors as pyrene and 1-bromopyrene. Spectral measurements were performed in solution (methanol, chloroform, cyclohexane) and in polymer matrices as polystyrene, polymethyl methacrylate and polyvinylchloride. Absorption spectra of the probe exhibited less resolved vibrational spectra as its constituents as pyrene or 1-bromopyrene. Absorption spectra of the probe have got similar shape in solvents as well as in all used polymer. Fluorescence spectrum of the probe represents a broad band without any vibrational structure in all solvents and polymers matrices. The vibrational structure of fluores-

cence of pyrene and 1-bromopyrene under the same conditions is well preserved in absorption as well as in emission spectra. Quantum yield of fluorescence of the probe is slightly higher than anthracene in methanol. The quantum yield of the probe relative to anthracene lies in the range 2 to 9 in solvents and polymer matrices and it is influenced by oxygen. The life-time of fluorescence of novel probe is around 5 ns. The position of the maximum of fluorescence spectra is shifted bathochromically with the concentration of the probe in polymer film, which is not observed for pyrene and 1-bromopyrene under the same conditions.

The triplet route of deactivation of probes based on chromophore – pyrene and sterically hindered amine of piperazine type was examined by laser flash photolysis. For this type of probes under study, the formation of the triplet state with absorption in the range 360–550 nm occurred at 355 nm laser excitation. The formation and properties of triplet state transient were compared for probe with direct link between pyrene and piperazine with that of methylene bridge. Triplet states of pyrene chromophore of all probes were quenched by oxygen with rate constant about $2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Intermolecular quenching of triplet states of the parent probes by *N*-oxyl (1-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine) was rather low for pyrene based probes about $5 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The efficiency of intramolecular quenching in oxidized probe (7-oxo-15-(1-pyrenylmethyl)-7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecane-14,16-dione) was not very effective either.

The authors thank Slovak grant Agency VEGA for financial support through projects 2/3002/23 and 2/2042/22 and bilateral French Slovak scientific and technological Cooperation for mobility support.

9L-06

TEPELNÁ DEGRADACE A STABILIZACE PVC ORGANO-Sn(IV) SLOUČENINAMI

JURAJ KIZLINK

Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118., 612 00 Brno
kizlink@fch.vutbr.cz

Od poslední sumarizace této problematiky¹ se hodně vědců snažilo dále řešit tento problém hlavně použitím nových metod. Kromě dehydrochlorace a vzniku labilních center v polymeru² je zde i růst konjugovaných polyenových sekvencí³ s následkem mechanooxidace a termooxidace⁴. Přítomnost různých defektů v řetězci jako i nečistot proces značně urychluje i v zesíťovaném polymeru⁵. Degradaci lze účinně retardovat použitím různých stabilizátorů jako kovových mýdel a organocinů.

Dlouho diskutovanou otázkou o mechanismu stabilizace (blokace HCl, výměnná reakce, eliminace zipové reakce) zatím žádná ze známých teorií (Frye-Horst, Minsker, Scott, Michel) uspokojivě nevyřešila⁶. Při použití maleiná-

tů je zde důležitou i Diels-Alderova reakce a u merkaptokarboxylátů zase vznik silnější sírné vazby po výměnné reakci, přičemž zlepšení nastane i použitím organických kostabilizátorů⁷. Novější polaronová teorie zahrnuje kromě vlivu allylových struktur a Lewisových kyselin také izomerizaci a cyklizaci polymerního řetězce⁸ a organociničitě sloučeniny jsou zde nejlepšími stabilizátory⁹. Přísada různých plastifikátorů a živic také spomaluje proces dehydrochlorace. Významnou měrou se na stabilizaci podílejí také fenolické antioxidanty, které kromě dehydrochlorace také účinně terminují růst polyenových sekvencí a proto je jejich přísada k organociničitým stabilizátorům zde velmi výhodná¹⁰.

LITERATURA

1. Kizlink J.: Chem. Listy 90, 147 (1996).
2. Starnes W. H. Jr., Chung H., Wojciechowski B.: Polymer Prepr. 34, 114 (1993).
3. Bacaloglu R., Fisch M.: Polym. Degr. Stabil. 45, 301, 315 (1994).
4. Scott G.: Polym. Degr. Stabil. 48, 315 (1995).
5. Owen E. D., Shah M., Twigg M. V.: Polym. Degr. Stabil. 51, 151 (1996).
6. Starnes W. H. Jr.: ACS, Div. Polymer Chem. 35, 425 (1994).
7. Garrigues C., Guyot A., Tran V. H.: Polym. Degr. Stabil. 44, 64 (1994).
8. Tran V. H., Guyot A., Nguyen T. P., Molinie P.: Polym. Degr. Stabil. 49, 331 (1995).
9. Tran V. H., Nguyen T. P., Molinie P.: Polym. Degr. Stabil. 53, 279 (1996).
10. Klein E., Kovařík P., Valko L.: Chem. Listy 92, 922 (1998).

9L-07

NOVÉ BIOPOLYMÉRY Z CMŠ

**V. MAZÍKOVÁ^a, I. SROKOVÁ^a,
A. EBRINGEROVÁ^b, Z. HROMÁDKOVÁ^b,
V. SASINKOVÁ^b a D. MOŠKOVÁ^a**

^a Fakulta priemyselných technológií, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, ^b Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovensko

Rozvoj „zelenej chémie“ podnietil intenzívny výskum zameraný na prípravu a charakterizáciu biosurfaktantov na báze polysacharidov.

Na prípravu biosurfaktantov v nadväznosti na predchádzajúce naše práce^{1,2} sa použil vo vode čiastočne rozpustný karboxymetylškrob (CMŠ).

Parciálnou hydrofobizáciou CMŠ – transesterifikáciou s metylesterom kyseliny larovej a MERO, uskutočnenou analogicky ako sa uvádza v literatúre^{3,4} pri transesterifikácii celulózy a amyulózy, sa pripravili vodorozpustné

estery CMŠ s nízkym stupňom substitúcie. Charakterizovali sa FTIR spektrami a študovali sa ich chemické a povrchovo-aktívne vlastnosti, ktoré boli porovnávané s vlastnosťami esterov pripravených klasickou esterifikačnou metódou.

Vyznačujú sa výrazným znižovaním povrchového napätia a výbornými emulgačnými účinnosťami.

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory slovenskej grantovej agentúry VEGA, projekt č.2/3162/23 ako aj príspevkom agentúry na podporu vedy a techniky SR, projekt APVT – 51 – 015802.

LITERATÚRA

1. Sroková I., Ebringerová A., Heinze Th.: Tenside Surf. Det. 38, 5 (2001).
2. Mazíková V., Sroková I., Ebringerová A., Malvíková A., Antolová K.: Chem. Listy 97, 732 (2003).
3. Girardeau S., Aburto J., Vaca-Garcia C., Alric I., Borredon E.: *European Symp. In Industr. Crops and Prod., Bonn, 1999*. P 129 (Zborník), Bonn 1999.
4. Heinze Th., Dicke R., Koshella A., Kull A. H., Klohr E. A., Koch W.: Macromol. Chem. Phys. 201, 627 (2000).

9L-08

ADHESIVE PROPERTIES OF MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

IGOR NOVÁK, EBERHARD BORSIG, EUDMILA HRČKOVÁ, AGNES FIEDLEROVÁ, and ANGELA KLEINOVÁ

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
upolnovi@savba.sk

Isotactic polypropylene (iPP) has become one of the fast growing polymers due to its wide applications. The surface of iPP is well known to be hydrophobic and this chemically non-reactive polymer has remarkable mechanical properties. The low hydrophilicity of iPP limits their practical application. To improve the surface and adhesive properties of iPP its modification is necessary.

The free-radical polymerization methods are most widely used and inexpensive procedures for the synthesis of graft copolymers of iPP because they are relatively simple. One of the methods for improving of adhesive properties of iPP to polar polymers is its grafting using some more polar carboxylic acids or its anhydrides [e.g. acrylic, maleic acid and/or their anhydrides] and organic peroxide. The main chain and the branch chains in grafted iPP are usually thermodynamically incompatible. Grafting of iPP

improves adhesion, dyeing, tensile strength, compatibility, thermal, photochemical stability and abrasion resistance of the copolymer.

The very efficient method to improve the surface and adhesive properties of iPP is its grafting by maleic anhydride in quasi solid state. Most methods of iPP grafting by maleic anhydride used previously were based on grafting in melt using butyl- and dicumyl peroxide or using dibenzoyl peroxide in solution.

In our experiments the modification of iPP by maleic anhydride was realized in quasi-solid state allowed the preservation of pulverized polymer. After iPP grafting by maleic anhydride the polarity and hydrophilicity of iPP were improved. In our contribution the surface and adhesive properties of grafted iPP were analyzed, i.e. the surface energy, the polar component of surface energy and the mechanical work of adhesion to polyvinyl acetate were evaluated.

The authors are grateful to the Slovak grant agency VEGA (grant No. 2/1060/23) for the financial support of this research.

9L-09

SEPARÁCIA A MOLEKULOVÁ CHARAKTERIZÁCIA MINORITNÝCH ZLOŽIEK ZMESÍ POLYMÉROV

DUŠAN BEREK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava
dusan.berek@savba.sk*

Početné moderné kaučuky a plasty sú tvorené zámerne pripravenými zmesami makromolekúl s rôznou chemickou štruktúrou a architektúrou (polymer blends). Ich deformácia predstavuje dôležitú technickú úlohu. Multi-komponentové zmesi polymérov často vznikajú aj nechtiac, v priebehu polyreakcií, predovšetkým pri kopolymerizáciách. Zistenie obsahu a molekulových charakteristík materských homopolymérov umožní optimalizovať kopolymerizačný proces. Analýza chemického zloženia zmesí polymérov a molekulová charakterizácia ich zložiek v termínoch mólových hmotností a fyzikálnej architektúry obvykle vyžaduje rozseparovanie systému. Až po separácii nastupujú rôzne konvenčné metódy charakterizácie zložiek, vrátane gélovej permeačnej chromatografie (GPC).

Pokiaľ sú zložky v zmesi dostatočne zastúpené (nad ca. 10 %) a pokiaľ sú ich mólové hmotnosti (M) dostatočne rozdielne, na separáciu postačí konvenčná GPC. Ak sú však M zložiek podobné a koncentrácia jednej zo zložiek je nízka („minoritná zložka“), separácia pomocou GPC zväčša nepostačuje a exklúzy (entropický) retenčný mechanizmus makromolekúl je potrebné kombinovať s interakčnými (entalpickými) mechanizmami.

V príspevku opíšeme tri kombinované postupy kvapa-

linovej chromatografie vyvinuté na našom pracovisku, určené na separáciu a charakterizáciu minoritných zložiek polymérových zmesí:

- metódu založenú na selektívnom a úplnom zadržaní minoritnej zložky vo vhodne zvolenej minikolónke a jej následnom pulznom vymytí, s výhodou do on-line GPC kolóny
- metódu entalpiou asistovanej GPC, pri ktorej sa kombinuje exklúzia s entalpickými interakciami tak, aby sa vymývanie minoritnej zložky uskutočnilo v GPC móduše, zatiaľ čo majoritná zložka opustí kolónu nezadržaná v minimálnom (medzičasticovom) objeme kolóny
- metódu kvapalinovej chromatografie pri limitných podmienkach adsorpcie, pri ktorej sa majoritná zložka vymyje v zóne svojho pôvodného rozpúšťadla s vysokým retenčným objemom a minoritná zložka sa vymyje v GPC móduše.

9L-10

ŠTÚDIUM ADHÉZNYCH VLASTNOSTÍ TLAKOVO-CITLIVÝCH ADHEZÍV NA BÁZE KOPOLYMÉROV STYRÉNU

ŠTEFAN FLORIÁN a IGOR NOVÁK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava
upolflor@savba.sk*

Tlakovo-citlivé adhezíva (pressure sensitive adhesives, PSA) predstavujú špecifický druh adhezív, pri aplikácii ktorých k vytvoreniu adhézneho spoja dochádza prakticky výhradne v dôsledku fyzikálnej interakcie adhezíva s adherentom. Kontakt adhezíva s adherentom je závislý okrem viskoelastických vlastností adhezíva od jeho schopnosti zmäčať povrch adherenta, ktoré súvisí s medzifázovým napätím na rozhraní adhézneho spoja. Z tohto dôvodu je dôležité, aby adhezívum malo čo najnižšiu hodnotu voľnej povrchovej energie.

Na prípravu PSA sa najčastejšie používajú blokové kopolyméry butadiénu so styrénom (BS), prírodný a butadién-styrénový kaučuk, butylkaučuk alebo polyakryláty. Okrem toho sa do PSA aplikujú lepidlové prísady, zmäčkovadlá a stabilizátory. Z uvedených prísad úžitkové vlastnosti PSA najviac ovplyvňujú lepidlové prísady, ktoré majú určujúci vplyv na jeho viskoelastické vlastnosti. Lepivá prísada používaná na prípravu PSA musí byť dostatočne znášateľná so základným polymérom, musí mať veľmi nízku molekulovú hmotnosť v porovnaní s použitým elastomérom a jej teplota sklenenia musí byť vyššia ako teplota sklenenia použitého polyméru.

Dosiahnuté výsledky potvrdili, že lepidlosť PSA rastie úmerne s obsahom oligoméru a lepivej prísady v zmesi s BS kopolymérom. Skúmané závislosti lepidlosti PSA dosiahli maximum, ktoré zodpovedalo koncentrácii prísady, ktorá bola tým nižšia čím vyššia bola jej teplota skel-

nenia. Podstatný a často rozhodujúci vplyv na vlastnosti PSA mala znášateľnosť použitej živice s polymérom. Sledovala sa aj dlhodobá stabilita adhézných vlastností otvorených filmov v PSA. Najlepšie výsledky lepiovosti PSA na báze BS kaučuku boli získané s hydrogenovanými derivátmi syntetickej kolofónie, čo možno vysvetliť aj vyššou vzájomnou kompatibilitou oboch zložiek zmesi. Medzifázové napätie v systéme PSA-hliník s rastom obsahu polárneho etylhexylakrylátového oligoméru v zmesi s BS kaučukom klesalo a adhézne vlastnosti rástli.

Táto práca bola podporená grantom VEGA č. 2/1029/23.

9L-11 ON CRYSTALLIZATION OF β-POLYPROPYLENE

ROMAN ČABLA, MARTIN OBADAL, ROMAN ČERMÁK, and KAREL STOKLASA

*Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Nám. T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
obadal@ft.utb.cz, cabla@ft.utb.cz*

Physical properties of semi-crystalline polymers strongly depend on their thermal history and ability to crystallize. Thus, analyses related to the crystallization process of semi-crystalline polymers can be considered as important prerequisites for further research and for successful processing.

Isotactic polypropylene (iPP) is one of the most commonly used semi-crystalline polymers and for its specific physical behavior iPP is interesting not only from commercial point of view but also from scientific perspectives. This fact rises from its polymorphism; according to crystallization conditions isotactic polypropylene can crystallize in several crystalline phases denoted α , β , γ^{1-3} and smectic⁴. The most common crystalline phase is the α -phase being found in ordinarily processed iPP articles while the β -phase content has to be increased by special procedures, such as a specific nucleation. It is known that the β -phase content can improve some iPP properties⁵⁻⁷, in particular toughness and drawability. Thus, there is a need to study β nucleated polypropylenes (β -iPP) and their preparation.

Commercially available isotactic polypropylene Mosten 58412 produced by Chemopetrol Litvínov, a.s. was modified by various amounts of a specific β -nucleating agent based on *N,N'*-dicylohexyl-naphthalenedicarboxamide (NU100). Isothermal crystallization and subsequent melting behavior were analyzed using a Perkin Elmer Pyris 1 differential scanning calorimeter. For morphology characterization, a Zeiss NU light microscope was employed. Consequently, the findings resulting from this

work (such as crystallization half-times, other kinetics parameters, glass transition temperatures, melting and crystallization heats, effect of sample character on crystallization etc.) can significantly assist to explain not a few open questions concerning β -nucleated polypropylenes and their crystallization. In addition, analyse of the effect of aluminium pan used on crystallization course confirms that differential scanning calorimetry is valuable method for study of polymer crystallization on the assumption that the crystallization test is carried out with utmost caution.

The authors gratefully acknowledge the support provided by the Czech Science Foundation (GA ČR project 106/03/P144).

REFERENCES

1. Padden F. J., Keith H. D.: *J. Appl. Phys.* 30, 1479 (1959).
2. Turner-Jones A., Aizlewood J. M., Beckett D. R.: *Makromol. Chem.* 75, 134 (1964).
3. Varga J.: *J. Mater. Sci.* 27, 2557 (1964).
4. Corradini P., Petraccone C., Dé Rosa C., Guerra G.: *Macromolecules* 19, 2699 (1986).
5. Obadal M., Čermák R., Baran N., Stoklasa K., Šimoník J.: *Int. Polym. Process.* 19, 35 (2004).
6. Raab M., Kotek J., Baldrian J., Grellmann W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 69, 2255 (1998).
7. Kotek J., Raab M., Baldrian J., Grellmann W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 85, 1174 (2002).

9L-12 POLYMÉRNA, RESP. KOPOLYMÉRNA SÍRA

**MILAN OLŠOVSKÝ^a, MICHAL ŠTUBŇA^b
a VENDELÍN MACHO^a**

*^a Fakulta priemyselných technológií TnUAD, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, ^b Matador, a. s., T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov
olsovsky@fpt.tnuni.sk*

V nadväznosti na už prezentované výsledky, autori informujú o možnostiach prípravy kopolymérnej a polymérnej síry. Kopolymérna síra je pripravená adíciou až polyadíciou cyklooktamérnej síry na zmes prevažne nenasýtených karboxylových kyselín z repkového oleja (kyseliny: olejová, linolová, linolénová, stearová) ako aj pri substitúcii zmesou dimérov pyrolýznej C₅ frakcie. Najvhodnejší obsah organického podielu v kopolymérnej síre je 10 až 30 % hm. a teplota kopolymerizácie 125 až 150 °C, vhodnejšia okolo 135 °C.

Polymérna síra je pripravovaná v inertnej atmosfére z cyklooktamérnej síry a sleduje sa vplyv času a teploty na obsah polymérnej síry v tavenine.

Porovnávajú sa vulkanizačné charakteristiky gumá-

renských zmesí (konkrétne v bočnicových zmesiach) a fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov, pripravených s uvedenými kopolymérmi síry a polymérnou sírou, ako aj s kvalitnou komerčnou polymérnou sírou (Crystex OT 33). Kopolyméry síry, obsahujúce v hm. pomere – síra : C5–C10 diénová frakcia : zmes kyselín repkového oleja = 10 : 1 : 3, pri porovnateľnom obsahu síry vulkanizát dosahuje rovnako dobré a v niektorých parametroch ešte lepšie fyzikálno-mechanické parametre (pevnosť, pevnosť po starnutí a modul 300), ako s uvedenou polymérnou sírou. Vulkanizačný čas je kratší o 5–10 %.

LITERATÚRA

1. Macho V., Vajdová J., Krajčík J., Cingelová J., Štubňa M., Michálek J., Olšovský M.: *15. Slovak rubber conference 2003, Púchov*. Púchov, 2003.
2. Krajčík J., Olšovský M., Vajdová J.: *Chem. Listy 97, 722 (2003)*.
3. Olšovský M.: *Chemprogress, Púchov (2003)*.

9L-13

MEMBRÁNY NA BÁZI VYSOCE VĚTVENÝCH POLYIMIDŮ

**PETR SYSEL^a, JIŘÍ KOTEK^a, JAKUB PETER^a,
MARIE MACHUTOVÁ^a, HANA KOMPERTO VÁ^a,
RADKA HOBZOVÁ^a, MARIE FRYČOVÁ^a,
VLADIMÍR HYNEK^b, KAREL FRIESS^b
a MILAN ŠÍPEK^b**

^aÚstav polymerů, ^bÚstav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
Petr.Sysel@vscht.cz

Aromatické polyimidy (PI) jsou ceněny pro jejich celkovou odolnost v rozmezí teplot přibližně –100 až 200 °C. V posledním období nacházejí uplatnění též v oblasti separačních technologií využívajících polymerních membrán¹.

Výraznějšího posunu relace mezi propustností plochých neporézních polyimidových membrán a jejich schopností dělit plynné a kapalně směsi by mohlo být docíleno cíleným zásahem do struktury polymeru. Jednou z perspektivních možností je využití vysoce větvených polymerů pro přípravu separačních membrán².

V příspěvku budou diskutovány výsledky dosažené při studiu přípravy a vlastností (zejména transportních) vysoce větvených polyimidů na bázi 2,4,6-triaminopyrimidinu.

Tato práce vznikla za podpory GA ČR (104030388) a MŠMT (223100002).

LITERATURA

1. Sroog C. E.: *Prog. Polym. Sci. 16, 561 (1991)*.
2. Fang J., Kita H., Okamoto K.: *J. Membr. Sci. 182, 245 (2001)*.

9L-14

MOŽNOSTI PŘÍPRAVY VODIVÉHO POLYANILINU

VAJDOVÁ J.^a, BRESCHER R.^b

^aFakulta priemyselných technológií v Púchove, *Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Terézie Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov*, ^bVýskumný ústav gumárenský a.s. *Matador Púchov, Terézie Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov*
vajdova@fpt.tnuni.sk, roman.brescher@matador.sk

V minulých rokoch sa stal polyanilín zaujímavý na základe svojej schopnosti dosahovať vysoký stupeň elektrickej vodivosti. Má špecifické miesto¹ vzhľadom k jednoduchej syntéze, dobrej ekologickej stabilite a schopnosti dotovania protónovými kyselinami. Najzaujímavejšia forma polyanilínu, protonizovaný emeraldín, je zelená elektricky vodivá forma. Má vodivosť porovnateľnú s polovodičmi 10⁰ S.cm⁻¹.

Polyanilín je pripravovaný² oxidáciou anilínu v kyslom prostredí, kde existuje ako anilíniový kation vo forme zrazeniny. Na jeho prípravu sú použité rôzne anorganické i organické kyseliny³ ako kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina šťaveľová, príp. aminy.

Zmesí polyanilínom obaľovaných častíc siliky majú elektrickú vodivosť rádovo 10⁻³ až 10⁻⁵ S.cm⁻¹ pri laboratórnej teplote. Vodivosť produktu zabezpečuje tzv. prenášač iónov, ktorým môže byť napr. kyselina *p*-toluén-sulfónová, kyselina sírová alebo kyselina chlorovodíková, pričom³ vznikajúci polyanilín protonovaný rôznymi kyselinami má rozdielnu rozpustnosť, vodivosť a stabilitu. Povrchovou polymerizáciou anilínu v prítomnosti siliky, ako chemicky inertnej formy s veľkým špecifickým povrchom, sa získala polyanilínom impregnovaná silika.

Záujem o elektricky vodivé polymérne kompozity súvisí s možnosťou ich aplikácie v rôznych oblastiach priemyslu.

LITERATÚRA

1. Gök Aysegül, Sari Bekir: *J. Appl. Polym. Sci. 84, 1993 (2001)*.
2. Stejskal J., Gilbert R. G.: *Polyaniline. Pure Appl. Chem. 74, 857 (2002)*.
3. Stejskal J., Fedorová S.: *Langmuir 18, 5630 (2002)*.

9L-15

POLYMERS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS: CHARACTERIZATION OF THE MODEL SYSTEM**MARTIN WEITER^a, MARTIN VALA^a, STANISLAV NEŠPŮREK^{b,a}, and OTA SALYK^a**

^aInstitute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00, Brno, ^bInstitute of Macromolecular Chemistry, Heyrovský Sq. 2, 162 06 Prague 6, Czech republic weiter@fch.vutbr.cz

In the last years the potential use of the semiconducting polymers for the construction of optoelectronic devices has stimulated considerable interest. New polymer materials are able not only to substitute the expensive crystalline semiconductors in these devices, but their specific properties originate the principle new devices and technologies. Good processability (film-forming) is utilized in many polymeric devices such as polymer electroluminescence diodes and displays, sensors and photodetectors, thin film transistors and solar cells. Nowadays the functional polymers are applied even in the logical circuits, which give rise to a new branch – “Plastic Logic”.

The aim of the proposed contribution is to introduce the recent results and experiences of our group dealing with the characterization of selected conjugated polymers for optoelectronic applications. From the physical point of view the main factors for the application of these materials are the charge carriers (photo)generation, their transport and recombination. Therefore the detailed studies of physical processes, in particular those of the photoconductivity, electro- and photoluminescence, photochromic phenomena and their dynamics in selected conjugated polymers were done. Our results serve not only for investigation new polymers for optoelectronic applications, but in particular we concentrate on basic fundamental phenomena^{1,2}. A relation between properties of individual molecules and properties of macroscopic molecular systems allows one to envisage construction of molecular-scale electronic devices. The first results of our present project – construction of the prototype of light driven molecular current modulator based on charge-dipole interactions – will be presented too.

This work was supported by Czech Science Foundation project No. 203/03/D133.

REFERENCES

1. Weiter M., Arkhipov V. I., Bäessler H.: Synth. Met 141, 165 (2004).
2. Weiter M., Bäessler H., Gulbinas V., Scherf U.: Chem. Phys. Lett. 379, 177 (2003).

9L-16

CURE CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER FILLED WITH LIGNIN IN VARIOUS VULCANIZATION SYSTEMS**A. GREGOROVÁ^a, B. KOŠÍKOVÁ^a, P. ALEXY^b, and M. ĎURAČKA^c**

^aInstitute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dubravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Plastics and Rubber, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^cVUCHT a.s., Nobelova 34, 836 03 Bratislava, Slovak Republic chemagre@savba.sk

Lignin powder was used as filler in natural rubber (SMR 20) in the concentration range of 0 to 50 phr. The effect of sulphur to accelerator ratio on cure characteristics and mechanical properties of natural rubber blends filled with lignin was investigated. Sulphur vulcanization systems with or without accelerator in conventional (CV), semi-efficient (semi-EV) and efficient (EV) vulcanization system were used. Cure characteristics were determined using rheometer Monsanto 100 at 150 °C and mechanical properties were measured using tensometer Monsanto 10. Results indicate that lignin have a significant influence on cure characteristics. Scorch time in CV and pure sulphur vulcanization system exhibit an increasing trend in dependency on lignin content. In semi-EV and EV vulcanization systems scorch time decreases with increasing lignin concentration. Optimum of vulcanization increases with lignin concentration for all used vulcanization systems. This observation is attributed to the interactions of lignin with sulphur and accelerator. Tensile properties of vulcanizates show that lignin can acts in natural rubber as active filler.

This research was supported by Slovak Academy of Sciences under Grand Vega No.2/4141/04 for which the authors are thankful.

9L-17

MULTIKOMPONENTNÁ KOPOLYMERIZÁCIA VINYLCHLORIDU SO ZMESOU ALKÉNOV C₄**VENDELÍN MACHO, IVA SROKOVÁ, MILAN OLŠOVSKÝ A JARMILA CINGELOVÁ**

Fakulta priemyselných technológií TnUAD v Púchove, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov macho@fpt.tnuni.sk

V nadväznosti na známe údaje^{1,2} o kopolymerizácii vinylchloridu (VC) s alkénmi, prezentujú sa výsledky radi-

kálovej suspenznej kopolymerizácie so zmesou alkénov C₄, tzv. rafinátu 2, obsahujúcej (v hm. %): propán = 0,96; propén = 0,85, bután = 19,9; izobután = 7,7; 1-butén = 46,75; trans-2-butén = 13,2; cis-2-butén = 4,7; 2-metylpropén = 4,98; 1,3-butadién = 0,27.

Skúma sa vplyv teploty, iniciátora (bis-2-etylhexyldikarbonát) ako aj obsahu alkénov C₄ na kinetiku, výťažky kopolyméru, obsah „zabudovaných“ alkénov C₄ v kopolymére, jeho K-hodnotu a spracovateľské vlastnosti. V úzkom teplotnom rozsahu 48–53 a 53–58 °C priebeh vyhovuje kinetickej rovnici pre 1. poriadok. S obsahom alkánov v zmesi s VC od 0,8 do 8 % hm. stúpa inhibičná doba a klesá reakčná rýchlosť, ako aj K-hodnota kopolyméru. Množstvo „zabudovaných alkénov“ v kopolymére takmer lineárne rastie s ich množstvom v reakčnej zmesi. Pri ich rovnakej východiskovej koncentrácii s teplotou klesá K-hodnota produktu, ako aj množstvo zakopolymerizovaných alkénov C₄. Pri konštantnej teplote s konverziou monomérov stúpa K-hodnota produktu a klesá obsah zakopolymerizovaných alkénov C₄. Tak pri 4 % alkénov C₄ v reakčnej zmesi (50 ± 0,1 °C a 0,3 % hmot. iniciátora) počas 2 hodín pri výťažku produktu 7 %, K-hodnote 47, po 8 h. je výťažok 56 % a K hodnota vzrastie na 55, s obsahom zakopolymerizovaných alkénov 1,1 %.

Rýchlosť vyreagovania alkénov C₄ je v poradí: cis-2-butén > trans-2-butén > 1-butén. Sypné hmotnosti prášku kopolyméru s obsahom zakopolymerizovaných alkénov zreteľne klesajú (od 546 po 352 g.dm⁻³). Výrazne zlepšené sú spracovateľské parametre kopolyméru. Čas želatinizácie prášku o K-hodnote buténov 65, s obsahom buténov 0,5 % je okolo 30 min, pri K-hodnote 46 s ich obsahom 2 % je okolo 1,5 min. Laboratórne výsledky sa potvrdili aj v štvrtprevádzkovom meradle (autokláv o objeme 50 dm³).

Diskutujú sa dosiahnuté výsledky ako z hľadiska vlastného polyreakčného mechanizmu, možnosti substitúcie radikálových iniciátorov katalýzou koordinačnými zlúčeninami pre zvýšenie zastúpenia alkénov v kopolymére³, tak aj z hľadiska rozšírenia vyššieho aj technického využitia kopolyméru VC s alkénmi.

LITERATÚRA

1. Macho V., Komora L., Cingelová J., Vajdová J., Krajčík J.: Mater. Eng. 11, 51 (2004).
2. Mrazek Z., Kolmsky M., Jungwirt Z.: J. Appl. Polym. Sci. 34, 2681 (1987).
3. Semenyčeva L. L., Grišin D. F.: Žur. Prikl. Chim. 76, 881 (2003).

9L-18

FOTOREAKTÍVNE POLYMÉRY NA BÁZE CYKLICKÝCH IMINOÉTEROV

JURAJ KRONEK, JOZEF LUSTOŇ, PETRA MORICOVÁ a TOMÁŠ NEDELČEV

Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská

cesta 9, 842 36 Bratislava
upolkron@savba.sk

Polyméry, obsahujúce chromofór schopný absorpcie UV alebo viditeľného žiarenia, predstavujú materiály vhodné pre rôzne aplikácie. Interakciu so žiarením poskytujú polyméry obsahujúce rôzne funkčné skupiny, avšak najdôležitejším predstaviteľom svetloutilivých materiálov sú polyméry obsahujúce konjugovaný systém nenasýtených väzieb. Do tejto skupiny materiálov možno zahrnúť polyméry obsahujúce nenasýtenú väzbu. Študovala sa príprava a polymerizácia zlúčenín obsahujúcich konjugovanú nenasýtenú väzbu a ďalšie funkčné skupiny, ktoré poskytujú možnosť prípravy polymérnych materiálov polymerizačnými a modifikačnými reakciami¹⁻³. Ako polymerizovateľná skupina sa využíva 4,5-dihydrooxazolový cyklus, ktorý môže reagovať s karboxylovými kyselinami, fenolmi, tiofenolmi alebo aminmi za vzniku polyadičného produktu⁴. Ďalšou možnosťou je kationová polymerizácia a kopolymerizácia týchto zlúčenín⁵. Zlúčeniny, obsahujúce nenasýtenú väzbu, 4,5-dihydrooxazolový cyklus a ďalšiu funkčnú skupinu predstavujú monoméry typu AB a boli použité na syntézu fotoreaktívnych polymérov polyadičnými reakciami.

Fotochemické vlastnosti monomérov aj polymérov boli študované, pričom sa sledoval vplyv polymérnej matrice na priebeh fotochemických reakcií. Bolo ukázané, že tuhá polymérna matrica dovoľuje zachytiť niektoré intermediáty, ktoré sa pri ožarovaní v roztoku nepozorovali. Fotochemické vlastnosti polymérov zahŕňajú *trans-cis* izomerizáciu („switch effect“) prípadne [2+2] cykloadíciu (sieťovanie). Potencionálne využitie takýchto materiálov je v elektronike.

Autori týmto ďakujú grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu v rámci grantu č. 2/3033/24.

LITERATÚRA

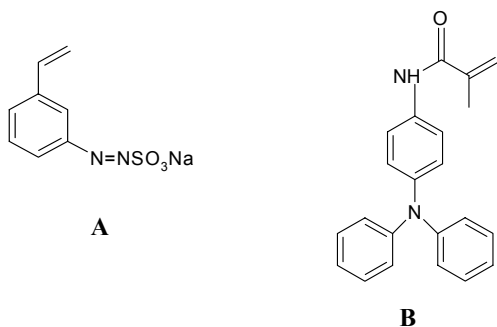
1. Kronek J., Lustoň J., Böhme F., Komber H.: *Book of Abstract of World polymer congress, IUPAC Macro 2000 in Warsaw*, vol. 2, pp. 858. Warsaw, 2000.
2. Lustoň J., Kronek J., Böhme F., Komber H.: *Macromol. Symp. 164*, 105 (2001).
3. Kronek J., Lustoň J., Böhme F., Komber H.: *Macromol. Symp. 170*, 301 (2001).
4. Kronek J., Lustoň J., Böhme F.: *Chem. Listy* 92, 475 (1998).
5. Kobayashi S.: *Prog. Polym. Sci.* 15, 751 (1990).

9L-19 NOVEL CROSSLINKABLE POLYMERS FOR OLED TECHNOLOGY

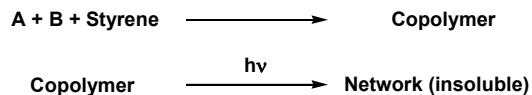
EVA LICHNEROVA and **OSKAR NUYKEN**

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Garching b. München, Germany
oskar.nuyken@ch.tum.de

In this contribution, we report the radical copolymerization of a diazosulfonate based monomer (**A**) with a triphenylamines based one (**B**). Whereas (**A**) is used for crosslinking, (**B**) is a well known species for the hole transporting process in OLED technology^{1,2}.



For further derivatization the diazo groups in (**A**) will be destroyed by UV light to produce free radicals, which are able to build up a crosslinked polymer network.



REFERENCES

1. Nuyken O., Voit B.: *Macromol. Chem. Phys.* 198, 2337 (1997).
2. von Malm N., Schmechel R., von Seggern H.: *Synthetic Metals* 126, 87 (2002).

10L-01**HISTORICKÝ VÝVOJ VYUČOVACIEHO PREDMETU CHÉMIA U NÁS A V ZAHRANIČÍ****ZUZANA VIŠŇOVCOVÁ a OTTO TOMEČEK**

*Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica
visnovcova@fpv.umb.sk, tomecek@fpv.umb.sk*

Poznatky o vývoji výučby chémie na Slovensku by mali byť jednou zo základných a dôležitých zložiek vzdelávania budúcich učiteľov chémie, či už budú pôsobiť na základnej, strednej alebo vysokej škole. Mali by získať určitý prehľad o cestách vývoja výučby „svojej“ vednej disciplíny, o jej počiatkoch, úspechoch i neúspechoch. Tieto poznatky im pomôžu pochopiť súvislosti medzi mnohými spoločensko – historickými udalosťami, ale môžu byť pre nich i zdrojom námetov pre spštenie vyučovania a zvýšenie záujmu žiakov predovšetkým vysokých škôl o tento predmet.

Terajšie učebné plány a osnovy na našich školách sú aj v chémii výsledkom storočného vývoja. Pohľad na históriu vyučovania tohto predmetu je veľmi poučný. V učebných plánoch, v učebniciach i v úrovni uplatňovaných metód v súčasnosti, sa odrážajú premeny, ktoré prekonalo školstvo, veda a život príslušného obdobia. Vývin školskej chémie bezprostredne súvisí s celkovým rozvojom školstva a s postavením prírodných vied tej doby v školských plánoch v jednotlivých historických obdobiach. Prírodné vedy boli vždy v úzkom spojení s hospodárskym vývojom krajiny a ich prenikanie do škôl súviselo najmä s rozvojom výrobných síl. Mohutný rozvoj vedecko-technického pokroku a modernizácia výučby si postupne vyžadovali zavedenie samostatného predmetu chémie, podnietili rast záujmu o chemické vzdelanie a pod. Na základe stručného historického prehľadu vývoja vyučovania chémie možno poukázať nato, že problémy výchovy a vzdelávania sa ani v minulosti neriešili odtrhnuté od spoločenského diania. Naopak, dôležité spoločenské premeny a javy každého obdobia sa prejavili v školstve, v jeho systéme, v obsahu výchovy i vzdelávania, a zásadne poznamenali aj metódy, či formy školskej práce.

Pri objasňovaní historického vývoja samostatného vyučovacieho predmetu chémie na Slovensku je potrebné zohľadniť aj vývojové tendencie tohto predmetu v zahraničí. Rozvoj vyučovania chémie u nás podstatne ovplyvnila najmä výučba chémie v západných krajinách ako v Nemecku, Francúzsku, Anglicku a v neposlednom rade i Čechách a Poľsku. Zvláštnu pozornosť treba venovať severským krajinám, ale i USA a Rusku, pretože tieto štáty v súčasnej dobe najviac ovplyvňujú celkový spoločenský vývoj a majú školstvo rozpracované na vysokej úrovni.

LITERATÚRA

1. Čtrnáctová H., Banýr J.: Chem. Listy 91, 59 (1997).

- Held L.: Přírodní vědy ve škole 40, 297 (1988 – 89).
- Hellberg J.: *Vývoj chemie jako vyučovacieho predmetu vysoké a všeobecne vzdelávacie školy*. Pedagogická fakulta, Hradec Králové 1978.
- Silný P.: Biológia, ekológia, chémie 1, 2 (1996).

10L-02**HISTORIE KONTINUITY VĚDECKÉHO POZNÁNÍ****ADOLF G. POKORNÝ***Merhautova 57, 613 00 Brno*

Letos pripadly na 28. dubna jubilejní osmdesátiny doktora Alfréda Badera, významného amerického chemika renesančního typu. Baderovy rodiče pocházeli z Moravy. Pro svůj židovský původ Bader unikl před nacistickou perzekucí do Kanady, kde dosáhl v Kingstonu prvního stupně vysokoškolské kvalifikace. Doktorát z organické chemie obhájil v roce 1950 na Harvardově univerzitě v USA. Bader začal vynalézavými metodami připravovat kuriózní organické preparáty. Objektivně pro individuální tvůrčí vědecké účely řešil syntézy nových vyhledávaných organických sloučenin. Dále se Bader věnoval historii zkoumání chemické struktury. Se spolupracovníky doložil, že do vývoje vědeckých představ o struktuře mnoha základních organických sloučenin prioritně zasáhl Josef Loschmidt. Jeho přínos strukturální chemii byl po dlouhá desetiletí zcela zapomenut. Bader Loschmidta nejen rehabilitoval, ale též vysvětlil, jak se to stalo, že zůstal tak dlouho nedocenen.

Při stém výročí Loschmidtovy smrti (1895) uspořádala vídeňská univerzita s přičiněním vídeňského rodáka Alfreda Badera mezinárodní konferenci o vědeckém díle J. Loschmidta. Světový objev Loschmidtův byl uznán za přínos v teorii chemické struktury organických sloučenin a při této příležitosti byl Josef Loschmidt jmenován „otcem molekulového modelování“. K rehabilitaci Loschmidtova přínosu vědě zřídila nadace Baderových zvláštní profesorské místo na Masarykově univerzitě. Nadace Isabely a Alfreda Baderových každoročně uděluje ceny za vynikající vědecké dílo v oborech organické a bioorganické chemie. Ocenění Baderova díla v oboru organické chemie, které má celosvětové rozměry, udělila Masarykova univerzita v Brně doktoru Alfredu Baderovi v roce 2000 čestný doktorát. S iniciativy Masarykovy univerzity byla v roce 2003 odhalena pamětní deska Josefu Loschmidtovi na bývalé škole piaristického kláštera v Ostrově u Karlových Varů.

K jubilejním osmdesátinám Dr. Alfreda Badera posíláme mu přání radostného života v plném zdraví.

LITERATURA

1. Skurský L., Skurská J.: Univerzitní noviny 1, 27 (1994).

2. Skurský L.: Univerzitní noviny 2, 13 (1995).
3. Pokorný A. G.: Chem. Listy 97, 259 (2000).
4. Mauš I.: Události na VUT v Brně 13, 27 (2003).
5. Skurský L.: Sdělení, Brno (2004).

10L-03**PĚTDESIAT ROKOV OD OZNÁMENIA OBJAVU PRÍPRAVY POLYPROPYLENU STEREOŠPECIFICKOU POLYMERIZÁCIU PROFESOROM NATTOM****MARTIN JAMBRICH a IVA SROKOVÁ**

*Fakulta priemyselných technológií TnU AD, T. Vansovej
1054/45, 020 32 Púchov
mjambri@post.sk, srokov@fpt.tnuni.sk*

Prof. Natta sa narodil 26. februára 1903 v mestečku Impéria pri Janove. Štúdium priemyslového inžinierstva /chémie/ ukončil v roku 1924 v Miláne, kde pôsobil ako pedagóg a výskumník. V roku 1936 pôsobil v Turíne ako profesor a riaditeľ Ústavu priemyselnej chémie. Na Milánskej Polytechnike sa stal v roku 1938 vedúci katedry priemyselnej chémie. Nattova skupina použila v roku 1954 Zieglerov katalytický systém na polymerizáciu propylénu a získala polymér, ktorý bol kryštalický a pomenovali ho izotaktický, t.j. polymér so symetrickou štruktúrou – stereoregulárny polymér¹.

Tento objav prof. Nattu a jeho skupiny priniesol zvrät i v polymérnej chémii, ktorý umožňoval pripraviť kryštalizovateľné polyméry i z monomérov s asymetrickou štruktúrou. Izotaktický PP sa stal vhodným polymérom i pre výrobu vlákien. Polyolefinové vlákna sú reprezentované tromi typmi na báze polymérov: polypropylén (PP), polyetylén (PE), polymetylpentén (PMP).

Výskum a rozvoj PP vlákien na Slovensku začal v roku 1958 vo Výskumnom ústave chemických vlákien a na katedre chemických vlákien CHTF SVŠT za spolupráce s VÚ textilnými, VÚMCH a strojárskymi inštitúciami (VÚ a výrobcami zariadenia). Prvá výroba PP vlákien bola realizovaná v Chemosvite roku 1965 (striž, technický hodváb)².

Výroba PO vláknitých materiálov na Slovensku sa zabezpečuje vo Fibrocheme-Chemosvit, a.s.; Istrocheme, a.s. VÚCHV, a.s. Tatraľane a Textiplaste.

Dnes zaujíma výroba a spotreba PP vlákien druhé miesto (6 mil t) za PET vláknami (21 mil t) z celkovej výroby chemických vlákien vo svete.

Professor Natta publikoval viac ako 700 vedeckých článkov, z ktorých sa okolo 500 venuje stereoregulárnym polymérom a je spoluautorom 316 patentov. Vychoval generácie chemikov pokračujúcich v jeho práci a žil najmä pre svoju vedu. Zomrel v roku 1979 v Bergame.

„Keby som sa mal znovu rozhodnúť, obetoval by som svoj život výskumu“, napísal v závere svojej poslednej

publikácie v roku 1972 veľký taliansky chemik.

Objav prof. Nattom a práca jeho kolektívu priniesla veľký vklad do polymérnych materiálov s rozsiahlym spoločenským využitím.

LITERATÚRA

1. Omastová M.: Bulletin SCHS č. 49, 34 (2003).
2. Jambrich M.: Bulletin SCHS č. 49, 36 (2003).

10L-04**CHEMICKÉ VZDĚLÁVÁNÍ – VĚDECKÁ DISCIPLÍNA A STUDIJNÍ OBOR****HANA ČTRNÁCTOVÁ**

*Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká
fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43
Praha 2
ctr@natur.cuni.cz*

Na rozhraní didaktiky a chemických disciplín se v polovině minulého století zformoval obor didaktika chemie. Vycházel na jedné straně ze závěrů obecné didaktiky, pedagogiky a psychologie, a na straně druhé z poznatků chemických oborů. Zaměřoval se převážně na otázky výuky chemie na základních a středních školách a přípravu učitelů na výuku tohoto předmětu. Z původně empirického oboru se rychle vyvíjel obor založený na systémovém řešení problémů s vlastní metodologií. V současnosti je již zcela zřejmé, že se nejedná o pouhou aplikaci didaktiky na obor chemie, ani o pouhou teorii či praxi vyučování chemie, ale o řešení celistvé problematiky chemického vzdělávání na všech jeho úrovních. Zahrnuje tedy nejen klasickou výuku předmětu chemie na základních a středních školách, ale i chemickou propedeutiku na úrovni předškolní výchovy a prvního stupně základní školy, vysokoškolskou výuku chemie, chemické vzdělávání na úrovni specializačních kurzů pro dospělé i seniory, např. v rámci Univerzity 3. věku. Obor má charakter vědního oboru se všemi jeho atributy včetně mezinárodní spolupráce, která zahrnuje účast v mezinárodních projektech, publikace v mezinárodních časopisech a sbornících, účast na evropských a světových kongresech apod.

Každá úroveň chemického vzdělávání má svá specifika, ale zároveň i řadu společných rysů, stejně jako různé části jakéhokoliv jiného vědního oboru. Společné jsou zejména problémy, které je třeba na každé úrovni řešit, a metody jejich řešení. Mezi základní problémy patří: stanovení cílů, k nimž by daná úroveň vzdělávání měla směřovat, výběr a uspořádání takových chemických poznatků a činností, které zajistí dosažení těchto cílů, tvorba a využití nejrůznějších metod, forem a prostředků, které lze k dosažení cílů použít, a nakonec analýza výsledků dané úrovně chemického vzdělávání a jejich porovnání se stanovenými cíli.

Má-li se obor rozvíjet, je vedle vědecké práce třeba vychovávat i další pracovníky, kteří se jím budou zabývat. V našem oboru je to dokonce bezpodmínečně nutné, protože bez nových učitelů chemie se neobejdeme. V současnosti se koncipují nové obory bakalářského a navazujícího magisterského studia: chemie zaměřená na vzdělávání a učitelství chemie s nově strukturovaným studijním programem, určené nejen budoucím učitelům, ale i zájemcům z řad chemiků. Učitelé chemie i další zájemci se také mohou specializovat na obor jako takový a pokračovat v přípravě na vědeckou práci v rámci doktorského studia Vzdělávání v chemii.

LITERATURA

1. Bílek M.: *Didaktika chemie – výzkum a vysokoškolská výuka*. Miloš Vognar - M&V, Hradec Králové 2003.
2. Čípera J.: *Rozpravy o didaktice chemie* (I. A II. díl). Karolinum, Praha 2000, 2001.
3. Čtrnáctová H., Banýr J.: *Chem. Listy* 91, 59 (1997).
4. Čtrnáctová H., In: *Proceedings of the 2nd IOSTE Symposium Central and East European Countries. Lublin 1997, str. 21 (1997)*.
5. Hellberg J., Bílek M.: *Chem. Listy* 94, 1125 (2000).
6. Fenclová J., Čapek V., Kotásek J.: *Pedagogika XLX*, 23 (2000).

10L-05

EDUCATION OF MANAGEMENT ET THE DEPARTMENT OF MANAGEMENT OF THE FACULTY OF CHEMICAL AND FOOD TECHNOLOGY, SLOVAK TECHNICAL UNIVERSITY

DUŠAN BARAN

*Department of Management, Faculty of Chemical and Food Technology of the Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
dusan.baran@stuba.sk*

The knowledge of economic problems gained by graduates from the Faculty of Chemical and Food Technology, Bratislava, is adequate to the extent of the study of economic subjects during the 5-year engineering study at the Faculty. During six or seven semesters the instruction is focused primarily on acquiring the knowledge of natural and technical sciences. From among the economic subjects the subject "Economy" is taught in the first year of study and "Fundamentals of management of chemical and food-processing enterprises" is taught in the third year of study. Subsequently, the subjects "Capital market and enterprise finances" and "Marketing" are taught in the fourth year of study. The more comprehensive and in-depth instruction is provided only to students of the specialization of "Management of chemical and food-processing enterprises".

The structure of study at the Faculty of Chemical and Food Technology of the Slovak University of Technology (FCHFT SUT) consists of two parts:

1. Bachelor study lasting 3 years and ending by the first state examination. Passing through this part of study a student will obtain the Bachelor degree (B.Sc) and then can continue his or her engineering study or take up an appointment.
2. Engineering study following the bachelor study represents the complete university education. It lasts the next two years and ends by the state examination and defence of the diploma work. University graduates will obtain the title of the graduate engineer "Ing" (M.Sc.).

Considering the study as a whole it is necessary to indicate that the first year of study is common to all students. Then the study splits into two basic disciplines:

- chemico-technological and
- food-biological.

In the third year of study, the student who is ready to continue his engineering study will choose the field of study and one of twenty-two specializations. These specializations form a structure of the student's study programme. In each semester, every student will choose the subjects representing altogether 30 credits to a minimum.

10L-06

ĎALŠIE VZDELÁVANIE UČITEĽOV CHÉMIE S VYUŽITÍM DIŠTANČNEJ VZDELÁVACEJ TECHNOLÓGIE

MÁRIA GANAJOVÁ^a, LUCIA KUKUČOVÁ^a a MÁRIA LICHVÁROVÁ^b

^a *Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 04154 Košice,* ^b *Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica
ganajova@kosice.upjs.sk, kukluc00@stonline.sk,
lichvar@fpv.umb.sk*

Cieľom projektu KEGA č. 3/106403 „Ďalšie vzdelávanie učiteľov chémie s využitím dištančnej vzdelávacej technológie“ je poskytnúť dištančnou formou učiteľom chémie základných škôl poznatky o chémii bežného života a možnostiach ich konkrétneho zaradenia do výučby. V rámci tohto dvojsemestrálneho kurzu získajú účastníci poznatky o chémii bežného života u nás a v zahraničí, chémii výživy a chémii vody, pôdy a vzduchu¹.

Pre túto vzdelávaciu formu sú pripravované výučbové materiály prezentované na www-stránkach (<http://kekule.science.upjs.sk>) v hypertextovej forme na základe nasledovnej schémy:

učebný materiál: „Prečítajte si!“,

zdroje: „Vyberte si a preskúmajte!“,

kritický pohľad na informácie a ich zdroje: „Zamyslite sa!“,

cvičenie: „Precvičte si!“,

autotest: „Overte si získané poznatky!“,

úlohy: „Vypracujte!

Ďalej boli pre účastníkov vzdelávania vytvorené a na úvodnom stretnutí odovzdané nasledovné CD médiá: CD-ROM *Chémia v kuchyni*, CD-ROM *Chémia vybraných potravín* a CD-ROM *Chémia okolo nás*^{2,3}.

Všetky materiály sú po obsahovej stránke pripravené tak aby boli v plnej miere nápomocné vyučovaniu na základnej škole jednak v rámci celého učiva ako aj pre samostatný tematický celok *Chémia bežného života*.

Spätná väzba o efektívnosti tohto typu výučby je získavaná formou odpovedí účastníkov kurzu na zadané tvorivé a problémové úlohy k tejto téme a dotazníkovou metódou ku organizácii štúdia, k obsahu *www*-stránok, k učebným materiálom a k CD-Romom.

V priebehu vzdelávania účastníci vedú pre žiakov chemický krúžok na tému *Chemické experimenty bežného života*, cieľom ktorého je zvýšenie záujmu žiakov o chémiu.

Ďakujeme Kultúrnej a edukačnej grantovej agentúre Ministerstva školstva Slovenskej republiky za podporu tohto projektu.

LITERATURA

1. Ganajová M., Dunčková I.: *Chem. Listy* 96, 766 (2002).
2. Ganajová M., Dunčková I., Hertelyová Z.: *Chem. Listy* 8, 709 (2003).
3. Lichvárová M.: *Biológia, ekológia, chémia* 6, 25 (2001).

10L-07

VÝUKA CHEMOMETRIE NA UNIVERZITĚ PALACKÉHO V OLOMOUCI

DAVID MILDE

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
david.milde@upol.cz*

Aplikace moderních instrumentálních technik do celé řady chemických oborů dokáže studenta, ale i chemika v laboratoři, zavalit množstvím výsledků, které je nezbytné vyhodnotit. Na počátku 21. století si již chemik nevystačí s výpočtem aritmetického průměru a směrodatné odchylky, ale měl by vedle odborných znalostí svého oboru být také schopen aplikovat soudobé statistické techniky v některém z celé řady statistických software.

V současné době (po akreditaci studijních programů PřF UP v roce 2002) je výuka chemometrie na katedře analytické chemie rozdělena do dvou semestrů. První semestr (*Chemometrie 1*) je zaměřen na statistickou analýzu jednorozměrných dat, což zahrnuje exploratorní a konfirmatorní analýzu, testování hypotéz, analýzu rozptylu, lineární regresi a korelaci a v neposlední míře také kalibraci.

Náplní druhého předmětu (*Chemometrie 2*) je analýza vícerozměrných dat (faktorová analýza, analýza hlavních komponent, shluková analýza), nelineární regrese a plánování pokusů (DOE – design of experiment). *Chemometrie 1* je zařazena mezi povinné a *Chemometrie 2* mezi volitelné předměty.

V přednášce budou prezentovány zkušenosti s výukou přednášek a seminářů, aplikací statistického software a učebních textů multimediálního charakteru přístupných na webových stránkách <http://aix.upol.cz/~milde>.

Autor děkuje MŠMT za finanční podporu při přípravě studijních textů v rámci rozvojového projektu FRVŠ 49/2003.

10L-08

ROZSAH A NÁROČNOST UČEBNÝCH TEXTOV Z CHÉMIE V UČEBNICÍCH ZŠ

JARMILA KMEŤOVÁ

*Katedra chemie, Fakulta přírodních věd UMB, Tajovského 40 974 01 Banská Bystrica
kmetova@fpv.umb.sk*

Len na základe výskumu je možné navrhovať zodpovedajúce riešenia v problematických oblastiach výchovy a vzdelávania. Do tejto oblasti spadá aj učebnicová politika. Výsledky výskumov by mali mať na zreteli predovšetkým samotní autori pri tvorbe rôznych učebnicových textov, redaktori nakladateľstiev pri posudzovaní a korigovaní rukopisu, recenzenti pri hodnotení predkladaného materiálu, grafici pri grafickom spracovaní textu a v neposlednom rade učiteľia. Preto našim cieľom bolo kvantifikovať vybrané parametre učebných textov z chémie v učebniciach chémie základných škôl Slovenskej republiky, na základe ktorých chceme poukázať na potrebu stanovenia kritérií pre tvorbu kvalitných učebných textov z chémie, učebníc. Zistené výsledky pre parametre rozsah a náročnosť učebných textov v učebniciach chémie ZŠ, ktoré boli zisťované štatistickými (objektívnymi) metódami, hovoria, že rozsah, predovšetkým však stupeň náročnosti týchto učebníc určená použitím vzťahu Nestlerova-Průcha-Pluskal, je dosť vysoký. Hodnoty pre rozsah učebného textu v učebniciach je: 8. ročník – 120 strán, 24 785 slov, 9. ročník – 176 strán, 33 226 slov. Rozsah učebného textu sa v 9. ročníku zvýšil oproti predchádzajúcemu 8. ročníku v počte slov až o 34,05 % a o 31,8 % v počte strán. Hodnoty pre stupeň syntaktickej náročnosti sú: $T_{s8} = 10,48$, $T_{s9} = 9,33$, pre stupeň pojmovej náročnosti: $T_{p8} = 26,66$, $T_{p9} = 24,25$. Výsledné miery náročnosti daných učebníc sú: $T_8 = 37,14$, $T_9 = 33,58$. Tieto hodnoty pre oba ročníky sa podľa škály Nestlerovej nachádzajú v pásme pre stredné školy. Odporúčané pásmo náročnosti pre základnú školu podľa tejto škály je 13,1–26,0. Učebnica pre 8. ročník základnej školy má vyššiu hodnotu syntaktickej náročnosti, ako aj pojmovej náročnosti.

K vysoké hodnote syntaktické náročnosti (T_s) přispěla průměrná délka viet. K vysoké pojmové náročnosti (T_p) zase minimální podíl běžných pojmů (P_1), značný podíl odborných pojmů (P_2) a opakovaných pojmů (P_5) k počtu všech slov v textu. Kumulace odborných, faktografických či opakovaných pojmů vo vete významně snižuje hranici zrozumitelnosti.

LITERATÚRA

1. Průcha J.: *Moderní pedagogika*. Str. 495. Portál, Praha 1997.
2. Průcha J.: *Teorie a analýzy edukačního média*. Str. 148. Paido, Brno 1998.
3. Mikk J.: *Research and Writing*. Str. 426. Peter Lang, Frankfurt am Main 2000.

10L-09

ELEKTRONICKÉ UČEBNÍ TEXTY VE VYSOKOŠKOLSKÉ VÝUCE

LIBOR KVÍTEK^a, EVA OTYEPKOVÁ^a, JAN HRBÁČ^a, TAĀJANA NEVĚČNÁ^a a MARTA KLEČKOVÁ^b

^aKatedra fyzikální chemie, ^bKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Svobody 26, 77146 Olomouc
kvitek@aix.upol.cz

Nové technologie pronikají nejen do výzkumné a průmyslové praxe, ale stále více ovlivňují i školskou sféru a výukové metody zde využívané. Tento vývoj je obzvláště hmatatelný v oblasti výpočetní techniky a jejího nasazení na všech úrovních lidské praxe, výuky nevyjímaje. Technologie původně vyvinuté pro účely komunikace v počítačových sítích, předávání velkých objemů dat a vedení rozsáhlých databází tak stále více ovlivňují i metody používané v běžné výuce na všech stupních škol. Obzvláště v oblasti vysokého školství, v souvislosti s rychlým rozvojem poznatků v daném oboru, stále více přestávají vyhovovat klasické didaktické pomůcky – tištěné učebnice a skripta. Hypertextové¹ a multimediální² aplikace jsou již dnes na takovém stupni uživatelské dostupnosti, že prakticky každý vysokoškolský učitel je schopen využít jejich téměř neomezených možností pro tvorbu elektronických učebních textů.

Jako příklad možné koncepce takovýchto elektronických učebních textů mohou sloužit např. texty podporující výuku počítačových technologií pro neinformatické i přímo výuku odborných přírodovědných předmětů včetně chemie, vznikající na PřF UP Olomouc v letech 2003 a 2004 v souvislosti s podporou, kterou těmto technologiím věnuje FRVŠ. Jedná se např. o text ke cvičení základních znalostí práce s počítačovou technikou, cvičení zaměřené na výuku Internetových technologií, ale i cvičení z experi-

mentálních chemických metod.

Jeden z důležitých problémů tvorby a publikace těchto textů však představuje zatím nedořešená oblast autor- ských práv, souvisejících se snadnou cestou zveřejňování těchto textů prostřednictvím počítačových sítí. Bohužel tato problematika není vyřešena nejen na jednotlivých vysokých školách, ale ani na celostátní úrovni. Tato nedořešenost tak komplikuje přechod od klasických výukových textů k těmto moderním a studentům přitažlivým elektronickým formám. Vzhledem k nižší nákladovosti a snadnější inovaci těchto učebních textů je tak zároveň zpomalován proces tvorby v oblasti výuky přírodovědných předmětů stále nedostatkových studijních textů.

Autoři děkují za finanční podporu tvorby elektronických učebních textů MŠMT ČR ve formě grantů FRVŠ 2003 č. F6/53 a č. F6/54 a FRVŠ 2004 č. F6/44.

LITERATURA

1. Broža P.: *Tvorba WWW stránek pro úplné začátečníky*. Computer Press, Praha 2001.
2. Dennis A.: *Tvorba PDF pomocí Adobe Acrobat*. Computer Press, Praha 2003.

10L-10

STATISTICKÉ SLEDOVÁNÍ VYUŽÍVÁNÍ CHEMICKÝCH INFORMACÍ

JAROSLAV ŠILHÁNEK a LUDMILA ZETKOVÁ

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
silhanek@vscht.cz*

Tištěná forma informací, ať již v podobě článků v odborných a vědeckých časopisech nebo jako sekundární referátové zdroje (Chemical Abstracts), umožňovala jen těžkopádné a nepřesné sledování jejich skutečného využívání a získání tak odpovědi na otázku, zda jsou investice do jejich nákupů opodstatněné. Elektronická forma informačních zdrojů tuto situaci zásadně změnila a svou podstatou umožňuje získat velmi přesný a podrobný obraz o skutečné míře využívání a potvrdit nebo naopak vyvrátit zpravidla velmi subjektivní výroky o nepostradatelnosti těch či oněch zdrojů a současně i o celkové výzkumné aktivitě daného pracoviště. Velmi přehledná je situace v případě elektronických verzí periodik, kde lze relativně jednoduše interpretovat údaj o tom, kolik individuálních článků bylo za dané období otevřeno jako plné texty, nebo případně jen na úrovni abstraktů. Porovnání s předplatným daného titulu na straně jedné a možnosti sdíleného přístupu v rámci konsorcií pak nabízí řadu alternativ řešení jak potřeb daného oboru, tak i finančních možností instituce. Je ovšem

rovněž nutné připomenout, že ne všechny aspekty přístupu k elektronickým verzím jsou již definitivně vyřešeny a stabilizovány.

Poněkud odlišná je situace ve statistickém sledování využívání sekundárních informačních zdrojů, na prvním místě pochopitelně Chemical Abstracts. Elektronické verze poskytují celou řadu statistických údajů s různou vypovídací úrovní a jejich interpretace vyžaduje jistou opatrnost a relace mezi finančními náklady a využívání není tak přímočará jako v případě časopisů.

10L-11

VÍCEÚROVŇOVÉ VYSVĚTLOVÁNÍ CHEMICKÝCH DĚJŮ

JAN GRÉGR, MARTIN SLAVÍK a HANA SCHEJBALOVÁ

*Katedra chemie FP, Technická Univerzita v Liberci, Hálkova 6, 461 17 Liberec
jan.gregr@vslib.cz*

Přírodní vědy vyžadují rozvoj dovednosti soustavně, objektivně a spolehlivě pozorovat, experimentovat a měřit, vytvářet a ověřovat hypotézy o podstatě pozorovaných přírodních jevů, analyzovat výsledky tohoto ověřování a vyvozovat z nich závěry. Žáci se tak učí zkoumat příčiny přírodních procesů, souvislosti či vztahy mezi nimi, klást si otázky a hledat na ně odpovědi, vysvětlovat pozorované jevy, hledat a řešit poznávací nebo praktické problémy, využívat poznání zákonitostí přírodních procesů pro jejich předvídání či ovlivňování¹. Těmto cílům ovšem musí být přizpůsobeny i metody výuky a musí zajistit hluboké a správné pochopení probírané látky. Jedním z náročnějších, ale účinných způsobů je víceúrovňové vysvětlování chemických dějů. Podle Johnstona² lze definovat tři základní úrovně:

- makroúroveň, tedy pozorování experimentů přímo lidskými smysly,
- symbolická úroveň – chemické rovnice probíhajících dějů, matematické vztahy, grafy,
- mikroúroveň, tedy modelové znázornění dějů v molekulárních rozměrech.

Vlastní proces výuky je potom pohybem v trojúhelníku vytvořeném uvedenými způsoby a zajišťujícím hlubší a dokonalejší zaznamenání probírané látky studenty.

Aplikací těchto myšlenek pro výuku chemie na druhém a třetím stupni škol se zabývá např. projekt Vischem profesora Taskera z australské Univerzity Nepean^{3,4}. Několik experimentů (tání ledu, vypařování vody, srážení AgCl, tvorba komplexu železitých iontů s thiokyanatanem) je nabízeno komerčně v animované formě. Pokusili jsme se v rámci výuky budoucích pedagogů přimět studenty aplikovat tyto postupy pro přípravu ukázkových experimentů. Studentům pomohl tento přístup především v prostorové orientaci ve struktuře molekul. Ukázky ze

zdařilejších prací – srážení jodidu olovnatého, disociace kyseliny sírové jsou součástí přednášky.

LITERATURA

1. *Rámcový vzdělávací program pro základní vzdělávání, část C, VÚP Praha, dostupné na <http://www.vuppraha.cz/>.*
2. Johnstone A. H.: *International Newsletter on Chemical Education* 36, 7 (1991).
3. Tasker R. F.: *The VISCHEM project: using multimedia to develop mental models of the invisible molecular world, AUC Academic Conference 'From Virtual to Reality' The University of Queensland 1996, dostupné na <http://auc.uow.edu.au/conf/Conf96/Papers/TaskerR.html>.*
4. Tasker R. F.: *The VisChem Project: Molecular Level Animations in Chemistry - Potential and Caution, UniServe Science News, 9 March 1998, dostupné na <http://science.uniserve.edu.au/newsletter/vol9/tasker.html>.*

10L-12

CHEMICKÉ ROVNICE V UČIVU CHEMIE

VLADIMÍR SIROTEK a MILAN KRAITR

*Katedra chemie, Fakulta pedagogická, Západočeská univerzita v Plzni, Veleslavínova 42, 306 14 Plzeň, Česká republika
sirotek@kch.zcu.cz*

Nedílnou součástí náplně učiva chemie na základní škole a nižším stupni víceletých gymnázií je problematika chemických rovnic. Chemické rovnice jsou spolu s chemickým názvoslovím základním prostředkem dorozumění odborníků, ale i žáků a studentů chemie.

Řešení chemických rovnic patří mezi učivo, které nebývá často žáky dobře zvládnuto, o čemž vypovídají postřehy učitelů ZŠ i SŠ a zkušenosti vysokoškolských učitelů chemie, především na počátku studia. Tento nedostatek je zvláště významný u budoucích učitelů chemie.

Sestavení chemické rovnice vyžaduje nejen formální znalosti a dovednosti (názvosloví, algoritmus vyčíslování), ale i řadu dalších vědomostí o vlastnostech látek a podmínek, za kterých spolu látky reagují. K dokonalému zvládnutí problematiky chemických rovnic je nutné postupně získávat znalosti obecných principů a zákonů, nejdůležitějších typů chemických reakcí, modelových situací a podle nich řešit další příklady.

Předpokladem pro bezpečné osvojení učiva je především logické myšlení žáků, které není často výrazně rozvinuté. Tím se řadí řešení chemických rovnic mezi obtížné učivo. Snahou všech učitelů chemie by mělo být alespoň částečně snížit malou oblíbenost této problematiky u žáků a studentů.

Žáci by měli nejen znát základní pojmy týkající se problematiky chemických reakcí (chemická reakce, reaktanty, produkty, dělení chemických reakcí, chemické rovnice apod.), ale měli by též ovládat jejich aplikace v konkrétních případech. Je nezbytné, aby žáci uměli zapsat jednoduchý chemický děj popsaný slovy chemickou rovnicí a tu naopak umět vyjádřit slovně.

Ke splnění předchozího bodu by měla přispět i laboratorní cvičení, ve kterých lze ukázat praktickou realizaci chemických dějů. V doporučených laboratorních cvičeních by se měla procvičovat problematika řešení chemických rovnic s uváděním příkladů praktického uplatnění některých reakcí.

10L-13 CO NAPOVĚDĚL TEST Z PRAKTICKÉ CHEMIE

RENATA ŠULCOVÁ a JAN SEJBAL

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra učitelství a didaktiky chemie, Albertov 6, 128 43 Praha 2
rena@natur.cuni.cz, sejbal@natur.cuni.cz*

Chceme-li vychovat člověka, který bude mít šanci obstát v dnešním světě, je třeba mu ve škole dát příležitost naučit se potřebným dovednostem. Mezi ně bezesporu patří schopnost porovnat různé pojmy, zobecnění, použití získané dovednosti v nové situaci, analyzovat příčiny, důsledky, motivy a zaujmout hodnotící stanovisko k jevu či věci, použít logického myšlení, nových informací i předchozích zkušeností tvořivým způsobem. Takto připravený člověk bude schopen aktivně řešit problémy a celoživotní vzdělávání se stane jeho přirozenou potřebou¹.

Na základě víceletých zkušeností z kurzů organické chemie na UK v Praze, PŘF a též z postřehů a připomínek studentů i učitelů při každoročních pedagogických praxích z chemie jsme zjistili, že některé problémy a otázky z aplikované a praktické chemie v běžném životě se neustále opakují a dokonce se tradují i oblíbené omyly a nesprávná obecně přijímaná tvrzení². Během dvou let jsme zadali několika skupinám studentů odborného studia chemie i učitelství chemie, učitelům ZŠ i SŠ a pedagogickým pracovníkům UK v Praze, PŘF **anonymní test**, který se týkal běžných chemických procesů a produktů. Zaměřili jsme se na pojmy, o kterých se „mnoho mluví a málo ví“ – např. polychlorované bifenyly, skleníkový efekt, proč není mořská voda pitná, PET lahve, oktanové číslo, původ surovin a produktů³. Odpovědi na otázky jsme vyhodnotili a výsledky se pokoušíme posuzovat z různých hledisek. Přibližně 50 % odpovědí bylo správných, nebyly nalezeny významné rozdíly mezi pohlavími, věkovými kategoriemi, studenty, pedagogy ani ostatními testovanými kategoriemi. Zřetelně se ukazuje, že otázky blízké učebnicovým problémům jsou zodpovídaný správně, zatímco povědomí o mnoha, z hlediska chemie zcela běžných věcech, není na

dobré úrovni. Tradičně kvalitní jsou vědomosti v oblasti chemických vzorců a určitých skupin látek, jak prokázaly všechny sledované skupiny; naopak zařadit látky z hlediska kategorií nezdůrazněných v učebnicích se ukázalo být velkým problémem (např. umělé sladidlo, antiperspiranty, rozpouštědla barev aj.). Ze získaných údajů vyplynulo, že jak studenti, tak pedagogové si dobře vybavují jednotlivé informace avšak často nemají mezi nimi vytvořené vztahové vazby a logické souvislosti.

LITERATURA

1. Šulcová R., v knize: *Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie*. OU, Ostrava 2003.
2. Sejbal J., v knize: *Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie*. OU, Ostrava 2001.
3. Sejbal J., v knize: *Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie*. OU, Ostrava 2003.

10L-14 MINERALÓGIA AJ PRE TEBA

ANDREA HERKOVÁ a IVAN POTOČNÁK

*KACH ÚCHV PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovakia
atah@pobox.sk, potocnak@kosice.upjs.sk*

Cieľom tohto príspevku je informovať o CD-nosiči s názvom „Mineralógia aj pre Teba“, ktorý ako podporný výučbový software je určený pre žiakov základných, stredných a vysokých škôl, ale aj pre všetkých „našencov“ mineralógie. Informácie poskytované CD-nosičom sú spracované vo forme prezentácie v PowerPointe a sú rozdelené do nasledovných častí: Mineralógia všeobecne; Minerál; Hornina; Nerastná surovina; Drahé kamene; Niektoré uzavreté kryštálové tvary; Kryštálové štruktúry niektorých minerálov; Galéria minerálov a Vedomostný test, pričom niektoré z týchto častí sú rozdelené aj do menších celkov.

V celkoch Mineralógia všeobecne; Hornina a Nerastná surovina sa nachádzajú stručné charakteristiky jednotlivých pojmov. Pre zberateľov zaujímavostí a legend je určený celok Drahé kamene a v celku Galéria minerálov sa nachádza obrazová príloha k jednotlivým minerálom. Hlavnou časťou prezentácie je celok Minerál. Obsahuje základnú charakteristiku minerálov a je rozdelený do skupín, ktoré pojednávajú o konkrétnych triedach minerálov, pričom podobne ako v predchádzajúcich celkoch je informačne bohatý textový materiál doplnený vhodným obrazovým materiálom. Užívateľovi je zároveň poskytnutá možnosť vysvetlenia niektorých odborných pojmov formou hypertextových odkazov a navyše v celkoch Kryštálové štruktúry niektorých minerálov a Niektoré uzavreté kryštálové tvary si môže pozrieť štruktúry niektorých minerálov s možnosťou otáčania danej štruktúry (kryštálového tvaru) v priestore. Jedným z najdôležitejších celkov je Vedomost-

ný test, v ktorom si užívateľ môže upevniť a otestovať získané poznatky v niekoľkých testových úlohách rôzneho typu. K dispozícii sú aj správne odpovede k testom v rámci spätnej väzby.

Učebná pomôcka bola overená učiteľmi základných a stredných škôl a jej veľkou výhodou je vzájomná prepojenosť jednotlivých celkov, jednoduchá a rýchla orientácia v prezentácii.

10L-15

ALTERNATIVY REALIZACE ORGANICKÝCH REAKCÍ V MIKROMĚŘÍTKU

**K. KOLÁŘ^a, L. HYŠPLEROVÁ^a, K. MYŠKA^a,
H. DOSTÁL^a a V. HORÁK^b**

^aKatedra chemie PdF UHK, Víta Nejedlého 573, 500 03 Hradec Králové, ^bDepartment of Chemistry, Georgetown University, Box 571227, Washington DC 20057
karel.kolar@uhk.cz, horakov@georgetown.edu

V laboratorních cvičeních z organické chemie na vysokých školách se přibližně od počátku osmdesátých let začíná uplatňovat zavádění semimikro a mikrotechniky^{1,2}, která všestranně mění charakter výuky, dosud uskutečňované formou experimentů, prováděných převážně v makroměřítku.

Tato transformace je podmíněna především důvody ekonomickými a ekologickými. Zvýšení nákladů na provoz v laboratorních cvičeních představuje rostoucí ceny chemikálií, laboratorní techniky a energií. Při práci s velkým množstvím chemikálií dochází k většímu úniku škodlivin do ovzduší, zvyšuje se objem vznikajících odpadů a náklady na jejich likvidaci. Zavedení laboratorní mikrotechniky tyto problémy do značné míry řeší, i když pořizovací náklady, pokud jde o některé soupravy pro mikro-preparaci, jsou značné.

Z těchto důvodů se jeví být užitečnou realizace organických reakcí v mikroměřítku na tenké vrstvě pro chromatografii s použitím minimálního množství chemikálií. Na tenkou vrstvu sorbentu, nejlépe silikagelu, se mikrokapilárou nanese vzorek prvního reaktantu, druhý reaktant se přidává ve formě roztoku, nebo se aplikuje v parách. Z hlediska jednoduchosti provedení jsou velmi vhodné termické nebo fotochemické reakce. Známým příkladem z této oblasti je fotochemická (termická) izomerace azobenzenu^{3,4}. Pokud jde o experimenty s jedním reaktantem v roztoku a reaktantem v plynné fázi, osvědčily se reakce organických sloučenin (včetně přírodních látek), obzvláště fenolů nebo aromatických aminů s halogeny nebo oxidy dusíku. Více zkušeností vyžaduje provedení reakcí, jsou-li oba reaktanty v roztoku (např. kopulační reakce). Metodicky bylo také využito pro simulaci chemických procesů, probíhajících v atmosféře⁵.

Organické reakce na tenké vrstvě sorbentu představují pro výuku na vysoké škole přijatelnou alternativu

k reakcím, které se uskutečňují s využitím komerčních souprav pro mikro-preparaci.

V této souvislosti je třeba připomenout, že vývoj v oblasti laboratorní semimikro a mikrotechniky má také v České republice dlouholeté tradice (V. Herout, V. Horák, J. Němec a další). Právě v tomto roce probíhá na Katedře chemie Pedagogické fakulty UHK přednáškový cyklus Small Scale Experimentation, který vede jeden ze zakladatelů tohoto směru v preparativní chemii u nás prof. RNDr. Václav Horák, působící na Georgetown University ve Washingtonu.

LITERATURA

1. Mayo D. W., Butcher S. S., Pike R. M., Foote C. M., Hotham J. R., Page D. S.: *J. Chem. Educ.* 62, 149 (1985).
2. Mayo D. W., Pike R., Butcher S. S.: *Microscale Organic Laboratory*. J. Wiley & Sons, New York 1986.
3. Wiskamp V.: *Praxis Naturwiss. Unterr. (Chemie)* 43, 26 (1994).
4. Kolář K.: *Biol. Chem. Zem.* 2, 140 (1993).
5. Kolář K., Holý I., Hyšplerová I.: *Chem. Dyd. Ekol. Metrol.* 4, 37 (1999).

10L-16

PREPARATIVNÍ HPLC VE CVIČENÍCH Z INSTRUMENTÁLNÍ ANALÝZY KATEDRY CHEMIE FPE ZČU V PLZNI

**VÁCLAV RICHTR, MILAN KRAITR
a VLADIMÍR NÁPRAVNÍK**

*Katedra chemie, Fakulta pedagogická, Západočeská univerzita v Plzni, Veleslavínova 42, 306 14 Plzeň
richtr@kch.zcu.cz*

V posledních letech se katedra chemie Fakulty pedagogické ZČU v Plzni zabývá inovací přístrojového vybavení a transformací výzkumného experimentu do výuky. V rámci těchto programů se podařilo sdružením investičních prostředků školy a FRVŠ (projekt č. 900/2001) kromě jiného získat zařízení preparativní verze HPLC od firmy LABIO a.s. Praha. Sestavu tvoří tyto základní komponenty: preparativní čerpadlo CPI 03, preparativní kolona LMP 25×250 mm – Biospher PSI 200 (velikost částic 10 μm) s předkolonou 25×50 mm, refraktometrický detektor RIDK 10 s bypassem pro práci při vysokých průtocích, přepínací ventil čtyřcestný CI 03, smyčka k ventilu CI 03 o objemu 5 ml, stolní sběrač frakcí FC 100 S, integrátor CSW v. 1,7 jednokanálový (deska převodníku se softwarem). Uvedená sestava je využívána při studiu derivátů triterpenoidních sloučenin k dělení jejich směsí v množstvích kolem 150 mg v systému *n*-hexanu a ethylacetátu.

Zavedení metody do pravidelné výuky v rámci cvičení z instrumentální analýzy vyžaduje z důvodů zvýšení

efektivity práce a didaktické hodnoty metódy (motivácie študentů k účasti ve výzkumné činnosti katedry) vypracování univerzálního pracovního postupu tak, aby mohl být aktualizován na separaci složek, které jsou v rámci výzkumných programů katedry k dispozici. Součástí vypracované metody je využití TLC k sledování složení výchozích směsí a čistoty separovaných terpenoidních sloučenin. Důležitým bodem vypracovaného postupu je využití TLC pro sledování chromatografických vlastností použitých rozpouštědel a jejich regenerovatelnosti na základě sledování R_f vybraných triterpenoidních sloučenin (lupeol, betulin a další). Vzhledem k náročnosti úlohy je zvláštní důraz kladen na teoretickou přípravu študentů před vlastním cvičením a na součinnost činností účastníků cvičení.

Metoda byla vypracována a realizována s podporou grantu FRVŠ 1372/2004.

10L-17 STANOVENIE H_3PO_4 V NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJOCH AKO ŠKOLSKÝ EXPERIMENT

ZUZANA MELICHOVÁ a IVETA NAGYOVÁ

*Katedra chémie, FPV UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovenská republika
melichov@fpv.umb.sk*

Príspevok sa zaoberá alkalimetrickým stanovením kyseliny trihydrogenfosforečnej v nealkoholických nápojoch a jeho využitím ako školského experimentu.

Vzhľadom k tmavému sfarbeniu roztokov bolo možné použiť odmerné alkalimetrické stanovenie s použitím odmerného roztoku NaOH a vizuálnej indikácie bodu ekvivalencie (acidobázickými indikátormi) až po adsorpcii farbiva na aktívnom uhlí. Na alkalimetrické stanovenie s potenciometrickou indikáciou bodu ekvivalencie bol použitý prenosný pH meter (pH 315i, WTW).

Na stanovenie sa vybrali dva nealkoholické nápoje s príchutou coly. Pepsi-Cola obsahujúca kyselinu trihydrogenfosforečnú a Junior Cola, ktorá túto kyselinu neobsahuje. Uvedené nealkoholické nápoje neobsahujú ďalšie slabé kyseliny s blízkymi pK hodnotami (kyselina citrónová, kyselina benzoová), preto je možné H_3PO_4 stanoviť z titrácie do prvého stupňa, (z prvého bodu ekvivalencie).

Pokiaľ kyselina trihydrogenfosforečná nie je prítomná, na titračnej krivke sa objaví len bod ekvivalencie zodpovedajúci pH cca. 8–8,5, z ktorého sa u všetkých nealkoholických nápojov stanovuje celková acidita. K celkovej acidite prispieva aj CO_2 , ktorým sú nealkoholické nápoje syténé, a preto ho bolo potrebné pred stanovením z roztoku odstrániť. Oxid uhličitý bol z nápoja odstránený prevarením nápoja alebo použitím ultrazvuku.

Výsledky alkalimetrického stanovenia H_3PO_4 v Pepsi-Cole, s použitím oboch spôsobov indikácie bodu ekvivalencie, sú porovnateľné ($550 \pm 13 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) a možno ich

porovnať s hodnotou obsahu kyseliny $540 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, ktorú uvádza Bello².

Práca bola vypracovaná s podporou grantovej agentúry VUGA UMB č.06/2002.

LITERATÚRA

1. Tomeček O., Nagyová I.: *Kvantitatívna chemická analýza*. 234 str. FPV UMB, Banská Bystrica 2001.
2. Bello M. A., González A. G.: *J. Chem. Educ.* 73, 1174 (1996).

10L-18 APLIKÁCIA „DEAD STOP“ TITRÁCIE NA STANOVENIE DUSÍKA V ŠKOLSKÝCH PODMIENKACH

ONDREJ BARÁTH a MELÁNIA FESZTEROVÁ

*Katedra chémie, FPV UKF, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra
mfeszterova@ukf.sk*

V príspevku uvádzame výsledky laboratórných analýz v školských podmienkach, z ktorých vyplýva, že biampérické titrácie možno úspešne použiť ako vhodnú metódu na stanovenie dusíka v amónnych soliach. Výsledky sú dostatočne presné a v porovnaní s destilačnou metódou je vlastné meranie „rýchlejšie“. V rámci vyučovania chémie možno analyzovať väčší počet vzoriek a poskytnúť žiakom popri teoretických poznatkoch aj možnosti získavania praktických zručností pri realizácii analytických operácií. Vychádzame zo Salomových pokusov z roku 1897, ktoré boli až v rokoch 1922–1926 ďalšími autormi zdokonalené tak, že meranie potenciálového rozdielu medzi dvomi polarizovateľnými elektródami za konštantného prúdu bolo možné využiť pri redoxných titráciách^{1,2}. Naše merania boli uskutočnené na základe známej reakcie¹:



Z uvedeného vyplýva, že odmerným roztokom je brómnam sodný. Na reakciu má veľký vplyv pH prostredia. V záujme zníženia (zamedzenia) strát dusíka treba upraviť pH vzorky na hodnotu $8,2 \pm 0,2$. Pri vyšších hodnotách môžu vzniknúť straty amónia, pri nižších zasa straty oxidov dusíka. Požadovanú hodnotu pH dosiahneme tak, že k 50 cm^3 titrovaného roztoku pridáme 1 g KHCO_3 . Na štandardizáciu odmerného roztoku použijem roztok síranu amónneho. Na zostrojenie prístroja pre indikáciu ekvivalentného bodu sme použili suchý článok (4,5 V alebo 9 V), odporový delič napätia, dvojžitú platínovú elektródu vlastnej konštrukcie, galvanometer s citlivosťou $10^{-9} \text{ A} \cdot \text{mm}^{-1}$, magnetickú miešačku, byretu s presnosťou $0,1 \text{ cm}^3$. Odmerný roztok sme pripravili pridaním brómu k roztoku hydroxidu sodného (titer = $1 \text{ mg N} \cdot \text{cm}^{-3}$ odmerného roztoku). Na základe skúseností zo školskej praxe možno odporúčať napätie 200 až 800 mV.

Z doterajších poznatků a zkušeností vyplývá, že aplikácia „dead stop“ titrácie na stanovenie dusíka v školských podmienkach je vhodným námetom pre inováciu náplne laboratórných cvičení a stredoškolskú odbornú činnosť. Časť výsledkov tejto práce vznikla s podporou CGA grantu č. VI/14/2003.

LITERATÚRA

1. Cap M. L., Leončík O. A.: *Vzdelávanie v meniacom sa svete*. Nitra, 1405 (1997).
2. Csányi L., Szemes O. E.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 59, 366 (1953).

10L-19

ZKUŠENOSTI S VYUŽITÍM SOUPRAVY MINILAB VE VÝUCE

BOHUSLAV DUŠEK

*Katedra společenských věd, Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Bohous.Dusek@vyscht.cz*

Souprava Minilab (nebo v původním německém označení Minilabor) vyvinutá prof. Schalliesem z Pädagogische Hochschule Heidelberg patří mezi několik málo u nás komerčně dostupných souprav pro práci semimikrotechnikou¹. Vzhledem k ceně (současná cena je asi 490 €, tj. 16.000 Kč bez DPH) jsou tyto soupravy na našich školách, pokud vůbec někde jsou, spíše jen na ukázkou, než aby byly využívány v laboratorních cvičeních. Díky grantu bylo možno zakoupit celkem 8 souprav a vyzkoušet je v praktických metodách výuky. Podrobněji je popsáno použití soupravy v laboratorní práci „destilace“.

Soupravy byly využity:

- a) V praktikách z didaktiky chemie u našich studentů učitelství.

Jako výstup z praktik studenti připravili na základě cizojazyčných manuálů a vlastních experimentálních poznatků z práce se soupravou pracovní návody pro středoškolské laboratorní cvičení „destilace“ včetně podrobného postupu na sestavení aparatury.

- b) V laboratorním cvičení středoškolských studentů „destilace“.

Zjištěné přednosti použití soupravy Minilab v laboratorním cvičení pro středních školy:

- I méně zkušená a zručná studenta sestavili destilační aparaturu a byli připraveni k destilaci za 4–5 min, což byla kratší doba než u srovnávacích aparatur.
- Po zvládnutí základní techniky spojování dílů bylo možno sestavit několik variant destilační aparatury.
- Nebylo třeba použít žádných vnějších upevňovacích prvků (stojan, držáky).
- Destilace mohla být provedena na pracovišti bez přívodu vody a odpadu, ohřev byl nejen původní elektrický, ale i náhradní plynovým nebo lihovým kaha-

nem.

- Celou práci lze absolvovat i během jedné vyučovací hodiny.
- Práci absolvovalo asi 30 pracovních skupin a nedošlo k žádnému poškození dílů soupravy nebo rozbítí skla. Nedostatkem soupravy, kromě již uvedené ceny, je především její malá univerzálnost.

LITERATURA

1. Dušek B.: *Zborník príspevkov, 53. zjazd chemických spoločností, Banská Bystrica, str.121*, Banská Bystrica 2001.

10L-20

POPULARIZACE PŘÍRODNÍCH VĚD - JAR-MARK 2004

ADAMOVSKEÝ P., BARTÁK P., BARTÁKOVÁ L., BARTHELDYOVÁ E., BARTOŇKOVÁ H., BEDNÁŘ P., BORSKÁ V., BOTUR V., BOUCHAL Z., BRÁZDOVÁ L., BUCHTÍK R., CRHONEK T., ČÁP L., ČELECHOVSKÝ R., ČERMÁKOVÁ Š., ČERNOCH A., ČERVENKOVÁ J., DALIBOROVÁ V., DIVIŠ J., DLUHOŠOVÁ V., DRÁBEK J., DRÁBKOVÁ J., DUDA A., DUŠEK M., EFLER P., FADRŇÁ V., FRŇKOVÁ P., FRYČÁK P., FRYŠOVÁ I., GALUSZKA P., GAVENDA A., GIESELOVÁ L., GLOCOVÁ M., GORČOŠOVÁ H., GUCKÝ T., GUZIUROVÁ G., HALOUZKA V., HAMAR M., HANEL O., HAVLÍČKOVÁ M., HÁTLE J., HLAVÁČ J., HOLÍKOVÁ L., HOLUBOVÁ R., HOMOLKA P., HORÁKOVÁ J., HRADSKÁ K., HRBÁČ J., HRDÝ J., HUSÁREK J., CHOLEK Z., CHRASTINA D., CHURAVÝ M., INDRÁKOVÁ A., JAKUBÍK P., JANDOVÁ K., JANKOVÁ Z., JAREŠOVÁ V., JARKOVSKÁ K., JAROŠOVÁ J., JÁNOŠOVÁ M., JEFIMOVÁ G., JEŽEK M., KADALOVÁ L., KAMARÁDOVÁ H., KAMENÍČEK J., KAŇA R., Klapetková P., KLEČKOVÁ M., KLOS K., KOČÍBOVÁ J., KOLLÁROVÁ V., KOPEL P., KORHOŇOVÁ M., KOTABOVÁ E., KOTOUČEK M., KOVAŘÍK M., KOŘENEK J., KRÁTKÁ D., KRÁTKÁ P., KRATOCHVÍLOVÁ L., KREJČÍ P., KREMLÁČKOVÁ K., KRUMPOCHOVÁ P., KŘÍŽOVÁ I., KUBÁTOVÁ E., KUBÍNEK R., KUBÍNOVÁ M., KUČEROVÁ S., KUREČKA A., KUTLÁKOVÁ K., KVÍTEK L., KYLSÁNOVÁ B., KYVALSKÝ J., LEMR K., LEMR K. JR., LEŠÁKOVÁ P., LUHOVÁ E., LUHOVÁ L., LUŽNÁ P., LYSÁKOVÁ M., MAHR J., MACHALA L., MACHÁŇOVÁ P., MACHOVÁ V., MAIER V., MALÁČ P., MALOŠÍKOVÁ P., MAREJKOVÁ V., MARTINKOVÁ M., MEDŘÍK T., MEGOVÁ M., MENZELOVÁ R., MIKEŠOVÁ Ž., MIKULKA D., MILDE D., MIK V., MOLNÁR J., MRÁZKOVÁ D., MRKVOVÁ K.,

MRTĚNKOVÁ V., MÜLLER L., NOVÁKOVÁ J., NOVOSADOVÁ E., NOVOTNÁ T., OBORNÝ R., OLEJNÍKOVÁ V., OPLETALOVÁ L., OTYEPKOVÁ E., PALACKÁ J., PALKOVÁ V., PANÁČEK A., PAPOUŠKOVÁ B., PAŠ M., PAUKOVÁ D., PAVELKOVÁ K., PAVLÍČEK M., PAZOURKOVÁ J., PECOVÁ J., PEJCHAL L., PEŘINOVÁ B., PETEREK T., PETR J., PETŘIVALSKÝ M., PLUHÁČEK F., POPELKOVÁ H., PTÁČKOVÁ M., PTÁČNÍKOVÁ J., RAKUŠAN Z., RANC V., RAŠKOVÁ L., REIMER A., REJZKOVÁ K., RŮŽIČKOVÁ V., ŘEČINSKÁ J., ŘEHÁČEK J., ŘEPÍKOVÁ J., SEIFERTO VÁ D., SERBUS L., SCHNEIDER L., SICHERTOVÁ D., SIPEKIOVÁ A., SKALICKÝ P., SKALKOVÁ R., SKOPAL P., SKOPALOVÁ J., SKLENOVSKÝ P., SLAVÍČKOVÁ K., SLIVEČKOVÁ S., SMÉKAL Z., SOUKUPOVÁ J., SOURAL M., SPÁČILOVÁ L., SROVNAL J., STRÁNSKÁ V., STRÁNSKÁ J., STUŽKA V., STÝSKALA J., SUCHÁČKOVÁ P., SUCHÁNKOVÁ M., SVAČINOVÁ V., SVOBODA J., ŠÁDKOVÁ P., ŠAFÁŘOVÁ K., ŠEDA O., ŠEVČÍK J., ŠEVČÍKOVÁ T., ŠEVČÍKOVÁ Z., ŠIANSKÁ J., ŠIMAROVÁ P., ŠIMEČEK J., ŠINDELÁŘ Z., ŠKODOVÁ L., ŠPAČEK J., ŠROMOVÁ L., ŠROTÍŘOVÁ M., ŠTAJGEROVÁ L., ŠTĚPÁNKOVÁ K., ŠTĚPÁNOVÁ M., ŠVÁROVÁ S., TOMKOVÁ J., TOPIČOVÁ P., TREFILOVÁ D., TUČEK J., TULISOVÁ L., TUNKA O., TVRDOŇOVÁ M., URBAN V., VALÁŠEK M., VANÍČKOVÁ P., VAŠIČKOVÁ M., VÁCLAVÍKOVÁ T., VEINLICOVÁ A., VLČKOVÁ A., VODIČKA M., VOJTĚCHOVSKÁ J., VRŠAN K., VYCHODILOVÁ J., VYROUBALOVÁ Š., WÁGNER J., ZAJONCOVÁ L., ZAJONCOVÁ M., ZAMEČNÍK L., ZAVADIL P., ZÁVODNÍKOVÁ R., ZEISBERGEROVÁ E., ZIELINSKÁ E., ZUBALOVÁ K., ŽÁČKOVÁ P.,

*Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc
kleckova@prfnw.upol.cz*

Hlavním cílem tradiční akce Jarmarku chemie, fyziky

a matematiky, který pořádá Přírodovědecká fakulta UP na Výstavišti Flora v Olomouci, je popularizace přírodních věd mezi mladou generací a prezentace výsledků výzkumu přírodovědných oborů v široké veřejnosti. Každý návštěvník již 4. ročníku Jarmarku chemie, fyziky a matematiky si mohl dle vlastního zájmu vybrat z velké nabídky chemických a fyzikálních experimentů, a sám si pokus u jednotlivých stánků vyzkoušet. Kouzlo vlastního experimentování, objevování a pozorování nejrůznějších chemických a fyzikálních jevů strhlo k vlastnímu realizování pokusů, jako je měření pH, důkaz škrobu v potravinách, chromatografie barviv, analytické reakce na kapkovacích destičkách, ověření momentu setrvačnosti a odstředivé síly pomocí točny, zaujal i provoz Van de Graafova generátoru, demonstrace „teploměru lásky“ a mnoho dalších experimentů. Na pracovišti matematiků děti i dospělí řešili hlavolamy a různé matematické kvízy. Profesionální fyzikálně-chemická měření, jako je stanovení methanolu v alkoholických nápojích nebo dusičnanů v pitné vodě apod., využili především dospělí doprovázející malé děti a tatínky si nechali analyzovat svůj přinesený vzorek pálenky. Také o měření UV filtru slunečních brýlí, čištění zlata a brýlí ultrazvukem, zpracování digitální fotografie byl značný zájem především ze strany teenagerů. Pedagogové, studenti magisterských, doktorandských, bakalářských studijních programů chemie, fyziky a matematiky měli po dva dny spoustu práce.

Jarmarku chemie, fyziky a matematiky se aktivně zúčastnili i učitelé a studenti Střední zdravotnické školy a vyšší zdravotnické školy Emanuela Pöttinga v Olomouci, mladí debrujáři z Litovle a také žáci a učitel ze ZŠ dr. Nedvěda v Olomouci.

Každoroční velká návštěvnost Jarmarku (v letošním roce až 8 tis. návštěvníků) přesvědčila organizátory této akce, že širokou veřejnost lze i takto neformálně informovat o významu výzkumu v přírodovědných oborech a mládeži nabídnout další možnosti vyplnění svého volného času.

Autoři děkují Statutárnímu městu Olomouc, Olomouckému kraji a Přírodovědecké fakultě UP v Olomouci za finanční podporu projektu „Jarmark chemie, fyziky a matematiky“.

11L-01**TRVALE UDRŽITELNÝ ROZVOJ PETROCHEMICKÉHO PRŮMYSLU A VÝROBY PALIV – UKLIDŇUJÍCÍ HESLO NEBO TECHNICKÝ PROGRAM ?****JOSEF HORÁK**

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
josef.horak@vscht.cz*

Pojem trvale udržitelný rozvoj výroby paliv a petrochemického průmyslu zní rozporně, protože je zřejmé, že zásoby ropy jsou omezené. Nicméně se dá očekávat, že v příštích 50 letech bude současný stav pokračovat. Umožňují to výsledky výzkumu a vývoje v oboru zpracování ropy a uhlí. Cílem přednášky je diskutovat trendy vývoje v příštích 50 letech. Vývoj bude mít tyto rysy:

Snaha o využití existujících investic: plynovodů, ropovodů a rafinérií, automobilového parku, systémů zásobování motorovými palivy, jednotek ethylenové pyrolýzy a navazujících chemických výrob. Náhrada těchto investičních celků jinými by byla velmi nákladná.

Hluboké zpracování ropy spojené s odsířením všech produktů. Tyto postupy umožňují využít co největší podíl ropy k výrobě ušlechtilých paliv při současném omezení spalování těžkých ropných frakcí s vysokým obsahem síry. To je zásadní podmínka udržitelnosti současného stavu.

Náhrada benzínu methanem pro pohon motorových vozidel. Transformace methanu na kapalná paliva je schůdná, ale je spojena se značnou ztrátou energie. Proto je neúčelná. Vozový park bude proto postupně transformován na použití methanu, současně bude budována infrastruktura zásobování methanem.

Transformace uhlí na methan a kapalná paliva. Postupy transformace uhlí na ušlechtilá odsířená paliva již existují. Dehet získaný karbonizací je podobný těžším ropným frakcím, zplyňováním uhlí je možné získat syntezi plyn, z kterého je možné vyrobit kapalná paliva, methan nebo vodík. Ethylenová pyrolýza uhlovodíkových frakcí a navazující procesy zůstanou hlavními zdroji surovin pro chemický průmysl, nezávisle na tom, zda budou uhlovodíkové frakce získávány z ropy nebo z uhlí. Současně však budou hledány postupy přímé výroby olefinů z methanu, případně ze zemědělských přebytků.

Vývoj bude poznamenán politizací problému skleníkového efektu oxidu uhličitého a vytvářením mylné představy, že problém může vyřešit přechod na vodíkovou energetiku, a představy, že problém mohou vyřešit obnovitelné zdroje energie, např. energie větru. Naděje na výrobu vodíku s využitím „čisté elektrické energie“, tj. energie, která není spojena s produkcí oxidu uhličitého je však v příštích 50 letech jen malá.

11L-02**KATALYTICKÁ DESTILACE – MODERNÍ TECHNOLOGIE PRO VÝROBU PETROCHEMICKÝCH KOMODIT****JIŘÍ KOLENA^a, JAROMÍR LEDERER^a
a JIŘÍ HANIKA^b**

*^aVýzkumný ústav anorganické chemie, pracoviště Litvínov, ^bÚstav chemických procesů AV ČR, 165 02 Praha 6
jiri.kolena@vuanch.cz, hanika@icpf.cas.cz*

Katalytická destilace se začala vážně uplatňovat v chemické technologii, příkladem mohou být příprava methylacetátu a dalších esterů, produkce ethylenglykolu, syntéza methyl-terc-butyletheru a dalších alternativních etherů pro motorová paliva. Výhoda takové technologie pro rovnovážné reakce spočívá ve zvýšení její konverze posouváním termodynamické rovnováhy oddestilováním reakčních produktů, současná reakce a rektifikační separace azeotropické reakční směsi (esterifikace alifatických kyselin alkoholy), přímé využití reakčního tepla pro exotermní reakce (adice alkoholu na olefiny). Při použití heterogenního katalyzátoru (např. iontoměnič, zeolity, či pevné superkyseliny pro kyselou katalyzovanou reakce) odpadá v takovém případě jeho separace z reakční směsi. Katalytická destilace má dále velkou přednost v úspoře počtu aparátů, a tedy investičních prostředků v porovnání s tradičním řešením dané technologie.

Na základě poloprovozních experimentů provedených v Chemopetrol a.s. Litvínov byla ověřena možnost provedení esterifikace kyseliny octové butanolem, 2-methylpropanolem a ethanolem v kontinuálním režimu katalytické destilace¹⁻⁶. Výzkum byl zaměřen na prověření aktivity kyselých iontoměničů pro urychlení průběhu esterifikace a na posouzení katalytické výplně KATAPAK S (Sulzer Chemtech, Winterthur) pro daný účel. Současně byly nalezeny podmínky, za kterých lze experimentální aparaturu bezpečně provozovat, t.j. složení nastříkované směsi (příznivě ovlivněné předřazeným reaktorem s iontoměničovým katalyzátorem), poměr reakčních složek, refluxní tok kolonou a poměrné množství odtahované organické fáze z hlavy kolony. Současně výsledky přispěly k vytvoření představy o předpokládaných spotřebních normách reakčních komponent a nárocích na energii pro uvažovanou výrobní jednotku.

Simulační výpočty reaktivní destilace byly v daných případech orientovány na výběr varianty jejího uspořádání. Ukázalo se, že výsledky těchto výpočtů jsou ve velmi dobrém souladu s poloprovozními daty. Při vývoji technologie alkylacetátů byly rovněž připraveny vzorky pro posouzení použitelnosti jednotlivých esterů v průmyslu nátěrových hmot.

LITERATURA

1. Hanika J., Kolena J., Smejkal Q.: Chem. Eng. Sci. 54,

- 5205 (1999).
- Smejkal Q., Hanika J., Kolena J.: Chem. Papers 54 165 (2000).
 - Smejkal Q., Hanika J., Kolena J.: Chem. Eng. Sci. 56, 365 (2001).
 - Hanika J., Smejkal Q., Kolena J.: Catalysis Today 66, 219 (2001).
 - Lederer J., Kolena J., Hanika J., Morávek P., Smejkal Q., Macek V., Levering W.W., Bailer O.: PCT/EP99/01583, (11.3.1999), WO 99/48855 (30.9.1999), CZ Pat. 285558 (12.7.1999), CZ Pat. 285559 (12.7.1999).
 - Kolena J., Lederer J., Morávek P., Hanika J., Smejkal Q., Skála D.: PCT/CZ 00/00075, CZ Pat. 292620 (12.11.2003).

11L-03 ETHYLENOVÁ JEDNOTKA CHEMOPETROLU – ZÁKLAD ČESKÉHO CHEMICKÉHO PRŮMYSLU

**JAROMÍR LEDERER^a, TOMÁŠ HERINK^b,
KAREL SVOBODA^b a JAN DOSKOČIL^b**

^aVýzkumný ústav anorganické chemie, Revoluční 80,
400 00 Ústí nad Labem, ^bChemopetrol a.s., 436 70 Lit-
vínov
jaromir.lederer@vuanch.cz

Ethylenová jednotka v Chemopetrolu patří z hlediska kapacity mezi významné evropské petrochemické komplexy. V současné době, kdy je v Evropě provozováno více než 60 jednotek, zaujímá litvínovská mezi nimi sedmácté místo. V prostoru střední Evropy se pak jedná o zařízení s největší instalovanou kapacitou. Význam jednotky je dále umocněn tím, že zde lze zpracovávat všechny obvyklé typy surovin a realizovat tzv. organický recykl, to je racionalizovat propojení rafinérského a petrochemického zpracování ropy.

K hlavním produktům jednotky patří ethylen, propylen, C4-fraze a benzen, které jako základní suroviny pro návazné technologie tvoří základ tuzemského chemického průmyslu. Kromě hlavních výrobků jsou pyrolýzou též produkovány vedlejší frakce (C5 a C9) uplatňované při výrobě motorových paliv a oleje.

V posledním období bylo věnováno značné úsilí a prostředků do intenzifikačních programů v ethylenové jednotce. Ty byly zaměřeny jednak na zvýšení výkonu vlastních pyrolyzních reaktorů, jednak na lepší zhodnocení některých vedlejších produktů, které se doposud nevyužívaly a sloužily jako složky topných olejů. Navýšení kapacity jednotky bylo realizováno částečným nahrazením stávajících reaktorů Lummus SRT III novými výkonnějšími reaktory GK-6 a instalací jednotky pro selektivní hydrogenaci propadienu a propinu. V rámci vyššího zhodnocení některých vedlejších produktů se realizuje nebo při-

pravuje výroba naftalenového koncentráту, technického dicyklopentadienu a pyrolýzních smol. Ethylenová jednotka je tak surovinovým pilířem základních petrochemikálií a zároveň představuje atraktivní surovinový zdroj pro uplatnění kvalifikované a střednětonážní chemie zaměřené na produkci látek s vysokou přidanou hodnotou.

11L-04 HODNOCENÍ SUROVIN ETHYLENOVÉ PYRO- LÝZY VYUŽITÍM PYROLÝZNÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRRAFIE

**ZDENĚK BĚLOHLAV^a, TOMÁŠ HERINK^b,
DANIELA VOJTOVÁ^a a PETR ZÁMOSTNÝ^a**

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická
5, 166 28 Praha 6, ^bChemopetrol a.s., 436 70 Litvínov
daniela.vojtova@vscht.cz

Důležitým parametrem řízení provozu ethylenové pyrolýzní jednotky je optimální výběr surovin, především z hlediska očekávaných výtěžků žádaných produktů, hlavně ethylenu a propylenu. U nížeuvrovněných surovin, např. primárních benzínů, lze obvykle hodnotit jejich kvalitu podle běžných provozních charakteristik (např. hustoty a skupinového složení) obvykle spojených s relativně jednoduchými empirickými modely. Pokud je k dispozici detailní složení surovin, je možné využít i rigorózní matematické modely. U výševrovněných surovin, např. atmosférických plynových olejů, je však hodnocení surovin na základě provozních charakteristik event. výpočtů s matematickými modely, které zahrnují náhradní zjednodušené složení surovin, značně nespolehlivé. Je proto zkoumána a testována možnost využití laboratorních experimentů k hodnocení různých surovin z hlediska potenciálních provozních výtěžků pyrolýzních produktů.

K laboratornímu testování surovin je používána pyrolýzní plynová chromatografie¹, založená na přímém propojení pulzního trubkového reaktoru Shimadzu PYR 4A se systémem dvou chromatografů Shimadzu GC 17A. V laboratorních podmínkách bylo pyrolyzováno přibližně 50 vzorků surovin, které byly současně pyrolyzovány také na průmyslových reaktorech typu SRT III a GK 6 při experimentech v Chemopetrolu Litvínov^{2,3} a přibližně 80 různých surovin dosud v průmyslu nepyrolyzovaných.

K transformaci dat z laboratorního reaktoru do provozních podmínek byla použita umělá neuronová síť s kombinovanými vstupy údajů z laboratorních a provozních podmínek a s výstupy predikujícími provozní výtěžky 13 důležitých produktů. Provozní podmínky byly charakterizovány zatížením provozních reaktorů, výstupní teplotou reakční směsi na konci vlásenek a reakčním objemem jednotlivých typů vlásenek. Laboratorní experimenty byly zastoupeny výtěžky pyrolýzních produktů plynové pyrolýzní chromatografie. Pro predikci výtěžků pyrolýzních produktů se jako optimální ukázala dopředná neuronová síť

s jednou skrytou vrstvou.

Práce vznikla v rámci Výzkumného centra pro komplexní zpracování ropy (LN00B142).

LITERATURA

1. Bělohav Z., Zámostný P., Herink T.: Chem. Listy 96, 325 (2002).
2. Herink T., Fulín P., Lederer J., Bělohav Z.: Oil Gas J. 9, 50 (2001).
3. Doskočil J., Bělohav Z., Herink T., Zámostný P.: Chem. Listy 97, 1162 (2003).

11L-05

MOŽNOSTI ZVÝŠENÍ VÝROBY PROPYLENU V ETHYLENOVÉ JEDNOTCE

JIRÍ KOLENA^a, PAVEL MORÁVEK^a, MARTINA ŠIMÍČKOVÁ^b VRATISLAV TUKAČ^b a JIRÍ HANIKA^b

^a VÚANCH a.s., Ústí n. Labem, UNICV, 43670 Litvínov,

^b Ústav organické technologie, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6

jiri.kolena@vuanch.cz, martina.simickova@vscht.cz

Vysoká poptávka po propyleny a nutnost hlubšího využití ropné suroviny vede k hledání stále nových procesů. Jednou z cest je katalytické krakování frakcí vyšších alkenů, vznikajících při ethylenové pyrolýze, které vede především k získání dalšího podílu propyleny a ethyleny.

Práce se věnuje vývoji a testování vhodných krakovacích katalyzátorů, vyhodnocení experimentů a vývoji matematického modelu procesu pro zhodnocení aktivity a selektivity katalyzátorů a návrh procesu poloprovozního měřítka.

Experimenty byly provedené v pilotním trubkovém reaktoru s katalytickým krakováním modelového alkeny 1-hexenu při úrovni teplot 500 °C a 50 kPa na kyselých, zejména zeolitických katalyzátorech. Naměřená data byla vyhodnocována simulačním programem Aspen Plus s cílem identifikovat parametry rovnic popisující chemickou kinetiku a rovnováhu krakování a vymezit oblasti reakčních podmínek, kde převažují. Výsledky simulací umožňují porovnat vhodnost testovaných katalyzátorů pro krakování. Byl vybrán optimální reakční model a identifikovány parametry mocninových kinetických rovnic.

Při vyhodnocení experimentů se projevil významný vliv dezaktivace katalyzátorů. Pro jednotlivé katalyzátory byly spočteny také hodnoty rychlostních konstant dezaktivace jednak z konverze hexenu a také z poklesu rychlosti vzniku hlavních produktů. Na základě aktivity a selektivity krakování a stability vůči dezaktivaci byly testované katalyzátory seříděny a byly vybrány nejvhodnější pro další užití.

11L-06

VÝROBA ČISTÝCH MOTOROVÝCH PALIV

HUGO KITTEL

*Česká rafinérská a.s., Wichterleho 809, 278 52 Kralupy nad Vltavou
Hugo.Kittel@crc.cz*

Příspěvek je zaměřen na vysvětlení a historický vývoj pojmu „čistá paliva“, dále na význam koncepce „čistých paliv“ pro snížení emisí, pokles spotřeby energií, zlepšení užitečných vlastností paliv a umožnění aplikace nejmodernějších zařízení v automobilech.

Pojem „čistá paliva“ není nový. Používá se především ve spojení se snahou zmírnit některé negativní důsledky masového využívání motorových paliv v aglomeracích s velkou hustotou obyvatelstva. V příspěvku je proto stručně rekapitulován vliv koncepce „čistých paliv“ na kvalitu motorových paliv distribuovaných v ČR. Významné mezníky představují zavedení výroby bezolovnatých automobilových benzínů, ukončení aditivace automobilových benzínů olovem, výrazné snížení obsahu síry v motorových palivech, zahájení kontroly aromátů a benzenu a regulace tlaku par.

Koncepce „čistých paliv“ akcelerují rozvoj rafinérských technologií. Jedná se především o zavedení výroby MTBE, izomerátu, alkylaci, změny v použití komponent z technologie FCC a významný rozvoj katalyzátorů a aditiv. Implementace nových technologií je investičně velmi náročná a významnou roli hraje i faktor času.

Jsou uvedena i některá konkrétní „chytrá“ chemicko-inženýrská řešení spojená s výrobou čistých motorových paliv, např. reaktivní destilace (syntéza éterů, selektivní odsíření) a procesy využívající kontinuální regeneraci katalyzátoru (katalytické krakování, reformování, alkylace, selektivní odsíření).

Na příkladu České rafinérské a.s. jsou rekapitulována konkrétní technologická, logistická a systémová opatření implementovaná v souvislosti se zpřísňujícími se požadavky na kvalitu motorových paliv, která zásadně změnila způsob provozování rafinerie.

11L-07

ALTERNATIVNÍ MOTOROVÁ PALIVA

EVA WEINFURTEROVÁ - CIONOVÁ a HUGO KITTEL

*Česká rafinérská a.s., Wichterleho 809, 278 52 Kralupy nad Vltavou
Eva.Cionova@crc.cz, Hugo.Kittel@crc.cz*

Nedostatek ropy pro výrobu motorových paliv představuje základní obavu týkající se blízké budoucnosti. Dalším varovným signálem, který inicializuje výzkum

a vývoj nových technologií alternativních motorových paliv je životní prostředí, které je silně zatěžováno emisemi výfukových plynů.

Příspěvek rekapituluje poznatky z řešení výše uvedených problémů a přináší výčet nejdůležitějších alternativ – použití stlačeného a zkapalněného zemního plynu, kapalné produkty ze zemního plynu vyráběné pomocí GTL technologií (Gas-to-Liquid) a nejrůznějšími chemickými syntézami, obnovitelná paliva jako bioalkoholy (zejména bioethanol) nebo estery mastných kyselin vyráběná z biomasy a vodík. Cílem příspěvku je také znázornění synergie mezi uvedenými typy alternativních paliv a konvenčními ropnými palivy pomocí grafických schémat. Detailněji se příspěvek věnuje surovinovým zdrojům a využití ethanolu, methanolu a vodíku.

Je zdůrazněna nutnost chápat implementaci alternativních paliv z více hledisek, jako komplexní systém (legislativa, suroviny, technologie, logistika, energetická bilance ekonomické zhodnocení, vliv na životní prostředí). Bez komplexního přístupu nemá žádná alternativa naději na širší uplatnění.

Příspěvek také diskutuje důsledek alternativních paliv na současné činnosti rafinerií. Výhodou rafinerie v implementaci alternativních paliv jsou, proti potenciálním konkurentům, zkušenosti z formulace, výroby a logistiky motorových paliv. Tyto zkušenosti vytvářejí pro rafinerie konkurenční výhodu udržení si vedoucí pozice v oboru motorových paliv i v dlouhodobém časovém horizontu.

11L-08 MODERNÍ TRENDY VE SNIŽOVÁNÍ EMISÍ Z MOTOROVÝCH VOZIDEL

**MILAN POSPÍŠIL, GUSTAV ŠEBOR, IVAN
VÍDEN, JOSEF BLAŽEK a DANIEL MAXA**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická
5, 166 28 Praha 6
milan.pospisil@vscht.cz*

V přednášce bude diskutována problematika snižování emisí škodlivých sloučenin z provozu motorových vozidel s ohledem na splnění současných a připravovaných emisních limitů EURO 3 a 4. První část je věnována možnostem eliminace emisí částic (PM) a oxidů dusíku vznikajících ve vznětových motorech a zážehových motorech spalujících chudé směsi¹. Nezbytným předpokladem účinné minimalizace emisí škodlivin je rovněž zavádění nízko-sírných motorových paliv². Druhá část práce je věnována problematice využití nízkoteplotní plazmy generované elektrickými výboji pro snižování emisí NO_x v případě vznětových motorů a emisí těkavých organických látek při studených startech zážehových motorů^{3,4}.

*Práce vznikla v rámci výzkumného projektu GA ČR
202/04/0728.*

LITERATURA

1. Heinze P.: *16th World Petrol Congr., Forum No. 10, Calgary, Canada, June 2000.* Calgary 2000.
2. “*World Wide Fuel Charter*”, vydáno asociacemi výrobců motorových vozidel a motorů ACEA, Alliance, EMA a JAMA, duben 2000.
3. Penetrante B. M., Schultheis S. E. (ed.): *Non-thermal plasma techniques for pollution control. Part A: Overview, Fundamentals and Supporting Technologies.* NATO ASI Series G, Vol. 34, Part A, Springer-Verlag, London 1993.
4. Hoard J., Servati H. (ed.): *Plasma exhaust aftertreatment.* SAE Special Publication SP-1395, Society of Automotive Engineers 1998.

11L-09 PRODLUŽOVÁNÍ VÝMĚNNÝCH LHŮT MOTO- ROVÝCH OLEJŮ - KAM AŽ TO POVEDE?

JAROSLAV ČERNÝ^a a VLADISLAV MAREK^b

^aÚstav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bTrifoservis, s.r.o., Rumunská 1457, 250 88 Čelákovice

jaroslav.cerny@vscht.cz, marek@trifoservis.cz

Výrobci automobilů si z obchodních důvodů vynucují prodlužování výměnných lhůt motorových olejů, ekologická opatření naopak nutí olejáře ke změnám složení olejů a ke snižování množství fosforu a síry. Tyto prvky jsou součástí mnohokrát prověřených antioxidantů a mazivostních přísad. K tomu ještě jako novinka přichází do Evropy trend používání lehkoběžných olejů s velmi malou viskozitou, které mají za důsledek snížení spotřeby paliva, a tím i menší zatížení ovzduší spalinami.

Od roku 2000 se tyto trendy staly součástí strategie několika evropských automobilek, od r. 2002 i firmy Škoda-Auto především v produkci vozů Octavia a Superb a částečně již i některých vozů Fabia. Oleje vhodné pro tyto vozy a jejich motory mají specifické vlastnosti, které budou prezentovány. Bude podán také stručný přehled o jejich kvalitě a životnosti. Stručně bude popsán i WIV systém, kterým se v automobilech VW vyhodnocuje stav opotřebeného motorového oleje.

*Práce vznikla v rámci výzkumného projektu MŠMT
ČR č. MSM 223200003.*

12L-01 ZADNÁ ČASŤ PALIVOVÉHO CYKLU JE NA SLOVENSKU

VASIL KOPRDA

*Katedra environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1
vasil.koprda@stuba.sk*

Rádioaktívne odpady (RAO) vznikajú predovšetkým pri výrobe elektrickej energie z jadrového paliva a súvisiacich činnostiach (rádioaktívne odpady z jadrových zariadení), ale taktiež pri využívaní zdrojov ionizujúceho žiarenia v priemysle, lekárstve a výskume (tzv. inštitucionálne rádioaktívne odpady – IRAO). RAO z jadrových zariadení vznikajú v dvoch lokalitách – Jaslovské Bohunice a Mochovce, kde Slovenské elektrárne a.s. prevádzkujú 6 tlakových blokov typu VVER 440, vyradujú JE A-1 typu HWGCR a nachádzajú sa v nich aj ďalšie jadrové zariadenia na nakladanie s RAO a vyhoreným jadrovým palivom.

Je známe, že výroba elektrickej energie veľmi dobre koreluje s hrubým domácim produktom (HDP), ako dokumentuje WETO v prognostickej zpráve z r. 2003. A množstvo jadrových a rádioaktívnych odpadov je zase priamo úmerné inštalovanému výkonu reaktorov a závisí od typu jadrového reaktora. Jadrová energetika prevádzkuje dnes viac ako 440 činných jadrových reaktorov a produkuje celosvetovo ročne okolo $2 \cdot 10^5$ t nízko aktívnych a $1 \cdot 10^4$ t vysoko aktívnych odpadov (vyhorené jadrové palivo pre konečné uloženie).

Ročné prevádzkové RAO z našich reaktorov typu VVER-440 sú v rozmedzí 25–300 m³ kvapalných nízkoaktívnych, 1–11 m³ využitých vymieňačov, 25–160 m³ nízko aktívnych pevných odpadov a okolo 30 m³ stredne aktívnych odpadov. Celkový proces podporujúci takúto elektrárňu, počínajúc ťažbou uránu až po prevádzku elektrárne produkuje v priemere asi 80 m³ stredne aktívnych odpadov a 230 m³ nízko aktívnych odpadov ročne. Odpad z nukleárných aplikácií otvorených žiaričov dosahuje na Slovensku len niekoľko desiatok m³ za rok.

V tomto príspevku by sme chceli informovať o tvorbe RAO v SR, o legislatívnom rámci nakladania s nimi, o zbere, triedení a skladovaní pred spracovaním, o odpadoch z jadrových zariadení vo vyradovaní, o spracovaní a úprave RAO, o spracovateľských linkách v JE A-1 a VÚJE, o ukladaní RAO, o Republikovom úložisku RAO v Mochovciach, o príprave hlbinného úložiska a o preprave rádioaktívnych odpadov.

Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 2/2049/22 a v spolupráci s ROSLO s.r.o. a REVING V.A.V. Bratislava.

12L-02 VLIV CHEMICKÝCH FOREM TECHNECIA PŘI SORPCI NA BENTONITU ZA AEROBNÍCH A ANAEROBNÍCH PODMÍNEK

**H. VINŠOVÁ, R. KONÍŘOVÁ, P. VEČERNÍK
a V. JEDINÁKOVÁ-KŘÍŽOVÁ**

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav analytické chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6
vinsovah@vscht.cz*

Chování radionuklidu ⁹⁹Tc ($T_{1/2} = 2,13 \cdot 10^5$ let, $E_{\beta} = 0,085$ MeV) se sleduje v souvislosti s problematikou zpracování vyhořelého jaderného paliva a ukládání vysoce aktivních odpadů z jaderné energetických zdrojů. V geochemických systémech jsou uvažovány oxidační stavy technecia +4 a +7.

Oxidačně redukční podmínky v přírodních systémech obecně závisí na tom, zda-li se jedná o systém aerobní (převládá TcO_4^-) nebo anaerobní (převládají chemické formy Tc(IV)). Anionty ⁹⁹TcO₄⁻ vykazují velkou pohyblivost a rozpustnost, a proto lze očekávat minimální záchyt v geosféře, ve srovnání s kationtovými formami štěpných produktů. Technecium v oxidačním stupni Tc(IV) se vyskytuje nejčastěji ve formě oxo a hydroxosloučenin technecia, které jsou téměř nepohyblivé a umožňují záchyt v geologických systémech.

Byl sledován vliv pH a Eh vodné fáze na sorpci chemických forem technecia (TcO_4^- a Tc(IV)) za aerobních a anaerobních podmínek. Anaerobní podmínky byly usku- tečněny v rukavicovém boxu v inertní atmosféře N₂. Redukce TcO_4^- na Tc(IV) byla provedena za anaerobních podmínek pomocí přebytku SnCl₂.

Bylo zjištěno, že záchyt technecianu na bentonitu je za aerobních a anaerobních podmínek minimální, zatímco při sorpci Tc(IV) na testovaném materiálu jsou výtěžky sorpce vysoké a například již po 3 hodinách kontaktu obou fází jsou vyšší než 95 %. Ještě vyšší sorpce byla nalezena při aplikaci vybraných modifikátorů (Fe, aktivní uhlí, FeS).

Pro stanovení β-aktivity radionuklidu ⁹⁹Tc v bentonitovém výluhu bylo využito β-scintilačního detektoru NaI (Tl) SPF 35 a kapalných scintilátorů. Kapalnými scintilátory byly měřeny nízké hodnoty β-aktivity ⁹⁹Tc v případě bentonitových výluhů po sorpci Tc(IV). Jednotlivé specie technecia v bentonitovém výluhu byly stanoveny pomocí diferenční pulzní polarografie.

Tato práce vznikla za finanční podpory MŠMT ČR č. projektu MSM 223400008.

12L-03

EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM A POVRCHOVĚ-KOMPLEXAČNÍ MODELOVÁNÍ SORPCE Cs A Sr NA BENTONITU A MAGNETITU**HELENA KROUPOVÁ^a a KAREL ŠTAMBERG^b**

^aCentrum pro radiochemii a radiační chemii, ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha, ^bKatedra jaderné chemie, FJFI, ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha
kroupova@fffi.cvut.cz

Sorpce je jedním z hlavních mechanismů retardace kontaminantů v životním prostředí. V této práci byla radiostopovací metodou sledována sorpce vybraných štěpných produktů (Cs, Sr) na bentonitu a na magnetitu, jako na zástupci korozních produktů kontejneru pro hlubinné úložiště vysokoaktivního odpadu.

Experimentálně byly stanoveny jednak závislosti sorpce na pH, jednak titrační křivky a to pro bentonit (B), magnetit (M) a pro jejich směs (B+M) (cit.¹).

Vyhodnocení titračních křivek i sorpčních závislosti bylo provedeno pomocí tří povrchově-komplexačních modelů pro skupiny typu „edge sites“, a sice dvou elektrostatických (Model konstantní kapacity CCM a Model difúzní dvojvrstvy DDL) a Chemického modelu (CEM, bez elektrostatického členu), a iontově výměnného modelu IExM pro skupiny typu „layer sites“.

Na základě hodnocení kvality fitu pomocí hodnoty kritéria² WSOS/DF byl jako nejvhodnější vybrán model CEM v kombinaci s modelem iontové výměny (IExM).

Parametry charakterizující bentonit (B), magnetit (M) i směs (B+M), získané vyhodnocením titračních křivek, byly vstupními daty pro vyhodnocení sorpce pomocí modelu CEM, při kterém byly stanoveny sorpční rovnovážné konstanty reakcí probíhající na „layer-“ i „edge-sites“ pro všechny tři systémy, tzn. pro B, M, B+M. V případě směsi bentonitu s magnetitem byl tímto způsobem uplatněn tzv. Generalized Composite (GC) – přístup vyznačující se tím, že se modeluje na základě experimentálních dat získaných přímo s danou směsí. V další fázi modelování byla sorpce cesia na směs B+M predikována tzv. Component Additivity (CA) – přístupem, při kterém byl výpočet sorpce cesia i stroncia na směs založen na znalosti titračních i sorpčních charakteristik obou složek (bentonitu a magnetitu) a jejich hmotnostního poměru ve směsi. Bylo zjištěno, že oba přístupy jsou srovnatelné, a že pomocí CA přístupu lze predikovat sorpci v poměrně širokém rozmezí hmotnostních poměrů B:M.

Z experimentálních výsledků i na základě výsledků matematického modelování dále vyplývá, že při sorpci cesia i stroncia se uplatňují dva mechanismy sorpce, a sice povrchová komplexace na tzv. „edge-sites“ a iontová výměna na tzv. „layer-sites“³.

Tato práce vznikla za finanční podpory MŠMT v rámci výzkumného záměru MSM 210000020.

LITERATURA

1. Wanner H., Albinsson Y.: *Radiochim. Acta* 66/67, 157 (1994).
2. Herbelin A. L., Westall J. C.: FITEQL – A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Version 3.2. Report 96–01, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon (1996).
3. Kroupová H., Štamberg K.: *MIGRATION '03 9th International Conference on Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Gyeongju, Korea, September 2003*. *MIGRATION '03 Proceedings*, p. 100, Gyeongju 2003.

12L-04

DEKONTAMINAČNÍ METODY – MOŽNOSTI SEPARACE ¹³⁷Cs Z PŮD**MOJMÍR NĚMEC^a, JAN JOHN^b a PETR SKŘEHOT^a**

^aKatedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze, ^bCentrum pro radiochemii a radiační chemii, ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha I
mojmir.nemec@fffi.cvut.cz, pitris.oil@seznam.cz, jan.john@crcc.cvut.cz

V problematice nápravy životního prostředí a likvidace radioaktivního zamoření hraje nezanedbatelnou roli dekontaminace půd. Z hlediska radiohygienického jsou závažnými kontaminanty izotopy Cs (převážně ¹³⁷Cs, ale i ¹³⁴Cs a případně i ¹³⁵Cs) a to díky svým chemickým vlastnostem a energii emitovaného záření. Navíc jde o velmi časté kontaminanty, neboť izotopy cesia vznikají při jaderném štěpení s velmi vysokými výtěžky. Jejich poločasy radioaktivní přeměny (30,09 roku; respektive 2,07 a 2,3.10⁶ let) nejsou přitom natolik krátké, aby bylo reálně možné vyčkat jejich rozpadu. Cesium samo o sobě je alkalický, velmi reaktivní, elektropozitivní kov, který se vyskytuje pouze v iontové formě kationu Cs⁺. V přírodě dochází k rychlé sorpci tohoto kationu na půdní minerály. Tato sorpce je zpočátku částečně reverzibilní, ale po delší době kontaktu (řádově měsíce) cesium difunduje do krystalických mřížek jílu a sorpce se stává téměř nevratnou a v podstatě přechází na chemickou vazbu.

Cílem této práce bylo otestovat několik různých metod na desorpci cesia z půdy, které by umožnily jeho prakticky kvantitativní separaci. Požadavek kvantitativní separace vyplývá z nutnosti snížit původně vysokou měrnou aktivitu půdních vzorků (řádově kBq.g⁻¹) pod hodnoty přípustné pro jejich uvolnění zpět do životního prostředí (méně než 300 Bq.kg⁻¹). Jako vzorky byly použity kontaminované půdy z areálu JE A1 v Jaslovských Bohunicích,

kde v průběhu 80. let došlo k průsakům kapalných radioaktivních odpadů z vymíracích nádrží do okolního prostředí. Půdy jsou tedy kontaminovány již téměř 25 let. Metodou sorpčního loužení byly získány závislosti desorpce cesia na době loužení pro různé hodnoty pH, na poměru objemu loužicího roztoku k hmotnosti půdy V/m, a na složení a koncentraci loužicího roztoku. Získané hodnoty ukázaly, že ani silně kyselými loužícími postupy nelze dosáhnout desorpce vyšší jak 45 %. Byla vyvinuta termochemická metoda umožňující separovat veškeré přítomné cesium. Tento postup je založen na vytavení půdy s boritanovými tavidly, rozpuštění získaného půdního skla a následné separaci Cs^+ z roztoku na selektivním měničích iontů. Postup je ale energeticky a materiálově náročný a není proto použitelný jako reálná dekontaminační metoda pro větší objemy kontaminované půdy. Dále byl navržen také elektrochemický postup dekontaminace, který spolupůsobením elektrického pole, toku iontů elektrolytu a vznikem vysoce chemicky agresivní zóny v blízkosti anody, narušuje strukturu půdních minerálů a uvolňuje v nich vázané cesium, které je možno dále separovat klasickými postupy. V elektrolyzátoru kontaminovaná půda obklopuje anodu s vysokou hustotou proudu o nízkém napětí, elektrolyt je kontinuálně znavován uvolněného cesia a současně jsou doplňovány i jeho ztráty. V neoptimalizované variantě umožnila metoda separovat až 95 % radiocesie za 35 hodin elektrolyzy.

Tato práce byla podpořena interním grantem ČVUT v Praze č. CTU 0411214.

12L-05 EXTRAKCE STRONCIA ROZTOKY DIKARBOLLYLKOBALTITANU V TRIFLUORNITROTOLENU

PETR VAŇURA
a **VĚRA JEDINÁKOVÁ-KŘÍŽOVÁ**

*VŠCHT Praha, Ústav analytické chemie, Technická 5,
166 28 Praha 6
Petr.Vanura@vscht.cz*

Byla sledována extrakce ^{85}Sr z vodné fáze, tvořené roztokem silné minerální kyseliny, roztoky heptachlorodikarbollylkobaltitanu v trifluornitrotolenu za přítomnosti polyoxyethylenových sloučenin. Bylo zjištěno, že stejně jako v případě podrobně studovaného systému voda – nitrobenzen, vykazuje závislost rozdělovacích poměrů stronia D(Sr) na celkové analytické koncentraci polyoxyethylenové sloučeniny v systému typická maxima.

Hodnota extrakční výměnné konstanty Sr^{2+} za 2H^+ , definovaná jako

$$K = \frac{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{H}^+]_{\text{org}}^2}$$

je rovna $K=3$, což je blízké hodnotě nalezené v systému

voda – nitrobenzen ($K=3,7$). Naproti tomu hodnoty synergických faktorů, definovaných jako podíl rozdělovacích poměrů za přítomnosti a bez přítomnosti polyoxyethylenové sloučeniny jsou v případě trifluornitrotolenu několikrát vyšší, než při použití nitrobenzenu. Nejvyšší hodnota synergického faktoru, $\log S = 6,4$ byla nalezena pro extrakci za přítomnosti 15-crown-5, pro benzo-15-crown-5 bylo změřeno $\log S = 6,0$.

Hodnota separačních faktorů $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ je v systému s 15-crown-5 rovněž vyšší než v případě nitrobenzenu.

Pro některé ze sledovaných systémů bylo zjištěno složení komplexů, přecházejících do organické fáze a spočteny hodnoty rovnovážných extrakčních konstant.

Na financování této práce se podílely MŠMT, Projekt č. MSM 223400008 a GA ČR, grant č. 104/03/0499.

12L-06 ALFA SPEKTROMETRICKÉ STANOVENÍ OB- SAHU URANU A IZOTOPICKÉHO POMĚRU $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ V ANTROPOGENNÍCH MATERIÁLECH

MICHAL FEJGL^a a **VIKTOR GOLIÁŠ^b**

*^aStátní Ústav Radiační Ochrany, 100 00, Praha 10, Šrobárova 48, ^bÚstav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, 12843, Praha 2, Albertov 6
michal.fejgl@suro.cz, wiki@natur.cuni.cz*

Předmětem výzkumu byla optimalizace nového způsobu přípravy preparátů na alfa spektrometrii. Použita byla elektrodepozice uranu chemicky odděleného od vzorku. Chemická separace uranu byla realizována zjednodušeným postupem využívajícím karbonátovou komplexaci uranu. Optimalizovaná metodika byla použita ke stanovení koncentrací uranu a poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v hutních struskách a sklech pomocí alfa spektrometrie.

Postup je založen na rozpuštění vzorku v koncentrované HF za tepla a odpaření kyseliny. Odparek byl znovu rozpuštěn v deionizované vodě a pomocí nasyceného roztoku Na_2CO_3 byl veškerý přítomný uran převeden do karbonátového komplexu. Přiléváním nasyceného roztoku NaOH (do pH 9) se dosahovalo kvantitativního vysrážení všech ostatních kovů. Sraženina byla odfiltrována, z filtrátu (obsahujícího uran v karbonátovém komplexu) byl poté uran elektrodepozicí přímo nanášen na nerezový disk o průměru 22 mm. K elektrodepozici bylo používáno konstantní napětí 8,5 V a proudová hustota 0,1 až 0,2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

K určení absolutní aktivity jednotlivých izotopů uranu ve vzorcích a koncentrace uranu byl před zahájením rozkladu do vzorku přidáván vnitřní standard ^{232}U o známé aktivitě. Připravené preparáty byly měřeny na polovodičovém alfa spektrometru.

Na sklech byly měřeny neporušené zóny a korodované vrstvy na povrchu. Ve sklech byly stanoveny koncent-

race uranu 1234 až 4676 ppm, v korodovaných vrstvičkách skel 117 až 5971 ppm. V případě strusek byly uvedené parametry měřeny v jednotlivých zrnitostních zónách (střed, okraj, sklo, alterované sklo). Ve dvou případech byla měřena alterovaná vrstva skla a v jednom případě vrstva sekundárních minerálů, vysrážených na povrchu. Koncentrace uranu ve středových zónách byla stanovena na 110 až 314 ppm, v okrajích 119 až 207 ppm a ve sklech 88 až 181 ppm. V alterovaných vrstvách byly naměřeny koncentrace 14 a 17 ppm a ve vrstvičce sekundárních minerálů 857 ppm. Většina alterovaných okrajů vykazovala snížení obsahu uranu a pokles poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. To je způsobeno dlouhodobým chemickým loužením těchto materiálů.

12L-07

ZMĚNY FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY OXIDU TITANIČITÉHO VYVOLANÉ VYSOKÝMI DÁVKAMI ZÁŘENÍ GAMA

**ZDENĚK PRÁŠIL^a, KAREL VACEK^a, ZLATKO
ŠRANK^b, LIBOR MASTNÝ^b
a VLASTIMIL BROŽEK^c**

^a ARTIM s.r.o., Radiová 1, 102 27 Praha 10, ^b Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c Ústav fyziky plazmatu AV ČR Praha, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8

V posledních letech se věnuje zvýšená pozornost fotokatalytickým reakcím na titanoxidových katalyzátorech. Byla zjištěna řada pozitivních efektů a vysloveny značně optimistické prognózy o širokém využití titanoxidové fotokatalyzující keramiky k dezinfekci a likvidaci toxických či kontaminujících látek. Je také známo, že ionizující záření může pozitivně nebo negativně ovlivnit katalytické efekty. U titanoxidových fotoaktivních katalyzátorů tyto efekty dosud nebyly v dostatečné míře studovány. Zaměřili jsme se proto na orientační průzkum vlivu záření gama na tyto systémy. Byly studovány vzorky TiO_2 se strukturou rutilu a anatasu, jejichž fotokatalytický účinek na degradaci a změny barevnosti organických indikátorů (např. 2-nitroso-1-naftolu) byl zjišťován po expozici UV zářením o vlnové délce 360 nm. Účinek UV-expozice byl výhodnocován měřením parametrů DE* a YIE pomocí přístroje Color Quest XE (Hunter Lab USA). Index žlutosti, charakterizující degradační procesy, byl vypočítán podle ASTM normy E313-98 ze vztahu $E313-96 = C_x X - C_z Z / Y$, kde C_x a C_z jsou koeficienty pro světlo D65/10° a X, Y, Z jsou trichromatické souřadnice. Vzorky rutilu a anatasu byly předem ozářeny za normální teploty ve zdroji PERUN (Artim, s.r.o., Praha) zářením gama ^{60}Co při dávkovém příkonu $1,3 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$, celková dávka byla $0,9 \text{ MGy}$. Kromě testování fotokatalytické aktivity vzorků byly ozářené a neozářené vzorky studovány metodou EPR, která je schopna zjistit stabilní paramagnetická centra,

vytvořená ionizujícím zářením. Sledováním parametrů DE* a YIE bylo zjištěno, že vzorky rutilu po ozáření vykazují malý negativní efekt, tj. zpomalení redox reakce, zatím co ozářené vzorky anatasu dobu této reakce výrazně zkracovaly. Gama expozice katalyzátoru tudíž pozitivně ovlivnila průběh reakce probíhající na anatasovém katalyzátoru. Teplotní stabilita katalytických center vytvořených zářením gama byla ověřena vyžeháním vzorků v teplotní oblasti stability struktury anatasu až do $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Tepelně zpracované vzorky vykazovaly nižší katalytickou aktivitu, což svědčí o tom, že radiační efekty jsou při těchto teplotách nestálé, čemuž odpovídají i výsledky naměřené metodou EPR.

Tato práce vznikla s podporou projektu MŠM 22310002.

LITERATURA

1. Múčka V.: Rad. Phys. Chem. 30, 293 (1987).
2. Pospíšil M., Hošek R., Silber R.: J. Therm. Anal. Cal. 66, 449 (2001).
3. Brožek V., Mastný L., Šrank Z., Neufuss K.: 50. CHISA 2003, Srní 20–23.10 2003, Paper No.190 CD-ROM, Sborník 1, V 3.30, str. 179.

12L-08

STUDIUM RADIČNÍHO ROZKLADU KYSELINY CITRÓNOVÉ A KYSELINY ŠŤAVELOVÉ

**MIROSLAVA SEMELOVÁ, VÁCLAV ČUBA
a JAN JOHN**

ČVUT v Praze – Centrum pro radiochemii a radiační chemii, Břehová 7, 115 19 Praha 1 – Staré Město
miroslava.semelova@crcc.cvut.cz

Schopnost kyseliny citrónové či kyseliny šťavelové tvořit s radionuklidy hydrofilní komplexy je využívána při odstraňování radionuklidů ze zamořených ploch či předmětů. Na druhou stranu tato schopnost může být nemalou komplikací při zpracování sekundárních odpadů vzniklých během procesu dekontaminace. Jedním z možných řešení tohoto problému je odstranění organických látek z použitého dekontaminačního roztoku a to nejlépe jejich rozkladem na oxid uhličitý a vodu nebo alespoň na látky bez schopnosti tvořit komplexy. Výsledky dřívějších studií provedených na katedře jaderné chemie FJFI ČVUT ukázaly, že tohoto cíle je v některých typech roztoků možno dosáhnout fotokatalytickou degradací.

Cílem této práce bylo ověřit možnost radiační degradace kyseliny citrónové a šťavelové. Pro studium vlivu různých parametrů na rozklad komplexotvorných látek byl použit kobaltový zdroj záření γ s dávkovým příkonem $0,8 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ nebo svazek urychlených elektronů o energii $4,5 \text{ MeV}$. Byl studován vliv dávky, pH, koncentrace orga-

nických látek, druhu záření, syčení různými plyny a přítomnosti vychytávačů.

Ze srovnání účinku záření γ a svazku urychlených elektronů vyplynulo, že druh záření má při dané dávce a daných dávkových příkonech zanedbatelný vliv na stupeň rozkladu kyseliny citrónové i kyseliny šťavelové. Závislost stupně rozkladu organických látek na hodnotě pH roztoku je v případě kyseliny šťavelové velmi výrazná a porovnáním se zastoupením forem kyseliny v závislosti na hodnotě pH roztoku lze usoudit, že disociovaná forma je nejnáze degradovatelná. Velmi podobný závěr byl učiněn v případě roztoku kyseliny citrónové i když experimentálně zjištěná závislost není tak výrazná jako v případě kyseliny šťavelové. Jak bylo očekáváno, s rostoucí absorbovanou dávkou se dle logaritmické závislosti zvyšuje i stupeň rozkladu. Se zvyšující se počáteční koncentrací organických látek se snižuje i relativní stupeň rozkladu (absolutní rozložené množství u obou kyselin logaritmicky roste). Ze studia vlivu syčení roztoku různými plyny (kyslíkem, ozónem, dusíkem a oxidem dusným) a ze studia vlivu přítomnosti různých vychytávačů vyplývá, že účinnost degradace obou látek lze tímto způsobem výrazně ovlivnit.

Tato práce je součástí problematiky podporované MAAE Vídeň v rámci projektu 12714/RBF.

12L-09 SIMULATION OF POLYMER AGEING IN AGGRESSIVE NUCLEAR POWER PLANT CONDITIONS

VLADIMÍR HNÁT

*Nuclear Research Institute Řež, Department of Radiation
Chemistry and Environmental Qualification, 25068 Řež,
Czech Republic
hna@ujv.cz*

Organic materials based on polymeric structures are often used to assure fulfilling safety functions at nuclear power plants (NPPs). Typical representatives are electrical cables, seals, lubricants and/or greases. They have to be resistant to aggressive environment conditions, as enhanced temperature and its changes, ionising radiation, chemicals, electrical and mechanical stresses including vibrations and to their possible synergistic effects. They have to be functional also during all the design basis accident conditions, e.g. during the LOCA (Loss-of-Coolant Accident). It is why they cannot be applied without the qualification tests preliminary confirming their functionality during the installed life including accident conditions.

In the case of solid polymers, a reliable simulation of all substantial degradation stressors is not easy because of diffusion-limited oxidative reactions restricting the homogeneous degradation throughout the material bulk.

The state-of-the-art approach to NPP equipment qualification consists in on-going qualification. This method is based on preliminary laboratory tests of accelerated ageing to simulate the end-of-life equipment conditions followed by design basis accident simulation. These tests are mostly performed step-by-step (typically thermal ageing followed by radiation and mechanical one) and thus cannot reflect the synergistic effects. This is the other reason (besides the time-, temperature-, and pressure-dependent oxidation processes) why they may not fully reflect real ageing conditions. The next step of on-going qualification consists in depositing the witness samples into real localities at the NPP or rather into such localities, where the main stressors (temperature and radiation) are slightly enhanced. These deposit samples are then regularly retested while the NPP environment parameters are continuously monitored. Such a way, the time distance to the end of life of desired material or of equipment characteristics is ever known, and the nuclear safety is under control.

12L-10 PRŮTOKOVÁ APARATURA PRO OZAŘOVÁNÍ KAPALNÝCH MÉDIÍ URYCHLENÝMI ELEKTRONY

**ROSTISLAV ŠILBER^a, MOJMÍR ČAMRA^b,
VILIAM MÚČKA^a, MILAN POSPÍŠIL^a
a VÁCLAV ČUBA^c**

*^aČVUT, FJFI, Katedra jaderné chemie, Břehová 7, 115 19
Praha 1, ^bTESLA V.T. MIKROEL s.r.o., Nademlejská
600, 180 72 Praha 8, ^cČVUT v Praze – Centrum pro radi-
ochemii a radiační chemii, Břehová 7, 115 19 Praha 1
Rostislav.Silber@fffi.cvut.cz*

Současný stav poznání radiolýzy vodných roztoků chlorovaných organických látek¹ dovoluje přistoupit k poloprovodním zkouškám, umožňujícím zpracování větších objemů ozařovaného média. Na základě získaných výsledků lze poté posoudit provozní a ekonomickou stránku studované technologie.

K ozařování kapalných médií rychlými elektrony je využíván vysokofrekvenční urychlovač elektronů fy TESLA V.T. Mikroel LINAC-4-1200, generující elektrony o energii 4,5 MeV při maximálním výkonu 1,2 kW, s proudem elektronů regulovatelným v rozsahu 30–300 μ A. Speciálně upravená ozařovací cela je umístěna pod výstupním okénkem urychlovače. Vstupní okno cely je realizováno tenkou titanovou fólií (20 μ m), která absorbuje cca 20 % vyzařovaného výkonu urychlovače.

Koncepce ozařovací aparatury vychází ze zkušeností získaných při ozařování cca 100 l objemů ozařovaného média při studiu radiační degradace PCB a PCE v alkalickém roztoku isopropanolu².

Aparatura, která ve stávajícím uspořádání umožňuje

zpracování cca 100 l kapaliny, sestává ze zásobníku (lze ho realizovat i jako homogenizér), cirkulační pumpy (max průtoková rychlost $0,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$), ozařovací cely a zásobníku ozařeného média. Ozařování lze realizovat dvěma způsoby:

1. cirkulačním, kdy lze kapalinu ozařit předem stanovenou dávkou
2. průtočným, kdy je realizována požadovaná dávka při jednom průtoku média pod svazkem elektronů.

Požadovanou dávku lze měnit pomocí výkonu urychlovače a velikosti průtokové rychlosti média ozařovací celou. Maximální reprodukovatelná dávka záření činí cca 15 kGy na jeden průchod média ozařovací celou. Aparaturu lze dále uzpůsobit i pro ozařování velkých objemů kapaliny modifikací vstupních a výstupních zásobníků

Vyvinutá aparatura je v současnosti využívána pro získání výsledků umožňujících jejich srovnání s modelovými (ampulkovými) experimenty, které jsou zaměřeny na radiační zpracování odpadních, příp. znečištěných povrchových či podzemních vod.

Práce je podporována GA ČR grantem č. 104/02/1442.

LITERATURA

1. Můčka V., Poláková D., Pospíšil M., Silber R.: Radiat. Phys. Chem. 68, 787 (2003).
2. Můčka V., Silber R., Pospíšil M., Kliský V., Bartoníček R.: Radiat. Phys. Chem. 55, 93 (1999).

12L-11 RADIAČNÍ DECHLORACE SMĚSI UHLOVODÍKŮ V PŘÍRODNÍCH VODÁCH

VILIAM MÚČKA^a, MILAN POSPÍŠIL^a, VÁCLAV ČUBA^b, ROSTISLAV SILBER^a a MILAN BUŇATA^a

^aKatedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^bCentrum pro radiochemii a radiační chemii ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1
viliam.mucka@fffi.cvut.cz, vaclav.cuba@fffi.cvut.cz

Možnost využít ionizující záření k remediaci přírodních či odpadních vod kontaminovaných chlorovanými uhlovodíky představuje¹ alternativní způsob odstranění těchto nežádoucích látek v životním prostředí. Radiační proces může být ovlivněn^{2,3} různými cizími látkami, včetně látek přírodního původu, nebo směsí různých uhlovodíků. Proto účelem této práce bylo prostudovat radiační dechloraci perchlorethylenu (PCE), trichlorethylenu (TCE) a chloridu uhličitého (CCl₄), jakož i jejich směsí (perchlorethylen – trichlorethylen (PCE-TCE) a tetrachlormethan – trichlorethylen (CCl₄-TCE)) s počátečními kon-

centracemi $(2-8) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ve studniční (hloubka 15 m) a v povrchové (přítok Berounky u Karlštejna) vodě a srovnat ji s dechlorací čistých složek i směsí v destilované vodě. Vzorky vod obohacené uhlovodíky byly ozařovány v zatavených tenkostěnných skleněných ampulích urychlenými elektrony (4,5 MeV) dávkami do 5 kGy. Dávka byla stanovena Frickeho dozimetrem. Koncentrace vzniklých chloridů byla stanovena pomocí digitálního milivoltmetru s kalomelovou a iontově selektivní chloridovou elektrodou. Koncentrace uhlovodíků byla stanovena chromatograficky s použitím kapilární kolony a EC-detektoru.

Získané výsledky prokázaly, že radiační dechloraci chlorovaných uhlovodíků lze provádět nejen v destilované vodě, ale také v přírodních vodách a to i v případě, kdy voda obsahuje směs různých uhlovodíků. Stupeň dechlorace roste s dávkou a závisí na charakteru uhlovodíků. V závislosti na tom může být ovlivněn složením ozařované vody, zejména přítomností dusičnanů, nebo dalších chlorovaných uhlovodíků. Přítomnost chlorovaných uhlovodíků a přírodních polutantů ve vodě ovlivňuje také účinnost radiačního procesu charakterizovaného radiačně chemickým výtěžkem, který jak u čistých složek, tak u směsí uhlovodíků klesá s dávkou u všech druhů studovaných vod.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/1442.

LITERATURA

1. Cooper W. J., Nickelson M. G., Mezyk S. P., Leslie G., Tornatore P. M., Hardison W., Hajali P., A.: Radiat. Phys. Chem. 65, 451 (2002).
2. Můčka V., Poláková D., Pospíšil M., Silber R.: Radiat. Phys. Chem. 68, 787 (2003).
3. Můčka V., Pospíšil M., Silber R.: Chem. Listy 97, 822 (2003).

12L-12 VLIV TUHÝCH PROMOTORŮ NA RADIAČNÍ ODSTRAŇOVÁNÍ OLOVA A KADMIA Z VODNÝCH ROZTOKŮ

**MILAN POSPÍŠIL^a, VILIAM MÚČKA^a,
VÁCLAV ČUBA^b, BÁRA DR TINOVÁ^a,
ROSTISLAV SILBER^a a PAVLA HEJNOVÁ^a**

^aČVUT, FJFI, Katedra jaderné chemie, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^bČVUT, Centrum pro radiochemii a radiační chemii, Břehová 7, 115 19 Praha 1
milan.pospisil@fffi.cvut.cz, vaclav.cuba@fffi.cvut.cz

Ionizující záření se uplatňuje ve stále rostoucí míře v procesu čištění odpadních vod, zejména průmyslových a při zpracování čistírenských kalů¹. Kromě hygienizačních, desinfekčních, dekolorizačních a deodoračních efek-

tů, nebo pozitivního vlivu na parametry kalů (koagulace, rychlost sedimentace a filtrace, odvodnění kalu aj.) lze radiačně odstraňovat i těžké toxické kovy, buď přímou radiační redukcí jejich iontů na metalickou, snadno separovatelnou formu, nebo do nižších, méně toxických oxidačních stupňů.

V návaznosti na dřívější výsledky² bylo cílem této práce podrobněji prostudovat vliv několika tuhých modifikátorů na účinnost radiační redukce iontů Pb^{2+} a Cd^{2+} ve vodných roztocích. Vzorky o výchozí koncentraci $c_0 = 100$ a 200 mg.l^{-1} iontů Me^{2+} obsahující přídavek $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ HCOOK jako lapače OH radikálů byly ozařovány v zatavených ampulích bez a za přítomnosti různého množství zeolitu (Z87), bentonitu s mírně kyselým povrchem (B) a granulovaného aktivního uhlí (AU) urychlenými elektrony (4,5 MeV) dávkovou rychlostí $0,5 \text{ kGy.s}^{-1}$. Bylo prokázáno, že účinnost radiačně adsorpčního odstranění olova ($c_0 = 100 \text{ mg.l}^{-1}$) roste v pořadí B (nulový efekt

vzhledem k systému bez modifikátoru), AU a Z87 (80% pozitivní efekt). U kadmia byl za stejných podmínek zjištěn pozitivní vliv jen s přídavkem Z87. Účinnost procesu charakterizovanou výtěžkem $G(-\text{Pb}^{2+})$ lze dále zvýšit deaerací dusíkem a zejména sycením roztoku N_2O . U kadmia má deaerace jen slabý pozitivní vliv a sycení N_2O při vyšších dávkách (10–12 kGy) vede k výraznému negativnímu efektu. Při $c_0 = 200 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ iontů přídavek již $0,125 \text{ mg.l}^{-1}$ Z87 zcela retardeje redukcí do dávky cca 1 kGy.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/1442.

LITERATURA

1. Getoff N.: Radiat. Phys. Chem. 47, 581 (1996).
2. Pospíšil M., Múčka V., Hejnová P., Dolanský J., Silber R.: Chem. Listy 97, 823 (2003).

13L-01 TECHNICKÉ VLÁKNA A VPLYVY NA ICH VLASTNOSTI A ŠTRUKTÚRU

BEÁTA MOKRÁŇOVÁ^a a MARTIN JAMBRICH

*Fakulta priemyselných technológií TnU AD, T. Vansovej
1054/45, 020 32 Púchov
mokranova.b@centrum.sk, mjambrich@post.sk*

Príspevok je zameraný na sledovanie vplyvu molekulovej, nadmolekulovej, makromorfologickej štruktúry PET, PA, celulózoých a aramidových vlákien na ich fyzikálno-mechanické vlastnosti (pevnosť, ťažnosť, modul pružnosti, tuhosť). Fyzikálno-mechanické vlastnosti u sledovaných typov vlákien boli uskutočňované pri rôznych teplotách (kladných aj záporných). Prevažná časť technických vlákien je založená na lineárnych, vrstvových a trojrozmerných štruktúrach polymérov s ohybnými (PA, PP, PE, PVA), polotuhými (PET, celulózoové) a tuhými reťazcami makromolekúl (aramidy, aromatické polyestery). Morfológická štruktúra u základných typov technických vlákien je reprezentovaná fibrilárnou štruktúrou a vysoko úžitkové typy majú páskovitú – listovú štruktúru. Sú to vlákna s vysokými pevnosťami, modulmi pružnosti a rozmerovými stálosťami. Pre tieto vlastnosti bývajú technické vlákna významnou časťou kompozitov – v gumárskom priemysle sa využívajú ako výstužné technické vlákna do pneumatík.

V ďalšej časti príspevku je uvedený vplyv procesu súkania polyesterových a polypropylénových vlákien na ich štruktúru a fyzikálno-mechanické vlastnosti. Cieľom týchto prác bolo zistiť hraničné oblasti parametrov súkania u skúmaných vlákien na ich rozhodujúce vlastnosti. Sledoval sa vplyv počtu zákrutov na pevnosť, ťažnosť týchto vlákien, modul pružnosti, ako aj vplyv procesu súkania na dĺžku vlákien. Ďalšie sledované vlastnosti boli: rýchlosť šírenia zvuku, kryštalický podiel u PP a PET vlákien.

LITERATÚRA

1. Mokránová B., Starigazda J., Jambrich M.: *15. Slovak Rubber Conference 2003, Púchov 2003*, Púchov 2003.
2. Jambrich M., Pikler A., Diačik J.: *Fyzika vlákien*. Alfa, Bratislava 1987.
3. Mokránová B., Jambrich M., Starigazda J.: *Chemprogress*. Púchov 2003.

13L-02 ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI VLÁKNITÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE ŠPECIALNÝCH TYPOV PES VLÁKIEN

**J. SÝKOROVÁ^a, M. ŠIARNIK^b,
E. HAJDUCHOVÁ^a a M. JAMBRICH^a**

*^aFakulta priemyselných technológií, TnU AD, T. Vansovej
1054/45, 020 32 Púchov, ^bQuiltex a. s., Garbiarska 678,
031 01 Liptovský Mikuláš, Slovensko
j.sykora@zoznam.sk, miso@quiltex.sk*

Príspevok je zameraný na aplikáciu modifikovaných syntetických vlákien pre prípravu rúna do prikrývkov. Tieto výrobky na základe ich úžitkových vlastností zaraďujeme do oblasti bytového textilu. Bytové textilie boli už oddávna dôležitou súčasťou pri vytváraní životného prostredia a najbližšieho okolia človeka – jeho domova. V roku 3000 –1800 pred n.l. sa ľudia chránili počas spánku, proti chladu hlavne vlnenými prikrývkami¹. Naši starí rodičia uprednostňovali klasické periny plnené perím vodnej hydiny². Výroba klasickej perovej prikrývky je náročná na čas, jej hmotnosť sa pohybuje okolo 3–4 kg a v dnešnej dobe sa už vie, že perová náplň je živnou pôdou pre rozličné mikroorganizmy. Aj preto stráca perová náplň postupne význam a je nahradzovaná výplňou zo syntetických vlákien. Prikrývky plnené rúnami zo syntetických vlákien majú zníženú hmotnosť (okolo 1–2 kg), dobré tepelneizolačné vlastnosti, sú antialergické, ľahko sa ošetrujú. V tomto období sa na prípravu rúna pre prikrývky najčastejšie používajú PES vlákna so zmenenou priečnou geometriou, najmä duté vlákna. Naše práce sú orientované na posúdenie vplyvu molekulovej a nadmolekulovej štruktúry vlákien na fyzikálno-mechanické vlastnosti rún a vplyvu makromorfológie rún na ich úžitkové vlastnosti.

LITERATÚRA

1. Strecký J., Kadlecová E.: *Bytové textilie*, s. 7. ERPO, Nitra 1987.
2. Pařilová H., Stočková H.: *Textilní zbožíznalství*. TU Liberec, Liberec 1999.
3. Murárová A., Jambrich M.: *Textil* 48, 83 (1993).
4. Strecký J.: *Textilné tovaroznalcťvo*. Alfa, Bratislava 1982.
5. Jambrich M., Pikler A., Diačik J.: *Fyzika vlákien*. Alfa, Bratislava 1987.
6. Jirsák D.: *Netkané textilie*. VŠST Liberec, Liberec 1999.
7. Barborák O.: *Odevníctvo I. Vrchné odevné materiály*. TnU AD Trenčín, Trenčín 2001.

13L-03 VPLYV TYPU POLYPROPYLEŇOVÉHO POLY- MÉRU NA ŠTRUKTÚRU A FYZIKÁLNO- MECHANICKÉ VLASTNOSTI VLÁKIEN

**K. FOLVARČÍKOVÁ^a, P. MICHLÍK^b
a M. JAMBRICH^a**

*^aFakulta priemyselných technológií TnU A. Dubčeka, T.
Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, ^bVýskumný ústav che-
mických vlákien a.s., Štúrova 2, 059 21 Svit*

k.folvarcikova@seznam.cz, mjambrich@post.sk,
michlik@vuchv.sk

Témou tejto prednášky je štúdium vplyvu typu polypropylénového polyméru, odťahovej rýchlosti u nedĺžených nekonečných vlákien a jednosmernej deformácie kontinuálneho procesu výroby dĺžených PP strižových vlákien na základné štruktúrne a fyzikálno-mechanické vlastnosti pripravených vlákien.

Pri príprave vlákien bol aplikovaný klasický polypropylénový polymér pripravený Ziegler-Nattovou katalýzou a PP polymér pripravený metalocenovými katalyzátormi, ktoré sú novým typom katalyzátorov na prípravu polyolefinov.

Boli vykonané práce základného výskumu procesu tvorby nedĺženého vlákna s dôrazom na hodnotenie vplyvu typu PP polyméru a odťahovej rýchlosti kontinuálneho procesu výroby na charakteristiku sférolitickej nadmolekulej štruktúry a jej defektnosti SALS metódou malouhlového rozptylu viditeľného svetla s Hv usporiadaním optického difraktogramu a metódou svetelnej mikroskopie s čiastočne polarizovaným svetlom, ako aj vplyv odťahovej rýchlosti procesu výroby vlákna na priemernú orientáciu reťazcov makromolekúl PP v smere osi nedĺženého vlákna.

V ďalšom kroku bol študovaný vplyv typu PP polyméru a jednosmernej deformácie kontinuálneho procesu výroby PP strižového vlákna na základné štruktúrne a fyzikálno-mechanické parametre pripravených vlákien. Boli stanovené hodnoty pevnostných charakteristík dĺžených PP vlákien ako aj hodnoty štruktúrnych parametrov vlákien stanovením optického dvojlomu a priemernej orientácie reťazcov makromolekúl PP v smere osi dĺženého vlákna polarizačným mikroskopom, rýchlosti zvuku a priemernej orientácie makromolekulových reťazcov povrchových vrstiev vlákna v smere osi vlákna a kryštalického podielu metódou DSC.

Vzhľadom na doteraz obmedzené poznatky z oblasti aplikácie metalocenových polypropylénových polymérov v procese spracovania polyméru vo forme vlákna, dopĺňajú tieto výsledky informácie a umožňujú vytvoriť si ucelenejší prehľad o charaktere a spracovateľnosti metalocenových polymérov vo vláknařenskom priemysle, ako aj o ich vplyve na finálne vlastnosti pripravených vlákien.

LITERATÚRA

1. Folvarčíková K., Michlík P., Budzák D., Jambrich M.: Medzinárodná konferencia „POLYMER MATERIALS“, 29.–30. október, 2003 Bratislava. Prednáška, Bratislava 2003.
2. Jambrich M., Ďurčová O., Jambrich P., Michlík P., Murárová A., Révus M.: 39. medzinárodná konferencia o rope, 20.–23. september 1999, Bratislava CO. Prednáška, Bratislava 1999.
3. Bond E. B., Spruiell J. E.: “Metallocene catalyzed polypropylenes. I, II. On-line measurements and their interpretation”, Published online 9 October 2001, DOI

10.1002/app.2181, str. 3223–3247.

4. „Polypropylene fiber table“, Chemical Fibers International, Vol. 50, May 2000, str. 233–251.

13L-04

DIELEKTRICKÉ A TEPLOTNÍ VLASTNOSTI DOTOVANÉHO POLYMETHYLMETHAKRYLÁTU

T. PODGRABINSKI, P. SLEPIČKA, J. NÁHLÍK a V. ŠVORČÍK

Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha

Tomasz.Podgrabinski@vscht.cz

Většinu polymerů lze zařadit mezi dielektrika. To jsou látky, které jsou schopny se polarizovat v elektrickém poli. Polarizace dielektrika se skládá ze dvou základních složek, deformační (elektronová a atomová) polarizace a orientační polarizace¹. Pro některé aplikace je nutné zvýšit polaritu polymerních filmů. Jedna z metod, jak zvýšení docílit, je příprava kompozitů polymer-anorganické popř. organické polární aditivum^{2,3}.

Tato práce se soustřeďuje na studium dielektrických a teplotních vlastností polymethylmethakrylátu (PMMA) a PMMA dotovaného různými koncentracemi difenylsulfoxidu (DS). Sledovány byly rovněž povrchové vlastnosti pomocí SEM.

Pomocí metody DSC bylo určeno, že se zvyšujícím se obsahem DS dochází ke snižování teploty skelného přechodu (T_g). Bylo zjištěno, že dotací PMMA dochází ke zvýšení hodnoty relativní permitivity (ϵ_r). Zvyšování hodnoty ϵ_r bylo také pozorováno po zahřátí vzorků z pokojové teploty na teplotu kolem T_g . Naopak snížení této hodnoty je pozorováno v závislosti na vzrůstající hodnotě měřící frekvence.

Pomocí modifikovaného Sawyerova-Towerova obvodu⁴ byly změřeny závislosti polarizace na intenzitě elektrického pole (P-E křivky) a jejich teplotní průběhy. Bylo zjištěno, že obsah dopantu má vliv nejen na hodnotu remanentní polarizace, ale i na tvar výsledné křivky. Ke změnám dochází i vlivem zvyšující se teploty. Je patrné, že přítomnost molekul DS ve struktuře polymeru vede k vyšší polarizovatelnosti kompozitu.

Při zkoumání povrchů polymerů pomocí SEM byly pozorovány po větším počtu skenů změny morfologie povrchu u dotovaných struktur. Jedná se zřejmě o modifikaci kompozitu dopadajícími vysokoenergetickými elektrony, kdy dochází k natavování v porovnání s PMMA níže tajícího dopantu.

Autoři děkují za finanční podporu GA ČR k projektu č. 102/03/0449 a MŠČR ke grantu č. MSM 22310002.

LITERATURA

1. Kittel CH.: Úvod do fyziky pevných látek. Academia, Praha 1985.
2. Vrejoiu I., Pedarning J. D., Dinescu M., Bauer-Gogonea S., Bäuerle D.: Appl. Phys., A 74, 407 (2002).
3. Švorčík V., Gardášová R., Rybka V., Hnatowicz V., Červená J., Plešek J.: J. Appl. Polym. Sci. 91, 40 (2004).
4. Sawyer C. B., H.Tower C.: Phys. Rev. 35, 269 (1930).

13L-05

STRUKTURA DOTOVANÉHO POLYETHYLENU A JEHO INTERAKCE S TKÁŇOVÝMI BUŇKAMI

**R. MIKULÍKOVÁ^a, K. KOLÁŘOVÁ^a,
B. DVOŘÁNKOVÁ^b a V. ŠVORČÍK^a**

^aÚstav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha, ^bKlinika popáleninové medicíny, 3. LFUK, Šrobárova 50, 100 34 Praha
mikulikr@vscht.cz

Mezi obnovitelné zdroje surovin patří celulóza a její deriváty. Jedním z derivátů celulózy je oxycelulóza, což je biodegradabilní materiál, který má hemostatický, hojivý, protinádorový a antibakteriální účinek. Oxycelulózu lze kombinovat s jinými materiály, které je možné využít například při ošetřování chronických ran nebo popálenin¹.

Tato práce se soustředí na studium polyethylenové fólie dotované derivátem oxycelulózy (oxy) v koncentracích 0–20 %. Bylo studováno chování během sterilizace varem (fotodokumentace a vážení). Vzorky byly testovány pomocí UV-VIS spektroskopie, goniometrie, RTG analýzy, IČ spektroskopie a skenovací elektronové mikroskopie. Na vzorcích byly kultivovány 3T3 myši fibroblasty^{2,3}.

Bylo zjištěno, že během sterilizace varem po dobu 1 h dochází úměrně s koncentrací oxy k nasákání vody do vzorků a současně k vymývání oxy do vody. Oxy při varu mírně tmavne, a proto absorbance UV-VIS záření vzorků stoupá s rostoucí koncentrací dopantu. Úhel smáčení se s rostoucí koncentrací oxy snižuje, ale pouze do 10 % oxy. Nad touto hodnotou se úhel opět zvyšuje. Růst kontaktního úhlu je pravděpodobně způsoben rostoucí povrchovou drsností vzorků. Pomocí RTG bylo zjištěno, že obě strany vzorků se mírně liší v obsahu krystalické fáze. IČ spektroskopii bylo prokázáno, že spodní povrch obsahuje méně krystalické fáze a tutíž má menší drsnost než povrch vrchní. Díky nižší drsnosti roste na spodním povrchu více buněk a jsou rozprostřenější. Se stoupající koncentrací oxy se zvyšuje drsnost vzorků, díky níž se pak buňky shlukují. Buňky nejlépe proliferují na vzorcích s koncentrací 1–5 % oxy.

Pro upravení povrchové drsnosti byly vzorky mechanicky zbrušeny. K nasákavosti a vymývavosti oxy během sterilizace dochází u zbrušených vzorků ve větší míře než u vzorků nezbrušených. Tyto hodnoty však nepřesahují 0,04 hm.%, a proto lze tímto způsobem vzorky i nadále sterilizovat. Na zbrušeném nedotovaném PE filmu se adheze buněk nezlešila, avšak na dotovaných vzorcích byly buňky homogenněji rozprostřeny. Dotace a následné zbrusnění zvyšuje proliferaci buněk u vzorků s nízkou koncentrací oxy (1–5 %).

Autoři děkují za finanční podporu projektu MPO FD – K3/089.

LITERATURA

1. Lagman R., Walsh D., Day K.: Am. J. Hosp. Palliat. Care 19, 417 (2002).
2. Bačáková L., Walachová K., Švorčík V., Hnatowicz V.: J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 12, 817 (2001).
3. Švorčík V., Walachová K., Prošková K., Dvořánková B., Vogtová D., Ryssel H.: J. Mater. Sci. Mat. Med. 11, 655 (2000).

13L-06

INTERAKCE FIBROBLASTŮ S MODIFIKOVANÝM PE A PET

**P. ADÁMKOVÁ^a, O. KUBOVÁ^a,
B. DVOŘÁNKOVÁ^b a V. ŠVORČÍK^a**

^aÚstav inženýrství pevných látek, FCHT, VŠCHT, Technická 5, Praha 6, 166 28, ^bKlinika popáleninové medicíny, Nemocnice Královské Vinohrady, Šrobárova 50, Praha 10
Petra.Tomasova@vscht.cz, Barbora.Dvorankova@fnkv.cz

V dnešní době polymery nacházejí rostoucí uplatnění v technologických aplikacích. S rostoucí průměrnou délkou života člověka je spojena vzrůstající potřeba náhrad různých částí lidského organismu. V moderní medicíně jsou stále častěji využívány polymerní materiály, které jsou aplikovány např. jako náhrady očních čoček, srdečních chlopní, při léčbě chrupavčitých tkání a také při kultivaci kožního krytu, poškozeného degenerativními nebo patologickými procesy (léčba těžkých popálenin)¹. Je proto nezbytné vyvíjet nové materiály s lepší biofunkcionalitou a biokompatibilitou. Biokompatibilitu polymeru lze ovlivnit a kontrolovaně řídit např. metodou iontové implantace² nebo působením plazmy na povrchovou vrstvu polymeru.

Experimenty byly prováděny na polyethylen (PE) a polyethylentereftalátu (PET) o tloušťce 15 (PE) a 50 μm (PET). Folie byly modifikovány působením plazmatického výboje (U = 825 V) v atmosféře Ar⁺ (p = 1,5 atm) po dobu 0–400 s. Změny fyzikálně-chemických vlastností modifikovaných polymerů byly studovány za použití stan-

dardních metod – FTIR spektroskopie, AFM mikroskopie, a goniometricky. V práci je studována adheze a proliferace tkáňových buněk na modifikovaném PE a PET metodou *in vitro*³. Při kultivaci byly použity jako modelové buňky fibroblasty linie 3T3, které byly kultivovány po dobu 1–6 dní. Bylo nasazeno 20 tis. buněk pro studium proliferace a 100 tis. buněk pro studium adheze. Výsledky byly zpracovány mikroskopicky.

Bylo ukázáno, že na nemodifikovaném PE buňky adherují a rostou nehomogenně. Modifikace PE mění množství i homogenitu adherujících i proliferujících tkáňových buněk, degradace PET nevede ke zlepšení biokompatibilních vlastností a homogenity buněčných struktur. V povrchové vrstvě polymeru dochází k oxidačním, karbonizačním procesům a k tvorbě konjugovaných dvojných vazeb, což ovlivňuje biokompatibilitu polymerů.

Autoři děkují za finanční podporu GA AV ČR z projektu A 5011301 a GA ČR z projektu 106 / 03 / 0514.

LITERATURA

1. Dvořánková B., Smetana K., Königová R., Vacík J.: *Biomaterials* 19, 141 (1998).
2. Tomášová P., Švorčík V., Dvořánková B., Hnatowicz V., Öchsner R.: *Nucl. Instrum. Meth.* 215, 366 (2004).
3. Švorčík V., Walachová K., Ryssel H.: *J. Mater. Sci. Mater. Med* 11, 655 (2000).

13L-07

TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY TVORBY KOMPOZITNÍCH POVLAků ZrO₂-MULLIT PLASMOVÝM STRÍKÁNÍM

JINDŘICH LEITNER

*Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice
jindrich.leitner@vscht.cz*

Ochranné povlaky z oxidických materiálů nanášené technikou plasmového stríkáni nacházejí v současné době široké uplatnění v řadě aplikací – automobilový průmysl, letectví, energetika aj. Aby mohly tyto povlaky dobře plnit svoji funkci ochrany před korozí, tepelnými šoky a mechanickým opotřebením, musí být dosaženo vhodného fázového a chemického složení, optimální mikrostruktury a zajištěna jejich dobrá přilnavost k povrchu zpracovávaného předmětu. Mezi nejčastěji užívané oxidické materiály pro plasmově stríkané povlaky patří strukturně stabilizovaný ZrO₂, zirkon ZrSiO₄ a kompozit ZrO₂-3Al₂O₃.2SiO₂. Předmětem tohoto příspěvku je podrobný termodynamický rozbor systému Zr-Al-Si-O-N a predikce výsledného složení povlaků připravených plasmovým stríkáni směsi ZrSiO₄+Al₂O₃.

Pro výpočet rovnovážného složení uvedeného systé-

mu byl užit nestechiometrický postup spočívající v minimalizaci celkové Gibbsovy energie systému na množině bodů splňujících podmínky látkové bilance. Při výpočtu byla uvažována plynná fáze, oxidická tavenina tvořená Al₂O₃, SiO₂ a ZrO₂ a jednosložkové pevné fáze Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, ZrSiO₄ a 3Al₂O₃.2SiO₂. Výpočty byly provedeny pro obor teplot 1500–3500 K pro různé výchozí poměry ZrSiO₄+Al₂O₃ a různé poměry pevných oxidů a plynné fáze.

Pro popis procesu plasmového stríkáni byl navržen dvoustupňový model. První stupeň, který odpovídá letu částice od zdroje k povrchu byl interpretován na základě výpočtu rovnováhy pro výchozí složení. Druhý stupeň představuje vznik pevného povlaku na podložce a byl modelován na základě výsledků rovnovážných výpočtů, kde jako výchozí složení bylo uvažováno rovnovážné složení taveniny vypočtené v prvním stupni. Z vypočtených výsledků vyplývá, že výsledné složení povlaků výrazně ovlivňuje rozdílná těkavost Si, Al a Zr, která způsobí, že zastoupení těchto prvků ve vysokoteplotní tavenině je jiné, než ve výchozí směsi oxidů. Při použití stechiometrického poměru ZrSiO₄/Al₂O₃ = 2/3 je tak v rovnováze vedle mullitu a ZrO₂ přítomen nadstechiometrický Al₂O₃.

Tato práce vznikla za finanční podpory GA ČR v rámci projektu 106/03/0710.

13L-08

CHARAKTERIZACE RŮSTU KOVOVÝCH VRSTEV NA POLYMERU

**P. SLEPIČKA^a, T. PODGRABINSKI^a,
M. ŠPIRKOVÁ^b a V. ŠVORČÍK^a**

*^aÚstav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha, ^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, 162 06, Praha
petr.slepicka@vscht.cz*

Polymerní metalizované filmy hrají významnou roli v elektronickém a potravinářském průmyslu. Nacházejí použití při výrobě elektronických součástek (např. diody se záporným elektrickým odporem), obalových folií či výzkumu nových technologií (nanotechnologie, biočipy). Jsou intenzivně zkoumány vrtyv připravené různými deponičními metodami (napařování, naprašování, MBE, elektrochemické procesy).

Tato práce studuje růst kovových (Au, Pt) vrstev na polyethylentereftalátovém (PET) substrátě. Kovové stuktury byly připraveny metodami katodového naprašování a vakuového napařování. Ke studiu povrchového profilu vrstev bylo použito metod AFM (mikroskopie atomárních sil) a SEM (skanovací elektronová mikroskopie). Byla studována souvislost vrstev měřením jejich plošné rezistance. Průměrné tloušťky vrstev byly měřeny metodou absorpční atomové spektroskopie (AAS).

AFM mikroskopie potvrdila odlišnost povrchových profilů jednotlivých kovových vrstev na PET. Vyhodnocením snímků z AFM byly zjištěny rozdíly v povrchové hrubosti těchto vrstev. V počátečních fázích růstu kovových vrstev je patrná jejich ostrůvkovitá struktura. V průběhu růstu dochází ke spojování a zvětšování těchto ostrůvků a vzniku souvislé vrstvy. Souvislost vrstvy se projeví při měření plošné rezistance skokovým poklesem její hodnoty. Tento pokles je u Pt vrstev pozvolnější a hodnoty plošné rezistance jsou u Pt vyšší než u Au. To lze přičíst nižší vodivosti Pt. Tloušťka vrstvy vzrůstá s dobou depozice.

Autoři děkují za finanční podporu GA ČR z projektu č. 102/03/0449.

LITERATURA

1. Zaporojtchenko V., Strunskus T., Behnke K., von Bechtolsheim C., Keine M., Faupel F.: J. Adhesion Sci. Technol. 14, 467 (2000).
2. Švorčík V., Zehentner J., Rybka V., Slepíčka P., Hnatowicz V.: Appl. Phys. A75, 541 (2002).
3. Bauer G., Pittner F., Schalkhammer T.: Mikrochem. Acta 131, 107 (1999).
4. Gustafson G., Cao Y., Colaneri N., Heeger A. J.: Nature 357, 477 (1992).
5. Valina-Saba M., Bauer G., Stich N., Pittner F., Schalkhamme T.: Mater. Sci. Eng. C 8-9, 205 (1999).

13L-09

TENKÉ UHLÍKOVÉ VRSTVY A JEJICH BIOKOMPATIBILITA

OLGA KUBOVÁ, PETRA ADÁMKOVÁ, REGINA MIKULÍKOVÁ a VÁCLAV ŠVORČÍK

*Ústav materiálového inženýrství, Technická 3, 166 28 Praha 6
Olga.Kubova@vscht.cz*

Ve tkáňovém inženýrství jsou kromě jiných materiálů (kovových, skelných a keramických) studovány a aplikovány i materiály polymerní. V současnosti se v medicínské praxi používají pro náhradu cév¹, srdečních chlopní², jater³, parenchymatických orgánů⁴ či jako nosiče při kultivacích kožního krytu⁵. Po vyztužení kovovými, nebo keramickými vlákny mohou být použity také při konstrukci umělých kloubů a kostí⁶. V poslední době jsou využívány kompozity polymer-uhlík⁷ pro ortopedické aplikace, neboť mohou být tvarovány podle tvaru kostí, na které jsou aplikovány. Takto využívané vrstvy uhlíku mají vláknitý charakter. Další výhodnou vlastností kompozitů polymer-uhlík je potlačování adheze bakterií⁸.

V této práci byl studován vliv modifikace polymerů uhlíkem na jejich biokompatibilitu. Pro experimenty byly použity fólie z polyethylterfalu (PET) a polyethylen

(PE). Pro přípravu uhlíkových filmů na povrchu polymeru byly využity 2 metody nanášení, magnetronové napařování a napařování z uhlíkového vlákna. Nanesené vrstvy byly charakterizovány následujícími metodami: AFM mikroskopie, Ramanova spektroskopie, goniometrie a Rentgenostrukturální analýza. Výsledky potvrdily, že povrchové uhlíkové filmy připravené napařováním a napařováním mají odlišnou strukturu a vlastnosti. Na takto povrchově modifikovaných fóliích byla *in vitro* studována adheze a proliferace 3T3 fibroblastů. Získané výsledky ukázaly, že v případě napařovaných filmů je nejvyšší adheze dosahováno u vzorků s dobou expozice cca 30 min. V případě napařovaných filmů není možné určit nejvhodnější interval depozice, na substrát adhezuje o 40 % více buněk v porovnání s adhezí na nemodifikovaném substrátu. Výsledky všech experimentů potvrzují pozitivní vliv povrchové úpravy uhlíkem na biokompatibilitu použitých polymerů.

Autoři děkují za finanční podporu GA ČR z projektu č. 106/03/0514 a GA AV ČR z projektu č. A 5011301.

LITERATURA

1. Greisler H. P., Tattersaal C. W., Klosak J. J., Cabusao E. A., Garfield J. D., Kim D. U.: Surgery 110, 645 (1991).
2. Thornton M. A., Howard L. C., Patternson E. A.: Med. Eng. Phys. 19, 588 (1997).
3. Ijima H., Nakazawa K., Mizumoto H., Matsushita T., Funatsu K.: J. Biomater. Sci. Polym. Edn. 9, 765 (1998).
4. Bačáková L., Mareš V., Bottone M. G., Pellicciari C., Lisá V., Švorčík V.: J. Biomed. Mater. Res. 49, 369 (2000).
5. Smetana K., Dvořánková B., Jelínková J., Michálek J., Vacík J.: J. Mater. Sci. Mater. Med. 8, 587 (1997).
6. Lewis G.: J. Biomed. Mater. Res. 38, 55 (1997).
7. Brooks R., Jones E., Stoper A., Rushton N.: Biomaterials 25, 3429 (2003).
8. Wang J., Huang N., Yang P., Leng Y., Sun H., Liu Z., Chu P.: Biomaterials 25, 3163 (2004).

13L-10

VYUŽITÍ SEM PŘI STUDIU VLASTNOSTÍ ORGANICKÝCH POVLAČKŮ

DAVID VESELÝ, ANDRÉA KALEDOVÁ a PETR KALENDA

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
david.vesely@upce.cz*

Kvalita ochranného povlaku je základním předpokladem životnosti systému a funkční ochrany podkladu. Klí-

čovou složkou kvality povlaku je polymerní matrice. Vlastnosti polymeru jako jsou hydrolytická stabilita, molekulová hmotnost, teplota skelného přechodu (T_g), chemická inertnost, absorpční spektra, stupeň zesílení a čistota polymeru jsou parametry, které ovlivňují funkčnost povlaku¹. Organický povlak lze definovat jako systém tvořený polymerní maticí vzniklou chemickou reakcí dvou či více složek, pigmenty, speciálními pigmenty a plnivými. Dalšími složkami systému jsou aditiva zabezpečující určité vlastnosti systému ještě v tekuté formě, při aplikaci a dále v suchém stavu filmu². Jedná se o reologická aditiva upravující viskozitu, dispergační prostředky, fungicidní látky, koalescentní přípravky, inhibitory bleskové koroze atd. Povlaky, které mají polymerní matici s příliš vysokou teplotou skelného přechodu (T_g), musí nutně obsahovat zvláčňovadla upravující křehkost vytvořeného filmu. Z tohoto výčtu vyplývá, že takto složitý systém, není bez různých defektů či vad, které vznikají již ve fázi tvorby povlaku. Jedná se o jak o defekty funkční, tak estetické. Dále je organický povlak vytvořený aplikací nátěrové hmoty podroben po dobu své životnosti podmínkám okolního prostředí. Dochází pak ke stárnutí povlaku a ztrátě jeho ochranných i dekorativních vlastností. Mezi nejčastější defekty patří tvorba puchýřků různými mechanismy, blesková koroze atd.

Ke stanovení jak funkčních, tak estetických vad a defektů se používá řada metod. Jednou z takových metod, je i SEM (cit.³). Elektronová mikroskopie vedle sledování defektů ve struktuře povlaku podává informace i o složení organického povlaku, zejména o rozložení pevných částic pigmentů a plniv v organické matici. SEM lze též využít ke studiu specifických druhů korozního napadení jako např. bodová nebo nitková koroze.

LITERATURA

1. Kalenda P., Kalendová A.: *JOCCA* 78, 508 (1995).
2. Mills G.: *Pol. Paint. Col. J.* 179, 552 (1989).
3. Kalenda P.: *Prog. Org. Coatings* 49, 137 (2003).

13L-11

SYNTEZA A PIGMENTOVĚ-APLIKAČNÍ VLASTNOSTI Co-Zn-Ti-Cr PIGMENTU

**ŽANETA MESÍKOVÁ, MIROSLAV TROJAN
a PETRA ŠULCOVÁ**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
zaneta.mesikova@upce.cz*

Tato práce se zabývá možností přípravy nestechiometrických spinelových pigmentů novým způsobem přípravy na základě tzv. MDR procesu (Mixer Dryer Reactor)¹. Jedná se o dvoustupňový způsob přípravy, kdy v prvním stupni je reakční směs zpracovávána při teplotě 400 °C

a druhý stupeň představuje klasickou kalcinaci v elektrické peci na požadovanou teplotu. Tento nový způsob syntézy by měl vést ke snížení teploty výpalu nutné pro dosažení sytých a čistých barevných odstínů a přispět k příznivější granulometrii kalcinátu.

Experimentálně byly nalezeny, ověřeny a rozpracovány podmínky syntézy spinelového pigmentu $\text{Co}_{3,6}\text{Zn}_{4,2}\text{TiCr}_{14,2}\text{O}_x$. Byl sledován vliv výchozích sloučenin a teploty výpalu na barevné vlastnosti připravených pigmentů. Připravené pigmenty byly srovnávány s komerčně vyráběným pigmentem Shepherd Green 179 od firmy Shepherd Color Comp., USA, která v tomto směru patří ke světové špičce.

Barevné vlastnosti pigmentů byly hodnoceny po aplikaci do organického pojivového systému pomocí barevných souřadnic L^* , a^* , b^* systému CIE $L^*a^*b^*$. Hodnoty barevných souřadnic L^* , a^* , b^* jednotlivých vzorků byly vypočteny z průběhu remisních křivek².

Ověřovány byli také aplikační vlastnosti pigmentu ve smyslu jeho použití pro vybarvování nátěrových hmot event. plastů. Byly tedy stanoveny podmínky mletí pigmentu, neboť pigmenty pro aplikaci do nátěrových hmot a plastů musí splňovat jisté aplikační vlastnosti, mezi něž patří zejména velikost pigmentových částic. Mezi další stanovené veličiny, které rovněž charakterizují aplikační vlastnosti pigmentu patří kritická objemová koncentrace pigmentu a jeho hustota.

Porovnání připravených pigmentů se standardem bylo provedeno nejen na základě barevných vlastností, ale také byla provedena rentgenová strukturní analýza připravených pigmentů a standardu. MDR procesem byl připraven zelený spinelový pigment Co-Zn-Ti-Cr s velmi dobrými barevnými vlastnostmi. Barva připraveného pigmentu je sytější, než barva standardu Green 179, který byl připraven klasickým způsobem syntézy; tj. reakcí v pevné fázi.

Tato práce vznikla za podpory GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

1. Mesíková Ž.: *Dizertační práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2004.
2. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skripta. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13L-12

APLIKAČNÍ VLASTNOSTI SMĚSNÝCH OXIDŮ PŘIPRAVENÝCH NOVOU METODOU

JANA LUXOVÁ^a, PETRA ŠULCOVÁ^a,
MIROSLAV TROJAN^a a JARMILA
TRPČEVSKÁ^b

^aKatedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, náměstí Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká republika, ^bKatedra nezelezných kovů a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, SR

Jana.Luxova@upce.cz, trpcevska@post.sk

V současné době se stále více pracovišť zabývá přípravou a testováním nových materiálů, především spotřebních. Patří k nim i pracoviště katedry Anorganické technologie Univerzity Pardubice, jež se zabývá především přípravou nových ekologických anorganických pigmentů. Hlavní výzkum našeho pracoviště je tedy zaměřen na syntézu nových pigmentů, které by splňovaly přísné ekologické požadavky, a které by nahradily ty pigmenty, jež jsou z tohoto hlediska označeny za nepřístupné a nepoužitelné¹. Vedle tohoto hlavního výzkumu se na našem pracovišti zabýváme nalezením nových způsobů přípravy anorganických pigmentů, neboť klasické kalcinační procesy patří mezi operace poměrně energeticky náročné. Tím se tedy otevřel prostor pro výzkum a vývoj nových metodik přípravy vysokoteplotních pigmentů. Naším úkolem bylo tedy připravit mechanoaktivované směsi a hlavně sledovat pigmentově-aplikační vlastnosti testovaných směsí v závislosti na době mletí, použitých surovinách a také na použitém typu mlýna².

V rámci této práce byly tedy mechanicky aktivovány směsi obsahující např. ZnO a různé zdroje Fe₂O₃ (FeprenTP-303, Bayferrox 130, atd.) a FeO(OH) (Fepren Yellow, Bayferrox 1420). Testované směsi byly aktivovány pomocí planetárního mlýnu Pulverisette (Fritsch, GmbH, SRN) a kulového mlýnu po různé doby mletí.

Testované směsi byly aplikovány do zvolených glazur a akrylátového pojivového systému v tónu plném i ředěném TiO₂ v hmotnostním poměru 1:1 a 1:4 a byly stanoveny jejich barevné vlastnosti pomocí spektrokolorimetru Miniscan MS/S (HunterLab, USA).

V případě směsi ZnO a FeO(OH) byly vzorky nemleté i mleté na různou dobu a na různých typech mlýnu podrobeny srovnání na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESLA BS 340. Tyto výsledky plně korespondují s výsledky velikosti částic, jež byly změřeny na přístroji Mastersizer 2000 MU (Malvern, Instruments, VB).

Tato práce vznikla s podporou MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments (Inorganic) Kirk-Otmer Enc. Of Chem. Technol.*, díl

19. John Wiley&Sons, New York 1996.

2. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skripta. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13L-13

SYNTÉZA A PIGMENTOVĚ - APLIKAČNÍ VLASTNOSTI CuMn_{1,5}Fe_{0,5}O_x

PETR BĚLINA, MIROSLAV TROJAN a PETRA
ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
petr.belina@upce.cz

Pigment CuMn_{1,5}Fe_{0,5}O_x lze zařadit mezi speciální anorganické pigmenty¹. Jedná se o velmi kvalitní černý pigment odvozený od Fe₃O₄ a Mn₃O₄ (cit.²). Výjimečné je postavení této sloučeniny mezi černými spinelovými pigmenty tím, že neobsahuje Cr³⁺. Nový způsob syntézy, který je testován na naší katedře a v některých firmách uváděn do provozu vyžaduje, aby při syntéze pigmentů na bázi chromu bylo jako výchozí látky použito dichromanu, což je spojeno se zdravotními riziky. Dalšími výhodami tohoto pigmentu jsou jeho velmi kvalitní barevné vlastnosti a dosahovaná malá velikost pigmentových částic.

Průmyslově je tento pigment vyráběn srážením z vodných roztoků výchozích sloučenin. Na naší katedře jsem se zabývali možnostmi připravovat tento pigment z obdobných výchozích sloučenin avšak jiným postupem, tzv. SMS procesem. V tomto případě se vychází ze suspenze výchozích látek, která je v prvním stupni přípravy zpracována na tuhý poloprodukt, který je následně kalcinován při vyšších teplotách. Z výpalku jsou odstraněny rozpustné komponenty a podrobuje se mletí na planetárním mlýnu aby se výsledná velikost částic pohybovala okolo 0,2 μm. Výchozí směs po prvním kroku, stejně jako průmyslově vyráběný pigment byly podrobeny termické analýze za dynamických podmínek (Jupiter STA, Netzsch, SRN) aby byla určena nejen vhodná teplota kalcinace ale i termická stabilita produktu. Produkty byly podrobeny také rentgen difrakční analýze (D8 Advance, Bruker AXS, VB).

Hodnocení barevnosti pigmentu bylo prováděno jednak po aplikaci do organického pojivového systému, jednak po aplikaci do glazury. barevnost byla hodnocena v systému CIE L*a*b* (Miniscan MS/S, HunterLab, USA). Byla stanovena celková barevná diference mezi vzorky připravenými na našem pracovišti a standardem dodaným výrobcem pigmentu.

Bylo zjištěno, že tento typ pigmentu lze připravovat SMS procesem za velmi příznivých podmínek vzhledem k tomu, že barevné vlastnosti námi připravených vzorků, jsou prakticky totožné se standardem (Shepherd Color Comp., USA).

Tato práce vznikla za podpory projektu MŠMT č. 253100001

LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotny M.: *Pigments (Inorganic) Kirk-Othmer Enc. of Chem. Technol.*, díl. 19. John Wiley and Sons, New York 1996.
2. Saha D., Das Sharma A., Sen A., Maiti H. S.: *Mater. Lett.* 55, 403 (2000).

13L-14

FIXACE TĚŽKÝCH KOVŮ V GEOPOLYMERNÍCH MATERIÁLECH

MARTINA MINAŘIKOVÁ

*Ústav skla a keramiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice
martina.minarikova@vscht.cz*

Alkalická aktivace odpadních anorganických materiálů (popílků, strusek, úletů atd.) dává možnost syntézy levných a ekologických konstrukčních materiálů podobných cementu. V této práci je popílek, odpadní materiál vznikající při spalování uhlí v elektrárnách, studován jako základní surovina pro vznik geopolymerního materiálu. Termín geopolymer byl poprvé použit Davidovitsem k popsaní skupiny minerálních pojiv podobných uměle vytvořeným zeolitům. Studie se zabývá syntézou geopolymerního materiálu obsahující těžké kovy (konkrétně Zn, Cu, Cr, Cd a Pb), který vzniká smícháním popílku, vodního skla a roztokem hydroxidu, popř. soli těžkého kovu. Optimální podmínky byly stanoveny pro interval 12-ti hodin při 80 °C. Byl studován vliv koncentrace těžkého kovu a porovnány vzniklé produkty. Další část práce se soustřeďuje na stanovení vyluhovatelnosti těžkých kovů z matrice geopolymeru. Pro určení vyluhovatelnosti jsou vzorky rozdrceny a louženy v deionizované vodě. Koncentrace těžkých kovů v získaném extraktu byla určena pomocí atomové absorpční spektroskopii. Vyluhování každého vzorku bylo provedeno v souladu s vyhláškou Ministerstva Životního prostředí č.383/2001 Sb. Z výsledků vyplývá, že geopolymer připravený alkalickou aktivací popílku představuje matrici umožňující fixaci těžkých kovů s vyluhovatelností odpovídající I. až III. třídě vyluhovatelnosti. Tato schopnost je dále zesílena přítomností $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve výchozí směsi. Jako srovnávací materiál byl použit portlandský cement. Mechanické vlastnosti (pevnost v tlaku) byly zkoumány po různých časových intervalech (po 2, 7, 14, 28, 90 a 180-ti dnech od přípravy). Měření pevností v tlaku ukázaly maximální pevnost téměř 46 MPa po 90-ti dnech u směsi „čistého“ alkalicky aktivovaného popílku bez přídavku těžkých kovů. Hodnoty pevností v tlaku směsí obsahující těžké kovy jsou nižší. Kromě toho se provádí porovnání vlastností geopolymer-

ních materiálů a složení a morfologie hydratačních produktů. Složení hydratačních produktů bylo stanoveno RTG-difrakcí, infračervenou spektroskopií, rastrovacím mikroskopem s EDAX analýzou, vysokotlakou rtuťovou porozimetrií a NMR v pevné fázi.

Práce vznikla v rámci výzkumného záměru CEZ: MSM 223100002 Příprava a vlastnosti moderních materiálů-modelování, charakterizace, technologie.

13L-15

ADSORPČNÍ VLASTNOSTI HYDROTALCITU

FRANTIŠEK TOMAN^a a LUDVÍK BENEŠ^b

*^aDIAMO, státní podnik odštěpný závod Dolní Rožínka, 592 51 Dolní Rožínka, ^bSpolečná laboratoř chemie pevných látek ÚMCH AV ČR a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice
Tomanf@diamo.cz, ludvik.benes@upce.cz*

Hydrotalcit je minerál, který se vyskytuje v přírodě poměrně vzácně. Jeho složení lze vyjádřit vzorcem $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vyskytuje se ve dvou polytypních formách – romboedrické, jejíž mineralogický název je hydrotalcit, a hexagonální, která se nazývá manessit. Krystalová struktura hydrotalcitu je odvozena z vrstevnaté struktury hydroxidu hořečnatého (brucitu), ve kterém jsou kationty Mg^{2+} oktaedricky koordinovány šesti anionty OH^- . Tyto oktaedry potom tvoří nekonečné vrstvy spojené navzájem vodíkovými vazbami.

Ve struktuře hydrotalcitu je část hořečnatých kationtů ve vrstvách nahrazena kationty hlinitými. To vede k tomu, že původně elektroneutrální brucitové vrstvy mají elektro-positivní náboj úměrný míře substituce hořečnatých iontů kationty hlinitými. Tento náboj je kompenzován nábojem aniontů, jež vstupují, společně s molekulami vody, do mezivrstevných prostor. Tyto anionty jsou vázány poměrně slabými vazbami a mohou být nahrazeny jinými anionty, to znamená, že hydrotalcit má iontově výměnné vlastnosti. Kromě toho, v důsledku povrchových nábojů jednotlivých vrstev, může hydrotalcit sloužit i jako adsorbent.

Pro testování sorpčních vlastností byl připraven hydrotalcit srážením ze síranového prostředí, což je netradiční způsob přípravy, dle českého patentu². Krite-riem pro posouzení adsorpčních vlastností byla zvolena diferenciální molární adsorpční enthalpie, která byla stanovena s využitím metody plynové adsorpce¹. Byly stanoveny diferenciální molární adsorpční enthalpie chlorovaných derivátů metanu a ethylenu. Byly také testovány různé formy hydrotalcitu (kalcinovaná a nekalcinovaná). Výsledky prokázaly závislost adsorpčních vlastností na míře substituce a polaritě molekuly adsorbované látky i závislost adsorpčních vlastností na formě hydrotalcitu.

LITERATURA

1. Hradil P., Votinský J., Komárek K., Zima V., Kalousová J., Melánová K., Beneš L.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 1 (1999).
2. Kovanda F., Koloušek D., Kalas R., Chlumský J., Kyslinger O.: Způsob výroby syntetického hydrotalcitu, patentový spis č. 287 179 (2000).

13L-16

CHEMICKÉ REAKCE KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ BRZDOVÝCH OBLOŽENÍ S ROZTOKY SOLÍ

VLADIMÍR TOMÁŠEK a ZDENĚK WEISS

Vysokoškolský ústav chemie materiálů, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu, 708 33 Ostrava – Poruba

Při provozu v zimních podmínkách jsou brzdové systémy automobilů vystaveny působení posypových solí. V důsledku toho může za jistých podmínek u některých typů obložení docházet ke krátkodobému snížení brzdících účinků. V laboratorních podmínkách byly studovány reakce 10 typů obložení s roztoky NaCl, NaCl + CaCl₂ a NaCl + MgCl₂ samostatně a v kontaktu s materiálem brzdového kotouče. Bylo stanoveno chemické a fázové složení vzorků (XRF, XRD) a porozita materiálů (Hg porozimetr). Bylo provedeno vizuální hodnocení probíhajících reakcí, stanovení prvků vyloučených z obložení v průběhu zkoušky (AAS, ICP), analýza reakčních produktů na povrchu vzorků po zkouškách (SEM + EMA) a stanovení lokálních změn hodnot pH při zkouškách.

Při expozici vzorků brzdového obložení v solných roztocích se na jejich povrchu vytváří korozní vrstva, jejíž tvorba je urychlována vytvářením galvanických článků vodivým spojením Fe, resp. Zn, s Cu nebo jejími slitinami. Složení korozní vrstvy a její mocnost je závislá na typu obložení, jejími hlavními složkami jsou oxidy (hydroxidy) železa. Ve vzorcích s obsahem kovového zinku se přednostně rozpouští Zn, rozpouštění Fe je zde výrazně potlačeno. Hlavní součástí korozní vrstvy je pak Zn(OH)₂ s obsahem dalších prvků (Fe, Ca, Mg, Al). Přítomnost kotouče zvyšuje vyluhovatelnost prvků a intenzivnější tvorbu reakčních produktů. V pórech brzdových kompozitů dochází lokálně k výraznému nárůstu hodnoty pH. Následně pak dochází k rozpouštění sulfidických komponent obložení (stibnit, galenit), které se v kyselých nebo neutrálních oblastech reakčního prostředí mohou zpětně vysrážet spolu s ostatními reakčními produkty. Podobné reakce vykazují také voda, vliv solí spočívá v urychlení reakčního procesu a při praktických aplikacích zejména v hydratačním účinku. Sůl udržuje povrch obložení po delší dobu mokrá, což umožňuje průběh elektrochemických reakcí. Tento účinek se zvyšuje přítomností silně hygrokopických CaCl₂ a MgCl₂. Vytvořená korozní vrst-

va voluminózních gelovitých sraženin může po určitou dobu výrazně negativně ovlivnit frikční koeficient, a tím účinnost brzdového systému.

13L-17

EFFECT OF ZrO₂ AND ZnO ADDITION ON VISCOSITY AND VISCOUS FLOW ACTIVATION ENERGY OF BARIUM FREE CRYSTALLIN GLASSES

M. CHROMČÍKOVÁ^a, M. LIŠKA^a, R. KARELL^b, and V. MARTIŠ^a

*^aVitrum Laugaricio - Joint Glass Center of Institute of Inorganic Chemistry SAS, Alexander Dubček University of Trenčín and RONA Lednické Rovne, Študentská 2, 911 50 Trenčín, ^bFaculty of industrial technology, Alexander Dubček University of Trenčín, Terézie Vansovej 54/45, 020 32 Púchov, SK
chromcikova@tnuni.sk*

The trends in a very recent period clearly show the tendency to use glass without toxic elements. The most likely candidates for replacement of BaO in crystallin glasses are the oxides of elements of the group IV of the periodic table, particularly ZrO₂. These are also known to significantly enhance the hydrolytic durability of glasses¹⁻³. On the other hand, the addition of these oxides results in a shift of the viscosity-temperature curve to higher values, increasing significantly the melting temperature with consequent impact on the production expenses¹⁻³. These involve higher energy consumption in the glass melting process as well as increased corrosion of refractory materials in glass-melting aggregates. The unwanted action of group IV element oxides can be suppressed by addition of properly combined network-forming and network-modifying oxides.

The glasses derived from the composition of barium crystallin glass produced by RONA, Lednické Rovne by replacement of BaO by ZrO₂ and ZnO were prepared from analytical pure quality oxides and carbonates with the content of ZrO₂ ranging up to 3 wt. %. The temperature dependence of viscosity was measured by combination of falling sphere method, rotation viscometry and thermo-mechanical analysis in the range from 100 dPa.s to 10¹² dPa.s. The viscosity temperature dependence was described by the empirical Vogel Fulcher Tammann equation and the viscous flow activation energy was calculated. The technological suitability of the glasses was estimated by calculating of parameters important for machine glass production like working range, relative machine speed, and others. Moreover the same glasses were prepared from technological raw materials and the influence of minor components on the measured quantities was appreciated. The results enabled to optimize the chemical composition of barium free crystallin glass.

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science through the grant No. 1/0218/03 and by Science and Technology Assistance Agency under the contract No. APVT-51-010402.

REFERENCES

1. Doremus R. H.: *Glass Science*, 2, vyd., J.Wiley & Sons, New York 1994.
2. Paul A.: *Chemistry of Glasses*. Chapman & Hall, London 1982.
3. Shelby J. E.: *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Soc. Chem., Cambridge 1997.

13L-18

CHOVÁNÍ OXIDU TITANIČITÉHO
V BOROFOSFÁTOVÝCH SKLECH

**LADISLAV KOUDELKA^a, PETR MOŠNER^a,
JAROSLAV POSPÍŠIL^a a BOŽENA
FRUMAROVÁ^b**

^aUniverzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bSpolečná laboratoř chemie pevných látek Univerzity Pardubice a ÚMCH AV ČR, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika ladislav.koudelka@upce.cz

Oxid titaničitý z hlediska svého chování ve sklech je znám jako intermediární oxid, který sice sám není sklotvorný, ale v některých vícesložkových systémech vytváří polyedry TiO_x , které se stávají součástí aniontové strukturní sítě skel. Jinou jeho důležitou funkcí ve sklotvorných systémech je funkce nukleační, kdy zejména v četných silikátových sklotvorných systémech působí jako nukleátor, který iniciuje částečnou krystalizaci skel, čímž vznikají jemně krystalické fáze. Výsledné sklo-keramické materiály nacházejí četné komerční aplikace, zejména z důvodů svého malého koeficientu teplotní roztažnosti.

Ve fosfátových a borofosfátových sklech převažuje jeho chování jako intermediárního oxidu. Tuto skutečnost je možné ukázat na jeho chování v borofosfátových sklech olovnatých a zinečnatých. Jako příklad můžeme uvést námi studovaná skla o složení $50ZnO-10B_2O_3-40P_2O_5+xTiO_2$, která byla připravovaná z výchozích sloučenin postupnou dehydratací a tavením v Pt kelímku při teplotách 1200 až 1300 °C. Při volném chlazení taveniny na vzduchu se podařilo připravit homogenní skla s obsahem $x = 0-24$ mol.% TiO_2 , při prudkém chlazení taveniny mezi dvěma měděnými bloky byla připravena skla s obsahem $x = 28-64$ mol.% TiO_2 . Studium vlastností těchto skel ukázalo, že měrná hmotnost skel vzrůstá s růstem obsahu TiO_2 , zatímco molární objem klesá. Teplota skelné transformace vzrůstá s růstem obsahu TiO_2 nejprve relativně prudce ze 483 až na 550 °C v oblasti $x = 0-24$ a pak v oblasti $x = 24-64$ pomaleji až na 560 °C. Ze studia Ramanových spekter

vyplývá, že oxid titaničitý se vestavuje do strukturní sítě skel ve formě oktaedrů TiO_6 , které zkracují fosfátové strukturní řetězce, což vede k tomu, že na Ramanových spektrech se s přibývajícím obsahem TiO_2 postupně výrazněji projevují vibrace difosfátových strukturních celků $O_3P-O-PO_3$ a pak až izolovaných ortofosfátových celků PO_4 . Vestavování titanátových oktaedrů do strukturní sítě borofosfátových skel vede k zesílení vazebných sil v jejich struktuře a tedy k vzrůstu teploty skelné transformace a k vysoké chemické odolnosti borofosfátových skel zinečnatých dotovaných oxidem titaničitým.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/04/0711 a projektu MŠMT ČR 253100001.

13L-19

NOVEL MAGNETIC SEMICONDUCTORS
BASED ON Sb_2Te_3

**PETR LOŠŤÁK^a, ČESTMÍR DRAŠAR^a, PAVEL
ŠVANDA^a, JEFFREY S. DYCK^b, ZHENHUA
ZHOU^b, and CTIRAD UHER^b**

^aDepartment of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic, ^bDepartment of Physics, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109, USA
Petr.Lostak@upce.cz, cuher@umich.edu

Antimony telluride Sb_2Te_3 belongs to the layered-type semiconductors with tetradymite structure (space group D_{3d}^5). This compound is a component of materials which are used for the construction of thermogenerators and solid-state coolers.

Despite considerable attention paid to the study of Sb_2Te_3 single crystals, only very little information is available on the influence of transition metal impurities on the properties of this material. In the present contribution we describe the preparation and characterization of single crystals $Sb_{2-x}Me_xTe_3$ ($Me = Mn, V, Cr; x = 0-0,095$).

The single crystals were grown by a modified Bridgman method from elements of 5N purity. The samples were characterized by measurements of the temperature dependence of the electrical resistivity, Hall coefficient, Seebeck coefficient, thermal conductivity and magnetic susceptibility in the temperature range of 2–300 K. Magnetization curves were measured too.

It was found that the incorporation of Mn atoms into the Sb_2Te_3 crystal structure results in an increase in the concentration of holes in the doped crystals. The magnetic susceptibility of the $Sb_{2-x}Mn_xTe_3$ crystals is paramagnetic down to 2 K, and both Curie-Weiss and Brillouin analyses show that manganese substitutes for Sb and takes the Mn^{II} state with $S=5/2$. Vanadium-doping in the Sb_2Te_3 crystals does not change the concentration of free current carriers.

A small content of vanadium in the Sb_2Te_3 crystals gives rise to ferromagnetic behavior at low temperatures; the Curie temperature T_C increases with vanadium content and reaches approximately 22 K for $\text{Sb}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_3$. Above T_C the temperature dependences of magnetic susceptibility are well fitted by a Curie-Weiss law; the value of the effective Bohr magneton number per vanadium atom p_{eff} increase from 1.9 to 2.6 as x increases from 0.01 to 0.03. This might indicate an evolution to a predominantly III+ valence state of vanadium (expected spin only value of $p_{\text{eff}} = 2.83$). Single crystals of $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ for $x \geq 0.031$ are

ferromagnetic, with Curie temperatures that depend linearly on Cr content; a maximum value of T_C is 20 K for $x=0.095$. Magnetic as well as transport data indicate that Cr atom takes the III+ valence state, substituting for antimony in the host lattice structure, and does not significantly affect the background hole concentration.

The research was supported by Ministry of Education of Czech Republic under the project KONTAKT ME 513 and the NSF grant INT 0201114.

14L-01**ZAJÍMAVOSTI Z VÝZKUMU A VÝVOJE TECHNOLOGIÍ VÝROBY AMINŮ V BORSODCHEM MCHZ, S.R.O.****PAVEL PAVLAS**

*BorsodChem MCHZ, s.r.o., 70903 Ostrava
ppavlas@bc-mchz.cz*

Aminy, ať již komodity jako je anilin a cyklohexylamin nebo speciality jako např. *N,N*-dimethylcyklohexylamin, reprezentují dominantní část, (90 %), výrobního sortimentu BorsodChem MCHZ, s.r.o., (BC MCHZ). V roce 1961 byl v MCHZ Ostrava vyroben první anilin, v roce 1962 následoval cyklohexylamin. O 30 let později byla uvedena do provozu jednotka na výrobu speciálních aminů.

Nutnou podmínkou, aby technologie byla zavedena do průmyslového měřítka, je její globální konkurenceschopnost v kvalitě produktu, ve výrobních nákladech, ve vlivu na životní prostředí a o výrobek musí být zájem na trhu. Splnit všechny tyto podmínky není jednoduché, a proto jen malá část výsledků práce chemiků se dočká uplatnění v průmyslu.

Kolektivu chemiků podnikového výzkumu BC MCHZ se v oblasti aminové chemie podařilo uvést do provozního měřítka řadu technologií. Vedle anilinu a cyklohexylaminu je ve výrobním portfoliu BC MCHZ dalších 16 „speciálních“ aminů. Většina těchto technologií byla vyvinuta ve spolupráci s prof. J. Paškem z VŠCHT Praha. Při výzkumu, vývoji a zejména provozování těchto technologií byla v průběhu let získána řada cenných zkušeností a „know-how“, které umožnily postupně technologie zdokonalovat a zvyšovat jejich konkurenceschopnost. Pro toto sdělení byly vybrány příklady z historie 3 technologií, a to: anilinu¹, cyklohexylaminu^{2,3} a *N,N*-dimethylcyklohexylaminu⁴. Tyto příklady ilustrují, jak překvapivě situace mohou nastat ve výrobě a s jakou detektivní činností se setkávají chemici v průmyslu. Například při výrobě anilinu bylo až po 5-ti letech provozu zjištěno, že v surovině – nitrobenzenu byl trvale přítomen katalytický jed chlor. V případě cyklohexylaminu byla také až cca po 5-ti letech odhalena příčina špatných katalytických vlastností používaného katalyzátoru. Nově vyrobený katalyzátor pak dodnes vykazuje unikátní vlastnosti s životností nad 100 000 hodin.

Uvedené příklady také dokumentují odlišné aspekty práce chemika v průmyslu a chemika z akademické sféry. Tyto odlišnosti by však neměly bránit vzájemné spolupráci.

LITERATURA

1. Dvořák B., Pašek J., Pavlas P., Hejda Z.: Deactivation of a Supported Copper Catalyst in the Industrial Anili-

ne Plant, Catalyst Deactivation 1987, *Proceedings of the 4th International Symposium, Antwerp 1987*.

2. Grapl J.: *Výzkumná zpráva č. 806, MCHZ Ostrava 1988*.
3. Dybová S.: *Diplomová práce. VŠCHT, Pardubice 1990*.
4. Dluhoš L.: *Výzkumná zpráva č. 1001, BC MCHZ Ostrava 2002*.

14L-02**VÝVOJ PROCESU NA VÝROBU ANILINU V BC-MCHZ OSTRAVA****JOSEF PAŠEK^a, BOHUMÍR DVOŘÁK^a,
JAROMÍR LUBOJACKÝ^b, KAREL BANCÍŘ^b,
RADOVAN ROZINEK^b a JAN PALARČÍK^b**

*^a Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Ústav organické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bBorsodChem MCHZ s.r.o., Chemická 1/2039, 709 03 Ostrava 9 – Mariánské Hory
Radovan.Rozinek@bc-mchz.cz, Bohumir.Dvorak@vscht.cz*

Se svou výrobní kapacitou anilinu 110 kt.rok⁻¹ patří BC-MCHZ mezi 10 nejvýznamnějších producentů této základní chemikálie. Dalšími investicemi bude do poloviny roku 2005 zvýšena výroba anilinu v BC-MCHZ na 150 kt.rok⁻¹. V roce 2003 prodaly BC-MCHZ know-how anilinového procesu japonské firmě TOSOH o kapacitě 150 kt.rok⁻¹. Od roku 2006 se bude našim procesem vyrábět ve světě asi 10% anilinu. V letošním roce je to již 50 let od navázání kontaktů mezi Ústavem organické technologie VŠCHT a BC-MCHZ. Je tedy mnoho důvodů se zmínit právě na tomto Sjezdu o vývoji anilinového procesu.

Katalytická redukce nitrobenzenu vodíkem se ve světě provozuje asi 8 velkými procesy, jednak v plynné, jednak v kapalně fázi. Jednotlivé procesy se liší katalyzátorem, typem reaktoru a také zpracováním surového anilinu a anilinové vody. Poprvé byla hydrogenace nitrobenzenu realizována za 2. světové války u BASF, kde byl použit málo aktivní měděný katalyzátor v adiabatickém reaktoru.

Koncem 50. let byl v tehdejších Dusíkárnách vyvíjen proces hydrogenace nitrobenzenu v plynné fázi na kusovém Raneyově niklu. Zatímco na poloprovozním reaktoru probíhala redukce selektivně, v provozním reaktoru byla selektivita velmi špatná. Pokusíme se vysvětlit tento rozpor.

Počátkem 60. let se začala ve vývoji anilinového procesu angažovat Katedra organické technologie VŠCHT Praha. Výsledkem spolupráce byl malý provoz s výkonem 2000 t.rok⁻¹, který používal měděný katalyzátor v trubkovém reaktoru chlazeném cirkulujícím olejem. V souvislosti se specializací Československa na gumárenské chemikálie se začalo uvažovat o kapacitě anilinu

50 kt.rok⁻¹, tehdejší domácí spotřeba byla 5 kt.rok⁻¹. Pro velkou kapacitu jsme koncipovali nový typ reaktoru chlazený vroucí vodou s tlakem 20 bar se sériově zapojeným adiabatickým reaktorem. Podle této koncepce byla v roce 1975 vybudována jednotka na 8 kt.rok⁻¹, v roce 1985 pak velká kapacita 65 kt.rok⁻¹. Protože nová jednotka byla vybavena vlastní výrobou nitrobenzenu a koncentrované kyseliny dusičné, vznikl nový závod. Dnes se zde vyrábí kolem 330 tun anilinu za den.

Pro novou jednotku jsme vyvinuli speciální měděný katalyzátor, který vyrábí firma Eurosupport Litvínov.

Na závěr chceme diskutovat otázku, zda lze vývoj procesu považovat za tvůrčí práci.

14L-03

HYDROGENACE NITRILŮ V PŘÍTOMNOSTI PRIMÁRNÍCH AMINŮ – KATALYTICKÉ ASPEKTY

ZDENĚK SEVERA, LENKA MELEZÍNKOVÁ a JIŘÍ KRUPKA

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Zdenek.Severa@vscht.cz*

Hydrogenace nitrilů patří k významným metodám průmyslové přípravy řady důležitých aminů. Tato práce je součástí širší teoretické studie, jejímž cílem je rozšíření dosavadních poznatků o kinetice a mechanismu hydrogenace nitrilů. Předkládaná práce je věnována hydrogenaci nitrilů R¹-C≡N v přítomnosti primárního aminu R²-CH₂-NH₂ s alkylem odlišným od alkylu výchozího nitrilu. Na modelových reakčních systémech byl sledován vliv typu heterogenního katalyzátoru a struktury reaktantů na selektivitu reakce v kapalně fázi. Selektivita byla posuzována jednak z hlediska míry participování přidaného aminu na tvorbě sekundárních, resp. i terciárních aminů, a jednak z hlediska celkové tvorby vyšších (sek. i terc.) aminů. Mezi zajímavé výsledky práce patří i zjištění, že při hydrogenacích katalyzovaných Ni nebo Co obsahují reakční směsi v nezanedbatelných koncentracích i sekundární amin R²-CH₂-NH-CH₂-R², jenž má oba alkylu shodné s alkylem přidaného aminu. V případě, že katalyzátorem byl Pd nebo Pt, nebyl tento amin detegován. Chemismus vzniku tohoto aminu byl diskutován.

14L-04

KONVERZE HYDROXYETHYLDERIVÁTŮ ETHYLENDIAMINU A PIPERAZINU NA KATALYZÁTORU HZSM-5

JIŘÍ TREJBAL, MIROSLAV PETRISKO a JOSEF PAŠEK

*Ústav organické technologie VŠCHT Praha, Technická 5, 16628 Praha 6
Jiri.Trejbal@vscht.cz*

V posledním desetiletí roste spotřeba polyurethanových hmot a to především v automobilovém a stavebním průmyslu. Tato spotřeba vyvolává poptávku po kvalitních katalyzátorech pro tvorbu polyurethanových hmot. Jedním z nejvíce ceněných katalyzátorů je 1,4-diazabicyklo [2,2,2] oktan (DABCO). Výrobou této látky ve větším množství se v současné době zabývají pouze dvě firmy, americká Air Products & Chemicals a japonská TOSOH Corp. Surovinou pro výrobu DABCO mohou být hydroxyethyl a aminoethyl deriváty piperazinu, ethanolaminy nebo polyethylenpolyaminy. Z chemického hlediska je tvorba DABCO kysele katalyzovaná reakce, která může probíhat v kapalně nebo plynné fázi. Plynné fázi je dnes dávána přednost a používají se především zeolitové katalyzátory pentasilové struktury. Námi patentovaná technologie¹ využívá zavedení ethylenoxidu jako levné suroviny do procesu. Jde o dvoustupňovou syntézu, kdy v prvním kroku reaguje ethylendiamin s ethylenoxidem na N-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin, který je na kyselém katalyzátoru konvertován na piperazin a částečně DABCO. Piperazin se vrací zpět do ethoxylace, kde poskytuje 2-hydroxyethylpiperazin, který je na kyselém katalyzátoru opět konvertován na DABCO. Byla detailně zkoumána kinetika ethoxylačních reakcí a dále byla věnována pozornost reakcím jednotlivých ethoxylátů na katalyzátoru HZSM-5 z hlediska výtěžku na DABCO a tvorby vedlejších recyklovatelných látek.

LITERATURA

1. Pašek J., Petrisko M., Hůla J., Havel M.: CZ 287431, 1998.

14L-05

VYTĚŽOVÁNÍ DAT Z PROCESU MOKRÉ GRANULACE LÉČIV

ZDENĚK BĚLOHLAV^a, LUCIE BŘENKOVÁ^a, PETR DURDIL^b, JIŘÍ HANIKA^c, MIKULÁŠ LEHOČKÝ^b, PAVEL ŘÁPEK^b a VÁCLAV TOMÁŠEK^b

*^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bZentiva a.s. Praha, U Kabelovny 130, 102 37 Praha 10, ^cÚstav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
lucie.brenkova@vscht.cz*

Práce se zabývá citlivostní analýzou a matematickým modelováním procesu mokré granulace, který je klíčovou fází výroby pevných lékových forem¹. Cílem bylo zhodnocení vlivu fyzikálních vlastností vstupních surovin a pro-

vozních parametrů mokré granulace na celkovou dobu granulace, průběh teploty vsádky, příkonu hlavního míchačla a na vlastnosti výsledného granulátu. Výsledky citlivostní analýzy pak byly využity při výběru a identifikaci matematických modelů.

Analýzou experimentálních dat v poloprovozních a provozních podmínkách bylo prokázáno, že na průběh granulace má rozhodující vliv velikost a tvar částic účinné látky, množství přidávané vody a také počáteční teplota vsádky. V souvislosti s tímto závěrem byly analyzovány některé fyzikální vlastnosti účinných látek ještě před naplněním granulátorů přímo ve skladovacích obalech. Byly identifikovány významné rozdíly v distribuci velikosti částic účinné látky nejen v různých šaržích, ale i v závislosti na vertikální poloze v sudech obsahujících identické šarže.

Především pro účely matematického modelování byla navržena a otestována metoda hodnocení složení granulované směsi, založená na sušení granulované směsi při pokojové teplotě a na následné síťové analýze suchých granulí. Výsledky poloprovozních experimentů se staly základem identifikace semimechanistického modelu. Z výsledků simulačních výpočtů vyplynulo, že na průběh granulace, a tím i výslednou formu granulátu má rozhodující vliv spojování a vzájemný oděr granulí.

Dále byly navrženy a optimalizovány empirické modely na bázi umělých neuronových sítí, které umožňují na základě dostupných fyzikálních vlastností vstupních surovin predikovat přibližně hodnoty parametrů procesu mokré granulace, např. potřebné množství přidávané vody a očekávanou dobu granulace nezbytnou pro optimální zgranulování směsi.

LITERATURA

1. Bělohav Z., Durdil P., Hanika J., Přečková O., Řápek P., Skálová V., Tomášek V.: Chem. Listy 97, 747 (2003).

14L-06 APLIKACE POLYURETANOVÉ PĚNY JAKO STAVEBNÍHO PRVKU

ŠVÍGLER JAN

*Sindat Plzeň, a.s., VOJ Kolín, Na Baštách 1, 281 23 Starý Kolín
svigler@sinpol.cz*

Polyuretany jako takové představují významnou skupinu polymerních materiálů s velice širokou možností užití a to zejména díky širokému rozsahu jejich fyzikálně mechanických vlastností. Jsou používány jak ve formě tvrdých plastů, elastomerů a barev, tak i ve formě pěnových materiálů od pěn měkkých přes polotuhé až ke tvrdým. V této přednášce se budeme zabývat pouze pěnamí tvrdými s uzavřenou buněčnou strukturou, která tuto skupinu

materiálů předurčuje jednak k vynikajícím termo- a hydroizolačním vlastnostem, druhak k využití jejich vlastností jako konstrukčního materiálu. V tomto smyslu budou zmíněny hlavní rozdíly mezi těmito pěnamí podle způsobu aplikace. První zmíněnou skupinou budou pěny aplikované stříkáním určené k tepelné a vodě odolné izolaci stěn s zvláště plochých střechech. Zde je použita pěna o hustotě 60 kg.m^{-3} . Technologie nástřiku umožní vytvoření bezsparé izolační vrstvy včetně stavebních prvků střechy a tím se předejde možným defektům v oblasti spár.

Další možností použití PUR pěny je v oblasti zpevnění konstrukcí injektáží. Zde je pěna vytlačována pod tlakem ze směšovacího zařízení a vrty je vedena do zpevněvaného podkladu. Pro tuto aplikaci je použita pěna o hustotě volného růstu 150 kg.m^{-3} . Jejím přepěněním v uzavřeném prostoru dojde ke zpevnění podkladu. Vzhledem k praktickým inertním vlastnostem pěny toto řešení zaručí prakticky trvalé zpevnění podkladu.

14L-07 PŘÍPRAVA A POUŽITÍ DIMETHYL- KARBONÁTU

JURAJ KIZLINK

*Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118., 612 00 Brno
kizlink@fch.vutbr.cz*

Dimethylkarbonát (DMC) (CASN: 616-38-6), je v praxi důležitým methylačním činidlem nahrazujícím toxická methylační činidla jako dimethylsulfát a methylhalogenidy. Používá i se na výrobu vyšších karbonátů a polykarbonátů, často jako náhrada fosgenu¹ a v poslední době také jako přísada do motorových paliv².

V praxi se DMC zatím vyrábí hlavně oxidační karboxylací methanolu za přítomnosti paladnatých nebo měďnatých katalyzátorů. Ekologickou a zajímavou je příprava DMC založená na reakci oxidu uhličitého s methanolem za použití organocinických sloučenin jako katalyzátorů, ze kterých se nejlépe osvědčily dialkylcindimetoxidy³ a to hlavně dibutylcindimetoxid⁴. Vhodné jsou i alkokidy kovů jako cínu a titanu a nověji i hořčíku nejlépe s přísadou methyljodidu⁵. Nověji se pro chemisorpci používají katalytické systémy na bázi oxidu zirkoničitého a to s oxidem ceričitým⁶, kyselinou fosforečnou⁷ nebo slitinou Cu-Ni s přísadou oxidu draselného a s využitím BET teorie. Reakční teploty se obvykle pohybují v rozsahu 150–200 °C, tlaky 6,6–8,0 MPa a časy 6–12 až 27 hodin. I když mechanismus reakce dosud není přesně známý, přičemž byl navržen už dříve jako „vklínování“ molekuly oxidu uhličitého do molekuly katalyzátoru a později i zčásti potvrzen NMR studii, poslední práce ukazují na vznik složitějšího komplexu jako meziprojektu reakce⁸. Důležitým faktorem hlavně na selektivitu reakce je tlak oxidu uhličitého, kdy jeho růstem klesá tvorba dimethyletheru. Značným problémem, na kterém značně závisí i výtěžek produktu je také

odstraňování vzniklé vody z reakční směsi. DMC tvoří s methanolem azeotrop, ze kterého lze připravit čistý DMC obvykle extrakční destilací s různými činidly (alkany, cykloalkany) a nověji alkylenglykoly s alkylenkarbonáty⁹ nebo diethyloxalát¹⁰. DMC má LD₅₀ orálně 9000–12 800 mg.kg⁻¹ (potkan) a dermálně 6000 mg.kg⁻¹ (potkan) a asi 10 000 mg.kg⁻¹ (králík). V rámci dohody ADR/RID se přepravuje ve třídě 3, pod UN 1161 jako hořlavina. Pro srovnání, dimethylsulfát je mnohem toxickejší (LD₅₀ orálně 205 mg.kg⁻¹, karcinogen) a přepravuje se ve třídě 6.1 jako je!

LITERATURA

1. Aresta M., Quarantea E.: Chem. Techn. 27, 32 (1997).
2. Pacheco M. A., Marshall C. L.: Energy Fuels 11, 2 (1997), CA 129, 318 (1998).
3. Kizlink J.: Coll. Czech. Chem. Commun. 58, 1399 (1993).
4. Kizlink J. Pastucha I.: Coll. Czech. Chem. Commun. 59, 2116 (1994).
5. Kizlink J., Pastucha I.: Coll. Czech. Chem. Commun. 60, 687 (1995).
6. Tomishige K., Furusawa Y., Ikeda Y.: Catal. Lett. 76 71 (2001).
7. Ikeda Y., Asadullah M., Fujimoto K.: J. Physical Chem., B 105 10653 (2001).
8. Suciú E. N., Kuhlmann B.: J. Organometal. Chem. 556, 41 (1998).
9. Kanamaru T. (Mitsubishi): JP 2002 128,741, Chem. Abstr. 136, 342 557 (2002).
10. Ryu J. Y., Gelbein A. P. (CDT): US 6,392.078 (2002), Chem. Abstr. 136, 387 724 (2002).

14L-08

NÁTĚROVÉ HMOTY PRO OCELOVÉ KONSTRUKCE A SNIŽOVÁNÍ VOC V TĚCHTO NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

FRANTIŠEK KOČOVSKÝ a OLDŘICH HRABÍK

Sindat Plzeň a.s., Ostrovní 5, 3001 34 Plzeň
Hrabik@sindat-plzen.cz

Antikoroziní ochrana ocelových konstrukcí, zvláště pak při vysoké korozní agresivitě prostředí v chemických, papírenských, energetických a strojírnických závodech, ale i ve stavebnictví a zemědělství je z hlediska životnosti těchto konstrukcí závažným problémem. Přednáška je zaměřena hlavně na epoxidové a polyuretanové dvousložkové nátěrové hmoty, které jsou pro použití v tak náročném prostředí vhodné a poměrně snadno se aplikují. Jsou diskutovány výhody a nevýhody běžných rozpouštědlových epoxidových nátěrových hmot na bázi středně molekulárních epoxidů a polyuretanových nátěrových hmot na bázi běžných rozpouštědlových polyesterů a akrylátů. Jsou

popsány možnosti snižování VOC (obsah organických těkavých látek) u epoxidových nátěrových hmot pomocí nízkomolekulárních epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A, A/F a F, dále pak pomocí reaktivních rozpouštědel a bezrozpouštědlových typů tvrdidel. Tyto suroviny dávají i možnost formulace bezroz-pouštědlových epoxidových nátěrových hmot s poměrně dobrou aplikovatelností. U polyuretanů je snižování VOC vzhledem k aplikačním problémům, které takové formulace přinášejí, poněkud složitější. Řešení je hledáno ve vysokosušinných akrylátech za použití účinných katalyzátorů, případně ve vodouředitelných dvousložkových polyuretanových hmotách, ale nabízejí se i jiná řešení.

14L-09

VLIV FYZIKÁLNĚ CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ OXIDU ZINEČNATÉHO NA PRŮBĚH JEHO SULFIDACE

PAVEL ČERMÁK, VLADIMÍR GLASER, JAN VÍDENSKÝ a IVONA SEDLÁŘOVÁ

VŠCHT, Ústav anorganické technologie, Technická 5, 166 28 Praha 6
Jan.Vidensky@vscht.cz, Ivona.Sedlarova@vscht.cz

Provedená studie se zabývá přípravou a použitím chemisorbentu na bázi oxidu zinečnatého pro odstraňování sulfanu z generátorového plynu. Tabletací a následným tepelným zpracováním dvou druhů komerčně dostupných oxidů zinečnatých lišících se zejména obsahem prekurzoru (zásaditý uhličitán zinečnatý) byly připraveny dva typy vzorků chemisorbentů se značně rozdílnými texturními vlastnostmi. Při jejich přípravě byl sledován vliv tlaku tabletace a teploty kalcinace na texturní vlastnosti. S oběma typy vzorků byla provedena kinetická měření za použití modelové plynné směsi tvořené dusíkem, vodíkem a sulfanem v laboratorní aparatuře zahrnující izotermní průtočný reaktor.

Průběh sulfidační reakce byl sledován na základě přírůstku hmotnosti změřeného pomocí křemenných vah. Reakční izotermy byly proměřeny s plynnou směsí o koncentraci sulfanu 0,88; 1,72; 2,54 a 3,32 mol.m⁻³ při teplotách 500, 550 a 600 °C. Po dosažení přibližně 11 % stupně konverze se reakce u typu vzorků s menším obsahem prekurzoru zastavila, zatímco druhý typ vzorků byl reakční plynnou směsí zcela přeměněn na sulfid zinečnatý v celém rozmezí zvolených experimentálních podmínek.

K objasnění dosažených rozdílných stupňů konverze byly připraveny vzorky obou typů s různým stupněm nasulfidování. Texturní vlastnosti byly posuzovány na základě údajů získaných rtuťovou porozimetrií a adsorpčním měřením v dusíko-vodíkové směsi. Ze změřených údajů vyplývá, že během sulfidace dochází k zmenšování hodnot měrného povrchu, porozity a středního poloměru pórů, k zvětšování zdánlivé hustoty a velikosti krystalitů.

Z distribuce porů podle velikosti dále plyne, že v průběhu reakce dochází k významnému poklesu objemu porů a k posunu maxima porů k menším poloměřům, tedy k jejich postupnému ucpávání. Pozorovaný jev je způsoben vznikem objemnější fáze sulfidu zinečnatého místo původního oxidu a vede u typu vzorků s menším obsahem prekurzoru, které mají nižší počáteční porozitu, až k předčasnému zastavení sulfidační reakce. Získané poznatky mají velký význam pro proces regenerace sorbentu.

Tato práce vznikla s finanční podporou výzkumného záměru MSM 223100001.

LITERATURA

1. Tamhankar S. S., Bagajewicz M., Gavalas G. R., Sharma P. K., Flytzani-Stephanopoulos M.: *Ind. Chem Process Des. Dev.* 25, 429 (1986).
2. Davidson J. M., Sohail K.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3675 (1995).
3. Li Y., Guo H., Li Ch., Zhang S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3982 (1997).
4. Elseviers W. F., Verelst H.: *Fuel* 78, 601 (1999).

14L-10

KOMBINACE NEINOGENNÍ SORPCE A FOTOKATALYTICKÉ DEGRADACE CHLOROVANÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK

JOSEF KRÝSA^a, MICHAL KOLÁŘ^{a,c}, LUDĚK JELÍNEK^b, JAROMÍR JIRKOVSKÝ^c, ZDENĚK MATĚJKA^a a PAVEL ZACHAŘ^d

^a Ústav anorganické technologie, ^b Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^c Ústav Fyzikální Chemie Jaroslava Heyrovského, AV ČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^d Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav analytické chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6

Pokročilé oxidační procesy (POP), jako polovodičová nebo Fe(III)/Fe(II) fotokatalýza¹, představují doplňující a/ nebo alternativní² přístupy k některým konvenčním metodám destrukce nebo transformace nebezpečných chemických odpadů. Obvykle využívají vysoký oxidační potenciál •OH radikálů (+2,85 V vs. NHE, cit.³). POP však mají velkou nevýhodu. Ta spočívá v tom, že anorganické ionty přítomné v upravované vodě mohou snižovat aktivitu fotokatalyzátoru². Další významným faktem je nutnost pracovat s velkým množstvím vod obsahující nízké koncentrace kontaminantů. Z tohoto hlediska představuje spojení POP se selektivní sorpcí na ne-ionogenních polymerních sorbentech velmi slibnou metodu. Nabízí výhodu upravovat malé objemy koncentrovaných roztoků polutantů, získané regeneraci sorbentu.

1. stupněm je separace polutantu (chlorované organické látky) z čištěné vody. 2. stupněm je regenerace kolony naplněné sorbentem organickým rozpouštědlem a získání koncentrovaného roztoku polutantu. 3. stupněm je samotná fotokatalytická degradace polutantu.

Vliv přítomnosti acetonitrilu na rychlost degradace 4-chlorfenolu byla studována experimentálně. Bylo zjištěno, že pro koncentrace acetonitrilu nižší než 0,05 mol.dm⁻³ rychlost degradace 4-chlorfenolu se prakticky nezměnila. V případě opakované degradace 4-chlorfenolu (opakovaný přírůstek roztoku 4-chlorfenolu v acetonitrilu) se rychlost fotodegradace 4-chlorfenolu snižuje. Toto je způsobeno zvyšující se koncentrací degradačních produktů, které soutěží o OH radikály. Závěrem lze říci, že, acetonitril je velmi vhodný pro kombinovaný proces sorpce a degradace protože má vysokou schopnost regenerovat sorbent a zároveň nízkou rychlost reakce s OH radikály.

Autoři děkují za finanční podporu GA ČR (grant č. 104/02/0662 a 203/02/0983).

LITERATURA

1. *Abstracts of the First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Treatment, London, Ontario, Canada, June 25-30 1994.*
2. Christensen P. A., Walker G. M.: *Opportunities for the UK in Solar Detoxification*, ETSU S/P4/00249/REP (1996).
3. Bard A.J., Parsons R., Jordan J.: *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker, New York 1985.

14L-11

EFFICIENT, COST-EFFECTIVE TREATMENT OF WASTE WATER

JOSEF BOREK and MARTIN VLČEK

LINDE TECHNOPLYN a.s., 618 00 Brno, Černovická nábřeží 10

josef.borek@cz.linde-gas.com,
martin.vlcek@cz.linde-gas.com

Industrial gases offer a variety of advantages in the treatment of wastewaters. They are cost-effective, environmentally friendly and highly efficient. They can help meet the growing challenges presented by the rising volumes of wastewaters and increasingly stringent statutory regulations.

Increasing the capacity of wastewater purification plants with pure oxygen:

Oxygen (O₂) plays an important role in most biological wastewater treatment processes. With conventional air-injection systems (with a low O₂ content), the aeration system accounts for a large portion of the purification

plant's total electricity costs. The direct injection of pure O₂ can thus have a major impact on the efficiency of purification plants. Increased wastewater flow and stricter regulations often force plant operators to extend or convert existing plants. It is, however, difficult to increase the injection capacity of existing aeration facilities and extension of an existing purification plant is extremely costly.

To meet these challenges, the Gas and Engineering Division at Linde AG developed SOLVOX[®]. Successfully deployed by many companies for several years, this proven technology offers an attractive alternative to conventional injection systems.

14L-12

HISTORIE, SOUČASNOST A BUDOUCNOST GUMÁRENSKÉ SKUPINY ZLÍN

VRATISLAV DUCHÁČEK^a, ZDENĚK DVOŘÁK^b
a MIROSLAV BÁBEK^c

^a Ústav polymerů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Ústav výrobního inženýrství, Fakulta technologická, UTB Zlín, náměstí TGM 275, 762 72 Zlín, ^c Fakulta technologická, UTB Zlín, GS Zlín, náměstí TGM 275, 762 72 Zlín

Po druhé světové válce byl základní gumárenskou surovinou přírodní kaučuk. Jen v malé míře se u nás používal pro gumárenskou výrobu tuzemský chloroprenový kaučuk Svitpen a německý Perbunan (butadienakrylonitrilový) a Buna S-3 (butadienstyrenový). V roce 1955 byl v tehdejší Výzkumném ústavu syntetického kaučuku ve Zlíně zahájen vývoj tuzemského butadienstyrenového kaučuku. Jeho zpracovatelské a užité vlastnosti pak byly vyhodnocovány v tehdejší Výzkumném ústavu gumárenské a plastikářské technologie, sídlícím rovněž ve Zlíně.

Na začátku šedesátých let se věci zásadní důležitosti ukázala nutnost připravit naše gumárenské závody na zpracování butadienstyrenového kaučuku, který začínal pod značkou Krallex vyrábět n.p. Kaučuk v Kralupech nad Vltavou. Proto z podnětu Dr. J. Pecha (Výzkumný ústav syntetického kaučuku) a Ing. St. Zedka (Generální ředitelství Českých závodů gumárenských a plastikářských) byla ustavena Brigáda technické práce. Druhou gumárenskou organizací té doby byla závodní pobočka Československé vědeckotechnické společnosti n.p. Optimit v Odrách, která již několik let zajišťovala gumárenskou sekci tzv. Ostravských chemických kolokvií, pořádaných Domem techniky v Ostravě. Sloučením těchto dvou organizací na I. Mezinárodním gumárenském sympoziu (MGS) v Luhačovicích v roce 1967 vznikla Odborná skupina pro kaučuk a pryž (OSKP) jako jedna ze složek České společnosti průmyslové chemie (ČSPCH). Jejím prvním předsedou se stal Ing. Miloš Herman, v té době technický náměstek ředitele n.p. Optimit Odry. Činnost OSKP se rychle rozšiřovala, MGS

byla pravidelně pořádána každé dva roky. OSKP v době svého největšího rozmachu představovala důležité fórum našich gumárenských chemiků, techniků a technologů. Došla významného uznání mezinárodního, patřila k zakládajícím členům prestižní světové gumárenské organizace – International Rubber Conference Organization (IRCO). Prvním československým reprezentantem ve výboru této organizace se stal Ing. Zdeněk Smělý, CSc., tehdejší ředitel Výzkumného ústavu gumárenské a plastikářské technologie (VÚGPT). Jeho jméno je také nerozlučně spojeno s MGS, která postupně dosáhla světové úrovně z hlediska organizačního, odborného i společenského. Po slavnostním zahájení v první den sympoza následovala vždy kulturní vložka. Další tři dny jednání byly uváděny vstupní přednáškou významného gumárenského odborníka. Následovala sdělení v monotematicky zaměřených sekcích. Vedle toho byly pravidelnými součástmi MGS „Diskuse u kulatého stolu“ na nejaktuálnější témata a společenské večery v předposlední den sympoza. Byly rovněž organizovány exkurze do gumárenských podniků a organizací – VÚGPT, Rudý Říjen, Svit, Fakulta technologická, VUT Brno apod.

V roce 1973 byla OSKP pořadatelem světové gumárenské konference RUBBER '73, která se uskutečnila pod záštitou IRCO v Praze. V odborných zahraničních a mezinárodních časopisech byla hodnocena velmi příznivě. Činnost OSKP dosáhla svého vrcholu. V sedmdesátých letech OSKP uspořádala celou řadu gumárenských aktivit s mezinárodní účastí, organizovala postmaturitní gumárenské doškolovací kurzy, podílela se na mezilaboratorních zkouškách vlastností gumárenských surovin, kaučukových směsí a vulkanizátů. Součástí OSKP byla rovněž stálá normalizační komise pro kaučuk a pryž i technická komise č. 45 mezinárodní normalizační organizace (ISO-TC-45), jejíž jedna pracovní skupina (WG-8) měla dokonce zásluhou Ing. Jar. Nováka z ÚNM Praha v Československu sekretariát. V této souvislosti je třeba připomenout jméno Ing. Miroslava Bábka z VÚGPT, který byl „spiritus agens“ OSKP a jehož iniciativy vedly k vypracování a vydání čtyř dokumentů ISO. Spolupráci s ISO-TC-45 účinně podporoval tehdejší generální ředitel Českých závodů gumárenských a plastikářských Ing. Rudolf Mačák. V té době mohla řada našich odborníků navázat užitečné styky se svými kolegy ze Západu jak v rámci plenárních zasedání ISO-TC-45, tak mimo ně a získávat cenné zkušenosti pro tuzemskou normalizační činnost i vlastní výzkumné práce.

Po roce 1980 aktivita OSKP postupně klesala. Poslední, 9. MGS se uskutečnilo v roce 1985. Uspořádání světové gumárenské konference RUBBER '89, která byla ve světě znovu vysoce hodnocena, však předznamenalo stagnaci české gumárenské obce. Jistým blýskáním na lepší časy se stala spolupráce mezi Institutem gumárenské technologie a testování IGTT, a.s. ve Zlíně a zlínskou Fakultou technologickou VUT Brno při organizování mezinárodních sympozií „Nové směry v gumárenství“. První čtyři sympoza (1991–1994) měla charakter prezence zahraničních firem. Další dvě (1995 a 1996) již měla konferenční

charakter. Zejména šesté se stalo nadějí na obnovu úrovně bývalých MGS, která se také naplnila. V roce 2003 úspěšně proběhlo již 9. MGS a na rok 2005 je plánováno jubilejní desáté.

Rozdělení Československa neznamenal, jak se mnozí mylně domnívali, automatické začlenění České republiky a Slovenské republiky do IRCO. Členství obou nástupnických států bylo třeba vybojovat, oba musely formálně podat novou přihlášku, která byla ve výboru IRCO pečlivě posuzována. Obhajovat OSKP v době, kdy ona i její sesterská slovenská skupina byly na dně svých aktivit nebylo jednoduché. V roce 1994 seděl nový předseda OSKP na schůzi výboru IRCO v Moskvě za jmenovkou „Czechoslovak region“. Slovenský reprezentant byl pro těžkou nemoc nepřítomen. Naštěstí byl v IRCO precedens. Dánsko, Finsko, Norsko a Švédsko mají společné členství s právem vysílat na zasedání výboru IRCO po jednom reprezentantu. *Česká republika a Slovensko získaly za vydatné pomoci francouzského reprezentanta prof. J. B. Donneta společně plné členství s právem vysílat na zasedání výboru IRCO po dvou reprezentantech.*

Plné členství dvou našich malinkých republik vedle světových gigantů – USA, Spojeného království, Německa, Francie, Itálie, Číny, Indie, Japonska, Austrálie atd. – to je jistě úspěch. Ale také závazek. Především podle kalendáře výboru IRCO uspořádat další světovou gumárenskou konferenci, což bylo v roce 2002. Tentokrát již, vzhledem ke společenským změnám v našich zemích, ne pod názvem „RUBBER“, ale pod plnohodnotným označením oficiálních konferencí IRCO – International Rubber Conference, Prague 2002.

Bývalá OSKP, která se zformovala v Gumárenskou skupinu Zlín při České společnosti průmyslové chemie, nesmí ztratit své exkluzivní postavení ve světovém gumárenském společenství, musí potvrdit, že Česká republika patří mezi gumárenské velmoci. Do výboru GS-Zlín byli zvoleni zástupci gumárenských podniků a vysokých škol. V roce 1997 bylo započato s vydáváním časopisu Gumárenské listy v rozsahu 50 stran/číslo formátu A5 pro vnitřní potřebu, 4× ročně; 140 výtisků/za čtvrtletí.

Pokračovalo se, jak již jsme se zmínili, v pořádání

známých MGS, v roce 2002 úspěšně proběhla světová gumárenská konference IRC 2002 v Praze, další je plánována na rok 2012.

Byly zahájeny vzdělávací akce gumárenských chemiků a technologů pořádáním kurzů: Gumárenská technologie, Konstrukce a výroba forem, Gumárenská angličtina a dalších. Dosud bylo v těchto kurzech vyškolen asi 260 gumárenských pracovníků. Činnost se dále zaměřila na pracovní semináře na témata Gumárenské zkušebnictví a Využití odpadní pryže, hlavně ojetých pneumatik. Jsme členy pracovní skupiny ETRA, Brusel, která se zabývá využitím dále již v dopravě nepoužitelných ojetých pneumatik. Pravidelně na ročních konferencích ETRA aktivně vystupujeme s přednáškami o našich poznacích se zpracováním pryžové drtě na nové výrobky. V rámci redakce Gumárenských listů jsme vydali publikaci „Vulkanizační činidla“, připravujeme vydání „Gumárenského slovníku“, máme připraveny návrhy pro další publikace, jako jsou „Korozní sborník, Obchodní druhy kaučuků, Gumárenské saze“ a další, abychom tak vyplnili chybějící gumárenskou literaturu. V posledním období klademe důraz na zvýšení aktivity právě v oblasti zpracování ojetých pneumatik a využití pryžové drtě, neboť v tomto zaostáváme za jinými státy v EU. Gumárenská skupina se účastní aktivů, pořádaných v Luhačovicích, na téma Využití odpadů. Usilujeme o ustavení takové legislativy, která by zakotvila povinnost výrobců a prodejců autoplášťů finančně přispívat na zpracování odpadní pryže; tím by se snížila cena drtě i cena výrobků a zároveň by se zlepšila konkurence s dosavadními pryžovými výrobky ze surového kaučuku.

Výbor GS projednává činnost skupiny 3× ročně, vždy v některém gumárenském podniku či organizaci. Na těchto zasedáních zástupce firmy prezentuje výrobní a podnikatelskou činnost a ze strany GS bývá připravena odborná přednáška na téma, které je předem dohodnuto s podnikem.

Moderní způsob komunikace GS Zlín je zdůrazněn jejími webovými stránkami na adrese www.ft.utb.cz, kde jsou uvedeny informace o poslání GS, kontaktní osoby, aktivity GS a veškeré aktuální informace.

15L-01**KOMPOZITY TYPU NAFION®/POLYPYRROL/Pt JAKO ALTERNATIVNÍ ANODY PRO OXIDACI METHANOLU****PETR HOLZHAUSER a KAREL BOUZEK***Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6**petr.holzhauser@vscht.cz, karel.bouzek@vscht.cz*

Palivové články typu PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) jsou slibné ekologické zdroje elektrické energie. Pro napájení menších přenosných zařízení se předpokládá využití PEMFC založeného na oxidaci methanolu (MOR). Citlivost anodického katalyzátoru k otravě meziprodukty a nízký stupeň využití katalyzátoru na bázi platiny představují v současnosti hlavní problémy zvyšující celkové výrobní náklady¹.

Klíčovou úlohu hraje design elektrody s katalyzátorem. Klasické provedení s uhlíkem jako nosičem katalyzátoru naráží na problém účinného trojfázového kontaktu. Jako možné řešení bylo navrženo použití vodivých polymerů (CP) ve funkci nosiče. Výhodou je elektronová i iontová vodivost CP a zvýšená odolnost kompozitů k otravě².

Polypyrrol (PPy) v roli CP byl vybrán pro svou chemickou stabilitu v kyselém prostředí a snadnou reprodukovatelnou syntézu. Cílem studie bylo připravit vrstvu PPy přímo na membráně Nafion® (polymerní elektrolyt), modifikovat ji částicemi katalyzátoru (Pt) a stanovit aktivitu vzhledem k oxidaci methanolu.

Kompozity Nafion®/PPy byly připraveny v dvoukomorové cele difúzí monomeru proti roztoku oxidantu. Na vrstvu PPy byly vyloučeny Pt částice elektrochemickou redukcí z kyselého roztoku platnatanu. Pro testování aktivity připravených vzorků byla využita cyklická voltametrie a chronoamperometrie. Byl sledován vliv množství platiny a podmínek vylučování kovu na aktivitu kompozitů.

Morfologie (velikost částic, distribuce velikostí) byla studována pomocí elektronové mikroskopie (SEM). Data získaná elektrochemickými studiemi a SEM byla porovnána s cílem nalézt vztah mezi charakterem částic a jejich elektrochemickou aktivitou. Výsledky studie umožňují optimalizovat přípravu kompozitu Nafion®/PPy/Pt s ohledem na jeho účinnost v methanolovém palivovém článku.

LITERATURA

1. Hoogers G.: *Fuel cell systems*. CRC Press 2003.
2. Laborde H., Leger J. M., Lamy C.: *J. Appl. Electrochem.* 24, 219 (1994).

15L-02**VLIV OBSAHU POLYMERNÍHO NUKLEOFILU NA VLASTNOSTI KOMPOZITU NAFION® / POLYPYRROL****SABINA MORAVCOVÁ a KAREL BOUZEK***Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6**moravcos@vscht.cz*

Vodivé polymery (CP) jsou v posledním desetiletí vedle dalších potenciálních aplikací intenzivně studovány rovněž s ohledem na jejich možné použití v palivových člancích typu PEM (Proton Exchange Membrane). V tomto ohledu se výzkum dostupný v odborné literatuře soustředil především na jejich využití jako alternativního nosiče katalyzátoru. V rámci předchozí práce se naše pozornost soustředila na studium metodiky přípravy kompozitu Nafion® / polypyrrol (NP) (cit.¹). Připravené kompozity vykazují dostatečnou mechanickou stabilitu, elektrochemickou aktivitu a permeabilitu pro methanol (MeOH) o 3 řády nižší než čistá membrána Nafion®. Nízká propustnost pro MeOH však zároveň znamená sníženou možnost využití potenciální trojrozměrné struktury elektrody a významný omezující faktor z hlediska vodního režimu membrány. Jedním z možných řešení tohoto problému je modifikace permeability polypyrrolového (PPy) filmu zabudováním vhodných protiiontů. To platí zvláště v případě polymerních nukleofilů.

Cílem této práce bylo určit vliv Nafionu jako protiiontu v PPy filmu na transportní vlastnosti NP kompozitů. U těchto filmů byla zjištěna ve srovnání s jinými studovanými ionty vyšší permeabilita pro vodík a proton². Lze to vysvětlit změnami struktury PPy, zejména vznikem kanálků podél perfluorovaných sulfonovaných polymerních řetězců. To může vést také k vzrůstu permeability pro methanol jako palivo a vodu, což představuje pozitivní aspekt vzhledem k udržení vodního režimu MEA během činnosti palivového článku. Přítomnost Nafionového polymerního řetězce ve struktuře PPy filmu vede rovněž ke zlepšení kompatibility mezi membránou Nafion® a PPy filmem.

Byly sledovány následující parametry připravených NP kompozitů: (i) možnost zabudování Nafionu jako protiiontu do struktury PPy filmu, (ii) morfologie a tloušťka PPy filmu, (iii) jejich permeabilita pro MeOH. Dále byla sledována (iv) elektrochemická aktivita připravených kompozitů.

LITERATURA

1. Moravcová S., Cílová Z., Bouzek K.: *J. Appl. Electrochem.*, v tisku.
2. Holzhauser P., Bouzek K.: *Electrochim. Acta*, v tisku.

15L-03**VLIV METODY MODIFIKACE POLYPYRROLOVÉHO FILMU PLATINOU NA ELEKTROKATALYTICKOU AKTIVITU VÝSLEDNÉHO KOMPOZITU****ROMAN KODÝM, PETR HOLZHAUSER
a KAREL BOUZEK***Ústav anorganické technologie, Vysoká škola Chemicko-Technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
roman.kodym@vscht.cz*

Vodivé polymery, jako například polypyrrol (PPy) a polyanilin, se řadí mezi chemicky odolné, porézní a v relativně široké oblasti elektrodoových potenciálů stabilní materiály. Tyto materiály jsou elektronově vodivé a lze je snadno připravit elektropolymerizací z vodných i nevodných roztoků jejich monomerů. Díky těmto vlastnostem je předpokládáno jejich široké využití. Již více než deset let probíhá výzkum v oblasti aplikace vodivých polymerů jako nosičů katalyzátorů pro nízkoteplotní palivové články. V řadě aspektů PPy vykazuje lepší vlastnosti než běžně používaný uhlíkový nosič. Vedle elektronové vodivosti vykazuje i vodivost protonovou¹, zvyšuje odolnost katalyzátoru vůči elektrokatalytické otravě²⁻⁴ a omezuje permeaci methanolu z anodového prostoru ke katodě⁵.

Tato studie se zabývá vlivem metody a podmínek modifikace PPy filmu platinou, stejně jako množství Pt, na elektrokatalytickou aktivitu výsledného kompozitu vzhledem k oxidaci vodíku a redukci kyslíku. PPy film byl ve všech případech vyloučen potenciostaticky z vodného roztoku pyrrolu a síranu sodného na skelný uhlík. Platinové částice byly vyloučeny na předem připravený PPy film potenciostaticky nebo galvanostaticky. Byly proměřeny potenciostatické polarizační křivky na rotační diskové elektrody v prostředí 0,5 M-H₂SO₄. Na základě Kouteckého-Levičovi analýzy byla porovnána kinetika probíhajících dějů. Výsledky byly srovnány s aktivitou masivní platino-ové elektrody.

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky v rámci projektu číslo 104/02/0664.

LITERATURA

- Holzhauser P. a Bouzek K.: *Electrochim. Acta*, v tisku.
- Labourde H., Leger J.-M. a Lamy C.: *J. Appl. Electrochem.* 24, 2447 (1994).
- Aramata A. a Ohnishi R.: *J. Electroanal. Chem.* 162, 153 (1984).
- Gholamian M., Contractor A. Q.: *J. Electroanal. Chem.* 289, 69 (1990).
- Smit M. A., Ocampo A. L., Espinosa-Medina M. A., Sebastián P. J.: *J. Power Sources* 124, 59 (2003).

15L-04**ČIŠTĚNÍ POVRCHU MATERIÁLŮ PULZNÍMI LASERY****JAROSLAV JEDELSKÝ, PETR NĚMEC
a MILOSLAV FRUMAR***Výzkumné centrum a Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
jaroslav.jedelsky@upce.cz*

Kvalita povrchových úprav (kovů, polymerů, atd.) je obvykle značně ovlivněna přítomností různých látek nacházejících se na povrchu materiálů v důsledku průmyslového zpracování nebo působení okolního prostředí (organická znečištění, korozie, nátěry). Pro další zpracování (např. dobrou adhezi dalšího nátěru) je nezbytné zbavit povrch materiálu přítomných nečistot. Vývoj nových metod čištění povrchů je důležitý pro různé aplikace z důvodů nejen ekonomických, ale také z pohledu ochrany životního prostředí. Čištění povrchu materiálů světelným svazkem generovaným lasery (obvykle pulsními) se jeví jako vhodná náhrada čistících metod založených na použití rozpouštědel, mechanických metod nebo jiných čistících procesů. Při čištění laserem nedochází k poškození povrchu čištěného materiálu a výhodou laserového čištění je také absence nepříznivého působení na životní prostředí (nejsou nutné další chemikálie, nevznikají kapalně nebo plynné odpady). Nedochází k přímému kontaktu s povrchem materiálu, což vylučuje možnost dalšího znečištění a tento fakt lze využít např. při čištění elektrických součástí pod napětím. Čištění lze také provádět selektivně (odstranění nečistot pouze na některých místech materiálu). Již bylo prokázáno, že laserové čištění je účinnou metodou při odstraňování povrchových vrstev oxidů¹⁻³, polymerů⁴, nátěrů^{3,5} či obecně cizorodých částic^{6,7}.

Práce byla finančně podpořena projektem LN00A028 MŠMT ČR.

LITERATURA

- Psyllaki P., Oltra R.: *Mater. Sci. Eng., A* 282, 145 (2000).
- Meja P., Autric M., Delaporte P., Alloncle P.: *Appl. Phys. Mater. Sci. Proc.* 69, 343 (1999).
- Daurelio G., Chita G., Cinquepalmi M.: *Appl. Phys. Mater. Sci. Proc.* 69, 543 (1999).
- Schmidt M. J. J., Li L., Spenser J. T., Key P. H.: *Appl. Surf. Sci.* 139, 418 (1999).
- Cottam C. A., Emmony D. C., Cesta A., Bradley R. H.: *J. Mater. Sci.* 33, 3245 (1998).
- Fourrier T., Schrems G., Muhlberger T., Heitz J., Arnold N., Bauerle D., Mosbacher M., Boneberg J., Lederer P.: *Appl. Phys. Mater. Sci. Proc.* 72, 1 (2001).
- Tam A. C., Park H. K., Grigoropoulos C. P.: *Appl. Surf. Sci.* 129, 721 (1998).

15L-05 VYUŽITIE PYROLÝZNEJ PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE (Py-GC) V ANALÝZE BIOMASY PRE ZISK BIOPALÍV A VODÍKA

LADISLAV HALÁS^a, ANDREJ ORIŇÁK^a, JAN T. ANDERSSON^b, PETER BOBER^a, ABUBAKER SHARIF^c a MONIKA ÁDAMOVÁ^a

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, Košice, 040 01, Slovenská republika, ^bInstitut für Anorganische und Analytische Chemie, Wilhelms-Westfälische Universität, Wilhelm-Klemmstraße 8, Münster, 481 49, Deutschland, ^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Sebha University, Sebha, Libya
halasl@post.sk

Priemysel odčerpávajúci rezervy fosilných palív má za príčinu rastúci energetický dopyt po vodíku ako atraktívneho a alternatívneho zdroja energie. Vodík je momentálne produkovaný z neregenerovateľných prírodných plynov a petroleja, ale v princípe je možné ho produkovať z obnovovateľných zdrojov ako biomasa alebo voda. Možné cesty získavania vodíka: reformovanie metánových pár, tvorba vodíka z metánu pri teplote 1100 °C v prítomnosti katalyzátorov; splyňovanie biomasy, vodík je extrahovaný z biomasy bohatej na vodík, zdrojom sú drevo a poľnohospodárske odpady; fotoelektrolýza použitím slnečného svetla a vody cez polovodičový materiál; vodík z uhlia.

Chan¹ použil rýchlu pyrolýzu biomasy (flash pyrolysis) na štúdium plynov bohatých na vodík. Študoval parametre vrátane reakčnej teploty, času prchavej fázy v reaktore, fyzikálno-chemickú predúpravu biomasy, zahrievaci stupeň piecky a dávkovanie biomasy do pyrolyzéra. Pinto a spol.² študovali efekt teploty pyrolýzy v závislosti na tvorbe plynov v prítomnosti vzduchu, v prítomnosti pary ako aj v prítomnosti zmesi (vzduch/para) s cieľom optimalizovať pyrolýzu uhlia s plastickými odpadmi. Zvýšením teploty pyrolýzy so 750 °C na 890 °C cez splyňovanie zmesi z 60 % uhlia, 20 % dreva a 20 % PE plastov (odpadov) došlo ku znižovaniu tvorby metánu a ostatných uhlíkovodíkov o 30 %, ale tvorba vodíka sa zvýšila na 70 %. C. Franco³ sledoval v závislosti na teplote pyrolýzy energetickú zmenu, zloženie plynov, výťažok plynov, pomer biomasa/para. Pinus pinaster, Eucalyptus globulus ako drevná biomasa bola použitá.

V experimente sme sa zamerali na štúdium tvorby H₂ z biomasy (drevo, celulóza, zelené riasy, zmesi odpadných plastov/dreva/uhlia) v závislosti na podmienkach pyrolýzy metódou Py-GC. Zmesi biomasy a odpadných plastov budú podrobené pyrolýze v dôsledku zníženia produkcie toxických látok za účelom čo najväčšieho zisku vodíka, ktorý predstavuje zdroj energie budúcnosti. Študované budú rôzne pomery biomasy a odpadných plastov pre dosiahnutie optimálneho pomeru biomasa/plasty. Budú usku-

točené analýzy, ktoré zohľadňujú vhodný výber podmienok chromatografickej separácie ako aj výber podmienok pyrolýzy pre tvorbu čo najväčšieho množstva biopalív. V experimente sa zameriame aj na pozitívny vplyv katalyzátorov pre štúdium vysokého výťažku ušľachtilých palív.

LITERATÚRA

1. Chen G., Andries J., Luo Z., Spliethoff H.: Energy conversion and biomass 44, 1875 (2003).
2. Pinto F., Carlos F., Neto A. R., Tavares. C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I.: Fuel 82, 1967 (2003).
3. Franco C., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I.: Fuel 82, 835 (2003).

15L-06 VÝVOJ METODY PRO STANOVENÍ PLAZMATICKÉ HLADINY MELATONINU

OLGA KOUBSKÁ a MICHAELA HAMERNÍKOVÁ

Katedra biofyziky a fyzikální chemie, FaF UK, Heyrovského 1203, 500 05, Hradec Králové
koubaska@faf.cuni.cz, hamernikova@faf.cuni.cz

Fyziologické koncentrace melatoninu se během dne a v různých organismech pohybují v koncentracích jednotek až desítek pg.ml⁻¹. Cílem naší práce bylo vyvinout jednoduchou a rychlou metodu pro stanovení koncentrace endogenního melatoninu v krysí plazmě. Jako zásadní problém se ukázala přesná příprava standardních roztoků. Roztoky melatoninu jsme připravovali a uchovávali v silanizovaném skle, abychom se vyhnuli snižování koncentrace roztoku v důsledku adsorbce látky na stěny skla. Pro přípravu kalibračních roztoků o koncentracích řádově pg.ml⁻¹ bylo nutno vyzkoušet různé způsoby ředění zásobního roztoku a různé typy rozpouštědel, abychom zvolili neoptimalnější z nich. K optimalizaci metody a pro vytvoření kalibrační křivky jsme používali „umělou plazmu“, kterou jsme připravili z lyofilizované hovězí plazmy, a čerstvou hovězí plazmu, jež se pro kvantifikaci osvědčila lépe. Vzorky plazmy o různé koncentraci melatoninu jsme připravovali přidávkem standardního roztoku do vzorku plazmy, přesnější se však ukázalo přímé naředění kalibračních roztoků v plazmě. Vzorek byl nejprve upraven deproteinizací s následným odstraněním deproteinizačního činidla, následně extrahován na pevné fázi¹ a eluát podroben RP-HPLC analýze s fluorescenční detekcí². Fluorescenční detekce melatoninu je dostatečně citlivá pro jeho stanovení díky jeho mohutné fluorescenci. Pro minimalizaci manipulace s roztoky melatoninu a pro zvýšení recovery jsme při dalším vývoji metody vynechali deproteinizační krok během úpravy vzorku³. Jako vnitřní standard byl použit jeden z derivátů nasyntetizovaných v naší laboratoři⁴. Připravili jsme několik derivátů indolu a melatoninu reakcí s derivatizačními činidly: benzoylchloridem,

dinitrobenzoylchloridem, fluorenylmethylchloridem a dansylchloridem. Zvolili jsme dinitrobenzoylindol, který se jeví za zvolených analytických podmínek jako nejvhodnější.

Tato práce byla podporována Výzkumným záměrem J13/98MSM 111600002 a grantem GA ČR(CZ) 203/01/D139.

LITERATURA

1. Kulczykowska E., Michael Iuvone P.: J. Chrom. Sci. 36, 175, (1998)
2. Bechgaard E., Lindhardt K., Martinsen L.: J. Chromatogr., B 712, 177 (1998)
3. Rizzo V., Porta C., Moroni M.: J. Chromatogr., B 774, 17 (2002)
4. Hamerníková M., Koubská O.: Chem. Listy 96, 402 (2002)

15L-07

CONTRIBUTION TO OPTIMALIZATION OF HPLC METHODICS FOR DETERMINATION PHOTOSYNTHETIC PIGMENT CONTENTS

KRISTINA KULDOVÁ and JIŘÍ KALINA

*University of Ostrava, Faculty of Science, Department of Physics, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava 1
kristina.kuldova@email.cz, jiri.kalina@osu.cz*

Nowadays, HPLC method is apply in many field of application as medicine, chemistry, environment etc. The use of this method for quantitative determination photosynthetic pigment contents is one of the possibilities. There is a lot of methods, that are different in usage of column, chemical composition of solvent A and B, flow rate, detection wavelength or the type of pump (isocratic, gradient). In addition, in literature are not mentioned importance parameters, which affected results. Consequently, in this work, we are concerned with influence of these parameters: temperature, setting of spectral bandwidth of detector, flow rate and composition of solvent B.

The HPLC pigment analysis was carried out on the basis of Färber and Jahns (1998), which was modified ourselves as follow: the gradient was adjusted from 10 to 12 minutes² instead of gradient from 9 to 12,5 minutes¹. This set up is necessary to correctly integration of lutein and zeaxanthin. We have used acetone extract of barley leaves (*Hordeum vulgare* L.cv. Bonus) and Norway spruce needles, grown under laboratory conditions, for all measurements.

a) Influence of temperature: with increase temperature (10 °C, 20 °C a 30 °C) the retention time of individual pigments are shorter about 5 minutes (advance of the retention time of zeaxanthin by 10 °C in contrast to 30 °C). The shift of the retention times of lutein and zeaxanthin at 10 °C to the gradient area is not make possible the right

integration of peaks that belong to these pigments. In addition, at 30 °C occurred deformation of individual peaks that indicated degradation of pigments. For precision of measurements it is necessary to set up temperature to control 20 °C for column, solvents and samples, at least 60 minutes before analysis.

b) Influence setting of spectral bandwidth of detector: on the basis of our results we found that set up bandwidth in range 1–15 nm for detection by 440 nm haven't significant important influence to determination of peak areas belong to particular pigments.

c) Influence of composition of solvent B and flow rate: for more correct determination of chlorophyll *b* was tested different flow rates in the gradient area and was used solvents B prepared in different rates (methanol : hexane). However, the results show, that used solvent B prepared in rate 4:1 (methanol : hexane) and when the gradient from solvent A to solvent B was run from 10 to 12 min at a flow rate of 2 ml min⁻¹ provide high quality results. For better detection of chlorophyll *b* is not necessary changed setting. One of the possibilities for more accurately integration of chlorophyll *b* is subtract of baseline that is measure before every analysis.

This work was promoted by grant "Mechanism, Eco-physiology and Biotechnology of photosynthesis", LN00A141, of the Ministry of Education of the Czech Republic.

REFERENCES

1. Färber A., Jahns P.: Biochim. Biophys. Acta 1363, 47 (1998).
2. Kurasová I., Čajánek M., Kalina J., Urban O., Špunda V.: Photosyn. Res. 72, 71 (2002).

15L-08

SPECTROPHOTOMETRICAL DETERMINATION OF RUBISCO ACTIVITY - CHEAPER, MORE PRECISION

HANA CHVOJKOVÁ, and JIŘÍ KALINA

*Department of Physics, Faculty of Science, University of Ostrava, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava
Hana.Chvojkova@email.cz, jiri.kalina@osu.cz*

Carboxylase activity of enzym Ribulose-1,5-bisphosphat carboxylase/oxygenase (Rubisco, EC 4.1.1.39) has a key importance in photosynthesis. The method of spectrophotometrical determination of activity Rubisco was in 2003 established in laboratory of Department of Physic, Faculty of Science of University of Ostrava. From the pilot measurements of Rubisco activity of barley and spruce plants were made some changes of the Hrstka et al. (2002)¹ protocol.

The measurements were carried out on barley (*Hordeum vulgare*) and spruce (*Picea abies*) grown under laboratory conditions and on spruce (*Picea abies*) acclimated to elevated CO₂ concentration (700 μmol (CO₂) mol⁻¹). For determination of Rubisco activity was used spectrophotometer UV 550, program Vision 32. Program had adjustment for measuring of absorbance (methodology FIXED) and spectra (methodology SCAN).

The methodological approach is cheaper (using UV cells of 0.5 cm and elimination of parallel samples) and more precision (on the basis of detail measurement of absorbance decrease on time by step of 5 seconds and elimination of non-linear section of the absorbance decrease till 3. resp. 4. minute). The most advantageous routine for measuring was determined, that means measuring of absorbances during one cycle (100 s) in linear section of absorbance decrease and data processing using slope of linear regression as well. Big advantage of this method is its application even for spectrophotometers without kinetics software. On the basis of this method it is possible to obtain results of Rubisco activity in accordance with literature, for example the calculated values of Rubisco activity of extracts prepared from barley (10.89 μmol (CO₂) m⁻² .s⁻¹).

REFERENCES

1. Hrstka M., Urban O., Nečesaná P.: Chem. Listy, Symposia. 96, 121 (2002).

15L-09

STANOVENÍ KYSELINY INDOLYL-3-OCTOVÉ V ROSTLINNÉM MATERIÁLU

JANA ŘEČINSKÁ, LENKA KADALOVÁ, DAVID CHRASTINA a PETR BARTÁK

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta UP Olomouc, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
jrecinska@seznam.cz*

Příspěvek je věnován stanovení kyseliny indolyl-3-octové (IAA) v rostlinném materiálu metodou GC/MS (cit.^{1,2}). Indolyl-3-octová kyselina je významným růstovým hormonem v rostlinách. Patří mezi auxiny stimuluje růst buněk rostlinných pletiv a spolu s dalšími rostlinnými hormony i jejich dělení³. Analytické sledování koncentrací IAA v tkáních rostlin je důležité jak z hlediska rostlinné fyziologie, tak z hlediska průmyslového. Pro její stanovení již byla použita řada metod⁴, např. HPLC, GC/MS, imuno-metody (ELISA) atd. Tento příspěvek se zabývá využitím GC/MS metody pro ověření výtěžku extrakčního a derivatizačního postupu.

Rostlinný materiál byl extrahován 80% methanolem. Nepolární látky (chlorofyly) byly zachyceny na SPE kolonce (Si-C18). Přecháštěný extrakt byl zředěn vodou (výsledná koncentrace methanolu 20 %) a okyselen kysel-

linou mravenčí (výsledná koncentrace 2 %). Nedisociovaná IAA byla zachycena na SPE (Si-C18), eluována methanolem a po odpaření rozpouštědla převedena na methylester reakcí s diazomethanem. Methylester byl stanoven pomocí GC/MS (SIM, 130 m/z). Kvantifikace byla provedena metodou standardního přídatku. Ze získaných hodnot byl sestaven kalibrační model vhodný pro rutinní analýzu. Průměrná koncentrace IAA v analyzovaném materiálu činila 95,5 μg.kg⁻¹.

LITERATURA

1. Edlund A., Sundberg S., Moritz T., Sandberg G.: Plant Physiol. 108, 1043 (1995).
2. Kowalczyk M., Sandberg G.: Plant Physiol. 127, 1845 (2001).
3. Taiz L., Zeiger E.: Plant Physiology, Sinauer Associates, Inc., Publisher, Sunderland (2002).
4. Frankenberger W. T., jr.; Poth M.: Appl. Environ. Microb. 53, 2908 (1987).

15L-10

GEOMETRY AND ¹³C NMR SPECTRA OF SOME SESQUITERPENS

MARIUSZ BARCZAK

*Faculty of Chemistry, University of Maria Curie–Skłodowska, Maria Curie–Skłodowska Sq., 20-031 Lublin, POLAND
mbarczak@hermes.umcs.lublin.pl*

Compounds belonged to the group of sesquiterpens are widespread in the nature and their significance grows every year because of discovering their biological and pharmacological activity. Spectroscopy ¹³C NMR is one of the techniques used most frequently to determinate structure of sesquiterpenoids compounds. However, experimental spectra ¹³C NMR very often are too complicated to interpret. In that case very useful tool is to calculate theoretical spectra where the relation: signal position-nucleus is known a priori.

The main aim of this lecture is to show the results of the geometry and ¹³C NMR spectra calculations of six compounds from the group of sesquiterpens. Their experimental spectra had not been know yet so the theoretical spectra could be very helpful in identifying these compounds after their synthesis. To fit the relevant level of theory, calculations for two others sesquiterpens whose ¹³C NMR spectra are known¹ were performed at the different levels of theory, including: SCF/GIAO, DFT/B3LYP/GIAO and DFT/WA/H/GIAO.

REFERENCES

1. Garcia-Granados A.: J. Org. Chem. 65, 8214 (2000).

- Wolinski K., Hilton J. F., Pulay P.: J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 (1990).
- PQS version 2.2, Parallel Quantum Solutions, 2013 Green Acres Road, Fayetteville, Arkansas 72703.

15L-11**ANALÝZA CHIRÁLNÍCH LÁTEK METODOU FIA-ESI-MS/MS S VYUŽITÍM KINETICKÉ METODY****KAREL LEMR, VÁCLAV RANC
a PETR FRYČÁK***Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc**lemr@prfnw.upol.cz*

Cooksova kinetická metoda umožňuje kromě určení termochemických vlastností látek, jako je například protonová afinita, i odlišení optických izomerů¹⁻³. Metoda využívá tandemové hmotnostní spektrometrie a její princip spočívá v tvorbě iontů diastereoizomerních komplexů a jejich následné fragmentaci. Doposud nebyla kinetická metoda aplikována pro odlišení enantiomerů v průtočných systémech. Ověřit možnosti její aplikace v této oblasti bylo hlavním cílem prezentované práce. Vzorek analytu A (jednotlivé enantiomery resp. směsi enantiomerů aminokyseliny) byl nastříkovan do toku směsi voda-methanol (1 : 1, v/v). Před vstupem do iontového zdroje (elektrosprej) hmotnostního spektrometru byl ke směsi kontinuálně přiváděn roztok chirálního selektoru (L-tryptofan) ve směsi s měďnatým kationtem. V iontovém zdroji byl generován komplexní ion $[\text{Cu}(\text{II})(\text{ref})_2(\text{A})\text{-H}]^+$, který byl následně podroben kolizi indukované disociací v iontově pasti (hmotnostní spektrometr LCQ, ThermoFinnigan, USA). Produkty fragmentace tvoří ionty $[\text{Cu}(\text{II})(\text{ref})(\text{A})\text{-H}]^+$ a $[\text{Cu}(\text{II})(\text{ref})_2\text{-H}]^+$. Relativní zastoupení těchto fragmentů v hmotnostním spektru závisí na poměru enantiomerů analytu ve vzorku a lze z něj tento poměr stanovit. Studium vhodných podmínek ionizace, vlivu průtoku a koncentrace chirálního selektoru a měďnatých iontů vedlo k vypracování metody, která dovoluje rychle rozhodnout (doba analýzy nepřekračuje dvě minuty), zda vzorek obsahuje jeden či druhý enantiomer sledovaného analytu popř. zda se jedná o racemát. V současnosti jsou studovány možnosti zlepšení parametrů stanovení poměru enantiomerů a využití postupu při spojení achirální separace vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s „chirální“ detekcí pomocí hmotnostního spektrometru.

*Práce je podporována MŠMT ČR (MSM 153100013).***LITERATURA**

- Tao W. A., Cooks R. G.: Anal. Chem. 75, 25A (2003).
- Tao W. A., Gozzo F. C., Cooks R. G.: Anal. Chem.

73, 1692 (2001).

- Tao W. A., Zhang D., Wang F., Thomas P. D., Cooks R. G.: Anal. Chem. 71, 4427 (1999).

15L-12**ELEKTROCHEMICKÁ REDUKCE DUSIČNANŮ NA SLITINÁCH MĚDI A ZINKU VE SLABĚ ZÁSADITÝCH ROZTOCÍCH****ZUZANA MÁCOVÁ a KAREL BOUZEK***Ústav anorganické technologie, FCHT, VŠCHT Praha, Technická 5, 16628 Praha 6**zuzana.macova@vscht.cz, bouzekk@vscht.cz*

Dusičnany (NO_3^-) způsobují vážné znečištění životního prostředí, zvláště vodních zdrojů. Předkládaná práce se soustředí na elektrochemický způsob jejich odstraňování z roztoku. Výhodou tohoto způsobu je převedení NO_3^- nejlépe na N_2 bez použití aditiv. Selektivita redukce je řízena pH roztoku, vloženým potenciálem a elektrokatalytickými vlastnostmi materiálu katody. Ve slabě zásaditém prostředí byl nejvyšší proudový výtěžek redukce NO_3^- dosažen při použití Cu katody. Nevýhodou Cu je ovšem výrazná selektivita na NH_3 jako výsledný produkt redukce. Proto jsou intenzivně studovány další materiály, které by umožnily jak zvýšení selektivity na N_2 , tak další zvýšení elektrokatalytické aktivity vzhledem k redukci NO_3^- . V poslední době jsou z tohoto hlediska zkoumány především binární slitiny, u kterých lze předpokládat uplatnění tzv. bifunkční katalýzy.

V této práci byly pomocí vsádkových elektrolýz a potenciodynamických měření na rotační diskové elektrodě s prstencem (RRDE) studovány mosazné materiály s obsahem 30, 35 a 41 hm.% Zn. Výsledky byly porovnány s výsledky dosaženými u čisté Cu a Zn. Jako elektrolyt byl použit nasycený roztok HCO_3^- . Svým složením odpovídal odpadnímu roztoku po regeneraci nasycené kolony pro odstranění NO_3^- se zásaditým iontoměničtem používané při zpracování pitné vody. Na potenciodynamických křivkách Cu elektrody získaných na RRDE byly zaznamenány 3 katodické proudové píky odpovídající postupně adsorpci NO_3^- na povrchu elektrody, redukci NO_3^- na NO_2^- a redukci NO_2^- na výsledný produkt. Poslední dva píky se z významné části překrývají. Velmi podobné křivky, ovšem s vyšší separací potenciálů jednotlivých píků, byly zaznamenány také pro mosazné katody. Ze vsádkových elektrolýz vyplynulo, že i u mosazi je konečným produktem NH_3 . Lze tedy usuzovat, že na ní probíhá redukce NO_3^- podle stejného mechanismu jako na Cu a Zn pouze zvyšuje potenciálovou separaci píků. Dále bylo prokázáno, že přítomnost Zn ve slitině katody účinně zvyšuje elektrokatalytickou aktivitu samotné Cu. Nejvyšší elektrokatalytické aktivity bylo dosaženo použitím katody se 41 hm.% Zn.

Tato práce vznikla s podporou Výzkumného záměru MŠMT ČR číslo MSM 223100001.

1P-01 TRANSFORMAČNÍ PROCESY ANTHRACENU PŘI TEPELNÉ EXPOZICI

VĚRA ŠUGÁRKOVÁ a IVAN KOUTNÍK

*Katedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba
vera.sugarkova@seznam.cz*

Surovinou pro výrobu anthracenu bývá obvykle anthracenový olej I z destilace černouhelného dehtu (asi 11 hm.%, cit.¹). Největší část anthracenu se používá k výrobě 9,10-anthrachinonu, který je meziproduktem pro výrobu anthrachinonových barviv, menší množství se spotřebuje při výrobě chemických specialit.

Konverze anthracenu intermolekulární polymerací nebo polykondenzací na produkty obsahující složky značně odlišných molekulárních hmotností dovoluje jeho následné využití jako uhlíkatého prekurzoru (uhlíkatá vlákna, CC kompozity apod.). Průběh těchto reakcí lze ovlivnit některými zásahy, k nimž lze přiřadit délku reakce, rychlost ohřevu, tlak, přísady aditiv²⁻⁴.

Cílem této práce je studium transformačních procesů při teplotě vybraných dehtárenských produktů – konkrétně anthracenu. Je zde sledován vliv teplot a času při dlouhodobé tepelné expozici (za nepřístupu vzduchu) na termickou polykondenzaci čistého anthracenu.

Pro všechny práce byl použit čistý anthracen (99,41 hm.%, připravený krystalizací v surovém pyridinu v poměru 1:10). Vzorky byly podrobeny termolýze při teplotě 300 °C, po dobu 2 týdnů, 6 týdnů, 3 měsíců, 5 měsíců, 10 měsíců. K posouzení termolytických dějů, tj. zda dochází působením teploty k přeměně struktury a k tvorbě složek s větší molekulovou hmotností a se změněnou rozpustností v organických rozpouštědlech, je využito: změny obsahu nerozpustných látek v heptanu (LNHe) a v toluenu (LNT_o), infračervené spektroskopie, stanovení mezofáze a jejího mikroskopického vyhodnocení. Dále byly stanoveny rychlostní konstanty předpokládané postupné přeměny anthracenu při termolýze, vyjádřené změnou obsahu LNHe a LNT_o. Kinetika oxidace mezofáze byla sledována metodou termogravimetrické analýzy.

Byl potvrzen předpoklad přechodu výchozí aromatické struktury anthracenu na struktury vícejaderné v důsledku polymeračních a polykondenzačních termolytických reakcí. Při časové prodlevě deseti měsíců bylo u anthracenu dosaženo velmi razantního zvýšení obsahu nerozpustných látek a při mikroskopickém hodnocení struktury se ukázalo, že použitá varianta termolýzy vede k výskytu anizotropních optických struktur.

LITERATURA

1. Vymětal J., Ambrož M.: Chem. prum. 27/52, 116 (1977).
2. Marsh H., Heinitz E. A., Rodríguez-Reinoso F.: *In-*

roduction to Carbon Technologies. Elsevier Science, Amsterdam 1997.

3. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F.: *Sciences of Carbon Materials*. Elsevier Science, Amsterdam 2000.
4. Šugárková V.: *Dizertační práce*. VŠB – TU, Ostrava 2002.

1P-02 STABILITA KOMPLEXŮ HUMINOVÝCH KYSELIN

**JIŘÍ KUČERÍK, JAN KOVÁŘ
a MILOSLAV PEKAŘ**

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118,
612 00 Brno
kucerik@fch.vutbr.cz*

Biotická a abiotická transformace rostlinné biomasy případně živočišných těl vede ke vzniku organických látek známých jako huminové sloučeniny. Tvoří složitou směs relativně nízkomolekulárních látek (~1000 Da) stabilizovanou slabými interakcemi, případně vazbou na ion kovu nebo sorpcí na částici¹. Z chemického pohledu tvoří dominantní část systému tzv. huminové kyseliny, tj. látky rozpustné při vyšších hodnotách pH a precipitovatelné při pH <2 (cit.²). Fyzikálně-chemický charakter huminové matrice determinuje její funkci v půdním ekosystému. Známa je její role při transportu živin nebo naopak imobilizaci polutantů, stabilizaci půdního systému, zadržuje vodu atd.³. Na druhou stranu, terestriální systémy představují jeden z hlavních zdrojů oxidu uhličitého emitovaného do atmosféry a tudíž podporujících tzv. skleníkový efekt. Je zřejmé, že i malé změny v chemickém charakteru a potažmo i stability huminové matrice mohou v globálním měřítku zapříčinit rapidní snížení uvolňování oxidu uhličitého. Navíc, země EU souhlasily s nedávno schváleným protokolem v Kyoto o snížení emisí plynů tvořících skleníkový efekt tj. snížení množství v letech 2008–2012 na úroveň roku 1990. Proto je třeba nejen vyvíjet metody ochrany, ale i přesné a rychlé testy odhadu stability.

Metody termické analýzy jsou obecně akceptovanými metodami pro odhad stability nejrůznějších materiálů. Jejich aplikace při studiu huminových látek je známa, nicméně interpretace spekter bývá poněkud ztížena jak komplikovaností celého systému tak i faktem, že zvýšené teploty mohou indukovat celou řadu nových reakcí. Nicméně i přes tyto skutečnosti přináší metody termické analýzy, jakými jsou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG), informace popisující chování supramolekulové struktury huminových látek⁴.

Příspěvek sumarizuje experimentální data termické analýzy komplexů huminových kyselin s Cu²⁺, Co²⁺,

Ni^{2+} a Fe^{3+} připravených při různých hodnotách pH. Diskutován je především vliv na posun teploty náběhu a teploty prvního píku souvisejícího s dekompozicí alifatických molekul a polárních funkčních skupin.

LITERATURA

1. Spaccini R., Piccolo A., Haberhauer G., Gerzabek M. H.: Eur. J. Soil Sci. 51, 583 (2000).
2. Piccolo A., Conte P., Spaccini R., Chiarella M.: Biol. Fertil. Soils 37, 255 (2003).
3. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*, 2. vydání. Wiley Interscience, New York 1994.
4. Kučerík J., Kovář J., Pekař M.: J. Therm. Anal. Cal. 76, 55 (2004).

1P-03

FRAKCIONACE LIGNITICKÝCH HUMINOVÝCH LÁTEK MEMBRÁNOVOU ULTRAFILTRACÍ

**DANIELA ŠMEJKALOVÁ, JIŘÍ KUČERÍK
a MILOSLAV PEKAŘ**

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika
pekar@fch.vutbr.cz*

Lignitické uhlí představuje chemickou surovinu, jejíž spalování vede především k jejímu plýtvání. Proto je tento materiál častým předmětem výzkumů neenergetických aplikací. Ukázalo se, že lignit lze s výhodou využít jako zdroj huminových látek, jejichž význam a aplikace v průmyslu je velmi široká. Atraktivnost huminových substancí (HS) podtrhuje především fakt, že HS jako přírodní látky mají minimální škodlivý dopad na životní prostředí¹. I přesto, že jsou tyto látky známy již po několik století, jejich struktura nebyla doposud objasněna². Existuje několik představ struktury HS. V jedné jsou tyto sloučeniny považovány za vysoce polydisperzní heterogenní molekuly o vysoké molekulové hmotnosti, tedy polymery, které zaujímají různé konformace (globulární, nebo lineární) určené iontovou silou a pH prostředím rozpouštědla. Na druhou stranu, podle některých výsledků, je velká molekulová hmotnost (až 10^6 Da) HS pouze zdánlivá a HS vytváří asociáty relativně malých heterogenních molekul stabilizovaných v roztoku především slabými chemickými vazbami, které mohou být za určitých podmínek narušeny³.

Předkládaná práce se zabývá spektroskopickou charakterizací jak extrahované směsi jako celku, tak i velikostně frakcionovaných huminových kyselin (HK) izolovaných z jihomoravského lignitu (Dolnomoravský úval, Mikulčice). Jako velikostně separační metoda byla zvolena membránová ultrafiltrace (modifikovaný polyethersulfon). Vhodným prostředím pro filtraci HK přes membrány

z tohoto materiálu se ukázalo být alkalické. V rozpouštědlech o jiném pH docházelo k vysoké adsorpci HK na membránu. Sestrojení kalibračních křivek huminových látek v různě koncentrovaných roztocích NaOH vedlo k vytvoření jejich velikostně distribučních grafů. Získané výsledky vedly k diskuzi charakteru huminových kyselin jako polymerů nebo jako asociátů malých heterogenních molekul.

V příspěvku je rovněž diskutována vhodnost polyethersulfonových membrán na frakcionování HK a výběr vhodné vlnové délky absorbance HK pro výpočet jejich velikostní distribuce.

LITERATURA

1. Kang K., Shin H. S., Park H.: Water Research 36, 4023 (2002).
2. Stevenson F. J.: *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley, New York 1994.
3. Piccolo A., Cozzolino A., Conte P., Spaccini R.: Naturwissenschaften 87, 391 (2000).

1P-04

VYUŽITÍ OXIHUMOLITU JAKO NOSIČE BAKTERIÍ V BIOFILTRAČNÍCH TECHNOLOGIÍCH

**PETRA ŽÁČKOVÁ^a, JAN VANĚK^a
a RADIM ŽEBRÁK^b**

*^aDEKONTA, a.s., Volutová 2523, 158 00 Praha 5, ^bBIO-DEGRADACE, s.r.o., Sokolská 23, 702 00 Ostrava 1
zackova@dekonta.cz*

Biofiltrace představuje efektivní způsob čištění průmyslových odpadních vod a plynů kontaminovaných organickými polutanty. Mezi největší výhody této biologické metody patří nízké provozní náklady a vysoká účinnost sanace, zejména při nižších koncentracích kontaminujících látek, u kterých jsou fyzikální či chemické způsoby dekontaminace velmi nákladné. Výrazně pozitivním faktorem je úplná degradace polutantů na bazální produkty, jako je oxid uhličitý a voda¹.

Biofiltrace se od ostatních biologických metod čištění liší oddělením biomasy od sanovaného odpadu. V biofiltračním systému je bakteriální konsorcium ukotveno na vhodném nosiči, zatímco čištěná tekutina prochází tímto filtrem. Nosičem bakterií může být jak materiál organického původu (rašelina, mulčovací kůra, piliny), tak inertní anorganické látky (perlit, keramzit, aktivní uhlí, zeolit, šterk). Výběr vhodného bakteriálního nosiče záleží na mnoha faktorech včetně rezistence vůči mikrobiální degradaci, mechanické pevnosti, typu sanovaného odpadu, povrchové charakteristice a ceně materiálu².

Pro poloprovozní zkoušky sanace podzemních vod a odpadních plynů byl testován biofiltr s oxihumolitovým

nosičem bakteriálního konsorcia. Oxihumolit je získáván při povrchové těžbě uhlí a jeho biologicky aktivní složkou jsou huminové kyseliny, strukturně velmi složité a ne zcela přesně popsané látky. Na základě výsledků provedených poloprovozních zkoušek biofiltrace podzemních vod na lokalitě Pilana Hulín a v areálu závodu Synthesis, lze říci, že oxihumolit v kombinaci s vápencem, který vyrovnává značně kyselé pH oxihumolitu, je vhodnou náplní pro biofiltry určené k sanacím podzemních vod kontaminovaných organickými polutanty, zejména PAU a NEL. Vhodnost oxihumolitové náplně se na základě poloprovozních testů potvrdila i pro čištění odpadních plynů kontaminovaných odpadním TCE a ethanolem. Biofiltry k čištění odpadních plynů jsou, na rozdíl od obyčejných adsorbérů s pevným adsorbentem, vhodné pro kontinuální ustálený provoz. Tento fakt je mj. dán náběhovou periodou biofiltru či nároky mikroorganismů na neustálý přísun zdroje uhlíku, tedy daného kontaminantu.

Tento projekt vznikl za finanční podpory MPO; evidenční číslo projektu FD-K/086.

LITERATURA

1. Deshusses M.A.: Current Opinion in Biotechnology 8, 335 (1997).
2. Cohen Y.: Bioresource Technology 77, 257 (2001).

1P-05

PŘÍPRAVA UHLÍKOVÝCH MEMBRÁN S VYUŽITÍM VYBRANÝCH KARBOCHEMICKÝCH PREKURZORŮ

IVAN KOUTNÍK a VĚRA ŠUGÁRKOVÁ

Katedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba vera.sugarkova@seznam.cz

Výzkum v oblasti anorganických membrán zaznamenal v posledních letech značný vzestup. Jako jedny z velmi perspektivních druhů se pro svoji vysokou permselektivitu, chemickou a tepelnou odolnost, odolnost proti stárnutí a další vlastnosti jeví uhlíkové membrány¹. Byla prozkoumána řada možností spočívajících ve volbě prekurzorů (celulosa^{2,3}, PAN⁴, fenolformaldehydové pryskyřice⁵ atd.) a metod přípravy (karbonizace⁶, CVD⁷).

Současnou snahou je mimo jiné příprava membrán s co nejpříznivějším poměrem cena/vlastnosti, čehož bylo v rámci práce záměrem dosáhnout využitím některých karbochemických surovin (uhlí, černouhelná smola) v kombinaci s vhodnou technikou přípravy.

Celý postup sestával ze dvou stupňů. V prvním stupni byla karbonizací černého uhlí připravena uhlíková matrice membrány. V této fázi byla snaha zaměřena na dosažení

co nejlepších mechanických vlastností. V druhém stupni byly využity techniky impregnace, karbonizace a CVD pro úpravu vlastností membrány z hlediska porozity. Tímto postupem bylo využito výhod, které skýtají materiály připravené jako C/C kompozity k dosažení co nelepších mechanických vlastností membrány s požadovanou porozitou.

LITERATURA

1. Ismail A. F., David L. I. B.: J. Membr. Sci. 193, 1 (2001).
2. Koresh J. E., Soffer A.: Sep. Sci. Tech. 22, 973 (1987).
3. Koresh J. E., Soffer A.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 82, 2057 (1986).
4. Kawai T., Tatsuo N.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60179102, (1985).
5. Bromhead J., Clin J. H., Lear A. M., Oliver L. F., Tennison S. R.: EP 0474424A2 (1991).
6. Changhai L., Guangyan S., Shucui G.: Carbon 37, 1391 (1999).
7. Hayashi J., Mizuta H., Yamamoto M., Kusakabe K., Morooka S.: J. Membr. Sci. 124, 243 (1997).

1P-06

HODNOCENÍ KRYSTALINITY UHLÍKATÝCH MATERIÁLŮ POUŽÍVANÝCH V TECHNICKÉ PRAXI

**GRAŽYNA SIMHA.MARTYNKOVÁ
a ZDENĚK WEISS**

Vysokoškolský ústav chemie materiálů, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba grazyna.simha@vsb.cz

Uhlík se v přírodě vyskytuje nejen v krystalické a amorfní formě, ale také v celé řadě materiálů s částečnou strukturní uspořádaností a proměnlivou krystalinitou. Nemalou část využití uhlíku v průmyslových aplikacích zaujímají kompozitní materiály, které obsahují jeho významný podíl.

Pro charakterizaci uhlíkatých materiálů, s ohledem na uspořádání jejich struktury, se často používají techniky rentgenové difrakční analýzy. Pomocí těchto metod lze stanovit tzv. velikost krystalitů L , tloušťku neporušených domén uspořádaných ve směru osy c . Průměrná velikost krystalitů $\langle L \rangle$ je obvykle určována z první bazální difrakce 002 s použitím Scherrerovy rovnice. Distribuci krystalitů v daném uhlíkatém materiálu je možno získat přesnější charakterizací dat.

Analýza fotografií vzorků pyrolytických grafitických filmů transmisí mikroskopii s vysokým rozlišením, získaných zahřáním při různých teplotách, byla využita pro určení parametrů distribuční funkce velikosti krystalitů ve směru osy c (L). Ukázalo se, že tuto distribuci lze aproxi-

movat log-normální funkci $f(L)$ se dvěma parametry ω a ε , kde

$$\omega = \sum \ln(L) \cdot f(L) \quad \varepsilon^2 = \sum [\ln(L) - \omega]^2 \cdot f(L)$$

Mezi parametry ω , ε a průměrnou velikostí krystalitů $\langle L \rangle$ platí následující vztah:

$$\langle L \rangle = \exp \left[\omega + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \right]$$

V Scherrerově vztahu byla modifikována konstanta K s použitím počítačově modelovaných rtg. difrakčních s proměnlivou velikostí krystalitů a parametrů ω , ε .

Z vypočítaných profilů byla stanovena pološířka β_{FWHM} bazální difrakce 002 pro jednotlivé modely a pak byla určena hodnota konstanty $K = 0,801$ v Scherrerově vztahu z lineárního vztahu mezi $\lambda/\cos\theta \langle L \rangle$ a β_{FWHM} . Vztah mezi parametry $\langle L \rangle$, ω a ε odvozený z log-normální distribuční funkce byl použit pro výpočet parametrů ω a ε .

Následným výpočtem $\langle L \rangle$ a parametrů distribuční funkce ω a ε byla zhodnocena série průmyslových uhlíkatých materiálů. Tyto materiály byly různým způsobem namáhány, a to většinou tepelně, třením a mletím. Z výsledných výpočtů vyplynuly odpovídající závislosti velikosti krystalitů na různých fyzikálních podmínkách.

2P-01**DETERMINATION OF CETYLTRIMETHYL-AMMONIUM BROMIDE BY CAPILLARY ISOTACHOPHORESIS****PETR PRAUS**

*Department of Analytical Chemistry and Material Testing, VSB-Technical University Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, Czech Republic
petr.praus@vsb.cz*

In this work, a method of capillary isotachopheresis (ITP) for the study of cetyltrimethylammonium bromide (CTMB) sorption on various clays¹ was developed. CTMB represents cationic surfactants that have detrimental effects to aquatic organisms and must be removed from water environment². The used leading electrolytes (LE) consisted of 5 mM potassium hydrogen carbonate and acetic acid (pH 4.5). The terminating electrolytes (TE) contained 5 mM β -alanine and acetic acid (pH 4.0). The concentrations of CTMB in used aqueous solutions were below its critical micelle concentration, i.e., ca. 0.7 mM.

Adsorption of CTMB to the ITP separation compartment was prevented by non-ionic polymers, such as hydroxyethylcellulose (HEC), polyvinylalcohol (PVA), and polyvinylpyrrolidone (PVP), which were dissolved in LE. They decrease the ζ -potentials of the capillary walls³. When using HEC, the zones of CTMB monomers and also micelles were recorded as a result of the ITP concentration effect⁴. However, in the case of PVA and PVP, no zones of surfactant were observed likely because of its adsorption to the capillary walls.

By adding 30 % of ethanol into LE and TE, only CTMB monomer zones were registered. Using the column-coupling system, these ethanolic electrolytes were tested for CTMB analysis by its determination in hair conditioners. HEC was added into LE to obtain 0.2 % solutions with respect to the density relation: $\rho(\text{LE}) > \rho(\text{sample}) > \rho(\text{TE})$. Real samples were prepared by dissolution of hair conditioners in ethanol and dilution by water. After each ITP run the capillaries were rinsed by ethanol.

The intra-day reproducibility was found at RSD=3.1 % (n=5) for the 0.1 mM model solution and 3.3 % (n=5) for the sample solution containing 0.2 mM of CTMB. The detection limits were about 0.02 mM. The calibration lines were linear up to 0.25 mM of CTMB. One analysis takes about 15 minutes. These results indicate that ITP can be the suitable method for surfactant analysis.

This work was financially supported by Grant Agency of the Czech Republic, a grant No. 104/02/1464.

REFERENCES

1. Weiss Z., Klika Z.: *Ceramics-Silikáty* 38, 201 (1994).

2. Scott M. J., Jones M. N.: *Biochim. Biophys. Acta* 1508, 235 (2000).
3. Reijenga J. C. V., Aben G. V. A., Verheggen Th. P. E. M., Everaerts F. M.: *J. Chromatogr.* 260, 241 (1983).
4. Tribet C., Gaboriaud R., Gariel P.: *Electrochim. Acta* 37, 2769 (1992).

2P-02**NOVÉ MOŽNOSTI ON-LINE PREKONCENTRACE V KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZE****JANA HORÁKOVÁ, VÍTĚZSLAV MAIER, JAN PETR a JURAJ ŠEVČÍK**

*Katedra analytické chemie, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46, Olomouc
jana.kartkova@post.cz*

Kapilární elektroforéza (CE) je stále využívanější technikou pro separaci a kvantifikaci celé řady látek. Vysoká separační účinnost, selektivita a robustnost této techniky je ale v případě použití nejběžnější UV-VIS detekce znevýhodněna nedostatečnou citlivostí. U většiny separovaných látek technikami CE je detekční limit v rozmezí 10^{-4} – 10^{-6} mol.l⁻¹.

Nejjednodušším řešením nedostatečné citlivosti je využít některých prekoncentračních technik, které se provádějí přímo v kapiláře před vlastní CE separací („on-line prekoncentrace“). Tato práce přispívá právě ke zmíněným on-line prekoncentračním technikám pro slabé kyseliny. Vyvinutá metoda dovoluje kvantifikovat benzoovou kyselinu a sorbovou kyselinu o koncentraci $1 \cdot 10^{-9}$ mol.l⁻¹ v modelové směsi těchto kyselin.

Metoda je založena na rozdílném pH používaných elektrolytů, vytvoření pH rozhraní a následném zakoncentrování. Nový způsob on-line prekoncentrace by se mohl rozdělit na dvě fáze: akumulaci a mobilizační. Akumulace je umožněna právě zmíněným rozdílem v pH a mobilizace následuje po přidání tenzidu dodecylsulfátu sodného SDS, jehož množství je nad kritickou micelární koncentrací. To způsobí vznik micel, systém získá náboj a analyty mohou domigrovat k detektoru, kde jsou zaznamenány. Akumulaci je možné provádět poměrně dlouhý čas (až 4 h), protože elektroforetická imobilizace je v tomto případě stabilní. Dávkování bylo prováděno jak hydrodynamicky, tak i elektrokineticky a celá metoda byla optimalizována (pH elektrolytů, koncentrace elektrolytů, tenzidu, různé hodnoty napětí). Nový způsob prekoncentrace byl aplikován i na reálné vzorky a to na potraviny, ve kterých se benzoová a sorbová kyselina vyskytuje jako konzervant.. Podářilo se vyvinout on-line prekoncentrační techniku pro kapilární elektroforézu, která nám dovoluje stanovovat velmi nízkou koncentraci analytu (až 10^{-9} mol.l⁻¹) a zároveň je tato prekoncentrace dostatečně stabilní, že nám umožňuje elektrokineticky dávkovat až 4 h. Praktické využití by mohla tato metoda najít v potravinářském prů-

myslu pro stanovování konzervačních látek v potravinách.

Autoři děkují projektu MŠMT ČR (MSM 153100013) za finanční podporu práce.

2P-03

VYUŽITÍ SPOJENÍ KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ PRO ANALÝZU ANTHOKYANINŮ

**BARBORA PAPOUŠKOVÁ^a, PETR BEDNÁŘ^a,
PETR BARTÁK^a, JAN STÁVEK^b, PAVEL
PAVLOUŠEK^b a KAREL LEMR^a**

^a Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Palackého Univerzita Olomouc, Třída Svobody 8, 77146 Olomouc, ^b Ústav ovocnictví a vinohradnictví, Zahradnická fakulta v Lednici, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno

BarboraPapouskova@seznam.cz

Anthokyaniny patří do skupiny rostlinných polyfenolů široce studovaných zejména pro jejich pozitivní vliv na lidské zdraví. Tyto látky jsou odpovědné za barvu rostlin nebo potravinových produktů. Analýza anthokyaninového profilu umožňuje rozlišení odrůdy a autenticity vína a může napomoci při optimalizaci procesu jeho výroby. Proto mají producenti vína i kontrolní instituce zájem na vývoji rychlých a věrohodných analytických metod pro jejich analýzu.

Cílem tohoto příspěvku je studium možností spojení kapilární elektroforézy s víceúrovňovou hmotnostní spektrometrií (CE/ESI-MSⁿ) pro analýzu anthokyaninů ve víně. Anthokyaniny mohou migrovat jako kationty (flavyliová forma) nebo anionty (fenolátové formy) a následně mohou být snadno ionizovány v elektrospreji (ionizace kladnými potenciály). S využitím kyselých základních elektrolytů (chloroacetát amonný, pH2) lze separovat běžné glykosylované anthokyaniny. Navíc, borátové elektrolyty (pH8–9) umožňují elektroforetickou separaci diastereomerního páru malvidin-3-glukosid – malvidin-3-galaktosid (interakce borátu s vicinálními hydroxyskupinami na cukerných zbytcích). Směsi methanol/voda s malým obsahem kyseliny octové (typicky do 0,5 % v/v) jsou vhodné jako pomocná kapalina (sheath liquid), která zajišťuje vodivé spojení pro elektroforetický okruh a usnadňuje proces elektrospreje. Nastavení iontové optiky a parametry kolizí indukované disociace v iontové pastí byly optimalizovány s použitím přímého zavádění methanolickeých roztoků standardů do iontového zdroje. Hlavními fragmentačními pochody je odštěpování cukerných zbytků (neutrální ztráta 162, dehydratovaná hexosa) a charakteristická kaskáda štěpení aglykonu (eliminace vody a oxidu uhelnatého).

Pro zvýšení informační obsažnosti analýz byl naprogramován cyklicky se opakující sběr MS a MS² (CID) spekter v jednom experimentu (několik skenovacích udá-

lostí opakujících se s dostatečnou rychlostí během elektroforetické separace). Tento postup byl využit v analýze anthokyaninů v červených a růžových vínech. Vedle běžných nekondenzovaných anthokyaninů byl nalezen vitisin A a B. Obsahy identifikovaných barviv byly porovnány s ohledem na odrůdu, stáří a proces zpracování vína.

Autoři děkují za finanční podporu POST-DOC projektu Grantové agentury České republiky číslo: 203/02/D013 a projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy číslo: MSM 153100013.

2P-04

CHROMATOGRAFICKÁ ANALÝZA PREBIOTÍK

**KATARÍNA ŠVOLÍKOVÁ a KATARÍNA
REIFFOVÁ**

Přírodovědecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických věd, Katedra fyzikální a analytické chemie, Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovensko
kšvolikova@pobox.sk

Prebiotiká sú nestráviteľné zložky potravy, ktoré blahodárne ovplyvňujú nositeľa selektívnou stimuláciou rastu a aktivity baktérií v čreve, čo zlepšuje zdravie nositeľa¹. Medzi prebiotiká patria aj fruktooligosacharidy (FOS), zložené z lineárneho reťazca β-D-fruktofuranozových jednotiek viazaných na molekulu glukózy 1,2-glykozidickými väzbami. Nachádzajú sa v mnohých prírodných produktoch ako je cibuľa, banány, pivo, cesnak a pod.² Cieľom práce bolo nájsť optimálny chromatografický systém, ktorý by umožňoval separáciu FOS vo vzorkách z prírodných produktov na tenkej vrstve a kvantitatívne vyhodnotenie ich obsahu. Analýza sa uskutočnila na tenkých vrstvách so silikagélom na hliníkovej podložke (Aldrich), impregnovaných 0,02 M octanom sodným. Štandardy a vzorky boli analyzované v chromatografických systémoch s mobilnými fázami v zložení: butanol – kyselina octová – voda (2:2:1 v/v/v) a izopropanol – voda (1:1 v/v). Ako štandardy boli použité roztoky fruktózy, glukózy a sacharózy (3 mg.ml⁻¹), výživové prípravky s FOS, Raftilóza a Maltodextrín (15 mg.ml⁻¹) a Raftifeed (10 mg.ml⁻¹). Vzorky boli pripravené extrakciou z cibule a získaný extrakt bol zakonzentrován na objem 5ml na vákuovej odparke. Na detekciu zón bola použitá derivatizačná detekčná zmes anilín – difenylamin – kyselina fosforečná v acetóne. Chromatografické zóny boli vyhodnotené fotodenzitometrom Shimadzu CS 930 lineárnym záznamom pri vlnovej dĺžke 370 nm. Pre chromatografickú separáciu mono- a fruktooligosacharidov z hľadiska najlepšie dosiahnutej frakcionácie je najvhodnejší chromatografický systém s mobilnou fázou v zložení butanol – kyselina octová – voda (2:2:1 v/v/v). Pri separácii v mobilnej fáze izopropanol – voda (1:1 v/v) sa mono- aj FOS vyseparova-

li v jednej škvrne, čo sme využili pri kvantitatívnom stanovení ich obsahu v analyzovaných vzorkách z cibule. Na vyjadrenie obsahu FOS bola použitá kalibračná závislosť Raftilózy, pretože obsahuje FOS identické s FOS obsahnutými vo vzorkách. Pomocou kalibračnej závislosti sme z hodnôt plôch škvrn analyzovaných vzoriek z cibule určili koncentráciu FOS v 1 ml na 52,83 mg, čo predstavuje 5,4 % z celkovej hmotnosti analyzovaného materiálu.

LITERATÚRA

1. Bengmark S., Garcia de Lorenzo A., Culebras J. M.: *Nutr. Hosp. XVI*, 239 (2001).
2. Roberfroid M. B., Van Loo J. A. E., Gibson G. R.: *J. Nutr. 128*, 11 (1998).

2P-05

CHROMATOGRAFICKÁ ANALÝZA NOVÝCH ANTIDEPRESÍV

**DAŠA BRIŇARSKÁ^a, TAŤÁNA GONDOVÁ^a,
KATARÍNA ŠPACAJOVÁ^b
a IBRAHIM A. AMAR^a**

^a*Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika Moyzesova 11, 040 01 Košice, Slovenská republika,* ^b*Ústav súdneho lekárstva, Lekárska fakulta, Univerzita P.J.Šafárika, Šrobárova 2, 041 80 Košice, Slovenská republika*
gondova@kosice.upjs.sk, brinarska@yahoo.com

Depresia je vážne psychické ochorenie, ktoré postihuje čoraz väčšiu časť svetovej populácie. Novú skupinu liečiv používaných pri terapii depresie, mentálnej anorexie, ale aj i. chorôb vyvolaných niektorými poruchami CNS predstavujú antidepresíva III. generácie, tzv. SSRI (selective serotoninine reuptake inhibitors), ktoré selektívne inhibujú spätné zachytávanie serotonínu. SSRI pôsobia selektívne, t. j. ovplyvňujú jeden neurotransmiterový systém – serotonínový a v súčasnosti patria k antidepresívam prvej voľby.

Na Slovensku sa v klinickej praxi používa päť antidepresív III. generácie – sertralin, citalopram, fluoxetin, fluvoxamin a paroxetin. Na monitorovanie terapie, ako aj na identifikáciu v prípade intoxikácie týmito látkami sa používajú viaceré analytické metódy, z ktorých k rýchlym a spoľahlivým patria najmä chromatografické separačné techniky¹⁻³.

Cieľom prezentovaného príspevku bolo vyvinúť jednoduchú, časovo nenáročnú metódu vhodnú na toxikologický skrining pre skupinu štyroch najčastejšie používaných antidepresív (sertralin, fluoxetin, fluvoxamin, citalopram) technikou tenkovrstvovej chromatografie (TLC).

Nájdené boli optimálne podmienky pre simultánnu TLC analýzu štyroch antidepresív na stacionárnej fáze so silikagélom a s denzitometrickou detekciou pri 240 nm.

Súčasne boli určené medze detekcie jednotlivých analytov pre vybraný chromatografický systém, ako aj pre jeho účinnejší analóg – vysokoúčinnú chromatografiu na tenkej vrstve (HPTLC).

Navrhnutá TLC metóda bola s úspechom použitá na analýzu uvedených antidepresív v reálnych vzorkách – krvi, krvnom sére a moči pacientov. Analyzované liečivá boli po úprave biologických vzoriek izolované extrakčnými postupmi, t.j. extrakciou kvapalina-kvapalina, alebo s využitím extrakcie na tuhej fáze.

Práca bola podporovaná grantom MŠ SR VEGA 1/0448/03.

LITERATÚRA

1. Eap C. B., Baumann P.: *J. Chromatogr., B 686*, 51 (1996).
2. Misztal G., Skibinski R.: *J. Planar Chromatogr. 14*, 300 (2001).
3. Ulrich S.: *J. Chromatogr., B 783*, 481 (2003).

2P-06

HPLC KYSELINY MOČOVÉ

LADISLAV SVOBODA^a a HANA BAŽATOVÁ^b

^a*Katedra anorganické technológie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice,* ^b*AGRA CZ a.s., Továrni 9, 387 15 Strželské Hoštice*
ladislav.svoboda@upce.cz, hana.bazatova@seznam.cz

Preštože kyselina močová je dôležitým meziproduktom pri syntézach řady chemických, kosmetických a farmaceutických výrobků, její hlavní význam spočívá v roli, kterou sehrává v lidském organismu jako produkt metabolických procesů: Bylo prokázáno, že se aktivně podílí na antioxidačním ochranném mechanismu namířeném proti volným kyslíkovým radikálům způsobujícím řadu vážných onemocnění, především kardiovaskulárních a karcinogenních¹. Je tedy zřejmé, že je žádoucí mít k dispozici dostatečně spolehlivou a citlivou analytickou metodu vhodnou pro identifikaci a stanovení této látky ve více či méně složitých maticích, jakými jsou lidské tělní tekutiny. Jednou z mála takových metod je vysokoúčinná kapalinová chromatografie².

Bylo studováno chromatografické chování kyseliny močové v různých systémech stacionárních a mobilních fází a navrženy optimální podmínky separace a stanovení této látky v krevním séru a lidské moči. Testovanými sorbenty byly oktadecylsilikagel Separon SGX C18 a silikagel modifikovaný aminopropylou funkční skupinou Separon SGX NH₂. V prvním případě byla použita technika iontových párů (IPC) s činidlem CTAB a pufovaným vodným acetonitrem a dále eluent na bázi vodného roztoku dihydrogenfosforečnanu draselného. Ten byl rovněž

použit při chromatografii na aminové koloně, vedle toho byly testovány směsi voda-acetonitril. Eluát byl detekován při 285 nm.

Pro analýzu biologických materiálů byly jako nevhodnější navrženy metoda IPC na koloně C18 s mobilní fází 0–10 % (v/v) vodný acetonitril obsahující 25 mM CTAB a acetátový pufr 0,06 M kyselina octová – 0,05-M NaOH, pH 5,5 a chromatografie na aminové koloně v 0,001 M dihydrogenfosforečnanu draselném o pH 4,3. Ve vzorku moči byla stanovena kyselina močová v koncentraci $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ($s_r = 4,2 \%$), krevní sérum obsahovalo $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ ($s_r = 5,9 \%$) kyseliny.

LITERATURA

1. Pecháň I.: Klin. Biochem. Metab. 3, 207 (1995).
2. Ross M. A.: J. Chromatogr., B 657, 197 (1994).

2P-07

USING A TEICOPLANIN AGLYCON CHIRAL STATIONARY PHASE FOR SEPARATION OF SOME DERIVATES OF ALKOXYPHENYL CARBAMIC ACID AND THERMODYNAMIC STUDY OF THIS HPLC SYSTEM

A. FEDURCOVA^a, J. LEHOTAY^a, T. ROJKOVICOVA^a, J. CIZMARIK^b, and D.W. ARMSTRONG^c

^aDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Odbojarov 10, 832 37 Bratislava, Slovak Republic, ^cDepartment of Chemistry, Gilman Hall, Iowa State University, Ames, IA 50011-311
andrea.fedurcova@stuba.sk

The effect of temperature on retention of 1-methyl-2-piperidinyloxyethyl esters phenylcarbamate was studied. In temperature range under study (0–50 °C) van't Hoff plots [$\ln k_i = f(1/T)$] were linear. In this study changes of enthalpies and entropies of solute transfer (MP to CSP) from retention of van't Hoff plots were determined. The thermodynamic parameters were calculated from van't Hoff linear dependence (the intercept on the Y axis (ΔS_i) and the slope (ΔH_i)). As follows, using Gibbs-Helmholtz equation ΔG_i values were calculated. In temperature range (0–50 °C) this values were negative. The values of thermodynamic parameters were depended on the temperature in this system. The ΔH_i and ΔS_i values decrease with the increase of the length of alkoxy chain. The decrease in enthalpy indicated, that less energy is used up in the association processes of the analyt molecules with the molecules of stationary phase. Change of entropy is characteristic for processes, which are accomplished, in mobile phase. The decrease of values ΔS_i indicates that the probably the occurrence of the

enantiomers is smaller in the stationary phase. The decrease in enthalpy and entropy indicates the decrease in retention.

According to the results of enantiomeric separations using CHIROBIOTIC TAG column it can be concluded:

- the system is enthalpy driven ($\Delta H_i / T \cdot \Delta S_i$) in studied temperature range (for 2-alkoxy substituted enantiomers at 323 K, the values of ratio were $\Delta H_i / T \cdot \Delta S_i \approx 1$ – that means the enthalpy and entropic contribution to the distribution of enantiomers in this system is nearly the same)
- the values of the T_{iso} (isoelectroselective temperature) indicated that in the temperature range was elution order of enantiomers was the same

The conformation changes of stationary phase indicated by nonlinear van't Hoff plot (can be accompanied by the difference in enantiomer adsorption / desorption rates) were not observed.

This research was supplied by the Slovak Grant Agency for Science, VEGA, Grant No. 1/9128/02.

2P-08

OPTIMIZATION OF MSPD BEFORE HPLC ANALYSIS OF PHENOLIC COMPOUNDS IN FRUIT-GREEN TEA

G. KARASOVÁ and J. LEHOTAY

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
karasova.gabriela@centrum.sk

Phenolic compounds are an important group of substances that contribute to several characteristics such as flavour, color, and secondary properties bitterness and astringency of many fruits, vegetables, and beverages. They are also natural antioxidants and have beneficial effects on human health. Knowledge of their levels and forms in plants, foods and increasingly in human diets is of considerable interest. Therefore the analysis of phenols in samples of food and plant origin attracts considerable attention. It can vary from simple colorimetric tests for detection to the use of sophisticated instrumentation for separation, quantitation and characterization. HPLC can provide a rapid response offering high sensitivity and separation efficiencies¹.

Tea is one of the main sources of phenolic compounds. This work is dealing with a sample preparation of tea before HPLC analysis of several phenolic compounds: gallic acid – GA, syringic acid – SyrA, (+)-catechin – C, (-)-epigallocatechin gallate – EGCG and rutin – R. The sample of fruit-green tea was prepared using Matrix-Solid Phase Dispersion – MSPD. A generic MSPD assay developed by Barker² was applied using silica based solid supports as

MSPD sorbents. Five non-polar sorbents were used (Chromabond C8, C18, C18 ec., C18 hydra, C18 f) and methanol or a mixture methanol – water pH 2.5, (80:20, v/v) were tested as elution agents.

HPLC with DAD detector (280 nm) was used for the analysis of extracts. Gradient elution with a mobile phase consisting methanol and water pH 2.5 (adjusted with formic acid) was applied.

The highest extraction yields were achieved by sorbents: C8 or C18 hydra with the mixture methanol – water pH 2.5 (80:20, v/v) as the elution agent: GA – 1.48 mg.g⁻¹, C – 0.47 mg.g⁻¹, EGCG – 40.59 mg.g⁻¹, SyrA – 0.29 mg.g⁻¹, R – 2.33 mg.g⁻¹. RSDs: GA, C, SyrA, R: 2.8 – 7.65 % and EGCG – 18.7 %.

This research was supplied by the Slovak Grant Agency VEGA and Grant No 1/9128/02.

REFERENCES

1. Lee H. S.: *HPLC analysis of phenolic compounds*. In: Food Analysis by HPLC, 2. vyd., str. 775, (Nollet L. M. L., ed.). Marcel Dekker, New York 2000.
2. Barker S. A.: Current Trends and Developments in Sample Preparation LC-GC (1998) 37.

2P-09

STUDIUM RETENCE KYSELÝCH POLÁRNÍCH LÁTEK PŘI HPLC NA REVERZNÍCH FÁZÍCH

MICHAELA HAMERNÍKOVÁ, OLGA KOUBSKÁ, HANA STAŇKOVÁ, ALŽBĚTA MAREŠKOVÁ, ALEXANDRA AFONSO a SYLVA PÍŠOVÁ

*Katedra biofyziky a fyzikální chemie, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
hamernikova@faf.cuni.cz, koubaska@faf.cuni.cz*

Známý fakt, že analýza polárních látek při HPLC na reverzních fázích bývá problémem pro nedostatečnou retenci těchto látek, vede na jedné straně k nutnosti modifikace mobilní fáze silnými elektrolyty, iontopárovými činidly nebo aditivy se specifickými interakcemi, a na druhé straně motivuje výrobce chromatografických kolon k vývoji nových materiálů vhodných jako stacionární fáze pro tyto účely. Naše pracovní skupina se zabývá studiem retence metabolitů melatoninu, především sulfátů 6-hydroxy-melatoninu a *N*-acetylserotoninu, jejichž disociaci nelze potlačit snížením pH. Předcházející studie^{1,2} se zaměřily na iotopárovou chromatografii, kde jsme se potýkali se zhoršenou reprodukovatelností analýz. Tato práce se zabývá na jedné straně modifikací mobilní fáze silnými elektrolyty (fosforečnany, octany, sírany sodné, draselné, amonné), na druhé straně srovnává běžnou stacionární fázi C18 s méně běžnými fázemi (Cyano Supelcosil, Discovery

Cyano, C16Amido, Discovery Zr Carbon C18). Je zkoumán vliv různých solí rozpuštěných ve vodné fázi, jejich koncentrace, pH, teploty, druhu organického rozpouštědla, podílu organického rozpouštědla.

Ukazuje se, že na Zr Carbon C18 a C16Amido fázi dochází pravděpodobně k velmi silné interakci analytu s povrchem kolony, což se projevuje velmi výrazným „chvostováním“ píků zkoumaných sulfátů. Stacionární fáze C18 a kyano poskytovaly srovnatelné výsledky, kolony se mírně lišily selektivitou. Jako organický modifikátor v případě C18 kolon se nejlépe osvědčil methanol s octanem amonným ve vodné fázi, v případě kyano kolon acetonitril s dihydrogenfosforečnanem draselným ve vodné fázi.

Tento projekt byl podporován grantem GA ČR 203/01/D139 a výzkumným záměrem J13/98:11600002

LITERATURA

1. Hamerníková M., Staňková H.: Chem. Listy 97, 619 (2003).
2. Koubská O., Staňková H., Hamerníková M.: Acta Univ. Math. Belli Ser. Chem., v tisku.

2P-10

DETERMINATION OF MALONDIALDEHYDE IN EGG YOLK BY SOLID PHASE EXTRACTION AND HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATHOGRAPHY

S. MARCINČÁK, J. SOKOL, and J. NAGY

*Department of Food Hygiene and Technology, University of Veterinary Medicine, Komenského 73, 041 81, Košice, The Slovak Republic
marcincak@lycos.com*

The organoleptic properties of food are determined by various factors including quality and the chemical modifications to fat^{2,3}. Lipid oxidation is one of the major causes of meat quality deterioration¹. Although fresh shell egg lipids are not easily oxidized, even during storage, oxidation is facilitated when eggs are processed, especially when high temperature treatments are involved. The most important product of polyunsaturated fatty acids decomposition is malondialdehyde (MDA).

An assay for the determination of malondialdehyde (MDA) levels in egg yolk by HPLC is described. The method involves extraction of samples with 10 % trichloroacetic acid (TCA) and reaction of the TCA extract (3 ml) with 2,4-dinitrophenylhydrazine (100 µl, DNPH). After separation of MDA-DNPH complex using solid-phase extraction C₁₈ column (Supelclean, Supelco, USA) samples were eluted with 750 µl of acetonitrile and aliquots of 20 µl acetonitrile were detected by HPLC on re-

versed-phase C₁₈ column (3 µm, Nucleosil, 125 × 3 mm). The flow rate was maintained at 1.0 ml.min⁻¹. The products were eluted isocratically with the mobile phase containing acetonitrile – water – acetic acid (39 : 61 : 0.2; v/v/v) and the UV absorption for all samples with maximum response was observed at 307 nm. The retention time for MDA-DNPH was 6.5 min.

This study was supported by a grant VEGA SR No. 1/8237/01.

REFERENCES

1. Bysrický P., Dičáková Z.: Slov. Vet. Čas. Suplementum 1, 23 (1998).
2. Fenaille F., Mottier P., Turesky R. J., Ali S., Guy P. A.: J. Chromatogr., A 921, 237 (2001).
3. Korimová E., Máté D., Turek P.: Folia Veterinaria 42, 179 (1998).

2P-11

TESTOVÁNÍ SPE KOLONEK PRO ZÁCHYT KORTIKOSTEROIDŮ

PETRA MIKULČÍKOVÁ, MARTINA ROUHOVÁ a KAREL VENTURA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
 petra.mikulcikova@upce.cz

Steroidní látky se řadí mezi steroly a patří do kategorie sloučenin, které mají podstatný vliv na morfologické uspořádání živých organismů a jejich fyziologické funkce. Všechny steroidní hormony mají 17-uhlíkovou cyklopentanoperhydrofenanthrenovou strukturu, se čtyřmi kruhy označovanými A–D (cit.¹). Do této skupiny patří hormony vyráběné kůrou nadledvinek, varlaty, vaječníky a patrně i placentou. Jednotlivé steroidní hormony, jejich prekursory a metabolity se liší počtem a typem substitučních skupin, počtem a umístěním dvojných vazeb a stereochemickou konfigurací².

Důvodem provedené studie bylo nalézt vhodné podmínky a vypracovat metodu pro záchyt níže uvedených analytů z kapalně matrice. K experimentům byly použity steroidy: kortison, kortisol, kortikosteron a deoxykortikosteron. Bylo testováno 9 druhů SPE kolonek – většinou s oktadecylovaným silikagelem (Discovery, Strata, Spec). Extrakce tuhou fází byla prováděna pomocí VISIPREPTM SPE Vacuum Manifold.

Depozit byl uvolněn methanolem a extrakty analyzovány vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií v systému obrácených fází s UV detekcí a výsledky (účinnost, rozptyl) statisticky zhodnoceny.

Z testovaných SPE kolonek byly tři zcela nevyho-

vující, ostatní kolonky byly použity pro zpracování reálných vzorků (léčivo, moč).

Tato práce vznikla s podporou MSM 253100002 a grantu GA ČR 203/03/1062.

LITERATURA

1. Goad L. J., Akihisha T.: *Analysis of Sterols*. Chapman&Hall 1997.
2. Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W.: *Harperova biochemie*, kap. 44 a 48. Praha 1998.

2P-12

STANOVENÍ TRINITROTOLUENU VE VODÁCH

VĚRA JEŽOVÁ^a, JAN SKLÁDAL^b, ALEŠ EISNER^a a KAREL VENTURA^a

^aKatedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bVýzkumný ústav průmyslové chemie, Explosia a.s., 532 17, Pardubice - Semtín, Česká republika
 verajezova@centrum.cz

Nitroaromatické látky a jejich deriváty jsou přítomny v podzemních i pitných vodách jako důsledek manipulace se střeliviny a jinou municí. Ke kontaminaci dochází výstřely, výbuchy či déle uloženou municí v půdě. V oblasti okolo vojenských prostorů a úložišť se nacházejí tyto látky v pitné vodě a tak představují riziko nejen pro člověka ale i pro veškerou rostlinou i živočišnou vegetaci.

Trinitrotoluen (TNT) je toxický, zdraví škodlivý a bývá označován jako podezřelý mutagen. TNT se ve vodě vyskytuje společně se svými degradačními produkty, které představují vysoce reaktivní komponenty. Tyto polární a vysoce rozpustné látky ve vodě bývají více škodlivé než samotný TNT. V ČR chybí norma ustanovující kritické hodnoty TNT ve vodě, ale EPA (the US Environmental Protection Agency) udává, že TNT je toxický při koncentraci 2 µg.l⁻¹ (cit.²).

Pro stanovení nízkých koncentrací TNT ve vodě byly zvoleny dvě techniky¹ – extrakce tuhou fází (SPE) s HPLC/UV detekcí a mikroextrakce na tuhé fázi (SPME) s GC/MS detekcí³. Byly optimalizovány podmínky záchytu (sorbety a rozpouštědla) a určeny detekční limity metod a porovnány výsledky.

Různé druhy SPE kolonek na bázi oktadecylovaného silikagelu byly použity při SPE extrakci. Rozdílly byly nejen v objemu kolonek, ale i v SPE sorbetech použitých pro extrakci. Pro extrakci byly použity SPE kolonky obsahující sorbent C₁₈ a patentovaný polymerní sorbent. Dále byla hledána nejlepší rozpouštědla pro extrakci v souvislosti s nejvyššími extrakčními účinnostmi.

Na SPME extrakci bylo použito křemenné vlákno potažené vrstvičkou polydimethylsiloxan/divylnylbenzenu (PDMS/DVB). Při SPME extrakci byly optimalizovány extrakční časy a teploty. Protože přítomnost solí ve sledovaném roztoku zlepšuje extrakci, byl zkoumán i vliv přítomnosti a množství NaCl na sorpci.

Obě zvolené extrakční techniky (SPE i SPME) umožňují stanovení nízkých koncentrací TNT ve vodných vzorcích. Jsou to rychlé a snadno použitelné metody.

Tato práce vznikla s podporou MSM 253100002, grantu GA ČR 203/02/001 a IG grantu Univerzity Pardubice 340001.

LITERATURA

1. Ježová V., Skládal J., Eisner A., Ventura K.: *Proceeding of the VII. seminar: New trends in research of energetic material*. 158 (2004).
2. Environmental Protection Agency, Health Advisory for TNT, Criteria and Standard Division, Office of Drinking Water, 1989.
3. Psillikakis E., Kalogerakis N.: *J. Chromatogr., A* 938, 113 (2001).

2P-13

ANALYSIS OF ORGANIC ACIDS IN AEROSOLS

PETRA KOTIANOVÁ, BARBARA ROLLINGER, and HANS PUXBAUM

*Institute for Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164/AC - Analytical Chemistry, A-1060 Vienna, Austria
kotianov@centrum.sk*

Natural and man-made sources produce aerosols, which are mixed in the atmosphere. The contribution of individual sources to the air pollution is appreciated by determination of compounds which are typical for sources, so called markers. The markers are metals, inorganic or organic compounds. Our interest is focused on polar organic compounds.

Organic acids play an important role aerosol analyses. They serve as markers of different aerosol sources:

- resin acids for soft wood burning,
- monocarboxylic acids (MCA) for the vegetative detritus,
- 9-hexadecenoic acid for cooking.

The analytical procedure was developed for determination of organic acids in the atmospheric aerosols and several aerosol sources. The polar compounds were extracted with the mixture of methanol/water and acetone from one quarter of the filter under ultrasonic agitation. Then, the SPE was applied to obtain the target organic acids from the extract. Consequently, the organic acids are

turned to the methyl esters via derivatization. The target analytes were then extracted to cyclohexane and determined with GC-MS.

Gas chromatographic measurements were performed on HP-6890 connected directly to a mass selective detector HP-7683 (70eV). The experiments were performed on a capillary column HP-5 MS (30 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 mm film thickness). The injection was done with an auto-sampler HP-7683 in splitless mode.

The details about analytical procedure optimizing and selected data will be presented.

2P-14

IDENTIFICATION OF ADHESIVE FINGER-PRINT BY PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

SHARIF ABUBAKER^a, ANDREJ ORIŇÁK^b, and LADISLAV HALÁS^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Sebha University, Sebha Libya, ^bDepartment of Physical and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of P. J. Safarik, Moyzesova 11, 041 54 Kosice, Slovakia

Gas chromatography (GC) is used for the separation of volatile samples. Different detectors can be used in order to quantify the separated products by the peak area or height.

Analytical pyrolysis, where a pyrolyzer is combined with a gas chromatograph and a mass spectrometer, has been used for a long time for qualitative analysis of non-volatile substances like natural and synthetic polymers. The pyrolyzer thermally degrades the non-volatile substances in an inert atmosphere to more volatile components in order to be able to use the gas chromatograph for the separation and mass spectrometer for qualitative and quantitative identification of the pyrolysis products.

Adhesives is defined as a product that can join two solid surfaces together so that they are joined and kept together by a glue joint. It should be noted that some of the types of adhesive could be used for joining wood, paper, carton, textile and plastic surfaces, and other types of material such as metals and glassware. The physical drying types of adhesives harden when solvents or water in the adhesive evaporate. The aqueous adhesives are normally emulsion adhesives except adhesives based on starch and cellulose (paste).

In this study, pyrolysis technique has been described and pyrolysis of commercial adhesive was presented. The sample has been applied directly to pyrolytic injector by two ways, capillary through the pelletizer and by an especial SGE microsyringe. The system was set up using an on/line pyrolytic injector linked to a capillary column DB-5 to characterize the fingerprint of adhesive

(white glue water-soluble for gluing wood, paper, cork and textile) that can be purchased in the Slovak retail. Analyses have been done at different pyrolysis temperature. Py-GC seems to be very effective method for this proposes because this allows injection of liqued and solid samples.

2P-15

MEASUREMENT OF LOW LEVELS OF CARBOXYHEMOGLOBIN IN BLOOD USING GAS CHROMATOGRAPHY WITH FLAME IONIZATION DETECTOR

JAN CZOGALA and MACIEJ LUKASZ GONIEWICZ

*Department of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Silesia, Jagiellonska St. 4, 41-200 Sosnowiec, Poland
janczogala@wp.pl, mgoniewicz@wp.pl*

Carboxyhemoglobin HbCO is an addition compound of carbon monoxide CO to hemoglobin and is used as a common biomarker of human exposure to CO. Physiological levels of HbCO in blood equals 0.4–0.8 % of total hemoglobin. Even a small exceeding of physiological levels to 2–3 % in a long period (as could happen in case of passive cigarette smokers) may cause negative health effects. The aim of the study was to evaluate analytical method for measurement of low levels of HbCO in a small blood sample (2–3 drops of peripheral blood taken from finger tip).

0.05 ml of blood were collected and mixed with 0.25 ml of water in small glass probe using magnetic stirrer. The glass probe was placed in the hermetic reactor with a piston and a silicon membrane. 0.10 ml of CO liberating agent: potassium ferricyanide $K_3[Fe(CN)_6]$ was added and the reaction mixture was mixed for 30 min using magnetic stirring. The applied conditions allow the complete liberating CO from HbCO. In the next step CO was transferred under the stable pressure on a chromatography sampling loop through the microtube filled with an absorbing agent (0.5 g Ascarite[®], Fluka, Switzerland). CO was analyzed using GC-FID (Varian 3800) with methanization (10% nickel nitrate on Chromosorb G AW 100/120), Molesive 5A Plot column 10m × 0.53mmid × 50µm (Supelco, USA), with stable temperature 30 °C and flow rates of 3 ml.min⁻¹ He, 30 ml.min⁻¹ H₂, 300 ml.min⁻¹ air. Analytical method was calibrated using solutions of HbCO obtained by mixing standard blood samples of 0 % and 100 % HbCO in different ratios. Calibration was performed for lower (0–3 %) and for higher concentrations of HbCO (0–15 %) ($r=0.9962$ and $r=0.9993$, respectively; mean precision RSD=7.14 and 2.85; detection limit=0.23 % HbCO). Calculation of HbCO levels in examined persons blood required correction of analytical data in order to take into consideration the individual dif-

ferences in the hemoglobin blood levels (analyzed using Drabkin's assay).

The evaluated method was applied in order to assess exposure of passive smokers (18 persons) to CO from tobacco smoke. The obtained results varied from 0.24 % to 3.42 %.

2P-16

CHEMILUMINISCENČNÍ STANOVENÍ FORMALDEHYDU VE VZDUCHU

KAMIL MOTYKA, PAVEL MIKUŠKA, ZBYNĚK VEČEŘA a JAN HRDLIČKA

*Ústav analytické chemie, Akademie věd České Republiky, Veveří 97, 611 42 Brno
motyka@iach.cz*

Formaldehyd je nejhodněji zastoupenou karbonylovou sloučeninou v atmosféře. Je významným plynným polutantem v ovzduší a jako produkt fotooxidačních reakcí v troposféře je důležitou složkou fotochemického smogu. Formaldehyd má také významné toxikologické vlastnosti, které se projevují především ve vnitřním prostředí. Je důvodně podezřelý z karcinogenních a mutagenních účinků. Karcinogenita formaldehydu na zvířatech byla prokázána.

Je presentována nová metoda pro kontinuální stanovení formaldehydu ve vzduchu. HCHO je kontinuálně zachytáván do deionizované vody v cylindrickém difúzním denuderu se stékajícím filmem kapaliny. Zachycený formaldehyd v koncentrátu z denuderu je stanoven on-line pomocí průtokového injekčního systému. FIA metoda je založena na chemiluminiscenční reakci, ve které formaldehyd a kyselina gallová reaguje s peroxidem vodíku v silně alkalickém prostředí za vzniku chemiluminiscenčního záření v rozmezí vlnových délek 560–850 nm.

Účinnost záchytu formaldehydu je 100 % při průtokové rychlosti vzduchu 0,5 l.min⁻¹ (průtoková rychlost absorpční kapaliny 336 µl.min⁻¹). Kalibrační závislost je lineární v rozmezí koncentrací 1–300 µg.m⁻³ HCHO. Mez detekce je 0,6 µg.m⁻³ HCHO. Relativní směrodatná odchylka stanovení pro standardní roztok HCHO ve vodě je 2,87 % pro 1.10⁻⁶ mol.l⁻¹ a 1,49 % pro 5.10⁻⁶ mol.l⁻¹ HCHO. Časové rozlišení je 2,5 min. Zpoždění (čas mezi vstupem HCHO do denuderu a změnou signálu) je 2 min. Aceton, kyselina mravenčí, kyselina octová a oxid siřičitý neinterferují. Plynný acetaldehyd interferuje při vyšších koncentracích. Pozitivní interference ozónu a oxidu dusičitého je odstraněna patronou s krystalickým jodidem draselným.

Navržená metoda umožňuje rychlé a citlivé stanovení formaldehydu ve vzduchu. Metoda je instrumentálně jednodušší než běžně používané fluorimetrické stanovení formaldehydu založené na Hantzschově reakci a nabízí srovnatelnou citlivost.

2P-17

NOVÝ BEZKONTAKTNÍ VODIVOSTNÍ DETEKTOR PRO PRŮTOKOVÉ METODY

ZUZANA HOHERČÁKOVÁ a FRANTIŠEK OPEKAR

*UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 8, 128 43 Praha 2
Opekar@natur.cuni.cz*

Bezkontaktní vodivostní detektory (CCD) se vyznačují konstrukční jednoduchostí, jsou dostatečně citlivé a lze je poměrně snadno miniaturizovat. Jejich elektrody jsou izolovány od analyzovaného roztoku, což má příznivý vliv na časovou stabilitu signálu. Vodivostní detekce je vhodná zejména pro stanovení malých anorganických a organických iontů, které jsou běžně používanými optickými metodami obtížně stanovitelné. Elektrická vodivost je obecnou vlastností všech roztoků iontů a je funkcí jejich koncentrace.

Možnost využití CCD pro kapalinovou chromatografii (LC) a další průtokové metody byla dlouho opomíjena. Roku 1988 sice Pungor a spolupracovníci jako první popsali spojení bezkontaktní oscilometrické detekce s konvenční iontovou chromatografií (IC) a referovali o zlepšení stability signálu ve srovnání s detektorem kontaktním¹ – tato práce je považována v oblasti CCD za průkopnickou, ale další zmínka o spojení CCD s IC je však až z roku 2003, kdy Kubáň, Müri a Hauser aplikovali bezkontaktní vodivostní detektor, běžně používaný pro detekci v CZE, na stanovení anorganických iontů iontovou chromatografií² a porovnávali jeho parametry s parametry komerčního kontaktního detektoru³. Další aplikace nebyly zatím publikovány.

Cílem naší práce je vývoj nového bezkontaktního vodivostního detektoru s takovým uspořádáním izolovaných detekčních elektrod, které by vedlo ke zvýšení citlivosti detekce s minimálním vlivem na rozmývání zón. Tento detektor je tvořen dvěma 5 mm tubulárními elektrodami umístěnými přímo na tenkostěnnou teflonovou trubičku, jež může být připojena bezprostředně za chromatografickou kolonu v IC či permeační jednotku v průtokové injekční analýze (FIA-PU).

V současnosti je testováno spojení našeho detektoru s průtokovou injekční analýzou opatřenou permeační jednotkou na příkladu stanovení celkového obsahu oxidu uhličitého a dále také spojení s iontovou chromatografií (IC) na příkladu stanovení vybraných aniontů v povrchové vodě.

Práce byla finančně podporována Fondem rozvoje vysokých škol (grant FRVŠ 1895/2004).

LITERATURA

1. Pál F., Pungor E., Kváts E.: *Anal. Chem.* 60, 2254 (1988).
2. Tanyaniwa J., Galliker B., Schwarz M. A., Hauser P. C.: *Analyst* 127, 214 (2002).
3. Kubáň P., Müri M. A., Hauser P. C.: *Analyst* 129, 82 (2004).

2P-18

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ VYBRANÝCH AGROCHEMIKÁLIÍ NA STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGAMOVÉ ELEKTRODĚ

J. FISCHER^a, L. VAŇOURKOVÁ^a, J. BAREK^a, T. NAVRÁTIL^b, L. NOVOTNÝ^b, B. YOSYPCHUK^b a J. ZIMA^a

*^aUNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, ^bÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
jfisher@natur.cuni.cz*

Aplikace agrochemických přípravků je dnes jen těžko myslitelná bez možnosti jejich kontroly v životním prostředí. Proto je nutné vyvíjet analytické metody pro jejich sledování.

Perspektivní jsou v této souvislosti zvláště moderní polarografické a voltametrické metody vzhledem k jejich vysoké citlivosti, postačující selektivitě a nízké ceně. V poslední době je v této oblasti věnována pozornost stříbrným pevným amalgamovým elektrodám modifikovaným rtuťovým meniskem (m-AgSAE, cit.¹), vzhledem k jejich podobnosti s dodnes nepřekonanými rtuťovými elektrodami, avšak zanedbatelné toxicitě.

2-Nitrofenol, 4-nitrofenol a 2,4-dinitrofenol nacházejí široké využití v zemědělství². Nitroskupina je přítomna i v řadě dalších látek s pesticidními vlastnostmi. Přítomnost snadno redukovatelných nitroskupin otvírá prostor pro jejich elektrochemické stanovení. V tomto příspěvku budou prezentovány konkrétně optimální podmínky pro stanovení těchto látek technikou diferenční pulzní voltametrie (DPV) na m-AgSAE v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹. Uvedeny budou i optimální podmínky pro elektrochemickou předúpravu povrchu meniskové stříbrné amalgamové elektrody.

Dále bude popsáno využití průtokové injekční analýzy (FIA) pro stanovení 4-nitrofenolu s elektrochemickým detektorem využívajícím velkoplošnou m-AgSAE ve „wall jet“ uspořádání. Při využití Brittonova Robinsonova roztoku o pH 6 jako nosného roztoku byl sledován vliv potenciálu elektrody, průtokové rychlosti i dávkovaných objemů vzorku na získaný signál. Pro srovnání byl před elektrochemický detektor zařazen ještě UV detektor měřící

ci při vlnové délce 317 nm. Nalezené optimální podmínky (-1 V , $5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $100 \mu\text{l}$) umožňují stanovit i mikromolární koncentrace s frekvencí analýz až 180 h^{-1} .

Tento projekt byl finančně podporován Fondem rozvoje vysokých škol (projekt FRVŠ 1865/04 G4).

LITERATURA

1. Novotný L., Yosypchuk B.: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
2. Kolektiv autorů SRS: *Seznam registrovaných přípravků na ochranu rostlin 2000*. Státní rostlinolékařská správa, Praha 2000.

2P-19

MONITOROVÁNÍ ÚČINNOSTI FOTOCHEMICKÉ DESTRUKCE NITROVANÝCH DERIVÁTU NAFTALENU

**KAROLINA PECKOVÁ, JIŘÍ BAREK
a JIŘÍ ZIMA**

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6,
128 43 Praha 2
barek@natur.cuni.cz*

Nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH) patří mezi nejvýznamnější polutanty životního a pracovního prostředí. Vzhledem k jejich karcinogenním účinkům je monitorování jejich výskytu v poslední době věnována mimořádná pozornost¹. Roste tak počet laboratoří, jejichž pracovníci přicházejí do kontaktu s těmito nebezpečnými látkami. Proto Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny v Lyonu (IARC) iniciovala mezinárodní studii zaměřenou na vypracování a ověření metod likvidace různých chemických karcinogenů a analytických metod použitelných ke kontrole účinnosti provedené dekontaminace².

V naší studii jsme se zaměřili na studium fotochemické destrukce genotoxických derivátů naftalenu, konkrétně 1-nitronaftalenu (1-NN), 2-nitronaftalenu (2-NN) a 1,5-dinitronaftalenu (1,5-DNN). Fotolýza byla realizována v methanolicích roztocích studovaných látek v UV reaktoru, jehož hlavní částí je středotlaká Hg výbojka. Ke kontrole účinnosti destrukce byly použity spektrofotometrické a elektroanalytické metody. Ty se ukázaly jako výhodnější, protože spektra roztoků po destrukci byla komplikována velkou zbytkovou absorbcí produktů fotolýzy. Při použití diferenční pulsní voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě (DPV na HMDE) bylo prokázáno, že 1-NN a 2-NN se účinkem UV záření rozkládají do tří hodin s nejméně 99,8% účinností. K destrukci 1,5-DNN bylo potřeba šestihodinového ozařování. Vzhledem ke vzniku dalšího polarograficky aktivního produktu v průběhu destrukce byla pozornost dále zaměřena na identifikaci dal-

ších možných reakčních produktů, a to jak při provádění destrukce za atmosférických podmínek, tak v inertní dusíkové atmosféře. Na základě dalších voltametrických experimentů a s využitím techniky GC-MS se podařilo identifikovat dihydroxynaftalen, kyselinu ftalovou a její methylestery. V dusíkové atmosféře probíhá destrukce s menší účinností, o čemž svědčí její pomalejší průběh a menší počet i chemická struktura produktů fotolýzy.

Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt 203/03/0182).

LITERATURA

1. Barek J., Mejstřík V., Muck A., Zima J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 30, 37 (2000).
2. Barek J.: Chem. Listy 80, 904 (1986).

2P-20

VYUŽITÍ NETRADIČNÍCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ 3-NITROFLUORANTHENU A 3-AMINOFUORANTHENU

KAREL ČÍŽEK, JIŘÍ BAREK a JIŘÍ ZIMA

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí,
Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Uni-
verzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2
barek@natur.cuni.cz*

V současné době roste poptávka po citlivých a spolehlivých metodách stanovení stopových množství látek, které znečišťují životní prostředí. Do skupiny látek, jež jsou zvláště nebezpečné, patří nitrované polycyklické aromatické uhlovodíky (NPAH), mezi než se řadí 3-nitrofluoranthen (3-NF), a jejich aminoanalogy (APAH), kam patří 3-aminofluoranthen (3-AF). Výskyt 3-NF byl zaznamenán v nejrůznějších environmentálních matricích hlavně pak v emisích spalovacích procesů¹. 3-NF a 3-AF obsahují elektrochemicky snadno redukovatelnou respektive oxidovatelnou skupinu a tudíž lze k jejich stanovení s výhodou použít moderní polarografické a voltametrické techniky².

Při sledování redukčních dějů se nejčastěji používá rtuťová kapková elektroda. Tato elektroda je v mnoha případech nezastupitelná pro svoje vynikající elektrochemické vlastnosti. Manipulace se rtuťí však vyžaduje vyšší nároky na bezpečnost práce vzhledem k její toxicitě. Proto se hledají materiály, které by dokázaly nahradit rtuť jako elektrodový materiál.

Slibnou alternativou v oblasti redukce jsou netoxické stříbrné tuhé amalgámové elektrody (AgSAE, cit.³), které lze připravit reakcí stříbrného prášku se rtuťí. Podle potřeby pak elektrody mohou pracovat jako vyleštěné nebo modifikované filmem rtuťí. Vlastnosti jsou dány konkrétním uspořádáním. Při hledání optimálních podmínek byl

sledován vliv pH, složení základního roztoku a speciálně u AgSAE i opakovatelnost výsledků a byla věnována pozornost optimalizaci programu předúpravy a kondicionace povrchu pracovní elektrody při stanovení nízkých koncentrací 3-NF.

Další zajímavou novinkou pro sledování oxidačních i redukčních dějů jsou elektrody na bázi borem dopovaného diamantového filmu (DFE, cit.⁴). Ve srovnání s ostatními uhlíkovými elektrodami se DFE vyznačuje mimořádnou stabilitou. Její elektrochemické vlastnosti jsou ovlivněny zejména typem dopantu a jeho koncentrací, morfologickými vlastnostmi, přítomností nediamantového uhlíku a druhem povrchové terminace. Potenciálové okno u DFE bývá relativně veliké (až 3,5 V). V tomto příspěvku bude věnována pozornost využití DFE pro stanovení stopových množství 3-NF na základě jeho redukce a 3-AF na základě jeho elektrochemické oxidace.

Tato práce byla finančně podporována Grantovou agenturou České republiky (grant 203/03/0182).

LITERATURA

1. Jacob J., Karcher W., Belliaro J. J., Dumler R., Bokenke A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 340, 755 (1991).
2. Berek J., Cvačka J., Muck A., Quaiserová V., Zima J.: *Electroanalysis* 13, 799 (2001).
3. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
4. Granger M. C., Xu J., Strojek J. W., Swain G. M.: *Anal. Chim. Acta* 397, 145 (1999).

2P-21

STANOVENÍ PROTINÁDOROVÝCH LÉČIV NA UHLÍKOVÝCH PASTOVÝCH ELEKTRODÁCH

JIRÍ ZIMA, JIRÍ BAREK, ZUZANA PEKAŘOVÁ a PAVLA ČERNÁ

*UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, katedra analytické chemie, UK v Praze, PŘF, Albertov 6, 128 43 Praha 2
zima@natur.cuni.cz*

Ke stanovení protinádorových léčiv se využívají vysoce citlivé analytické metody, které zaručují, že se ani malá množství těchto látek nedostanou mimo prostor svého použití a nekontaminují například životní prostředí. V současné době se k tomuto účelu používají především metody separační, avšak vysoce citlivé moderní elektrochemické metody představují další vhodnou alternativu, a to zvláště ve spojení s některou z jednoduchých předúprav vzorku. V tomto příspěvku budou prezentovány nové metody stanovení mitoxantronu a methotrexatu využívající nemodifikované uhlíkové pastové elektrody (CPE, cit.¹). Při stanovení methotrexatu pomocí diferenční pulsní voltametrie (DPV) na CPE byla dosažena mez stanovitelnosti

2.10^{-6} M, pro adsorpční rozpouštěcí voltametrii (AdSV) na CPE byla mez stanovitelnosti 2.10^{-7} M. Nově vypracované metody byly ověřeny na stanovení methotrexatu v moči, přičemž vlastnímu stanovení předcházela buď extrakce kapalinou (do směsi 2-methyl-2-propanol – diethylether = 1 : 1) či extrakce tuhou fází (LiChrolut RP-18). Výťažky extrakcí byly u obou metod vyšší než 80 %, přičemž výtěžek extrakce tuhou fází se blížil 90 %. Zakoncentrováním vzorku klesla mez stanovitelnosti AdSV na 2.10^{-8} M methotrexatu v moči. Mez stanovitelnosti mitoxantronu pomocí DPV na CPE v prostředí Brittonova-Robinsonova pufru o pH 10 byla 8.10^{-7} M. Nově vypracované DPV stanovení mitoxantronu na CPE bylo využito ke kontrole účinnosti fotochemické destrukce mitoxantronu v přítomnosti peroxidu vodíku. Pomocí DPV na CPE a souběžně i pomocí spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti tak bylo prokázáno, že po 5 hodinách fotochemické destrukce zkoumaný roztok obsahuje méně než 0,5 % původně přítomného množství léčiva a je tak možno ho podrobit biologickým testům na mutagenitu.

JZ a ZP děkují za finanční podporu GA ČR (grant 203/04/0136), JB děkuje MŠMT (výzkumný záměr 113100002).

LITERATURA

1. Pekařová Z.: *Diplomová práce*. UK v Praze, PŘF, Praha 2004.

2P-22

SOLID-STATE REFERENTNÍ ELEKTRODA NA BÁZI PMMA

JAKUB REITER^a, JIRÍ VONDRÁK^a, FRANTIŠEK OPEKAR^b a JANA VELICKÁ^a

*^aÚstav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež, ^bUNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2
reiter@iic.cas.cz,*

Při výzkumu polymerních gelových elektrolytů na bázi polymethylmethakrylátu (PMMA) je nutné brát v úvahu absenci makroskopické kapalné fáze, tudíž nelze používat klasických referentních elektrod¹. Pro tyto zvláštní podmínky byla vyvinuta nová solid-state referentní elektroda se systémem Cd-Cd²⁺, který je realizován kadmiovým drátem zanořeným do PMMA gelového elektrolytu obsahujícího chloristan kademnatý. Gelový elektrolyt byl připraven *in-situ* polymerizací směsi MMA monomeru, MMA oligomeru (s 1 hm. % dibenzoylperoxidu) a 0,31 M roztoku Cd(ClO₄)₂ v propylenkarbonátu².

Vzhledem k absenci kapalné fáze a snadnosti přípravy elektrody je tento systém vhodný nejen pro výzkum poly-

merních elektrolytů^{2,3}, ale také pro měření v nevodných rozpouštědlech⁴. Pro tento účel byl materiál elektrody odlit do skleněné trubice opatřené fritou. Pro zjištění potenciálu elektrody ve vybraných rozpouštědlech byla zvolena metoda cyklické voltametrie ferrocenu a pro sledování stálosti potenciálu metoda chronopotenciometrie. Hodnoty potenciálu PMMA-Cd elektrody v jednotlivých rozpouštědlech jsou uvedeny v tab. I spolu s relativní chybou stanovení potenciálu u souboru 5 stejných elektrod. Potenciály jsou vztaženy vzhledem k nasycené kalomelové elektrodě. Výsledky měření ukazují, že potenciál PMMA-Cd elektrody je dlouhodobě stálý a reprodukovatelný a lze tuto elektrodu využít v uvedených rozpouštědlech. Ve vodném prostředí elektroda není funkční.

Tabulka I

Potenciál elektrody ve vybraných rozpouštědlech a chyba určení potenciálu

Rozpouštědlo	$E(\text{PMMA-Cd})$ [V vs. SCE]	SD [%]
Acetonitril	- 0,470	1,2
Dimethylformamid	- 0,329	0,8
Dimethylsulfoxid	- 0,312	1,5
Methanol	- 0,369	1,4
Propylenkarbonát	- 0,362	1,6

Tato práce byla vypracována za podpory Grantové agentury ČR (grant č. 104/02/0731) a Grantové agentury Akademie věd ČR (grant B4813302).

LITERATURA

- Vondrák J., Sedlaříková M., Reiter J., Hodal T.: *Electrochim. Acta* 44, 3067 (1999).
- Vondrák J., Reiter J., Sedlaříková M., Velická J.: *Solid State Ionics*, v tisku.
- Reiter J., Vondrák J., Sedlaříková M.: *Chem. Listy* 96, 541 (2002).
- Reiter J., Vondrák J., Opekar F., Sedlaříková M., Velická J., Klápště B.: *New reference electrode based on PMMA polymer electrolytes*, 4th *Advanced Batteries and Accumulators, Brno, 15. – 18. června 2003*, str. 118–120. Brno 2003.

2P-23

SLEDOVANIE KATODICKO-ANODICKEJ ÚČINNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO VYLUČOVANIA A ROZPÚŠŤANIA KOVOVÝCH POVLAKOV NA KOMPAKTNÝCH A DISPERGOVANÝCH ELEKTRÓDACH

ZUZANA FEČKOVÁ, LADISLAV LUX,
ĽUBOMÍR PIKNA a MÁRIA HEŽELOVÁ

*Katedra chémie Hutnickej fakulty TU, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko
Lubomir.Pikna@tuke.sk*

Proces elektrochemického vylučovania z fluidného lôžka je obtiažne experimentálne sledovateľný a vyhodnotenie je komplikované. Elektrovyučovanie na prášku Fe imobilizovanom na parafinom impregnovanej grafitovej elektróde (PIGE) môže poskytnúť ďalšie informácie o procese.

Bol sledovaný proces elektrochemického vylučovania na kompaktných podkladoch Fe a PIGE a na PIGE elektróde s imobilizovaným Fe práškom. Porovnanie a vyhodnotenie výsledkov umožnilo vypočítať katodicko-anodickú prúdovú účinnosť procesu, distribúciu prúdu medzi podkladom a práškovými časticami. Vzhľadom na charakter povrchu, na ktorom prebiehalo vylučovanie, bolo potrebné získať aj základné údaje o reprodukovateľnosti sledovaných experimentálnych parametrov.

Na vylučovanie a rozpúšťanie bola použitá galvanostatická technika so sledovaním chronopotenciometrických záznamov. Bolo zistené, že proces prebieha s 80% účinnosťou na PIGE.

Bol vyhodnotený vplyv veľkosti častíc a spôsobu predúpravy, ako aj prúdu rozpúšťania na účinnosť a reprodukovateľnosť procesu.

Reprodukovateľnosť imobilizácie práškového materiálu na elektróde závisí od mnohých objektívnych a subjektívnych faktorov, ktoré sú diskutované v prácach^{1,2}.

Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. GÚ: 1/1108/04(VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

- Pikna Ľ., Lux L., Fečková Z., Gálová M.: *Chem. Listy* 96, 477 (2002).
- Pikna Ľ., Lux L., Fečková Z.: *Chem. Listy* 97, 734 (2003).

2P-24
VYUŽITIE CHRONOAMPÉROMETRIE
A CHRONOPOTENCIOMETRIE PRI ELEK-
TROCHEMICKOM ROZPÚŠŤANÍ Fe PRÁŠKU

LUBOMÍR PIKNA, LADISLAV LUX a ZUZANA FEČKOVÁ

Katedra chémie Hutníckej fakulty TU, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko
Lubomir.Pikna@tuke.sk

Chronoampérometria (CHA) je založená na sledovaní závislosti prúdu od času pri konštantnom potenciáli, pri chronopotenciometrii (CHP) sa využíva polarizácia nepohyblivej elektródy konštantným prúdom a registruje sa časová závislosť potenciálu.

V práci sme sa zamerali na vzájomné porovnanie týchto dvoch metód z hľadiska vplyvu samotného prevedenia oboch metód na proces elektrochemického rozpúšťania rôzne upraveného Fe prášku. Bol vyhodnotený vplyv veľkosti častíc, spôsobu predúpravy, potenciálu a prúdu rozpúšťania na hodnotu celkového náboja rozpúšťania častíc ako aj chyby meraní pri oboch metódach.

Presnosť nanášania Fe prášku na pracovnú elektródu bola vypočítaná z hodnôt celkového náboja a jej hodnota je 12 % pre (CHP) a 4,2 % pre (CHA). Hodnota celkového náboja sa mení s potenciálom pri ktorom je realizovaný (CHA) experiment – klesá smerom k pozitívnejšiemu potenciálu, avšak nezávisí od hodnoty prúdu pri ktorom prebieha (CHP) meranie. Z uvedeného dôvodu je možno hodnotiť z pohľadu správnosti výsledkov o celkovom náboji a teda množstve imobilizovaného práškoveho materiálu na elektróde chronopotenciometriu ako metódu poskytujúcu relevantné výsledky. Reprodukovateľnosť imobilizácie práškoveho materiálu na elektróde závisí od mnohých objektívnych a subjektívnych faktorov ktoré sú diskutovateľné v predchádzajúcich prácach^{1,2}.

Autori ďakujú grantovej agentúre SR za podporu. Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. GÚ: 1/1108/04 (VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

1. Píkna E., Lux L., Fečková Z., Gálová M.: Chem. Listy 96, 477 (2002).
2. Píkna E., Lux L. Fečková Z.: Chem. Listy 97, 734 (2003).

2P-25
STUDIUM INTERFERENCIÍ PŘI ANALÝZE
FLUORIDŮ V MOČI POMOCÍ ISE

MARIE JÁNOŠOVÁ^a, DAVID MILDE^a, PETR HORNÍK^a a KVĚTOSLAVA NOVÁKOVÁ^b

^a*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta Uni-*

verzity Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, ^b 1. stomatologická klinika, Lékařská fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, Palackého 12, 772 00 Olomouc
david.milde@upol.cz

Ke stanovení fluoridů v moči se v dnešní době běžně používá fluoridová iontově selektivní elektroda (ISE), která patří k neúspěšnějším ISE vůbec. Hlavním interferentem jsou OH⁻ ionty, jejichž větší aktivita zmenšuje využitelné rozmezí hodnot pF. K eliminaci tohoto problému se běžně k analyzovaným roztokům přidává tlumivý roztok, který upraví pH na optimální hodnotu 5–6,5. Při stanovení fluoridů dále interferují následující kationty: Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ a kationty některých dalších kovů vyskytujících se v moči ve velmi nízkých koncentracích. Uvedené kationty mohou tvořit fluorokomplexy nebo málo rozpustné soli, které způsobují pokles aktivity fluoridových iontů. Jiné metody stanovení fluoridů jsou v porovnání s potenciometrií pracnější a zdlouhavější.

Při studiu interferencí byly vedle vlastního stanovení fluoridů s ISE prováděny analýzy výše uvedených kationtů atomovou absorpční spektrometrií. Stanovení Ca a Mg bylo provedeno plamenovou atomizační technikou (v plameni acetylen – vzduch) s využitím modelových kalibračních roztoků a přidávkem lanthanité soli při analýzách Ca. Pomocí elektrotermické atomizace v grafitové kyvetě se stanovovaly Fe a Al. Při vyhodnocování experimentálních výsledků bylo kromě statistických metod provedeno studium konstant stability fluorokomplexů s potenciálními interferujícími kationty v reálných vzorcích moče.

Autoři děkují MŠMT za finanční podporu v rámci projektu MSM 153100013.

2P-26
STANOVENÍ ANTIOXIDAČNÍ KAPACITY
LIDSKÉHO ORGANISMU

HANA STRÍTECKÁ a PAVOL HLÚBIK

Katedra vojenské hygieny, Vojenská lékařská akademie JEP, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové
Stritecka@pmfhk.cz

Antioxidační kapacita je schopnost organismu zachytit, odstranit, případně i zabránit tvorbě nadměrného množství ROS (reactive oxygen species). Každý ROS má své „scavengers“, resp. antioxidanty, které jsou schopny zablokovat jejich účinek. Dojde-li k nerovnováze ve prospěch prooxidantů dochází k tzv. oxidačnímu stresu. Z oxidačního stresu vzniká řada poškození a nemocí, které se nazývají „choroby z volných radikálů“ (diabetes, nádory, stárnutí, svalová onemocnění, Parkinsonova choroba aj.)^{2,4}.

Oxidační stres lze kvantifikovat několika způsoby. Jedná se buď o detekci volných radikálů, což je poměrně

složité vzhledem k jejich fyzikálním a chemickým vlastnostem, a nebo se měří produkty oxidačního stresu. Tato měření jsou mnohem jednodušší a je k dispozici široká paleta markerů (posouzení lipoxidace, poškození proteinů, obsah látek s antioxidační schopností...)¹.

Jedním z markerů antioxidačního stavu organismu, je sérové množství vitamínu E, A a β -karoten. Vitaminy A, E i β -karoten se extrahují ze séra hexanem, po jeho odpaření v proudě dusíku se rozpustí ve směsi etanolu a acetonitrilu. Tento roztok se aplikuje do kapalinového chromatografu, kde se na koloně s reverzní fází postupně od sebe oddělí retinol, lykopen, α -tokoferol a β -karoten. HPLC se 4-kanálovou spektrofotometrickou detekcí umožňuje proměřit spektra při 4 vlnových délkách, to znamená stanovení všech čtyř sledovaných analytů z jednoho nástříku. Metodika použitá v naší studii byla modifikována podle Sowell³ a Talwar⁵.

Tato práce vznikla s podporou grantového výzkumného úkolu „Projekt Podpory zdraví“ No 9156/2004.

LITERATURA

1. Cao G., Prior R. L.: Clin. Chem. 44, 1309 (1998).
2. Cord J. M.: Am. J. Med., 108, 652 (2000).
3. Sowell A. L., Huff D. L., Yeager P. R.: Clin. Chem. 40, 411 (1994).
4. Štípek S.: *Antioxidanty a volné radikály ve zdraví a nemoci*. Grada Publishing, 2000.
5. Talwar D.: Clin. Chim. Acta 270, 85 (1998).

2P-27

STANOVENÍ VITAMÍNU C V LIDSKÉM SÉRU

**HANA STRÍTECKÁ^a, PAVOL HLÚBIK^a
a JOSEF BIS^b**

^a Katedra vojenské hygieny, Vojenská lékařská akademie JEP, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, ^b I. Interní klinika, Fakultní nemocnice Hradec Králové, Sokolská 581, 500 05 Hradec Králové, Česká republika
Stritecka@pmfhk.cz

Vitamin C je esenciální, ve vodě rozpustný mikronutrient, který je nezbytný pro normální funkci organismu. Lidé, primáti a morčata díky mutaci v genetickém kódu L-gulonolaktónoxidasu, enzymu nezbytného pro biosyntézu vitamínu C, ztratili schopnost tento vitamin ve svém organismu syntetizovat. Proto musí přijímat vitamin C v potravě, zejména v čerstvé zelenině a ovoci. Příznaky nedostatku tohoto vitamínu u člověka jsou známy od starověku, ale intenzivnější výzkum antiskorbutického faktoru začal až po 1. světové válce, kdy bylo stanovena jeho konstituce a byl pojmenován jako vitamin C. Vitamin C je důležitý ve vodě rozpustný antioxidant působící v biologických tekutinách, kde snadno vychytává reaktivní kyslí-

kové a dusíkaté radikály a tím efektivně chrání ostatní substráty před oxidativním poškozením. Antioxidační účinek askorbátu spočívá v tom, že redukuje anorganické i organické radikály, jako $O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , HO^{\cdot} , hydrofilní RO_2^{\cdot} , NO_2^{\cdot} a reaguje s 1O_2 a HClO. Působí rovněž jako kooxidant při regeneraci α -tokoferolu, když při eliminaci radikálů rozpustných v tuku vznikají tokoferoxylové radikály, přičemž se mění na askorbylový radikál. Tato jeho funkce je potenciálně velmi důležitá, neboť tak zabraňuje prooxidačnímu působení α -tokoferolu. Vitamin C je považován za ideální antioxidant, protože obě jeho formy, askorbát i askorbylový radikál mají nízký jednoelektronový redukční potenciál.

Za vitamin C je všeobecně považován reversibilní oxidačně-redukční systém, který tvoří kyselina L-askorbová (γ -laktón 2-oxo-L(-)-gulonové kyseliny) a kyselina L-dehydroaskorbová (γ -laktón 2,3-dioxo-L(+)-gulonové kyseliny). Obě kyseliny mají stejnou biologickou aktivitu.

Podle metody, která je modifikovaným postupem podle Margolise a Kalla, je v první fázi nutno stabilizovat vitamin C v séru roztokem dithiothreitolu a následně ho extrahovat ze séra do roztoku kyseliny metafosforečné. Po aplikaci extraktu do kapalinového chromatografu se kyselina askorbová isokraticky oddělí na koloně a v konečné fázi se stanoví elektrochemicky detektorem Coulochem II (cit.^{1,2}).

Tato práce vznikla s podporou grantového výzkumného úkolu „Projekt Podpory zdraví“ No 9156/2004.

LITERATURA

1. Kall M. A., Andersen C.: J. Chromatogr., B 730, 101 (1999).
2. Margolis S. A., Davis T. P.: Clin. Chem. 34, 2217 (1988).

2P-28

STANOVENÍ OBSAHU VYBRANÝCH MINERÁLŮ V LIDSKÉM POTU

**HANA STRÍTECKÁ^a, JIŘÍ CHALOUPKA^a,
LADISLAV SVOBODA^b a PETR BĚLINA^b**

^a Katedra vojenské hygieny, Vojenská lékařská akademie JEP, Třebešská 1575, 500 01 Hradec Králové, ^b Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Universita Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 53210 Pardubice
Stritecka@pmfhk.cz, Ladislav.Svoboda@upce.cz

Příslušníci hasičského záchranného sboru a někteří specialisti armády České republiky jsou při výkonu povolení vystaveni extrémním klimatickým podmínkám. Při dlouhodobé expozici zvýšeným klimatickým faktorům, fyzické zátěži a nevhodné kompenzaci následků této expo-

zice dochází v lidském organismu k řadě fyziologických reakcí, které mohou vyvolat i závažné zdravotní důsledky.

U pracovníků, kteří používají během výkonu povolení ochranné oděvy, dochází při fyzické práci v teplém nebo horkém prostředí ke zvýšeným ztrátám tělesných tekutin i minerálů. Ztráty okolo 5 % tělesné hmotnosti sice zhoršují práce schopnost organismu, ale je to jev reparable. Při vyšších ztrátách tekutin a minerálů již dochází k přetížení organismu s možností kolapsu, jenž v extrémních případech může končit i smrtí. Z důvodu ochrany zdraví, pro optimální stanovení pracovního a odpočinkového režimu pracovníků v ochranných oděvech, je potřeba znát přibližné ztráty tekutin a minerálů při daném typu fyzické a termické zátěže. Tyto ztráty jsme se v rámci výzkumného úkolu „*Návrh pitného a stravovacího režimu a optimální doby pobytu hasičů v ochranných oděvech při specifických činnostech*“ pokusili stanovit.

U vybrané skupiny příslušníků HZS a AČR byly stanoveny ztráty tekutin a minerálů při simulovaných záchranných akcích. Ztráty tekutin byly stanoveny na základě rozdílu hmotnosti probandů před a po vlastním výkonu. Obsah Na^+ a K^+ iontů byl stanovován pomocí plamenové fotometrie – metodou optické emisní spektrometrie (AA spektrometr GBC Avanta 906, emisní čára pro Na 589,6 nm, pro K 766,5 nm, budící zdroj plamen acetylen – vzduch) a Cl^- iontů pomocí iontové kapalinové chromatografie (sep. kolona Separon HEMA-S 1000 Q-L 150×3 mm, 10 μm , předkolonka 30×3 mm se stejným sorbentem, fotomet. detektor LCD 2040, mobilní fáze – vodný roztok hydrogenftalanu draselného o koncentraci 6 mmol.l^{-1} a pH 4). Na základě zjištěných koncentrací minerálů v odebraném potu a celkových ztrát tekutin byly spočteny skutečné ztráty minerálů během celé doby výkonu.

Tato práce vznikla s podporou grantového výzkumného úkolu RN 2002 2003 003.

2P-29

APPLICATION OF ANALYTICAL METHODS IN ASSESSING EXPOSURE OF HUMANS TO CARBON MONOXIDE

MACIEJ LUKASZ GONIEWICZ and JAN CZOGALA

*Department of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Silesia, Jagiellonska St. 4, 41-200 Sosnowiec, Poland
mgoniewicz@wp.pl, janczogala@wp.pl*

Carbon monoxide CO is a common environmental pollutant and toxic agent. The exposure to this compound is very rarely quantified (esp. the correlation of dose vs. biological effect). In order to estimate the exposure to CO the detailed inventory of all emission sources and their

quantification are required. The other approach to assess exposure is measuring the biomarker that is blood level of carboxyhemoglobin HbCO (the addition compound of CO to hemoglobin). The accurate assessment of exposure to CO requires accurate and precise analytical tools.

From analytical point of view it is very important whether the analysis is performed continuously over time accurately in the source of emission or in the laboratory after sampling. The selection of analytical method is determined by possible range of measurable concentrations, but also by a number of performed analyses. The availability of analytical apparatus and an economic aspect are the other factors that must be considered. To analyze CO in ambient air different analytical methods can be applied like e.g. non-dispersive infrared photometry (which is a reference method), gas chromatography, controlled-potential electrochemical analysis, galvanic cells, coulometric analysis, mercury replacement method, dual-isotope fluorescence, catalytic combustion/thermal detection, second-derivative spectrometry, Fourier-transform spectrometry, colorimetric analysis (application of indicator tubes). Most of the above-mentioned methods can be used to monitor concentration in the source of emission such as a chimney, a smoked cigarette or a highway. Global tropospheric CO distribution is monitored using IR sensors with laser source aboard the satellite. On the other hand, small person exposure monitors (PEMs) were developed in order to measure CO concentrations accurately in the microenvironmentals where people usually live or work.

Because the exposure to CO is complex, the more accurate assessment can be achieved by measuring the blood levels of carboxyhemoglobin. Analysis of HbCO can be performed directly by UV/Vis spectroscopy or indirectly after quantitative liberating of CO from HbCO (e.g. by gas chromatography). Alternatively, the concentration of CO in exhaled air, that correlates with HbCO blood level, can be measured with portable monitors.

2P-30

NEPŘÍMÉ SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ UHLÍČITANŮ

MILENA GERMANIČOVÁ a PŘEMYSL LUBAL

*Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 61137 Brno
germi@email.cz*

Některé z aniontů (např. uhličitany, halogenidy, kyanidy, aj.), které neposkytují po reakci s organickým činidlem barevný produkt jako v případě většiny kationtů kovů, lze analyzovat na základě konkurenční reakce s barevným méně stabilním komplexem. Pomocí této chemické reakce lze stanovit anionty spektrofotometricky nebo chromatograficky¹.

Uhličitany tvoří stabilní komplexy s *f*-prvky. Toho se využívá pro jejich nepřímé stanovení vhodným barevným

detekčním systémem (uran(VI)-Arsenazo 3, uran(VI)-PAR), který je v přítomnosti uhličitánů odbarvován v důsledku tvorby stabilnějšího uranyl(trikarbonátového) komplexu (pH 8, $c_U = (4,2-25,0) \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $-\log c_{\text{karb}} = 1,4-6,5$). Jako vhodnější se ukázal systém uran(VI)-PAR z důvodu vyšší citlivosti, meze detekce a stability systému. Bylo dokázáno, že se nejdříve v rozmezí koncentrací $10^{-7}-10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ hydrogenuhličitanu tvoří ternární komplex $\text{UO}_2\text{L}(\text{CO}_3)$, kdežto v rozmezí koncentrací $10^{-3}-10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ hydrogenuhličitanu dochází k tvorbě binárního komplexu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Naměřená data byla vyhodnocena za výše uvedených optimálních experimentálních podmínek pomocí chemometrické metody umělých neuronových sítí² (ANN) a demonstrováno, že metoda je použitelná pro stanovení hydrogenuhličitanu v českých a moravských minerálních vodách a není zatížena systematickou chybou. Relativní chyba stanovení nepřesáhla 5 %. Navrženou metodu lze použít i pro současné stanovení uranu(VI) a hydrogenuhličitanu v reálných vzorcích, což má velký význam pro stanovení speciace uranu v přírodních vodách³.

Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky (grant 203/02/1103).

LITERATURA

1. Verchère J. F., Dona A. M.: *Analisis* 20, 437 (1992).
2. Zupan J., Gasteiger J.: *Neural Networks in Chemistry and Drug Design*, Wiley-VCH, New York 1999.
3. Meinrath G.: *Speciation of Uranium(VI) by Advanced Spectroscopic and Data Treatment Techniques*, Technische Universität/Bergakademie Freiberg 2000.

2P-31

ZHODNOCENÍ VYBRANÝCH REAKCÍ PRO SPEKTROFOTOMETRICKÉ MIKROSTANOVENÍ PLATINY

LUMÍR SOMMER a ŠIMON VOJTA

*Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 Brno
sommer@fch.vutbr.cz*

Stanovení mikrokoncentrací platiny je stále aktuální pro její vzrůstající obsah v objektech životního prostředí, její použití jako účinných katalyzátorů i anti-karcinogenní účinek některých komplexů Pt(II). V poslední době vzbudily pozornost spektrofotometrické metody s vysokou citlivostí na bázi iontových asociátů chloro- a thiokyanato-komplexů

Pt(IV) s bazickými barvivy typu rhodaminů¹ a zvláště pak molybdatokomplexů Pt(IV) s basickými barvivy^{2,3}. Navržené postupy však nedávaly reprodukovatelné výsledky, měly nekonstantní citlivost a byly nepoužitelné pro stanovení platiny v reálných vzorcích. Osvědčil se teprve

modifikovaný a optimalizovaný postup na bázi asociátu molybdatokomplexu Pt(IV) s rhodaminem B v prostředí 0,73 M-HClO₄ a 0,06 % polyvinylalkoholu, který dovoluje s vysokou reprodukovatelností stanovit 0,02–0,2 μg Pt ml⁻¹ při $\epsilon = 9,11 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ při 577 nm. Pt(II) tuto reakci nevykazuje. Ve zředěných vodných roztocích byla však prokázána parciální hydrolyza a kvace PtCl₆²⁻, která ovlivňuje reaktivitu Pt(IV) a také citlivost spektrofotometrického stanovení. Zvýšenou selektivitu vykazuje starší metoda s SnCl₂ (cit.⁴) po optimalizaci a modifikaci na bázi asociátu složitějšího ternárního komplexu Pt(II) s rhodaminem B v prostředí 1,5 M-HCl a 0,06 % polyvinylalkoholu pro 0,1–3 μg.ml⁻¹ Pt s $\epsilon = 1,86 \cdot 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ při 571 nm, která je také vhodná pro stanovení platiny v odpadních vodách a v moči.

LITERATURA

1. Pillar A. R., Ouseph P. P., Ramachandra K. K., Rao T. P.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 41, 787 (1996).
2. Li Z., Wang J., Xu Q.: *Mikrochim. Acta* 118, 43 (1995).
3. Pazourek J., Havel J.: *Mikrochim. Acta* 133, 341 (2000).
4. Ayres G. H., Meyer A. S.: *Anal. Chem.* 23, 299 (1951).

2P-32

PRECONCENTRATION OF CHROMIUM, MOLYBDENUM AND VANADIUM ON MODIFIED SILICA AND AMBERLITE XAD SORBENTS IN THE PRESENCE OF CATIONIC SURFACTANTS AND THEIR DETERMINATION BY ICP-AES

KARINA MARTYNKOVÁ, and LUMÍR SOMMER

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry,
612 00 Brno
kmartynkova@email.cz*

The retention efficiency of Cr(VI), Mo(VI), V(V) on modified hydrophobic silica sorbents Separon SGX C 18, Separon SGX C8 and Amberlite XAD-2 was studied under various conditions. The formation of ion associate with cationic surfactants: dodecylbenzylammonium bromide (Ajatin), tetradecylbenzyltrimethylammonium chloride (Zephyramine) and benzylidimethylhexadecylammonium chloride or chelates in the presence of chelating agents such as 4-(2-Pyridylazo)resorcinol or 8-Hydroxyquinoline were tested and various ion interaction mechanisms were assumed during the sorption process. Sample solutions were pumped through the activated microcolumns and the metal species were eluted with selected elution agents. Eluates were partly evaporated under an infra-red lamp and the aqueous solutions of the eluent were finally analy-

zed by the ICP-AES. An echelle-based instrument IRIS AP (Thermo Jarrel Ash) containing a CID detector was used for the measurements. The retention conditions such as pH, metal and component concentrations, sample volume, the possible interferences or flow rate and the final ICP-AES procedure were optimized as well. The preconcentration factors, calibration plots and detection limits were evaluated statistically. $100 \pm 3\%$ recovery values were found for $\geq 0,5 \mu\text{g}$ Cr, Mo or V when retained from 50–500 ml sample solutions. Differences in the behaviour of redox speciations Cr(VI) and Cr(III) or V(V) and V(IV) during the sorption on columns and the ICP-AES evaluation were also examined. The procedure was applied for the determination of Cr, Mo, V in mineral, river, potable and sea waters.

2P-33

APPLICATION OF FT-IR SPECTROSCOPY IN QUANTITATIVE ANALYSIS OF PECTIN ESTERS

**V. SASINKOVÁ^a, A. MALOVÍKOVÁ^a,
Z. HRMÁDKOVÁ^a, C. S. PAPPAS^b,
P. A. TARANTILIS^b, M.G. POLISSIOU^b,
and A. EBRINGEROVÁ^a**

^aInstitute of Chemistry, Slovak Academic of Sciences, 845 38 Bratislava, Slovakia, ^bDepartment of Science, Laboratory of Chemistry, Agricultural University of Athens, 75 Iera odos, 118 55, Athens, Greece
chemsasi@savba.sk

Pectin is an acidic plant polysaccharide which is widely used in foods, pharmacy, and many other industries. This multifunctionality of pectin originates mainly from the degree of methylesterification of carboxyl groups which influences the solubility, gelling, stabilizing, and emulsifying properties. The functional properties can be enhanced or even changed by introducing new functional groups onto the pectin polymer backbone¹⁻⁴.

Pectinates with benzyl and decyl ester groups were prepared by alkylation of the tetrabutylammonium salt of pectic acid with benzyl and decyl bromides, respectively. The degree of esterification (DE) of these pectin derivatives was determined by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) and curve-fitting method. A linear relationship between the DE and the ratio of the peak area at 1745 cm^{-1} to the sum of the peak areas at 1745 and 1608 cm^{-1} was established with a high correlation coefficient 0.98. The deconvolution analysis using the curve-fitting method allowed the elimination of spectral interferences from other cell wall components. The limits of the above method are given by DE 6 % and 93 %. This method is applicable in analysis of natural or synthetic mixtures and/or crude substances.

This work was financially supported by the Slovak Grant Agency VEGA project No 2/3162/23, the Agency for Support of Science and Technique, project APVT-51-015802, and the Hellenic Ministry of Development, General Secretariat of Research and Technology (program code No. 2013555).

REFERENCES

1. Crescenzi V., Callegaro L.: *PTC Int. Appl. WO 93 14129*, 1993 (CA 120, 301518).
2. Klavons J. A., Bennet R. D.: *J. Food Sci.* 60, 513 (1995).
3. Sinitsya A., Čopíková J., Prutyánov V., Skoblyá S., Machovič V.: *Carbohydr. Polym.* 42, 359 (2000).
4. Morris G. A., Hromádková Z., Ebringerová A., Malovíková A., Alföldi J., Harding S.: *Carbohydr. Polym.* 48, 351 (2002).

2P-34

COMPARISON OF ¹³C NMR AND ¹³C CP/MAS NMR SPECTROSCOPY OF SOIL HUMIC ACIDS

**FRANTIŠEK NOVÁK^a, RICHARD HRABAL^b,
and JIŘÍ BRUS^c**

^aISB AS CR, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, ^bNMR laboratory, ICT Praha, Technická 1905, 166 28 Praha 6, ^cNMR laboratory, IMC AS CR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 – Petřiny, Czech Republic
novakf@dale.uek.cas.cz, Richard.Hrabal@vscht.cz, brus@imc.cz

¹³C NMR spectroscopy is regarded as one of most important methods for studying chemical structure of humic acids (HA). The liquid state ¹³C NMR (LS), employed for soluble humic substances (HA, fulvic acids), needs long signal accumulation. For this reason, many researches prefer solid state NMR spectroscopy, especially the CP/MAS (cross polarization, magic angle spinning) technique. The aim of our study was to compare quantitative LS ¹³C NMR spectra of HA with those measured by ¹³C CP/MAS NMR.

The humic acids F and O were isolated from Cambisol A_p horizons (Chelčice area, South Bohemia) by using the standard method¹. The LS ¹³C NMR spectra of HA 0.1M NaOD were measured on Bruker Avance DRX 500 spectrometer in. Recycle time 5 s and inverse gated decoupling pulse sequence were used. The ¹³C CP/MAS NMR spectra were measured on the Bruker Avance 500 spectrometer. ¹³C NMR spectra were divided into regions 0–45 (aliphatic C nuclei), 45–110 (O-alkyl and peptidic C), 110–160 (aromatic and phenolic C), and 160–220 ppm (carboxyl and carbonyl C). The correction of CP spectra² was made by subtracting the integral intensity of the band

of 190–220 ppm area from the band of 110–140 ppm. Aromaticity f_a was calculated as the ratio of integrated intensities $I(110-160)/I(0-160)$.

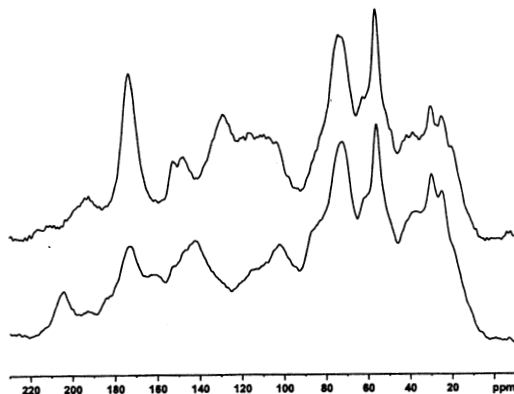


Fig. 1. ^{13}C CP/MAS NMR solid-state spectra of soil humic acids O and F (below). NMR parameters: Spectrometer Bruker Avance 500, working frequency 500.18 MHz (^1H) and 125.5 MHz for ^{13}C , magic angle spinning rates 8–10 kHz, contact time 1 ms, repetition time 5 s, number of scans approx. 2000, line broadening 50 Hz.

The ^{13}C CP/MAS NMR spectra are shown on Fig. 1. Table I lists the main spectral data of the HA studied. Results show, that the CP technique overestimates aliphatic carbons and underestimates considerably aromatic C. The differences in carbonyl and carboxyl signal areas are probably due to long distance of these C atoms from nearest hydrogen atom, which causes poor cross-polarization, and/or by baseline distortion at the end of spectrum. The results received by correction of CP spectra according to Conte et al.² are inconsistent with results of LS spectra; it is no reason to decrease calculated aromaticity of HA by subtracting the intensity of the 190–220 ppm area.

Table I

Aromaticity f_a and C distribution in studied HA. Methods: LS, liquid state ^{13}C NMR; CP, ^{13}C CP/MAS NMR; CP*, ^{13}C CP/MAS NMR with correction in the 110–160 ppm area

Sample	method	Area / ppm				f_a
		0–45	45–110	110–160	160–220	
O	CP	21.6	43.1	19.7	15.6	0.23
O	CP*	21.6	43.1	14.6	20.7	0.18
O	LS	16.4	31.3	41.1	11.2	0.46
F	CP	20.9	41.9	20.9	16.3	0.25
F	CP*	20.9	41.9	17.5	19.7	0.22
F	LS	11.9	41.0	26.5	20.5	0.33

The ^{13}C CP/MAS technique of HA, usually considered to be better than semi-quantitative method, is very useful for routine analysis of HA and samples of soil or coal. Nevertheless, it seems that true quantitative characterization of HA by using solid state NMR needs application of more accurate techniques than CP, e. g. total sideband suppression (TOSS) or DP/MAS (direct polarization) with CP/T₁-TOSS correction for incomplete relaxation³.

This work was supported by Grant Agency of the Czech Republic (No. 206/02/1504) and by Research Plan Z6 066 911 of the Institute of Soil Biology, AS CR.

REFERENCES

1. Ponomareva V. V., Plotnikova T. A.: in: *Agrochimičeskije metody issledovanija počv.* (A. V. Sokolov, ed.), str. 47. Nauka, Moskva 1975.
2. Conte P., Piccolo A., van Lagen B., Buurman P., de Jager P. A.: *Geoderma* 80, 339 (1997).
3. Mao J.-D., Hu W.-G., Schmidt Rohr K., Davies G., Ghabbour E. A., Xing B.: *Soil Sci. Am. J.* 64, 873 (2000).

2P-35

HODNOTENIE REAKTIVITY PRÁŠKOVÝCH Fe ČASTÍČ MONITOROVANEJ NA ZÁKLADE REAKCIE S NITROBENZÉNOM

MÁRIA HEŽELOVÁ^a, DANIELA KLADEKOVÁ^b, LADISLAV LUX^a a ŠTEFAN NIŽNÍK^c

^aTechnická Univerzita, Hutnícka fakulta, Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice, ^bÚstav chemických vied, Katedra analytickej a fyzikálnej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice, ^cTechnická Univerzita, Hutnícka fakulta, KNM, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko
Maria.Hezelova@tuke.sk

Práškové železo ako jeden zo základných východiskových materiálov pre potreby práškovej metalurgie je málo ušľachtilé, podlieha korózii, resp. na jeho povrchu sa môžu tvoriť tenké pasivujúce vrstvy. Pre praktické účely je výhodné modifikovať povrch napríklad elektrochemickým vylúčením povlaku iného vhodného kovu alebo kovov. Informácie o reaktivite povrchu základného materiálu môžu pozitívne ovplyvniť proces elektrolytického pokovovania.

V predkladanej práci sa pre hodnotenie reaktivity železného prášku použila reakcia práškoveho Fe s nitrobenzénom (ďalej NB). Tá patrí do skupiny reakcií, ktorým sa v poslednom období venuje množstvo prác, okrem iného, aj za účelom odstraňovania nebezpečných látok zo životného prostredia^{1–3}. Povaha povrchov tuhých látok môže byť značne rozdielna. Vzhľadom na obmedzenú pohyblivosť povrchových častíc je štruktúra povrchov

tuhých látek zložitá. Počet aktivních míst na povrchu je ovlivňován aktivacím procesem – čím účinnější je proces aktivace, tím více bude aktivních míst na povrchu, a tím vyšší bude reaktivita prášku a následně rychlost řubové reakce na povrchu. Přítomnost hydroxidů nebo oxidů Fe(II) a Fe(III) na povrchu práškového materiálu, která může být důsledkem tak aeróbní, jako aj anaeróbní oxidace, je příčinou pasivace Fe částice. Pasivující vrstva na povrchu Fe inhibuje probíhající proces. Na základě mikroskopických snímků možno porovnat tvar a strukturu částic pro neupravený železný prášek s prášky s různou mírou pasivace povrchu. Našla se korelace mezi reaktivitou a stavem povrchu prášku různé zrnitosti frakcie. Podobné výsledky získali aj při zkoumání vlivu pH reakční soustavy na redukci NB. Z experimentálních výsledků je zřejmé, že čím je hodnota pH prostředí vyšší, tím pravděpodobnější je vznik hydroxidů nebo oxidů na povrchu Fe prášku, což je v souladu s publikovanými výsledky^{1,4}. Rychle vznikající adsorpční vrstva pasivuje povrch částice a představuje bariéru pro transport NB k aktivním místům, což následně projevuje poklesem rychlosti zkoumaného procesu.

Príspevok vznikol s podporou GA SR, č. 1/9038/02 (VEGA), 1/1108/04(VEGA) a APVT č. 20-002202.

LITERATÚRA

1. Agrawal A., Tratnyek P. G.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 153 (1996).
2. Clayton J. C., Rao P. S. C., Annable M. D.: *J. Hazard. Mater.* B96, 65 (2003).
3. Lavine B. K., Auslander G., Ritter J.: *Microchem. Jour.* 70, 69 (2001).
4. Delvin J. F., Klausen J., Schwarzenbach B. P.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 1941 (1998).

2P-36

ANALÝZA VYŠŠÍCH UHLOVODÍKŮ METODOU MALDI-TOF

JOSEF CVAČKA^a a ALEŠ SVATOS^{b,a}

^aÚstav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha 6, ^bMax-Planck-Institute for Chemical Ecology, Winzerlaer Str. 10, D-07745 Jena, Germany
cvacka@uochb.cas.cz, svatos@ice.mpg.de

Tradiční metodou analýzy komplexních směsí uhlovdíků je plynová chromatografie, která při použití speciálních kolon umožňuje analyzovat uhlovdíky s více než 100 uhlíkových atomů¹. Uhlovdíky jsou identifikovány na základě retenčních parametrů, použití hmotnostního detektoru pro identifikaci vyšších uhlovdíků je omezené zejména kvůli absenci molekulárních iontů ve spektrech.

Využití MALDI pro analýzu alkanů bylo poprvé popsáno v roce 1996 (cit.²). Autoři charakterizovaly technické vosky s využitím matric s přídavkem AgNO₃ jako kationizačního činidla. Kationizace stříbrnými, případně měďnými ionty byla poté využita při analýze dalších uhlovdíků a nepolárních polymerů, jako je polystyren, polybutadien a polyisopren^{3,4}. Nevýhodou stříbrného kationtu je přítomnost dvou téměř ekvivalentně zastoupených izotopů stříbra ¹⁰⁷Ag a ¹⁰⁹Ag, které ztěžují interpretaci spekter. V některých případech byla pozorována i dehydrogenace uhlovdíků způsobená stříbrnými ionty. Zcela novým kationizačním činidlem pro uhlovdíky jsou soli lithia⁵. Při použití kyseliny 2,5-dihydroxybenzoové jako matrice byl pozorován vznik aduktů uhlovdíků s lithným kationtem. Výhodou tohoto kationizačního činidla je jednoduchý izotopový klaster (93 % ⁷Li, 7 % ⁶Li), komerčně dostupné jsou i izotopicky čisté soli lithia ⁷Li nebo ⁶Li. Matrice byla s výhodou spojena s kationizačním činidlem do jedné sloučeniny, tj. lithné soli kyseliny 2,5-dihydroxybenzoové (LiDHB). LiDHB rozpuštěný ve směsi chloroform/acetone je nanášen na MALDI terč a po zaschnutí je přidán vzorek rozpuštěný v chloroformu. K ionizaci / desorpci je používán dusíkový laser (337 nm). Tato metoda byla využita pro charakterizaci kutikulárních uhlovdíků několika druhů termitů, spektra byla měřena v rozsahu 400–2000 m/z. Naměřené uhlovdíkové profily jsou unikátní pro daný druh a je možno je využít pro chemotaxonomické zařazení termitů. Metoda MALDI-TOF tak zpřístupnila oblast vyšších uhlovdíků, které není možno charakterizovat plynovou chromatografií.

Autoři děkují za finanční podporu, kterou poskytl Ústav organické chemie a biochemie AV ČR (Z4 055905) a Max-Planck Institute for Chemical Ecology.

LITERATURA

1. Hinshaw J. V.: *J. Chromatogr. Sci.* 25, 49 (1987).
2. Kuhn G., Weidner S., Just U., Hohner G.: *J. Chromatogr.* A 732, 111 (1996).
3. Nielen M. W. F.: *Mass Spectrom. Rev.* 18, 309 (1999).
4. Murgasova R., Hercules D. M.: *Int. J. Mass Spectrom.* 226, 151 (2003).
5. Cvačka J., Svatoš A.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 2203 (2003).

2P-37

INTERFERUJÍCÍ LÁTKY A JEJICH ELIMINACE PŘI HRGC-HRMS ANALÝZE PCDD/F

JAROSLAV JURENKA, ALEŠ LOREŇČÍK a MILOSLAV SEBRÁNEK

Ecochem, a.s., V Ráji 906, 530 02 Pardubice
jaroslav.jurenka@ecochem.cz,
miloslav.sebranek@ecochem.cz, ales.lorencik@ecochem.cz

Stanovení stopových množství PCDD/F může komplikovat přítomnost interferujících látek.

Jejich odstranění v etapě zpracování vzorku a nebo eliminace jejich vlivu v průběhu GC-MS analýzy finálního extraktu je jedním z cílů, které jsou základní podmínkou pro dosažení maximálně správných výsledků.

V procesu zpracování vzorků se tyto látky odstraňují od PCDD/F na základě odlišné polariry, molekulové hmotnosti, planarity molekul, těkavosti nebo reaktivity s alkalickými louhy a koncentrovanou kyselinou sírovou.

Separace interferujících látek od analytů se během plynové chromatografie (GC) děje na základě rozdílné těkavosti a polariry látek.

Posledním separačním stupněm v analýze PCDD/F je hmotnostní spektrometr (MS), plnicí zároveň funkci velmi citlivého detektoru.

Obávaným problémem je skupina aromatických nepolárních látek obsahující chlor, případně brom. Tyto látky

vykazují velmi podobné chování jako PCDD/F a jejich nominální hodnoty molekulových nebo fragmentových iontů jsou velmi blízké molekulovým hmotnostem PCDD/F. Odstranění těchto látek od PCDD/F je velmi obtížné v rámci předseparačního procesu, jejich chromatografická separace může být nedostatečná (možnost koelucí) a pro hmotovou separaci je pak nutné využívat vysokorozlišovacích spektrometrů či jiných selektivních technik hmotnostní spektrometrie.

Mezi takové sloučeniny mohou patřit polychlorované naftaleny, difenyletery, dibenzothiofeny, methoxydifenyletery, methoxybifenily, benzylfenyletery, bifenily, methylbifenily, methyl dibenzofurany, polybromované difenyletery.

Bez ohledu na důkladnost předseparačního a chromatografického procesu jsou v příspěvku uvedeny případy možných interferencí z hlediska detekce nejintenzivnějších iontů molekulárního klastru a způsoby jejich eliminace.

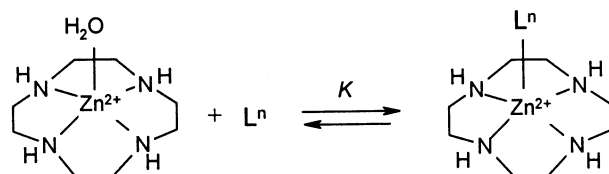
3P-01 COMPLEXING PROPERTIES OF PYRIDINE-CARBOXYLIC ACIDS WITH ZINC(II) – CYCLEN COMPLEX

ZUZANA VARGOVÁ^a, PETR HERMANN^b, IVAN LUKES^b, and KATARINA GYÖRYOVÁ^a

^aDepartment of Inorganic chemistry, Institute of Chemistry, University of P.J.Šafárik, 04154 Košice, Slovenská republika, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 2030, 128 40 Praha, Česká republika
petrh@natur.cuni.cz, vargovaz@kosice.upjs.sk

The dissociation constants of cyclen (L = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane) were determined by potentiometric titration (25 °C and $I = 0.1(\text{KNO}_3)$). The values $\text{p}K_1^{\text{H}} = 10.64(2)$ and $\text{p}K_2^{\text{H}} = 9.64(1)$ are in accordance with values previously determined¹. The tetradentate ligand cyclen forms stable species $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ in pH range 4.5–6.5 ($\log\beta_{\text{ZnL}} = 15.01(2)$).

Formation of the ternary complexes of Zn(II) with cyclen and pyridinecarboxylic acids can be ascribed as a substitution of the coordinated water molecule by ligand L^n (Scheme 1).



$\text{L}^n = \text{picolinic acid } n=1, \text{ nicotinic acid } n=2, \text{ dipicolinic acid } n=3,$

Scheme 1

Values of the stability constants obtained by fitting of the potentiometric data show a formation of the ternary complexes for all the systems ($\log\beta(\text{ZnLL}^1) = 3.7(1)$, $\log\beta(\text{ZnLL}^2) = 2.3(1)$ and $\log\beta(\text{ZnLL}^3) = 7.78(3)$). A comparison of the values indicates that the nicotinic acid coordinates only through carboxylate with following deprotonation of the nitrogen atom in pyridine ring ($\text{p}K = 4.8(1)$). On the other side, picolinic and dipicolinic acids form chelates. This assumption was confirmed by NMR titrations of the systems. Moreover, other species, such as $\text{ZnL}(\text{HL}^2)$, $\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{ZnL}(\text{OH})$ were determined in the solutions.

This work was financially supported by Grant no 1/9247/02 of the Ministry of the Education of the Slovak Republic.

REFERENCE

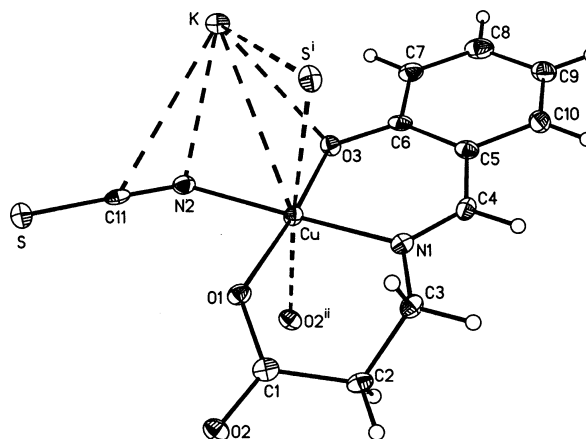
- Zhang X., van Eldik R.: Inorg. Chem. 34, 5606 (1995).

3P-02 ŠTRUKTÚRA, VLASTNOSTI A BIOLOGICKÁ AKTIVITA IZOTIOKYANÁTO-(*N*-SALICYLIDÉN- β -ALANINÁTO)MEĎNATANU DRASELNÉHO

JÁN VANČO^a, OĽGA ŠVAJLENOVÁ^b a JAROMÍR MAREK^c

^aÚstav chemických liečiv FaF VFU, Palackého 1-3, 612 42 Brno, Česká republika, ^bKatedra chemickej teórie liečiv FaF UK, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika, ^cLaboratór funkčnej genomiky a proteomiky, Prírodovedecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
vancoj@vfu.cz, kchtl@fpharm.uniba.sk

V nadväznosti na predchádzajúce štúdium prípravy, vlastností a štruktúry komplexných izotiokyanáto-meďnatanov s trojdonorovými Schiffovými zásadami typu *N*-salicylidénaminokyselín a ich biologických aktivít (antimikróbnej, antiradikálovej, antidiabetickej, rádioprotektívnej) bola študovaná štruktúra¹, spektrálne vlastnosti, antimikróbna a antiradikálová aktivita catena-Poly[[μ -izotiokyanáto- μ -(*N*-salicylidén- β -alanináto)meďnatanu] draselného]. Tento v tuhom skupenstve polymérny komplexný anión je tvorený časticami $[\text{Cu}(\text{sal-}\beta\text{-ala})(\text{NCS})]$ pospájanými dvomi trojatómovými mostíkmi ambidentátneho tiokyanatanového liganda a dvomi *anti,anti* μ -karboxylátovými mostíkmi. Každý atóm Cu(II) uplatňuje deformovanú štvorcovo-bipyramidálnu koordináciu s tromi O,N,O-donorovými atómami dianiónu *N*-salicylidén- β -alanínu a N-atómom μ -NCS liganda v základni polyédra, doplnenú



v jednom vrchole bipyramídy S-atómom susednej jednotky so vzdialenosťou Cu-S = 2,9770 Å a v druhom vrchole O-atómom karboxylovej skupiny *N*-salicylidén-b-alanínu protiľahlej jednotky so vzdialenosťou Cu-O = 2,639(2) Å.

Štúdiom antimikróbnej aktivity bola u komplexu zistená dobrá účinnosť proti kmeňom *S. aureus* a *Microsporium gypseum*. Pri testovaní antisuperoxidovej aktivity komplex prejavil výraznú SOD-mimetickú účinnosť, prevyšujúcu účinnosť cystamínu (v terapii používaného rádio-protektíva) a zrovnateľnú s ďalšími chelátmi *N*-salicylidén-β-alanínu (IC₅₀ = 3,28.10⁻⁴ mol.dm⁻³). Biologická účinnosť chelátu pravdepodobne súvisí so špecifickým usporiadaním koordinačného polyédra, vhodným pre vznik bioaktívnych, koordinačne nenasýtených častíc [Cu(sal-β-ala)] v roztoku.

Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA 1/0508/03; MŠMT ČR MSM 163700003 a MSM 143100008.

LITERATÚRA

1. Marek J., Vančo J., Švajlenová O.: Acta Cryst. C59, m509-m511 (2003).

3P-03

SYNTÉZA A STUDIUM HEXAKYANO-RUTHENANATANŮ MĚDNATÝCH

ZDENĚK SMĚKAL a ZDENĚK TRÁVNÍČEK

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Česká republika
smekal@risc.upol.cz*

Na našem pracovišti se dlouhodobě zabýváme studiem vztahů mezi strukturou a magnetickými vlastnostmi vícejaderných komplexů, které obsahující paramagnetické atomy mědi(II) můstkované diamagnetickými komplexními anionty jako jsou [Fe(CN)₆]⁴⁻ a [Ni(CN)₄]²⁻ (cit.^{1,2}). Koordinační sloučeniny tohoto typu slouží jako iontoměnič, molekulová síta a prekurzory nanočástic, tenkých vrstev a bimetalických katalyzátorů³.

V poslední době jsme studovali reakce Cu²⁺ s tridentními N-ligandy a [Ru(CN)₆]⁴⁻ ve vodném prostředí. Připravené nové komplexy o složení [{Cu(medpt)}₃Ru(CN)₆](ClO₄)₂×5H₂O (medpt = 3,3'-diamino-*N*-methyl-dipropylamin), [{Cu(ept)}₃Ru(CN)₆](ClO₄)₂×6H₂O (ept = *N*-(2-aminoethyl)-1,3-diaminopropan), [{Cu(dien)}₂Ru(CN)₆]₂×4H₂O (dien = diethylentriamin) a [{Cu(dpt)}₂Ru(CN)₆]₂×5H₂O (dpt = dipropylentriamin) byly charakterizovány pomocí infračervených (IR) a elektronových (UV-VIS) spekter a měření magnetické susceptibility za pokojové teploty. U komplexu [{Cu(medpt)}₃Ru(CN)₆](ClO₄)₂×5H₂O byla stanovena molekulová a krystalová struktura. Struktu-

ru tvoří komplexní kationy [{Cu(medpt)}₃Ru(CN)₆]²⁺, chloristanové anionty a molekuly nekoordinované vody. Kationy vytváří 2D polymerní strukturu, ve které jsou atomy Ru(II) a atomy Cu(II) spojeny kyanidovými můstky. Atom Ru(II) je koordinován šesti atomy uhlíku ze šesti můstkových kyanoskupin a atom Cu(II) je koordinován třemi atomy dusíku z medpt a dvěma atomy dusíku ze dvou můstkových kyanoskupin.

Tato práce vznikla s podporou grantu MŠM 153100007.

LITERATURA

1. Trávníček Z., Směkal Z., Escuer A., Marek J.: New J. Chem. 25, 655 (2001).
2. Směkal Z., Trávníček Z., Mroziński J., Marek J.: Inorg. Chem. Commun. 6, 1395 (2003).
3. Brahmí R., Kappenstein C., Černák J., Duprez D. v: *Preparation of Catalysts*, Delmon B. (ed.), str. 403. Elsevier, Amsterdam 1998.

3P-04

CRYSTAL STRUCTURE OF TWO COPPER(II) NITROSODICYANAMIDE COMPLEXES WITH HEXAFLUOROPHOSPHATE ANIONS

IVAN POTOČNÁK^a, MARTIN VAVRA^a, and PETER BARAN^b

*^aKACH ÚCHV PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovakia, ^bDepartment of Chemistry, University of Puerto Rico, Río Piedras Campus, P.O.Box 23346, San Juan, PR 00931-3346, USA
potocnak@kosice.upjs.sk, martinavvra@szm.sk, baranp@adam.uprr.pr*

From the reaction mixtures containing Cu(NO₃)₂, Na[ONC(CN)₂], KPF₆ and 2,2'-bipyridine (bpy) or 1,10-phenanthroline (phen) in the 1 : 1 : 1 : 2 molar ratios [Cu(bpy)₂ONC(CN)₂]PF₆ (I) and [Cu(phen)₂ONC(CN)₂]PF₆ (II) complexes were isolated. Both compounds are ionic and their structures are formed by discrete [Cu(L)₂ONC(CN)₂]⁺ cations, where L is bpy and phen, respectively, and PF₆⁻ anions. Cu(II) atoms in both structures are coordinated by four nitrogen atoms of the two chelate ligands L and by one oxygen atom of ONC(CN)₂⁻ anion. Although both structures are of the same type, the shapes of coordination polyhedra in I and II are substantially different. The donor atoms occupy the apexes of a distorted tetragonal pyramid in I (the value of the τ parameter¹ is 26.5) with the longest axial Cu-N bond of 2.184(2) Å while the four basal bonds are of similar values (2.00(2) Å on average). The shape of coordination polyhedron in II is a distorted trigonal bipyramid (the value of the τ parameter is 81.0) with the shortest equatorial Cu-O bond of 1.947(4) Å, which is similar to

the two Cu-N axial bonds (1.985(3) Å), while other two Cu-N equatorial bonds are substantially longer (2.120(3) Å). According to the bond distances within the almost planar $\text{ONC}(\text{CN})_2^-$ anions, the anions exhibit delocalized π -electron system. Beside the ionic forces, weak C-H...F hydrogen bonds and possible π - π interaction between aromatic cycles stabilize the crystal structures.

This work was supported by the VEGA 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants.

REFERENCES

1. Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1349 (1984).

3P-05

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACETATO AND CHLOROACETATO COPPER(II) COMPLEXES WITH FUROPYRIDINE DERIVATIVES

VIERA MRÁZOVÁ^a, JOZEF MIKLOVIČ^a, DUŠAN MIKLOŠ^b, PETER SEGĽA^b, JOZEF ŠVOREC^b, ALŽBETA KRUTOŠÍKOVÁ^a, and MILAN MELNÍK^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of St. Cyril and Methodius SK-917 01 Trnava, Slovak Republic, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava
viera.mrazova@ucm.sk

Copper(II) carboxylates, in general, exhibit various types of structures^{1,2}, leading to very different chemical and biological properties. In this contribution we present preparation and spectral properties of nine new acetato (ac), chloroacetato (Clac), dichloroacetato (Cl₂ac) and trichloroacetato (Cl₃ac) complexes with furo-[3,2-c]-pyridine (fpy), 2-methylfuro-[3,2-c]-pyridine (Mefpy) and 2-(3-trifluoromethylphenyl)furo-[3,2-c]-pyridine (CF₃Phfpy) and crystal structure of one of them. The following complexes [Cu(ac)₂(fpy)]₂, [Cu(ac)₂(Mefpy)]₂, [Cu(ac)₂(CF₃Phfpy)]₂, [Cu(Clac)₂(Mefpy)₂(CH₃OH)], [Cu(Clac)₂(CF₃Phfpy)]₂, [Cu(Cl₂ac)₂(fpy)]₂, [Cu(Cl₂ac)₂(CF₃Phfpy)]₂, [Cu(Cl₃ac)₂(fpy)]₂ and [Cu(Cl₃ac)₂(CF₃Phfpy)₂(H₂O)] have been prepared by the reaction of methanolic solutions of CuX₂·nH₂O (where X = ac, Clac, Cl₂ac, Cl₃ac, n = 0-3) with the corresponding furopyridines. Electronic and EPR spectra show that all (green) acetato complexes form dimeric structures of the [Cu(ac)₂(H₂O)]₂ paddle-wheel like type, whereas the (blue) chloro-, dichloro- and trichloroacetato complexes are monomeric. Moreover, crystal structure of the complex [Cu(Clac)₂(Mefpy)₂(CH₃OH)] has been determined by X-ray structure analysis. The com-

plex crystallizes in the monoclinic system, space group C 2/c, a = 19.8598(7), b = 15.5757(7), c = 15.0170(5) Å, β = 97.917(3)°, Z = 8, V = 4600.9(3) Å³. The central Cu(II) atom is pentacoordinated in a slightly deformed tetragonal pyramidal arrangement by two nitrogen atoms, each of one methylfuro-pyridine, in trans-positions, by two oxygen atoms (Cu-O distance being 1.96 Å), each of the carboxyl group of one unidentate chloroacetate, the axial position being occupied by the oxygen atom of the methanol at a longer distance of 2.31 Å. The distances of the other carboxyl oxygen atoms from the Cu(II) atom are 2.84 and 3.23 Å, respectively. From the IR spectra (particularly from the value of Δ – the difference between the symmetric and antisymmetric stretching vibration³) of the other monomeric complexes which do not contain solvent molecules it may be concluded that Clac, Cl₂ac and Cl₃ac anions are probably coordinated to the central atom in an asymmetrical manner.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9251/02 and Grant No. 1/0069/03).

REFERENCES

1. Melník M., Kabešová M., Macášková L., Holloway C. E.: *J. Coord. Chem.* 45, 31 (1998).
2. Melník M., Kabešová M., Koman M., Macášková L., Garaj J., Holloway C. E., Valent A.: *J. Coord. Chem.* 45, 147 (1998).
3. Nakamoto K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B, 5th ed., Wiley, New York 1997.

3P-06

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 2-METHYLTHIONICOTINATO COPPER(II) COMPLEXES WITH FUROPYRIDINE DERIVATIVES

JOZEF MIKLOVIČ^a, VIERA MRÁZOVÁ^a, PETER SEGĽA^b, DUŠAN MIKLOŠ^b, JOZEF ŠVOREC^b, ALŽBETA KRUTOŠÍKOVÁ^a, and MILAN MELNÍK^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of St. Cyril and Methodius SK-917 01 Trnava, Slovak Republic, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava
jozef.miklovic@ucm.sk

Nicotinic acid and its derivatives possess very interesting pharmaceutical properties and are important both from chemical and biological point of view. In this contribution we present preparation and spectral properties of six new 2-methylthionicotinato (2-MeSnic) complexes with furo-[3,2-c]-pyridine (fpy), 2-methylfuro-[3,2-c]-

pyridine (Mefpy), 2,3-dimethylfuro-[3,2-c]-pyridine (Me₂fpy), benzo-[2,3]-furo-[3,2-c]-pyridine (Bfp) and 2-(3-trifluoromethylphenyl)furo-[3,2-c]-pyridine (CF₃Phfpy) and crystal structure of one of them. The following complexes [Cu(2-MeSnic)₂(fpy)₂], [Cu(2-MeSnic)₂(fpy)₂(H₂O)], [Cu(2-MeSnic)₂(Mefpy)₂], [Cu(2-MeSnic)₂(Me₂fpy)₂], [Cu(2-MeSnic)₂(Bfp)₂] and [Cu(2-MeSnic)₂(CF₃Phfpy)₂(H₂O)₂] have been prepared by the reaction of methanolic solutions of [Cu(2-MeSnic)₂(H₂O)]₂ (preparation of this dimer has been described in paper¹) with the corresponding furoypyridines. Electronic and EPR spectra show that all above complexes form monomeric structures. Moreover, crystal structure of the complex [Cu(2-MeSnic)₂(fpy)₂(H₂O)] has been determined by X-ray structure analysis. The complex crystallizes in the monoclinic system, space group P 2₁/n, a = 10.6590(11), b = 23.432(2), c = 11.4890(11) Å, β = 96.290(19)°, Z = 4, V = 2852.2(5) Å³. The central Cu(II) atom is pentacoordinated in a slightly deformed tetragonal pyramidal arrangement by two nitrogen atoms, each of one furoypyridine, in trans-positions, by two oxygen atoms (Cu-O distance being 1.96 Å), each of the carboxyl group of one unidentate 2-methylthionicotinate, the axial position being occupied by the oxygen atom of a water molecule at a longer distance of 2.36 Å. The distances of the other carboxyl oxygen atoms from the Cu(II) atom are 2.73 and 3.19 Å, respectively. Similar mode of coordination may be expected in complex [Cu(2-MeSnic)₂(CF₃Phfpy)₂(H₂O)₂]. From the IR spectra (particularly from the value of Δ – the difference between the symmetric and antisymmetric stretching vibration²) of the four monomeric complexes which do not contain water molecules it may be concluded that 2-methylthionicotinate anions are probably coordinated to the central atom in an asymmetrical manner. The compounds containing furo[3,2-c]pyridine ring have been prepared using the procedure described in³.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9251/02 and Grant No. 1/0069/03).

REFERENCES

1. Mikloš D., Segľa P., Palicová M., Kopcová M., Melník M., Valko M., Glowiak T., Korabik M., Mrozinski J.: *Polyhedron* 20, 1867 (2001).
2. Nakamoto K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, díl B, 5. vydání. Wiley, New York 1997.
3. A. Krutošiková, R. Slezziak, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 1627 (1996).

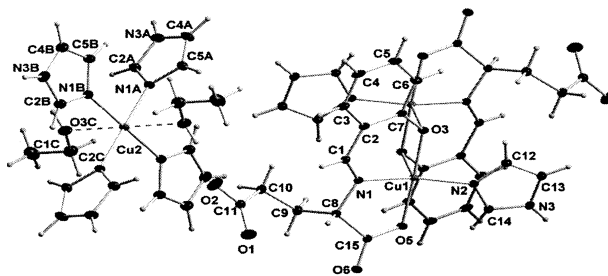
3P-07

NOVÝ TYP MEĎNATÉHO KOMPLEXU SO SCHIFFOVOU ZÁSADOU A DOPLNKOVÝM LIGANDOM IMIDAZOLOM

VRATISLAV LANGER^a, PAVEL MACH^b, DALMA GYEPESOVÁ^b, MÁRIA KOHÚTOVÁ^c a ALADÁR VALENT^c

^aDept. of Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, ^bÚstav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, SK-842 36 Bratislava, ^cKatedra chemickej teórie liečiv, Farmaceutická fakulta UK, Kalinčiakova 8, SK-832 32 Bratislava kohutova@fpharm.uniba.sk, valent@fpharm.uniba.sk, langer@chem.chalmers.se, Pavel.Mach@fmph.uniba.sk, uachgyep@savba.sk

V ostatnom období je osobitný záujem venovaný skupine Cu(II) komplexov obsahujúcich Schiffovu zásadu odvodenú od salicylaldehydu a rôznych aminokyselín, s N-, alebo O- neutrálnym ligandom v spojitosti s ich biologickou aktivitou. Z tejto skupiny zlúčenín sa vyriešila kryštalová a elektrónová štruktúra komplexov: (*N*-salicylidén-*rac*-glutamáto)(1-metylimidazol)Cu(II) (cit.¹), (*N*-salicylidén-*rac*-glutamáto)(2-metylimidazol)Cu(II) (cit.²), (*N*-salicylidén-*L*-glutamáto)(2-etylimidazol) Cu(II)³ a monohydrátu akva(*N*-salicylidén-metyléster-*L*-glutamáto)meďnatého komplexu⁴. V pokračujúcom výskume sa syntetizovala a vyriešila štruktúra nového typu zlúčeniny: *trans*-bis(etanol)tetrakis(imidazol)Cu(II)(2+)-bis[μ-(*N*-salicylidén-*L*-glutamáto-*N*,*O*)-κ*O*:κ*O*²⁻-(imidazol)Cu(II)](2-). V kvantovochemických výpočtoch elektrónovej štruktúry tejto zlúčeniny sa použila metóda B3LYP.



LITERATÚRA

1. Langer V., Scholtzová E., Gyepesová D., Kohútová M., Valent A.: *Acta Cryst.* E59, m1181 (2003).
2. Langer V., Scholtzová E., Gyepesová D., Kohútová M., Valent A.: *Acta Cryst.* E60, m129 (2004).
3. Langer V., Scholtzová E., Gyepesová D., Kohútová M., Valent A.: v príprave
3. Langer V., Gyepesová D., Scholtzová E., Mach P., Kohútová M., Valent A.: *Z. Kristallogr.* 219, 112 (2004).

3P-08 SYNTHESES, PROPERTIES AND STRUCTURE OF $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{tmen})]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**J. KUCHAR^a, J. ČERNÁK^a, W. MASSA^b,
and V. PETRÍČEK^c**

^aDepartment of Inorganic Chemistry, P.J. Šafárik University, 041 54 Košice, Slovak Republic, ^bFachbereich Chemie der Philipps – Universität, Hans – Meerwein – Str., D – 35043 Marburg, Germany, ^cFyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, Praha 8, Česká Republika

Magneto-structural correlation in low-dimensional systems are of current interest in chemistry and physics at present^{1,2}. Previous studies of $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (en = ethylenediamine) (CENC) as well as of the isostructural $\text{Cu}(\text{en})_2\text{Pd}(\text{CN})_4$ (CEPC) have indicated that the structural and spin dimensionality are not the same in this class of compounds. It was suggested that hydrogen bonds (HBs) may serve as additional exchange paths between Cu(II) atoms in CENC and CEPC (cit.^{3,4}). In order to verify this hypothesis our goal was to prepare new compounds in which the *en* ligand would be replaced by the *tmen* (*tmen* = *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine) ligand which can not form HBs. As a result of our synthetic procedures the title compound was isolated and characterized. Its structure as determined by single crystal X-ray diffraction method is essentially ionic and is built up of dimeric cations $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ anions and water molecules of crystallization. The results will be discussed.

This work was supported by the Grant Agencies VEGA (Grant No. 1/0447/03), APVT (APVT-20-009902), GAČR (202/03/0430) and one of the authors JK thanks DAAD for scholarship.

REFERENCES

1. Dunbar K. R., Heintz R. A.: *Progr. Inorg. Chem.* **45**, 283 (1997).
2. Černák J., Orendáč M., Potočňák I., Chomič J., Orendáčová A., Skoršepa J., Feher A.: *Coord. Chem. Rev.* **24**, 51 (2002).
3. Orendáč M., Orendáčová A., Černák J., Feher A.: *Solid. State Commun.* **94**, 833 (1995).
4. Černák J., Skoršepa J., Abboud K. A., Meisel M. W., Orendáč M., Orendáčová A., Feher A.: *Inorg. Chim. Acta* **326**, 3 (2001).
5. Kuchar J., Černák J., Mayerová Z., Kubáček P., Žák Z.: *Solid State Phenomena 90-91*, 323 (2003).

3P-09 ANORGANICKO-ORGANICKÉ HYBRIDNÉ ZLÚČENINY: SYSTÉM $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{V}^{\text{V}} - 1,10\text{-phen} - \text{H}_2\text{O}$.

D. JONIAKOVÁ a P. SCHWENDT

*Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra anorganickej chémie,
Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika,
e-mail: joniakova@fns.uniba.sk*

Z literatúry sú zatiaľ známe 2 zlúčeniny, obsahujúce $\text{Cu}^{\text{II}}-1,10\text{-phen}-\text{V}^{\text{V}}$: $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_4\text{V}_{10}\text{O}_{29}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cit.¹) a $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})\text{V}_2\text{O}_6]$ (cit.²). V rámci systematického štúdia systému $\text{Cu}^{\text{II}}-1,10\text{-phen}-\text{V}^{\text{V}}-\text{H}_2\text{O}$ sme pripravili a charakterizovali 7 nových zlúčenín. Výsledky fyzikálne-chemických meraní, vrátane štruktúrnej analýzy ukázali veľkú štruktúrnu rozmanitosť pripravených zlúčenín. Skupina $[\text{Cu}(\text{phen})_x]^{2+}$ ($x=1-3$) je viazaná kovalentnou väzbou na oxovanadičnan alebo je prítomná ako izolovaný kation. Oxovanadičnan vo forme polymérneho reťazca $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ alebo cyklického tetraavanadičnanu $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ je prítomný ako izolovaný anión alebo viazaný s kationovou zložkou³.

Pripravili sme niekoľko ďalších zlúčenín, ktorých štruktúru sa nepodarilo určiť. Od doteraz známych zlúčenín (aj navzájom) sa odlišujú zložením, IČ spektrami, tvarom a farbou kryštálov (modrozelené, bledomodré, modré). Na základe chemickej analýzy a IČ spektier predpokladáme nasledovné zloženie pripravených látok: $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot \text{phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{phen})_4\text{V}_4\text{O}_{12}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$.

Ďalšej zlúčenine, tmavozeleným kryštálom, v ktorej na základe IČ spektra nie sú prítomné ani polymérne reťazce $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ ani cyklický tetraavanadičnan $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ pripisujeme na základe chemickej analýzy zloženie $[\text{Cu}_2(\text{phen})_4\text{V}_6\text{O}_{17}] \cdot \text{phen} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ alebo $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cu}(\text{phen})_3\text{V}_6\text{O}_{17}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (vypoč. pre $\text{Cu}_2\text{C}_{60}\text{N}_{10}\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{20}$: V 18,4 %, C 43,41 %, N 8,43 %, H 2,79 %. Zistené: V 17,99 %, C 43,56 %, N 8,35 %, H 3,00 %). Zlúčeniny s reťazcom $[\text{V}_6\text{O}_{17}]^{4-}$ sú z literatúry známe, napr. $[\text{Co}_2(\text{phen})_4\text{V}_6\text{O}_{17}]_n$ (cit.¹), $[\text{Ni}(\text{bipy})_2\text{V}_6\text{O}_{17}]$ (cit.⁴), $[\text{Zn}_2(\text{bipy})_4\text{V}_6\text{O}_{17}]$, $[\text{Zn}_2(\text{terpy})_4\text{V}_6\text{O}_{17}]$ (cit.⁵).

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/1375/04.

LITERATÚRA

1. Zhang X. M., Tong M. L., Chen X. M.: *Chem. Commun.* **2000**, 1817 (2000).
2. Nandini Devi R., Zubieta J.: *Inorg. Chim. Acta* **343**, 313 (2003).
3. Schwendt P., Joniaková D., Gyepes R., Míčka Z.: *Solid State Phenom.* **90-91**, 423 (2003).
4. Liu C.M., Gao S., Hu H. M., Jin X., Kou H. Z.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **601**, 598 (2002).
5. Hagrman P. J., Finn R. C., Zubieta J.: *Solid State Sciences* **3**, 774 (2001).

3P-10

CRYSTAL STRUCTURE of [Cu(RONICOL)₂(OXALATE)]_n, FORMED FROM 4-PYRIDYLTHIOACETATE IN THE PRESENCE OF COPPER(II)**DUŠAN MIKLOŠ^a, JANA JAŠKOVÁ^a, PETER SEGĽA^a, REIJO SILLANPÄÄ^b, and MILAN MELNÍK^a**^aDepartment of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava, ^bDepartment of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-40351 Jyväskylä, Finland
jana.jaskova@stuba.sk

3-Hydroxymethylpyridine (ronicol – ron) is a very interesting anti-inflammatory agent. In the literature, there are described many carboxylate Cu(II) complexes containing ronicol, which exhibit very different types of structures¹. For example, the reaction of [Cu(2-methylthionicotinate)₂(H₂O)₂] with ronicol leads to formation of 1D-polymeric complex [Cu(2-methylthionicotinate)₂(ron)₂]_n.

On the other hand the reaction of Cu(4-pyridylthioacetate)₂(H₂O)₂ with ronicol leads to unexpected formation of [Cu(ron)₂(ox)]_n (where ox = oxalate(2-)). The oxalate anion highly probably results from oxidation and cleavage of the 4-pyridylthioacetate by air oxygen in the presence of copper(II).

[Cu(ron)₂(ox)]_n crystallizes in the triclinic system, centrosymmetric space group P-1, a = 8.6551(3), b = 9.0505(2), c = 9.9267(3) Å, α = 100.643(1), β = 95.348(1), γ = 94.581(1)° Z = 2, V = 757.13(4) Å³ (cit.³). The central Cu(II) atom is six-coordinated in a slightly deformed elongated octahedral arrangement by two nitrogen atoms, each of one of two ronicol ligands (the average Cu-N distance being 2.01 Å), two oxygen atoms, each of one of two oxalate ligands (the average Cu-O distance being 1.99 Å) – these four atoms defining the equatorial plane – and by the other two oxygen atoms of the same oxalate ligands occupying the axial positions at a longer distance (2.27 and 2.34 Å, respectively). Deformation of the coordination polyhedron, expressed mainly in the bonding angles O-Cu-O', is caused by the two asymmetrically chelating oxalate ligands. Moreover, both oxalate ligands act as tetradentate bridging ligands between the Cu(II) atoms, thus leading to formation of polymeric zig-zag chains running parallel to the a-axis. Also, the oxalate ligands are located at the symmetry centers of the space group P-1. Similar mode of coordination has been observed, for example, in [Cu(μ-ox)(2-aminopyridine)₂] and [Cu(μ-ox)(3-aminopyridine)₂]·1.5H₂O². Another interesting feature of the above structure is the fact that contrary to most copper (II) carboxylates with ronicol where the latter acts nearly exclusively as a bridging ligand, in the above structure ronicol is coordinated as an unidentate ligand through the nitrogen atom³.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9251/02).

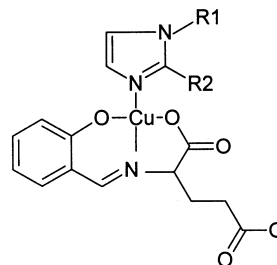
REFERENCES

1. Melnik M., Smolander K., Sharrock P.: Inorg. Chim. Acta 103, 187 (1985).
2. Castillo O., Luque A., Román P., Lloret F., Julve M.: Inorg. Chem. 40, 5526 (2001).
3. Múdra M., Moncol J., Švorec J., Melník M., Lönnecke P., Glowiak T. Kirmse R.: Inorg. Chem. Comm. 6, 1259 (2003).

3P-11

NIEKTORÉ ŠTRUKTÚRNE ASPEKTY N-SALICYLIDÉNGLUTAMÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV S DERIVÁTMI IMIDAZOLU**DALMA GYEPESOVÁ^a, VRATISLAV LANGER^b, EVA SCHOLTZOVÁ^a, MÁRIA KOHÚTOVÁ^c a ALADÁR VALENT^c**^aÚstav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, SK-842 36 Bratislava, ^bDept. of Environmental Inorganic Chemistry, Chalmers University of Technology, SE-41296 Göteborg, ^cKatedra chemickej teórie liečiv, Farmaceutická fakulta UK, Kalinčiakova 8, SK-832 32 Bratislava
uacheva@savba.sk, uachgyep@savba.sk, langer@chem.chalmers.se, kohutova@fpharm.uniba.sk, valent@fpharm.uniba.sk

V spojitosti so zistenými antimikröbnymi vlastnosťami bola vyriešená kryštálová štruktúra troch N-salicylidénglutamátomeďnatých komplexov obsahujúcich ako molekulový ligand deriváty imidazolu: (N-salicylidén-rac-glutamáto)(1-metylimidazol)Cu(II) **I** (cit.¹), (N-salicylidén-rac-glutamáto)(2-metylimidazol)Cu(II) **II** (cit.²) a (N-salicylidén-L-glutamáto)(2-etylimidazol) Cu(II) **III** (cit.³). V kvantovochemických výpočtoch elektrónovej štruktúry týchto zlúčenín sa použila metóda B3LYP.

**I:** R1=CH₃, R2=H **II:** R1=H, R2=CH₃**III:** R1=H, R2=CH₂CH₃

Bazálnu rovinu Cu(II) definujú vo všetkých prezentovaných komplexoch tri donorové atómy (O, N a O) Schiffovej zásady a donorový atóm imidazolového liganda (N). Koordinačná sféra Cu(II) (štvorcovo planárna, alebo štvorcovo pyramídálna) ako aj usporiadanie molekúl v kryštáli závisí od substituentov R1 a R2 na imidazolovom kruhu.

LITERATÚRA

1. Langer V., Scholtzová E., Gyepesová D., Kohútová M., Valent A.: *Acta Cryst. E59*, m1181 (2003).
2. Langer V., Scholtzová E., Gyepesová D., Kohútová M., Valent A.: *Acta Cryst. E60*, m129 (2004).
3. Langer V., Scholtzová E., Gyepesová D., Kohútová M., Valent A.: v príprave

3P-12

MEĎNATÉ FORMY ZSM5 S OBSAHOM N,N'-DIMETYLETYLÉNDIAMÍNU

**SILVIA ČUVANOVÁ^a, MÁRIA REHÁKOVÁ^a,
STANISLAVA NAGYOVÁ^b
a VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR^c**

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, 041 54 Košice, ^bKatedra fyziky, Elektrotechnická fakulta, Technická Univerzita, 042 00 Košice, ^cKatedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava
cuvanova@upjs.sk, rehakova@upjs.sk,
stanislava.nagyova@tuke.sk, fajnor@fns.uniba.sk

Štúdium prípravy a charakterizácie meďnatých foriem syntetického zeolitu ZSM5 s obsahom N,N'-dimetylétyléndiamínu (dimen) naväzuje na naše predchádzajúce štúdium organomodifikovaných meďnatých foriem ZSM5, ktoré sú zaujímavé z hľadiska katalýzy. Toto štúdium bolo zamerané najmä na meďnaté formy ZSM5 s obsahom etyléndiamínu¹ (en). K ich charakterizácii významne prispeli metódy termickej analýzy TG, DTA, DTG, NMR spektroskopie, ako aj identifikácia produktov termického rozkladu hmotnostnou spektroskopiou^{1,2}. Rozkladný proces s obsahom en bol charakterizovaný vznikom veľkého spektra látok s vyššou molekulovou hmotnosťou v dôsledku katalytického účinku silikátového povrchu.

Výsledné produkty meďnatých foriem ZSM5 s obsahom dimen boli ovplyvňované experimentálnymi podmienkami syntézy. Ich vplyv sa prejavil na zložení a obsahu dimen, ako aj vlastnostiach, vrátane farieb konečných produktov. Zeolitické produkty s obsahom dimen boli charakterizované CHN analýzou, XPS, RTG práškovou difrakčnou analýzou, NMR spektroskopiou a termickou analýzou. Keďže hlavná časť rozkladného procesu produktov významne prevyšuje teplotu varu dimen (119 °C), umožňuje to dokumentovať relatívne „silnú“ väzbu orga-

nického podielu na anorganickej matici a ireverzibilnosť interakcie.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/1385/04.

LITERATÚRA

1. Reháková M., Jesenák K., Nagyová S., Kubinec R., Čuvanová S., Fajnor V. Š.: *J. Therm. Anal. Cal.* 76, 139 (2004).
2. Jesenák K., Kubinec R.: *J. Therm. Anal.* 67, 207 (2002).

3P-13

PREPARATION, CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF TWO COPPER(II) DICYANAMIDE COMPLEXES WITH PF₆⁻ ANIONS

**MILAN BURČÁK^a, IVAN POTOČŇÁK^a,
and PETER BARAN^b**

^aKACH ÚCHV PF UPJŠ, Moyzešova 11, 041 54 Košice, Slovakia, ^bDepartment of Chemistry, University of Puerto Rico, Río Piedras Campus, P.O.Box 23346, San Juan, PR 00931-3346, USA
burcakm@kosice.upjs.sk, potocnak@kosice.upjs.sk,
baranp@adam.uprr.pr

From the reaction mixtures containing Cu(NO₃)₂, Na [N(CN)₂], KPF₆ and 2,2'-bipyridine (bpy) or 1,10-phenanthroline (phen) in the 1 : 1 : 1 : 2 molar ratios, [Cu(bpy)₂N(CN)₂](CN)₂[Cu(bpy)₂(H₂O)](PF₆)₃ (I) and [Cu(phen)₂N(CN)₂](PF₆)₃ (II) complexes were isolated. Measured IR-spectra confirm the presence of all functional groups in (I) and (II) and, moreover, they indicate monodentate coordination of dicyanamide through the cyano nitrogen atom in (II). Electronic reflectance spectra of (I) and (II) comprise of two well resolved maxima consistent with a trigonal bipyramidal coordination of Cu(II) atoms¹ and according to literature data², the shape of coordination polyhedron in (I) is more distorted than in (II). It was confirmed by crystallographic studies of (I) and (II). Calculated τ value³ for (I) (51.1) is indicative for an intermediate geometry of Cu coordination polyhedron in-between trigonal bipyramidal and tetragonal pyramidal while $\tau = 69.9$ for (II) favors the trigonal bipyramidal arrangement. The structure of (I) contains two crystallographically independent complex cations. In both, Cu is coordinated by two chelating bpy molecules, and either dicyanamide anion or water molecule fills the fifth position, completing the basal plane. The Cu(II) atoms in (II) are coordinated by two chelating phen ligands and by one dicyanamide anion in the equatorial plane. Hexafluorophosphate anions in (I) and (II) remain uncoordinated. Beside the ionic forces, weak C-H...F hy-

drogen bonds and possible π - π interaction between aromatic cycles stabilize both crystal structures.

This work was supported by the VEGA 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants.

REFERENCES

1. Lever B.P.: *Inorganic electronic spectroscopy*, str. 568. Elsevier, New York 1984.
2. Hathaway B. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972 1196.
3. Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984 1349.

3P-14

LASER DESORPTION-IONISATION TIME OF FLIGHT MASS SPECTROMETRY OF CYCLOPHOSPHAZENES

ZBYNĚK VORÁČ^a, MILAN ALBERTI^b, ONDŘEJ ŠEDO^c, and JOSEF HAVEL^c

^a Department of Inorganic Chemistry, ^b Research Department of „Structure and character of bonding, properties and analysis of synthetic and natural molecular ensembles“, ^c Department of Analytical Chemistry, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
zbynda@chemi.muni.cz

Synthesis of phosphazene polymers is based on thermal polymerization of hexachloro-*cyclo*-triphosphazene. Stokes et al. performed it for the first time in 1897¹. In 1965 Allcock et al. accomplished the polymerization under controlled conditions with pure phosphazene and obtained a polymer soluble in benzene and some other organic solvents². Although substitution of chlorine atoms by various organic substituents leads to a great number of polymers with wide spectrum of properties and applications, the polymerization mechanism is still not fully explained. The main advantage of LDI-TOF MS is the possibility to study the intermediates of the reaction, as the analysis is fast enough to avoid subsequential reactions.

The aim of this work is to obtain information about the behavior of the hexachloro-*cyclo*-triphosphazene (NPCl₂)₃ and octachloro-*cyclo*-tetraphosphazene (NPCl₂)₄ in laser-generated plume using Laser Desorption-Ionisation Time of Flight Mass Spectrometry (LDI-TOF MS). The main advantage of LDI-TOF MS is the possibility to study products of interaction of laser energy with phosphazenes without subsequential reactions, which in thermal polymerization causes that intermediate products are in the reaction mixture not abundant.

Mass spectra of phosphazenes with electron impact ionisation contain signals of several compounds. Using

standard ionisation energy 70 eV results in the formation of the molecular peak, but the most intense fragment corresponds to N_xP_xCl_{2x-1}⁻ (x = 3 or 4), whereas fragment missing two chlorine atoms in one molecule can not be observed.

LDI-TOF mass spectra of (NPCl₂)₃ and (NPCl₂)₄ contain only few signals that are the same for both compounds. These signals belong to NP₄Cl₇⁻, N₂P₂Cl₂⁻ and P₂Cl₂⁻. The presence of NP₄Cl₇⁻ in (NPCl₂)₃ spectra is surprising, because it contains more atoms of phosphorus than the original molecule. These species may be products of some laser induced synthesis. Signals of Cl₅N₄P₄⁻ a Cl₈N₄P₄⁻ can be observed only in mass spectra of the tetramer.

Another interesting phenomena which we noted in LDI-TOF MS is something like a pulsed laser redeposition of phosphazenes. After a few shots the phosphazenes contaminate whole surface of the sample plate.

Concluding, laser desorption-ionisation of hexachloro-*cyclo*-triphosphazene and octachloro-*cyclo*-tetraphosphazene leads to small number of fragments, which are relatively far from common phosphazene units and that are not generated by EI ionisation.

REFERENCES

1. Stokes H. N.: *Amer. Chem. J.* 19, 782 (1897).
2. Allcock H. R., Kugel R. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4216 (1965).

3P-15

POLYHALOGENIDOVÉ ANIONTY, METODY PŘÍPRAVY, REAKTIVITA, MOLEKULOVÁ A KRYSTALOVÁ STRUKTURA

J. TARABA, Z. ŽÁK a I. SEITLOVÁ

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno
taraba@chemi.muni.cz*

Základnímu výzkumu v oblasti polyhalogenidových iontů se zvláště v poslední době věnuje celosvětově značná pozornost. Důvodem je možné studium vztahů vazebných možností a molekulové a krystalové struktury nebo i stále častější využívání těchto látek, obsahujících reaktivní halogenidové atomy, v chemické syntéze jako halogenační činidla. Dále se stále častěji objevují v odborné literatuře články popisující stabilizační schopnosti polyhalogenidových iontů (zvláště u těžších halogenů). Stabilizační účinky polyhalogenidových aniontů byly pozorovány např. u homopolykationtů dusíku¹.

Obecné metody přípravy polyhalogenidových jsou adice halogenidu na halogen nebo reakcí, která je založena na přenosu halogenidového iontu z jedné molekuly na jinou. Příkladem těchto reakcí by mohly být přípravy

trichloridového², tribromidového³ nebo oktajodidového⁴ aniontu. Častým případem v chemii homopolyaniontů bývá stabilizace aniontové části molekuly objemným kationtem. Tato skutečnost bývá často využívána u aniontů tvořených lehčími halogenidy. Jako příklady užití stabilizujících kationtů je možno uvést $[\text{NEt}_4]^+$ (cit.⁵) nebo $[\text{PPh}_4]^+$ (cit.⁶).

Pro studium metod přípravy polyhalogenidových iontů jsme zvolili stabilizující systém arylfosfoniové soli. Vycházeli jsme z již dříve známé skutečnosti a to možnosti existence difenyldichlorofosforanu ve dvou modifikacích, molekulové (Ph_2PCl_3) nebo iontové ($[\text{Ph}_2\text{PCl}_2]^+\text{Cl}^-$) (cit.⁷). Vzájemnou reakcí Ph_2PCl_3 (nebo Ph_2PCl) s halogenem v různých rozpouštědlech a molárních poměrech byly připraveny sloučeniny obsahující polyhalogenidové ionty. Tyto látky byly charakterizovány pomocí ^{31}P NMR, RA a rtg strukturální analýzy. Výsledky dosažené studiem reakčního systému $\text{Ph}_2\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ byly již publikovány⁸.

LITERATURA

1. Lander J., Knackmuss J.: Z. Naturforsch. B 30, 464 (1975).
2. Bogaard M. P., Peterson J., Rae A. D.: Acta Crystallogr. B 37, 1357, (1981).
3. M. Vaughan G. B., Mora A. J., Fitch A. N.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999 79.
4. Tebbe K. F., Dombrowski I.: Z. Anorg. Allg. Chem. 625, 167 (1999).
5. Tebbe K. F., Gilles T.: Acta Crystallogr. 49, 2042 (1993).
6. Bogaard M. P., Rae A. D.: Cryst. Struct. Commun. 11, 175 (1982).
7. Bell S. A., Geib S. J., Mayer T. Y.: Inorg. Chem. 38, 2524 (1999).
8. Taraba J., Zak Z.: Inorg. Chem. 42, 3591 (2003).

3P-16

REAKCE PYRIDINIUMBETAINU KYSELINY CHLORODITHIOFOSFOREČNÉ S MONOSUBSTITUOVANÝMI DERIVÁTY THIOSEMIKARBAZIDU

RICHARD ŠEVČÍK a JIRÍ PŘÍHODA

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 611 37 Brno
ja_richard@email.cz*

Při reakcích pyridiniumbetainu kyseliny chlorodithiofosforečné (py. PS_2Cl) s vícefunkčními reagenty se setkáváme se zabudováním fragmentu PS_2^- do nově vznikajících struktur. Odstupující molekula pyridinu může zároveň vystupovat jako akceptor vznikajícího chlorovodíku. U reakcí py. PS_2Cl s monosubstituovanými deriváty thiosemikarbazidu pak v závislosti na velikosti organického substituentu můžeme očekávat tvorbu heterocyklických

sloučenin s pětičlennými P-N-C-N-N, příp. čtyřčlennými P-N-P-N kruhy.

py. PS_2Cl byl použit jako výchozí látka v řadě reakcí s monosubstituovanými deriváty thiosemikarbazidu obecného vzorce R(H)N-C(S)-N(H)-NH₂, kde R= methyl, ethyl, *iso*-propyl, *terc*-butyl, trimethylsilyl, fenylyl, 4-nitrofenyl. Reakce byly studovány v prostředí acetonitrilu za přítomnosti pyridinu plnicího funkci akceptoru vznikajícího chlorovodíku. Při reakcích py. PS_2Cl s deriváty thiosemikarbazidu s méně objemnými alifatickými substituenty (methyl, ethyl), stejně jako se substituenty aromatickými (fenyl, 4-nitrofenyl), dochází ke vzniku heterocyklických sloučenin s pětičlennými P-N-C-N-N kruhy. Obdobným způsobem zřejmě reaguje i 4-(trimethylsilyl)thiosemikarbazid. Při reakcích derivátů s objemnějšími substituenty (*iso*-propyl, *terc*-butyl) pozorujeme vznik více produktů, které se však nepodařilo separovat. V reakčních směsích však s největší pravděpodobností dochází k tvorbě analogických substituovaných P-N-C-N-N kruhů jako v předchozích případech.

Reakcemi py. PS_2Cl s monosubstituovanými deriváty thiosemikarbazidu byly připraveny a izolovány tři nové heterocyklické P-N-C-N-N sloučeniny, které byly charakterizovány fyzikálně-chemickými metodami (^{31}P NMR, IR, RA, RTG). Vznik dalších čtyř nových sloučenin v reakčních směsích byl prokázán pomocí ^{31}P NMR spektroskopie.

Tato práce byla finančně podporována FRVŠ, grant č. 576/2004.

3P-17

STUDIUM SYNTÉZY DIFLUORIDU KYSELINY IMIDO-BIS(SÍROVÉ), JEHO ANALOGŮ A SOLÍ TĚCHTO LÁTEK

MARTIN BERAN^a a JIRÍ PŘÍHODA^b

*^aKatedra anorganické chemie, ^bKatedra anorganické chemie PrF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno
vonlibanic@centrum.cz, prihoda@chemi.muni.cz*

Difluorid kyseliny imido-bis(sírové) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (difluorid) a jeho soli tvoří skupinu velmi zajímavých sloučenin. Sám difluorid jeví superkyselé vlastnosti¹ a byl použit např. při syntéze první látky s vazbou Xe-N². Jeho soli s kationty alkalických kovů jsou zajímavé vysokou rozpustností v organických rozpouštědlech, nezvykle nízkým bodem tání³ (draselná sůl 100 °C) a skutečností, že se v poslední době začínají používat při výrobě pevných elektrolytů na bázi polyethylenoxidu, používaných při konstrukci lithiových akumulátorů⁴. Přes jejich rozmáhající se využití nebyla dosud publikována průmyslově použitelná metoda jejich syntézy. Analoga difluoridu typu $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R})$ nebyla dosud prostudována prakticky vůbec. Přitom je reálný předpoklad, že budou jevit podobně zajíma-

vé vlastnosti jako samotný difluorid.

Byla studována řada reakcí, které by mohly vést ke vzniku difluoridu. Reakcí kyseliny fluorosírové s močovinou, resp. s kyselinou amidosírovou v prostředí thionylchloridu byla připravena směs difluoridu a fluoriduchloridu kyseliny imido-bis(sírové). Reakcí kyseliny chlorosírové s kyselinou amidosírovou v thionylchloridu byl připraven dichlorid kyseliny imido-bis(sírové). Reakcí těchto meziproductů s fluoridem draselným byla připravena čistá draselná sůl difluoridu kyseliny imido-bis(sírové). Syntéza vycházející z kyseliny chlorosírové vede k 85% výtěžku draselné soli difluoridu a je vhodná pro průmyslovou výrobu této soli. Dále byla připravena lithná, sodná a tetrafenylfosfoniová sůl difluoridu. Byla vyřešena krystalová struktura dosud nepopsané lithné soli. Reakcí draselné soli difluoridu s kyselinou fluorosírovou byl připraven difluorid ve výtěžku 62 % teorie.

Reakcí trifluormethansulfonamidu s kyselinou chlorosírovou v thionylchloridu a reakcí vzniklého *N*-chlorosulfuryl trifluormethansulfonamidu s fluoridem draselným byla připravena draselná sůl *N*-fluorosulfuryl trifluormethansulfonamidu a z ní příslušná sůl tetrafenylfosfoniová, jejíž krystalovou strukturu se podařilo vyřešit. Jedná se o vůbec první známou krystalovou strukturu s *N*-fluorosulfuryl trifluormethansulfonamidovým aniontem.

LITERATURA

1. Koppel I. A., Burk P.: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 5594 (2002).
2. Le Blond R., Des Marteau D.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 14, 555 (1974).
3. Ruff J. K.: *Inorg. Chem.* 4, 1446 (1965).
4. Xu K., Angell C. A.: *Inorg. Chim. Acta* 298, 16 (2000).

3P-18

DONOR-AKCEPTOROVÉ SLOUČENINY OXIDU SÍROVÉHO A 1,4-DIOXANU

LUKÁŠ RICHTERA a JIŘÍ TOUŽÍN

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova universita, Kotlářská 2, 611 37 Brno
oliver@chemi.muni.cz, touzin@chemi.muni.cz*

Použití oxidu sírového k sulfonacím organických sloučenin je komplikováno jeho vysokou reaktivitou a proto byly hledány možnosti ke zmírnění jeho nežádoucích dehydratačních resp. oxidačních účinků. Jednou z nich bylo použití jeho DA-komplexů s organickými dusíkatými a kyslíkatými donory¹.

Řada organických O-donorových molekul tvoří s oxidem sírovým stabilní DA-komplexy, které mohou být izolovány jako chemická individua. Připraveny byly adukty s triethylamin-*N*-oxidem², pyridin-*N*-oxidem^{3,4}, trimethylfosfi-

noxidem⁵ a bis(2-chlorethyl)etherem^{6,7}. Deklarována je i existence aduktu s tetrahydrofuranem⁸ a acetonem⁹. Značná pozornost byla věnována komplexům s 1,4-dioxanem¹⁰⁻¹², které našly praktické uplatnění při sulfonacích, sulfatacím a sulfamačnicích reakcích¹. Kalorimetrická studie¹² potvrdila existenci $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ a $C_4H_8O_2 \cdot 2SO_3$ a vyloučila možnost vzniku $C_4H_8O_2 \cdot 3SO_3$. U žádné ze zmiňovaných sloučenin nebyl dosud učiněn pokus o zjištění molekulové a krystalové struktury.

V rámci studia vlastností, struktury a vazebných poměrů v DA-komplexech oxidu sírového s organickými kyslíkatými donory jsme realizovali jeho reakci s 1,4-dioxanem ve snaze ověřit dosud publikované poznatky, izolovat vznikající adukty, určit jejich strukturu a charakterizovat je spektroskopicky.

Pomalým rozpouštěním oxidu sírového v nadbytku 1,4-dioxanu vzniká čirý roztok, z něhož po ochlazení krystalují dobře vyvinuté bezbarvé krystaly solvátu $C_4H_8O_2 \cdot SO_3 \cdot C_4H_8O_2$. Solvátovou molekulu 1,4-dioxanu lze sice odstranit evakuací za laboratorní teploty, ale takto připravený $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ je vždy znečištěn produkty hlubšího rozkladu. Reakcí ekvimolárního množství oxidu sírového s 1,4-dioxanem v plynné fázi nebo v inertním rozpouštědle rovněž nelze připravit čistý $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$, protože připravený produkt vždy obsahuje i $C_4H_8O_2 \cdot 2SO_3$. Spektroskopicky čistý $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ se podařilo připravit reakcí $C_4H_8O_2 \cdot 2SO_3$ s ekvimolárním množstvím 1,4-dioxanu v nitromethanu. $C_4H_8O_2 \cdot 2SO_3$ je možné připravit reakcí suspenze oxidu sírového v tetrachlormethanu s dioxanem v molárním poměru komponent 2:1.

Všechny tři sloučeniny $C_4H_8O_2 \cdot SO_3 \cdot C_4H_8O_2$, $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ a $C_4H_8O_2 \cdot 2SO_3$ byly charakterizovány body tání, RA spektroskopii a rtg. strukturální analýzou. Jsou stále pouze při teplotách pod $-20^\circ C$, za laboratorní teploty se pomalu rozkládají, $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$ mimo jiné na $C_4H_8O_2 \cdot H_2SO_4$ a $C_4H_8O_2 \cdot 2SO_3$ na $C_4H_8O_2 \cdot H_2S_2O_7$.

LITERATURA

1. Gilbert E. E.: *Chem. Rev.* 62, 549 (1962).
2. Lecher H. Z., Hardy W. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3789 (1948).
3. Baumgarten P., Erbe H.: *Ber.* 71, 2603 (1938).
4. Richtera L., Toužín J.: dosud nepublikováno.
5. Burg A. B., McKee W. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4590 (1951).
6. Baer M., U. S. Patent 2,533,210: *Chem. Abstracts*, 45, 3651 (1951); (citováno z: 1.)
7. Sutter C. M., Evans P. B.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 536 (1938).
8. Ratcliff G. A.: *Dizertační práce*. Cornell University; *Diss. Abstracts* 14, 2018 (1954); (citováno z: 1.)
9. Blaser B., Rugenstein M., Tischbirek G., U. S. Patent 2,764,576: *Chem. Abstracts* 51, 6218 (1957); (citováno z: 1.)
10. Sutter M. C., Evans P. B., Keifer J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 538 (1938).
11. Hurd C. D., Kharasch N.: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2113 (1947).
12. Mežennyj J. F., Kovganič N. J.: *Zh. Obshch. Khim.* 30, 1755 (1960).

3P-19

SYNTEZA A STRUKTURA DONOREM STABILIZOVANÝCH DIFLUOROFOSFÁTOFLUOROFOSFORANŮ

PAVEL ROVNANÍK, JAN TARABA a MILOŠ ČERNÍK

Katedra anorganické chemie PŘF MU, Kotlářská 2,
611 37 Brno, ČR
pauli@mail.muni.cz

Jednoduché halogenidy fosforu, POX_3 , kde $X = F, Cl$, resp. Br , vykazují vůči Lewisovým bazím typu pyridin nebo terc. amin překvapivě rozdílné chování. Pyridin např. nereaguje s $POCl_3$, zatímco s $POBr_3$ vzniká jako konečný produkt $[(py)_2PO_2]Br_3$, tedy sůl pyridinem stabilizovaného kationtu dioxosofonia¹. Naproti tomu, při reakci POF_3 s nadbytečným pyridinem z roztoku krystaluje donorakceptorový komplex $trans-[(py)POF_3]_2$ se zajímavou dimerní strukturou tvořenou dvěma kondenzovanými oktaedry². Druhý hlavní produkt představují *cis*- a *trans*- izomery komplexu $(py)PF_4OP(O)F_2$, jež se však nepodařilo izolovat a byly identifikovány pouze ¹⁹F a ³¹P NMR spektroskopii. Nedávno jsme prokázali poměrně snadnou substituci atomů fluoru difluorofosforečnanovou skupinou při reakcích tetrafluoridu difosforu s hexafluorofosforečnanem³.

Nyní jsme proto ověřovali, zda podobné reakce probíhají i mezi $P_2O_3F_4$ a adukty fluoridu fosforečného s vhodnými *N*-donorovými Lewisovými bazemi.



Studium reakcí tetrafluoridu difosforu s $(py)PF_5$ a $(Me_3N)PF_5$ prostřednictvím ¹⁹F a ³¹P NMR spektroskopie prokázalo, že pokud je reakce prováděna v nadbytečném $P_2O_3F_4$ jako rozpouštědle, je její průběh pomalý a lze zachytit a izolovat monosubstituované deriváty $(B)PF_4OP(O)F_2$. Obdobně jako při reakci pyridinu s POF_3 , také v tomto případě vznikají s pyridinem oba možné stereoizomery, z nichž *cis*- $(py)PF_4OP(O)F_2$ byl charakterizován rtg. strukturální analýzou. Vycházíme-li však z $(Me_3N)PF_5$, tvoří se, pravděpodobně ze sterických důvodů, pouze *trans*- $(Me_3N)PF_4OP(O)F_2$. Jestliže je reakce uskutečněna v polárním rozpouštědle, jako je acetonitril, probíhá mnohem rychleji a vedle $(B)PF_4OP(O)F_2$ vznikají i polysubstituované produkty.

LITERATURA

1. Rovnaník P., Kapička L., Taraba J., Černík M.: Inorg. Chem. 43, 2435 (2004).
2. Černík M., Žák Z.: Sborník příspěvků 50. sjezdu ČSCH, Zlín (1997), 1–20, 33.
3. Sluka R.: *Dizertační práce*. PŘF Masarykova univerzita, Brno (2002).

3P-20

STUDIUM REAKCÍ HEXACHLORO-CYKLOTRIFOSFAZENU S 1-AMINOADAMANTANEM

RADKA VOZNICOVÁ, JAN TARABA, JIŘÍ PŘÍHODA a MILAN ALBERTI

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzity v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
voznic@post.cz

Za jedny z nejčastěji studovaných reakcí v chemii halogeno-cyklo-trifosfazenů lze považovat reakce hexachloro-cyklo-trifosfazenů ($P_3N_3Cl_6$) s primárními a sekundárními aminy^{1,2}. Aminofosfazenů nacházejí čtené uplatnění v praxi, některé z derivátů mají zajímavé biologické a farmakologické vlastnosti.

Biologickou aktivitu můžeme očekávat i u doposud neprozkoumaných derivátů $P_3N_3Cl_6$ s aminoadamantany. 1-Aminoadamantan (amantadin) je jedním ze zástupců léčiv na bázi adamantanu, které vykazují antivirové a také antiparkinsonické účinky^{3,4}.

Naše práce je zaměřena na studium reakcí hexachloro-cyklo-trifosfazenů s amantadinem v různých molárních poměrech výchozích látek. Při studovaných reakcích v prostředí toluenu jsme pozorovali vznik celkem tří substitučních derivátů $P_3N_3Cl_6$ s amantadinem. Jednalo se o monosubstituovaný derivát, adamantanaminopentachloro-cyklo-trifosfazen, disubstituovaný derivát, *gem-bis* (adamantanamino)tetrachloro-cyklo-trifosfazen a tetrasubstituovaný derivát, *gem-tetrakis* (adamantanamino)dichloro-cyklo-trifosfazen.

K identifikaci vznikajících produktů byla využita ³¹P NMR spektroskopie a hmotnostní spektrometrie spojená s plynovou chromatografií. Pomocí RTG strukturální analýzy byla objasněna molekulová a krystalová struktura *gem-bis* (adamantanamino)tetrachloro-cyklo-trifosfazenů.

LITERATURA

1. Allcock H. R.: Chem. Rev. 72, No. 4, 315 (1972).
2. Allen C. W.: Chem. Rev. 91, No. 2, 119 (1991).
3. Wishnok J. S.: J. Chem. Education 50, 780 (1973).
4. Dovies W. L., Grunnert R. R., Haff R. F.: Science, 144, 862 (1964).

3P-21

PŘÍPRAVA 3,3,4,4-TETRAMETHYLSUKCINIMIDODERIVÁTŮ HALOGENIDŮ KYSELINY FOSFORITÉ A FOSFOREČNÉ

MARTIN VYŠVAŘIL a DALIBOR DASTYCH

Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

marvy@mail.muni.cz, dastych@chemi.muni.cz

V anorganické chemii je jednou z dosud ne zcela prozkoumaných oblastí chemie sloučenin s vazbou P-N. K chemii fosforu chceme přispět studiem přípravy 3,3,4,4-tetramethylsukcinimidodderivátů halogenidů kyseliny fosforité a fosforečné. Jedná se o přípravu nových sloučenin, ve kterých je fosfor vázán na atom dusíku sukcinimidového kruhu. Methylové skupiny na uhlících 3 a 4 v sukcinimidu zabraňují reakcím na kruhu (vznik násobných vazeb, halogenace kruhu) nebo dokonce jeho rozevření při použití velmi reaktivních látek. Jako výchozí látky, které obsahují 3,3,4,4-tetramethylsukcinimidový kruh, byly pro studované reakce použity 3,3,4,4-tetramethylsukcinimid (TH) (cit.¹) a jeho draselná a sodná sůl (KT a NaT). Na základě z literatury známých reakcí halogenidů fosforitých s imidy^{2,3} a se sekundárními aminy⁴ byly provedeny reakce výchozích látek s PCl₃, PCl₅, PBr₃ a POCl₃. Dále byly uskutečněny reakce nově připravené sloučeniny PT₃ s Br₂, Cl₂ nebo O₂.

Při použití molárních poměrů KT nebo TH s PCl₃ nebo PBr₃ 1 : 1 a 2 : 1 vznikala vždy směs mono-, di- a trisubstituovaného derivátu halogenidu fosforitého. Jednotlivé deriváty se ze směsi produktů v těchto případech sice nepodařilo izolovat, ale jejich identifikace pomocí ³¹P NMR spektroskopie byla průkazná. V reakcích s použitím molárního poměru výchozích látek 3 : 1 se podařilo připravit sloučeniny identifikované jako tris(3,3,4,4-tetramethylsukcinimido)fosfan (PT₃) a tris(3,3,4,4-tetramethylsukcinimidát) fosforily – 3,3,4,4-tetramethylsukcinimid (1 : 1) (PT₃O·TH). Při pokusech o přípravu pentasubstituovaného derivátu chloridu fosforečného (případně méně substituovaných analogů) došlo vždy ke vzniku PT₃O, jakož i při reakcích PT₃ s Br₂, Cl₂ nebo O₂.

K identifikaci a charakterizaci reakčních směsí a produktů byly použity fyzikálně chemické metody, především NMR spektroskopie, hmotnostní spektrometrie (LDI-TOF) a RTG strukturní analýza.

LITERATURA

1. Ebersson L., Lepiskö M., Finkelstein M., Shirley A. H., Moore W. M., Ross S. D.: Acta Chem. Scan., Ser. B 42, 666 (1988).
2. Narain R. P., Kumar G.: Gaz. Chem. Ital. 114, 217 (1984).
3. Mamedov S. A., Kuliev A. B., Gasanov B. R., Mirmovsymova A. M.: Zh. Obsch. Khim. 61, 2669 (1991).
4. Emsley J., Hall D.: *The Chemistry of Phosphorus*, str. 380. Harper & Row, London 1976.

3P-22

REAKCE TRIMETHYLSILYLESTERŮ HALOGENOFOSFOREČNÝCH KYSELIN S LEWISOVÝMI KYSELINAMI A BAZEMI

PAVEL ŽÁK, ZDIRAD ŽÁK a MILOŠ ČERNÍK

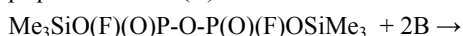
*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika
cernik@chemi.muni.cz*

Chlorid i bromid fosforily se chovají jako Lewisovy amfolyty. S binárními halogenidy, jež mají charakter Lewisových kyselin, proto tvoří donor-akceptorové komplexy X₃PO(MHal_n), zatímco při působení silných Lewisových bazí (B) podléhají dismutaci, jejíž konečné produkty představují odpovídající pentahalogenidy PX₅ a donory (B) stabilizovaný kation dioxofosfonia [(B)₂PO₂]⁺ (cit.¹).

Joněvadž u odvozených trimethylsilylesterů halogenofosforečných kyselin byly dosud popsány pouze DA-komplexy Me₃SiOPOX₂(SbCl₅), X = F, Cl (cit.^{2,3}), doplnili jsme tuto řadu o nově připravené estery Me₃SiOPOFCl a (Me₃SiO)₂P₂O₃F₂ (cit.⁴), resp. již popsaný (Me₃SiO)₂POF, a systematicky studovali jejich reaktivitu vůči Lewisovým kyselinám (SbCl₅, BCl₃, BBr₃) i bazím (py, DMAP).

K uvedeným halogenidům se všechny estery chovají jako O-donory a tvoří s nimi relativně stálé adukty, které ani za vyšších teplot nemají tendenci k eliminaci příslušných halogenotrimethylsilanů. Taková reakce byla pozorována pouze mezi Me₃SiOPOF₂ a BCl₃, kde bylo možné charakterizovat tvořící se Cl₂BOPOF₂, ClB(OPOF₂)₂ a B(OPOF₂)₃ NMR spektroskopii. Aduky Me₃SiOPOF₂ (SbCl₅), Me₃SiOPOFCl(SbCl₅), Me₃SiOPOCl₂(SbCl₅) a (Me₃SiO)₂POF(SbCl₅) byly izolovány jako monokrystaly a jejich rtg. analýza umožnila poprvé získat spolehlivá strukturní data uvedených esterů.

Předchozí studium reakcí esterů Me₃SiOPOX₂, kde X = F, Cl, s Lewisovými bazemi ukázalo, že je lze využít k přípravě DA-komplexů halogenodioxofosforanů typu (B)PO₂X (cit.⁵). Je-li však X = F, reakce probíhají pouze s nejsilnějšími bazemi (DMAP, chinuklidin) a za vysokých teplot. Naproti tomu, estery Me₃SiOPOClF a [(Me₃SiO)₂P₂O₃F₂] ochotně reagují i se středně silnými bazemi již za laboratorní teploty a představují vhodné prekurzory pro přípravu betainů (B)PO₂F.



LITERATURA

1. Rovnaník P., Kapička L., Taraba J., Černík M.: Inorg. Chem. 43, 2435 (2004).
2. Shihada A. F., Mohamed A. T.: Z. Naturforsch. 35b, 60 (1979).
3. Shihada A. F., Salih Z. S.: Z. Anorg. Allg. Chem. 469, 159 (1980).

- Rovnanik P., Černík M.: J. Fluorine Chem. 125, 83 (2004).
- Černík M., Holý M.: Chem. listy 87 (Supplementum), 82 (1993).

3P-23

STEREOCHEMISTRY OF CARBORANES ORIGINATING FROM A 7-STEP DEGRADATION OF DECABORANE

DRAHOMÍR HNYK and BOHUMIL ŠTÍBR

Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, 250 68 Řež near Prague, the Czech Republic, Research Centre for New Inorganic Compounds and Advanced Materials, University of Pardubice hnyk@iic.cas.cz

The molecular geometry of a series of seven carboranes, $[6\text{-CB}_9\text{H}_{14}]^-$ (cit.¹), $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$ (cit.¹), $1\text{-CB}_8\text{H}_{12}$ (cit.¹), $[5\text{-CB}_8\text{H}_{13}]^-$, $[2\text{-CB}_6\text{H}_7]^-$ (cit.²), $2\text{-CB}_6\text{H}_8$, and $2\text{-CB}_5\text{H}_9$, which are obtained from a 7-step degradation of decaborane were determined by *ab initio*/GIAO/NMR method. The final level of geometry optimizations of these clusters of various molecular shapes included the effect of electron correlation, which considerably improved the fit between the calculated (GIAO-SCF or GIAO-MP2) and experimental ^{11}B chemical shifts. Such a good agreement between $\delta(^{11}\text{B})_{\text{exp}}$ and $\delta(^{11}\text{B})_{\text{calcd}}$ may serve as a criterion of the correctness of the molecular geometry calculated for a particular cluster. It is also demonstrated that the GIAO-MP2 results are superior to those obtained at the GIAO-SCF level.

Supported by Ministry of Education of Czech Republic (project LN00A028).

REFERENCES

- Brellochs B., Bačkovský J., Štíbr B., Jelínek T., Hnyk D., Hofmann M., Císařová I., Wrackmeyer B.: Eur. J. Inorg. Chem., in press.
- Štíbr B., Tok O. L., Milius W., Bakardjiev M., Holub J., Hnyk D., Wrackmeyer B.: Angew. Chem. Intl. Ed. Engl. 114, 2230 (2002).

3P-24

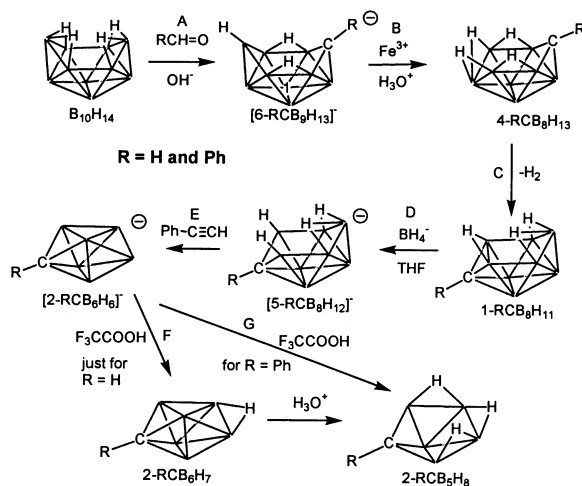
SEQUENTIAL DEGRADATION OF DECABORANE INTO SMALL MONOCARBABORANE CAGES

JOSEF HOLUB, MARIO BAKARDJIEV, DRAHOMÍR HNYK, and BOHUMIL ŠTÍBR

Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of

the Czech Republic (Research Center for New Inorganic Compounds and Advanced Materials, University of Pardubice), 250 68 Řež, the Czech Republic holub@iic.cas.cz

How much difficult is the life of a boron-cluster chemist wanting to prepare smaller-cage monocarboranes from the commercially available decaborane is demonstrated by the Scheme. Treatment of decaborane ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) with aldehydes RCHO (for $\text{R} = \text{H}$ and Ph) generates the $[\text{arachno-6-RCB}_9\text{H}_{13}]^-$ anions (path A), which can be converted into neutral compounds $\text{arachno-4-RCB}_8\text{H}_{13}$ via reaction with $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in aqueous HCl (path B). Dehydrogenation of the last compounds at 200°C leads to the *nido-1-RCB}_8\text{H}_{11} (cit.^{1,2}) carboranes (path C), which may be converted into anionic compounds $[\text{arachno-5-RCB}_8\text{H}_{12}]^-$ on reaction with NaBH_4 in THF (path D). Very interesting is the removal of two boron vertices via treat-*



ment of the last anions with phenyl acetylene, which generates $[\text{closo-2-RCB}_6\text{H}_6]^-$ anions (path E). These can be protonated to afford the neutral compounds $\text{closo-2-RCB}_6\text{H}_7$ (for $\text{R} = \text{H}$ only, for $\text{R} = \text{Ph}$ this intermediate was not isolated) (path F). Treatment of these compounds in an acidic medium results in boron removal under the formation of *nido-2-RCB}_5\text{H}_8 carboranes (path G)³.*

Supported by Ministry of Education of Czech Republic (project LN00A028).

REFERENCES

- T. Jelínek, B. Štíbr, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, D. L. Ormsby, C. A. Killner, M. Thornton-Pett, H.-J. Schanz, B. Wrackmeyer, J. D. Kennedy: Chem. Commun. 2001 1756.
- B. Brellochs, J. Bačkovský, B. Štíbr, T. Jelínek, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, M. Hofmann, I. Císařová, B. Wrackmeyer: Eur. J. Inorg. Chem., in press.

3. J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, B. Štíbr: Chem. Commun. 2003, rejected.

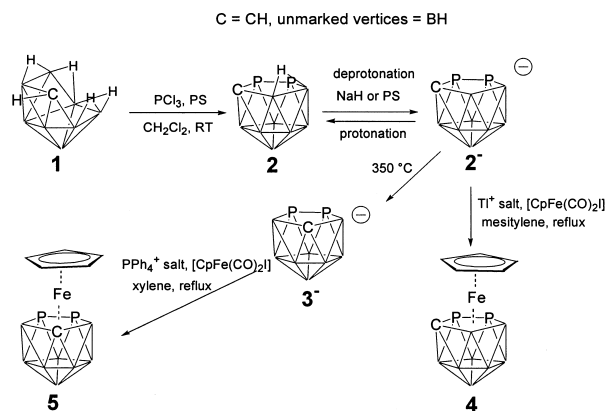
3P-25

ELEVEN-VERTEX DIPHOSPHACARBORANE CHEMISTRY

MARIO BAKARDJIEV, JOSEF HOLUB, DR. HOMÍR HNYK, and BOHUMIL ŠTÍBR

Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic (Research Center for New Inorganic Compounds and Advanced Materials, University of Pardubice), 250 68 Řež, the Czech Republic
mario@iic.cas.cz

Treatment of a solution of excess PCl_3 and PS (PS = "proton sponge" = 1,8-Bis-(dimethylamino)-naphthalene with *arachno*-4- CB_8H_{14} (**1**, cit. ^{1,2}) in CH_2Cl_2 resulted in the isolation of the eleven-vertex phosphadecaborane *nido*-7,8,9- $\text{P}_2\text{CB}_8\text{H}_{10}$ (**2**) as the main product. Compound **2** can be deprotonated by PS in CH_2Cl_2 or NaH in diethyl ether to give the [*nido*-7,8,9- $\text{P}_2\text{CB}_8\text{H}_9$]⁻ (**2**⁻) anion, which gives back the original compound **2** on re-protonation.



Thermal rearrangement of anion **2**⁻ (Na^+ salt) at 350 °C afforded the isomeric [*nido*-7,8,10- $\text{P}_2\text{CB}_8\text{H}_9$]⁻ (**3**⁻) anion. Anions **2**⁻ and **3**⁻ are analogues of the Cp anion and can be complexed with CpFe fragment to give isomeric *closo* sandwiches [1-CpFe-2,3,4- $\text{P}_2\text{CB}_8\text{H}_9$] (**4**) and [1-CpFe-2,3,5- $\text{P}_2\text{CB}_8\text{H}_9$] (**5**), respectively. Multinuclear (¹H, ¹¹B, ³¹P, and ¹³C), two-dimensional [¹¹B-¹¹B]-COSY, ¹H{¹¹B (selective)}, ¹H{³¹P (selective)}, and gradient-enhanced [¹H-¹³C{¹¹B}] -HSQC NMR measurements led to complete assignments of all resonances and are in excellent agreement with the structures proposed. The molecular geometries of the non metallic compounds were optimized *ab initio* at a correlated level of theory (RMP2(fc))/6-31G* and the structure of **4** was determined by an X-ray diffraction analysis.

Supported by Ministry of Education of Czech Republic (project LN00A028).

REFERENCES

1. T. Jelínek, B. Štíbr, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, D. L. Ormsby, C. A. Killner, M. Thornton-Pett, H.-J. Schanz, B. Wrackmeyer, J. D. Kennedy: Chem. Commun. 2001, 1756.
2. B. Brelloch, J. Bačkovský, B. Štíbr, T. Jelínek, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, M. Hofmann, I. Čiřáňová, B. Wrackmeyer: Eur. J. Inorg. Chem., in press.

3P-26

VLASTNOSTI SUPRAVODIČŮ Bi-Sr-Ca-Cu-O S OXIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ

E. MICHNA, V. JAKEŠ a D. SÝKOROVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Technická 5, 160 00 Praha 6
michna.ed@seznam.cz

Vysokoteplotní supravodiče na bázi mědi (kupráty) jsou známy svou možnou variabilitou složení vedoucí ke zlepšení jejich výsledných vlastností. Největší nevýhodou této supravodivé polykrystalické keramiky je poměrně nízká proudová hustota a její rychlý pokles v přítomnosti magnetického pole. Substituce nebo dopování dalšího prvku do základní matrice supravodiče může vytvořit nová pinningová centra a tím zvýšit hodnoty kritické proudové hustoty. Přítomnost dopujících prvků může příznivě ovlivnit kinetiku vzniku supravodivých fází a v multifázovém systému Bi-Sr-Ca-Cu-O zvýšit obsah vysokoteplotní fáze Bi-2223 (stechiometr. složení $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, kritická teplota $T_c = 110$ K).

Práce se zabývá částečnou substitucí vápníku, který je v základní mřížce umístěn mezi vrstvami CuO_2 , vanadem. Vanad byl přidáván ve formě V_2O_5 k oxidům, resp. uhlíčením ostatních prvků ve stechiometrii $\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_4\text{Ca}_{5-y}\text{Cu}_7\text{V}_y\text{O}_x$, kde $y = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$. Vzorky byly připraveny reakcí v pevné fázi, charakterizovány měřením teplotních závislostí odporu, kritické proudové hustoty a jejich fázové složení bylo určeno na základě RTG analýzy.

Z výsledků je zřejmé, že se stoupajícím množstvím vanadu se zvyšuje hodnota kritické proudové hustoty oproti standardnímu vzorku až desetkrát do koncentrace $y = 0,4$. Po překročení této hodnoty kritická proudová hustota opět velmi strmě klesá. Vzorek s nejvyšším obsahem vanadu již neměl supravodivé vlastnosti. Na hodnotách kritických teplot se množství přidávaného prvku projevilo slabým poklesem kritických teplot, pohybujících se v rozmezí 108–105 K a větší šířkou supravodivého přechodu. Obsah vysokoteplotní fáze Bi-2223 vzrostl u vzorků s obsahem vanadu $y = 0,4$ a $0,6$ nad 60 % oproti 44 % u nedopovaného vzorku.

3P-27

**KOMPOZIČNÍ ZÁVISLOSTI OPTICKÝCH
PARAMETRŮ IONTŮ Sm^{3+} VE SKLECH
Ge-Ga-Se****PETR NĚMEC, JAROSLAV JEDELSKÝ
a MILOSLAV FRUMAR***Výzkumné centrum a Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10
Pardubice**Petr.Nemec@upce.cz*

Chalkogenidová skla dotovaná ionty vzácných zemin jsou (vzhledem k významnému potenciálnímu uplatnění v oblasti vláknových zesilovačů světla či pevnolátkových laserů pro blízkou a střední infračervenou oblast spektra) důležitou a intenzivně studovanou skupinou materiálů^{1,2}. Pro potenciální aplikace mají zásadní význam parametry zářivých elektronových přechodů mezi diskretními energetickými stavy iontů vzácných zemin. Tyto optické parametry (pravděpodobnost spontánní emise, emisní průřezy, apod.) mohou být určeny na základě Judd-Ofeltovy teorie z fenomenologických parametrů Ω_t ($t = 2, 4, 6$)^{3,4}. Hodnoty parametrů Ω_t (a jejich kompoziční závislost) jsou proto velmi užitečné pro předpověď vhodnosti konkrétní skelné matrice pro možné aplikace. Tato práce si proto klade za cíl korelovat kompoziční závislosti parametrů Ω_t vybraného iontu vzácné zeminy (Sm^{3+}) ve vhodné amorfní matici (skla $\text{Ge}_x\text{Ga}_5\text{Se}_{95-x}$) s fyzikálně-chemickými vlastnostmi hostitelského materiálu.

V rámci této práce byla připravena a studována skla systému $\text{Ge}_x\text{Ga}_5\text{Se}_{95-x}$, kde $x=15, 17.5, 20, 22.5, 25, 27.5, 29.17$ a 30 , dotovaná 1 hm.% Sm.

Kompoziční závislosti parametrů Ω_t iontu Sm^{3+} ve sklech $\text{Ge}_x\text{Ga}_5\text{Se}_{95-x}$ byly určeny z transmisních spekter. Změny parametru Ω_2 mohou být spojeny se strukturními změnami skelné matrice, které byly analyzovány na základě spekter Ramanova rozptylu. Pro kompoziční závislost parametru Ω_4 je charakteristické maximum při $x=29,17$. Toto složení přibližně odpovídá stechiometrickému množství Se. Hodnoty parametru Ω_6 jsou korelovány s rigiditou skelné matrice. Z kompoziční závislosti tzv. faktoru spektroskopické kvality (daného poměrem Ω_4/Ω_6) lze soudit, že ze studovaných skel (z hlediska optických parametrů) je pro potenciální aplikace nejvhodnější sklo obsahující 29,17 at.% Ge.

Práce byla finančně podpořena projekty LN00A028 MŠMT ČR a 203/04/P087 GA ČR.

LITERATURA

1. Adam J. L.: Chem. Rev. 102, 2461 (2002).
2. Aggarwal I. D., Sanghera J. S.: J. Optoelectronics Adv. Mater. 4, 665 (2002).
3. Judd B. R.: Phys. Rev. 127, 750 (1962).
4. Ofelt G. S.: J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).

3P-28

**STRUKTURA A OPTICKÉ VLASTNOSTI
TENKÝCH VRSTEV AMORFNÍCH Ge-Ga-Se
CHALKOGENIDŮ PŘIPRAVENÝCH PULZNÍ
LASEROVOU DEPOZICÍ****PETR NĚMEC^a, JAROSLAV JEDELSKÝ^a, MILOSLAV FRUMAR^a, IVAN GREGORA^b a MILAN VLČEK^c***^aVýzkumné centrum a Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10
Pardubice, ^bFyzikální ústav ČR, Na Slovance 2, 182 21
Praha; ^cSpolečná laboratoř chemie pevných látek ÚMCH
AV ČR a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10
Pardubice**Petr.Nemec@upce.cz*

Tenké vrstvy amorfních chalkogenidů jsou jednou z velmi perspektivních oblastí materiálového výzkumu. Předpokládá se jejich využití při vývoji integrovaných planárních optických obvodů či jejich komponent, pro difrakční optiku, holografii, fotorezisty, optické paměti a další optoelektronická zařízení^{1,2}.

Jednou z nadějných metod přípravy multikomponentních chalkogenidových tenkých vrstev je pulsní laserová depozice (PLD, cit.^{3,4}). Použitím této techniky je možno připravit dostatečně kvalitní amorfní vrstvy multikomponentních chalkogenidů požadovaného chemického složení i žádaných fyzikálních vlastností. Na rozdíl od klasických metod přípravy tenkých vrstev (např. termické odpařování ve vakuu) probíhá obvykle PLD bez výrazné separace jednotlivých komponent a připravené vrstvy mají často chemické složení shodné (velmi blízké) s výchozím materiálem. Nevýhodami pulsní laserové depozice jsou prozatím obtíže při přípravě tenkých vrstev větších ploch dokonalého povrchu a homogenních tlouštěk^{3,4}.

V rámci této práce byla studována PLD a některé fyzikálně-chemické vlastnosti tenkých amorfních vrstev ternárního chalkogenidového systému Ge-Ga-Se.

Pozornost byla věnována studiu chemického složení a struktury vrstev připravených PLD v porovnání s výchozími chalkogenidovými skly. Bylo zjištěno, že chemické složení vrstev deponovaných pulsním laserem se jen velmi málo liší od složení výchozích chalkogenidových skel.

Studiem Ramanových spekter bylo prokázáno, že struktura připravených vrstev je tvořena zejména tetraedry GeSe_4 (GaSe_4), které vzájemně sdílejí roh či hranu. Ve studovaných amorfních vrstvách byla dále identifikována přítomnost homopolárních vazeb Ge-Ge a Se-Se.

Značná pozornost byla věnována studiu optických vlastností připravených vrstev (optická propustnost, index lomu, optická šířka zakázaného pásu) a jejich změnám v důsledku expozice a temperace vrstev pod teplotou skelné transformace.

Práce byla finančně podpořena projekty LN00A028

MŠMT ČR a 203/04/P087 GA ČR.

LITERATURA

1. Frumar M., Frumarova B., Wagner T., Nemeč P., v knize: *Photoinduced Metastability in Amorphous Semiconductors* (A. V. Kolobov, Ed.), str. 286. Wiley-VCH, Berlin 2003.
2. Zakery A., Elliott S. R.: *J. of Non-Cryst. Solids* 330, 1 (2003).
3. Nemeč P., Frumar M.: *J. of Optoelectronics and Adv. Mater.* 5, 1047 (2003).
4. De Sario M., Leggieri G., Luches A., Martino M., Prudenžano F., Rizzo A.: *Appl. Surf. Sci.* 186, 216 (2002).

3P-29

LASER ABLATION SYNTHESIS: FROM SELENIUM CLUSTERS TO SELENIUM SULFUR HETEROCYCLES

**ONDREJ ŠEDO^a, MILAN ALBERTI^b,
and JOSEF HAVEL^a**

^a Department of Analytical Chemistry, Masaryk univerzity in Brno, Faculty of Science, ^b Research Department of „Structure and character of bonding, properties and analysis of synthetic and natural molecular ensembles“, Masaryk univerzity in Brno, Faculty of Science, Kotlářská 2, 611 37 Brno
sedo@post.cz, havel@chemi.muni.cz,
alberti@chemi.muni.cz

Selenium and sulfur atoms can be connected in many ways, usually forming a wide range of six- to eight-membered heteroatomic rings. Several different methods applied for their synthesis and identification can be found elsewhere¹.

Recently, we have reported a novel way for the synthesis of heteropolyatomic compounds using laser ablation (LA) of tellurium-sulphur² or phosphorus-sulphur³ mixtures. Using a common MALDI-TOF mass spectrometric instrumentation we found a fast and efficient way for the synthesis and rapid identification of charged fraction of products formed and dozens of new compounds were identified.

In this work synthesis of selenium-sulfur clusters from the elements, their mixtures or from selenium disulfide was studied.

Laser ablation of elemental sulfur or selenium leads to the formation of several singly either positively or negatively charged clusters. The stoichiometry of all observed species was confirmed using isotopic pattern modeling. Applying laser pulses on a mixture of these elements results in the formation of several singly charged Se_mS_n clusters ($m + n = 2-5$) with higher yield of the positively

charged ones. Much higher number of various clusters was observed during LA of selenium disulfide. Especially in the positive mode, clusters with $n + m = 5$ or 8 significantly dominate in the mass spectra. Sixteen Se_mS_n compounds not previously known from the literature were identified. The structure of selenium-sulfur clusters was studied with HyperchemTM theoretical calculations.

Concluding, a newly reported way for the synthesis and analysis of heteroatomic clusters using LA and TOF mass spectrometry has successfully been applied on the sulfur-selenium system yielding a wide range of new compounds.

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic No. 143 100011.

REFERENCES

1. R. S. Laitinen, *Acta Chem. Scand. A* 41, 361 (1987).
2. M. Alberti, O. Šedo, J. Havel, *Polyhedron* 22, 2601 (2003).
3. O. Šedo, Z. Voráč, M. Alberti, J. Havel, *Polyhedron* 23, 1199 (2004).

3P-30

PŘÍPRAVA A APLIKACE TENKÝCH AMORFNÍCH VRSTEV SYSTÉMU Ag-Sb-S

**J. GUTWIRTH, T. WÁGNER a T. KOHOUTEK,
and M. FRUMAR**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta Chemicko-Technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
Jan.Gutwirth@upce.cz*

V evakuované křemenné ampuli byl syntetizován objemový vzorek $\text{Sb}_{33}\text{S}_{67}$. Tento objemový vzorek byl rozpuštěn v N-butylaminu a metodou spin-coating byly připraveny tenké amorfnní vrstvy $\text{Sb}_{33}\text{S}_{67}$. Do připravených vrstev bylo opticky indukovanou difuzí a rozpouštěním (OIRD) zabudováno stříbro, za vzniku homogenních vrstev o složení $\text{Ag}_x(\text{Sb}_{33}\text{S}_{67})_{100-x}$.

Byla provedena elementární analýza jednotlivých vrstev metodou EDX, vazebné poměry byly zjišťovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Tepelné chování připravených vrstev bylo studováno technikami TG a DSC. Z UV-VIS-NIR spekter byla určena energie zakázaného pásu E_g^{opt} , tloušťka vrstev byla určena metodou AFM.

Z potenciálních aplikací připravených tenkých amorfnních vrstev byla testována možnost optického datového záznamu a holografická příprava difrakčních mřížek. Optický záznam dat byl testován pomocí statických laserových bodových expozic, kdy byl použit kontinuální Ar^+ laser ($\lambda = 514,5$ nm). Laserové bodové expozice byly cha-

rakterizovány pomocí transmisní i reflexní optické mikroskopie, rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a elementární analýzy EDX. Rovněž byla změřena míra poklesu propustnosti v závislosti na době expozice. Charakter bodových expozic byl studován Ramanovou spektroskopii a XRD. Difrakční mřížky byly připravovány holografickou expozicí Ar^+ laserem ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$). Při přípravě difrakčních mřížek byla *in situ* měřena jejich účinnost, což dovoluje určit optimální dobu expozice.

Ze získaných výsledků byly zjištěny významné odchylky ve vlastnostech vzorků s matricí Sb-S připravených metodou spin-coating od vzorků s matricí Sb-S připravenou metodou vakuového napařování¹. Jednou z nich je například větší množství stříbra zabudovaného metodou OIDD do chalkogenidové matrice. Dalším významným rozdílem je skutečnost, že při laserových expozicích dochází pouze k fototmavnutí a nikoliv ke krystalizaci, jak je tomu u vzorků připravených vakuovým napařování.

Autoři děkují grantům GA ČR 230/02/0087, FRVŠ 729 61 a Výzkumnému centru Univerzity Pardubice a Ústavu Anorganické Chemie AV ČR LN00A028.

LITERATURA

1. T. Wágner, J. Gutwirth, M. Krbal, Mir. Vlček, Mil. Vlček, M. Frumar: *J. Non-Cryst. Solids* 326-327, 238 (2003).

3P-31

IČ SPEKTRÁ VIBRAČNE MLETÉHO IMIDAZÓLIUM-MONTMORILLONITU

VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR^a, JANA HRACHOVÁ^b a JANA MADEJOVÁ^b

^a*Katedra anorganické chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava,* ^b*Ústav anorganické chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovenská republika*

fajnor@fns.uniba.sk, uachjana@savba.sk, uachjmad@savba.sk

Plavením bentonitu z lokality Jelšovský Potok pri Starej Kremničke a sýtením s CaCl_2 bol izolovaný Ca-montmorillonit. Vápenaté ióny v medzivrstvovom priestore montmorillonitu boli v kyslom prostredí (pH 2,1) vymenené za katióny imidazólia $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$. Výsledky chemickej analýzy potvrdili úplnú zámenu Ca^{2+} iónov a umožnili vypočítať kapacitu výmeny katiónov na $1,01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Hodnota medzirovinej vzdialenosti $d_{001} = 1,26 \text{ nm}$ potvrdzuje, že katióny imidazólia sú v medzivrstvovom priestore ílového minerálu orientované paralelne s bazálnym povrchom jednotlivých trojvrství.

Imidazólium-montmorillonit bol vibračne mletý

počas 1 až 64 minút. IČ spektrá mletých vzoriek boli namerané na FTIR spektrometri Nicolet Magna 750 v rozsahu vlnočtov $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ technikou lisovania KBr tabletiiek.

Analýza IČ spektier ukázala, že vplyvom vibračného mletia dochádza k rozrušeniu väzieb, ktoré spájajú oktaedrickú sieť s tetraedrickou a k následnej deštrukcii jednotlivých oktaédrov, z ktorých sa uvoľňujú centrálné atómy. Avšak aj po hodinovom mletí zostávajú zachované určité fragmenty pôvodných vrstiev. Väzby medzi oktaedrickou a tetraedrickou sieťou v montmorillonite najlepšie reprezentuje pás deformačnej vibrácie SiOAl skupín s maximom pri vlnočte 522 cm^{-1} . Jeho intenzita postupne klesá, ale aj po hodinovom mletí je možná jeho identifikácia, čo potvrdzuje, že nedochádza k zániku všetkých väzieb medzi tetraédrami a oktaédrami. Pásky deformačných vibrácií AlAlOH (916 cm^{-1}) a AlMgOH

(840 cm^{-1}) skupín zanikajú, čo dokazuje, že dochádza k výraznej dehydroxidácii minerálu. Tento poznatok je v plnom súlade s výsledkami rtg práškovej analýzy a termogravimetrie. Pás Si-O vibrácií (1024 cm^{-1}), charakteristický pre tetraedrickú sieť, sa postupným mletím síce posúva k vyšším vlnočtom a stáva sa difúznym, ale nedochádza k jeho zániku. Vibrácie pri vlnočte 470 cm^{-1} , patriace väzbám SiOSi, sa mletím montmorillonitu v rozsahu jednej minúty až jednej hodiny menia len veľmi málo. Sieť tetraédrov ostáva do určitej miery zachovaná, čo je poznatok, ktorý sa pomocou metód termickej analýzy alebo rtg analýzy nedá zistiť.

3P-32

HYDROTERMÁLNA SYNTÉZA A TERMICKÁ ANALÝZA DIOKTAEDRICKÉHO SMEKTITU

VLADIMÍR ŠTEFAN FAJNOR a KIM YONGSIK

Katedra anorganické chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
fajnor@fns.uniba.sk

Z piatich základných oxidov – SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 a CaO – bol hydrotermálnym postupom pripravený syntetický dioktaedrický smektit. Suspenzia SiO_2 vo vodnom roztoku dusičnanov – hlinitého, železitého a horečnatého, sa vyzrážala amoniakom, zrazenina sa po dôkladnej dekantácii prefiltrovala a pridal sa k nej hydroxid vápenatý. Táto zmes sa po dokonalej homogenizácii gélu umiestnila v teflónových téglikoch do autoklávu s objemom 1 dm^3 . Hydrotermálna syntéza prebiehala počas 7 dní pri teplote $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $8,9 \text{ MPa}$.

Produkt syntézy bol identifikovaný rtg práškovou analýzou (difraktometer Philips PW 1050), IČ spektroskopiou (spektrometer Magna 750), metódami DTA, TG a DTG (termoanalyzátor Derivatograph Q-1500D) a stanovením kapacity výmeny katiónov (KVK) pomocou

roztoku BaCl₂. Ukázalo sa, že produktom je monomine-
rálny dioktaedrický smektit s kryštalochemickým vzor-
com: /Si_{7,96}Al_{0,04}/ /Al_{2,98}Fe_{0,24}Mg_{0,78}/O₂₀/OH/₄Ca_{0,34}Mg_{0,07}.

Simultánna DTG-TG-DTG syntetického minerálu
(hmotnosť vzorky 300 mg, priemerná rýchlosť ohrevu
10 °C.min⁻¹, pracovná atmosféra – statická, vzduch, tep-
lotný rozsah merania: 20–1000 °C) ukázala, že v prvom
teplotnom intervale (20–350 °C) dochádza k úniku po-
vrchovo sorbovanej vody a následne vody koordinujúcej
vymeniteľné Ca²⁺ a Mg²⁺ ióny v medzivrstvovom priestore
smektitu. Teploty maxim píkov na DTA krivke sú 140
a 205 °C. Úbytok z hmotnosti vzorky (TG krivka) je
24,66 %. V druhom teplotnom intervale (350–850 °C)
dochádza k úniku OH skupín z oktaedrickej siete trojvrstvi
minerálu. Teplota maxima symetrického píku na DTA
krivke je 705 °C, identickej aj na DTG krivke. Hmotnost-
ný úbytok reprezentuje 4,1 % hmotnosti vzorky. V treťom
teplotnom intervale (850–1000 °C) už nedochádza k hmot-
nostným zmenám. Na DTA krivke sa objavuje nevýrazný
symetrický endotermický pík s maximom pri teplote 895 °C,
ktorý je vyvolaný rozpadom kryštálovej štruktúry anhydri-
du syntetického smektitu a objavuje sa prvý symetrický
exotermický pík s maximom pri teplote 920 °C, ktorý sú-
visí s kryštalizáciou prvých vysokoteplotných fáz – cristo-
balitu a mullitu.

3P-33

VLIV DEUTERACE NA CHARAKTERISTICKE PARAMETRY NMR, IR A RAMANOVÝCH SPEKTER ORGANOCÍNICITÝCH SLOUČENIN

**KAREL HANDLÍŘ, ZDENĚK ČERNOŠEK,
MILAN NÁDVORNÍK, ZDEŇKA PADĚLKOVÁ
a ALEŠ RŮŽIČKA**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice*

Karel.Handlir@upce.cz

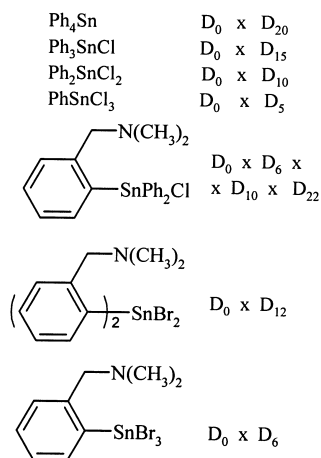


Schéma 1

Deuteriem značené organocínitité sloučeniny
(Schéma 1) byly připraveny a charakterizovány pomocí
ESI/MS spektrometrie kvůli studiu jejich fragmentačních
cest za ESI-MSⁿ podmínek¹.

V tomto příspěvku bude diskutován vliv deuterace,
resp. její stupeň, na charakteristické parametry NMR – δ
(¹¹⁹Sn), IR a Ramanových spekter.

*Autoři si dovoluují poděkovat GA ČR (203/02/D169
a 203/04/0223) za finanční podporu.*

LITERATURA

1. Kolářová L., Holčapek M., Dostál L., Jambor R., Nád-
vorník M., Růžička A.: J. Mass. Spectrom., v tisku.

3P-34

NEČEKANÝ PRODUKT REDUKCE ORGANOCÍNATÉ SLOUČENINY

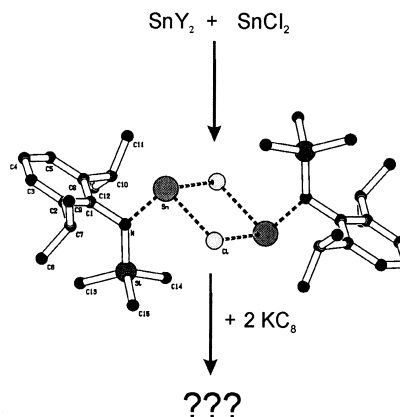
ALEŠ RŮŽIČKA

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-
technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565,
532 10 Pardubice*

Ales.Ruzicka@upce.cz

Organocínitité sloučeniny (stannany) jsou známe již
od roku 1860 a v současnosti jsou průmyslově nejvíce
vytřebenými a využívanými organokovovými sloučeninami.
První práce zabývající se organocínatými sloučeninami
(stannyleny) byla publikována teprve v roce 1976 (cit.¹).

V současné době jsou intenzivně zkoumány slouče-
niny, které byly ještě nedávno považovány za neschopné
existence^{2,3}. Jedná se hlavně o produkty redukce či oxidace
stannylenu, či různé klastry. Jednou z takových sloučenin
je i produkt reakce znázorněné na obr. 1.



Obr. 1. Syntéza studované sloučeniny

Autoři si dovoluují poděkovat GA ČR (203/02/D169) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Davidson P. J., Harris D. H., Lappert M. F.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 2268.
2. Power P. P.: Chem. Comm. 2003 2091.
3. *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, (Ed. Z. Rappoport), Vol. 2, Ch. 13-16. Wiley VCH 2002.

3P-35

POLÁRNÍ ORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY S 3-METHOXYPROPYLOVÝM LIGANDEM[#]

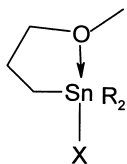
PETRA ZOUFALÁ a MILAN NÁDVORNÍK

*Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Česká republika
petra.zoufala@upce.cz, milan.nadvornik@upce.cz*

Triorganocíničitě iontové sloučeniny jsou obdobou sloučenin obsahujících kationt triorganosilylový¹ a karbenový², jež jsou považovány za důležité meziprodukty organických reakcí (např. S_N1).

V minulosti byly připraveny iontové triorganocíničité sloučeniny dvojího typu, jednak sloučeniny s N,C,N-chelatujícím ligandem (2,6-bis[(dimethylaminomethyl)phenyl]-, kde vykazuje atom cínu geometrii *trans*-trigonálně bipyramidální^{3,4}, a [(2,4,6-*i*-Pr₃C₆H₃)₃Sn] [(C₆F₅)₄B] (cit.⁵), která je první plně charakterizovanou triorganocíničitou sloučeninou s tříkoordinovaným atomem cínu a planární geometrii.

Tyto poznatky nás vedly k přípravě triorganocíničitých sloučenin **a** a **b** (obr. 1) s alifatickým O,C-chelatujícím ligandem (3-methoxypropyl-) a pokusům o jejich ionizaci různými činidly (NO₃⁻), což bude diskutováno.



Obr. 1. Východí sloučeniny **a**; R = CH₃O(CH₂)₃, X = Cl, F a **b**; R = C₆H₅, X = Cl, F

Autoři si dovoluují poděkovat Univerzitě Pardubice za finanční podporu (IG 340021/21/3310).

LITERATURA

1. Z. W. Xie, J. Maming, R. W. Reed, R. Mathur, P. D.

W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed: J. Am. Chem. Soc. 118, 2922 (1996).

2. J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang: Chem. Rev. 95, 1191 (1995).
3. A. Růžicka, R. Jambor, I. Císařová, J. Holeček: Chem. Eur. J. 9, 1 (2003).
4. A. Růžicka, L. Dostál, R. Jambor, V. Buchta, J. Brus, I. Císařová, M. Holčapek, J. Holeček: Appl. Organometal. Chem. 16, 315 (2002).
5. J. B. Lambert, L. Lin, S. Keinan, T. Müller: J. Am. Chem. Soc. 125, 6022 (2003).

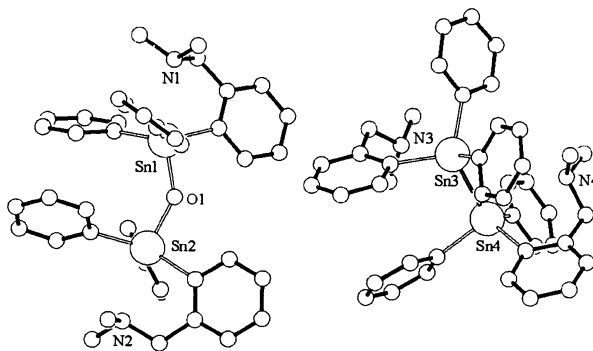
3P-36

STUDIUM REAKTIVITY ORGANOCÍNIČITÝCH SLOUČENIN OBSAHUJÍCÍCH C, N - CHELÁTUJÍCÍ LIGAND

ZDEŇKA PADEĽKOVÁ a ALEŠ RŮŽIČKA

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legii 565, 532 10 Pardubice
ZdeninkaP@seznam.cz*

Studium reaktivity organocíničitých sloučenin – derivátů 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)fenylstannanu bylo zaměřeno na některé hydrolytické, redukční a substituční reakce. Východí sloučeniny i většina produktů reakcí byly identifikovány pomocí NMR a XRD technik. Diskuse bude zaměřena na mechanismus těchto reakcí a strukturální výzkum jejich produktů.



Obr. 1. Molekulární struktura produktu redukce triorganocíničitého halogenidu a jeho následné oxidace

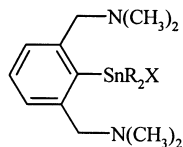
Autoři si dovoluují poděkovat GA ČR (203/02/D169) za finanční podporu.

3P-37 TRIORGANOCÍNIČITÉ DERIVÁTY OBSAHUJÍCÍ N,C,N- CHELÁTUJÍCÍ LIGAND

**BLANKA KAŠNÁ, ROMAN JAMBOR, LIBOR
DOSTÁL a JAROSLAV HOLEČEK**

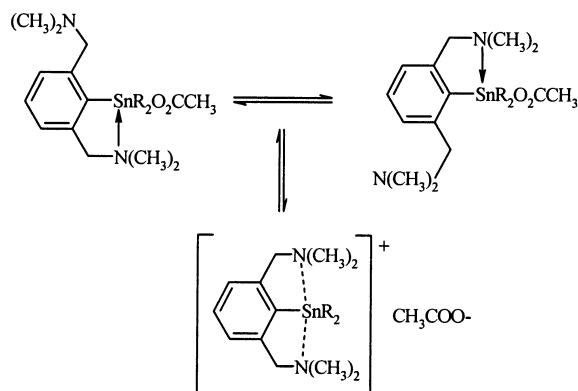
*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10, Pardubice, Česká republika
blanka.kasna@centrum.cz*

Organocíničité (IV) sloučeniny obsahující N,C,N-chelátující ligand, jsou již delší dobu známy¹. Struktury a dynamické vlastnosti připravených triorganocíničitých sloučenin, obsahujících [2,6-bis(dimethylaminometyl)fenyl]- (Schéma 1), byly studovány pomocí NMR spektroskopie a rentgenové difrakce. Výsledky studie struktury některých triorganocíničitých sloučenin v roztoku, získané pomocí multinukleární NMR, budou prezentovány (Schéma 2).



R = Me, n-Bu, Ph, t-Bu
X = Cl, I, O₂CCH₃, O₂CCH₃

Schéma 1



R = Ph, Me

Schéma 2

Autoři děkují za finanční podporu MŠMT (projekt č. FR340727).

LITERATURA

1. Jastrzebski J. T. B. H., Koten G.: Adv. Organomet. Chem. 35, 241 (1993).

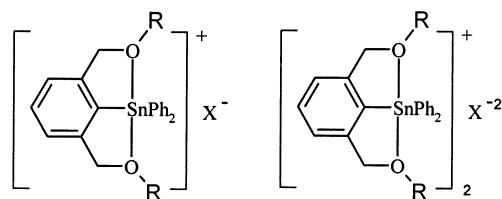
3P-38 ORGANOCÍNIČITÉ KATIONTY OBSAHUJÍCÍ SLABĚ KOORDINUJÍCÍ ANIONTY

**BLANKA KAŠNÁ, ROMAN JAMBOR, LIBOR
DOSTÁL a JAROSLAV HOLEČEK**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10, Pardubice, Česká republika
blanka.kasna@centrum.cz*

Organocíničité kationty stabilizované intra a intermolekulární interakcí, mají v posledních letech výrazné postavení mezi ostatními organocíničitými sloučeninami. Tento zvýšený zájem pramení z jejich možné katalytické aktivity v různých organických syntézách¹, což je pravděpodobně výsledkem zvýšené Lewisovské kyselosti centrálního atomu.

Na našem pracovišti se zabýváme organocíničitými sloučeninami obsahující O,C,O-chelátující ligandy, které jsou stabilizovány donor-akceptorovou interakcí Sn-O (cit.²). Nedávné studie zahrnující syntézu O,C,O triorganocíničitých sloučenin se zesílenou intramolekulární interakcí Sn-O prokázaly možnost tvorby organocíničitých kationtů, stabilizovaných touto silnou Sn-O intramolekulární interakcí a kompenzovaných příslušným aniontem³. Tyto kationty vykazovaly zvýšenou rozpustnost v organických rozpouštědlech. Na základě těchto dosažených výsledků, byl započat další výzkum triorganocíničitých kationtů, jejichž kladný náboj je kompenzován slabě nukleofilním aniontem (obr.1).



R = Me, t-Bu
X⁻ = CB₁₁H₁₂, 3-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂
X⁻² = B₁₂H₁₂

Obr.1

Autoři děkují za finanční podporu grantové agentury GA 340 223/51/3310.

LITERATURA

1. Sakamoto K., Hamada Y., Akashi H., Orita A., Otera J.: Organometallics 18, 3555 (1999); Durand S., Sakamoto K., Fukuyama T., Orita A., Otera J., Duthie A., Dakternieks D., Schulte M., Jurkschat K.: Organometallics 19, 3220 (2000).
2. Růžička A., Jambor R., Brus J., Císařová I., Holeček J.: Inorg. Chim. Acta 323, 163 (2001); Jambor R., Dostál L., Růžička A., Císařová I., Brus J., Holčapek

M., Holeček J.: *Organometallics* 19, 3996 (2002).

3. Kašná B.: *Diplomová práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2003.

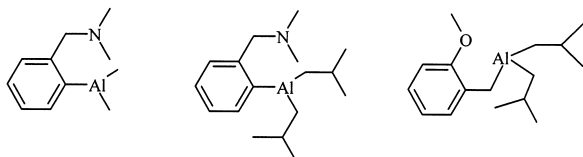
3P-39 INTRAMOLEKULÁRNĚ KOORDINOVANÉ ORGANOHLINITÉ SLOUČENINY

**ROMAN JAMBOR, LIBOR DOSTÁL,
ALEŠ RŮŽIČKA a JAROSLAV HOLEČEK**

*Katedra obecné a anorganické Chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
roman.jambor@upce.cz*

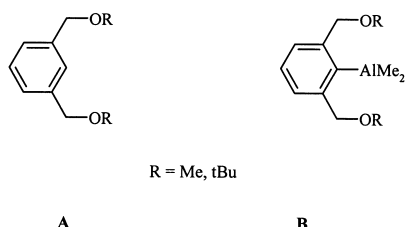
Organohlinité sloučeniny jsou studovány nejen na úrovni základního, ale také aplikovaného výzkumu pro jejich potencionální katalytickou aktivitu a jejich použití jako kopolymérů při polymerizacích ethylenu či propylenu. Bohužel průmyslově běžně používané organohlinité sloučeniny (Me_3Al , Me_2AlCl) jsou velmi citlivé na přítomnost vzdušné vlhkosti či kyslíku, což ztěžuje jejich manipulaci zvláště v průmyslu.

Jednou z možností snížení reaktivity těchto organohlinitých sloučenin je jejich stabilizace intramolekulární interakcí Al-Y. Schumann připravil několik stabilnějších organohlinitých sloučenin obsahujících intramolekulární koordinaci Sn-O a Sn-N (obr. 1). Sloučeniny obsahující intramolekulární interakci Sn-O byly katalyticky neaktivnější¹.



Obr. 1. Intramolekulárně koordinované organohlinité sloučeniny

Na našem pracovišti máme zkušenosti s přípravou organokovových sloučenin obsahujících O,C,O- chelátující ligandy (obr. 2A) a na základě předešlých poznatků s katalytickou aktivitou organohlinitých sloučenin obsahujících Sn-O interakci jsme připravili organohlinité sloučeniny obsahující tyto O,C,O-cheláty (obr. 2B).



Obr. 2. Připravené organohlinité sloučeniny obsahující O,C,O-chelátující ligand

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu-granty: 203/03/P128 a 203/04/0223.

LITERATURA

1. Eisenhardt A., Heuer B., Kaminski W., Kohler K., Schumann H.: *Adv. Synt. Catal.* 345, 1299 (2003).

3P-40 PŘÍPRAVA NOVÝCH KATALYTICKY AKTIVNÍCH KOMPLEXŮ S VYNUCENOU GEOMETRIÍ

**MILAN ERBEN^a, MICHAL DUŠEK a JAROMÍR
VINKLÁREK**

*^aKatedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
milan.erben@upce.cz*

Metalocenové komplexy přechodných kovů se v současné době využívají v technologických procesech jako katalyzátory polymerací olefinů. Zvláštní skupinu monocyklopentadienylových katalyzátorů tvoří tzv. CGC („constrained geometry catalyst“) komplexy¹, které obsahují na cyklopentadienylovém ligandu zavěšené rameno, jenž je koordinováno jedním nebo více donorovými atomy (N, O, S, aj.) k centrálnímu atomu. Bylo zjištěno, že některé polosendvičové komplexy titanu, v nichž je chloridový ligand X jinými ligandy (např. F, alkyl, alkoksid aj.), vykazují vyšší katalytickou aktivitu². Takové sloučeniny lze připravit reakcí dianiontu cyklopentadienylového ligandu, $[\text{C}_5\text{R}_4\text{SiMe}_2\text{NR}']^{2-}$, s halogenidem kovu (TiCl_4 nebo ZrCl_4), avšak tato metoda poskytuje velmi malé výťažky (do 30 %). V nedávné době byla v literatuře publiko-

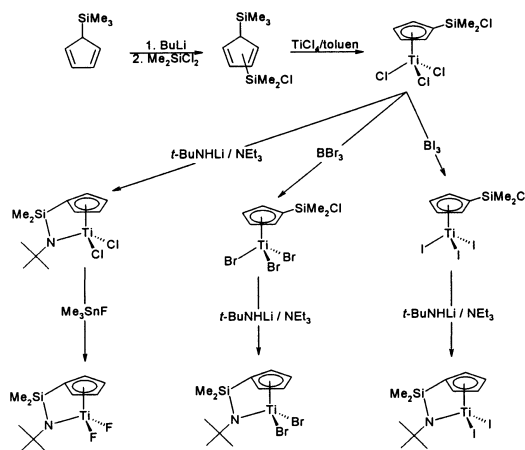


Schéma příprav halogenidových CGC komplexů

vána syntéza³ vycházející z reakce chlorosilylcyklopentadienylového komplexu kovu s lithnou solí primárního aminu, která dává výsledný CGC komplex ve výtěžku 80–90 % a představuje tak metodu použitelnou pro přípravu větších množství vysoce katalyticky aktivních sloučenin.

Cílem této práce bylo vypracovat syntetickou strategii pro přípravu CGC komplexů s různými halogenidovými ligandy (X = F, Cl, Br, I) a ty studovat spektroskopickými technikami (NMR, elektronová spektroskopie, MS).

Tato práce byla financována interním grantem Univerzity Pardubice (IG 340017).

LITERATURA

1. McKnight A. L., Waymouth R. M.: *Chem. Rev.* 98, 2587 (1998).
2. Kaminsky W., Hinrichs B., Rehder D.: *Polymer* 43, 7225 (2003).
3. Ciruelos S.: *J. Organomet. Chem.* 604, 103 (2000).

3P-41

ORGANOHLINITÉ KOMPLEXY OBSAHUJÍCÍ O,O,O CHELATUJÍCÍ LIGANDY

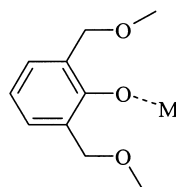
**LIBOR DOSTÁL, ROMAN JAMBOR,
ALEŠ RŮŽIČKA a JAROSLAV HOLEČEK**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
libor.dostal@upce.cz*

Organohlinité sloučeniny nacházejí již několik desetiletí široké uplatnění jak v organické syntéze, tak v katalýze (redukce ketonů, aldehydů, nebo polymerace oxiranů)^{1,2}. Základem aktivity organohlinitých sloučenin je vysoká Lewisovská kyselost centrálního atomu, který je schopen tvořit silné vazby s bazickými kyslíkovými atomy organických substrátů. Bohužel velká nevýhoda těchto sloučenin je jejich vysoká citlivost na vlhkost a kyslík.

Tento problém byl řešen několika způsoby: i) využití koordinace hliníku stericky velice náročnými fenoly (tzn. tvorbou tříkoordinovaných molekul Al(OAr)₃), které vykazují dobré výsledky při redukci aldehydů^{3,4}; ii) použití chelatujících ligandů (zejména Salenového typu), které jsou schopny stabilizovat pětikoordinovaný centrální atom hliníku, nebo šestikoordinované organohlinité kationy vykazující zajímavou aktivitu při polymeraci epoxidů^{5,6}.

Vzhledem k slibným vlastnostem hlinitých fenolátů i organohlinitých chelátů byl na našem pracovišti vyvinut nový typ O,O,O chelatujícího ligandu (obr. 1). Popis syntézy daného ligandu spolu se studii jeho koordinačních možností s centrálním atomem hliníku bude obsahem sdělení. Součástí prezentované práce budou také pokusy o generaci organohlinitých kationů, jako potenciálních katalyzátorů polymerace polylenoxidu.



M - centrální atom kovu

Obr. 1.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu-granty: 203/03/P128 a 203/04/0223.

LITERATURA

1. Yamamoto H.: *Organometallics in Synthesis*, Chapter 7. John Wiley 1994.
2. Vincens V., Le Borane A., Spassky N.: *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10, 623 (1989).
3. Maruoka K., Nagahara S., Yamamoto H.: *J. Am. Chem. Soc.* 112, 6115 (1990).
4. Maruoka K., Concepcion A., Murase N., Oishi M., Hirayama N., Yamamoto H.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 3943 (1993).
5. Jegier J. A., Munoz-Hernandez M. A., Atwood D. A.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 2583.
6. Munoz-Hernandez M. A., McKee M. L., Keizer T. S., Yearwood B. C., Atwood D. A.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 410.

3P-42

para - SUBSTITUOVANÉ O,C,O PINCER LIGANDY

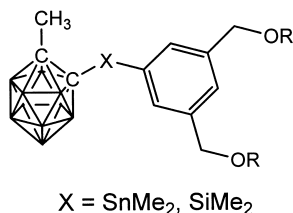
**LIBOR DOSTÁL, ROMAN JAMBOR,
ALEŠ RŮŽIČKA a JAROSLAV HOLEČEK**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
libor.dostal@upce.cz*

Použití Y,C,Y chelatujících, tzv. pincer, ligandů (Y=donorový atom N, S, O, nebo P) v organokovové chemii je v současnosti velice populární. Sloučeniny obsahující tento typ ligandů vykazují zajímavé chemické i fyzikální vlastnosti, které je předurčují k použití v různých oblastech lidské činnosti – katalýza (zejména homogenní), materiálové inženýrství (senzory) atd.^{1,2}. Slibné organokovové systémy pro využití v homogenní katalýze založené na pincer ligandech jsou často různými způsoby substituovány za účelem ukotvení aktivních katalytických center na větší celky (denrimery, fullerény atd.) nebo tvorby větších agregátů tzv. *self-assembled* celků^{3,4}. Tento postup může značně usnadnit separaci aktivních katalyzátorů z reakční směsi.

Organokovové sloučeniny obsahující ligandy s donorovými atomi N, S, a P byly již v minulosti intenzivně studovány, zatímco O,C,O typ pincer ligandů byl až doposud studován pouze skupinou prof. Jurkschata⁵. Naše skupina nedávno vyvinula nový typ ligandů, který byl již použit pro stabilizaci organocinických, organolitných a organohlinitých sloučenin⁶.

Nyní se zabýváme možnostmi substituce pincer ligandů v poloze *para* a jejich ukotvením na některé větší celky. Studium syntézy a reaktivity *para* substituovaných O,C,O chelatujících ligandů spolu s pokusy o jejich ukotvení na vybrané boránové klastry (obr. 1) bude obsahem sdělení.



Obr. 1.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu-granty: 203/03/P128 a 203/04/0223.

LITERATURA

1. Albrecht M., van Koten G.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3750 (2001).
2. van der Boom M. E., Milstein D.: *Chem. Rev.* **103**, 1759 (2003).
3. Newkome G. R., He E., Moorefield Ch. N.: *Chem. Rev.* **99**, 1689 (1999).
4. Kleij A. W., Gossage R. A., Klein Gebbink R. J. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 12112 (2000).
5. Mehring M., Vrasidas I., Horn D., Schurmann M., Jurkschat K.: *Organometallics* **20**, 4647 (2001).
6. Jambor R., Dostál L., Růžička A., Císařová I., Brus J., Holeček J.: *Organometallics* **19**, 3996 (2002).

3P-43

SYNTEZA, STRUKTURA A VLASTNOSTI MONOMERNÍCH DIORGANOCINIČITÝCH FLUORIDŮ

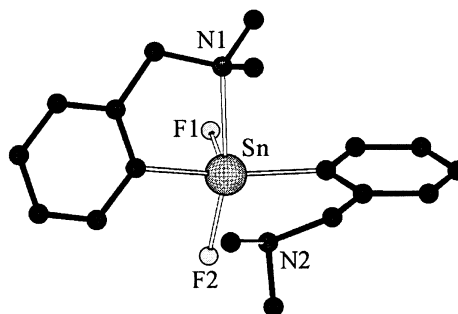
PETR NOVÁK, MILAN NÁDVORNÍK, ZDEŇKA PADEĽKOVÁ a ALEŠ RŮŽIČKA

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs legií 565, 532 10 Pardubice
Petr.Novak@upce.cz*

Diorganocinické fluoridy¹⁻⁹ mají silnou tendenci tvořit polymerní struktury vzájemnou mezimolekulární

asociací. V této skupině sloučenin má atom cínu snahu zvyšovat své koordinační číslo ze 4 až na 6. Například Me_2SnF_2 se skládá z nekonečné dvourozměrné vrstvy tvořené atomy cínu a fluoru.

V tomto příspěvku bude diskutována syntéza prvních monomerních diorganocinických fluoridů (obr. 1), jejich struktura jak v roztoku, tak i v tuhé fázi, a v neposlední řadě i jejich dynamické vlastnosti (reaktivita a biocidní aktivita).



Obr. 1. Molekulární struktura monomerního diorganocinického difluoridu

Autoři si dovoluují poděkovat GA ČR (203/02/D169 a 203/04/0223) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Cockman R. W., Ebsworth E. A. V., Holloway J. H., Murdoch H., Robertson N., Watson P. G.: *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century*, (Thrasher J. S., Strauss S. H., eds.), díl 555, str. 326. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington 1994.
2. Doherty N. M., Hoffman N. W.: *Chem. Rev.* **91**, 553 (1991).
3. Beck W., Suenkel K.: *Chem. Rev.* **88**, 1405 (1988).
4. Kiplinger J. L., Richmond T. G., Osterberg C. E.: *Chem. Rev.* **94**, 373 (1994).
5. Witt M., Roesky H. W.: *Prog. Inorg. Chem.* **40**, 353 (1992).
6. Murphy E. F., Murugavel R., Roesky H. W.: *Chem. Rev.* **97**, 3425 (1997).
7. Jagirdar B., Murphy E. F., Roesky H. W.: *Prog. Inorg. Chem.* **48**, 351, (1999).
8. Dorn H., Murphy E. F., Roesky H. W.: *J. Fluorine Chem.* **86**, 121, (1997).
9. Bareš J., Novák P., Jambor R., Nádvorník M., Lébl T., Císařová I., Růžička A., Holeček J.: *Organometallics*, v tisku.

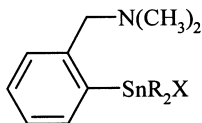
3P-44

NOVÁ FLUORAČNÍ ČINIDLA

JOSEF BAREŠ, PETR NOVÁK, ALEŠ RŮŽIČKA
a MILAN NÁDVORNÍK*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Milan.Nadvornik@upce.cz*

Mnohé pokroky soudobé materiálové chemie, chemie pevné fáze, koordinační a organokovové chemie a chemie prvků hlavních skupin jsou spojeny se sloučeninami nejelektronegativnějšího prvku, fluoru. Řada monografií a sdělení zabývajících se anorganickou, organickou a organokovovou chemií derivátů fluóru ukazuje na multidisciplinární podstatu současné fluórové chemie¹⁻⁵.

Na našem pracovišti byla vyvinuta nová fluorační činidla⁶ na bázi triorganocínitých sloučenin s polopincerovými N,C-substituenty (Schéma 1). Tato činidla vykazují oproti běžně používaným fluoračním systémům, jako je Me₃SnF, mnohé výhody, zejména při fluoraci organokovových chloridů 4. skupiny (Schéma 2). Jsou diskutována srovnání obou typů činidel, pokud jde o typ výchozí struktury, jejich rozpustnost, potřebnou reakční dobu, toxicitu, podmínky konverze s ohledem na termickou stabilitu činidel a možnosti jejich regenerace. U vybraných činidel (I, IV) je prezentována jejich struktura.



R: Me (I), nBu(II), tBu(III), Ph(IV)

Schéma 1

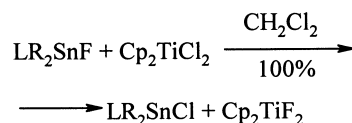


Schéma 2

Autoři si dovoľujú poďakovat GA ČR (203/02/D169) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Cockman R. W., Ebsworth E. A. V., Holloway J. H., Murdoch H., Robertson N., Watson P. G.: *Inorganic Fluorine Chemistry; Toward the 21st Century*,

(Thrasher, J. S., Strauss S. H., eds.), díl 555, str. 326. ACS Symposium Series; American Chemical Society, Washington 1994.

2. Doherty N. M., Hoffman N. W.: *Chem. Rev.* 91, 553 (1991).
3. Beck W., Suenkel K.: *Chem. Rev.* 88, 1405 (1988).
4. Kiplinger J. L., Richmond T. G., Osterberg C. E.: *Chem. Rev.* 94, 373 (1994).
5. Witt M., Roesky H. W.: *Prog. Inorg. Chem.* 40, 353 (1992).
6. Bareš J., Novák P., Jambor R., Nádvořník M., Lébl T., Císařová I., Růžička A., Holeček J.: *Organometallics*, v tisku.

3P-45

NOVÉ METODY PŘÍPRAVY MEZIPRODUKTŮ
PRO ASYMETRICKOU SYNTÉZU
AMINOKYSELIN: SNÍŽENÍ MNOŽSTVÍ NIKLU
V ODPADNÍCH VODÁCHMILAN NÁDVORNÍK^a, INGRID SVOBODOVÁ^b,
JOZEF KOŽÍŠEK^c a ALEXANDR POPKOV^d

^a *Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice,* ^b *Materials Science, Darmstadt University of Technology, D-642 87 Darmstadt,* ^c *Katedra fyzikálnej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, SK-812 37 Bratislava,* ^d *Katedra zdravotníckej fyziky a biofyziky, Zdravotné sociální fakulta, Jihočeská univerzita, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice
milan.nadvornik@upce.cz*

Chirální nikelnaté komplexy se hojně používají pro přípravu opticky čistých aminokyselin. Největší uplatnění nacházejí zejména při výrobě malých šarží jako meziproduktů pro přípravu nově vyvíjených léčiv. Důležitou aplikací je rovněž syntéza radioaktivních aminokyselin pro pozitronovou emisní tomografii. Dosud používané syntetické postupy vedly k silnému znečištění odpadních vod nikelnatými ionty. Stále větší popularita outsourcingu – převedení kvalifikované chemické výroby do zemí s levnější pracovní silou a nižšími aplikovanými standardy životního prostředí – vedla ke zvýšení rizika vypouštění znečištěných odpadních vod do vodních toků. Úkolem prezentovaného výzkumu bylo modifikovat postup přípravy chirálních niklových komplexů takovým způsobem, aby se minimalizovalo množství niklu v odpadních vodách ještě před jejich čištěním.

Optimalizace přípravy základního komplexu odvozeného od glycinu (schéma 1) dovolila výrazně omezit vznik pevného odpadu obsahujícího oxid/hydroxid nikelnatý a snížit přebytek výchozího dusičnanu nikelnatého ze 100 % na 20 %. Zároveň byl zvýšen zhruba o 10 % výtěžek cílového produktu, zřejmě odstraněním adsorbce meziproduktů

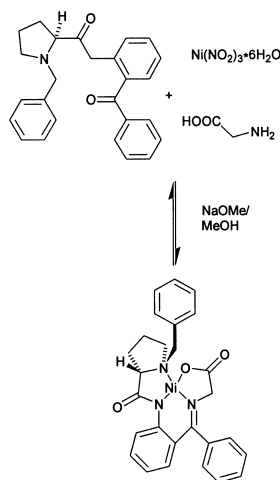
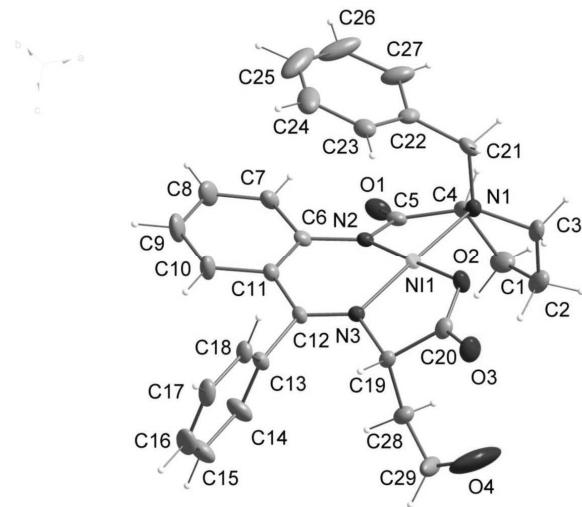


Schéma 1

tů na oxidu/hydroxidu nikelnatém⁵. Podobný přístup byl následně aplikován na přípravu komplexu odvozeného od chráněné aminokyseliny tyrosinu. Komplex je meziproduktem pro pozitronovou emisní tomografii (PET). Je studována optimalizace obdobné syntézy dalšího meziprojektu pro PET – komplexu odvozeného od γ -semi-aldehydu kyseliny glutamové (obr. 1).



Obr. 1.

LITERATURA

1. Popkov A., Gee A., Nádvořník M., Lyčka A.: *Transition Metal Chem.* 27, 884 (2002).
2. Fasth K. J., Langstrom B.: *Acta Chem. Scand.* 44, 720 (1990).
3. Popkov A., Nádvořník M., Krůžberská P., Lyčka A., Eisenhut M., Gillings N. M.: *J. Labelled Compd. Radiopharm.* 46, S227 (2003).
4. Belokon Y. N., Tararov V. I., Maleev V. I., Saveleva

- T. F., Ryzhov M. G.: *Tetrahedron: Asymmetry* 9, 4249 (1998).
5. Nádvořník M., Popkov A.: *Green Chem.* 4, 71 (2002).

3P-46

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STRUCTURE OF THE BIS(METHYL-CYCLOPENTADIENYL)VANADIUM(IV) CARBOXYLATES

JAROMÍR VINKLÁREK^a, JAN HONZÍČEK^a,
IVANA ČÍSAŘOVÁ^b a JANA HOLUBOVÁ^a

^a*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, nám. Čs. legií, 532 10 Pardubice, Czech Republic,* ^b*Department of Inorganic Chemistry, Charles University, Hlavova 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic*

Vanadocene dichloride ($\eta^5\text{-Cp}_2\text{VCl}_2$) is intensively investigated for its antitumor activity¹. Recently the study is focused to the development of materials with better therapeutic properties. The compounds with hydrophilic ligands appeared as very promised, e.g. carboxylates². The compounds ($\eta^5\text{-MeCp}$)₂VX₂ have been synthesized with monodentate ligands (X = OOCCH₃, OOCCH₂Cl₃, OOCCH₂F₃, OOCCH₂C₆H₅) and with bidentate ligands (X₂ = OOCCH₂COO, and OOCCH₂CH₂COO). They were prepared by reaction of vanadocene dichloride with carboxylic acids in water medium. The molecular structures of complexes were proposed on the bases of the IR, Raman and EPR spectra. The structures of (MeCp)₂V(OOCCl₃)₂ were validated by X-ray diffraction.

The complexes of monocarboxylic acids have similar hyperfine coupling constant (HCC) values ($A_{\text{iso}} = 73.7 \sim 74.2 \text{ cm}^{-1}$; $T_x = 118.8 \sim 123.1 \text{ cm}^{-1}$; $T_y = 81.4 \sim 83.1 \text{ cm}^{-1}$; $T_z = 16.9 \sim 20.5 \text{ cm}^{-1}$). Chelate complexes with dicarboxylic acids have isotropic HCC smaller than unchelated complexes. Also the anisotropic part differs ((MeCp)₂VOOCCOO: $A_{\text{iso}} = 63.6 \text{ cm}^{-1}$; $T_x = 103.0 \text{ cm}^{-1}$; $T_y = 79.3 \text{ cm}^{-1}$; $T_z = 8.7 \text{ cm}^{-1}$; Cp₂VOOCCCH₂COO: $A_{\text{iso}} = 69.2 \text{ cm}^{-1}$; $T_x = 111.8 \text{ cm}^{-1}$; $T_y = 75.6 \text{ cm}^{-1}$; $T_z = 20.4 \text{ cm}^{-1}$). As follows from this study, different bonding modes of acido ligands are shown by changes of HFC tensor of EPR spectra. Isotropic HFC constants of monodentate and chelate configuration of the identical ligand are so different that they can be considered as the basic evidence of the bonding mode.

This work was supported by the grant IG340018 UPa and MŠMT 340003.

REFERENCES

1. Köpf-Maier P., Köpf, H.: *Chem. Rev.* 87, 1137 (1987).
2. Honzík J., Nachtigall P.: *J. Organomet. Chem.* 689, 1180 (2004).

3P-47

STUDIUM DERIVÁTŮ VANADOCENDICHLORIDU S AMINOKYSELINAMI OBSAHUJÍCÍMI V POSTRANNÍM ŘETĚZCI SÍRU

JAROMÍR VINKLÁREK, HANA PALÁČKOVÁ, JAN HONZÍČEK a PAVLA SVOBODOVÁ

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám.Čs.legií 565, 532 10 Pardubice
jaromir.vinklarek@centrum.cz*

Deriváty kancerostaticky aktivního vanadocedichloridu jsou v současné době předmětem četných studií, které se snaží objasnit mechanismus jejich účinku¹.

Bylo prokázáno, že jedním z možných způsobů vazby *in vivo* je vazba k proteinům podílejícím se na replikaci DNA. Z tohoto důvodu probíhá studium vanadocenových komplexů s α -aminokyselinami, které jsou základními stavebními kameny bílkovin².

Tato studie se zabývá reakcemi vanadocendichloridu s aminokyselinami obsahujícími v postranním řetězci síru, která by mohla interagovat s centrálním atomem vanadem. Byly připraveny komplexy $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{Cl}]$ (aa = cystein, $\text{CH}_3\text{-S-cystein}$, methionin), které byly následně identifikovány na základě EA, IR a RA spekter a především EPR spektroskopie, která může poskytnout cenné informace o typu vazby aa k $[\text{Cp}_2\text{V}]^{2+}$ fragmentu. Získané isotropní EPR parametry ($A_{\text{iso}} = 67,4\text{--}67,5$ G; $g_{\text{iso}} = 1,985\text{--}1,986$) naznačují, že v komplexech $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_3\text{-S-cystein})\text{Cl}]$ a $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{methionin})\text{Cl}]$ se uplatňuje stejný typ vazby jako u sloučenin VDC s aa bez dalších funkčních skupin. Tím je vazba chelátová uskutečňující se přes N aminoskupiny a O skupiny karboxylové ($-\text{N-x-O-}$).

Reakcí VDC s ekv. množstvím cysteinu byla získána směs dvou typů komplexů $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{cystein})\text{Cl}]$, lišících se svými EPR parametry (komplex I: $A_{\text{iso}} = 63,8$ G, $g_{\text{iso}} = 1,994$; komplex II: $A_{\text{iso}} = 71,2$ G, $g_{\text{iso}} = 1,990$). Ani jedna z částic však svými EPR parametry neodpovídá komplexům s chelátovou vazbou $-\text{N-x-O-}$.

Pro objasnění struktury komplexů $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{cystein})\text{Cl}]$ (I, II), bylo nutno připravit, izolovat a charakterizovat sloučeniny s jediným možným typem vazby, tedy s ligandy obsahujícími vždy pouze 2 funkční skupiny. Byly syntetizovány komplexy $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{SH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)\text{Cl}]$ a $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{SH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH})\text{Cl}]$, jejichž EPR parametry $A_{\text{iso}} = 63,85$ G, $g_{\text{iso}} = 1,992$ resp. $A_{\text{iso}} = 71,15$ G, $g_{\text{iso}} = 1,988$, jsou typické pro typ vazby $-\text{S-x-N-}$ resp. $-\text{S-x-O-}$.

Z těchto experimentů vyplývá, že vazbou uplatňující se v komplexu I je typ vazby $-\text{S-x-N-}$, v komplexu II naopak $-\text{S-x-O-}$.

Tato práce vznikla s podporou grantu IG340018 UPa a výzkumného záměru MŠMT 340003.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).
2. Vinklárek J., Paláčková H.: Collect. Czech. Chem. Commun 69, 811 (2004).

3P-48

EXPERIMENTÁLNÍ A TEORETICKÉ STUDIUM ANTITUMOROVĚ AKTIVNÍCH VANADOCENOVÝCH KOMPLEXŮ

JAROMÍR VINKLÁREK^a, JAN HONZÍČEK^a, PETR NACHTIGALL^b a ZDENEK ČERNOŠEK^a

*^aKatedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bÚstav organické chemie a biochemie AV ČR, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Praha
jaromir.vinklarek@upce.cz*

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium(IV) komplexy typu $[\text{Cp}_2\text{VX}_2]^{n+}$ (X = monodentátní ligand; X_2 bidentátní ligand; $n = 0, 1, 2$) jsou v současné době intenzivně studovány pro jejich biologickou aktivitu¹. Pro pochopení funkce těchto metallocenových komplexů v lidském organismu je nutné sledovat jejich stabilitu a reaktivitu v prostředí, které simuluje biologické podmínky². Přímé získání strukturálních dat přítomných komplexů je z důvodů rovnovážných reakcí nebo složitého biologického prostředí téměř nemožné. Důležitou experimentální metodou pro studium paramagnetických $^{51}\text{V}(\text{IV})$ komplexů je EPR spektroskopie. EPR spektra mají vysokou vypovídací schopnost, pokud se týká vazby kov-ligand. Obzvláště parametr HCC poskytuje cenné informace o míře delokalizace nepárového elektronu na ligandech, a tím může zpětně napomoci k charakterizaci ligandů koordinovaných na kovu. V případě vanadocenových komplexů s uhličitany, fosforečnany a arseničnany bylo dále nalezeno superhyperjemné štěpení potvrzující mimo jiné jejich chelátovou strukturu. Získaná isotropní i anisotropní experimentální EPR spektra byla zpracována simulačním programem SIMFONIA.

Současná úroveň kvantových výpočtů dovoluje získat geometrické parametry odpovídající experimentálním z teoreticky navržených struktur a následně je použít pro další výpočet. Teoretické výpočty geometrických a magnetických parametrů byly prováděny na úplném souboru známých vanadocenových komplexů s ligandy vázanými přes prvky 2. periody (C, N, O) a halogenidů (Cl, Br). Z důvodů diskutovaných v tomto příspěvku byl pro tento typ komplexů použit funkcionál B3PW91 s bázi DZ. Hodnoty teoretických HFC tensoru jsou v dobré shodě s experimentem, tuto shodu pak můžeme využít i v opačném postupu. Na základě srovnání teoretických a experimentálních HCC navrhnout správnou geometrickou strukturu.

Tato práce vznikla s podporou grantu IG340018 UPa a výzkumného záměru MŠMT 340003.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).
2. Vinklárek J., Pavlík I., Černošek Z.: Metal - Based Drugs 4, 207 (1997).

3P-49

VANADOCENE(IV) PSEUDOHALIDE COMPLEXES: STRUCTURAL STUDY

JAN HONZÍČEK^a, MILAN ERBEN^a, PETR NACHTIGALL^{a,b}, and JAROMÍR VINKLÁREK^a

^a Department of General and Inorganic Chemistry, University of Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^b Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, AV CR, Czech Republic and Center for Complex Molecular Systems and Biomolecules, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Prague, Czech Republic
hohonza@post.cz

Vanadocene(IV) pseudohalide complexes (Cp_2VX_2 , $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{X} = \text{NCO}, \text{NCS}, \text{NCSe}, \text{NNN}, \text{CN}$) have been the subject of several studies¹⁻³. The bonding mode of pseudohalide ligand was proposed only on the basis of spectral measurements (IR, EPR). So far no complex structure has been evidenced by X-ray diffraction analysis.

Here, we report synthesis of new pseudohalide complexes containing dicyanoamide and tricyanomethanide ligands, Cp_2VX_2 , $\text{X} = \text{NCNCN}, \text{NCC}(\text{CN})_3$. Their structures were proposed on the basis of spectral measurements (IR, Raman, EPR), mass spectrometry and calculations on density functional level of theory (DFT).

Furthermore, the proposed structures of some pseudohalide complexes ($\text{X} = \text{NCO}, \text{NNN}, \text{CN}, \text{NCNCN}$) were evidenced by X-ray diffraction analysis.

This work was supported by grants IG340018, CZ 340003, LN00A032.

REFERENCES

1. Doyle G., Tobias S.: Inorg. Chem. 7, 2479 (1968).
2. Burmeister J. L., Deardorff E. A.: Inorg. Chem. 9, 58 (1970).
3. Ghosh P., D'Cruz: Clin. Cancer Res. 6, 1536 (2000).

3P-50

A THEORETICAL STUDY OF EPR HYPERFINE COUPLING OF VANADOCENE(IV) COMPOUNDS

JAN HONZÍČEK^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a, and PETR NACHTIGALL^{a,b}

^a Department of General and Inorganic Chemistry, University of Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^b Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic and Center for Complex Molecular Systems and Biomolecules, Flemingovo náměstí 2, 166 10 Prague, Czech Republic
hohonza@post.cz

Vanadocene(IV) complexes of $[\text{Cp}_2\text{VX}_2]^{n+}$ are currently investigated due to their biological activity¹. The EPR spectroscopy is the method suitable for experimental study of these systems. Vanadocene(IV) complexes show a strong hyperfine splitting ($A_{\text{iso}} = 170\text{--}220$ MHz) due to the interaction of unpaired electron with the ⁵¹V nucleus ($I=7/2$; 99.8 %). One of the problems of EPR experiments is the assignment of HFC tensor to a particular structure of complex when the structure is not known from another experimental technique. Recently, hyperfine coupling of some vanadium(IV) compounds was theoretical studied on density functional level of theory (DFT)^{2,3}.

We tested suitability of various exchange-correlation functionals for calculations of HFC tensor. It was found that A_{iso} calculated with B3PW91 functional correlates well with experimental A_{iso} for broad range of vanadocene compounds. Simple scaling of calculated A_{iso} was proposed. Scaled isotropic constants are in very good agreement with experimental parameters. It is shown that structure of vanadocene complex can be assigned based on the comparison of experimental and theoretical HFC tensors.

REFERENCES

1. Navara C. S., Benyumov: Anti-Cancer Drugs 12, 369 (2001).
2. Munzarová M. L., Kaupp M.: J. Phys. Chem., B 105, 12644 (2001).
3. Saladino A. C., Larsen S. C.: J. Phys. Chem., A 107, 1872 (2003).

3P-51

SYNTÉZA A CHARAKTERIZACE KOMPLEXŮ VANADOCENDICHLORIDU S α -AMINO-KYSELINAMI

HANA PALÁČKOVÁ^a, JAN HONZÍČEK^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a a BOŽENA FRUMAROVÁ^b

^a Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, ^b Vyzkumné centrum Nové perspektivní anorganické sloučeniny a materiál, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
hanka.palacek@centrum.cz

Vanadocendichlorid ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂VCl₂ (VDC) je v sou-

časnosti intenzivně studován pro svou antitumorovou aktivitu¹. Jak bylo prokázáno, mechanismem účinku může být kromě vazby k DNA rovněž vazba k proteinům uplatňujících se v procesu replikace. Vhodným modelovým systémem pro popis této interakce mohou být metalocenové komplexy s esenciálními aminokyselinami (aa)²⁻³.

Reakcí VDC s α -aminokyselinami v prostředí vodného methanolu byly syntetizovány první vanadocenové komplexy s aa $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{Cl}]$ (aa = gly, ala, val, leu, ile, phe, his, trp), z nichž byly záměnou chloridového iontu za objemnější PF_6^- připraveny příslušné $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{PF}_6]$ soli.

Všechny sloučeniny byly charakterizovány EA, IR a RA spektroskopii a především na základě isotropních a anisotropních EPR spekter. Struktura $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{val})\text{PF}_6]$ byla určena RTG analýzou. Na základě získaných výsledků byl ve všech komplexech potvrzen chelátový typ vazby aa k $[\text{Cp}_2\text{V}]^{2+}$ fragmentu uskutečněný přes N aminoskupiny a O karboxylové skupiny.

Tato práce vznikla s podporou grantu IG340018 UPA a výzkumného záměru MŠMT 340003.

LITERATURA

1. Ghosh P., D'Cruz O. J.: Clin. Cancer Res. 6, 1536 (2000).
2. Klapötke T. M., Köpf H.: Organometallics 13, 3628 (1994).
3. Gore E. S., Green L. H.: J. Chem. Soc., A 1970, 2314.

3P-52

TESTOVÁNÍ BIOLOGICKÉ AKTIVITY KOMPLEXŮ TYPU $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{Cl}]$ NA BAKTERIÁLNÍM KMENI *Escherichia coli B*

HANA PALÁČKOVÁ, JAROMÍR VINKLÁREK a JAN HONZÍČEK

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
hanka.palacek@centrum.cz*

První syntetizované komplexy cytostaticky aktivního vanadocendichloridu (VDC) s α -L-aminokyselinami $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{Cl}]$ (aa = gly, ala, val, leu, ile, phe, his, trp) byly podrobeny preklinickému testování na bakteriálním kmeni *E. coli B*. Prodloužení bakteriálních buněk této bakterie v kultuře obsahující testovanou sloučeninu je obecně interpretováno jako důkaz, že tato látka má vliv na buněčné dělení a DNA replikaci¹.

Chování komplexů v médiu M9, jež bylo při testech používáno, bylo studováno EPR spektroskopii. Bylo prokázáno, že chelátové komplexy jsou v tomto médiu stabilní i po 24 h/37 °C inkubaci. Naopak VDC reaguje okamžitě s fosforečnany přítomnými v médiu M9 za vzniku fosfá-

tového komplexu, v němž je zachován vanadocenový fragment $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{O}_2\text{PO}_2\text{H})]$.

Výsledky mikrobiologických testů prokázaly, že jak VDC, tak i všechny připravené komplexy způsobují prodloužený růst *E. coli* a mohou být proto považovány za potenciálně cytostaticky aktivní. Pozorované malé rozdíly v neúčinnějších koncentracích ($c = 0,5-1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$), které vyvolávaly tvorbu vláken naznačují, že existuje pouze jediná částice, zodpovědná za tuto jejich aktivitu. Touto částicí je zřejmě vanadocenový fragment $[\text{Cp}_2\text{V}]^{2+}$, což je v souladu s již publikovanými pracemi o biologické aktivitě derivátů VDC (cit.²).

Tato práce vznikla s podporou grantu IG340018 UPA a výzkumného záměru MŠMT 340003.

LITERATURA

1. Tornieporth-Oetting I. C., White P. S.: Organometallics 14, 1632 (1995).
2. Kopf-Maier P.: Met. Comp. Cancer Chemother. 5, 259 (1993).

3P-53

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE ANSA-VANADOCENOVÝCH KOMPLEXŮ

JAN HONZÍČEK^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a, MICHAL SVITAC^a a BOŽENA FRUMAROVÁ^b

*^aKatedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, ^bVýzkumné centrum Nové perspektivy anorganické sloučeniny a materiály, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
hohonza@post.cz*

Metalocenové komplexy typu Cp_2VX_2 jsou v současné době intenzivně studovány pro svoji cytostatickou aktivitu¹. Současné studie ukazují, že vhodná substituce cyklopentadienylového kruhu vede ke zvýšení stability komplexu i ke zvýšení cytostatické aktivity².

Spojením cyklopentadienidových ligandů ansamůstkem dochází k výraznému zvýšení stability metalocenového fragmentu. Změnou délky můstku nebo substitucí Cp kruhů lze měnit fyzikální vlastnosti a reaktivitu lomeného metalocenu³.

Ansa-vanadocenové komplexy typu $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})\text{VCl}_2$ (R = H, Me, i-Pr, t-Bu) byly připraveny reakcí chloridu vanaditého s $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})(\text{MgCl})_2$ a následnou oxidací PCl_3 . Příslušné bromidové analogy byly připraveny substituční reakcí s BBr_3 . Všechny tyto komplexy byly charakterizovány spektrálními metodami (IR, Raman, EPR). Struktura komplexu $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{VCl}_2$ byla potvrzena rentgenostrukturní analýzou.

Pomocí EPR spektroskopie bylo studováno chování ansa-vanadocenových komplexů ve vodném prostředí a ve

fyziologických roztocích.

Tato práce vznikla s podporou grantu IG340018 UPa a výzkumného záměru MŠMT 340003.

LITERATURA

1. Ghosh P., D'Cruz O. J.: Clin. Cancer Res. 6, 1536 (2000).
2. Allen O. R., Croll L.: Organometallics 23, 288 (2004)
3. Shapiro P. J.: Coord. Chem. Rev. 231, 67 (2002).

3P-54

VYUŽITÍ SILYLOVÝCH A STANNYLOVÝCH TRANSMETALLACÍ PRO PŘÍPRAVU DINUKLEÁRNÍCH MONOCYKLOPENTADIENYLOVÝCH KOMPLEXŮ Ti A Zr

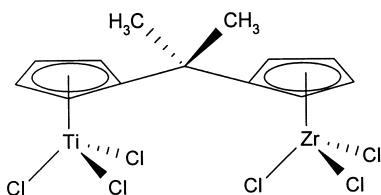
**MICHAL PICKA, MILAN ERBEN
a IVAN PAVLÍK**

*Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 53210 Pardubice
picka.m@seznam.cz*

V současné době je velká pozornost věnována cyklopentadienylovým komplexům 4. skupiny s dvěma aktivními kovovými centry¹. Důvodem je možnost jejich využití jako katalyzátory polymeračních procesů produkujících polymery se specifickými vlastnostmi a vyšší aktivita v porovnání s analogickými mononukleárními metalocenými.

Studované sloučeniny^{2,3} typu $(C_5H_4-E(CH_3)_3-C_5H_4)(MCl_3)_2$ byly připraveny reakcí⁴ ligandu $(C_5H_4-E(CH_3)_3-C_5H_4)(YMe_3)_2$ ($Y = Si, Sn$) s MCl_4 . Reakční stechiometrie je 1:2. Je-li poměr ligand:MX₄ snížen na 1:1, vznikají *ansa*-metaloceny $(C_5H_4-E(CH_3)_3-C_5H_4)MCl_2$. Syntéza byla v obou případech prováděna v toluenu za laboratorní teploty. *Ansa*-metaloceny byly použity jako meziprodukty pro přípravu heterobinukleárních metalocenů $(C_5H_4-E(CH_3)_3-C_5H_4)(TiCl_3)(ZrCl_3)$.

Ostatní halogenidové deriváty studovaných komplexů pak byly připraveny substitucí Cl za použití těchto činidel: Me₃SnF, BBr₃, resp. BI₃. Připravené komplexy byly zkoumány spektroskopickými metodami, především ¹H, ¹³C NMR spektroskopii.



Struktura studovaných komplexů

Práce byla podporována výzkumným záměrem č. 340003 MŠMT.

LITERATURA

1. Depner M., Burger R., Alt H.G.: J. Organomet. Chem. 689, 1194 (2004).
2. Ciruelos S.: Organometallics 12, 944 (1993).
3. Bajgur C. S., Tikkanen W. R., Petersen J. L.: Inorg. Chem. 24, 2539 (1985).
4. Nifantev I. E., Ivchenko P. V.: Organometallics 16, 713 (1997).

3P-55

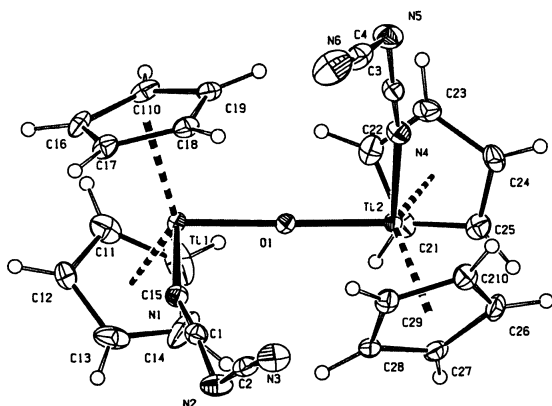
PŘÍPRAVA A STRUKTURA μ -OXO TITANOCE-NOVÝCH KOMPLEXŮ S PSEUDOHALOGENIDOVÝMI LIGANDY

**MILAN ERBEN^a, JAROMÍR VINKLÁREK^a,
IVANA CÍSAŘOVÁ^b a JAN HONZÍČEK^a**

*^aKatedra obecné anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bKatedra anorganické chemie, Univerzita Karlova, Hlavova 2030, 128 40 Praha 2, ČR
milan.erben@upce.cz*

Biologická aktivita metalocenových komplexů je studována již řadu let a bylo zjištěno, že biologicky aktivními jsou lomené metalocenové fragmenty, jež obsahují dva η^2 -vázané cyklopentadienylové kruhy vázané na centrální atom kovu (Ti, V, Mo, Nb). Výsledky předchozích studií ukázaly, že metalocenové sloučeniny podléhají ve fyziologickém prostředí celé řadě reakcí, z nichž nejpodstatnější je hydrolyza. Jako biologicky nejučinnější se ukázaly být lomené titanocenové komplexy, které na titanu nesou různé acidoligandy¹. Byla testována antitumorová aktivita celé řady bis(cyklopentadienyl)titanických sloučenin včetně halogenidů a pseudohalogenidů. Ačkoliv je hydrolytická chemie výchozí sloučeniny, titanocendichloridu, poměrně dobře prozkoumána, o hydrolyze pseudohalogenidových komplexů je v literatuře jen málo údajů.

Cílem této práce bylo připravit a charakterizovat sloučeniny, které vznikají hydrolyzou lomených titanocendipseudohalogenidových komplexů. Bylo zjištěno, že ve vodných roztocích obsahujících titanocendichlorid a pseudohalogenidové anionty spontánně vznikají dvojjaderné μ -oxo komplexy typu $(Cp_2TiY)_2O$, kde Y je azid, dikyanamid a trikyanomethanid. Struktura připravených μ -oxo komplexů byla určena rentgenovou difrakcí na monokrystalu. Tyto sloučeniny mohou představovat jeden z prvních kroků hydrolyzy, jež probíhá ve vodných roztocích pseudohalogenidových sloučenin typu Cp_2TiY_2 .



Molekulová struktura komplexu $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCNCN})_2]_2\text{O}$

Tato práce byla financována v rámci výzkumného záměru č. 340003 ministerstva školství mládeže a tělovýchovy.

LITERATURA

1. Köpf-Maier P., Köpf H.: Chem. Rev. 87, 1137 (1987).

3P-56

REAKCE Ni(II) CYKLOHEXYLETHYLDITHIOKARBAMÁTU S P,P-LIGANDY

JOSEF HUSÁREK, RICHARD PASTOREK,
MAREK PAVLÍČEK, MICHAL MALOŇ
a ZDENĚK ŠINDELÁŘ

Katedra anorganické chemie PŘF UP, Křížkovského 10,
771 47 Olomouc
johus@email.cz

V současné době lze zaznamenat vzrůstající zájem o chemii dithiolátových sloučenin, zvláště pak o dithiokarbamátové sloučeniny přechodných kovů. Přestože jsou tyto látky studovány hlavně ze strukturního hlediska, byly objeveny u některých dithiokarbamátových sloučenin také zajímavé biologické vlastnosti^{1,2}.

Na základě našeho několikaletého výzkumu, spojeného se studiem syntézy a strukturních vlastností dithiokarbamátových sloučenin, jsme se v této práci blíže zaměřili na reakce základního cyklohexylethylidithiokarbamátového komplexu o složení $[\text{Ni}(\text{cetdte})_2]$ (cit.³) s vybranými P,P-ligandy, jako jsou 1,2-bis(difenylfosfan)ethan (dppe), 1,4-bis(difenylfosfan)butan (dppb) a 1,1'-bis(difenylfosfan)ferrocen (dppf). Ve všech případech se podařilo izolovat diamagnetické komplexy, které se chovaly až na jednu výjimku jako elektrolyty typu 1:1 (v roztoku acetonu). Pouze v jediném případě měla sloučenina vlastnosti komplexního neelektrolytu (v roztoku *N,N*-dimethylformamidu). Proto se můžeme na základě výsledků fyzikálně-

chemického studia všech látek domnívat, že jsme preparovali jednojaderné komplexy o složení $[\text{Ni}(\text{cetdte})(\text{P,P})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, SCN^- , Br^-), kde má vazba aniontu (X) iontový charakter a také dvojjaderný komplex $[\text{Ni}_2(\mu\text{-dppb})(\text{cetdte})_2(\text{NCS})_2]$, ve kterém je anion (NCS) přímo koordinován na atom niklu. Získané experimentální výsledky jsou v dobrém souladu s údaji nalezenými v literatuře^{4,5}, podle kterých můžeme předpokládat čtvercové uspořádání chromoforů NiS_2P_2 , resp. NiS_2PN .

Koordinační sloučeniny obou strukturních typů byly připraveny pětihodinovým refluxem ethanolicke suspenze $[\text{Ni}(\text{cetdte})_2]$ (1 mmol), $\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), P,P-ligandu (1 mmol) a dále pak charakterizovány standardními fyzikálně-chemickými metodami studia látek (elementární analýza, magnetochemické a vodivostní měření, IR a UV/VIS spektroskopie, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektroskopie a termická analýza). V současnosti se snažíme od některé z těchto sloučenin připravit monokrystal vhodný ke kompletní RTG analýze, která by jednoznačně potvrdila naše experimentální výsledky a naši navrhovanou strukturu.

LITERATURA

1. Mital R., Jain N., Srivastava T. S.: Inorg. Chim. Acta 166, 135 (1989).
2. Hersh E. M., Brewton G., Abrams D., Barlett J., Galpin J., Gill P., Gorter R., Gottlieb M., Jonikas J. J., Landesman S., Levine A., Marcel A., Petersen E. A., Whiteside M., Zahradnik J., Negron C., Boutitie F., Caraux J., Dupuy J. M., Salmi L. R.: J. Am. Med. Assoc. 265, 1538 (1991).
3. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Nickel., díl C, vyd. 2., str. 996. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
4. Pastorek R., Kameníček J., Pavlíček M., Husárek J., Šindelář Z., Žák Z.: J. Coord. Chem. 55, 1301 (2002).
5. Pastorek R., Kameníček J., Husárek J., Pavlíček M., Šindelář Z., Žák Z.: Pol. J. Chem. 77, 805 (2003).

3P-57

CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF 1D COMPOUND $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

MIROSLAVA MALAROVÁ^a, JURAJ ČERNÁK^a,
and WERNER MASSA^b

^a Institute of Chemistry, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, 041 54 Košice, Slovakia, ^b Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D-35032 Marburg, Germany
malarova@kosice.upjs.sk

Magnetic materials based on coordination polymers with cyano ligands are intensively studied at present^{1,2}. Previously, as a part of our wider study on magnetic mate-

rials based on cyanocomplexes³, we have isolated $[Et_4N][Cd(en)_4[Fe(CN)_6]_3]$ (**1**) (Et = ethyl, en = 1,2-diaminoethane) from the aqueous system $Et_4N^+ - Cd^{2+} - en - [Fe(CN)_6]^{3-}$ (at room temperature). Its structure is three-dimensional (3D) with the tetraethylammonium cations placed in the octahedral cavities of the 3D cyanometallate skeleton⁴. From the same system by small modification of the synthetic procedure we have obtained yellow prisms of X-ray quality exhibiting composition $[Et_4N][Cd(en)_2Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$ (**2**).

The results of X-ray structure analysis of **2** (tetragonal, $P4_32_1$, $a = 13.0444(3)$, $c = 17.8599(3)$ Å, $Z = 4$, $R1 = 0.0220$ for observed and 0.0229 for all data) showed that its 1D structure is built up of negatively charged $[-Cd(en)_2-NC-Fe(CN)_4-CN-]_n^{n-}$ chains, with $[Et_4N]^+$ cations as counterions placed between the chains. The Cd(II) atoms are hexacoordinated by two chelate bonded en molecules and two N -bonded μ_2 -bridging cyano groups. The Fe(III) atom is hexacoordinated by two C-bonded μ_2 -bridging and four terminal cyano ligands. Two crystallographically independent water molecules of crystallization are involved in the structure. The results are discussed.

We acknowledge the support from the part of VEGA Grant No 1/0447/03 and APVT-20-009902 grants. JČ thanks for support from the part of DAAD.

REFERENCES

- Verdaguer M., Bleuzen A., Marvaud V., Vaissermann J., Seuleiman M., Desplanches C., Scuille A., Train C., Garde R., Gelly G., Lomenech C., Rosenman I., Veillet P., Cartier C., Villain F.: *Coord. Chem. Rev.* 190–192, 1023 (1999).
- Ohba M., Usuki N., Fukita N., Okawa H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1795 (1999).
- Černák J., Orendáč M., Potočňák I., Chomič J., Orendáčová A., Skoršepa J., Feher A.: *Coord. Chem. Rev.* 224, 51 (2002).
- Mařarová M., Kuchár J., Černák J., Massa W.: *Acta Crystallogr., C, Acta Crystallogr.* C59, 280 (2003).

3P-58

FLUOROPEROXOKOMPLEX VANÁDU(V) S ETYLÉNDIAMÓNNYM KATIÓNOM

**JANA CHRAPPOVÁ^a, PETER SCHWENDT^a
a JAROMÍR MAREK^b**

^a *Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovensko,* ^b *Prírodovedecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika*
chrappova@fns.uniba.sk

Doposiaľ boli skúmané fluoroperoxokomplexy len s jednomocnými kationmi (K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , NMe_4^+ , NEt_4^+ a NBu_4^+) (cit.^{1–5}). Medzi pripravenými látkami je možné identifikovať 5 základných štruktúrnych typov komplexných aniónov: $[VO(O_2)_2F]^{2-}$, $[VO(O_2)_2F_2]^{3-}$, $[V_2O_2(O_2)_4F]^{3-}$, $[V_2O_2(O_2)_3F_3]^{3-}$ a $[VO(O_2)F_4]^{3-}$. Vzhľadom na veľkú schopnosť fluoroligandu vytvárať mostiky, je možné očakávať existenciu aj niektorých ďalších typov aniónov.

Naším cieľom bolo preskúmať fluoroperoxokomplexy kryštalizujúce z reakčného systému $V_2O_5 - H_2O_2 - H_2O - En - HF$ (HCl , $HClO_4$) v rozmedzí pH 3–8, pričom boli systematicky menené pomery látkových množstiev reaktantov (En = etyléndiamín). Zo systému boli izolované dva nové peroxokomplexy: $(EnH_2)_2[V_2O_2(O_2)_4O]$ a $EnH_2[VO(O_2)_2F]$. Obe látky boli charakterizované elementárnou analýzou, práškovým RTG záznamom a IČ spektroskopiou, v prípade fluoroperoxokomplexu bola tiež vyriešená štruktúra.

Komplexný anión $[VO(O_2)_2F]^{2-}$ má geometriu pentagonálnej pyramídy, pričom peroxoligandy a fluoroligand sú koordinované v ekvatoriálnych polohách a oxoligand v axiálnej polohe. Kryštalová štruktúra komplexu $EnH_2[VO(O_2)_2F]$ je analogická s $(NH_4)_2[VO(O_2)_2F]$ ¹: anióny $[VO(O_2)_2F]^{2-}$ vytvárajú reťazce vďaka interakcii $O=V \dots O=V$ a medzijadrové vzdialenosti $V-O_p$ (p – perocho) sú mierne asymetrické, podobne ako pri pentagonálne-bipyramidálnych komplexoch. Na základe toho môžeme považovať geometriu zretázených aniónov $[VO(O_2)_2F]^{2-}$ za prechodnú medzi pentagonálnou pyramídou a pentagonálnou bipyramídou.

Výskum bol podporený grantom MŠ SR č. 1/1375/04.

LITERATÚRA

- Stomberg R., Olson S.: *Acta Chem. Scand., A* 38, 801 (1984).
- Stomberg R., Olson S.: *Acta Chem. Scand., A* 38, 821 (1984).
- Schwendt P., Joniaková D.: *Proc. 10th Conf. Coord. Chem. Smolenice 1985*, 347 (1985).
- Schwendt P., Chrappová J., Liščák K.: *Monatsh. Chem.* 128, 317 (1997).
- Chrappová J., Schwendt P., Marek J.: *19th international conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, 2003*, 110 (2003).

3P-59

MECHANISM OF SOLID-STATE REACTION OF Na_2SO_4 WITH $Fe_2(SO_4)_3$ AT 600 °C

**RADEK ZBOŘIL, RENÁTA HANZLÍKOVÁ,
and MIROSLAV MAŠLÁN**

Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Palacky University, Svobody 26, 77146 Olomouc,

Czech Republic

zboril@prfnw.upol.cz, re.hanz@tiscali.cz,

maslan@rup.upol.cz

The mechanism of solid-state reactions induced by thermal treatment of sodium and iron(III) sulfates has been studied in air at 600 °C for the molar ratio of $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ranging from 1/1 to 10/1. Iron sodium double sulfates with different structure, chemical composition and iron valency have been identified as reaction products using XRD, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry. The calcination of equimolar mixture of reactants results in the formation of $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, which transforms consequently to $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with the simultaneous liberation of sulfur trioxide. The molar excess of sodium sulfate in the ratio of 2/1 produces the equimolar mixture of monoclinic $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ and hexagonal $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. The iron trisodium tris(sulfate) undergoes the direct conversion to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4 and SO_3 , while the iron sodium sulfate decomposes in two steps through $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$. Both double sulfates can be clearly discerned in Mössbauer spectra, mainly due to the different quadrupole splitting parameters¹. Thus, the kinetics of the occurring simultaneous reactions has been monitored at 600 °C using the time changes of the relative spectrum areas corresponding to the different Fe-bearing phases. As a result, four simultaneous reactions were clearly proved, if the reactants are mixed in the molar excess of sodium sulfate of 2/1. If the solid-state reaction occurs with the molar ratio of 3/1 and higher, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ is formed as the only primary reaction product converting in the same way as at the lower molar ratios. However, starting from a molar excess of sodium sulfate of 7/1, the Fe^{2+} -bearing double sulfate with chemical composition of $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ appears among reaction products. This thermally stable monoclinic phase, firstly characterized using Mössbauer spectroscopy, reveals isomer shift parameter typical for divalent iron and a high value of quadrupole splitting about $2.1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ indicating the low symmetry of the iron environment. The reaction model explaining formation of this Fe^{2+} -phase assumes the reduction effect of sulfur dioxide, which is produced by the Fe_2O_3 -catalyzed thermal disproportionation of SO_3 .

REFERENCES

1. Zboril R., Mashlan M., Petridis D.: Chem. Mater. 14, 969 (2002).

3P-60

**^1H NMR ŠTÚDIUM PRODUKTOV
TERMICKÉHO ROZKLADU KLATRÁTU
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

**JÁN BUBANEC^a, STANISLAVA NAGYOVÁ^b
a LADISLAV ŠEVČOVIČ^b**

^aÚstav chemických vied, Prírodovedecká fakulta Univerzity P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 54 Košice, ^bTechnická univerzita, Katedra fyziky, Letná 9, 040 01 Košice, SR
bubanec@upjs.sk, Stanislava.Nagyova@tuke.sk,
Ladislav.Sevcovic@tuke.sk

Ohrevom zlúčenín Hoffmanovho typu¹ s nerovnakou väzbovosťou častíc, molekúl (G) i neutrálnych ligandov (B) vznikajú z klatrátov prechodných kovov (M, M') medzi produkty mnohorakých vlastností. Kým produkty v prvej etape termického rozkladu môžu účinne vplyvať pri separácii izomérov xylénu v procese plynovej chromatografie, upotrebitelnosť produktov rozkladu pri vyšších teplotách môže byť širšia a súvisí s ich zložením a morfológiou².

Metódou širokočiarovej ^1H NMR sme v teplotnom intervale 188 až 395 K skúmali zlúčeninu $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v jej pôvodnom zložení (**I**) a vo forme produktu termického rozkladu pri teplote 773 K (**II**) v intervale 200 až 295 K. Merania boli prevedené na spektrometri skonštruovanom na Katedre fyziky Tech. univerzity v Košiciach na pracovnej frekvencii 10,545 MHz. Z experimentálnych ^1H NMR spektier sme určili druhý moment a šírku NMR čiary, ktoré vyjadrujú vplyv okolia rezonujúcich jadier vodíka na ich pohyblivosť⁴. Zväčšujúci sa druhý moment indikuje homogénnejšie usporiadanie okolia rezonujúcich jadier. Obe vzorky vykazovali vzostup druhého momentu v teplotnej oblasti pod 300 K (**I**) a pod 250 K (**II**). Nižšia teplota zmeny druhého momentu u vzorky **II** poukazuje na väčšiu pohyblivosť rezonujúcich jadier v porovnaní so vzorkou **I**. Šírka NMR čiary má priamy vzťah k pohyblivosti rezonujúcich jadier vodíka a vo všeobecnosti platí, že čím je šírka čiary väčšia, tým je pohyblivosť rezonujúcich jadier menšia a opačne. Vzorka **II** má v celej meranej teplotnej oblasti šírku čiary menšiu ako vzorka **I**, čo opäť poukazuje na vyššiu pohyblivosť rezonujúcich jadier vodíka vo vzorke **II**.

Z vyššie uvedeného možno vyvodit' záver, že kým v pôvodnej zlúčenine sú inkludované zložky obsahujúce vodík chemicky viazané (v horeuvedenej zlúčenine sú to molekuly G, t. j. molekuly vody viazané vodíkovou väzbou), v produkte termického rozkladu (nestechiometr. zlúčenine Ni_xO_y) je volnejšie usporiadanie vodíkov obsahujúcej zložky (jej stérické ukotvenie), ktoré sa spolupodieľa na niektorých vlastnostiach vykazujúcich vyššiu aktivitu produktu **II**.

Autori ďakujú za podporu grantovej agentúre VEGA grant č.1/1385/04.

LITERATÚRA

1. Hoffman K. A., Küspert F.: Z. Anorg. Chem. 15,204 (1897).
2. Bubanec J., Sopková A., Janák G.: J. Incl. Phenom. 17, 329 (1994).
3. Ševčovič L., Mede F.: Elektrotech. čas. 11–12, 42 (1991).

4. Pfeiffer H.: Physics Reports, North-Holland Publishing Company (1976).

3P-61

REACTIONS OF IRON(III) COMPOUNDS WITH SOME DERIVATIVES OF PYRIDINE

IVETA ONDREJKOVIČOVÁ, DUŠAN MIKLOŠ, JANA ŠPACÍROVÁ, and SILVIA GALKOVÁ

*Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
iveta.ondrejkojovicova@stuba.sk*

It is well known that iron complexes and derivatives of pyridine play an active role in various biological systems. From this point of view it was interesting to study the interactions between some Fe(III) salts and nicotinamide (nia)¹, *N,N*-diethylnicotinamide (dena), 2- or 3-pyridinemethanol (2pm or 3pm), that can occur in living systems and are used as medicaments.

Reaction between L (L = nia, dena, 2pm or 3pm) and several Fe(III) salts in non-aqueous solutions resulted in the isolation of Fe(III) compounds of general formulas $\text{FeX}_3\text{L}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ or } \text{NCS}^-$; $n = 1, 2 \text{ or } 3$) and several other iron complexes, e. g. $[\text{Fe}(\text{dena})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ and $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{ac})_2(\text{nia})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

As a part of our study of new Fe(III) complexes with dena and 3pm, the *N,N*-diethylnicotinamidium perchlorate, $[\text{denaH}]\text{ClO}_4$ (I) and 3-pyridiniummethanol nitrate, $[\text{3pmH}]\text{NO}_3$ (II), were also prepared. These pyridinium salts contain protonated molecules of dena or 3pm and respective anions. The salts were prepared by reaction of

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \times 11\text{H}_2\text{O}$ with dena and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ with 3pm in non-aqueous solvent at various reaction conditions. In both cases beside these salts hydrate of Fe_2O_3 was also isolated. In the literature there are known several nicotinamidium salts $[\text{niaH}]\text{X}$, for example where $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Γ^- , NO_3^- , H_2PO_4^- etc.^{2,3}. They were prepared by reaction of nia with respective acid. Nicotinamidium 3,5-dinitrosalicylate was also formed during preparation of Cu(II) complexes³. With 3-pyridinemethanol the pyridinium salt of the composition $[\text{3pmH}]\text{Cl}$ is known⁴.

The individual compounds were characterized by elemental analysis, IR spectra and compound (I) also by X-ray structure analysis (triclinic, space group P-1, $a = 6.995(2)$, $b = 8.213(2)$, $c = 12.055 \text{ \AA}$, $\alpha = 100.35(1)$, $\beta = 93.37(2)$, $\gamma = 105.90(2)^\circ$, $Z = 2$).

On the basis of IR data of these complexes can be proposed that the molecules of nia, dena, 2pm or 3pm are coordinated to the iron atom through nitrogen atoms of pyridine rings.

Financial support through VEGA 1/9251/02 grant is appreciated.

REFERENCES

- Ondrejkojovičová I., Melník M., Hudecová D.: Chem. Listy 96, 353 (2002).
- Gubin A. I., Mulkina R. I., Erkasov R. Sh., Nurakhmetov N. N., Buranbaev M. Zh.: Kristallografija 37, 821 (1992).
- Koman M., Martiška L., Valigura D., Glowiak T.: Acta Cryst. E59, 1 (2003).
- Kupfer D., Tsoucaris G.: Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 87, 57 (1964).

4P-01 LIPOPHILICITY – BIOLOGICAL ACTIVITY CORRELATION IN SERIES OF 2,6-DISUBSTITUTED 7-METHYLPURINES

**JOLANTA SOCHACKA^a, and ALICJA
KOWALSKA^b**

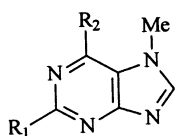
^aDepartment of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, The Medical University of Silesia, Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland, ^bDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, The Medical University of Silesia, Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland
chemogan@infomed.slam.katowice.pl

The anticancer activity of antimetabolites of natural purine bases e.g. 6-Mercaptopurine (6-MP) and 6-Thioguanine, stimulates for synthesis of new analogs. The series of 2,6-disubstituted 7-methylpurines containing alkoxy, alkylthio, halogeno, dithio, oxo and thioxo groups were obtained.

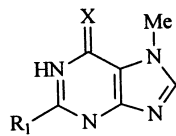
The lipophilic properties of the obtained compounds *I–XX* and 6-MP was characterized by the parameter $\log P_{TLC}$. Using RP-TLC method R_{MO} values was determined and next $\log P_{TLC}$ was calculated based on the equation obtaining for calibration standards: $R_{MO} = a \log P_{o/w \text{ stand}} + b$ (experimental $\log P_{o/w \text{ stand}}$ taken from literature^{1,2}).

Biological activity was expressed as the effective concentration EC_{50} . The compounds *II, III, VI, VII, VIII* and 6-MP were tested using a method for the determination of the toxic effects of chemical compounds on the

<i>I</i>	$R_1=R_2=Cl$	<i>XI</i>	$R_1=Cl, X=S$
<i>II</i>	$R_1=R_2=SMe$	<i>XIII</i>	$R_1=SMe, X=S$
<i>III</i>	$R_1=R_2=SEt$	<i>XIII</i>	$R_1=OMe, X=O$
<i>IV</i>	$R_1=R_2=OMe$	<i>XIV</i>	$R_1=SMe, X=O$
<i>V</i>	$R_1=R_2=OEt$	<i>XV</i>	$R_1=OMe, X=S$
<i>VI</i>	$R_1=Cl, R_2=SMe$	<i>XVI</i>	$R_1=SH, X=S$
<i>VII</i>	$R_1=Cl, R_2=OMe$	<i>XVII</i>	$R_1=SMe, R_2=Me$
<i>VIII</i>	$R_1=SMe, R_2=OMe$	<i>XVIII</i>	$R_1=Cl, R_2=Me$
<i>IX</i>	$R_1=SMe, R_2=Cl$	<i>XIX</i>	$R_1=OMe, R_2=Me$
<i>X</i>	$R_1=OMe, R_2=Cl$	<i>XX</i>	$R_1=R_2=H$



I - X



XI - XVI



XVII - XX

growth of green alga *Chlorella vulgaris*. Growth inhibition and the EC_{50} values were calculated according to OECD (cit.³) and ISO 8692 (cit.⁴).

The $\log P_{TLC}$ values of compounds *I–XX* and 6-MP were in range from $-0,19$ to $2,79$ and EC_{50} values of compounds *II, III, VI, VII, VIII* and 6-MP from $5,4$ to $134,9$ $mg.l^{-1}$. The biological activity increases with lipophilicity according to the equation: $\log 1/EC_{50} = a \log P_{TLC} + b$. These equation enables to predict the biological activity of the compounds based only on the lipophilic properties.

REFERENCES

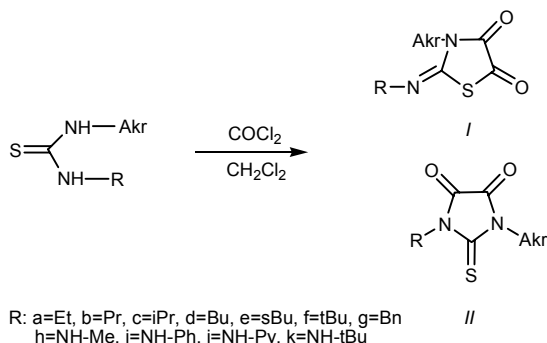
1. Taylor P. J. Hydrophobic Properties of Drugs, [in]: *Comprehensive Medicinal Chemistry* (Hansch C., ed.). Pergamon Press, Oxford 1990.
2. Mannhold R., Dross K.: *Quant. Struct.-Act.Relat.* 15, 403 (1996).
3. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals 201 (1993).
4. ISO 8692, Geneve 1989.

4P-02 REAKCIE AKRIDINYLOVÝCH TIOMOČOVÍN A TIOSEMIKARBAZIDOV S OXALYL- CHLORIDOM

**JANA BARANOVÁ, SLÁVKA HAMULÁKOVÁ,
JÁN IMRICH, PAVOL KRISTIAN
a RADO RUSNÁK**

*Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika
baranova.sk@inmail.sk*

V literatúre je málo prác týkajúcich sa reakcií tiomočovín a tiosemikarbazidov s oxalylchloridom^{1,2}. Ukázalo sa zaujímavým študovať doposiaľ neopísané reakcie akridín-9-yltiomočovín a 1-substituovaných-4-(akridín-9-yl)tiosemikarbazidov s oxalylchloridom, pri ktorých môžu vzniknúť buď izoméne 1,3-imidazolindióny alebo 1,3-tiazolidindióny. Získané výsledky poukazujú na to, že



tiazolidíny *I* sú menej stále ako príslušné imidazolíny *II*, na ktoré sa teplom ľahko izomerizujú.

Štruktúru syntetizovaných zlúčenín bolo možné jednoznačne dokázať pomocou IČ a ^{13}C NMR spektier na základe prítomnosti ich C=O resp. C=S skupín.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/9245/02 MŠ SR.

LITERATÚRA

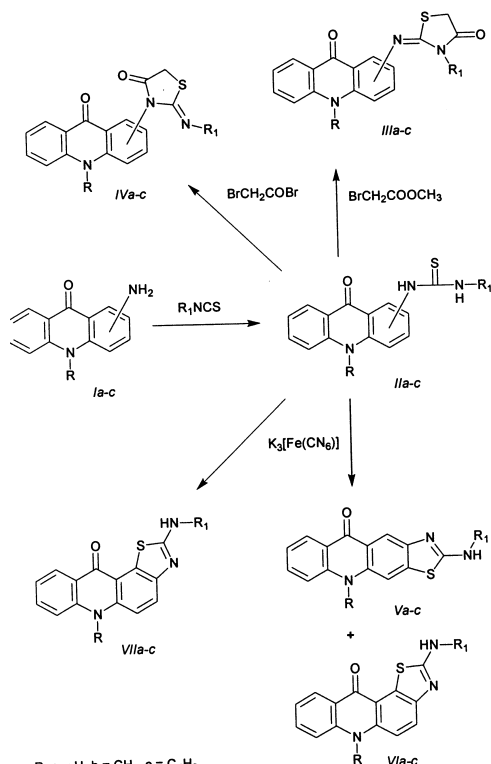
- Ulrich H., Sayigh A. A. R.: *Angew. Chem.* 78, 761 (1966).
- Schmeyers J., Kaupp G.: *Tetrahedron* 58, 7241 (2002).

4P-03

ŠTÚDIUM SYNTÉZY ANALÓGOV TETRACYK- LICKÝCH AKRIDÓNOVÝCH ALKALOIDOV S TIAZOLOVÝM KRUHOM

**IMRICH GÉCI, JÁN IMRICH a PAVOL
KRISTIAN**

Ústav chemických vied pri Prírodovedeckej fakulte UPJŠ,
Moyzesova 11, 041 54 Košice
geci@science.upjs.sk



R: a = H, b = CH_3 , c = C_4H_9
R₁: p-metoxifenyl, p-nitrofenyl, benzoyl

Zlúčeniny obsahujúce akridínový a tiazolidínový skelet vykazujú zaujímavé biologické vlastnosti¹⁻³. V nadväznosti na predchádzajúce výsledky o regioizomérnych 2,3-disubstituovaných (akridín-9-yl)tiazolidín-4-ónov⁴ bola študovaná syntéza analógov tetracyklických akridónov obsahujúcich tiazolový skelet.

Ako východzie syntóny sa použili 1- a 2-aminoakridóny *Ia*, pripravené Ullmanovu reakciou⁵, ktoré sa alkylovali na akridónovom dusíku za vzniku 10-alkyl derivátov *Ib*, *Ic*. Reakciou s príslušnými izotiokyanátmi poskytl tiomočoviny *II*, ktoré reagovali s brómacetyl-bromidom a metylesterom kyseliny brómoctovej cez sodnú soľ za vzniku izotiomočovín. Tieto cyklizovali v prítomnosti trietylamínu na regioizoméne tiazolidín-4-óny *III, IV*.

Príslušné tiomočoviny sa použili aj pri syntéze tiazolo [4,5-*b*]-9-oxoakridínu a tiazolo[5,4-*a*]-9-oxoakridínu ich cyklizáciou s ferikyamidom draselným v zásaditom prostredí *V, VI, VII*.

Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA, MŠ č. 1/9245/2002.

LITERATÚRA

- Gally J. P., Morel S., Boyer G., Elguero J.: *J. Heterocyclic Chem.* 33, 1151 (1996).
- Gamage S. A., Spicer J. A., Rewcastle G. W., Denny W. A.: *Tetrahedron Lett.* 38, 699 (1997).
- Sondhi S. M., Singhal N., Verma R. P., Raghubir R., Goel A. K., Patnaik G. K.: *Indian J. Chem.* 36, 620 (1997).
- Géci I., Imrich J., Klika K. D., Kristian P., Pihlaja K.: *J. Heterocyclic Chem.*, v tlači.
- Robin M., Mialhe S., Pique V., Faure R., Galy J. P.: *J. Heterocyclic Chem.* 39, 295 (2002).

4P-04

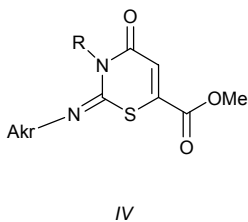
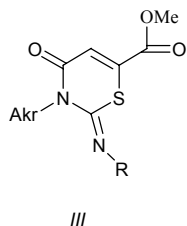
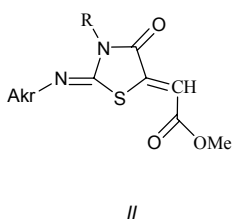
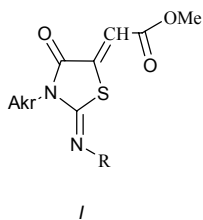
ŠTÚDIUM REAKCIÍ 9-AKRIDINYLTIO- MOČOVÍN S C-NUKLEOFILMI ACETYLÉNO- VÉHO TYPU

**SLÁVKA HAMUEAKOVÁ, JÁN IMRICH,
PAVOL KRISTIAN a VERONIKA
MOKČAYOVÁ**

Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika
slavkaham@pobox.sk

Študovali sa reakcie *N*-(akridín-9-yl)-*N'*-substituovaných tiomočovín s dimetylacetyléndikarboxylátom. Tieto reakcie môžu teoreticky prebiehať za vzniku dvoch izomérnych 2,3,5-trisubstituovaných 9-akridinyl-1,3-tiazolidínónov *I, II*, resp. dvoch izomérnych šesťčlánkových

2,3,6-trisubstituovaných-3,4-dihydro-2*H*-(akridín-9-yl)-1,3-tiazínónov *III*, *IV*.



R: Pr, *i*-Pr, *s*-Bu, *t*-Bu, Bn, *p*-Br-Ph

Tieto cyklizačné reakcie boli motivované významnou biologickou účinnosťou niektorých zlúčenín¹, ktorých akridínový skelet je derivatizovaný ďalším heterocykлом.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/9245/02 MŠ SR.

LITERATÚRA

1. Denny W. A.: *Curr. Med. Chem.* 9, 1655 (2002).

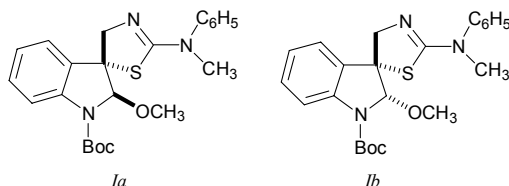
4P-05 SPIROCYCLIZATION OF SOME ANALOGS OF INDOLE PHYTOALEXIN BRASSININ

**MOUSSA KHLIFA, ZUZANA ČURILLOVÁ,
and PETER KUTSCHY**

*Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Science, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04167 Košice, Slovakia
khlifa72@yahoo.co.uk*

Sulfur containing indole phytoalexins isolated from the plants of the family *Cruciferae*, represent an interesting group of natural products because of their unusual structure and antimicrobial and antitumor activity^{1,2}. Spiroindoline representatives of this group of natural products were synthesised recently by spirocyclization of 1-methoxybrassinin³. In present contribution the spirocyclization of amino analogs of 1-(*t*-butoxycarbonyl)brassinin to diastereomeric products of the type *Ia* and *Ib* by dioxane

dibromide and bromine mediated cyclization will be reported.



This work was supported by MVTŠ project Jap/Slov/UPJŠ/02.

REFERENCES

1. Pedras M. S. C., Jha M., Ahiahonu P. W. K.: *Curr. Org. Chem.* 7, 1635 (2003).
2. Ruskowska J., Wrobel J. T.: *Adv. Exp. Med. Biol.* 527, 629 (2004).
3. Kutschy P., Suchý M., Monde K., Harada N., Marušková R., Čurillová Z., Dzurilla M., Miklošová M., Mezencev R., Mojžiš J.: *Tetrahedron Lett.* 43, 9489 (2002).

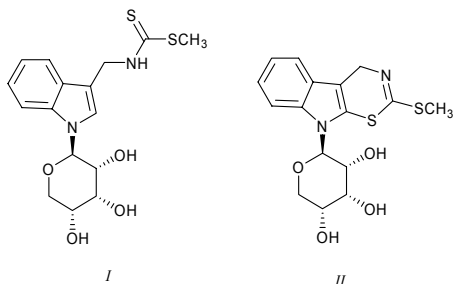
4P-06 SYNTEZA ANALÓGOV NUKLEOZIDOV ODVO- DENÝCH OD D-RIBOPYRANÓZY A NIEKTORÝCH INDOLOVÝCH FYTO- ALEXÍNOV

MÁRIA MUDROŇOVÁ a PETER KUTSCHY

*Katedra organickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovensko
mudronov@kosice.upjs.sk*

Objavenie prírodných deazapurínových antibiotík, napríklad kanagawamycínu¹ alebo cadeguomycínu²⁻⁴, so zaujímavými protinádorovými účinkami, podnietilo záujem o štúdium syntézy a vlastností *N*-glykozidov indolu, ktoré sú unikátnymi 1,3,7-trideazaanalógmi purínových nukleozidov. V tejto práci je opísaná lineárna syntéza nového typu 1,3,7-trideazaanalógov purínových nukleozidov odvodených od β-D-ribopyranózy a indolových fytoalexínov. Typickými predstaviteľmi týchto zlúčenín sú 1-(β-D-ribopyranozyl)brassinín (*I*) a 9-(β-D-ribopyranozyl)cyklobrassinín (*II*). Pri ich syntéze sa ako východisková látka použil 1-(2',3',4'-tri-*O*-acetyl-β-D-ribopyranozyl)indol-3-karbaldehyd. Jeho transformáciou na oxím, následnou redukciou a reakciou získaného amínu so sírouhlíkom a metyljodidom bol syntetizovaný 1-(2',3',4'-tri-*O*-acetyl-β-D-ribopyranozyl)brassinín. Jeho deacetyláciou sa získal cieľový produkt *I*, zatiaľ čo cyklizáciou a následnou deprotekcíou bol pripravený nukleozidový analóg *II*.

V príspevku bude venovaná pozornosť aj syntéze ďalších analógov nukleozidov odvodených od β -D-ribopyranózy a indolových fytoalexínov.



Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA, č. 1/9246/02.

LITERATÚRA

1. Naruto S., Uno H., Tanaka A., Kotani H., Takase Y.: *Heterocycles* 20, 27 (1983).
2. Tanaka N., Wu R. T., Okabe T., Yamashita H., Shimazu A., Nishimura T.: *J. Antibiot.*, 35, 272, (1982).
3. Wu R. T., Okabe T., Namikoshi M., Okuda S., Nishimura T., Tanaka N.: *J. Antibiot.* 35, 279 (1982).
4. Wu R. T., Okabe T., Kim S. H., Suzuki H., Tanaka N.: *J. Antibiot.* 38, 1588 (1985).

4P-07

USE OF 1,3- DCA AND INTRAMOLECULAR 1,3-DCA IN THE SYNTHESIS OF HETEROCYCLES

EVA JEDLOVSKÁ^a, PETER ŠILHÁR^a, and EVA SOLČANIOVÁ^b

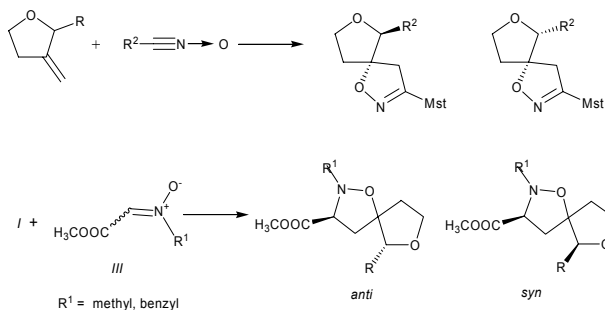
^aDepartment of Organic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava, Slovakia,

^bInstitute of Chemistry, Comenius University, SK-84215 Bratislava, Slovakia
eva.jedlovaska@stuba.sk

1,3-Dipolar cycloadditions offer a convenient one-step route for the construction of a variety different five-membered heterocycles, e.g. isoxazole and isoxazoline rings – substructures with inherent biological activity. In a continuation of our study to use the heterocyclic compounds as dipolarophiles in 1,3-dipolar cycloadditions, we report here the preparation of some new spiroisoxazolines and spiroisoxazolidines *via* 1,3-dipolar cycloaddition of the substituted 3-methylidene tetrahydrofurans to nitrile oxide and nitrones. The cycloadditions proceeded with excellent regioselectivity and very good stereoselectivity.

The intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition reactions are also one of the best methods for the preparation

of fused heterocyclic rings, provided that the appropriate starting materials having the required reactive moieties in the right positions are available. We report here a synthetic approach to fused heterocyclic derivatives of theophylline starting from 7-(2-allyl)-theophylline-8-carbaldehyde or 7-(2-propargyl)-theophylline-8-carbaldehyde *via* its conversion to suitable dipoles as nitril oxides, nitrones, nitrilimines respectively. All of them reacted in 1,3-INCA with high regioselectivity.



Financial support of the Grant Agency of Slovak Republic (No. 1005703) is highly appreciated.

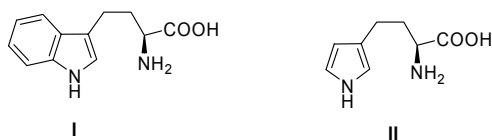
4P-08

ENANTIOMÉRNE ČISTÉ DERIVÁTY HOMO-TRYPTOFÁNU

PETER ŠAFÁŘ, ANNA KOREŇOVÁ, DUŠAN BERKEŠ a HELENA HORVÁTOVÁ

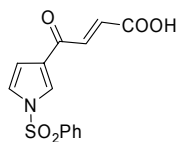
Katedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 bratislava, Slovenská republika
peter.safar@stuba.sk

Deriváty homotryptofánu resp. jeho pyrrol-3-yl analógy sú v prírode veľmi zriedkavé. Hoci enantioméne čisté homotryptofán¹ (*I*) bol zosyntetizovaný až v roku 2000, jeho pyrrol-3-yl analóg (*II*) doposiaľ nebol pripravený.

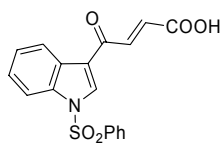


Na prípravu enantioméne čistých derivátov zlúčenín *I* a *II* sa použili východiskové 4-(1-benzénsulfonyl)-1H-pyrrol-3-yl (*III*), resp. -1H-indol-3-yl)-4-oxo-buténové (*IV*) kyseliny.

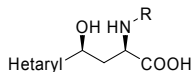
Kyseliny *I* a *II* cez konjugovanú adíciu chirálnych *N*-nukleofilov² na aktivovanú násobnú väzbu pomocou metódy CIAT poskytli adukty (γ -oxo- α -aminobutanové



III



IV



V, VI

V, Hetaryl = N-fenylsulfonyl-pyrol-3-yl

VI, Hetaryl = N-fenylsulfonyl-indol-3-yl

R = H, CH₂Ph, Ph(CH₃)CH-, Ph(CH₂OH)CH-

kyseliny). Tieto sa následne redukovali³ za vzniku γ -hydroxy- α -aminobutánových kyselín (V, VI).

LITERATÚRA

1. Chunrong Ma, Shu Yu, Xiaohui He, Xiaoxiang Lui, James M. Cook.: Tetrahedron Lett. *41*, 2781 (2000).
2. Kolarovič A., Berkeš D., Baran P.: Tetrahedron Lett. *42*, 2579 (2001).
3. Berkeš D., Kolarovič A., Považanec F.: Tetrahedron Lett. *41*, 5257 (2000).

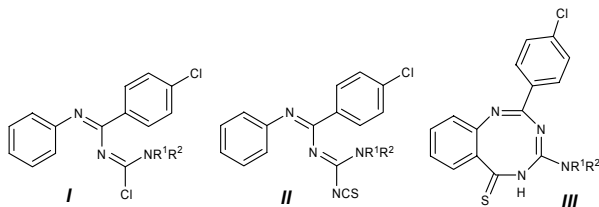
4P-09

IMIDOYL IZOTIOKYANÁTY V SYNTÉZE BENZOTRIAZOCÍNOV

KATARÍNA ŠPIRKOVÁ, MAREK BUČKO
a **ŠTEFAN STANKOVSKÝ**

Katedra organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
katarina.spirkova@stuba.sk

Kondenzované osemčlankové dusíkové heterocykly sú v prírode veľmi zriedkavé. Literatúra v súčasnosti uvádza dva prípady¹, bez popisu biologických vlastností. Na prípravu uvedeného typu zlúčenín je publikovaných viacerých metód. Nami navrhnutý spôsob syntézy využíva substituované imidoyl dichloridy, ktoré v reakciách s rôznymi sekundárnymi aminmi poskytovali produkty nukleofilnej substitúcie I. Nasledujúcou reakciou N-[(4-chlórphenyl)(fenylimino)metyl]-R-4-karboximidoyl chloridov I s rodnidom draselným vznikli príslušné 4-karbimidoyl izotio-kyanáty II, z ktorých termickou vnútrómolekulovou cyklizáciou sa pripravili titulné kondenzované osemčlankové



I

II

III

dusíkové cykly – 2-(4-chlórphenyl)-4-X-5,6-dihydro-1,3,5-benzotriazocíny III.

Táto práca vznikla s podporou grantov č. 1/9254/02 a 1/0058/03 VEGA MŠ SR.

LITERATÚRA

1. *Dictionary of Natural products*, (J. Buckingham, ed.), Chapman and Hall, London 1994.
2. Bodajla M., Stankovský Š., Špirková K., Jantová S.: Collect. Czech. Chem. Commun. *61*, 1681 (1996).
3. Stankovský Š., Špirková K.: Chem. Papers *54*, 36 (2000).

4P-10

SUBSTITUTED 2-AMINOTHIOPHENES AS A PRECURSORS IN THE SYNTHESIS OF 3,4-DISUBSTITED THIOPHENES

ZITA PUTEROVÁ and DANIEL VÉGH

Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
puterova@centrum.sk

The preparation of 3,4-disubstited thiophenes is interesting in terms of their possible use in preparation of polythiophenes. Polythiophenes represent π -conjugated polymers, materials which form the basis of many electroactive and photoactive materials^{1,2}. At the present time we describe their thermochromic, ionochromic and affinitychromic properties and should like to create a new generation of useful tools in the areas of diagnostics, therapeutics and drug screening³.

The derivatives of 2-aminothiophenes appear to be useful starting materials in the synthesis 3,4-disubstited thiophenes. The preparation of starting materials was accomplished by the Gewald reaction⁴; it represents a simple operation affording the corresponding aminothiophenes in high yields. A mild method for their preparation is that published by Gudriniece⁵. In it morpholine is treated with sulfur to give the morpholine polysulfide. The latter is then treated with the mixture of the starting methyl cyanoacetate and the appropriate ketoester in methanol. After 48 hours analytically pure 2-aminothiophenes are isolated. The deamination reaction leads to deaminated products⁶. A basic hydrolysis of the 3-methyl-thiophene-2,4-dicarboxylic acid dimethyl ether results in 2,4-dicarboxylic acid⁷; acid hydrolysis⁸ of 3-methylthiophene-2,4-dicarboxylic acid 2-*tert*-butyl-4-methyl ester results in the formation of a 3,4-disubstited thiophene. Selective deesterification of 5-amino-3-methylthiophene-2,4-dicarboxylic acid 2-*tert*-butyl-4-methyl ester and the following decarboxylation in hydrochloric acid gives rise to 2-amino-4-methylthiophene-3-carboxylic acid methyl ester⁸. The starting

2-aminothiophenes could also be converted to triazene derivatives⁹ – compounds useful in the synthesis of halogenated thiophenes.

This work was supported by the Slovak Ministry of Education Grants N°: 1/1379/04; 1/7355/20;1/9255/02.

REFERENCES

1. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, (By Nalva H.S., ed.), Vol 1. John Wiley, Chichester 1997.
2. Müllen K., Wegner G.: *Electronic Materials. The Oligomer Approach*. Wiley-VCH, 1998.
3. Leclerc M., Ho H. A.: *Synlett* 2, 380 (2004).
4. Sabnis R. W., Rangnekar D. W., Sonawane N. D.: *J. Heterocyclic Chem.* 36, 333 (1999).
5. Gudriniece E., Pālitis Ē., Barkāne V.: *Latvijas A.V. Izv. AN Lat. SSR* 5, 614 (1985).
6. Mitchell R. H., Iyer V. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 722 (1996).
7. Végh D.: *Synth. Commun.* 22, 2057 (1992).
8. Gütschow M.: *J. Med. Chem.* 42, 5437 (1999).
9. Ku H., Barrio J. R.: *J. Org. Chem.* 46, 5239 (1981).

4P-11

ORGANIC CONDUCTORS BASED ON 2,5-DIAMINO-3,4-DICYANO-THIOPHENE AND DIAMINOMALEONITRILE

DANIEL VÉGH,^a VLADIMÍR LUKEŠ^b, ZSOLT VÉGH^c, and TIBOR PÁLSZEGI^d

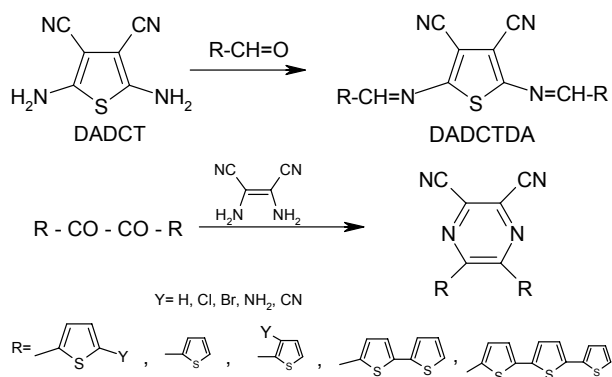
^a *Departement of Organic Chemistry,* ^b *Department of Chemical Physics, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,* ^c *VUCHT a.s. Bratislava, SR,* ^d *Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, 1090 Wien, Austria*
daniel.vegh@stuba.sk

In recent years there has been enormous interest in the area of conducting polymers, which display a wide range of electrical conductivities¹.

Several new derivatives of 2,5-diamino-4,5-dicyanothiophene (DADCTDA) as well as of the new cyclisation product of diaminomaleonitrile with thenils were prepared. The prepared DADCTDA- and 2,3-dicyano-5,6-substituted pyrazine derivatives seem to be suitable candidates for the subsequent preparation of the phthalocyanine like electro-optical materials.

The identification of prepared compounds was based on their ¹H and ¹³C NMR, IR and UV spectra.

This work was supported by the Slovak Ministry of Education Grants N°: 1/1379/04; 1/0055/03; 1/9255/02.



REFERENCES

1. Müllen K., Wegner G.: *Electronic Materials., The Oligomer Approach*. Wiley-VCH 1998.

4P-12

PENETRÁCIA IÓNOV CEZ NÁHRADY KOŽE

**A. BUJNOVÁ^a, V. KOPRDA^a,
L. KUKOLÍKOVÁ^b a D. BAKOŠ^b**

^a *Katedra environmentálneho inžinierstva,* ^b *Katedra plastov a kaučuku, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*
vasil.koprda@stuba.sk

Biosyntetická náhrada kože predstavuje silne zjednodušený chemický analóg matrice nahrádzaného tkaniva. Umožňuje čiastočné nahradenie pôvodnej funkcie kože. Väčšina implantátov kože sa pripravuje kombináciou dvoch alebo viacerých polymérnych zložiek.

V predloženej práci sme sa zaoberali štúdiom penetrácie iónov cez náhrady kože, ktorých základ tvoril komplex chitozānu s hyaluronanom, modifikovaný dialdehydovými derivátmi škrobu. Sledoval sa vplyv obsahu jednotlivých zložiek, sieťovacieho činidla a množstva rozpúšťadla použitého pri príprave membrán na tok penetrujúceho iónu (Cs⁺) z vodného roztoku. Všetky experimenty sa uskutočnili v difúzných komôrkach Franzovho typu aplikáciou radioindikátrovej metódy s použitím rádionuklidu ¹³⁷Cs.

Výsledky ukázali, že náhrady kože sa vyznačovali vysokými hodnotami permeovaných frakcií stopovača. Namerané hodnoty pre sledovaný parameter – tok – sa spracovali podľa teórie plánovaných experimentov a výpočet sa uskutočnil podprogramom STATIS pre MS EXCEL 7-0. Ukázalo sa, že tok ¹³⁷Cs sa zvyšoval s rastúcim obsahom hyaluronanu aj obsahom dialdehydu škrobu. Tok penetrujúcej látky rástol aj so znižovaním obsahu rozpúšťadla.

Regresným vyhodnotením nameraných a vypočítaných výsledkov plánovaného experimentu sme obdržali regresné koeficienty rovníc, ktoré popisujú závislosť vý-

stupnej veličiny od zloženia zmesi v skúmanom koncentračnom rozmedzí s dobrou presnosťou.

4P-13

WATER-SOLUBLE POLYSACCHARIDES FROM *SALVIA OFFICINALIS* L. POSSESSING IMMUNOMODULATORY ACTIVITY

**PETER CAPEK^a, VĚRA HŘÍBALOVÁ^b,
and ELENA ŠVANDOVÁ^b**

^a*Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic,*

^b*National Institute of Public Health, Šrobárova 48, 100 42 Praha 10, Czech Republic
chemcape@savba.sk*

A water-soluble polysaccharide complex (A) composed of galactose (17.9 %), 3-*O*-methyl-galactose (3.0 %), glucose (15.5 %), mannose (8.3 %), arabinose (30.4 %), xylose (7.6 %), fucose (2.6 %), rhamnose (6.7 %), and uronic acids (8.0 %) has been isolated from the aerial parts of sage (*Salvia officinalis* L.) by cold water extraction¹. It showed a broad molecular-mass distribution pattern ($M_w \sim 2\,000\text{--}93\,000$) with a predominance of polymers with $M_w < 10\,000$. Ion-exchange chromatography of A afforded six polymeric fractions (A₁–A₆) in which arabinogalactans associated with galacturonan and/or rhamnogalacturonan backbones prevail. Sage polysaccharides were examined for their immunomodulatory activity in the comitogenic thymocyte test which is interpreted as being an *in vitro* correlate of adjuvant activity. The acidic polysaccharide fractions A₂, A₃ and A₄ exhibited the highest mitogenic and comitogenic activities of all fractions tested, and relatively high $SI_{\text{comit}}/SI_{\text{mit}}$ ratios ~ 3 indicate potential adjuvant properties of these polysaccharides.

This work was supported by the grant No. 2/3162/23 from the Slovak Scientific Grant Agency (VEGA).

REFERENCES

1. Capek P., Hříbalová V., Švandová E., Ebringerová A., Sasinková V., Masarová J.: *Int. J. Biol. Macromol.* 33, 113 (2003).

4P-14

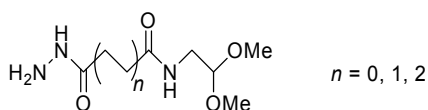
BIFUNKČNÉ LINKÉRY PRE KONJUGÁCIU BIOMOLEKÚL OBSAHUJÚCICH KARBOXYLOVÚ SKUPINU S PROTEÍNMI

PAVOL FARKAŠ a SLAVOMÍR BYSTRICKÝ

Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava

chempalo@savba.sk, chembyst@savba.sk

Linkéry (spacers, ramienka) sú dôležitými molekulami v syntéze efektívnych biokonjugátov. Kovalentné viazanie rôznych typov molekúl (napr. sacharidov a proteínov) je výhodne sprostredkované funkčnými skupinami prítomnými na linkeroch – tieto sú nazývané ako homobifunkčné alebo heterobifunkčné. Nami popisované reagenty sa pripravili za účelom zavedenia maskovanej aldehydovej skupiny do molekuly obsahujúcej karboxylovú skupinu. Pripravené linkéry sa líšia dĺžkou reťazca. Efektívnosť linkérov bude porovnaná pri príprave neoglykokonjugátov detoxifikovaného lipopolysacharidu *Vibrio*



Cholerae O1 a rôznych proteínových nosičov, napr. BSA. Priprava takýchto neoglykokonjugátov je dôležitá vo výskume imunologických vlastností novopripravených konjugátov, ako potenciálnych subcelulárnych anti-cholesterolových vakcín.

4P-15

POZNÁMKA K ČTVRTISÍCILETÉMU POUŽÍVÁNÍ TERMÍNŮ BÁZE A BAZICITA V CHEMII

PETR PAVLÁT^a a VOJTĚCH BEKÁREK^b

^a*Katedra chemie, Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba,*

^b*Katedra organické chemie, Univerzita Palackého Olomouc, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
Petr.Pavlat@vsb.cz*

Termín báze – česky zásada – použil poprvé počátkem padesátých let osmnáctého století Rouelle pro označení látek, které s kyselinami dávaly ve vodě rozpustné soli a měly tedy z á s a d n í význam pro vznik těchto solí z kyselin. Pojmy báze, bazický a bazicita se od té doby v chemii zcela vžily a patří nesporně dodnes v chemii k nejméně používaným. Obsah těchto pojmů se během 250 let měnil, stačí připomenout koncepcie kyselin a zásad Arrhenia, Brønsted-Lowryho a Lewise. V posledním čtvrtstoletí a dá se říci že oficiálně v roce 1986 vnesli do chemie Taft, Abraham a jejich spolupracovníci (A new look at acids and bases, *Chemistry in Britain*, 1986, 22, 551) koncepci pátou, ve které je báze definována jako donor elektronů pro vznik vodíkové vazby a bazicita jako schopnost molekuly působit jako akceptor vodíkové vazby. Tato koncepcie, stejně jako charakteristiky bazicity navržené v rámci této koncepcie, byly od doby jejich vzniku mnohokrát použity, někdy ale s problematickým úspěchem.

V předložené práci je bazický projev látek (jako solutu i rozpouštědla) považován za kombinaci dvou vlivů.

Vlivu vytvoření komplexu mezi kyselinou H—A a bázi B, tedy A—H...B, v izolovaném (plynném) stavu na studovanou vlastnost a následujícího ovlivnění studované vlastnosti tohoto komplexu nespécifickými interakcemi s molekulami prostředí a to ať už je tímto prostředím toto bazické rozpouštědlo (báze jako solvent), nebo jiné rozpouštědlo (kyselina i báze jako soluty).

4P-16

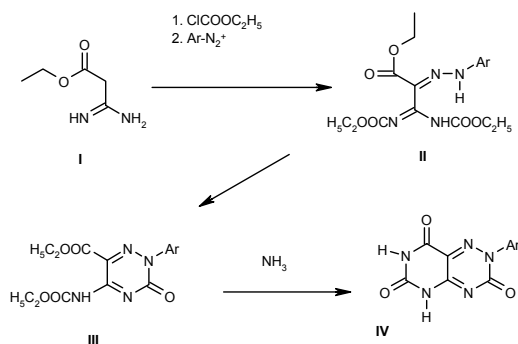
SYNTÉZA NĚKTERÝCH DERIVÁTŮ
6-AZALUMAZINU

JAKUB STÝSKALA a JAN SLOUKA

Katedra organické chemie PŘF, Univerzita Palackého, Tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
styskala@prfnw.upol.cz

Přestože je známá řada různě substituovaných 6-azalumazinů^{1,2}, *N*-arylderiváty na 1,2,4-triazinovém cyklu známé nejsou a jejich syntéza je proto předmětem tohoto sdělení.

Tato syntéza je založena na analogii přípravy^{3,4} vhodně substituované 1-aryl-6-azacytosin-5-karboxylové kyseliny, u které je následně vytvořen pyrimidinový cyklus. Acylací ethyl-2-amidinoacetátu (I) ethyl-chloroformiátem byl získán ethyl-2-[(*N*¹, *N*²-bis-ethoxykarbonyl)-amidino]acetát, který byl kopulací s diazoniovými solemi převeden na odpovídající arylhydrazony (II). Ty byly zeyklizovány na příslušné ethyl-1-aryl-*N*-ethoxykarbonyl-6-azacytosin-5-karboxyláty (III), které reakcí s amoniakem poskytly 6-aryl-7-oxo-6,7-dihydro-6-azalumaziny (IV).



Tato práce vznikla v rámci řešení grantových projektů Ministerstva mládeže a tělovýchovy 15310008 a 153100013.

LITERATURA

1. Taylor E. C., Morrison R. W.: J. Am. Chem. Soc. 87, 1976 (1965).
2. Heinisch L.: Chem. Ber. 100, 893 (1967).
3. Slouka J., Bekárek V., Hlaváč J.: Coll. Czech. Chem. Commun. 59, 2741 (1994).
4. Bílek P., Slouka J.: J. Heter. Chem. 39, 357 (2002).

4P-17

CROSS-CONJUGATED MESOMERIC TRI-
AZAPHENALENE ZWITTERIONSSTANISLAV KAFKA^a, BARBARA
LARISSEGGER-SCHNELL^b, and THOMAS
KAPPE^b

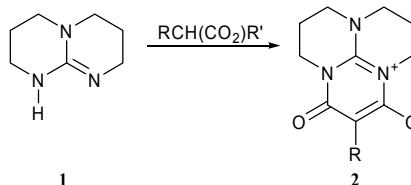
^a Department of Food Engineering and Chemistry, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Nám. T. G. Masaryka 275, CZ-76272 Zlín, Czech Republic,

^b Department of Chemistry, Organic and Bioorganic Chemistry, Karl-Franzens-University of Graz, Heinrichstr. 28, A-8010 Graz, Austria
kafka@ft.utb.cz, thomas.kappe@uni-graz.at, barbara.larissegger@uni-graz.at

Many reactions of 1,3-dinucleophiles leading to fused mesoionic 1,3-diazines have been known. However, so far only chlorocarbonyl ketenes, carbon suboxide or active malonic esters (2,4,6-bis-trichlorophenyl malonates, “magic malonates”) were used as reagents in these reactions till now. For example, a number of reactions of *N*-substituted 2-aminopyrimidines^{1–3} and aromatic guanidines⁴ with “magic malonates” have been described for the present.

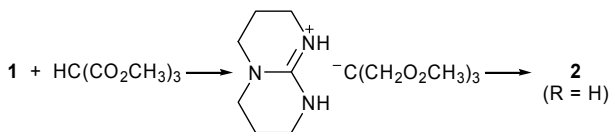
We have dealt with the preparation of title compounds **2** starting from the commercially available⁵ hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidine **1**. The reaction was carried out with two “magic malonates” under standard conditions at 220–240 °C without solvent, affording the corresponding betaines **4** isolated in yields about 50 %. Heating compound **1** with diethyl malonates in an oil bath to about 150–180 °C without solvent, or performing the reaction in boiling bromobenzene (b.p. 156 °C), a series of betaines **2** was obtained in yields 64–92 %.

Trimethyl methanetricarboxylate forms the salt with



R' = 2,4,6-Cl₃C₆H₂, R = Bu, Ph;
R' = Et, R = H, Me, Bu, *t*-Bu, CH₂Ph, Ph, 2,4,6-Me₃C₆H₂

compound **1**, which can be recrystallized from benzene. Heating this salt in boiling toluene, the cyclization with simultaneous loss of one methoxycarbonyl group takes place leading to the same betaine **2**, as in the reaction of compound **1** with unsubstituted diethyl malonate.



This study was supported by the ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Grant No. MSM 265200015).

LITERATURE

1. Glennon R. A., Tejani-Butt S. M., Padgett W., Daly J. W.: *J. Med. Chem.* 27, 1364 (1984).
2. Rogers M. E., Glennon R. A., Smith J. D., Boots M. R., Nanavati N., Maconaughey J. E., Bass R. G., Mbagwu G.: *J. Med. Chem.* 24, 1284 sid19542 (1981)
3. Hellberg M., Stubbins J. F., Glennon R. A.: *Bioorg. Med. Chem.* 8, 1917 (2000).
4. Gotthardt H., Blum J., Schenk K.-H.: *Chem. Ber.* 119, 1315 (1986).
5. *Aldrich Handbook of Fine Chemicals*, 2003-2004, No. 34, 557–1.

4P-18 FROM 1-CHLOROADAMANTANE TO ANTIVIRAL AGENTS

**ROBERT VÍCHA^a, MARTINA ROZSYPALOVÁ^b,
and MILAN POTÁČEK^b**

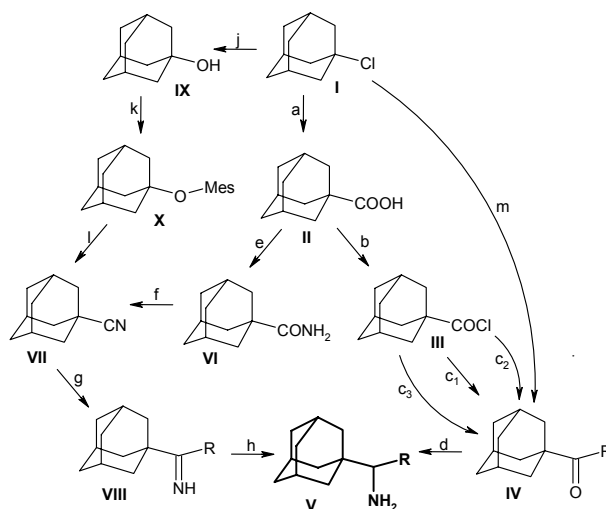
^a Department of Food Ingeneering and Chemistry, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Nám. T. G. M. 275, 760 01 Zlín, ^b Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno
rvicha@ft.utb.cz, martina.rozsypalova@email.cz,
potacek@chemi.muni.cz

Since 1964 when the first discovery of antiviral effects of 1-adamantane amine was published¹ many adamantane-containing compounds were described as efficient antiviral agents, sedatives, antitumor agents, hypoglycemic agents, antiarrhythmic agents, antidepressive agents etc. Among the antiviral agents simple amines (V) play very important role.

Unfortunately, a general method for such amine synthesis so far was not developed. We examined pathways leading to required amines (V) from easily available precursors in details and present the results (see Scheme 1).

Reaction a, b and j, respectively, is well known and provided at industrial scale. Adamantan-1-ol (IX) can be easily converted to 1-adamantyl mesylate (X) by the reaction with mesylchloride in dichloromethane in the presence of pyridine². Mesylate (X) then reacts very efficiently with nucleophilic solvents³ while reaction with cyanide provides unfortunately poor yields. Another proven method seems to be more suitable. Adamantan-1-carbonitrile (VII) is available after adamantane-1-carboxylic acid transformation to appropriate amide (VI) and subsequent dehydration. This way prepared VII yields required amines (V) after Grignard reagent action and

subsequent hydrolysis and reduction of imine intermediate (VIII).



Scheme 1. Examined pathways leading to adamantylamines

a) HCOOH, H₂SO₄; b) SOCl₂; c₁) RMgX, Cu^I, AlCl₃; c₂) 1) diethyl-2-alkylmalonate, base 2) hydrolysis, decarboxylation; c₃) 1) diethylmalonate, base 2) base, RX 3) hydrolysis, decarboxylation; d) reductive amination; e) HCONH₂; f) Ac₂O, ΔT; g) 1) RMgX 2) H₂O; h) LiAlH₄; j) OH⁻, H₂O; k) MesOH, pyridine; l) CN⁻; m) 1) metal 2) RCOCl

Three alternative pathways are useful from adamantane-1-carbonylchloride (III). Either nucleophiles derived from alkylated starting diethyl malonates or Grignard reagent in presence of catalytic amounts of metal halides^{4,5} can be taken into reaction. We also examined alkylation of product of reaction III with activated diethyl malonate. Resulting ketones are also easily transformable to amines (V) by the reductive amination.

Utilization of organometallic species prepared directly from I for ketones (IV) synthesis (pathway m) is not possible due to unprecedented low reactivity of I.

In conclusion we developed a very convenient method (c₁) for transformation of acyl chloride (III) to ketones (IV), which allows production of a broad scale of 1-adamantane alkyl amines.

REFERENCES

1. Davies W. L., Grunert R. R., Haff R. F., Paulshock J., Walts J. C., Word T. R., Hermann E. C., Hoffmann C. E.: *Science* 144, 862 (1964).
2. Crossland R. K., Servis K. L.: *J. Org. Chem.* 35, 3195 (1970).
3. Kevill D. N., Kolwyck K. C., Weitzl F. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7300 (1970).
4. Vícha R., Potáček M.: *Chem. Listy* 94, 918 (2000).
5. Vícha R., Potáček M.: *Tetrahedron* (2004), submitted.

4P-19

**GENEROVÁNÍ ENOLÁTOVÝCH ANIONTŮ
Z CYKlickÝCH KETONŮ V PODMÍNKÁCH
ULTRASONICKÉ SL-PTC A JEJICH NÁSLEDNÉ
REAKCE S ELEKTROFILY**
JAN ŠIMBERA a PAVEL PAZDERA
*Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita v Brně, Kotlářská 2, 611 37 Brno
pazdera@chemi.muni.cz*

Obecně je generování enolátových anionů jak z cyklických, tak i alifatických ketonů často používanou metodou v organické syntéze. Činidly, které se při tom používají, jsou s ohledem na kyselost α -vodíkových atomů velmi silné báze typu hydrid, amid a alkoxid alkalického kovu (např. NaH, LDA, NaNH₂, *tert*-BuOK, apod.). Aby byly potlačeny nežádoucí autokondenzační a další reakce, jsou silné báze aplikovány při nízkých až velmi nízkých teplotách, je nutno používat aprotická bezvodá rozpouštědla, pracovat v inertní atmosféře.

Je známo, že tyto podmínky lze efektivně obejít aplikací SL-PTC za synergického působení ultrazvuku, jak jsme již uvedli dříve^{1,2}.

V příspěvku budou diskutovány další elektrofilní reakce na karbaniontech generovaných z cyklických ketonů (cyklopentanon, cyklohexanon, cykloheptanon, D-kafr) za podmínek ultrasonické SL-PTC s použitím zejména uhličitánů, fluoridů a hydroxidů alkalických kovů (Li, Na, K, Cs), resp. jejich směsí jako efektivníchází.

Jako elektrofilní reagenty byly použity N- a O- nitráty a nitrity nejrůznějších organických sloučenin.

Tato práce vznikla s podporou grantu MSM 143100011.

LITERATURA

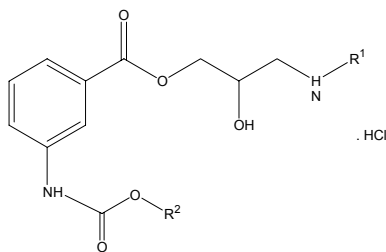
1. Pazdera P.; Šimbera J.: Chemical Syntheses and Technologies for the Sustainable Development. I. Facile Direct α -Ethoxycarbonylation and α -Carbamoylation Reaction on Cyclic Ketones Promoted by s-I PTC and/or by Ultrasound. In *Proceedings of ECSOC-7, The Seventh International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, <http://www.mdpi.org/ecsoc-7.htm>, September 1-30, 2003. Editors: Julio A. Seijas, De-Chun Ji and Shu-Kun Lin. CD-ROM edition. MDPI Publisher Basel 2003.
2. Pazdera P.; Šimbera J.: Chemical Syntheses And Technologies For The Sustainable Development II. Synthesis of 1-Alkylated Benzouracils via Alkylation Reactions of 4-Methoxyquinazolin-2(1H)-one Started by sonochemical s-I PTC, *ibid*.

4P-20

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ VLASTNOSTI HYDROCHLORIDOV 2-HYDROXY-3-(ALKYLAMINO)PROPYLESTEROV 3-[(ALKOXYKARBONYL)AMINO]BENZOOVÝCH KYSELÍN
**ANNA LIŠKOVÁ, LUCIE NAVRÁTILOVÁ
a MARIE BLEŠOVÁ**
*Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta, Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, Palackého 1-3, 612 42, Brno
liskovaa@vfu.cz*

Blokátory β -adrenergických receptorů sú v klinickej praxi široko využívanými liečivami. Vyznačujú sa predovšetkým antihypertenzívnym, antiischemickým a antidysrhythmickým účinkom, účinné sú však aj pri terapii extrakardiálnych chorôb (glaukóm, anxiózne stavy). Mnohé z používaných liečiv sa vyznačujú nežiadúcimi vedľajšími účinkami, preto sú vyvíjané blokátory β -adrenergických receptorů s ultrakrátkym účinkom, ktoré tieto nežiadúce účinky znižujú alebo celkom odstraňujú. Ultrakrátky účinok možno dosiahnuť inkorporáciou metabolicky labilnej esterovej funkčnej skupiny do pôvodnej aryloxyaminopropanolovej štruktúry¹.

Cieľom predloženej práce bolo štúdium niektorých fyzikálno-chemických vlastností piatich, novo nasynthesized látok zo skupiny potenciálnych blokátorev β -adrenergických receptorů s ultrakrátkym účinkom. Ide o hydrochloridy 2-hydroxy-3-(alkylamino)propylesterov 3-[(alkoxykarbonyl)amino]benzoových kyselín.



Zlúčeniny boli identifikované ¹H NMR, ¹³C NMR, IČ a UV spektroskopiou a teplotou topenia. Čistota látok bola sledovaná chromatografiou na tenkej vrstve silikagélu s fluorescenčným indikátorom v šiestich vyvíjajacích sústavách s obsahom bazickej zložky a detekciou v UV-svetle. Lipo-hydrofilné vlastnosti boli charakterizované rozpustnosťou v rozpúšťadlách s odstupňovanou polaritou, rozdeľovacou tenkovrstvovou chromatografiou na reverzných fázach RP 18 a stanovením experimentálnych rozdeľovacích koeficientov P' v sústave oktanol – tlmivý roztok s pH 7. Vedľa experimentálne stanoveného rozdeľovacieho koeficientu boli programom Molinspiration vypočítané aj teoretické hodnoty log P. Hodnoty log P korelujú s hodnotami lipofilného parametra R_M z rozdeľovacej

chromatografie. Povrchová aktivita meraná stalagmometricky sa preukázala len u látok z najdlhším reťazcom. Farmakokinetické a farmakodynamické vlastnosti študovaných látok približuje disociačná konštanta, stanovená spektrofotometricky v tlmivých roztokoch s upravenou iónovou silou.

Práca bola realizovaná za podpory Výskumného zámeru FaF VFU č. 163700003.

LITERATÚRA

1. Bodor N., Buchwald P.: *Med. Res. Rev.* 20, 58 (2000).

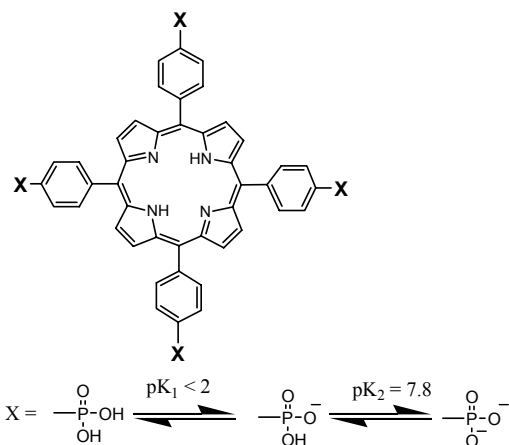
4P-21

INTERAKCE TETRAKIS(4-FOSFONATOFENYL)PORFYRINU S CYKLODEXTRINÝ: VLIV PROTONIZACE PERIFERNÍCH SKUPIN

**JIRÍ MOSINGER^a, BARBORA MEROVÁ^a
a PAVEL KUBÁT^b**

^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2, ^bÚstav Fyzikální Chemie J. Heyrovského, AVČR, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
mosinger@natur.cuni.cz

Cyklodextriny (CD) jsou cyklické oligosacharidy využívané ve farmakologii jako netoxické nosiče léčiv¹. Je možné uvažovat o jejich aplikaci k distribuci fotodynamických sensitizerů v rámci tzv. fotodynamické terapie rakoviny². Zajímavým sensitizerem je tetrakis(4-fosfonatofenyl) porfyrin (TPPP, obr. 1), jehož periferie obsahuje protonizovatelné skupiny v oblasti blízké fyziologickému



Obr. 1. TPPP s ukázkou protonizace fosfonátových skupin

pH (pK_2) (cit.³).

V této práci bylo zjištěno, že TPPP v monomerním stavu tvoří převážně 1:1 supramolekulární komplexy s nativními, 2-hydroxypropylovanými a permethylovanými cyklodextriny ve vodném prostředí o pH 7,0; 7,5 a 9,0. Tvorba komplexů se projevuje bathochromním posunem Soretova pásu porfyrinu (až 6 nm) v UV-VIS spektrech, zvýšením intenzity a červeným posunem emisních pásů ve fluorescenčních spektrech. Stechiometrie komplexů byla zjištěna na základě Jobovy metody, vazebné konstanty K_b komplexů TPPP-CD pro uvedené pH byly vypočteny na základě analýzy vazebné izotermie resp. Benesi-Hildebrandovou metodou z absorpčních a fluorescenčních spekter. TPPP v basičtejších prostředí interaguje s CD podstatně silněji než v prostředí neutrálním. Např. pro TPPP- γ CD byla nalezena $K_b \cong 14400 \text{ M}^{-1}$ při pH 7,5, ale $K_b \cong 4000 \text{ M}^{-1}$ při pH 7,0. Na interakci TPPP- γ CD se tedy podílí vedle hydrofobních interakcí (pro předpokládanou "host-guest" interakci) i coulombické interakce díky částečně či zcela deprotonizované formě fosfonátové periferní skupiny ($pK_2 = 7,8$). Díky rozdílné K_b vlivem pH lze očekávat rozdílnou distribuci (resp. kinetiku distribuce) TPPP v biologickém prostředí o různém pH.

Tvorbou supramolekulárního komplexu je ovlivněna protonizace pyrrolových dusíků porfyrinu. V přítomnosti nadbytku CD se pK_a ($pK_a=4,8\pm 0,2$, cit.³ pro TPPP bez přítomnosti CD) významně sníží. Podobné chování je typické pro "host-guest" interakci u analogických systémů⁴.

Práce vznikla za finanční podpory grantů GA ČR 203/04/0426 a 203/02/1483.

LITERATURA

1. Connors K. A.: *Chem. Rev.* 97, 1325 (1997).
2. MacDonald I. J., Dougherty T. J.: *J. Porphyrins Phthalocyanines* 5, 105 (2001).
3. Kubát P., Lang K., Anzenbacher P. Jr.: *Biophys. Biochem. Acta* 1670, 40 (2004).
4. Mosinger J., Deumié M., Lang K., Kubát P., Wagnerová D. M.: *J. Photochem. Photobiol.* A, 130, 13 (2000).

4P-22

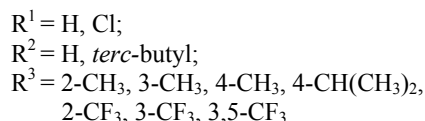
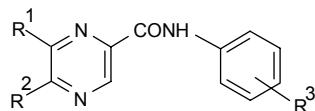
SYNTÉZA A BIOLOGICKÉ HODNOCENÍ AMIDŮ PYRAZIN-2-KARBOXYLOVÉ KYSELINY

**MARTIN DOLEŽAL^a, PAVLÍNA ČMEDLOVÁ^a,
VLADIMÍR BUCHTA^b a KATARÍNA KRÁČOVÁ^c**

^aKatedra farmaceutické chemie a kontroly léčiv, ^bKatedra biologických a lékařských věd, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Univerzita Karlova v Praze, Heyrovského 1203; 500 05 Hradec Králové, Česká republika, ^cChemický ústav, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Komen-

ského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
dolezalm@faf.cuni.cz

Naše pracoviště se dlouhodobě zabývá vývojem potenciálních antimykotik a studiemi látek s inhibiční aktivitou na fotosyntézu¹⁻⁵. Toto sdělení se zabývá syntézou a biologickým hodnocením další série 28 substituovaných anilidů pyrazin-2-karboxylové kyseliny:



U připravených amidů byla zjišťována *in vitro* citlivost na houbové patogeny a změněna jejich schopnost inhibice fotosyntézy. Nejslibnější látkou celé série je (3,5-bis-trifluormethyl-fenyl)amid 6-chlorpyrazin-2-karboxylové kyseliny. Byl studován vztah mezi strukturou, vypočteným log *P* a zkoumanými biologickými vlastnostmi.

Autoři děkují za podporu MŠM ČR (Výzkumný záměr č. 111600001).

LITERATURA

1. Doležal M., Hartl J., Miletín M., Macháček M., Kráľová K.: Chem. Papers 53, 126 (1999).
2. Doležal M., Vičík R., Miletín M., Kráľová K.: Chem. Papers 54, 245 (2000).
3. Doležal M., Kráľová K., Šeršeň F., Miletín M.: Fol. Pharm. Univ. Carol. 26, 13 (2001).
4. Doležal M., Miletín M., Kuneš J., Kráľová K.: Molecules, 7, 363 (2002).
5. Doležal M., Kutilová H., Kráľová K., Kuneš J.: Sixth Int. Electronic Conf. Synth. Org. Chem., September 1-30, 2002, (<http://www.mdpi.net/ecsoc-6.htm>).

4P-23

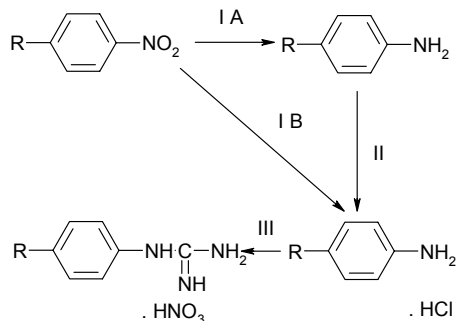
4-SUBSTITUTED PHENYLGUANIDINIUM SALTS. SYNTHESIS AND ANTIFUNGAL ACTIVITY

KAREL PALÁT^a, GABRIELA BRAUNEROVÁ^a, VLADIMÍR BUCHTA^b, and LUIS SILVA^b

^aDepartment of Inorganic and Organic Chemistry, ^bDepartment of Biological and Medical Sciences, Faculty of Pharmacy, Charles University, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové

palat@faf.cuni.cz

A series of 4-substituted phenylguanidinium derivatives was synthesized (see Scheme I) and its antimicrobial activity was evaluated *in vitro* against eight potentially pathogenic strains of fungi.



Scheme 1. Reagents: (I) tin(II) chloride IA (cit.¹), IB (cit.²); (II) hydrogen chloride; (III) 1. cyanamide/2. nitric acid (cit.³)

The compounds are high effective against tested strains of fungi. Particularly, the efficacy of some of them can be compared with that showed ketoconazole and dodine, used as reference compounds for inhibitory activity against fungi.

This work was supported by the project No. 2990/2003 of the Universities Development Fund, and by the grant of the Grant Agency of the Czech republic No. 203/04/0178.

REFERENCES

1. Bellamy F. D., Ou K.: Tetrahedron Lett. 25, 839 (1984).
2. Ferry C. W., Buck J. S., Baltzly R.: Org. Syn. 22, 31 (1942).
3. McKee R. H.: Am. Chem. J. 26, 209 (1901).

4P-24

SULFÁTY HLAVNÍCH METABOLITŮ MELATONINU

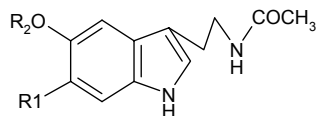
MICHAELA HAMERNÍKOVÁ, ROBERT ČÁP, HANA STAŇKOVÁ, MARTIN THEISINGER a OLGA KOUBSKÁ

Katedra biofyziky a fyzikální chemie, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
hamernikova@faf.cuni.cz, koubaska@faf.cuni.cz

Melatonin (*N*-acetyl-5-methoxytryptamin) je hormon produkovaný epifýzou a v organismu má především roli látky řídící biorytmy. Melatonin je téměř z 90 % metabolizován v játrech na hlavní metabolit 6-hydroxymelatonin

(I) a částečně na *N*-acetylserotonin (II). Oba metabolity jsou z organismu vylučovány močí v podobě sulfátového nebo glukuronidového konjugátu.

Cílem této práce je optimalizace přípravy sulfátů 6-hydroxymelatoninu (III) a *N*-acetylserotoninu (IV) jako standardů potřebných pro jejich HPLC stanovení v moči.



I	R1=OH,	R2=Me
II	R1=H,	R2=H
III	R1=OSO ₃ H,	R2=Me
IV	R1=H,	R2=SO ₃ H

Vycházeli jsme z *N*-acetylserotoninu (II) a 6-hydroxymelatoninu (I), připraveného podle popsaných postupů¹⁻³. Původně popsaná sulfatace výchozích látek pomocí kyseliny chlorsulfonové^{4,5} v našich rukách poskytovala neuspokojivé výtěžky v důsledku značné nestability produktů za podmínek izolace sloupcovou chromatografií. Sulfáty III a IV byly úspěšně připraveny reakcí látek I, resp. II s komplexem oxidu sirového s triethylaminem nebo pyridinem v pyridinu.

Tento projekt byl podporován grantem GA ČR 203/01/D139 a výzkumným záměrem J13/98:11600002.

LITERATURA

1. Julia M., Manoury P., Voillaume C.: Bull. Soc. Chim. 1417 (1964).
2. Taborsky R. G., Delvigs P., Page I. H.: J. Med. Chem. 8, 855 (1965).
3. Hall D. E., Jackson A. H.: J. Chem. Soc. (C), 1982 (1967).
4. Leone A. M., Francis P. L., McKenzie-Gray B.: J. Pineal. Res. 5, 367 (1988).
5. Street C. A., Di W. L., Peniston-Bird J. F., Patel S., Sadler P., Silman R. E.: J. Pineal Res. 20, 98 (1996).

4P-25

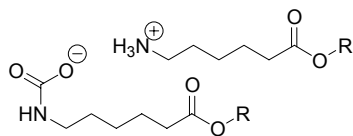
ANALOGY T12 - SROVNÁNÍ TRANSDERMÁLNĚ AKCELERAČNÍ AKTIVITY SLOUČENIN NA BÁZI SOLÍ KARBÁMOVÝCH KYSELIN

TOMÁŠ HOLAS, MARTIN ŠÍMA, JANA KLIMENTOVÁ, KATEŘINA VÁVROVÁ a ALEXANDR HRABÁLEK

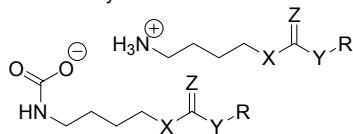
*Farmaceutická fakulta, Univerzita Karlova, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Česká republika
holas@faf.cuni.cz*

Cílem práce bylo nasynetizovat, otestovat a porovnat

fyzikálně-chemické vlastnosti analogů neúčinnějšího akceleračního transdermální penetrace Transkarbamu 12 (T12).



T12
R=dodecyl



X, Y=C, Z=O, R=oktyl - dodecyl
X, Y=O, Z=O, R=oktyl, decyl, dodecyl
X=O, Y=N, Z=O, R=oktyl - dodecyl
X, Y=C, Z=H, R=dodecyl

Akcelerační aktivita je do značné míry ovlivněna donorovými vlastnostmi funkční skupiny uprostřed lipofilního řetězce.

Vibrační spektroskopie významně přispěla k poznání stavby molekul solí karbámových kyselin. Velmi citlivě se projevují strukturální problémy na pásech valenční vibrace vazby N-H, která demonstruje stabilitu soli karbámové kyseliny v kůži.

Tato práce byla uskutečněna za finanční podpory FRVŠ (grant č. 963/G6/2004) a Výzkumného záměru MSM 111600001.

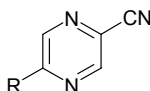
4P-26

5-ALKYLPYRAZIN-2-KARBONITRILY JAKO MEZIPRODUKTY PRO PŘÍPRAVU POTENCIÁLNÍCH LÉČIV

VERONIKA OPLETALOVÁ^a, MARTA CHLUPÁČOVÁ^a, MARTINA POSLEDNÍKOVÁ^a, DANA ZOBALOVÁ^a, JIŘÍ KUNEŠ^b a VIKTOR VOŘÍŠEK^c

^a Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, ^b Univerzita Karlova v Praze, Lékařská fakulta v Hradci Králové, Šimkova 870, 500 05 Hradec Králové, ^c Univerzita Karlova v Praze
opletalo@faf.cuni.cz, chlupacova@faf.cuni.cz, vorisek@lfhk.cuni.cz

Homolytickou alkyací¹ byla připravena nová řada 5-alkyl- a 5-arylalkylpyrazin-2-karbonitrilů (I). Jako zdroj alkylových radikálů byly použity různé kyseliny. Produkty byly identifikovány NMR, IČ a MS spektry. Tyto látky slouží jako syntetické meziprodukty pro přípravu potenciálních léčiv.



R = CH(CH₃)₂, n-C₅H₁₁, n-C₆H₁₃, n-C₇H₁₅, n-C₈H₁₇, n-C₉H₁₉

Práce byla řešena s podporou výzkumného záměru MSM 111600001.

LITERATURA

1. Opletalová V., Patel A., Boulton M., Dundrová A., Lacinová E., Převorová M., Appeltauerová M., Coufalová M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 61, 1093 (1996).

4P-27

NOVEL REGIOSELECTIVE PREPARATION OF 5-CHLOROPYRAZINE-2-CARBONITRILE FROM PYRAZINE-2-CARBOXAMIDE

JOSEF JAMPÍLEK^a, MARTIN DOLEŽAL^a, JIŘÍ KUNEŠ^b, and DALIBOR ŠATÍNSKÝ^c

^aDepartment of Pharmaceutical Chemistry and Drug Control, ^bDepartment of Inorganic and Organic Chemistry, ^cDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Charles University in Prague, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic
satinsky@faf.cuni.cz, jamp@faf.cuni.cz, dolezalm@faf.cuni.cz, kunes@faf.cuni.cz

Electrophilic substitution of pyrazine, as well as other diazines, is difficult. Nucleophilic substitution is advantageous¹, when a pyrazine ring is activated by *N*-oxide generation, particularly². Halogenpyrazines (reactive intermediates) are obtained by means of nucleophilic halogenation of pyrazine *N*-oxides most frequently. *N*-oxidation regioselectivity, as well as substituted pyrazine halogenation are dependent on the character of the substituents³.

This paper discusses the modification of reaction conditions of pyrazine-2-carboxamide *N*-oxidation and the following dehydrohalogenation of the obtained mixture of pyrazine-2-carboxamide *N*-oxides, which yields 5-chloropyrazine-2-carbonitrile (starting materials of potential antifungal⁴ and antimycobacterial⁵ compounds) in regioselective excess of 74 % compared with described³ yield of 2 %.

This project was supported by the Ministry of Education of the Czech Republic: CEZ 11600001.

REFERENCES

1. Požarskij A. F.: Chim. Geterocycl. Sojedin. 7, 867

(1985).

2. Klein B., Hetman N. E., O'Donnel M. E.: J. Org. Chem. 28, 1682 (1963).
3. Sato N.: J. Chem. Res. Miniprint 10, 2860 (1984).
4. Doležal M., Bajerová J., Buchta V.: Chem. Listy 95, 748, (2001). <http://chemicke-listy.vscht.cz/liblice/2001-742-778.pdf>
5. Zhang Y.; Wade M. M.; Scorpio A.; Zhang H.; Sun Z.: J. Antimicrob. Chemother. 52, 790 (2003).

4P-28

ANTIMYKOBAKTERIÁLNÍ 1-ARYL-5-BENZYL-SULFANYLTETRAZOLY

JAN ADAMEC, JOSEF MATYK a KAREL WAISSER

Katedra anorganické a organické chemie, Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
matyk@faf.cuni.cz

V současné době se objevují výzvy k dalšímu pátrání po nových léčích proti tuberkulóze, jak již pro hrozbu rezistence k používaným léčivům, tak pro nebezpečí chorob vyvolaných potenciálně patogenními kmeny mykobaktérií. Vývoj antimykobakteriálních látek se dříve soustředil hlavně na látky proti *Mycobacterium tuberculosis* a *Mycobacterium leprae*. Směr současného výzkumu je hledání širokospektrých antimykobakteriálních látek, které by mohly postihnout i potenciálně patogenní kmeny.

Sloučeniny s alkylsulfanyl skupinou můžeme považovat za farmakofor antituberkulotické, resp. obecně antimykobakteriální aktivity¹, kde tato skupina je vázána na různé heterocykly, alifatické struktury i kondenzované systémy. Deriváty tetrazolu vykazují také tuto aktivitu.

Práce vychází z našich předchozích studií^{2,3}, kde jsme zjistili, že 5-benzylsulfanylderiváty 1-aryltetrazolů svojí antimykobakteriální aktivitou překonávají ostatní 5-alkylsulfanyl-1-aryltetrazoly. Cílem práce je tedy syntéza přibližně třiceti 1-aryl-5-benzylsulfanyltetrazolů. Obměny jsou prováděny jak na fenylu vázaném v poloze 1, tak na fenylu v benzylsulfanylové skupině. Látky budou zaslány na hodnocení antimykobakteriální aktivity a podle výsledků mikrobiologického hodnocení budeme přistupovat k dalším syntézám.

Tato práce vznikla za finanční podpory FRVŠ (grant č. 965/G6/2004) a výzkumného záměru MSM ČR č.111 600 001.

LITERATURA

1. Klimešová V., Kočí J., Zahajská L.: Čes. Slov. Farm. 51, 26 (2002).
2. Waisser K., Kuneš J., Hrabálek A., Macháček M., Odlerová Ž.: Collect. Czech. Chem. Commun. 61, 791 (1996).

3. Adamec J., Waisser K., Kuneš J.: Chem. Listy 97, 1096 (2003).

4P-29

**HETEROCYKLICKÁ ANALOGA 3-FENYL -
-BENZOXAZIN-2,4(3H) DIONŮ**

**JOSEF MATYK, KAREL WAISSER
a JAN ADAMEC**

*Katedra anorganické a organické chemie Farmaceutické
fakulty Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, Hradec
Králové*

*matyk@faf.cuni.cz, waisser@faf.cuni.cz, ada-
mec@faf.cuni.cz*

V poslední době vzbudily zájem lékařské veřejnosti salicylanilidy, u kterých se předpokládá odlišný mechanismus od ostatních antituberkulotik. Jsou totiž inhibitory dvou-komponentového systému bakterií^{1,2}. Tyto systémy, skládající se z histidin-proteinkinasy a regulátoru odpovědi, jsou signální transdukční systémy, umožňující bakteriím vnímat změny v jejich životním prostředí a rychle na ně odpovídat aktivací nebo represí genů. Vyskytují se u všech bakteriálních kmenů (včetně mykobaktérií) a u některých hub, ale ne u dalších eukaryontních organismů. Látky, které tyto systémy inhibují, jsou tedy schopny blokovat důležité bakteriální komunikační cesty, což nakonec může vést k odumření bakteriální buňky. Nedávno bylo na našem pracovišti zjištěno, že antimykobakteriální aktivita salicylanilidů a 3-fenyl-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dionů spolu koreluje, a tudíž pravděpodobně mají stejný mechanismus antimykobakteriální aktivity. Ve snaze hledání nových antimykobakteriálních látek izosterních se salicylanilidy, byla na našem pracovišti mimo jiné syntetizována řada N-heteroarylsalicylamidů^{2,3}. Cílem této práce bylo připravit deriváty 3-heteroaryl-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dionů s předpokládanou antimykobakteriální aktivitou.

Jako činidlo pro cyklizaci N-heteroarylsalicylamidů bylo použito methyl esteru kyseliny chlormravenčí. Methyl estery se nám ukázali jako reaktivnější než ethyl estery, které jsme používaly na našem pracovišti. Jako rozpouštědla jsem používali pyridin nebo chloroform s přísadkou triethylaminu. Takto se nám zatím podařilo připravit sloučeniny: 3-(pyrid-2-yl)-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dion, 3-(6-methylpyrid-2-yl)-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dion, 3-(4-methylpyrid-2-yl)-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dion a 3-(pyrid-2-yl)-6-methyl-2H-1,3-benzoxazin-2,4(3H)-dion. Cyklizace N-heteroarylsalicylamidů obsahujících elektron-akceptorové substituenty nevedly k úspěchu.

Na vývoji syntetických postupů v současné době pracujeme.

*Práce je částí výzkumného záměru MSM
11160001MŠM ČR a je podporována Univerzitou Karlo-*

vou.

LITERATURA

1. Hlasta D. J., Demers J. P., Foletto B. D., Fraga-Spano S., Guan J., Hillgard J. J., Macielag M. J., Ohe-meng K. A., Sheppard Ch. M., Sui Z., Webb G. C., Weidner-Wells M. A., Werblood H., Burrett J. F.: Bioorg. Med. Chem. Letters 8, 1923 (1998).
2. Macielag M. J., Demers J. P., Fraga-Spano S. A., D. Hlasta J., Johnson S. G., Kanojia I. M., Russell R. K., Sui Z., Weidner-Wells M. A., Werblood H., Foleno B. D., Goldschmidt R. M., Loeloff M. J., Webb G. C., Baret J. F.: J. Med. Chem. 41, 2939 (1998).
3. Waisser K., Dražková K., Holý P., Palát K., Jr., Kaus-tová: Folia Pharm. Univ. Carol. 29, 30 (2003).
4. Waisser K., Dražková K., Kuneš J., Klimešová V., Kaustová J.: Farmaco 59 (2004) v tisku.
5. Waisser K., Dražková K., Kuneš J., Klimešová V., Palát K., Kaustová J.: Collection Czech. Chemical. Commun., v tisku.

4P-30

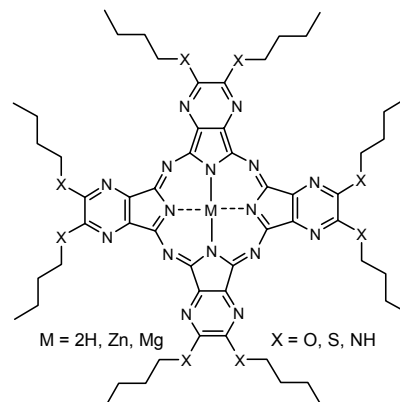
**OPTIMALIZACE SYNTÉZY ALKYL-
HETEROATOM SUBSTITUOVANÝCH
AZAFTALOCYANINŮ**

PETR ZIMČÍK a MIROSLAV MILETÍN

*Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Univerzita Kar-
lova v Praze, Heyrovského 1203, 50005 Hradec Králové
zimcik@faf.cuni.cz*

Azaftalocyaniny jsou nadějnou skupinou nových foto-sensitizerů (PS) pro fotodynamickou terapii (PDT). Po kombinaci tří základních složek PDT (PS, světlo, kyslík) dochází k produkci kyslíkových radikálů a hlavního cyto-toxického agens – singletového kyslíku – ničícího poté nádorové buňky¹.

Zaměřili jsme se na syntézu alkylheteroatom substitu-ovaných derivátů azaftalocyaninů (viz obr.) s konečným cílem porovnat jejich produkci singletového kyslíku.



V syntetické části práce jsme museli optimalizovat metody přípravy. Sledovali jsme množství vznikajícího produktu v závislosti na čase, vzhledem k tomu, že v literatuře byla nalezena silná disproporce v reakčních časech (od řádově minut² až po dny³) u reakcí využívajících jako cyklizační činidlo alkoholáty. Kvantifikaci produktu usnadňuje silná absorpce v oblasti Q-pásu ($\lambda =$ cca 650 nm), kde žádná z výchozích látek, intermediátů ani vedlejších produktů neabsorbuje. Pro deriváty s alkoxy skupinami byl nalezen optimální reakční čas cca 2 hodiny, při delším zahřívání docházelo k postupnému rozkladu derivátu (při použití metody s butanolátem hořečnatým i lithným). U alkyamino derivátů nebyl pozorován rozklad ani po delší době, k maximálnímu výtěžku jsme dospěli po cca 2 hodinách (butanolát lithný) nebo po 24 hodinách (u méně reaktivního butanolátu hořečnatého). Nižší výtěžky i nižší reaktivita alkyaminoderivátů jsou pravděpodobně dány výrazným kladným indukčním efektem alkyamino skupin, snižujících reaktivitu nitrilových skupin prekurzoru (5,6-bis(alkylamino)pyrazin-2,3-dikarbonitrilu). U alkylsulfanyl derivátů nebylo možno použít cyklizační postup s butanolátem lithným, poněvadž docházelo při cyklizaci k náhradě alkylsulfanylových skupin butoxy skupinami z butanolátu. Při použití butanolátu hořečnatého toto pozorováno nebylo a optimální reakční doba byla nalezena v čase 3 hodin, bez následného rozkladu.

Práce vznikla za podpory výzkumných záměrů MŠMT ČR č. 11600001.

LITERATURA

1. Sharman W. M., Allen C. M., van Lier J. E.: *Methods Enzymol.* 319, 376 (2000).
2. Faust R., Weber Ch.: *J. Org. Chem.* 64, 2571 (1999).
3. Morkved E. H., Osletten H., Kjosen H.: *Acta Chem. Scand.* 53, 1117 (1999).

4P-31

BIOLOGICAL ACTIVITY OF 7a-HOMO- AND 7a,7b-DIHOMO-5 α -CHOLESTANE ANALOGUES OF BRASSINOLIDE

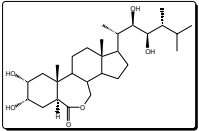
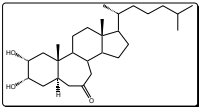
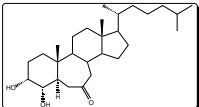
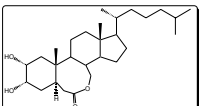
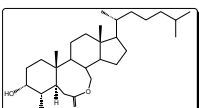
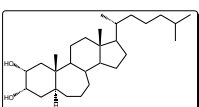
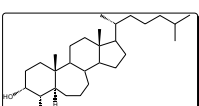
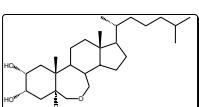
MIROSLAV ŠÍŠA, JANA SWACZYNOVÁ,
and LADISLAV KOHOUT

*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Flemingovo nám. 2, 166 10, Prague 6, Czech Republic
sisa@uochb.cas.cz, kohout@uochb.cas.cz*

Brassinosteroids, a class of potent plant growth regulators, have a promise of potential use in agriculture due to their ability to improve crop yields, overcome environmental stress¹ and being environmentally friendly. Since the chemical structure of brassinolide² was estab-

lished, structurally related compounds have been synthesized and their biological activities evaluated. In this connection, two problems should be addressed. The first the structure-activity relationships of brassinosteroids, the second is their activity in different bioassays. Having studied³⁻⁷ the structure-activity and cost-activity relationship of brassinosteroids, we now turn our attention to brassinolide analogues of 7a-homo- and 7a,7b-dihomo-5 α -cholestanes⁸. These products were employed in our screening project and their activities were determined by the modified bean second internode bioassay⁹.

Bean second internode bioassay

Compound	Lengthening of the second internode, mm ^a	The amount applied, mol ^b
	32.3	10 ⁻¹⁰
	5.6	10 ⁻⁹
	21.8	10 ⁻¹⁰
	-5.4	10 ⁻¹⁰
	17.2	10 ⁻¹⁰
	8.3	10 ⁻¹¹
	18.0	10 ⁻¹¹
	8.8	10 ⁻⁹

^aThe lengthening of the second internode means its lengthening as compared to that of the reference plant for the applied amount given. ^bThe applied amount means the

amount causing the maximum lengthening of the second internode (all compounds were applied in the amounts from 1×10^{-12} to 1×10^{-7} mol per plant). The first compound – 24-epibrassinolide – is used as a standard.

REFERENCES

1. Sakurai A., Yokota T., Clouse S. D. (Eds): *Brassinosteroids Steroidal Plant Hormones*. Springer-Verlag, Tokyo 1999.
2. Grove N. D., Spencer G. F., Rohwedder K. W., Mandava N., Worley J. F., Warthen J. D. jr., Steffens G. F., Flippen-Anderson J. L., Cook J. C. jr.: *Nature* 281, 216 (1979).
3. Kohout L., Slavíková B., Strnad M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 646 (1998).
4. Slavíková B., Kasal A., Kohout L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 655 (1998).
5. Brosa C., Zamora I., Terricabras E., Kohout L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1635 (1998).
6. Kohout L., Chodounská H., Macek T., Strnad M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 65, 1754 (2000).
7. Klíčová Š., Šebánek J., Hudcová M., Vítková H., Kohout L.: *Plant Production* 47, 361 (2001).
8. Šiša M., Kohout L.: A part of this paper was presented at *19th Conference on Isoprenoids, September 8–14, 2001 Jurata (Poland)*. Book of Abstracts, p. 95. IOCH PAN, Warsaw 2001.
9. Mitchell J. W., Livingstone G. A.: *Methods of Studying Plant Hormones and Growth Regulating Substances, Agri-cultural Handbook No. 336*, p. 26. US Government Printing Office, Washington 1968.

4P-32

**DEHYDRATAČE (PERFLUORALKYL)
TETRAMETHYLCYKLOPENTENOLŮ
NA (PERFLUORALKYL)
TETRAMETHYLCYKLOPENTADIENY**

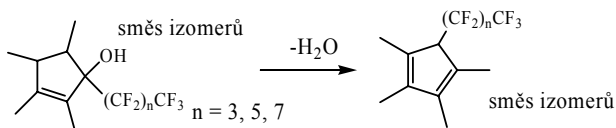
**NGUYEN THI THU HUONG^a, ALENA KRUPKOVÁ^b, JANA ŠAULIOVÁ^a a
JAN ČERMÁK^b**

^aKatedra chemie, PF UJEP v Ústí nad Labem, České mládeže 8, 40096 Ústí nad Labem,

^bÚstav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

krupkova@icpf.cas.cz, cermak@icpf.cas.cz,
nguyen@pf.ujep.cz, sauliova@pf.ujep.cz

(Perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadieny jsou prekuzory ligandů pro syntézu komplexů přechodných kovů používaných jako katalyzátory ve fluorových dvouřádkových systémech. Tyto sloučeniny byly připraveny dehydratací příslušných (perfluoralkyl)cyklopentenolů¹, popsáný postup používající jako činidlo POCl₃ v pyridinu však poskytuje jen 60% výtěžky. Ověřili jsme proto další dehydratační postupy popsané v literatuře u obdobných substrátů s cílem získat vyšší podíl finálních perfluoralkyldienů (s alkyly: perfluorbutyl, perfluorhexyl a perfluoroktyl).



Průběh všech reakcí byl sledován GC a TLC a reakce byly vesměs ukončeny, když se podíl produktů již výrazně nezvyšoval.

Modifikace původního postupu s použitím POCl₃ nevedla k vyšším výtěžkům, neúspěšné byly i dehydratace kyselinou *p*-toluensulfonovou nebo acetanhydridem, při kterých vznikaly složitější směsi produktů. Nízké podíly dienů vznikaly při použití katalytického množství I₂ nebo při dehydrataci v alkalickém prostředí (působením CH₃ONa). Vyšší množství (77 % dienů v surovém produktu) bylo získáno působením bortri-fluoridetherátu v etheru. Poměrně úspěšné byly i dehydratace působením SOCl₂ nebo PCl₅ v benzenu za přítomnosti pyridinu. Obsah dienů v kapalném podílu surového produktu byl až 90 %, ale současně docházelo ke snížení množství kapalného podílu v důsledku vedlejších reakcí. Nejúspěšnější byly dehydratace působením P₂O₅ v benzenu, resp. toluenu. Podíl vedlejších reakcí se při zachování vysoké konverze na dieny (90 %) podařilo omezit vhodnou volbou podmínek, množstvím P₂O₅ a provedením celé preparace bez přerušení. Použití mikrovlnného ohřevu nevedlo k výraznému urychlení reakce. Rychlost dehydratace oxidem fosforečným u perfluorhexylderivátů byla vyšší než u perfluoroktyl- a perfluorbutylderivátů.

LITERATURA

1. Čermák J., Auerová K., Nguyen H. T. T., Blechta V., Vojtíšek P., Kvíčala J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 382 (2001).

5P-01

LEPIDIUM MEYENII (MAKA) – FYTOPŘÍPRAVEK NEBO DOPLNĚK STRAVY?

KATEŘINA VALENTOVÁ

Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc
kata.valentova@email.cz

Lepidium meyenii (maka, Brassicaceae) je tradiční plodina peruánských And, nazývaná peruánským ženšenem. Využívá se hlavně hypokotyl (bulva) jak v syrové, tak sušené formě a čerstvé listy. Sušené hypokotyly maky obsahují 10,2 % proteinů, 59,0 % sacharidů, 2,2 % tuků, 4,9 % popela a 8,5 % vlákniny. Z minerálů je významný obsah Mn, Cu, Sn, Al, Zn a Bi. V hypokotylech byly dále nalezeny alkaloidy pyridinového (makaridin) a imidazolového typu (lepidilin A a lepidilin B). Maka obsahuje také značné množství glykosinolatů a isothiokyanátů, typické masné kyseliny a jejich amidy (tzv. makaeny a makamidy) a steroidy, zejména β -sitosterol^{1,2}.

V Jižní Americe je maka běžnou potravinou s vysokou výživnou hodnotou, tradiční medicína doporučuje rozemleté hypokotyly maky při rekonvalescenci, ale také jako afrodisiakum či prostředek ke zvyšování fertility. Dále se mace připisují adaptogenní vlastnosti, imunostimulační účinky, příznivý vliv na hormonální rovnováhu, doporučuje se v období menopauzy a působí jako anabolikum. Rozemletá maka se prodává jako doplněk stravy pro svůj povzbuzující účinek, často v kombinaci s dalšími přírodními látkami. Vliv na reprodukci, na sexuální výkon a na hladinu pohlavních hormonů byl potvrzen v několika studiích *in vivo*^{1,2}.

Na estrogen dependentní buněčné linii MCF-7, odvozené od karcinomu prostaty, vykazaly extrakty z maky, stejně jako silymarin (extrakt ze semen *Silybum marianum*) ve srovnání s 17 β -estradiolem estrogenní účinek v koncentracích 200–300 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (cit.³). Dvojitě slepá pilotní studie na dobrovolnících prokázala, že preparát obsahující maku je dobře snášen, nebyly nalezeny statisticky významné negativní vlivy na parametry bezpečnostní laboratoře (ALT, AST, CK, cholesterol, HDL, LDL, TAG, apoA1, apoB, urea, kreatinin, glukosa, uráty, Mg²⁺, CRP). Významný byl pouze vliv na diastolický krevní tlak, jehož zvýšení může být způsobeno konstrikcí kapilár arterií na periférii³.

Na základě dosud provedených studií se maka jeví jako vhodný doplněk diety rizikových skupin obyvatelstva, např. žen v menopauze a osob vystavených zvýšenému riziku stresu. Klasifikace maky jako fytopřípravku je možná za předpokladu dokončení současných studií jednotlivých strukturních skupin a přisouzení biologické aktivity některé z nich.

Děkuji prof. Jitce Ulrichové, dr. Daniele Buckiové, prof. Vilímu Šimánkovi a MUDr. Davidu Stejskalovi za

spolupráci. Finanční podporu poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu (FD-K/096) a Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy (MSM 151100003).

LITERATURA

1. Valentová K., Frček J., Ulrichová J.: Chem. Listy 95, 594 (2001).
2. Valentová K., Ulrichová J.: Biomed. Papers 147, 119 (2003).
3. Valentová K., Buckiová D., Křen V., Pěkníková J., Ulrichová J., Šimánek V.: Fitoterapia, v tisku.
4. Šimánek V., Škottová N., Stejskal D., Večeřa R., Bartek J., Krečman V., Dvořáčková S., Krajíček M., Valentová K., Ulrichová J.: nepublikované výsledky.

5P-02

ELICITATION OF PHARMACOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN WHOLE INTACT PURPLE REDCONE [*ECHINACEA PURPUREA* L. (MOENCH)] PLANTS

STANISLAV KUŽEL^a, MARTIN HRUBÝ^b, PETR CÍGLER^c, NADĚŽDA VRCHOTOVÁ^d, JAN TRÍSKA^d, JAN VYDRA^a, and JIŘÍ ŠPIČKA^e

^a Department of General Plant Production, Faculty of Agriculture, South Bohemian University, Studentská 13, 370 05 České Budějovice, ^b Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, ^c Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^d Laboratory of Anal. Chemistry, Inst. of Landscape Ecology, České Budějovice, ^e Department of Chemistry, Faculty of Agriculture, University of South Bohemia, České Budějovice, CZ
kuzel@zf.jcu.cz

One of the currently most used medical plants is *Echinacea purpurea* L. (Moench), a potent immunostimulant. Many bioactive substances were isolated from *Echinacea* species during the course of time. Cichoric acid (the derivative of caffeic acid) is probably the most important immunostimulant present in all parts of *Echinacea purpurea* L. (Moench), the highest concentration is in roots.

As every organism, the plant can get into stressing situations – due to dryness, lack of mineral nutrients, bacterial, fungal or viral infection etc. A system of defense reactions has thus developed, involving changes in physiology and metabolism, that help to overcome these situations. One of the key steps in this system is the induction of secondary metabolism. This principle is being widely used in plant cell *in vitro* cultures. The stressing agents, so-called elicitors, are being added to the nutrient medium in order to increase the production of secondary metabolites. Various organic compounds as salicylates, heavy metal

salts and fluorides are the most known examples. Despite this, up to our knowledge, no such approach was applied in the case of the whole intact plants grown in hydropony or on soil. Very promising results in the induction of contents of pharmacologically interesting substances (up to 10-times increase) were obtained with several organic and inorganic elicitors applied on *Echinacea purpurea* L. (Moench).

This work was done with a governmental financial support as the part of the grant number 521/02/1378 of the Grant Agency of Czech Republic; grant KONTAKT ME704 and grant MSM122200002 both of the Ministry of Education of Czech Republic; research intention of ILE AS CR: AVOZ 6087904 "Ecology of the man's influenced landscape".

5P-03

ECDYSTEROIDS, LIGNANS AND RELATED PHENYLPROPANOIDS FROM *Leuzea carthamoides* AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITIES

J. HARMATHA, M. BUDĚŠÍNSKÝ, K. VOKÁČ, K. GRÜNER, M. PAVLÍK, and V. LAUDOVÁ

*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences, Flemingovo nám. 2. 166 10 Prague, Czech Republic
harmatha@uochb.cas.cz*

Root extracts from *Leuzea carthamoides* (Willd.) DC., [syn. *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Iljin] are widely used in the folk medicine of Siberia, especially for regeneration and stimulation of human physical and mental potency. The plant endemic to southern Siberia is now cultivated as a medicinal plant also in Europe. This plant contains large scale of isoprenoid and polyphenolic compounds. Former reports inform about the content of sesquiterpene α -exomethylen- γ -lactones and flavonoids. Later reports turned the main attention towards the content of ecdysteroids, analogues of the insect moulting hormone ecdysone. Roots and later also seeds became a rich source of ecdysteroids, e.g. 20-hydroxyecdysone, ajugasterone C, polypodine B, and series of their structure analogues^{1,2}. We used these ecdysteroids, as well as their chemically transformed derivatives, for assessing their insect moulting hormone activity in a bioassay, in which the activity reflects their binding affinity to the ecdysteroid receptor^{3,4}. Our cooperation with authors that published the effect of phytoecdysteroids on differentiation of human keratinocytes, and patented a design of their use in cosmetics and dermatology, required scaling up the production of 20-hydroxyecdysone and other *Leuzea* ecdysteroids. Such large-scale separations facilitated recovering of former minor ecdysteroids in rather high quantities and provided

discovery of new minor ecdysteroid side chain lactones².

From the same crude fractions were isolated also several dibenzylbutyrolactone type of lignans: tracheloside, carthamoside and their aglycones, with insect feeding deterrent activity⁵. There were also isolated and identified new phenylpropanoid conjugates: *cis* and *trans* *N*-feruloyl- and *N*-isoferuloyl-serotonins⁶, structurally related to melatonin, but presumably with different biological activities⁷.

Chemoecological or pharmacological potency and utilisation of *L. carthamoides* is so far attributed to the ecdysteroids^{8,9}, although it contains also other interesting biologically active compounds. Stilbenoids occurred to be valuable antagonists at the ecdysteroid receptor¹⁰, and lignans displayed immunomodulatory properties¹¹.

Supported by GA CR, grant No. 203/04/0298 and in part also by research project AV0 Z4055905

REFERENCES

1. Píš J., Buděšínský M., Vokáč K., Laudová V., Harmatha J.: *Phytochemistry* 37, 707 (1994).
2. Vokáč K., Buděšínský M., Harmatha J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 67, 124 (2002).
3. Harmatha J., Dinan L.: *Arch. Insect Biochem. Physiol.* 35, 219 (1997).
4. Harmatha J., Dinan L., Lafont R.: *Insect Biochem. Molec. Biol.* 32, 181 (2002).
5. Harmatha J., Nawrot J.: *Ent. Exp. Appl.* 104/1, 51 (2002).
6. Pavlík M., Laudová V., Grüner K., Vokáč K., Harmatha J.: *J. Chromatography, B* 770, 289 (2002).
7. Yamamotová A., Pometlová M., Vaculín S., Harmatha J., Rokyta R.: *Psychiatrie* 7, 55 (2003).
8. Lafont R., Dinan L.: *J. Insect. Sci.* 3, 7 (2003); online: <http://insectscience.org/3.7>.
9. Lafont R., Harmatha J., Marian-Poll F., Dinan L., Wilson I. D.: *Ecdybase* (2002); <http://ecdybase.org>.
10. Harmatha J., Dinan L.: *Phytochemistry Reviews*, in press.
11. Harmatha J., Kmoníčková E., Zídek Z.: *Polyphenols Communications*, in press.

5P-04

ISOFLAVONOIDY ČELEDI RUTOVITÝCH (RUTACEAE)

RADKA KOBLOVSKÁ^a, MICHAELA VÍTKOVÁ^a, ZUZANA MACKOVÁ^a, BOŘIVOJ KLEJDUS^b a OLDŘICH LAPČÍK^a

^a*Fakulta potravinářské a biochemické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav chemie a biochemie, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno*

Isoflavonoidy (3-fenylchromony) jsou přírodní látky s patnáctiuhlíkovým skeletem, charakteristické zejména pro čeled' bobovitých (Fabaceae), jejich biosyntéza však byla popsána v dalších přibližně 20-ti čeledích, např. Rosaceae, Asteraceae, Iridaceae, Poaceae. Některé isoflavonoidy jsou endokrino logicky aktivní, a proto přitahují pozornost jak humánní, tak i veterinární medicíny. Přijímané v potravě mohou ovlivňovat plodnost, mírnit projevy menopauzy a působit preventivně proti některým civilizačním chorobám. Naše skupina nedávno nově popsala výskyt isoflavonoidů v routovitých (Rutaceae)¹ a nyní se jim v této čeledi věnuje systematicky. Při studiu používáme imunochemické metody v kombinaci se semipreparativní HPLC a HPLC-MS.

Extrakty (ethanol/voda, 8:2 v/v) lyofilizovaných listů byly analyzovány imunochemickými metodami specifickými pro daidzein, genistein, biochanin A a jejich deriváty. Přítomnost isoflavonoidů byla zaznamenána ve všech studovaných druzích rodu *Ruta*, *Citrus*, *Fortunella*, *Murraya*, *Poncirus* a *Severinia*. Pro detailní analýzu byly vybrány routy *R. graveolens*, *R. montana*, *R. corsica* a citrusy *C. paradisi*, *C. aurantium* a *C. limonia*. Extrakty byly frakcionovány semipreparativní HPLC (kolona: Meta-Chem POLARIS C 18-A (250 mm × 9,6 mm, 10 μm), mobilní fáze: gradient – 0,3 % kyselina mravenčí, acetonitril) a jednotlivé frakce byly analyzovány. Chromatografická pohyblivost imunoreaktivních frakcí byla porovnána s autentickými standardy.

U všech studovaných rostlin byl nejvíce zastoupeným isoflavonem formononetin, v zastoupení dalších látek se rody *Citrus* a *Ruta* lišily. Například biochanin A byl v citrusech jak volný, tak ve formě svého glykosidu (sissotrin), v routách sissotrin výrazně převládal. Obsah jednotlivých isoflavonoidů byl v řádu zlomků až jednotek mg.g⁻¹ sušiny.

Tento výzkum byl podpořen grantem FRVŠ 659/G4.

LITERATURA

1. Lapčík O.: Phytochem. Anal. 2004, přijato k tisku.

5P-05

STANOVENÍ LIGNANŮ *SCHISANDRY CHINENSIS* POMOCÍ HPLC

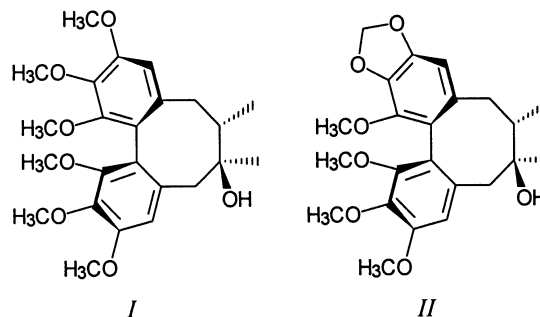
JIRÍ SLANINA^a, LENKA BŘEZINOVÁ^a, ALEXANDRA SMÍŠKOVÁ^b a HELENA VLAŠÍNOVÁ^b

^aBiochemický ústav, Lékařská fakulta, Masarykova univerzita, Komenského nám. 2, 662 43 Brno, ^bÚstav botaniky a fyziologie rostlin, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Zemědělská 1, 613 00 Brno
jslanina@med.muni.cz, vlas@mendelu.cz

Dibenzocyklo[*a,c*]oktadienové lignany jsou unikátní přírodní sloučeniny, které se vyskytují téměř výhradně v čeledi *Schisandraceae*, vývojově nejstarší čeledi dvouděložných rostlin. Plody *Schisandra chinensis*, které obsahují přibližně 1 % lignanů, se používají po staletí v tradiční čínské medicíně především jako tonikum a antitusikum. V současnosti je věnována pozornost zejména jejich antioxidační a hepatoprotektivní aktivitě¹. Některé z nich inhibují replikaci viru HIV v netoxických koncentracích².

V naší práci jsme optimalizovali metodu kvantitativního stanovení lignanů v *in vitro* kulturách *S. chinensis* pomocí HPLC. Vzorky *S. chinensis* jsme extrahovali methanolem, lignany jsme zakoncentrovali extrakcí pomocí pevné fáze (SFE) na kolonkách Strata C18-E (100 mg.l⁻¹ ml, Phenomenex) a analyzovali na koloně Chromolith Performance RP-18e 100-4,6 (Merck). Celková návratnost schizandrinu (*I*) byla 89,5 ± 3,1 %, gomisinu A (*II*) 89,1 ± 7,6 % a deoxyschizandrinu 97,6 ± 3,6 %. Analyzovali jsme obsah lignanů ve vzorcích tkáňové kultury, v semenech, oplodí a listech *S. chinensis*. Obsah lignanů v semenech (1,6 %) byl vždy vyšší než v oplodí (0,31 %), v listech (0,2 %) a ve vzorcích *in vitro* kultur (max. 0,42 %).

Tato práce byla provedena za finanční podpory GA ČR (grant č. 521/02/1129).



LITERATURA

1. Hancke J. L., Burgos R. A., Ahumada F.: Fitoterapia 70, 451 (1999).
2. Chen D. F., Zhang S. X., Xie L., Xie J. X., Chen K., Kashiwada Y., Zhou B. N., Wang P., Cosentino L. M., Lee K. H.: Bioorg. Med. Chem. Lett. 5, 1715 (1997).

5P-06**ANALÝZA ROSTLINNÝCH EXTRAKTŮ SE ZAMĚŘENÍM NA FYTOESTROGENY****TOMÁŠ BAJER, MARTIN ADAM, PETRA MIKULČÍKOVÁ, ALEŠ EISNER a KAREL VENTURA**

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
ingkojer@post.cz*

Fytoestrogeny jsou fenolické látky rostlinného původu, které vykazují určitou estrogení aktivitu. Patří mezi exoestrogeny, kam řadíme i řadu škodlivin zevního prostředí (polychlorované bifenyly aj.), na rozdíl od nich však mají většinou účinky pro organismus příznivé. Mezi nejvýznamnější fytoestrogeny patří deriváty isoflavonu, jejichž hlavním zdrojem jsou luštěniny, zejména sója. Dalšími významnými zdroji jsou jetel a vojtěška. Vyskytují se také v některých léčivých rostlinách, jako např. chmel, jakon atd.

Konopí je jednou z nejstarších pěstovaných rostlin a je nesporné, že je to plodina s velmi širokým uplatněním, např. v průmyslu papírenském, chemickém, potravinářském, nábytkářském a v dalších. Pro vyšší obsah oleje v semenech konopí se v posledních letech zvyšuje zájem o masovější využívání také tohoto produktu. Konopný olej obsahuje vysoký podíl nenasycených mastných kyselin, které posilují imunitní systém a pozitivně ovlivňují vitalitu člověka. Dále chrání pokožku člověka před infekcemi, vysušováním a příliš silným světelným zářením. V semenech obsahující konopný olej mají zastoupení všechny aminokyseliny (včetně 8 aminokyselin, které si lidské tělo nedovede vyrobit) a nenasycené mastné kyseliny srovnatelně se sójou. Konopné bílkoviny jsou navíc ve formě a v přibližně stejných proporcích, v jakých se vyskytují v lidské krevní plazmě. Z konopných semínek se dnes vyrábí mnoho potravin jako například mouka, pečivo, neživočišné mléko, sýr a pomazánky, müsli tyčinky, těstoviny, ingredience do salátů, stejně jako jedlý olej a margarín.

Konopná semena byla podrobena extrakci kapalinou v nadkritickém stavu (SFE – Supercritical Fluid Extraction). Jako extrakční médium byl použit oxid uhličitý. Pro analýzu byla použita metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie s detekcí diodovým polem (popřípadě hmotnostní detekcí). Separace byla prováděna v systému s reverzními fázemi na koloně se sorbentem C18. Jako mobilní fáze byla použita směs acetonitril/voda v různých poměrech.

Práce byla provedena díky finanční podpoře grantových projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt MŠM 253100002 a FRVŠ-04/730) a Grantové agentury ČR (projekty 203/02/0023).

LITERATURA

1. Bajer T., Adam M., Mikulčíková P., Eisner A., Ventura K.: XXXV. symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, Skalský Dvůr u Bystřice nad Pernštejnem, 24.-26.5.2004, poster.
2. Dlouhý P., Marhol P.: Přehled složení mastných kyselin v rostlinných tucích a olejích, <http://www.tigis.cz/dmev/DMEV499/08dlouhy.htm> (29.04.2004).

5P-07**ROSTLINNÉ ZDROJE BENZOFENANTHRIDINOVÝCH ALKALOIDŮ****JANA SUCHOMELOVÁ, EVA TÁBORSKÁ, HANA BOCHOŘÁKOVÁ, HANA PAULOVÁ a JIRÍ DOSTÁL**

*Biochemický ústav LF MU, Komenského nám. 2, 662 43 Brno
jrdostal@med.muni.cz*

Benzo[c]fenanthridinové alkaloidy jsou nepočetnou skupinou isochinolinových alkaloidů nacházejících se v rostlinných druzích čeledi Papaveraceae, Fumariaceae a Rutaceae^{1,2}. Nejvýznamnější z této skupiny jsou alkaloidy kvartérní, jejichž základem jsou čtyři kondenzované aromatické kruhy s kvartérním dusíkovým atomem. Známými a podrobně studovanými alkaloidy jsou chelerythrin a sanguinarin. Kromě nich je v současné době známo kolem 15 dalších kvartérních benzofenanthridinů, které se však v rostlinných druzích vyskytují jako minoritní². Benzofenanthridinové alkaloidy vykazují řadu významných biologických efektů a jsou předmětem mnoha studií³. Minoritní alkaloidy byly dosud studovány jen ojediněle⁴.

Práce prezentuje zastoupení benzofenanthridinových alkaloidů v extraktech rostlinných druhů *Dicranostigma lactuoides*, *Chelidonium majus*, *Macleaya microcarpa* a *Sanguinaria canadensis*. Ke studiu obsahového zastoupení alkaloidů v methanolvých extraktech z kořenů nebo nadzemních částí rostlin byla použita HPLC metoda na koloně SGX-C18, s mobilní fází obsahující kyselinu heptansulfonovou (0,001 mol.l⁻¹) a triethylamin (0,1 mol.l⁻¹), pH 2,5 (H₃PO₄) a gradientovou elucí (25–60 % acetonitrilu) během 20 minut. S využitím dostupných standardů byly stanoveny retenční časy standardů sanguinarinu (SA), chelerythrinu (CHE), sanguirubinu (SR), chelirubinu (CHR), chelilutinu (CHL) a sanguilutinu (SL). Nejvýdatnějším zdrojem SA a CHE se mezi studovanými druhy jevil kořen *D. lactuoides*. U dvouletých rostlin kolísá obsah SA v průběhu vegetačního období v rozmezí 1,56–1,99 %, obsah CHE v rozmezí 2,31–3,44 %. Nejvyšší obsah obou alkaloidů byl zjištěn v kořeni dvouletých rostlin v dubnu a květnu. Nejpočetnější zastoupení minoritních alkaloidů bylo nalezeno v kořeni *Macleaya microcarpa*. Vedle CHE a SA zde byly prokázány též CHR,

CHL, SL, SR a další neidentifikovaný alkaloid.

Práce byla podpořena Grantovou agenturou ČR (číslo grantu 525/04/0017).

LITERATURA

1. Šimánek V., v knize: *The Alkaloids*, Vol. 26 (Brossi A., ed.), str. 185. Academic Press, New York (1985).
2. Dostál J., Slavík J., v knize: *Studies in Natural Products Chemistry*, Vol. 27 (Atta-ur-Rahman, ed.), str. 155. Elsevier, Amsterdam (2002).
3. Vavrečková C., Ulrichová J.: *Chemické listy* 88, 238 (1994).
4. Slaninová I., Táborská E., Bochořáková H., Slanina J.: *Cell Biol. Toxicol.* 17, 51 (2001).

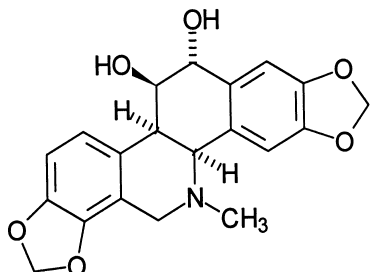
5P-08

MOLEKULÁRNÍ A KRYSTALOVÁ STRUKTURA (+)-CHELAMINU

JIRÍ DOSTÁL^a, MAREK NEČAS^b a JIRÍ SLAVÍK^a

^aBiochemický ústav LF MU, Komenského nám. 2, 662 43 Brno, ^bKatedra anorganické chemie PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno
jrdostal@med.muni.cz

(+)-Chelamin (*I*) patří podobně jako známější (+)-chelidonin a (+)-homochelidonin do skupiny benzo[*c*]fenanthridinových alkaloidů s částečně hydrogenovanými kruhy B a C. Vyskytuje se v řadě rostlinných druhů čeledi makovitých (Papaveraceae), např. ve vlašovičniku větším (*Chelidonium majus* L.)^{1,2}. Molekulární a krystalová struktura (+)-chelaminu byla podrobně studována rentgenovou strukturní analýzou, absolutní konfigurace všech čtyř chirálních center byla určena na základě korelací CD spekter s CD spektry (+)-chelidoninu, (+)-homochelidoninu a (-)-norchelidoninu.



I

Práce byla vypracována za podpory grantů GA ČR (203/02/0436) a MŠMT (143100011).

LITERATURA

1. Slavík J., Slavíková L., Brabeneč J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30, 3697 (1965).
2. Slavík J., Táborská E., Bochořáková H.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 429 (1994).

5P-09

MONOKLONÁLNÍ PROTILÁTKY PROTI ORTHO- A META-TOPOLINU A JEJICH VYUŽITÍ PRO PŘÍPRAVU IMUNOAFINITNÍ CHROMATOGRAFIE

J. SWACZYNOVÁ, O. NOVÁK a M. STRNAD

Laboratoř růstových regulátorů PřF UP & ÚEB AVČR, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
swaczynova@hotmail.com

Ortho- a *meta*-topolinu patří do skupiny aromatických cytokininů a jsou to deriváty *N*⁶-benzyladeninu s hydroxylovaným benzenovým jádrem v poloze *ortho* a *meta*. Pro izolaci těchto látek se dnes využívají především imunoanalytické metody, neboť jsou poměrně jednoduché a umožňují stanovení biologicky aktivních látek ve velmi nízkých koncentracích.

V naší laboratoři byly vyvinuty monoklonální protilátky (*mTR* 22 a *oTR* 10/c3) proti *meta*- a *ortho*-topolin ribosidu (*mTR*, *oTR*). Pro imunizaci myši byl nasynthetizován konjugát *mTR* (*oTR*) s hovězím sérovým albuminem (BSA) jodistanovou metodou modifikovanou podle Weilera (1980). Stejnou metodou byl připraven i enzymový konjugát *mTR* (*oTR*) s alkalickou fosfatázou.

Buněčnou fúzí myelomových SP2 buněk se splenocyty naimunizovaných myši jsme získali hybridomy produkující v podmínkách *in vitro* protilátky s požadovanými vlastnostmi. Monoklonální protilátky byly vyzolovány z myších ascitů a přečištěny na koloně s imobilizovaným proteinem G. Charakteristiky získaných protilátek byly studovány na základě kompetitivní enzymové imunanalýzy (ELISA). Specifita protilátek byla studována pomocí křížových reaktivit se strukturálně příbuznými analogy. Z výsledků vyplývá, že připravené monoklonální protilátky vykazují nízkou křížovou reaktivitu s testovanými cytokininy, a proto mohly být využity k přípravě imunoafinitních kolon, které se používají při extrakcích *mTR*, *oTR* z rostlinných vzorků. Výsledné spojení imunoafinitní chromatografie s HPLC a MS umožňuje rychlou a přesnou kvantifikaci *ortho*-, *meta*-topolinů a jejich derivátů v rostlinném materiálu.

LITERATURA

1. Strnad M.: *Plant Growth Regulation* 15, 179 (1996).
2. Strnad M.: *Physiologia Plantarum* 101, 674 (1997).
3. Weiler E.W.: *Planta* 148, 262 (1980).

5P-10**VÝVOJ IMUNOAFINITNÍ CHROMATOGRÁFIE PRO NOVÉ DERIVÁTY 6-BENZYLAMINOPURINU****E. HAUSEROVÁ, J. SWACZYNOVÁ,
K. DOLEŽAL a R. LENOBEL***Laboratoř růstových regulátorů & Ústav experimentální botaniky AVČR, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Šlechtitelů 11, 783 71, Olomouc
hauserova.eva@centrum.cz*

Cytokininy patří do skupiny fytohormonů¹. Strukturu těchto látek vychází z adeninu substituovaného na exocyklické aminoskupině v poloze *N*-6. Přirozeně se vyskytující cytokininy existují ve formě bází, *N*-glykosidů, *O*-glukosidů a ribosidů. U rostlin regulují celou řadu důležitých fyziologických procesů (stimulace buněčného dělení, zpomalení stárnutí atd.). Jednou z neúčinnějších látek z této skupiny je 6-benzylaminopurin.

Některé jeho syntetické deriváty (trisubstituované puriny olomocin, bohemín, roskovitin, purvalanol A) jsou známy jako specifické inhibitory proteinkinasy cdk (cyklin-dependentní kinasy). Cyklin-dependentní kinasy jsou zodpovědné za fosforylaci proteinů v buněčném cyklu a jejich inhibice může vést až k apoptóze^{2,3}. Sloučeniny purinového charakteru jsou tak potencionálními protinádorovými látkami.

U jiného synteticky připraveného derivátu benzylaminopurinu, 6-(2-hydroxy-3-methoxybenzylamino)purin-9- β -ribosidu, (2-OH-3-OCH₃-BAPR), byla prokázána vysoká cytotoxicita proti CEM a HL-60 leukemickým buněčným liniím. Aby mohla být tato látka dále podrobněji zkoumána, bylo potřeba vyvinout rychlou a citlivou analytickou metodu pro purifikaci reálných biologických vzorků.

Z tohoto důvodu byly připraveny monoklonální protilátky⁴ proti 2-OH-3-OCH₃-BAPR. Získané protilátky (Ig G) byly čištěny pomocí imobilizovaného proteinu G a následně navázány na Affigel 10 (cit⁵). Takto připravený gel byl použit pro přípravu imunoafinitních kolon. S použitím těchto monoklonálních protilátek byla dále vyvinuta a optimalizována imunoafinitní chromatografie, která bude využívána při farmakokinetických a metabolických studiích 2-OH-3-OCH₃-BAPR.

*Práce byla podporována grantem AV ČR
KJB6137301 a AV ČR S4055304.*

LITERATURA

1. Strnad M.: *Physiol. Plant.* 101, 674 (1997).
2. Kryštof V., Strnad M.: *Chem. Listy* 95, 295 (2001).
3. Meijer L., Raymond E.: *Acc. Chem. Res.* 36, 417 (2003).
4. Köhler G., Milstein C.: *Nature* 256, 495 (1975).

5. Harlow E, Lane D.: *Antibodies – a Laboratory Manual.* Cold Spring Harbor Laboratory. 148–243 (1988).

5P-11**KINETIKA ZHÁŠENÍ RADIKÁLU 2,2-DIFENYL-1-PIKRYLHYDRAZYLU ROSTLINNÝMI POLYFENOLY****KATEŘINA CHVÁTALOVÁ a JIŘÍ SLANINA***Biochemický ústav, Lékařská fakulta, Masarykova univerzita, Komenského nám. 2, 662 43 Brno
jslanina@med.muni.cz*

Zhášení stabilního radikálu 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu (DPPH) se často používá pro rychlé stanovení antiradikálové aktivity¹. Cílem práce bylo vypracování kinetické metody stanovení antiradikálové aktivity na základě určení rychlostních konstant reakce antioxidantů s DPPH. Výchozí podmínky reakce jsme volili tak, že jeden ze substrátů byl přítomen ve vyšší koncentraci než druhý substrát. Při nadbytku antioxidantu bylo možné stanovit rychlostní konstanty jen pro omezený počet polyfenolů, vzhledem k nelineární závislosti rychlostní konstanty pseudoprvního řádu na koncentraci antioxidantu. Při nadbytku DPPH bylo možné určit rychlostní konstanty reakce pro všechny antioxidanty a současně počet radikálů DPPH zhašených 1 molekulou antioxidantu. Touto metodou jsme stanovili antiradikálovou aktivitu 25 antioxidantů, převážně rostlinných polyfenolů. Místo očekávaného druhého řádu se reakce za nadbytku radikálu vždy překvapivě řídila kinetikou prvního řádu. Pro většinu antioxidantů platilo, že počáteční rychlost reakce závisela pouze na koncentraci antioxidantu. Pro menší skupinu antioxidantů však počáteční rychlost reakce závisela pouze na koncentraci DPPH. Vypočítanou rychlostní konstantu lze, narozdíl od dříve používaných způsobů vyhodnocení^{1,2}, použít k přesnému a jednoduchému vyjádření antiradikálové aktivity.

LITERATURA

1. Yokozawa T., Chen C. P., Dong E., Tanaka T., Nonaka G. I., Nishioka I.: *Biochem. Pharmacol.* 56, 213 (1998).
2. Shi H., Noguchi N., Niki E.: *Free Radic. Biol. Med.* 27, 334 (1999).

5P-12

**VÝSKYT ORTUTI V ASIMILAČNÝCH
ORGÁNOCH MODELOVÝCH DRUHOV
VYBRANÝCH REGIÓNOV SLOVENSKA**
**O. KONTRIŠOVÁ^a, J. KONTRIŠ^b,
H. OLLEROVÁ^a a A. MARUŠKOVÁ^a**

^aFakulta ekológie a environmentalistiky v Banskej Štiavnici Technickej univerzity vo Zvolene, Kolpašská 9/B, 969 01 Banská Štiavnica, ^bLesnícka fakulta Technickej univerzity vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, SR
kontriso@fee.tuzvo.sk, jkontris@vsl.d.tuzvo.sk

Za účelom zhodnotenia výskytu ortuti vo dvoch regiónoch Slovenska (Strednopohronska oblasť a Strednospišská oblasť) sme sústredili pozornosť na jej celkový obsah v asimilačných orgánoch drevín (*Picea abies* (L.) H. Karst – smrek obyčajný; *Pinus sylvestris* L. – borovica lesná; *Fagus sylvatica* L. – buk lesný; *Quercus dalechampii* Ten. – dub žltkastý a *Corylus avellana* L. – lieska obyčajná, *Betula pendula* Roth – breza previsnutá). Skúmané oblasti patria v zmysle environmentálnej regionalizácie Slovenska¹ do 4. a 5. stupňa úrovně životného prostredia – prostredie s narušeným až silne narušeným životným prostredím – charakteristické zvýšeným výskytom prášneho spad a polietavého prachu s obsahom ťažkých kovov až do roku 1997.

Na analýzy obsahu ortuti v asimilačných orgánoch modelových druhov sme použili jednoúčelový atómový absorpčný spektrofotometer AMA 254.

Rozpätie variability celkového obsahu ortuti v asimilačných orgánoch drevín Strednopohronskej oblasti sa pohybuje od 0,0218 do 0,0754 mg.kg⁻¹ sušiny, v pôde od 0,0336 do 1,26 mg.kg⁻¹ sušiny a v Strednospišskej oblasti od 0,1585 do 22,64 mg.kg⁻¹ sušiny. Priemerné hodnoty celkového obsahu ortuti v pôdach Strednopohronskej oblasti predstavujú rozpätie variability 0,0511–0,819 mg.kg⁻¹ sušiny a v Strednospišskej oblasti 3,830–33,25 mg.kg⁻¹ sušiny. Kumulácia ortuti v asimilačných orgánoch závisí od schopnosti organizmu prijať ortuť koreňovým systémom, ale je aj výsledkom mimokoreňového príjmu priamo z ovzdušia. Rozpätie variability priemerného obsahu ortuti v asimilačných orgánoch listnatých drevín a v dvojročných ihliciach ihličnatých drevín záujmových oblastí predstavujú nasledovné hodnoty. Strednopohronska oblasť: *Picea abies* (0,0237–0,0473 mg.kg⁻¹ sušiny), *Pinus sylvestris* (0,0362–0,0478 mg.kg⁻¹ sušiny), *Fagus sylvatica* (0,0369–0,0731), *Quercus dalechampii* (0,0280–0,0577 mg.kg⁻¹ sušiny) a *Corylus avellana* (0,0231–0,0579 mg.kg⁻¹ sušiny); Strednospišská oblasť: *Picea abies* (0,1773–11,723 mg.kg⁻¹ sušiny), *Pinus sylvestris* (0,140–22,33 mg.kg⁻¹ sušiny), *Betula pendula* (0,269–20,9 mg.kg⁻¹ sušiny).

Výskumné práce sa realizovali v rámci projektu VE-GA č. 1/0438/03 a 2/4167/04.

LITERATÚRA

1. Klinda J., Lieskovská Z.: *Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2001*. Ministerstvo životného prostredia SR a SAŽP, Bratislava 2001.

5P-13

**ECDYBASE [HTTP://ECDYBASE.ORG] –
THE 2004 UPDATE OF THE ECDYSONE
HANDBOOK, 3rd EDITION**
J. HARMATHA^a, R. LAFONT^b, and L. DINAN^c

^aInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences, 16610 Prague, Czech Republic, ^bLaboratoire d'Endocrinologie Moléculaire et Evolution, Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris 05, France, ^cDepartment of Biological Sciences, University of Exeter, Exeter, EX4 4PS, U.K
harmatha@uochb.cas.cz

The Ecdysone Handbook, originally created by R. Lafont and I.D. Wilson, was published as a hard copy in 1992 (1st Edition, cit.¹) providing general data on 170 natural ecdysteroids. Each data file contained (whenever available) biological, chemical, structural, spectroscopic (UV, IR, MS, NMR) and chromatographic data, together with selected relevant references. The ecdysteroid family, however, continued to increase in the next years, and the enlarged 2nd Edition was published in 1996 (with 262 compounds)². The number of compounds is, however, still growing (e.g., 312 compounds at the onset of 2000), and thus requiring new updated editions. Owing to the limited number of ecdysteroid research specialists interested in such Handbooks, a printed version was no longer justified. Moreover, the problem of updating content was a major one, too. This led to the idea of transforming the Handbook in a Database made freely available on the web to anyone interested in ecdysteroids. The collected previous data with the new updated ones (as Pagemaker[®] files) were converted to the “Ecdybase”, presented in 2002 at the 15th Ecdysone Workshop³ and opened to a free access on the URL <http://ecdybase.org>. The design of the web interface, the server operation and the customer access statistics (impact) are operated by Cybersales a.s., Prague.

The present update and upgrade of the “Ecdybase” includes also data on the biological activity of ecdysteroids (when available) and a catalogue of commercial products containing ecdysteroids, with direct links to the homepages of the relevant producers. There is also attached a comprehensive compilation of the literary reports for the screening of vascular plants, algae, fungi and non-arthropod invertebrates for the presence of ecdysteroids.

The Ecdybase contains functions allowing e.g.

a search of compounds by name or partial name (resulting in a list of all compounds with a name or partial name containing a string of at least 3 characters). The search is case-insensitive; thus, even an incorrect name transcription would result in a correct search. The present system allows searching by molecular weight, by molecular formula $C_{nx}H_{ny}O_{nz}$ (or selectively by the number of elements C_{nx} / O_{nz}), and by occurrence in biological sources (the search is again case-insensitive and set on a minimum 3 characters, allowing use of partial or incorrect names of species). Searching is also possible by the name of author, selected from an available list of quoted authors.

Partly supported by GA CR, grant No. 203/04/0298 and by the research project Z4 055 905.

REFERENCES

1. Lafont R., Wilson I. D.: *The Ecdysone Handbook*, 1. vydání, str. 1. The Chromatographic Society Press, Nottingham 1992.
2. Lafont R., Wilson I. D.: *The Ecdysone Handbook*, 2. vydání, str. 1. The Chromatographic Society Press, Nottingham 1996.
3. Lafont R., Harmatha J., Marion-Poll F., Dinan L., Wilson I. D.: *Ecdybase – The Ecdysone Handbook*, 3. vydání, <http://ecdybase.org>, Cybersales, Praha 2002.

6P-01**ESTERIFIKACE MASTNÝCH KYSELIN
ŘEPKOVÉHO OLEJE POMOCÍ ENZYMŮ****MÁRIA VESELÁ^a, TOMÁŠ BEDŘICH^a,
and JAROSLAV ZAMYKAL^b**

^aFaculty of Chemistry, Brno University of Technology,
Purkyňova 118, 612 00 Brno, ^bGlycona Ltd., tř. T. Bati
1635, 765 85 Otrokovice, Czech Republic
vesela@fch.vutbr.cz

The Biodiesel (fatty acids methyl esters) which is derived from triglycerides by transesterification with methanol, has attracted considerable attention during the past decade as a renewable, biodegradable and non-toxic fuel. Many processes for biodiesel fuel production have been developed but an enzymatic transesterification using lipase as a biocatalyst is more attractive today. This method provides simple separation and methyl esters and by-product (glycerol) cleaning. On the other hand, the production cost of lipase catalyst is very high in general. Lipase production cost can be decreased by the use of immobilized lipases and by gene-engineering technologies, such as lipase production with higher activity and stability against methanol. Therefore the use of immobilized biocatalyst in industry application could be expected in the future.

Both lipases, extracellular and intracellular one, are suitable catalyst for transesterification in aqueous and non-aqueous environment. The methods of enzymatic transesterification enable to avoid to chemical method drawbacks and to utilize the free fatty acids contained in the waste oils and fats and completely convert them to methyl esters.

The conditions of enzymatic transesterification were studied. The enzymes Novozym 435 and Lipozyme TLIM at temperature from 30 to 60 °C were used and the weight ratio of lipase to oleic acid was varied. Methanol was added in three doses during reaction. The transesterification was also studied on ion-exchange resin Amberlyst at 70 °C.

Acidity number was determined in the course of transesterification and the samples were analyzed by GC after the reaction. The results obtained show that Novozym 435 can be effectively used for oleic acid transesterification with 96 % methyl ester yield.

6P-02**VYUŽITÍ NIR SPEKTROSKOPIE PŘI ANALÝZE
SUROVÝCH OLEJŮ****LENKA DOBROVOLNÁ a JIŘÍ BRÁT**

Unilever ČR spol. s r.o., Povltavské tukové závody, Nela-
hozeves 163, 277 51, ČR

Lenka.Dobrovolna@unilever.com, Jiri.Brat@unilever.com

Běžné analytické metody používané pro analýzu surových olejů jsou poměrně časově náročné, proto se hledají metody, které by je nahradily. Jedna z nich je blízká infračervená spektroskopie (NIR spektroskopie). Vzorky jsou různé druhy surových olejů. K jejich měření byla použita vláknová optika. NIR spektroskopie byla využita jak ke kvalitativní tak ke kvantitativní analýze. Ke kvalitativní analýze byla použita klastrová analýza a pro kvantitativní analýzu metoda PLS. Z výsledků měření vyplývá, že NIR spektroskopie je vhodná metoda k analýze surových olejů.

6P-03**NATURAL ANTIOXIDANTS FROM OILSEEDS****ŠTEFAN SCHMIDT^a, STANISLAV SEKRETÁR^a,
LUCIA ZAHRADNÍKOVÁ^a,
and JAN POKORNÝ^b**

^aDepartment of Food Science and Technology, Faculty of
Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava,

^bDepartment of Food Chemistry and Analysis, Faculty of
Food and Biochemical Technology, Prague, Czech Republic

stefan.schmidt@stuba.sk

The search for natural antioxidants for the stabilization of lipid foods against oxidative rancidity has been a favorite topic during the last 30 years. Among other plant products, oilseeds are important sources of antioxidants as well. Oilseeds are either consumed as such, e. g. nuts, but they are mainly processed to obtain edible oils and the residual extracted meals, mostly used as feed or even as fuel. Liposoluble antioxidants pass into the oil fraction during oilseed processing, but the majority of more polar antioxidants, mostly phenolic substances, remain in the extracted meal.

Oilseeds and other sources of edible oils contain both liposoluble antioxidants and more polar components possessing antioxidant activities. Liposoluble antioxidants contribute to high oxidative stability of some oils and the easiest way of their application for stabilization of foods against oxidative rancidity is to use them directly for food preparation as a part of the recipe. Such oils could be blended with less stable oils to improve their stability, or be added directly to foods.

The application of some extracted oilseed meals would not be acceptable for foods because of sensory properties. Moreover, the use of extracts from meals is more expensive, and difficulties could arise because of health risks of concentrated products. There are several sources whose further research for applications as antioxidants in food is desirable. We shall concentrate our interest on the possibility of application of processed products without further subfractionation, such as rapeseed and sunflower meal, soybeans and soybean flours, evening primrose

(*Oenothera biennis*) seeds and some others. The optimum application is the use of oilseeds or extracted meals directly in foods or to prepare blends of stable oils with less stable oils or lipid foods. The application of extracts is more expensive, and their safety as food components should be tested in case of concentrated materials.

REFERENCES

1. Shukla V. K. S., Wanasundara P. K. J. P. D., Shahidi F.: Natural antioxidants from oilseeds. In: *Natural Antioxidants*, str. 97. ed. Champaign, IL, AOCS Press 1996.
2. Pokorný J., Schmidt Š.: In: *Antioxidants in Food*. (Pokorný J., Yanishlieva A., Gordon M., eds.). str. 331. CRC Press, New York 2001, Woodhead Publ., Cambridge 2001.

6P-04

CONTENT OF POLYPHENOLIC ANTIOXIDANTS AND *TRANS*-RESVERATROL IN THE FRUITS OF DIFFERENT VARIETIES OF VINE (*VITIS VINIFERA* L.)

M. ŠULC, J. LACHMAN, A. HEJTMÁNKOVÁ, V. PIVEC, and M. ORSÁK

Czech University of Agriculture in Prague, Department of Chemistry, Faculty of Agronomy, Kamýcká 129, 165 00 Prague 6
 miloslav.sulc@af.czu.cz

Contents of polyphenolic antioxidants as total polyphenols and *trans*-resveratrol in grape musts, grape skins and seeds of twelve vine varieties from the harvests 2001 and 2002 were determined. Polyphenolic antioxidants of grape are very effective in preventing cancer and cardiovascular diseases. Total polyphenolic content was determined spectrophotometrically with phenol Folin-Ciocalteu's reagent and *trans*-resveratrol content by HPLC method. The average annual total polyphenol contents in the years 2001 and 2002 were 171 mg.l⁻¹ and 324 mg.l⁻¹ in the must, 7 470 mg.l⁻¹ and 15 600 mg.kg⁻¹ DM in grape skins and 91 450 and 107 440 mg.kg⁻¹ DM in the

Table I
Content of total polyphenols in grape must, skins and seeds

White varieties	Grape must [mg.l ⁻¹]		Grape skins [mg.kg ⁻¹ DM]			Grape seeds [mg.kg ⁻¹ DM]	
	2001	2002	2001	2002	Average	2001	2002
Aurelius	174	302	3 190	10 160	6 675	90 490	133 860
Bacchus	116	nd	4 140	nd	4 140	75 560	nd
Kerner	116	390	2 980	8 980	5 980	67 400	78 430
Muscat Ottonel	268	266	6 980	13 900	10 440	85 040	102 170
Welschriesling	344	132	6 400	11 900	9 150	76 990	78 900
Green Sylvaner	59.3	338	7 740	7 800	7 770	98 710	105 820
Green Veltliner	232	104	10 200	10 780	10 490	94 880	113 960
Early Red Veltliner	74.3	245	3 570	7 470	5 520	86 950	103 850
Blue varieties	Grape must [mg.l ⁻¹]		Grape skins [mg.kg ⁻¹ DM]			Grape seeds [mg.kg ⁻¹ DM]	
	2001	2002	2001	2002	Average	2001	2002
Royal	267	587	14 300	24 090	19 195	98 750	129 600
Blue Burgundy	114	348	8 570	20 420	14 495	124 110	116 790
St. Laurent	86.6	385	10 520	25 250	17 885	107 920	106 720
Zweigeltrebe	196	468	11 020	30 870	20 945	90 590	111 780

nd – non determined in the year 2002 due to grape bunch atrophy

Table II
Content of *trans*-resveratrol in grape must, skins and seeds

White varieties	Grape must [mg.l ⁻¹].10 ⁻²		Grape skins [mg.kg ⁻¹ DM].10 ⁻²		Grape seeds [mg.kg ⁻¹ DM].10 ⁻²	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002
Aurelius	< 0.034*	0.244	1.86	1.28	23.8	1.28
Bacchus	< 0.034*	nd	< 0.034*	nd	70.4	nd
Kerner	0.341	< 0.034*	< 0.034*	< 0.034*	6.4	< 0.034*
Muscat Ottonel	< 0.034*	< 0.034*	< 0.034*	2.74	40.7	2.74
Welschriesling	< 0.034*	< 0.034*	< 0.034*	< 0.034*	79.5	< 0.034*
Green Sylvaner	< 0.034*	< 0.034*	5.00	8.72	55.4	8.72
Green Veltliner	< 0.034*	< 0.034*	1.24	3.05	29.4	3.05
Early Red Veltliner	< 0.034*	< 0.034*	5.80	4.56	60.5	0.46
Blue varieties	Grape must [mg.l ⁻¹].10 ⁻²		Grape skins [mg.kg ⁻¹ DM].10 ⁻²		Grape seeds [mg.kg ⁻¹ DM].10 ⁻²	
	2001	2002	2001	2002	2001	2002
Royal	< 0.034*	6.44	1.59	6.60	59.9	6.60
Blue Burgundy	< 0.034*	< 0.034*	1.52	4.67	76.1	4.67
St. Laurent	< 0.034*	0.406	1.39	13.5	106.4	13.5
Zweigeltrebe	< 0.034*	< 0.034*	1.12	13.7	24.3	13.7

nd – non determined in the year 2002 due to grape bunch atrophy; * less as detection limit 0.034 mg/mL of extract

seeds. The average annual *trans*-resveratrol values in the years 2001 and 2002 reached 0.817.10⁻² mg.kg⁻¹ DM and 4.97.10⁻² mg.kg⁻¹ DM in grape skins and 52.7.10⁻² mg.kg⁻¹ DM and 4.63.10⁻² mg.kg⁻¹ DM in the seeds and there was nearly no *trans*-resveratrol occurrence in the must. Obtained results were evaluated statistically by Statgraphic and Anova programmes. In total polyphenols statistically significant differences between analysed vintages, varieties and contents in seeds and grape skins were found. Regarding *trans*-resveratrol content statistically significant differences between vintages were found.

REFERENCES

1. Bavaresco L., Petegolli D., Cantu E., Fregoni M., Chiusa G., Trevisan M.: *Vitis* 36, 77 (1997).
2. Cantos E., Espin J. C., Tomas-Barberan F. A.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 5691 (2002).
3. Filip V., Plocková M., Šmidrkal J., Špičková Z., Melzoch K., Schmidt S.: *Food Chem.* 83, 585 (2003).
4. Lachman J., Hosnedl V., Pivec V., Orsák M.: *Proc. of Cereals for Human Health and Preventive Nutrition*, July 7-11 1998 Brno, 118-125. Brno 1998.
5. Matějková Š., Gut I.: *Remedia* 10, 272 (2000).
6. Šmidrkal J., Filip V., Melzoch K., Hanzlíková I., Buckiová D., Kriša B.: *Chem. Listy* 95, 602 (2001).

6P-05

WHEAT BRAN EXTRACT – CONTAINING PHENOLIC ACIDS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY

ANNA MIKULAJOVÁ^a, MÁRIA TAKÁCSOVÁ^a,
TIBOR JAKUBÍK^b, SILVIA VOJTEKOVÁ^a,
TIMEA GIEROŇOVÁ^a, STANISLAVA
ŠPALDOVÁ^a, and KITTÍ NÉMETH^a

^a Dept. of Nutrition and Food Assessment, ^b Mass spectrometry laboratory, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
anna.mikulajova@stuba.sk

Cereal grains are one of the most important food groups. Cereal bran also contains several health-beneficial compounds.

Wheat brans are abundant in phenols, that may exist in free or bound forms. Esters and amides are the most frequently reported types of conjugates, whereas glycosides rarely occur^{1,2}. Phenolic acids as protocatechuic, *p*-hydroxybenzoic, gentisic, caffeic, vanillic, chlorogenic, syringic, *p*-coumaric and ferulic acids were identified in

free form³. Predominant covalently bound phenolic acids are ferulic and *p*-coumaric acids¹. Ferulic acid is a very significant component for the structure and biology of the cell wall. It plays an important role in protection against pathogen invasion and in modifying the mechanical properties as well as in limiting polysaccharide degradation by exogenous enzymes by acting as a cross-link between polysaccharides and between polysaccharides and lignin^{4,5}.

Phenolic acids act as antioxidants, because of their ability to donate hydrogen or electrons, stable radical intermediates. They prevent from oxidation of various food ingredients. Ferulic and diferulic acids may contribute towards the health benefits of a diet rich in cereal bran. They possess free radical scavenging, nitrite scavenging, anti-inflammatory, anti-tumour, anti-cancer, and chemopreventive properties. Diferulates might play an important role in influencing the physicochemical properties of dietary fibre that may influence their physiological effects⁶. Phenolic acids can be released from bound forms by chemicals (acid or alkaline hydrolysis), enzymes (plant or microbial) or hydrothermal processing⁷.

The aim of this study was to detect the phenolic acids present in the wheat bran extract. Moreover, the extract was tested for its ability to suppress primary and secondary lipids products formation of two oil systems. The wheat bran was defatted, hydrolyzed with 2 M-NaOH, for 4h, at 50 °C. The liberated phenolic acids were then extracted with ethyl acetate. GC-MS analysis revealed the presence of ferulic, caffeic, vanillic, protocatechuic, syringic, *p*-coumaric acids. The tested cereal extract was shown to exert antioxidant activity.

This work was supported by the Governmental Project 2003 SP 27/028 OE 02/028 OE 02 "Quality, Safety and Functionality of Primary Food Resources".

REFERENCES

1. Adom K. K., Liu R. H.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 6182 (2002).
2. Faulds C. B., Williamson G.: *J. Sci. Food Agric.* 79, 393 (1999).
3. Onyeneho S. N., Hettiarachchy N. S.: *J. Agric. Food Chem.* 40, 1496 (1992).
4. Sancho A. I.: *J. Cereal Sci.* 34, 173 (2001).
5. Bunzel M.: *J. Agric. Food Chem.* 48, 3166 (2000).
6. Bunzel M.: *Eur. Food Res. Technol.* 214, 482 (2002).
7. Zieliński H.: *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 2, 159 (2001).

6P-06

SCREENING OF ANTIOXIDATIVE AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SELECTED PLANT EXTRACTS

STANISLAV SEKRETÁR, ŠTEFAN SCHMIDT,

and MAREK VAJDÁK

Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology STU, 812 37 Bratislava, Slovakia

stanislav.sekretar@stuba.sk

Synthetic phenolic antioxidants (BHT, BHA, TBHQ) are commonly used in fats and oils to retard their oxidation¹. However, their safety has been questioned² and therefore some natural alternatives for this antioxidants have been studied³. With the use of Rancimat method⁴ we evaluated the influence of selected plant extracts on the oxidative stability of lard. The efficacy of these extracts was compared with commonly used synthetic antioxidant BHT. The relatively high content of flavonoids in some extracts prompted us to test also their antimicrobial activity⁵ against four common microorganisms.

Antioxidant activity of extracts.

The extracts were prepared by 95 % ethanol extraction in Soxhlet extractor and examined for their antioxidant properties using the automatized Swift test (Rancimat) and lard as a substrate. The antioxidant activity of extracts with the most promising results (*Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*) was further enhanced after separation of undesirable prooxidants by chromatography on silica gel column. Second fraction from the chromatography of rosemary extract exhibited the antioxidant activity comparable with the activity of BHT at much higher concentration. The similar results we obtained for sage extracts' fractions. Ginger and tea extracts are also efficient antioxidants. Some crude extracts should be purified, because they contain dyes which accelerate oxidation of fats (generation of active oxygen species in presence of light). This effect was observed for stinging nettle, chromatography fractions of rosemary and sage extracts and chamomile extracts.

Antimicrobial activity of extracts.

The antimicrobial efficiency of these extracts was determined with the aid of three dimensional agar method on four selected microorganisms (*Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*). The most effective were extracts from agrimony, black tea, rosemary and sage. The good relationship between their antioxidant and antimicrobial activities is probably due to polyphenols' content in these extracts. Good antimicrobial and weak antioxidant activities of agrimony extract show that there are some other effective constituents present in it.

This work was supported by state subprogramme of research and development "Food – quality and safety" No. 2003SP270280E010280E01.

REFERENCES

1. Pokorný J., Yanishlieva N., Gordon M., eds.: *Antioxidants in Food*. CRC Press, New York 2001.

- Barlow S. M.: Toxicological aspects of antioxidants used as food additives. In: *Food Antioxidants*, (Hudson B., ed.), str. 253. Elsevier Science, New York 1990.
- Schuler P.: Natural antioxidants exploited commercially. In: *Food Antioxidants*. (Hudson B., ed.), str. 99. Elsevier Science, New York 1990.
- Šimon P., Schmidt Š., Koman V.: Bull. Food Res. (*Spec. issue*) 55–63 (1986).
- Raccach M.: J. Food Safety 6, 141 (1984).

6P-07**ANTIOXIDATIVE PROPERTIES OF GINGKO BILOBA**

LUCIA ZAHRADNÍKOVÁ, ŠTEFAN SCHMIDT, and STANISLAV SEKRETĀR

*Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical Technology, Radlinskeho 9, Slovak University of Technology, 81237 Bratislava, Slovak Republic
luciazahradnikova@hotmail.com*

Recent research on the field of antioxidants is oriented to improvement of existing substances or to development of new types of active molecules. Plants are supposed to be an alternative to traditional chemical agents since they represent a rich source of bioactive substances degradable to nontoxic products. They are however less effective in compare with commercial antioxidants and therefore their practical use is rather limited.

Ginkgo biloba (belonging to *Gingkoaceae*) also produces compounds possessing antioxidative character. This tree, known as “living fossil” is the oldest known tree species on the world and its first occurrence is referred to 300 millions years ago. Flavonoids and unique diterpenes known as ginkgolides are the active components occurring in ginkgo leaves, the latter being supposed as inhibitors of blood platelet activity. From among diterpenes, bilobidine and ginkgolidines A, B, C and J were found in ginkgo. On the other hand, flavonoid glycosides (in ginkgo leaves present as quercetin, kaempferol and isorhamnetin) are able to scavenge and destroy free radicals and active forms of oxygen. Active oxygen forms like superoxide, hydrogen peroxide, hydroxyl radical and singlet oxygen can cause various diseases like carcinogenesis, inflammation, atherogenesis as well as food spoiling. Antioxidant activity of flavonoids depends on their structure and especially on number and position of hydroxyl group in their molecule.

Two commercial standardized extracts of *Ginkgo biloba* are today available on the market: EGb 761, contains 24 % of flavonoid glycosides and 6 % terpenic lactones. LI 1370 contains 27 % of flavonoid glycosides and 7 % terpenic lactones.

REFERENCES

- Ellain Wojtaszek M., Krucynski Z., Kasprzak J.: Food Chem. 79, 79 (2002).
- Byeoung-Soo, P.-Sung, Eun L.: Food Sci. Biotechnol 9, 317 (2000).
- van Beek T. A.: J. Chromatogr., A 967, 21 (2002).

6P-08**PÍT ČAJ PRO JEHO ANTIOXIDAČNÍ NEBO ANTIMIKROBIÁLNÍ ÚČINKY?**

MARTINA BANCÍŘOVÁ^a a JARMILA MEDKOVÁ^b

^a Katedra fyzikální chemie PřF UP, Tr. Svobody 26, 771 46 Olomouc, ^b Katedra botaniky PřF UP, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc
bancir@aix.upol.cz

Oxidační stres můžeme definovat jako posun rovnováhy mezi vznikajícími volnými radikály, přesněji řečeno reaktivními formami kyslíku, a množstvím těchto forem zlikvidovaných různými protektivními systémy. Mezi reaktivní formy kyslíku patří např. singletní kyslík (¹O₂), superoxidový radikál anion (O₂⁻), peroxid vodíku (H₂O₂) a hydroxylový radikál (OH[•]). Tyto reaktivní formy kyslíku mohou reagovat s jakoukoli buněčnou strukturou nebo molekulou. Ve prospěch udržení rovnováhy jsme vybaveni přirozenými antioxidanty; antioxidantní vlastnosti má mnoho vitamínů a přírodních látek. Z hlediska fyziologického jsou termínem antioxidanty označovány molekuly, které reagují s volnými radikály a ukončují tak řetězovou reakci před tím, než dojde k poškození důležitých buněk.

Pro navození rovnováhy můžeme tedy zvyšovat hladinu antioxidantů v krvi jejich přijímáním v potravinách a nápojích. K nejběžněji požívaným nápojům s vysokým obsahem antioxidantů patří čaje (zelené i černé). Dále jsou obecně známy jejich protirakovinné a antimikrobiální vlastnosti.

Cílem práce bylo posoudit tvrzení, zda jsou černé čaje účinnějšími chemopreventory reaktivních forem kyslíku¹ a zda existuje úměra mezi antioxidantními a antimikrobiálními vlastnostmi.

Chemiluminiscenční stanovení celkové antioxidantní kapacity je založeno na inhibici světelné emise luminolu při katalytickém rozkladu peroxidu vodíku křenovou peroxidázou. Časová prodleva světelné emise po přidání vzorku obsahujícího antioxidanty je vztahována ke standardu Troloxu (ve vodě rozpustný analog vitamínu E).

Antimikrobiální aktivita byla testována jako minimální inhibiční koncentrace mikrodiluční metodou na gram-pozitivních (*Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*) a Gram-negativních (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*) bakteriálních kmenech.

Čaje byly použity sypané a připraveny jednotným

způsobem. Mezi maximálními hodnotami antioxidační kapacity zelených a černých čajů nebyl nalezen podstatný rozdíl. Antimikrobiální aktivita byla výraznější u Gram-negativních kmenů.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM 153100008.

LITERATURA

1. Sarkar A., Bhaduri A.: *Biochem. Biophys. Res. Com.* 284, 173 (2001).

6P-09

HERBAL TEAS AND THEIR FLAVOUR IMPROVEMENT

**S. ŠKROVÁNKOVÁ, K. NÉMETH,
and M. TAKÁCSOVÁ**

*Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Dept. Nutrition and Food Assessment, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
sona.skrovankova@stuba.sk*

There is an increasing trend in the use of healthy food such as food with the addition of herbs. Herbs are beneficial due to their potential health effects, antioxidant and antimicrobial properties. Despite of large use of herbs in foods, the major and most popular way of their application is in form of herbal teas. The flavour (meaning the taste and aroma) of herbal teas is a fundamental attribute for consumer, so sensory analysis is legitimate. As bitter and astringent tastes (belonging to basic tastes) considerably affect herbal tea flavour, we evaluated teas with addition of sucrose and honey to decrease adverse taste perception. To understand how and how long these tastes appear and disappear in the mouth, it is important to assay time-intensity of these tastes, described by time-intensity (TI) curves. The sensory analysis of herbal teas (decoctions) was performed according to ISO standard 3103. A time-intensity procedure and profile analysis were used to rate the bitterness and astringency of seven bitterer herbal teas – archangelica, blessed thistle, elecampane, lavender, sage, sweet flag and wormwood. A non-structured scale was used for flavour evaluation. The wormwood tea was assessed as the bitterest followed by blessed thistle, elecampane and sweet flag teas. The above four teas were also assessed as the most astringent. All teas showed similar decreasing course of TI curves after reaching the intensity maximum at 5 s, but the wormwood tea where a considerably slower decreasing course was found. Sucrose or honey addition resulted in a masking effect on both assessed tastes, especially in case of elecampane, lavender and sweet flag teas. It is also evident that by decreasing bitter

and astringent tastes after sucrose or honey addition the overall tea flavour is increased.

6P-10

SENZORICKÝ PROFIL ZRÁNÍ SÝRA S BÍLOU PLÍSNÍ VE VZTAHU KE ZMĚNÁM NĚKTERÝCH TĚKAVÝCH LÁTEK

**ŠÁRKA BEZDĚKOVÁ^a, EVA VÍTOVÁ^b
a KRISTÝNA JASCHKOVÁ^b**

*^a Pribina spol. s r.o., Hesov 421, 582 22 Přebyslav, ^b VUT Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno
sarka.bezdekova@pribina.com, vitova@fch.vutbr.cz*

Sýry s bílou plísní náleží do skupiny sýrů s výrazným aroma a chutí, které jsou výsledkem metabolické činnosti mléčných bakterií, plísně *Penicillium candidum* a některých povrchových divokých kvasinek. Senzorické vlastnosti tohoto typu sýru jsou jedním z hlavních ukazatelů, podle kterých se spotřebitel na základě pozitivní zkušenosti orientuje na trhu potravin. Podrobný rozbor a popis vývoje některých typických chuťových a vonných znaků je tedy zcela na místě a představuje hlavní náplň této studie.

U sýru s bílou plísní na povrchu (výrobek Hermelín; sušina min. 47 %, tuk v sušině min. 50 %) ve stáří 4, 10, 23, 30, 39, 51 dnů (vzorky odebrány z jedné výrobní šarže) byl proveden rozbor na množství a zastoupení těkavých látek plynovým chromatografem s plamenově ionizačním detektorem (GC/FID). K jejich izolaci byla použita rychlá a k těkavým sloučeninám šetrná metoda mikroextrakce pevnou fází v headspace prostoru nad vzorkem (HS/SPME, cit. 1-3). Jako pevná fáze byl v tomto případě polydimethylsiloxan v kombinaci s karboxenem (CARTM/PDMS) o tloušťce 85 μm, který z prostředí vyvažuje středně až slabě polární látky³. Identifikace některých těkavých látek byla provedena srovnáním retenčních časů se standardními roztoky.

Tuto analýzu doplnilo kompletní senzorické hodnocení sýra profilovou metodou, která zahrnuje stupnicové testy, kdy se posuzuje intenzita daného vjemu na číselné stupnici⁴⁻⁶. Degustační skupina hodnotila změny vzhledu sýra, textury těsta na řezu, po zmáčknutí a během žvýkání, vůni kůrky a těsta a dále jejich aroma a chuť. Výsledky jsou zpracovány ve formě přehledných profilových grafů a v článku jsou dále uvedeny závěry vyplývající z porovnání výsledků analýzy těkavých látek a senzorických hodnocení.

LITERATURA

1. Chin H. W., Bernhard R. A., Rosenberg M.: *J. Food Sci.* 6, 61 (1996).
2. Augusto F., Valente A. L. P.: *J. Chromatogr.*, A 873 (2000).
3. Kataoka H., Heather L. L., Pawliszyn J.: *J. Chromato-*

gr., A 380 (2000).

- Muir D. D., Banks J. M.: Food Res. Internat. 6, 28 (1996).
- Meenakshi Rani, N. S. Verma: Food Chem. 4, 54 (1995).
- Dimos A., Urbach G. E., Miller A. J.: Int. Dairy J. 6 (1996).

6P-11

VLIV VOLNÝCH MASTNÝCH KYSELIN NA CHUTNOST SÝRA NIVA

EVA VÍTOVÁ^a, BLANKA LOUPANCOVÁ^a, JANA ZEMANOVÁ^a, ŠÁRKA BEZDĚKOVÁ^b, FRANTIŠEK BUŇKA^c a LIBOR BABÁK^a

^aFakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00

Brno, ^bPřibina spol. s r.o., Hesov 1, 582 22 Přebyslav,

^cFakulta technologická UTB ve Zlíně, Nám. T. G. Masaryka 588, 760 01 Zlín

evavitova@post.cz

Sýr Niva (50 % sušiny, 55 % tuku v sušině) patří do skupiny sýrů s plísní v těstě, pro jeho vzhled je typický mramorovaný porost modré nebo modrozelené plísně *Penicillium roqueforti* na řezu. Vyrábí se z pasterovaného kravského mléka. Vyznačuje se výraznou pikantní chutí a vůní, jejíž podstatu tvoří těkavé aromatické látky, především methylketony, alkoholy a volné mastné kyseliny. Tyto sloučeniny vznikají během zrání sýra z mléčného tuku. Rozklad tuku je způsoben lipolytickou aktivitou somatických buněk a mikroorganismů, hlavně plísní u plísňových sýrů velmi důležitý. Plíseň *Penicillium roqueforti* má výraznou lipolytickou aktivitu, tudíž dochází přednostně k enzymatickým změnám (hydrolyza, β -oxidace) mléčného tuku před jeho oxidací vzdušným kyslíkem. Rozkladem mléčného tuku vzniká glycerol a volné mastné kyseliny.

Mastné kyseliny přispívají k chutnosti plísníových sýrů přímo i nepřímo jako prekursorů dalších aromatických látek, např. ketonů, alkoholů, laktonů a esterů. Na druhé straně překročení jejich určité koncentrace vede k chuťovým vadám, označovaným jako žluklá, lojovitá, kovová, mýdlová. Správný průběh zrání vede ke vzniku charakteristické chuti, vůně a konzistence tohoto typu sýra.

Cílem této práce bylo identifikovat volné mastné kyseliny v sýru Niva, sledovat jejich změny v průběhu zrání a srovnáním se senzorickým hodnocením se pokusit určit jejich vliv na chutnost. Mastné kyseliny byly analyzovány po převedení na methylestery plynovou chromatografií a identifikovány pomocí standardů. Chutnost sýra byla určena senzoricky pomocí tzv. profilového testu.

6P-12

REOLOGICKÉ VLASTNOSTI MLIEKA FERMENTOVANÉHO KYSLOMLIEČNYMI BAKTÉRIAMI PRODUKUJÍCIMI EXOPOLYSACHARIDY

SOŇA JAMRICHOVÁ

Výskumný ústav mliekárenský, a. s., Dlhá 95,

010 01 Žilina

jamrichova@yumza.sk

Viskózne správanie mlieka fermentovaného kyslomliečnymi baktériami je dôležité nielen z hľadiska kvality výrobku, ale aj riadenia technologických procesov. Práca je zameraná na skúmanie produkcie exopolysacharidov (EPS) pri fermentácii mlieka s produkčnými kmeňmi kyslomliečnych baktérií *Streptococcus thermophilus* STVUM01, ST144, ST534b, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* LDB1 a reologických vlastností fermentovaného mlieka. EPS boli izolované a kvantifikované z fermentačného média postupom podľa De Vuyst et al.¹ Reologické vlastnosti boli zisťované na rotačnom viskozitesteri HAAKE VT550 s programom RheoWin Pro 25 v rozsahu šmykovej rýchlosti do 400 s⁻¹. Testované slizotvorné kmene STVUM01, ST144, ST534b a LDB1 vytvárajú fermentované mliečne média so strednou až vysokou dynamickou viskozitou charakterizovateľné reologickými modelmi Bingham a Herschel-Bulkley pre newtonovskú štruktúrne viskóznu kvapalinu s vymedzenými hranicami toku². Mliečny koagulát sa vytvoril u všetkých testovaných kmeňov po siedmich hodinách fermentácie, kedy bola dynamická viskozita (η) najvyššia ($\eta_{\max} = 584$ mPas pre STVUM01). V priebehu fermentácie sa dynamická viskozita fermentovaného mlieka znižovala; najnižšie hodnoty boli zistené pri maximálnej produkcii EPS po 16 hodinách fermentácie ($\eta_{\min} = 405$ mPas a $\text{EPS}_{\max} = 137$ mg.l⁻¹ pre STVUM01). Charakteristickým znakom fermentovaného mlieka je tixotropia, ktorá vyjadruje zmeny štruktúry následkom mechanického stresu. Najnižšia hodnota tixotropie 3249 Pas⁻¹ bola zistená po 16 hodinách fermentácie vo vzorke mlieka fermentovaného kmeňom ST144.

Táto práca bola podporovaná štátnym podprogramom výskumu a vývoja „Potraviny – kvalita a bezpečnosť“ číslo 2003SP270280E010280E01.

LITERATURA

- De Vuyst L., Vanderveken F., Van de Ven S., Degeest B.: J. Appl. Microbiol. 84, 1059 (1998).
- Jamrichová S.: Poľnohospodárstvo 49, 430 (2003).

6P-13**ANTIFUNGAL AND ANTILISTERIA METABOLITES OF LACTIC ACID BACTERIA****MARCELA KONTOVÁ^a, MÁRIA GREIFOVÁ^b, GABRIEL GREIF^b, and ZLATICA KOHAJDOVÁ^b**

^aDairy Research Institute, Dlhá 95, P.O.BOX C-54, 010 01 Žilina, ^bDepartment of Food Science and Technology, Slovak University of Technology Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic
 maria.greifova@stuba.sk, gabriel.greif@stuba.sk, zlatica.kohajdova@stuba.sk, kontova@vumza.sk

Lactic acid bacteria produce a wide variety of antimicrobial compounds, antagonistic primary and secondary metabolites. The specific antimicrobial mechanism of lactic acid bacteria includes the production of organic acids, hydrogen peroxide, carbon dioxide, diacetyl and the production of bacteriocins.

Aims of the work were:

- Evaluation of growth and production organic acids of *Lactobacillus rhamnosus* LC 705, *Lactobacillus rhamnosus* VTI and *Lactobacillus plantarum* ALC01,
- Purification of cell-free supernatant from viable cultures and testing of inhibition activity of supernatants against the *Listeria monocytogenes*, *Listeria* spp. and isolated yeast *Aureobasidium pullulans*.

A stationary cultivation in MRS broth at 37 °C under anaerobic conditions was performed to calculate growth characteristics and production of organic acids¹.

Supernatants were obtained by following procedure: 1 liter of MRS broth from the end of exponential growth phase was centrifuged (4800 g, 20 minutes), pH of the supernatant was adjusted to 6.5 with 1 M-NaOH and passed through a membrane filter (0.22 µm). A smooth coagulum precipitated from the cell-free filtrate by ammonium sulfate (40 % of saturation). Precipitate collected by centrifugation (12,000 g, 10 minutes) was re-suspended in a minimum volume of phosphate buffer (pH 6.5). Portions of this solution were applied to chromatography columns comprising Sephadex G-25 and Sephadex G-50 respectively, and eluted with 1 M-NaCl (cit.²⁻⁷). All fractions after each column chromatography were tested to their inhibitory activity by the agar diffusion assay^{8,9}.

Partially purified supernatants from the strains LC 705, VTI and ALC01 showed inhibitory effect against the yeast *Aureobasidium pullulans* by the agar diffusion assay, while in case of ALC01 supernatant was observed inhibitory effect against *Listeria monocytogenes* and *Listeria* spp.

This work was supported by the grant of the Ministry of Agriculture of Slovak Republic "Food-Quality-Safety" No:2003SP270280E010280E01.

REFERENCES

1. Karovičová J., Drdák M., Polomský J.: J. Chromatogr. 509, 283 (1990).
2. Martínez J. M., Martínez Maria I., Suárez Ana M., Herranz Carmen, Casaus P., Cintas L. M., Rodríguez J. M., Hernández P. E.: Appl. Environ. Microbiol. 64, 4536 (1998).
3. Guyonnet D., Fremaux Y., Cenatiempo Y., Berjeaud J. M.: Appl. Environ. Microbiol. 66, 1744 (2000).
4. Martínez Beatrix., Suárez J. E., Rodríguez A.: Microbiology 142, 2393 (1996).
5. Fleury Y., Dayem M. A., Montagne J. J., Chaboisseau E., Le Caer J. P., Nicolas P., Delfour A.: JBC Online 271, 14421 (1996).
6. Martínez Beatrix, Rodríguez Ana, Suárez J. E.: Microbiology 146, 946 (2000).
7. Yang R., Johnson M. C., Ray B.: Appl. Environ. Microbiol. 58, 3355 (1992).
8. Plocková M., Chumchalová J., Tomanová J.: Potrav. Vědy 15, 39 (1997).
9. Plocková M., Stiles J., Chumchalová J., Halfarová R.: Czech J. Food Sci. 19, 46 (2001).

6P-14**CHITIN-GLUKANOVÝ KOMPLEX Z AGARICUS BLAZEI: POTENCIÁLNÍ SUROVINA PRO VÝROBU POTRAVINÁŘSKÝCH ADITIV****PETRA BLAFKOVÁ, ANDRIY SYNYSYA, JANA ČOPÍKOVÁ a IVAN JABLONSKÝ**

Ústav chemie a technologie sacharidů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Praha 6 – Dejvice
 blafkovp@vscht.cz

Agaricus blazei, jedlá houba pocházející z Brazílie, je perspektivním zdrojem pro potravinářský průmysl. Používá se v lidovém léčitelství, neboť její plodnice obsahují mnoho biologicky aktivních sloučenin. Nejdůležitější složkou plodnic *A. blazei* jsou specifické β-glukany s β(1→3), β(1→4) a β(1→6) glykosidickými vazbami. Z literatury vyplývá, že uvedené polysacharidy jsou zodpovědné za zdravotní účinky této houby (antikancerogenní a antimutagení). β-glukany jsou spojeny s chitinem za tvorby nerozpustného chitin-glukanového komplexu.

Tento komplex byl izolován jednak z čerstvých a jednak ze sušených hub (odděleně z klobouků a tření působením NaOH při teplotě 90 °C po dobu 2 h. Struktura chitin-glukanového komplexu byla analyzována spektroskopickými metodami (infračervená a Ramanova spektroskopie). Složení neutrálních cukrů bylo zjišťováno po totální kyselé hydrolýze (4M-HCl, 120 °C, 6 h) pomocí HPAEC-PAD. β-glukany byly také analyzovány pomocí enzymatického setu (Megazyme) využívajícího účinků

exo-1,3- β -glukanasy a β -glukosidasy a fotometrického stanovení uvolněné glukosy.

6P-15

OPTIMALIZÁCIA ADSORPCIE FENYLALANÍNU PRI VÝROBE VÝŽIVY PRE FENYLKETONÚRIKOV

MIRIAMA BLAHOVÁ^a, ALEXANDER HANUDEL^b a ADAM KOŠTURIAK^a

^aPrírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, ^bIMUNA PHARM a.s., Jarkova 17, 082 22 Šarišské Michaľany
uchv@upjs.sk

Pri optimalizácii adsorpcie fenylalanínu (Phe) tak, aby ju bolo možné aplikovať vo výrobných podmienkach, bola sledovaná adsorpcia kyseliny octovej pričom sa ukázalo, že na úpravu hodnoty pH aktívneho granulovaného uhlia¹ s bázckym povrchom je postačujúce take množstvo, ktoré spôsobí zmenu roztoku hydrolyzátu s hodnotou pH 8,4 o 1 jednotku do neutrálnej oblasti pH.

Bola sledovaná závislosť Freundlichovej a Langmuirovej adsorpčnej izotermy pri adsorpcii aminokyselín z roztoku hydrolyzátu na aktívnom uhlí, ktoré nebolo upravované adsorpciou kyseliny octovej a na upravovanom povrchu adsorbentu. Zistilo sa, že naadsorbované množstvo kyseliny octovej na aktívnom uhlí pri adsorpcii Phe a Tyr (tyrozín) z roztoku hydrolyzátu pri konštantnej koncentrácii roztoku hydrolyzátu nemá vplyv v čase adsorpcie 60 min na zmenu adsorbovaného množstva týchto aminokyselín. V tomto prípade dochádza k zmene hodnoty pH roztoku hydrolyzátu v závislosti od použitej koncentrácie kyseliny octovej – roztok sa stáva kyslejší čo spôsobuje výmennu adsorpcia. Aminokyseliny, ktoré podľa vypočítanej hodnoty konštanty k – Freundlichovej adsorpčnej izotermy vytesňujú kyselinu octovú, boli stanovené v tomto klesajúcom poradí Tyr, Phe, Pro, Arg, Ileu, Leu, Met, Leu, His, Glu, Val. Kyselina octová je schopná vytesňovať naadsorbované aminokyseliny Asp, Lys, Ser, Thr, Ala a Gly. Podľa Langmuirovej adsorpčnej izotermy boli vypočítané hodnoty a_{\max} pre Tyr a Phe a konštanta K , ktorej prevrátena hodnota pre Tyr bola 0,6 a pre Phe 4,3.

Pri sledovaní adsorpcie Phe a Tyr o rôznych koncentráciách na rôzne upravenom povrchu aktívneho uhlia s kyselinou octovou sa potvrdila klesajúca závislosť naadsorbovaného množstva aminokyselín s rastúcou koncentraciou kyseliny octovej.

Na základe získaných a literárnych^{2,3} výsledkov sa určila optimálna doba kontaktu roztoku hydrolyzátu s povrchom aktívneho uhlia a týmto aj vhodná prietoková rýchlosť roztoku adsorpčnou kolónou tak aby vo vysušenom produkte obsah Phe bol nižší ako 0,05 g/100 g sušeného hydrolyzátu so zníženým obsahom Phe. Táto hodnota

je určená ako maximum prípustného množstva Phe v 100 g výživy pre fenylketonúrických pacientov⁴.

LITERATÚRA

1. Smíšek M., Černý S.: *Aktivní uhlí*. STNL, SVTL Praha 1964.
2. Chothia C.: *J. Mol. Biol.* 105, 1 (1975).
3. Zamyatin A. A.: *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 24, 107 (1977).
4. Cockburn F.: *Archives of Disease in Childhood* 68, 426 (1993).

6P-16

ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF LYCOPENE FROM TOMATO PASTE AND TOMATO POWDER

MAREK VAJDÁK, ŠTEFAN SCHMIDT, and STANISLAV SEKRETÁR

Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical Technology, Radlinskeho 9, Slovak University of Technology, 81237 Bratislava, Slovak Republic
marek.vajdak@stuba.sk

Lycopene is among the most widespread and important natural pigments. It has attracted attention due to its biological and physicochemical properties, especially related to its effect as a natural antioxidant. Tomatoes and related tomato products are the major source of lycopene compounds, and are also considered an important source of carotenoids in the human diet.

Lycopene content in fresh tomato fruits depends on variety, maturity, and the environmental conditions under which the fruit matured. Normally, tomatoes contain about 3–5 mg lycopene per 100g of raw material. Therefore, the concentration of lycopene in tomato skins is about three times higher than in the whole mature tomatoes.

More than 80 % of produced tomatoes are consumed in the form of processed products such as tomato juice, paste, puree, sauce and ketchup. The widespread use of tomato paste as a colorant makes lycopene a commercially important natural pigment in food industry.

The isolation and analytical methods of natural pigment lycopene were studied. Tomato pastes from the local supermarket and tomato powder used in the food industry were used as samples. Hexane and petroleum ether were used as extraction solvents. Extracts were analyzed by HPLC and UV-VIS spectroscopy. Results showed that hexane was more applicable extraction solvent, but in case of tomato powder, optimization of isolation procedure is needed because the recovery by powder is only 58,3 % compared to 96,3 % by tomato paste. The comparable lycopene contents in tested tomato pastes were detected using both extraction methods.

This work was supported by state subprogramme of research and development "Food – quality and safety" No. 2003SP270280E010280E01.

REFERENCES

1. Shi J., Maguer M. L.: *Crit. Rev. Food Sci.* 40, 1 (2000).
2. Su Q., Rowley K.G., Balazs N. D. H.: *J. Chromatogr., B* 781, 393 (2002).
3. Rao A. V., Wassem Z., Agarwal, S.: *Food Res. Int.* 31, 737 (1998).

6P-17

LACTIC ACID FERMENTED CABBAGE-ONION JUICES

ZLATICA KOHAJDOVÁ, JOLANA KAROVIČOVÁ, DRAHOMÍRA LUKÁČOVÁ, GABRIEL GREIF, and MÁRIA GREIFOVÁ

*Department of Food Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,
Slovak University of Technology, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Slovakia
drahomira.lukacova@stuba.sk*

The vegetable juices processed by the lactic acid fermentation introduce change in the beverage assortment. The lactic acid fermentation of vegetable, applied as a preservation method for the production of finished and half-finished products, is again being ranked as an important technology and is being further investigated because of the growing amount of raw materials processed in this way in the food industry. The main reasons for this interest are the nutritional, physiological and hygienic aspects of the process and their corresponding implementation and production costs. In a lot of countries consumption of the lactic acid fermented vegetable juices increases. Lactic acid fermented vegetable juices are produced mainly from cabbage, red beet, carrot, celery and tomato.

The aim of this study was analytical and sensory evaluation of different addition of onion juice into the cabbage juices inoculated by *Lactobacillus plantarum* CCM 7039 for expansion of assortment of lactic acid fermented vegetable juices. The cabbage juices with various addition of onion juice (0.05 %, 0.1 % and 0.2 %) were inoculated by *Lactobacillus plantarum* CCM 7039 and fermented during 168 h at 21 °C. It was found that the cabbage juice with addition of 0.1 % of onion juice was the most acceptable from the analytical (it was recorded the highest concentration of lactic acid that is considered as a critical preservation factor for lactic fermentation) and sensory (the highest intensity of harmonic taste, acceptance of odour and taste and flavour) point of view. It was obtained that for reaching of optimal analytical and sen-

sory attributes of end product is required to stop fermentation in the 72 h of fermentation. Principal component analysis was applied to reduction of analytical and sensory variables. This method selected the most important variables for analytical determination (pH, total acidity and content of lactic acid) and odour and taste evaluation of cabbage-onion juices (descriptors odour and taste: cabbage, acid, sweet, spice and onion).

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science VEGA (Grant No.1/0102/03) and Grant Quality of life-health, nutrition, education 749/s/2003 No. 13b.

REFERENCES

1. Karovičová J., Kohajdová Z.: *Hort. Sci.* 30, 158 (2003).
2. Karovičová J., Kohajdová Z., Hybenová E.: *Chem. Pap.* 4, 267 (2002).

6P-18

ENZYMATIC SYNTHESIS OF CARBOHYDRATE FERULATES

VLADIMÍR MASTIHUBA^a, MÁRIA MASTIHUBOVÁ^b, DAGMAR BILANIČOVÁ^a, and ŠTEFAN SCHMIDT^a

^a *Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,* ^b *Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic
vladimir.mastihuba@stuba.sk, chemjama@savba.sk*

Hydroxycinnamic acids are natural phenolic substances creating ester bridges between cell wall polysaccharides to gain mechanical strength of the cell wall. This is why a growing attention is paid to find commercially profitable enzyme systems cleaving ester bonds of hydroxycinnamic acids and thus to enhance industrial degradation of plant phytomass. Such approach results in production of hydroxycinnamic acids as a valuable fraction of substances obtainable from renewable resources and finding use in chemical, pharmaceutical, cosmetic or food industries. Ferulic acid is the most abundant hydroxycinnamic acid found in plant cell walls¹ and may serve as a starting material for production of vanillin², vanillic acid², vinylguaiacol³ etc. Moreover, ferulic acid itself has photoprotective⁴, antioxidant⁵, antitumor⁶ and hypotensive⁷ activities. Several attempts were done for enzymatic modification of oils (sunscreens)⁸, alcohols⁹ and saccharides¹⁰ with ferulic acid. Since enzymatic feruloylation of saccharides was reported only in low yields, we tested the reaction on aliphatic glycosides prepared in our laboratory.

The products may find use as detergents with benefit of photoprotective and antioxidant (oil stabilizing) activity. Preparations of feruloyl esterase from *Thermomyces lanuginosus* were used for model esterifications with trifluoroethyl ferulate prepared according to our previous report¹¹.

This work was supported by the grants of Science and Technology Assistance Agency under contract No. APVT-51-032502 and of the Ministry of Agriculture of Slovak Republic "Food-Quality-Safety" No: 2003SP270280E010280E01.

REFERENCES

1. Shyama Prasad Rao R., Muralikrishna G.: Food Chem. 84, 527 (2004).
2. Lesage-Meessen L., Delattre M., Haon M., Thibault J.-F., Colonna Ceccaldi B., Brunerie P., Asther M.: J. Biotechnol. 50, 107 (1996).
3. Lee I.-Y., Volm T. G., Rosazza J. P. N.: Enzyme Microb. Tech. 23, 261 (1998).
4. Saija A., Tomaino A., Trombetta D., De Pasquale A., Uccella N., Barbuzzi T., Paolino D., Bonina F.: Int. J. Pharm. 199, 39 (2000).
5. Kikuzaki H., Hisamoto M., Hirose K., Akiyama K., Taniguchi H.: J. Agric. Food Chem. 50, 2161 (2002).
6. Mori H., Kawabata K., Yoshimi N., Tanaka T., Murakami T., Okada T., Murai H.: Anticancer Res. 19, 3775 (1999).
7. Suzuki A., Kagawa D., Fujii A., Ochiai R., Tokimitsu I., Saito I.: Am. J. Hypertens. 15, 351 (2002).
8. Laszlo J. A., Compton D. L., Eller F. J., Taylor S. L., Isbell T. A.: Green Chem. 5, 382 (2003).
9. Topakas E., Stamatis H., Mastihubová M., Biely P., Kekos D., Macris B. J., Christakopoulos P.: Enzyme Microb. Tech. 33, 729 (2003).
10. Gao Ch., Mayon P., MacManus D., Vulfson E. N.: Biotechnol. Bioeng. 71, 235 (2001).
11. Mastihubová M., Mastihuba V., Kremnický L., Willet J. L., Côté G. L.: Synlett 2001, 1559.

6P-19

ENZYMATIC PREPARATION OF ALIPHATIC GLYCOSIDES

DAGMAR BILANIČOVÁ^a, VLADIMÍR MASTIHUBA^a, MÁRIA MASTIHUBOVÁ^b, and ŠTEFAN SCHMIDT^a

^a Department of Food Science and Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^b Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovak Republic
vladimir.mastihuba@stuba.sk, chemjama@savba.sk

The upgrading of agriculture by-products is one of the key issues of the food industry. In some instances, raw materials are enriched in specific molecules that can be potentially exploited as chemical commodities. For example lactose is a renewable raw stock produced wordly in range of million of tons either in form of by-product – whey – or as a pure substance. Glucose is another candidate for massive industrial production of value added materials since it is obtained in an advantageous economic way from natural polysaccharides in millions of tons per year and finds uses especially in biotechnologies and food industry.

Alkyl glycosides bearing long aliphatic aglycones belong to easy degradable nonionic surfactans used in cosmetic¹, food² and pharmaceutical industry or medical practice³. Their chemical production involves several synthetic steps and leads often to mixtures of both anomers and both possible cyclic forms of the glycoside, which means lower chemical yield of target substance and complication of its purification. For this reason, enzymatic preparation of alkyl glycosides gains rising interest of researchers and technologists. Glycosidases are used with advantage in such preparations in far cheaper and simpler way comparing to glycosyl transferases. Chemical yields of syntheses depend on combination of used glycosidase, substrates and reaction conditions. Generally, two methods can be employed in one-step preparation of alkyl glycosides catalyzed by glycosidases – transglycosidation and reverse hydrolysis⁴.

This poster compares preparation of various alkyl (pentyl to octyl) β -galactopyranosides through transgalactosylations catalyzed by commercial lactases and production of alkyl β -glucopyranosides by reverse hydrolysis catalyzed by raw glucosidases coming from defatted plant seeds (almond, peach, apricot).

This work was supported by the grants of the Ministry of Agriculture of Slovak Republic "Food-Quality-Safety" No: 2003SP270280E010280E01.

REFERENCES

1. Amalric Ch., Lecocu-Michel N.: Pat. US 5670471 (1997).
2. Winter D. B., Meyer R. S., Root J. M., Campbell M. L.: Pat. US 4942054 (1990).
3. Meezan A., Pillion D. J.: Pat. US 5661130 (1997).
4. Hansson T., Andersson M., Wehtje E., Adlercreutz P.: Enzyme Microb. Tech. 29, 527 (2001).

6P-20 VYUŽITIE IMOBILIZÁTOVÝCH TECHNOLOGIÍ V KONTINUÁLNEJ ETANOLOVEJ FERMENTÁCIÍ

**MILAN VALACH, ERNEST ŠTURDÍK,
MARTINA HOLEKOVÁ a LUCIA MIKULÁŠOVÁ**

*Katedra biochemickej technológie, Fakulty chemickej a potravinárskej technológie, Slovenskej technickej univerzity, Radlinského 9, 81237 Bratislava
milan_valach@stuba.sk*

Etanolová fermentácia nachádza široké uplatnenie nielen v potravinárskom priemysle ale predstavuje tiež komplexné riešenie viacerých problémov týkajúcich sa energetiky a životného prostredia. Preto má opodstatnenie zaoberať sa maximálnou intenzifikáciou a optimalizáciou tohto procesu. Práve využitie imobilizátových technológií umožňuje dokonalejšiu kontinualizáciu fermentačného procesu ale aj izoláciu produktu. Práca je zameraná na otestovanie možnosti využitia rôznych surovín v procese prietokovej kontinuálnej etanolovej fermentácie s využitím producenta *Saccharomyces cerevisiae* imobilizovaného do pektátového nosiča. Reaktor bol dizajnovaný ako prietoková náplňová kolóna v sedem etážovom usporiadaní. Otestovaný bol tiež vplyv fermentačných podmienok na celkovú produktivitu procesu.

Táto práca bola financovaná z projektu VEGA 1/0067/03.

6P-21 MUTAČNÉ ŠLACHTENIE PIVOVARSKÝCH KVASINEK PRE PRODUKCIU NEALKOHOLICKÉHO PIVA

**RADOSLAV SELECKÝ, DANIELA
ŠMOGROVIČOVÁ a ZOLTÁN DÖMÉNY**

*Katedra biochemickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
radoslav.selecky@stuba.sk, smogrovi@cvt.stuba.sk*

Nealkoholickým pivám sú často vyčítané niektoré chuťové nedostatky ako absentujúca plnosť chute a redukcia charakteristickej arómy piva. Aromatické zložky sú produkované spolu s alkoholom kvasinkami a nie je možné získať ich v normálnej koncentrácii pri redukcii alkoholu. Takéto piva sú navyše vďaka vyššej koncentrácii zvyškových sacharidov a takmer žiadnemu alkoholu oveľa viac citlivejšie na mikrobiálnu kontamináciu ako piva alkoholické.

Predkladaná práca sa zameriava na prípravu mutant-

ných kmeňov pivovarských kvasiniek s defektom v enzýmoch citrátového cyklu, ktoré sú schopné počas fermentácie produkovať do mladiny zvýšené množstvo organických kyselín. Pokles pH okrem toho, že znižuje riziko kontaminácie má za následok aj deaktiváciu alkoholdehydrogenázy a následnú zníženú tvorbu etanolu. Mutačný faktor UV žiarenie bol aplikovaný na štyri zbierkové kmene *Saccharomyces cerevisiae* var. *carlsbergensis*, na tri izoláty kvasníc zo slovenských pivovarov a na kmeň *S. cerevisiae* W96 (kvasinka spodného kvasenia). Po 30 a 90 sekundách expozície bolo šestnásť získaných mutantov podrobených kvasným testom a testom na tvorbu organických kyselín, kde bol pozitívny výsledok zaznamenaný u desiatich novozískaných kmeňov, s ktorými sa následne uskutočnili fermentácie na 11 % mladine. Vo všetkých takto získaných mladých pivách bol obsah alkoholu v hraniciach 0,4–0,6 % hm. Prekvasenie dosahovalo 80–86 %, ostatné parametre pív boli taktiež v rozsahu bežnom pre piva alkoholické. pH kolísalo v rozmedzí hodnôt 4,2–4,7.

Predkladaný spôsob výroby nealkoholických, prípadne nízkoalkoholických pív môže byť vhodnou alternatívou ku v súčasnosti bežne používaným technologickým postupom ako dodatočná separácia alkoholu, zastavená či limitovaná fermentácia.

6P-22 STUDIUM VLASTNOSTÍ KVASINEK METODAMI OBRAZOVÉ ANALÝZY

**PETRA JEŘÁBKOVÁ^a, KATEŘINA
TOMÁNKOVÁ^a, OLDŘICH ZMEŠKAL^a
a MÁRIA VESELÁ^b**

*^aÚstav fyzikální a spotřební chemie, ^bÚstav chemie potravin a biotechnologií, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
jerabkova@fch.vutbr.cz*

Tento príspevek je zaměřen na studium vlastností různých druhů kvasinek (*Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces fragilis*, *Candida vini*, *Kloeckera apiculata*, *Geotrichum candidum*, *Dipodascus magnesii*) při jejich růstu a rozmnožování v jednorázové kultivaci za aerobních podmínek. K záznamu těchto procesů bylo využito spojení světelného mikroskopu a digitálního fotoaparátu. Sledování bylo zaměřeno na různé druhy vegetativního rozmnožování, především multipolárního a bipolárního pučení.

Sledování kinetiky spočívalo v tom, že při růstu kvasinky dochází ke zvětšování její velikosti a tím i její plochy, kterou zaujímá její obraz na pořízené fotografii. Tento růst lze popsat pomocí vzorce $S = K\varepsilon^{2-D}$, kde S je plocha obrazu kvasinky, K je fraktální míra, ε je velikost čtverců sítě pokládané přes obraz a D je fraktální dimenze. Při zpracování sekvencí pořízených fotografií byly použity dvě metody obrazové analýzy a to metoda box counting a wavele-

tová analýza, která využívá Haarovu transformaci. Obě tyto aplikace jsou součástí programu HarFA (cit.¹). Z těchto transformací lze získat charakteristické údaje o analyzované struktuře, což je fraktální dimenze a fraktální míra².

Při měřeních bylo zjištěno, že po objevení pupenu dochází ke kontinuálnímu vzrůstu fraktální dimenze. Vždy před objevením dalšího pupenu na mateřské buňce se nachází fáze relaxace, kdy se fraktální dimenze nemění. Během fáze relaxace si buňka doplňuje látkovou a energetickou zásobu pro další pučení mateřské nebo dceřinné buňky. Strmost vzrůstu fraktální dimenze je také dána počtem současně se vyvíjejících pupenů na mateřské buňce. Bylo zaznamenáno také oddělení pupenu od mateřské buňky a následující dělení těchto dceřinných buněk.

LITERATURA

1. HarFA 5.0 – Zmeškal O., Nežádal M., Buchníček M., Harmonic and Fractal Image Analyzer, <http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/harfa.htm>, Brno, (2000).
2. Zmeškal O., Sedlák O., Nežádal M.: Metody obrazové analýzy dat (Methods of Image Analysis), Digital Imaging in Biology and Medicine, Czech Academy of Science České Budějovice: May 13., 2002, str. 34–43.

6P-23

ZASTOUPENÍ VYBRANÝCH SKUPIN ORGANICKÝCH SLOUČENIN V OVOCNÝCH PÁLENKÁCH

**MILENA VESPALCOVÁ^a, EVA VÍTOVÁ^a,
PAVLÍNA DRLÍKOVÁ^a, SYLVIE BĚLÁKOVÁ^a
a VLADIMÍR WEISS^b**

^a Ústav chemie potravin a biotechnologií, Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno, ^b Státní zemědělská a potravinářská inspekce, Květná 15, 603 00 Brno
vespalcova@fch.vutbr.cz

Pálenka neboli destilát se vyrábí pálením neboli destilací zkvašeného ovoce, případně obilí či jiných zemědělských produktů. V moravských a českých krajích se pod pojem ovocná pálenka (destilát) zahrnuje především slivovice, případně meruňkovice. Ovocný destilát lze však úspěšně připravit i z jiných druhů u nás běžného ovoce (např. z hrušek, jablek, třešní, višní, hroznů), případně z drobného peckovitého, bobulovitého či lesního ovoce (z mirabelek, černého rybízu, černého bezu, malin). Raritou jsou pro nás destiláty získané z ovoce exotického, jako např. z banánů, ananasu, fiků nebo datlí.

Výsledná chuť pálenky je určena v prvé řadě druhem ovoce, z něhož je vyrobena, a způsobem vedení destilace. Dále je ovlivněna zejména jakostí a vyzrálostí zkvašovaného ovoce, způsobem zakládání kvasu, vedením kvašení

a uskladněním destilátu. Z chemického hlediska se na organoleptických vlastnostech pálenky podílí desítky těkavých organických sloučenin nejrůznějších struktur.

Aby naše tradiční pálenky obstály na trzích Evropské unie, je potřeba detailně znát jejich chemické složení. Jenom tak je možné exaktně určit druhovou čistotu pálenky nebo její případné falšování.

K identifikaci a kvantifikaci převážně těkavých sloučenin tvořících destiláty je optimální metodou plynová chromatografie. Tato separační technika v kombinaci s hmotnostním nebo plamenionizačním detektorem byla použita ke stanovení terpenických sloučenin, esterů mastných kyselin a dalších typických skupin organických sloučenin obsažených v ovocných destilátech. V předkládané práci bylo porovnáno zastoupení uvedených skupin organických sloučenin v destilátech z různých druhů ovoce „pálených“ domácky, v pěstitelských pálenicích i průmyslově.

6P-24

ENZYMATICKÁ HYDROLÝZA KERATINU

MÁRIA VESELÁ and MIROSLAV HRSTKA

*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology,
Purkyňova 118, 612 00 Brno
vesela@fch.vutbr.cz*

The enzymatic hydrolysis of keratin meal obtained from cattle hooves and horns was studied in water suspension with enzyme keratinase isolated from *Doratomyces microsporus*.

Cattle hooves and horns were reduced to powder and sieved through 0,200 mm mesh. The amount of keratinase varied from 1.5 to 6 % (weight of keratinase lyophilisate/weight of dry keratin meal) and was dissolved in Trizma[®] base buffer at pH 8. Temperature of reaction suspension was kept at 50 °C. The wet steam pretreatment of keratin meal was used also. The soluble proteins released to the solutions were determined spectrophotometrically by bicinchoninic acid method. The nitrogen content in supernatant and solids was analyzed by the Kjeldahl method after enzymatic reaction. The free amino acids were determined in the system of 5 lithium-citrate buffers with growing pH values on the automatic amino acid analyzer. Free amino acids were identified by the comparison of individual peak retention times in the sample with the peaks of the standard amino acid solution.

More than 60 % solubilization of nitrogen in keratin meal was achieved. This value depended on the enzyme amount, reaction time and method of keratin meal pretreatment. In an amino acid profile, the higher amount of serine, leucine, tyrosine, phenylalanine, lysine and arginine was found.

Keratin, which is generally an insoluble protein, exists mainly as α -keratin, which seems to be converted to

β -keratin to some extent upon heating in presence of moisture. The β -keratin is easily degradable by enzyme keratinase¹. The treatment of samples by wet steam caused the higher values of soluble proteins, expressed as albumin. Also the nitrogen content was determined as much higher than of those samples without treatment by wet steam.

It is possible to forecast that the nitrogen containing compound concentration should be higher by different condition as follows: higher concentration of keratinase enzyme and higher temperature used for pre treatment of samples.

REFERENCES

1. Kedi K., Morimura S., Noda J., Nishida Y., Imai T., Otagiri M.: *J. Fermentation Bioeng.* 80, 478 (1995).

6P-25

MIKROBIOLOGICKÁ KONTROLA EXTRAKCIE SACHARÓZY A REDUKCIA TVORBY INKRUSTÁCIE POČAS ODPAROVANIA ŠTIAV V CUKROVARE

**LUCIA GÜLLOVÁ, ALEXANDER DANDÁR
a MARTA KOSTIČOVÁ**

*Katedra potravinárskej technológie Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
lucia.gullova@stuba.sk*

V cukrovare Trnava a.s sa počas kampaní 2000–2003 uskutočňovali merania na kontrolu mikrobiologickej aktivity v extraktore a merania na zisťovanie inkrustovania odparky, čiže merania na zistenie účinnosti antiinkrustačného prostriedku. Cieľom práce bolo enzymaticky stanoviť množstvo kyseliny L-mliečnej, ktorá je považovaná za hlavný produkt rozkladu sacharózy činnosťou mikroorganizmov v extraktore a chelatometrickou titráciou stanoviť tvrdosť štiav v jednotlivých telesách odparky.

Kyselinu L-mliečnu sme stanovovali enzymaticky analyzátorom Microzym-L, ktorý poskytla firma Jako,

s.r.o. Meranie na tomto prístroji je rýchle a jednoduché, poskytuje výsledky v mg.l^{-1} . Vzorka sa pred meraním nemusí špeciálne pripraviť, iba sa zriedi fosfátovým pufróm na pH 7,2.

Obsah kyseliny L-mliečnej sme stanovovali v sladkých rezkoch, v šťavách z 1. a 3. komory extraktora, v difúznej šťave a v rezkolisovej vode. V sladkých rezkoch bol obsah kyseliny L-mliečnej $81,1 \text{ mg.l}^{-1}$, v 1. komore extraktora $311,1 \text{ mg.l}^{-1}$, v 3. komore extraktora $178,9 \text{ mg.l}^{-1}$, v difúznej šťave $200,5 \text{ mg.l}^{-1}$ a v rezkolisovej vode bol obsah kyseliny L-mliečnej $121,7 \text{ mg.l}^{-1}$. Namerané výsledky obsahu kyseliny L-mliečnej indikujú dobrý sanitárny stav v extraktore.

Účinnosť antiinkrustantu (Sucazur 1514A) sa sledovala meraním tvrdosti ľahkej šťavy a štiav odoberaných z 1, 2A, 2B, 3 a zo 4 telesa odparky. Vzorky sa odoberali z jednotlivých telies odparky v časovom intervale tak, aby jednotlivé šťavy zodpovedali ľahkej šťave, ktorá sa zahusťuje. Tvrdosť sa stanovila chelatometrickou titráciou. Zo spotreby chelátónu sa pomocou relatívnej hustoty šťavy vypočítala hodnota záväpnenia alebo odväpnenia je nutné uskutočniť pre všetky členy odparky, z toho dôvodu, že celkový stav odparky (TŠ – LŠ) môže ukazovať odväpňovanie, ale na niektorom z členov by mohlo dochádzať k záväpňovaniu. Inkustácia sa potom vypočítala rozdielom tvrdosti za a pred telesom odparky. Negatívne hodnoty rozdielu znamenajú tvorbu inkustácie. V posledných rokoch kolísala účinnosť antiinkrustantu od 91,0 do 96,8 %. V ľahkej šťave bolo iba 3,2–9 % hodnoty obsahu Ca solí, pri ktorých predpokladáme, že sa vyzrážali v priebehu odparovania vo forme inkustácií.

Po otvorení telies odparky sa skonštatovalo, že v rúrkach sa nachádza iba slabá vrstva inkustačného nánosu, ktorá však nebola prekážkou plynulého a dostatočného zahusťovania ťažkej šťavy do konca kampane (po 90 dňoch kampane odparka zahusťovala na 70 % sušiny, čo je výborná koncentrácia ťažkej šťavy). Vykonané merania a výpočty jednoznačne poukazujú na vysokú kvalitu Sucazuru 1514A ako antiinkustačného prostriedku. Jeho používanie v prevádzke cukrovaru vedie k zníženiu energetických strát na odparke a čo je veľmi dôležité vzniknuté inkustácie sú mäkkej konzistencie, veľmi ľahko odstrániteľné.

7P-01 VYUŽITIE ELEKTRÁRENSKÉHO POPOLČEKA

SVETOZÁR BALKOVIC^a, MARTIN T. PALOUB^a
a MILAN DRÁBIK^a

^a Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, ^b Katedra keramiky, skla a cementu, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
uachsbal@savba.sk

Mineralogické zloženie, morfológické a mikroštruktúrne charakteristiky popolčiekov sú rozhodujúce pre ich využitie. Najväčším problémom je exaktné určenie ich vhodnosti pre rôzne oblasti použitia. Najzákladnejšie posúdenie je podľa obsahu ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Najrýchlejšou, ale nepostačujúcou metódou na charakterizovanie popolčeka je určenie nespáliteľného zvyšku – strata žihaním¹. Nespálený uhlík v popolčeku je charakterizovaný širokou distribúciou podľa veľkosti častíc. Veľké nespálené častice (zvyšky horenia) majú stratu žihaním 20–40 %. Najjemnejšie frakcie popolčeka s najjemnejšími nespálenými zbytkami najviac prispievajú k adsorpcii povrchovo-aktívnych látok.

Popolček obsahuje veľkú frakciu skleneného podielu tvorenú škálou guľovitých častíc – sférolitov, spolu s malou časťou kryštalických fáz: mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), kremeň (SiO_2), magnetit (Fe_3O_4) a hematit (Fe_2O_3). Strata žihaním, jemnosť, rozdelenie častíc, tvarová morfológia a pravidelnosť povrchu mletého popolčeka v rozhodujúcej miere ovplyvňujú reologické chovanie – tekutosť a spracovateľnosť betónovej a pórobetónovej zmesi². Dĺžka a teplota ošetrovania sú rozhodujúce pri jeho alkalickej aktivácii.

Na analýzu granulometrie popolčiekov z Elektrárne Nováky sa použili laserové zariadenia FRITSCH Analysette 22 NanoTec, CILAS 1064 a sitový rozbor podľa STN 01 5030. Výsledky poukázali na značné rozdiely v zrnitosti jednotlivých vzoriek podľa miesta odberu a teploty spaľovania. Hlavnými kryštalickými fázami sú kremeň a mullit, ktoré sa vyskytujú v sférolitoch predovšetkým vo forme skiel. V najjemnejšej frakcii je dominujúcou kryštalickou fázou mullit s malým množstvom kremeňa. Mullit sa vyskytuje predovšetkým v sklenej matici. Fázové zloženie anorganických zložiek popolčeka podľa zrnitosti je podobné pre všetky vzorky s výnimkou najhrubších – organických častíc. Ich množstvo rozhoduje z technologického hľadiska o vhodnosti popolčeka.

Jednou z možných metód pre určenie vhodnosti popolčeka na výrobu betónu a pórobetónu je určenie jeho puzolánovej aktivity³. Vzťah medzi puzolánovou aktivitou a hydratačným teplom zmeraný kalorimetricky poskytuje reakčnú rýchlosť pre rôzne materiály. Hlavným prínosom vodivostnej kalorimetrie je možnosť vyhodnotenia etáp hydratačného procesu a kvantifikácia uvoľneného tepla v jednotlivých reakčných krokoch.

Požiadavky na vhodnosť popolčeka sú temer identické vo výrobe betónu a pórobetónu⁴. Napriek mnohoročným skúsenostiam nie sú k dispozícii dostatočne presné kritériá na posúdenie vhodnosti pre danú aplikáciu. Keďže strata žihaním vyjadruje nedostatočne vlastnosti popolčeka predovšetkým z hľadiska adsorpcnej aktivity uhlíka (vplyv na použitie PAL), zavádza sa penový index. Je potrebné vyvinúť vhodnú metódu pre laboratórne a prevádzkové použitie a definovať rovnomernosť výsledkov stanovenia straty žihaním, jemnosti, určiť frekvenciu meraní, preskúmať metódy vhodné pre stanovenie Al_2O_3 v popolčeku a na ich základe vyvinúť racionálny klasifikačný systém pre popolčeky.

LITERATÚRA

- Hill R. L., Sarkar S. L., Rathbone R. F., Hower J. C.: Cem. Concr. Res. 27, 193 (1997).
- Unsworth J. F., Barrat D. J., Park D., Titchener K. J.: Fuel 67, 632 (1988).
- Fernández-Jiménez A., Palomo A.: Fuel 82, 2259 (2003).
- Payá J., Monzó J., Borrachero M. V., Peris.Mora E., González-López E.: Cem. Concr. Res. 26, 225 (1996).

7P-02 PLOŠNÝ SPAD OXIDU SIRIČITÉHO V LOKALITE ŠALA

MELÁNIA FESZTEROVÁ^a, ONDREJ BARÁTH^a
a FERENC KILÁR^b

^aKatedra chémie, FPV UKF, Tr. A.Hlinku 1, 949 74 Nitra, SR, ^bCentrálne výskumné laboratórium, Univerzita v Pécsi, Szigeti út 12., 7643 Pécs, Hu
mfeszterova@ukf.sk

Stav ovzdušia, jeho znečistenie rôznymi exhalátmi, ovplyvňuje výrobná sféra jednotlivých priemyselných odvetví, doprava a energetika. Spotreba energie v priemysle, ale aj veľká spotreba energie na jedného obyvateľa u nás sa prejavuje vo vysokej produkcii oxidov síry. Všetky druhy imisií – tuhé, kvapalné ale najmä plynné pôsobia už pri malých množstvách a koncentráciách škodlivo na zdravotný stav obyvateľstva, živočíšstvo, vegetáciu a pôdu. Najškodlivejší vplyv na pôdu majú plynné exhaláty kyslého charakteru ako sú oxidy síry a dusíka, lebo spôsobujú jej okysľovanie a tiež môžu viazať iné toxické látky a napomáhať ich prenikaniu do pôdy (zlúčeniny flóru, olova, arzenu, niektoré ťažké kovy), čím poškodzujú rastliny obmedzujú ich rast, znižujú úrody a celkovú kvalitu produktov. Pri určení vplyvu imisií na zmeny pôdnych vlastností je nutné monitorovať stav ovzdušia a to aj preto, že ovzdušie sa vyčisťuje na úkor pôdy a to mokrou a suchou depozíciou.

Oblasťou nášho záujmu bolo sledovanie plošného spadu oxidu siričitého v okolí závodu Duslo, a. s. Šaľa v rokoch 1999–2003. Z hodnôt obsahovej koncentrácie získaných pomocou metódy krátkodobého kumulatívneho stanovenia a po ich prepočte na plošný spad sme získali priemerné hodnoty v intervale od 6,65 mg.m⁻².deň⁻¹ do 13,56 mg.m⁻².deň⁻¹ oxidu siričitého. Rastúce hodnoty boli namerané v mesiacoch január až február a november až december, pričom uvedený stav môže súvisieť s vykurovacím obdobím a meteorologickými podmienkami (nízkymi teplotami a smerom vetra).

Zvýšenie plošného spadu oxidu siričitého bolo zaznamenané v roku 2001 a 2003. Namerané hodnoty neprekročili povolené limity. Miera zvýšenia plošného spadu bola spôsobená zvýšením produkcie výroby priamo v závode. Dlhodobé pozorovania potvrdzujú, že na stanovišti vzdialenejšom od zdroja bola nameraná vyššia koncentrácia oxidu siričitého ako priamo pri zdroji a to vplyvom smeru prevládajúcich vetrov.

Dôležitosť sledovania koncentrácií oxidu siričitého je najmä pre výrazný synergický vplyv v spojení s ďalšími emitovanými látkami¹.

Táto práca vznikla za podpory grantov CGA VI/14/2003 a VI/11/2004.

LITERATÚRA

1. Prousek J.: *Rizikové vlastnosti látok*, str. 76. STU, Bratislava 2001.

7P-03

ANALÝZA OXIDU UHLIČITÉHO VZNIKAJÍCÍHO PŘI BIODEGRADACI PLASTŮ

PAVEL DŘÍMAL a JAROMÍR HOFFMANN

*Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
drimal@ft.utb.cz*

Existuje niekoľko standardizovaných metód pro sledování průběh biorozkladu různých látek v různých podmínkách environmentu¹. Mezi často používané techniky patří metody spočívající ve sledování změn složení plynné fáze v reakčním prostředí, konkrétně biologické spotřeby kyslíku nebo produkce oxidu uhličitého případně obou komponent. Praktické provedení těchto testů většinou vyžaduje sestavení poměrně komplikované aparatury s omezeným počtem měřících pozic, pomocí které je většinou možné sledovat pouze jeden z uvedených parametrů². Cílem této práce byla aplikace plynově chromatografické analýzy při posuzování průběhu biorozkladů na základě měření produkce oxidu uhličitého, resp. spotřeby kyslíku v head-space.

Byla použita dosud užívaná testovací aparatura pro

testování biorozkladů podle normy ASTM D 5209, spočívající v respirometrickém stanovení vyprodukovaného oxidu uhličitého. Dosavadní způsob analýzy oxidu uhličitého (absorbce v roztoku NaOH a jeho titrační stanovení) byl doplněn o chromatografickou analýzu plynné fáze včetně analýzy kyslíku. Obě metody analýzy oxidu uhličitého (chromatografická a titrační) byly v testech kombinovány.

Chromatografická analýza oxidu uhličitého a kyslíku podle normy ISO 6974–3 (cit.³) byla upravena pro podmínky sledování biorozkladů. Byly použity náplňové kolony (Porapak QS pro analýzu oxidu uhličitého, směs molekulových sít 5A + 13X pro analýzu kyslíku) s tepelně vodivostním detektorem TCD za isothermních podmínek.

Chromatografická a titrační analýza oxidu uhličitého byla použita při sledování průběhu biologického rozkladu modelových vzorků, konkrétně polyvinyl alkoholu a kaprolaktamu. Odběry vzorků a analýzy byly prováděny ve stejných časových intervalech. Nalezené množství oxidu uhličitého bylo přepočteno vzhledem k teoretické produkci oxidu uhličitého uvolněného při úplném rozkladu z testovaného substrátu (na základě vstupní analýzy TOC) a vyjádřeno jako D CO₂, a to pro obě použité metody stanovení. Srovnání dosažených hodnot D CO₂ zjištěných těmito metodami předpokládá zohlednění vlivu acidobazické rovnováhy oxidu uhličitého ve dvoufázovém systému: plynná-kapalná fáze v případě plynově chromatografické analýzy CO₂.

Tato práce vznikla za podpory Výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, No. MSM 281100002.

LITERATURA

1. Pagga U.: *Chemosphere* 35, 2953 (1997).
2. Hoffmann J.: *Polym. Deg. Stab.* 79, 511 (2003).
3. International Organization for Standardization: *Natural gas – Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography Part 3.: Determination of Hydrogen, Helium, Oxygen, Nitrogen, Carbon dioxide and Hydrocarbons up to C₈ Using Two Packed Columns*, ISO 6974–3, (2000).

7P-04

DIAGNOSTIKA ROZKLADU ORGANICKÝCH SLOUČENIN V NEROVNOVÁŽNÉM PLAZMATU

HANA GROSSMANNOVÁ, KATEŘINA SLÁNSKÁ a FRANTIŠEK KRČMA

*Fakulta chemická, VUT Brno Purkyňova 118, 612 00 Brno
grossmannova@fch.vutbr.cz*

Problematika rozkladu některých nebezpečných or-

ganických látek představuje vážný celosvětový problém. Při likvidaci organického odpadu se stále setkáváme s několika závažnými fakty. Tyto látky jsou z velké části velmi toxické či karcinogenní a jejich molekuly vykazují zpravidla vysokou stabilitu a likvidace či destrukce takovýchto látek je poměrně náročná¹. Kromě klasických technik jsou v poslední době rozvíjeny technologie využívající nerovnovážného plazmatu^{2,3}. Práce je zaměřena na vývoj aparatury pro generaci nerovnovážného plazmatu za atmosférického tlaku klouzavým obloukovým výbojem (anglicky gliding arc) a na její využití při degradaci organického odpadu. K charakterizaci produktů rozkladu je využívána řada analytických technik, zejména plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektroskopií. Tato metoda může poskytnout informace o procesu a výsledcích plazmochemického rozkladu VOC. K vlastní charakterizaci a diagnostice plazmatu je využíváno optické emisní spektroskopie. V první fázi experimentu jsme se zaměřili na studium rozkladného procesu v závislosti na podmínkách výboje a složení pracovního plynu. Sledovanou závislostí bylo určení obsahu VOC v odplyně před a po reakci. Dosavadní měření s parami toluenu ukazují, že mezi nejvýznamnější podmínky ovlivňující vlastní rozklad patří rychlost proudění plynu a celková doba pobytu plynu ve výbojovém prostoru. V nejjednodušší konfiguraci se podařilo dosáhnout účinnosti rozkladu okolo 15–20 %, po úpravě výbojového prostoru, kdy byl výbojový prostor hermeticky uzavřen, došlo k podstatnému zlepšení účinnosti rozkladu. Další práce bude zaměřena zejména na podrobnou analýzu produktů rozkladu (nižší uhlovodíky, aldehydy apod.), tak i na další zvýšení účinnosti degradace VOC v nerovnovážném plazmatu. V konečném důsledku dojde k optimalizaci rozkladného procesu, stanovení nejvýhodnějších podmínek pro rozklad VOC (jak podmínky vlastního výboje, tak i nejvhodnější složení nosného plynu), stanovení dominantních produktů rozkladu VOC (jako modelové VOC jsou využívány toluen a hexan) a k rozvoji aparatury zejména v oblasti odběru vzorků na analýzu.

Práce byla podpořena z grantového projektu GA ČR číslo 202/03/H162.

LITERATURA

1. Palatý J., Pick P., Kuraš M.: *Základy ochrany prostředí*, VŠCHT Praha, Praha 1993.
2. Pekárek S., Kříha, V., Šimek M., Bálek R., Hanitz F.: *Plasma Sources Sci. Tech.* 8, 513 (1999).
3. Czernichowski A.: *Pure Appl. Chem.* 66, 1301 (1994).

7P-05

INTENSIFIKACE ODSIŘOVÁNÍ SPALIN POMOCÍ ADITIV

**PETR CHALUPA, PAVEL MACHAČ
a JOSEF VEJVODA**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
petr.chalupa@vscht.cz, pavel.machac@vscht.cz,
josef.vejvoda@vscht.cz*

Tento příspěvek pojednává o možnosti zvýšit účinnost konvenční metody mokré vápencové technologie odsiřování spalin. Přídavkem aditiv k absorpční suspenzi lze dosáhnout efektivnějšího záchytu oxidu siřičitého, což vede k možnosti snížení zkrápěcího poměru L:G a tudíž ke snížení provozních nákladů. Dále je možno dosáhnout splnění přísnějších emisních limitů i bez investic do nového zařízení.

Pro laboratorní testy byl vybrán typický český vápenc Čertovy schody, protože suspenze tohoto vápence je používána v mnoha českých elektrárnách. Jako aditiva pak vybrané organické kyseliny, které byly hodnoceny dle požadavků na nízkou tenzi, vhodný rozsah pufrací kapacity, přijatelnou cenu, netoxicitu vůči životnímu prostředí, chemickou stabilitu, atd.

LITERATURA

1. Moser R. E.: Overview on the Use of Additives in Wet FGD systems. APRI, C94303.
2. Garrison F., Wells W.: U.S. Patent 4.454.101. June 1984.
3. Moser: U.S. Patent 5.770.164. June 1998.
4. Vejvoda J., Machač P., Buryan P.: *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*
5. Frandsen J. B. W., Kiil S., Johnsson J. E.: *Chem. Eng. Sci.* 2001.
6. Vejvoda J., Hubená J.: *Technologie a aparáty mokřých vápno-vápencových procesů odsiřování spalin*. Ústav pro výzkum a využití paliv, 1988.

7P-06

MINIMALIZACE VZNIKU PEVNÝCH ODPADŮ Z VÝROBY OLOVNATÝCH KŘIŠŤÁLOVÝCH SKEL JEJICH RECYKLACÍ DO SKLÁŘSKÉHO KMENE

**LADISLAV KUDRLIČKA^a, JOSEF KOZLER^a,
JAROMÍR NOVÁK^a, RADEK DRBOHLAV^a
a STANISLAV BÁRTA^b**

^a *Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem,* ^b *Sklo Bohemia, a. s., Zámecká 550, 582 91 Světlá nad Sázavou, Česká republika*

ladislav.kudrlicka@vuanch.cz,
stanislav.barta@skobohemia.cz

Ke snahám vyrábět jakýkoliv produkt v co nejlepší kvalitě a s co nejmenšími náklady a ztrátami se postupně připojoval přístup ekologický. Tento přístup v současnosti nabývá takového významu, že při obchodování na trzích vyspělých zemí se o každém výrobcí a výrobku vytváří tzv. ekologická image, která je součástí konkurenčního boje, ovlivňuje konkurenceschopnost a vývozní možnosti výrobků. V legislativní oblasti tato problematika úzce souvisí se zákonem ČR č. 185/2001 o odpadech a jeho harmonizací s právem evropské unie ve smyslu IPPC a se snahou o přiblížení k aplikacím BAT a BREF.

Náš příspěvek se zaměřuje na problematiku pevných odpadů z výroby olovnatých křišťálů a jejich minimalizaci chemickým přepracováním na recyklovatelné produkty. Jedná se o následující typy odpadů – odprašky z procesu přípravy sklářského kmene, odprašky z procesu tavení a primární leštirenské kaly z procesu chemického leštění skla.

Odprašky z přípravy kmene vznikají odsáváním výrobních prostor kmenárny, jsou tvořeny nehomogenní a po stránce chemického složení různorodou směsí surovin pro výrobu sklářského kmene. Odprašky z procesu tavení vznikají reakcí vytěkaných oxidů Pb, K, As, Na a Zn z taveniny olovnatých skel se složkami spalín a následnou kondenzací. Hlavní složkou je $\text{K}_2\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ a vedlejší složkou je PbO. Jejich přímé recyklaci brání znečištění barvicími oxidy (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) a nízká měrná sypaná hmotnost, způsobující vysokou prašnost. Primární leštirenské kaly vznikají při úpravě povrchu výrobků chemickým leštěním (směsí H_2SO_4 , HF a H_2O) za vzniku sloučenin – PbSO_4 , K_2SiF_6 a Na_2SiF_6 .

Minimalizace vzniku těchto pevných odpadů spočívá v izolaci olovnatých sloučenin ze směsí se současným snížením obsahu barvicích oxidů pod limitní koncentraci pro sklářské suroviny (Fe_2O_3 – $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cr_2O_3 – $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a úpravě fyzikálně – mechanických vlastností. Za tímto účelem byl zvolen, odzkoušen a analyticky proěřen vhodný postup chemického přepracování na směs uhličitánů olova (PbCO_3 , $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ a $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$), které je možné recyklovat do sklářského kmene. Podíl zvoleného typu uhličitánu v recyklátu lze upravit nastavením vhodných reakčních podmínek.

Tato práce vznikla s podporou grantu MPO ČR ev. č. FF-P2/119.

7P-07 TECHNOLOGIE UZAVŘENÉHO CYKLU PRO CHROM Z KOŽELUŽSKÝCH ODPADŮ

**PAVEL MOKREJŠ, KAREL KOLOMAZNÍK,
MILAN MLÁDEK a FERDINAND LANGMAIER**

Ústav technologie bílkovin a kůže, Fakulta technologická,
Univerzita T. Bati ve Zlíně, nám. T. G. M. 275,
762 72 Zlín, Česká republika
mokrejs@ft.utb.cz

Koželužský průmysl zpracovává odpady masného průmyslu, surové kůže, a mění je operacemi chemickými, fyzikálně-chemickými a mechanickými na usně. Je také producentem značné části tuhých a kapalných odpadů, které zatěžují životní prostředí. Zpracováním jedné tuhy surové kůže vznikne 200 kg hotové usně s obsahem 3 kg chromu, 200 kg chromočiněných odpadů (postružin) se stejným obsahem chromu jako hotová usně a 30 000 kg odpadních vod obsahujících 5 kg chromu. Pouze 20 % suroviny se využije a více než 70 % chromu přechází do kapalných a tuhých odpadů¹.

Ztrátám chromitých sloučenin v odpadních činicích roztocích lze zabránit několika způsoby. Jedním z nich je vysrážení chromu alkalickým činidlem, modifikace činicího procesu organickými kyselinami vedoucí ve zlepšení vyjímání chromitých iontů nebo přímou recyklací².

Náš příspěvek popisuje dechromaci odpadního chromitého roztoku s využitím chromitého kalu, který je produktem enzymové hydrolyzy chromočiněných usňových odpadů a který obsahuje minimálně 10 % MgO (vztaženo na sušinu)³. Princip dechromace spočívá ve srážení chromu z odpadního roztoku po činění a jeho akumulaci v chromitém koláči. Praktické provedení se uskutečnilo metodou promývání filtračního koláče v kalolisu odpadním činicím roztokem. Počet cyklů byl stanoven na základě ekonomické bilance a naměřených kinetických dat srážecí reakce. Zbytek chromu se odstranil dodatečným vysrážením alkalickým roztokem sody nebo hydroxidu sodného. Výsledné experimentální měření a vypracovaný matematický model recyklační technologie sloužil k návrhu algoritmu řízení uzavřeného dechromačního cyklu.

LITERATURA

1. Process technology for recovery and recycling of chromium from leather waste and sludge. *BLC* (1994 – 1996), EV5V0542.
2. Ludvík J.: Chrome balance in leather processing. UNIDO (2000), US/RAS/92/120/11–51.
3. Kolomazník K.: Total recycling of chromium from tannery waste. In *6th World Congress on Integrated Resources Management, Geneva 2002*.

7P-08

STUDIUM KINETIKY PRODUKCE
CHROMEM OBOHACENÉHO KALUPAVEL MOKREJŠ, KAREL KOLOMAZNÍK,
MILAN MLÁDEK a FERDINAND LANGMAIER*Ústav technologie bílkovin a kůže, Fakulta technologická,
Univerzita T. Bati ve Zlíně, nám. T. G. M. 275, 762 72
Zlín, Česká republika
mokrejs@ft.utb.cz*

Chromočinění patří celosvětově mezi nejpoužívanější způsob činnosti kůží. Na druhé straně, činní procesy přispívají významně ke znečišťování životního prostředí. Podle statistických údajů pouze 60 až 80 % aplikovaného chromu je skutečně využito k činnosti kůží a zbylou část představují odpadní lázně, jejichž ekologická likvidace není snadná¹. Chrom se v kapalném odpadu vyskytuje v trojmocné formě, existuje však potenciální nebezpečí jeho oxidace na šestimocné sloučeniny, které jsou v kombinaci s vápenatými, případně hořečnatými ionty silně karcinogenní^{2,3}.

Náš příspěvek popisuje využití vyčerpaného roztoku zbylého po průmyslovém činnosti k obohacení chromitého kalu, který je odpadním produktem enzymové hydrolyzy chromočiněných postružin, a který obsahuje mimo hydratovaného oxidu chromitého i MgO, jenž byl použit jako promotor při hydrolyse chromočiněných postružin a k úpravě hodnoty pH. Pro další využití chromitého kalu je třeba MgO odstranit nebo alespoň snížit na zpracovatelsky akceptovatelnou hodnotu. Princip odstranění Mg, který je obsažen ve formě jeho hydroxidu je založen na velké diferenci součinu rozpustnosti obou hydroxidů. V rozmezí pH 4–6 zůstává hydroxid chromitý prakticky nerozpustný, zatímco v takto mírně kyselém prostředí dochází téměř k úplnému kvantitativnímu rozpuštění hydroxidu hořečnatého. Sledovali jsem kinetiku dechromace odpadního chromitého roztoku s využitím chromitého kalu obsahujícího MgO. Stanovení hořčíku a chromu v obou fázích bylo provedeno s využitím atomové absorpční spektroskopie. Výsledky ukázaly že je možné dosáhnout více než 90 % účinnosti obohacení chromitého kalu chromem na úkor odstranění MgO. Obohacený chromitý kal je možné dále zpracovat k přípravě zelených pigmentů.

LITERATURA

1. Frendrup W.: *Tanneries and Environment – 40 Years' Development*. Tanweek Seminar (2002), Sweden.
2. Hartford W. H.: *Proceedings Chromium Symposium*. Str. 112. In Update, Industrial Health, Foundation, Inc. Pittsburg 1989.
3. Vijayalakshmi R.: *J. Biomol. Struct. Dyn.* 19, 1033 (2002), [www:<http://wos.cesnet.cz/CIW.cgi?519_948F2095&Func=Abstract&doc=7/1>](http://wos.cesnet.cz/CIW.cgi?519_948F2095&Func=Abstract&doc=7/1).

7P-09

MOŽNOSTI POUŽITÍ KATALYZÁTORŮ NA
BÁZI HYDROTALCITU PRO KATALYTICKÝ
ROZKLAD N₂OLUCIE OBALOVÁ^a, FRANTIŠEK KOVANDA^b
a KATEŘINA PACULTOVÁ^a*^aKatedra fyzikální chemie a teorie technologických procesů,
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava,
17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, ^b Ústav chemie pevných
látek, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5,
166 28 Praha 6
kol238@vsb.cz, Frantisek.Kovanda@vscht.cz*

Katalytický rozklad N₂O představuje jednoduchou metodu snížení emisí tohoto skleníkového plynu, vhodnou zejména pro čištění odpadních plynů ze spalovacích procesů a některých chemických výrob (výroba HNO₃). Je však třeba vyvinout stabilní katalyzátor, který bude dostatečně aktivní i v přítomnosti dalších plynných složek běžně se vyskytujících v odpadních plynech a za teplot předpokládaných při praktické aplikaci.

V této práci byly jako katalyzátory rozkladu N₂O testovány směsné oxidy připravené tepelným rozkladem syntetických prekurzorů typu hydrotalcitu obecného složení M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂(CO₃)_{x/2}·yH₂O, kde M^{II} = Ni, Co nebo Cu a M^{III} = Al nebo Mn. Prekurzory byly připraveny srážecí reakcí roztoků dusičnanů v zásaditém prostředí. Po promytí a vysušení byly z práškových prekurzorů připraveny extrudáty, které byly následně kalcinovány 4 h při 450 °C.

Rozklad N₂O byl proveden v mikroreaktoru s pevným ložem katalyzátoru při teplotách 300–450 °C jednak v inertním plynu a dále v přítomnosti O₂, H₂O a NO₂. Bylo zjištěno, že katalytická aktivita v inertním plynu klesá v pořadí: Ni-Al > Co-Mn > Co-Al > Cu-Al > Cu-Mn > Ni-Mn a závisí na oxidačním stavu kationtů přechodných kovů. Byla navržena korelace mezi katalytickou aktivitou při rozkladu N₂O a vazebnou energií povrchového kyslíku, k inhibici reakční rychlosti kyslíkem bude docházet na katalyzátorech s pevnější vazbou povrchový kyslík-kov.

Přidání kyslíku do reakční směsi způsobilo různé velký pokles reakční rychlosti, pouze však do koncentrace cca 2 mol.% O₂, při vyšších hodnotách byla již reakční rychlost na koncentraci kyslíku nezávislá. K nejmenší inhibici kyslíkem došlo v přítomnosti neaktivnějšího katalyzátoru Ni-Al. Ve vlhkém plynu byly nejlepší výsledky dosaženy na Co-Mn katalyzátoru, zatímco při použití Ni-Al katalyzátoru došlo k nevratnému poklesu konverze N₂O. Výrazné snížení reakční rychlosti, způsobené pravděpodobně konkurenční adsorpcí na aktivní místa, bylo zjištěno v přítomnosti 200 ppm NO₂, konverze N₂O se dále snižovala s rostoucí koncentrací NO₂.

Tato práce vznikla za finanční podpory GA ČR (granty č. 106/02/0523 a 104/04/2116) a MŠMT ČR (VZ 223/10/0002).

7P-10**DISPLACEMENT OF LIGNIN AND SODIUM FROM PULP BED****MARTIN PULCER, and FRANTIŠEK POTUČEK**

*Department of Wood, Pulp, and Paper, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika
Martin.Pulcer@upce.cz, Frantisek.Potucek@upce.cz*

Brownstock washing was simulated using a laboratory displacement washing cell. The displacement of black liquor from the kraft pulp bed was described by the dispersion flow model containing one dimensionless parameter, the Peclet number, for alkali lignin, and sodium as the tracers. Samples of the washing effluent leaving the pulp bed were analysed for alkali lignin and sodium using ultraviolet spectrophotometry and atomic absorption spectroscopy, respectively. To characterize washing operation, the traditional wash yield, dispersion coefficient, mean residence time of both solutes, as well as the holding time of wash liquid were evaluated. With respect to various size of lignin fragmented in black liquor and sodium ions, the rate of leaching from within the fibres is different for both solutes. Therefore, the displacement washing efficiency should be expressed not only by the traditional wash yield, but also the amounts of both solutes washed out at the wash liquor ratio equal to unity, as well as total amounts removed during washing operation must be taken into account. Various ability of both solutes to their displacement from the labyrinth of pores in the pulp bed by a miscible liquid results in the axial dispersion coefficient having greater values for lignin than for sodium. For pulp fibres, however, when the leaching of a solute from the fibres exists, the mean residence time is always higher than the space time. Owing to the fact that sodium is easily leachable solute in comparison with alkali lignin, then the mean residence time of sodium is somewhat longer than that of lignin.

7P-11**PROBLEMATIKA SELEKTIVNÍHO LOUŽENÍ SLOŽEK VYSOKOPECNÍHO KALU****HANA KULVEITOVÁ a JURAJ LEŠKO**

*Katedra chemie, VŠB TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika
hana.kulveitova@vsb.cz*

Vysokopeční kaly vznikají při výrobě surového železa ve vysoké peci zkrápěním prachových úletů. Odprašky jsou během vysokoteplotních procesů obohaceny těžkými kovy, které na prachových částicích v chladnější části vysoké pece kondenzují. Jde zejména o zinek, olovo

a kadmium. Obsah těžkých kovů – až 3 % Zn a 1 % Pb řadí vysokopeční kaly mezi nebezpečné odpady, jejichž skládkování je velmi problematické a navíc komplikuje recyklaci těchto jemnozrnných materiálů.

Pro dekontaminaci jemných metalurgických odpadů a následné využití přítomných kovů (především železa a zinku) je nutné znát formy (specie) jednotlivých prvků v materiálu.

Ke studiu těchto forem slouží chemická speciace – speciální analýza. Speciální analýzu lze definovat jako postupné převedení jednotlivých fyzikálně-chemických forem prvku do roztoku selektivním loužením výchozího materiálu a následným analytickým stanovením rozpuštěného kovu. Volbou vnějších podmínek (koncentrace, teploty, pH) lze dosáhnout potřebné selektivity. Vysokopeční kaly obsahují v lehce vyluhovatelných formách přes 70 % Zn a 50 % Pb a jen přibližně 10 % Zn a 15 % Pb zůstává pevně vázáno v matici. Výsledky chemické speciace jsou v dobré relaci s acidifikací materiálu, tj. se změnami vyluhovatelnosti kovů s rostoucí koncentrací iontů H_3O^+ , což lze využít při recyklaci tohoto odpadu.

Chování vysokopečního kalu při okyselování bylo studováno pomocí kontinuální a statické i dynamické diskontinuální metody. Diskontinuální uspořádání umožňuje sledovat závislost vylouženého množství zinku na pH, a tím i pufrační rovnováhy, které se při loužení ustávají. Statické pokusy byly použity ke studiu procesu vyluhování v časovém intervalu potřebném k ustavení rovnovážných podmínek. Dynamické pokusy (za míchání) sloužily k ověření možnosti hydrometalurgické separace zinku z jemných hutních odpadů. Při kontinuálním loužení bylo zjištěno, že vyluhování vysokopečních kalů je řízeno chemickou reakcí na povrchu částic. Pomocí modelu nezreagovaného jádra pak byly stanoveny kinetické parametry rozpouštění zinku, kadmia, olova a železa.

Práce je součástí výzkumného záměru MSM 273500016.

7P-12**MOŽNOSTI ODSTRANĚNÍ ZINKU Z JEMNOZRNÝCH OCELÁRENSKÝCH ODPADŮ POMOCÍ CHLORIDOVÉ HYDROMETALURGIE****PETRA RACKOVÁ a ŠÁRKA LANGOVÁ**

*Katedra chemie, VŠB – Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 708 33 Ostrava-Poruba
petrarackova@seznam.cz*

Největším problémem recyklace jemnozrnných ocelářských odpadů (odprašků a kalů) je odstraňování Zn přítomného ve formě feritů. Za tímto účelem se zkoumají postupy chloridové metalurgie, která má řadu výhod oproti loužení v H_2SO_4 (cit.¹). Chemická metalurgie již byla použita při studiu loužení Zn z lehce dostupných forem i feritů sekvenční extrakcí u odpadů z elektrických obloukových

pecí. K loužení Zn z kalů z tandemových pecí zatím tato metoda použita nebyla.

Cílem této práce byla predikce loužení různých forem Zn z ocelářenských odpadů na základě výsledků chemické speciace a acidifikace v HCl. Zkoumaly se dva typy ocelářenských odpadů – odprašky z elektrických obloukových pecí a kaly z tandemových pecí. Hledaly se podmínky loužení Zn^{II} při minimálním přechodu Fe do roztoku. Za tímto účelem byla provedena chemická speciace a stanovená kyselinová neutralizační kapacita (ANC křivka) k určení pufráčnicích rovnováh zinku a železa.

Z výsledků sekvenčního loužení a po rozdělení forem Zn do jednotlivých specií vyplývá, že ve zředěné HCl dojde u odprašku z elektrické obloukové pece i tandemové pece k vyloužení cca 40 % Zn^{II}. Zbytek zůstává vázán v matici jako ferity a křemičitany a je třeba použít horkého loužení. ANC křivka kalu z tandemové pece ukazuje na vznik pufráčnicích rovnováhy Zn (pH 5–6), kdy se vyluhuje Zn a nedochází k loužení Fe.

U kalů z tandemových pecí je vysoká variabilita zastoupení celkového obsahu Zn v jednotlivých částech tavy (1–13 %) i jeho chemických forem, což komplikuje vývoj metodiky hydrometalurgického loužení². Problematiké je také stanovení Zn v matici jako ZnFe₂O₄ pomocí RTG difrakce, kde ruší Fe₃O₄ a výsledky je třeba ověřit Mösbauerovou spektroskopií.

Kombinací metod chemické speciace a acidifikace lze odhadnout podmínky sekvenčního loužení Zn ve zředěné kyselině a za horka v koncentrované kyselině tak, aby se minimalizoval přechod Fe do roztoku.

LITERATURA

1. Winand R.: Hydrometallurgy 27, 285 (1991).
2. Melecký J., Čtvrtníček A.: Hutník 5, 166 (1989).

7P-13

UTILIZATION OF WASTE PAPER FOR SOLID FUEL PRODUCTION

DANIEL TENKRÁT^a, ONDŘEJ PROKEŠ^a, HANS W. SCHRÖDER^b, and WOLFGANG NAUNDORF^b

^aICT Prague, Department of Gas, Coke and Air Protection, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic, ^bTU Bergakademie Freiberg, Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umweltverfahrenstechnik und Agglomerationsstechnik, Leipziger Strasse 28, 09596 Freiberg, Deutschland
daniel.tenkrat@vscht.cz

The consumption of paper is affected by the standard of living and a strong dependence on GDP growth can be observed. Czech Republic belongs to the 19th rank in Europe with the consumption of 90 kg paper per capita

and annum. Producers of paper are overloaded by waste paper (not only from inland sources), and so more than 50 % of paper from municipal waste is landfilled.

The aim of this project is to develop a suitable solid fuel from paper which could not be recycled. Two different methods, high pressure agglomeration with a hydraulic press and a rotary die press, were used for paper compaction.

As a base material a mixture of the four commonest paper types (newspaper, carton, coated paper and office paper) was used. The compaction was carried out with pure paper (binderless compaction) and with paper in a mixture with lignite and sawdust in various ratios. These two components were added in order to improve the agglomeration and the combustion characteristics. The fuel was fabricated in three stages: (i) size reduction by shredding and grinding, (ii) mixing the components and (iii) compaction into cylindrical briquettes of 50 mm diameter and 20 mm length or cylindrical pellets of 8 mm diameter and approximate length 15 mm. Basic fuel characteristics including chemical analysis and physical characterization were determined.

7P-14

MONITORING IMISIÍ SÍRY A DUSÍKA V AGROEKOLOGICKY VÝZNAMNÝCH LOKALITÁCH SLOVENSKA

PETER LAZOR^a, JÁN TOMÁŠ^a, TOMÁŠ TÓTH^a, ALENA VOLLMANNOVÁ^a a LADISLAV DUCSAY^b

^aKatedra chémie, FBP SPU v Nitre, ^bKatedra agrochémie a výživy rastlín, FAPZ SPU v Nitre, Tr. A. Hlinku 2, 949 01 Nitra
Peter.Lazor@uniag.sk

Negatívnym javom priemyselnej činnosti a spaľovania uhlia je exhalovanie veľkého množstva tuhých a plyných emisii do ovzdušia s vplyvom na poľnohospodársku výrobu v kontaminovaných oblastiach¹. V rámci SR stacionárne a mobilné zdroje v 2002 emitovali takmer 38,6 tis. ton TZL, 102,2 tis. ton SO₂ a 101,9 tis. ton NO_x (cit.²). Medzi regióny najviac postihnuté imisiami patrí horná Nitra (oblasť Elektrárne Nováky), kontaminovaná zlúčeninami síry, dusíka a ťažkými kovmi³. Táto oblasť zasahuje do okresov Prievidza, Partizánske, Topoľčany a Nitra. Z pohľadu znečistenia ovzdušia bolo v 1998 emitovaných takmer 51 tis. ton základných znečisťujúcich látok⁴. V 2001 bolo v Nitrianskom kraji⁵ exhalovaných takmer 4600 t SO₂ a 3700 t NO_x a Trenčianskom kraji 45 tis. ton SO₂ a 10 tis. ton NO_x (cit.⁶).

Cieľom práce bolo meranie koncentrácií antropogénnych zlúčenín SO₂ a NO_x v poľnohospodárskych oblastiach Slovenska so zreteľom na hornonitriansky región v imisnom areáli Elektrárne Nováky (Bystričany, Diviaky

nad Nitricou), v rokoch 2000–2003. Meranie zlúčenín SO₂ sme realizovali sorpčno – kumulatívnu metódou. Zlúčeniny NO_x sme merali difúznou metódou. Výsledky sme vyjadrili ako plošný spad SO₂ ktorý predstavoval za obdobie 1.1.2000–31.12. 2003 na stanovišti Bystričany 18,8 mg.m⁻².d⁻¹SO₂ a Diviaky 17,6 mg.m⁻².d⁻¹SO₂. Hodnoty spadu zlúčenín SO₂ sme prepočítali na obsahovú koncentráciu: Bystričany 23,6 µg.m⁻³ SO₂; Diviaky 22,7 µg.m⁻³ SO₂. Namerané zmeny koncentrácií SO₂ počas vegetačného a mimovegetačného obdobia korešponujú s teoretickými zákonitosťami spadu a závisia od meteorologickej situácie. Priemerné obsahové koncentrácie zlúčenín dusíka počas celého sledovaného obdobia boli v lokalite Bystričany 27,3 a Diviaky 26,4 µg.m⁻³ NO_x. Vzhľadom na synergický acidifikačný účinok imisí síry a dusíka v ekosystémoch, sledované lokality počas celého obdobia boli kontaminované nasledovne: Bystričany 50,9 µg.m⁻³ SO₂ + NO_x; Diviaky 49,1 µg.m⁻³ SO₂ + NO_x.

Aproximácia výsledkov v praxi spočíva v konkrétnej charakteristike daných lokalít z pohľadu veľkosti ich kontaminácie polutantmi SO₂ a NO_x a následne pri priamom hodnotení územia z pohľadu kritickej úrovne a depozície síry, ako sekundárnych ekologických depozičných limitov.

LITERATÚRA

1. Lazor P, Tomáš J., Tóth T.: *Ekochemické hľadiská znečisťovania ovzdušia zlúčeninami síry*, str. 156. SPU, Nitra 2001.
2. *Správa o kvalite ovzdušia a podiele jednotlivých zdrojov na jeho znečisťovaní v Slovenskej republike 2002*, 1. vyd., 176 str. MŽP SR, SHMÚ, Bratislava 2003.
3. *Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2002*. 1. vyd., 248 str. MŽP SR, SAŽP, Bratislava 2003.
4. *Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 1998*. 1. vyd., 172 str. MŽP SR, SAŽP, Bratislava 1999.
5. *Správa o stave životného prostredia Nitrianskeho kraja v roku 2002*. 1. vyd., 186 str. SAŽP, Banská Bystrica 2003.
6. *Správa o stave životného prostredia Trenčianskeho kraja v roku 2002*. 1. vyd., 193 str. SAŽP, Banská Bystrica 2003.

7P-15

ZNEČISŤUJÚCE LÁTKY V PRAŠNOM SPADE LOKALITY NOVÉ ZÁMKY

**ANDREA VARGOVÁ^a, MELÁNIA
FESZTEROVÁ^b a IVAN BELKO^c**

^aKatedra ekológie a environmentalistiky, ^bKatedra chémie, FPV UKF, Tr. A. Hlinku 1, 949 74 Nitra, ^cVýskumný ústav zeleninársky, Andovská 6, 940 01 Nové Zámky

mfeszterova@ukf.sk

Snaha ľudstva o predĺženie strednej dĺžky života je podmienená dobrým zdravím a na jeho udržanie sú potrebné určité životné podmienky, ktoré ho zabezpečia. Jednou z nich je aj kvalita aj čistota ovzdušia, ktoré dýchame a ktorá sa odráža aj na ostatných, prírodných zložkách životného prostredia¹. Veľký a pozitívny prínos na udržanie požadovanej kvality ovzdušia predstavuje monitoring ovzdušia, či už v okolí veľkých závodov vypúšťajúcich množstvo rôznorodých plynných exhalátov, alebo pri rôznych ľudských činnostiach, ktoré sa podieľajú na znečisťovaní životného prostredia².

V tejto práci predkladáme prehľad o zaťažení ovzdušia mesta Nové Zámky ťažkými kovmi v prašnom spade. Kontaminácia ovzdušia sa sledovala počas rokov 1983–2001, pričom sa v odobratých vzorkách analyzovali koncentrácie nasledovných ťažkých kovov: Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V a Zn. V posledných rokoch sa sledovali aj zmeny koncentrácie oxidov dusíka na dvoch monitorovacích stanovištiach (Trnovec nad Váhom, Duslo, a. s. Šaľa) z dôvodu blízkosti najväčšieho chemického závodu v Nitrianskom kraji – Duslo, a. s. Šaľa, ktorý ovplyvňuje ovzdušie mesta na celom území, zvlášť v smere prevládajúcich severozápadných vetrov. Význam monitorovanej situácie odráža vzájomné vplyvy a reakcie sledovaných polutantov. Z analyzovaných výsledkov vyplývajú nízke hodnoty s klesajúcou tendenciou pri: vanáde, medi a kobalte. Rovnaké hodnoty sa počas sledovaného obdobia stanovili pri nikli a chróme. Najvyššie hodnoty boli namerané pri zinku a olove. Zvyšujúca koncentrácia bola v prašnom spade analyzovaná za posledných desať rokov v prípade kadmia. Nameraná koncentrácia oxidov dusíka bola závislá od výrobnjej sféry a od použitého paliva (uhlie, zemný plyn). V jesenných a zimných mesiacoch boli namerané zvýšené hodnoty priemernej koncentrácie v dôsledku vykurovacieho obdobia.

Táto práca vznikla s podporou CGA grantu č. VI/14/2003.

LITERATÚRA

1. Jedlovská L., Noskovič J., Jausch M.: *Cudzorodé látky v životnom prostredí*. Str. 95. SPU, Nitra 2000.
2. Hegedúsová A., Gašparík J., Hegedüs O.: Chem. Listy 94, 826 (2000).

7P-16**SORPČNÍ VLASTNOSTI JÍLOVÝCH MINERÁLŮ****ZUZANA NAVRÁTILOVÁ a LENKA VACULÍKOVÁ***Ústav geoniky AV ČR, Studentská 1768, 708 00 Ostrava
navr@ugn.cas.cz*

Iontově-výměnné a sorpční vlastnosti jílových minerálů byly již dostatečně studovány a byla navržena řada modelů pro komplexní popis těchto reakcí. Klasické „batch“ techniky studia sorpce v suspenzích látek neumožňují rozlišit sorpci či iontovou-výměnu probíhající na makročásticích pevných jílu a na úrovni koloidních částic mikro- až nanorozměrů. Navíc těmito technikami nelze přímo studovat interakce pevných minerálů nebo huminových kyselin, které vykazují rozdílné výsledky od interakcí probíhajících v suspenzích nebo roztocích^{1,2}. Jílové minerály se v zemské kůře mohou vyskytovat v podobě mikro- až nanočástic, koloidů nebo tenkých filmů, je tedy nutné studovat sorpční a iontově-výměnné vlastnosti mikročástic jílových minerálů. V této oblasti se mohou uplatnit uhlíkové modifikované elektrody, pomocí nichž lze studovat reakce přímo na povrchích mikro až nanočástic^{3,4}.

Mikronové částice montmorillonitu, kaolinitu a vermikulitu byly připraveny mechanickými technikami, jednotlivé frakce byly analyzovány pomocí FTIR spektroskopie. Byl zjištěn vliv mletí a sedimentace na charakter IR spekter jílových minerálů, dochází tedy ke změně struktury jílového minerálu.

Charakterizace kationtové a aniontové výměnné sorpce na jílových minerálech byla prováděna pomocí uhlíkových pastových elektrod modifikovaných vybranými jílovými minerály. Voltametrické studium sorpce mědi, rtuti a chlorokomplexů rtuti a zlata bylo porovnáno s hodnotami kationtové a aniontové výměnné kapacity jílových minerálů. Vliv huminových látek na sorpční vlastnosti jílových minerálů byl studován pomocí sorpce mědi.

Kromě anorganických látek byla studována sorpce organických látek, konkrétně methyloranže a iontového asociátu tvořeného látkami Orange II a cetylpyridinium chlorid (CPC). Výsledky získané sorpcí methyloranže ukazují na nespecifickou sorpci tohoto organického aniontu na montmorillonit. Sorpce CPC na jílové minerály by poskytla metodu vhodnou ke stanovení kationaktivních látek typu CPC.

Práce byla vypracována s podporou projektu AV ČR K 3012103 Programu rozvoje badatelského výzkumu v klíčových oblastech vědy.

LITERATURA

1. Navrátilová Z., Kula P.: Anal. Chim. Acta 273, 305 (1993).
2. Kula P., Navrátilová Z.: Geologica Carpathica – Series Clay 5, 49 (1996).

3. McKenzie K. J., Asogan D., Marken F.: Electrochem. Commun. 4, 819 (2002).
4. Hamelmann T., Lohrengel M. M.: Electrochimica Acta 47, 117 (2001).

7P-17**ŽELEZANY – ZÁRUKA KVALITY VODY V BUDÚCNOSTI****MICHAELA BENOVÁ a JÁN HÍVEŠ**

*Katedra anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
michaela.benova@stuba.sk*

Napriek tomu, že prvá zmienka o príprave železanu je už z roku 1702, až v súčasnosti zaujal najmä svojimi oxidačnými vlastnosťami, ktoré predurčujú jeho použitie v oblasti čistenia pitnej a odpadovej vody. Železany sú schopné oxidovať vo vode relatívne stabilné organické zlúčeniny, bez vzniku vedľajších karcinogénnych alebo mutagénnych zlúčenín, ako je to v prípade bežne používanej chlorácie. Jediným produktom redukcie železanu je Fe(OH)₃, ktorý sa vyznačuje dobrou adsorpčnou a koagulačnou schopnosťou, takže je schopný z vody odstrániť nielen zvyškové organické zlúčeniny, ale aj ťažké kovy.

Vo všeobecnosti sa môžu železany pripraviť tromi spôsobmi:

- a) suchou oxidáciou, tavením oxidov železa v prúde kyselíka, v silne alkalickom prostredí,
- b) mokrou oxidáciou železitých solí chlórnanom alebo chlórnom, v silne alkalickom prostredí,
- c) elektrochemickou metódou, anodickou oxidáciou liatiny v prostredí NaOH alebo KOH, resp. ich zmesi ako elektrolytu.

Táto práca je realizovaná s finančnou podporou v rámci grantu NATO č. EST.CLG 979931.

7P-18**VYUŽITÍ EXTRAKCE MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ KE STANOVENÍ TERGITOLU VE VZORČÍCH VODY****KAREL KOMÁREK^a, MIRKA ŠAFAŘÍKOVÁ^b, LUCIE PTÁČKOVÁ^b, TOMÁŠ HUBKA^a a IVO ŠAFAŘÍK^b**

^aKatedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bÚstav ekologie krajiny AV ČR, Na

Sádkách 7, 370 05 České Budějovice
karel.komarek@upce.cz, mirkasaf@uek.cas.cz

Byla vypracována metoda pro stanovení Tergitolu (NP9EO) a dalších obdobných průmyslově vyráběných oxyethylovaných 4-nonylfenolů ve vodě přímo spektrofotometricky při 276 nm. Tento typ sloučenin tvoří významnou skupinu neionických tenzidů.

Před touto analytickou koncovkou byla provedena izolace a zakoncentrování stanovovaných analytů pomocí extrakce magnetickou tuhou fází. Pro tyto účely byly laboratorně připraveny magnetické adsorbenty na bázi aktivního uhlí Chezasorb typu B a S, poly(fenylenuoxidu) (PFO) oxidu hlinitého a polyamidu DPA-6S. Aktivní uhlí bylo zabudováno do magnetického komplexu v průběhu precipitace iontů železa v alkalickém prostředí, PFO tavením s ϵ -kaprolaktanem v přítomnosti magnetických oxidů železa¹ a polyamid DPA-6S postmagnetizací vodnou magnetickou kapalinou². Byly ověřovány různé modifikace uvedených postupů s ohledem na jejich reprodukovatelnost, velikost a stabilitu připravených částic. Střední velikost použitých částic byla kolem 100 μm , u magnetického uhlí typu B 180 μm . Postupnou úpravou postupů pro přípravu magnetických sorbentů stoupla výtěžnost obohacovacího procesu u studované třídy látek, např. u aktivního uhlí typu S na 97 %, u PFO na 99 % a u DPA-6S na 89 %.

Testování sorpčních vlastností připravených sorbentů bylo prováděno s 10 ml modelového vodného roztoku zvoleného analytu, ke kterému bylo přidáváno zvolené množství suspenze sorbentu. Tato směs byla po určité době intenzivně promíchávána buď v mikrotřepáče Vortex a nebo rotačním pohybem v třepáče Dynal. Ze sorbentu, odseparovaného magnetickým způsobem, byly adsorbované analyty eluovány 1 až 3 \times , vždy 1 ml ethylalkoholu, v mikrotřepáče Vortex.

Za nalezených optimálních podmínek byly stanoveny výtěžnosti celého obohacovacího postupu. Tyto podmínky byly použity pro vlastní stanovení Tergitolu ve vodných vzorcích.

Autoři děkují GA ČR za finanční podporu práce – granty č. 203/03/1070 a 203/03/1028.

LITERATURA

1. Šafařík I., Šafaříková M., Buřičová V.: Collect. Czech Chem. Commun. 60, 1448 (1995).
2. Massart Z.: IEEE Trans. Magn. 17, 1247 (1981).

7P-19

NOUZOVÉ ZÁSOBOVÁNÍ PITNOU VODOU PŘI MIMOŘÁDNÝCH UDÁLOSTECH

IVAN MAŠEK, MARTA LEVIČKOVÁ a KAMILA ŠPAČKOVÁ

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno
masek@fch.vutbr.cz

Rozvoj lidské společnosti je úzce spjat s živelnými pohromami a mimořádnými událostmi antropogenního původu. Každý den dochází k situacím, při nichž jsou způsobovány nenávratné škody na lidských životech a zdraví, na majetku a v neposlední řadě na životním prostředí, které se neustále zhoršuje. Většinou tyto nežádoucí pohromy a události, stejně jako řada dalších, teroristické útoky nebo různé životní epizody jednotlivců, či skupin lidí, jsou doprovázeny situacemi, kdy se lidé ocitnou bez dostatku pitné vody, resp. mají k dispozici vodu, jejíž kvalita není známá. Pokud by se člověk v této situaci nacházel delší dobu, několik dní, mohla by dehydratace lidského organismu skončit fatálně, stejně jako konzumace neprovoěřené vody, bez možnosti její předchozí úpravy. Na druhé straně je nutno si uvědomit, že není možné pro všechny předpokládané případy zabezpečit kvalitní úpravny vody, jež by svou kapacitou vyhovovaly. Proto se jeví jako možné řešení využít elektrolyticky upravený roztok kuchyňské soli, u níž by mechanické nečistoty byly odstraněny filtrací.

Při studiích byla sledována kvalita roztoků chloridu sodného v rozsahu koncentrací $c = 0,001$ až $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Elektrolyza byla prováděna při vstupním napětí 1,5 až 24 V. U všech roztoků byly po skončení elektrolyzy a dále po 1, 7 a 28 dnech sledovány tyto parametry: obsah aktivního chloru (ČSN 83 0520, část 18, metoda jodometrická), acidita roztoku z anodové prostoru (ČSN 83 0530, část 13), alkalita roztoku z katodového prostoru (ČSN 83 0530, část 12), pH a vodivost.

Z experimentálních výsledků je patrné, že vodivost, acidita, alkalita a pH roztoků jsou parametry poměrně stálé. Obsah aktivního chloru v alkalickém roztoku zůstal téměř nezměněn, zatímco v kyselém roztoku došlo k jeho značnému úbytku. Dekontaminační účinnost byla ověřena na dvou organofosforových látkách, (4-nitrofenyl)-difenylfosfátu a paradoxonu. Dále byla účinnost elektrolyzy studována na bakteriích *Escherichia coli*.

Experimentálně byla zjištěna srovnatelná odmořovací a desinfekční účinnost s chlornanovými roztoky.

LITERATURA

1. Špačková K.: *Diplomová práce*. VUT v Brně, Brno 2002.
2. Levičková, M.: Studium dekontaminace vody elektrolyzou roztoku chloridu sodného. [DP], VUT v Brně, Brno, 2003.
3. Mašek I., Mika O.: *Proceedings of the NBC Symposium, 15–18 June 2003, Jyväskylä, Finland*, str. 183, 2003.
4. Mašek I., Špačková K., Levičková M.: *Conference Proceedings Industry Technology Environment ITE 2003, Moskva, Russia*, str. 371, 2003.
5. Mašek I., Špačková K., Levičková M.: Chem. Listy 97, 824 (2003).

7P-20**REMOVAL OF Ni(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING NATURAL MAGNETITE**

MIROSLAVA VÁCLAVÍKOVÁ^a, MAREK MATIK^a, GEORGE GALLIOS^b, PANGIOTIS MISAELIDES^b, STEFAN JAKABSKY^a, and SLAVOMÍR HREDZÁK^a

^a*Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia,* ^b*Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, GR-54124 Thessaloniki, Greece*
matik@saske.sk

Because of the importance in the field of environmental engineering, study of metal ion adsorption on magnetic carriers has lately received interest. Heavy metals are defined as those metals generally considered to be of sufficient distribution and abundance and to be in some way environmentally or biologically significant as a toxic substance¹. These toxic metals are released into natural waters by industrial and domestic waste-water discharges². Due to their toxicity maximum concentration levels (MCL) have been set for each of these metals. Therefore, wastewaters should be treated for the removal of heavy metals to concentrations below their respective MCL's. Several methods have been used for their removal from wastewaters, among them sorption processes. The soluble toxic ions are usually sorbed on a suitable solid sorbent and the metal loaded solid is separated from the liquid phase by a solid/liquid separation process e.g. sedimentation, filtration, centrifugation, flotation, etc. However, there are situations where this separation is quite difficult and/or expensive. The use of magnetic materials as sorbents has the advantage that the solid/liquid separation step can be easily done with magnetic separators.

In this study, the use of natural magnetite with a particle size of 100% – 40mm for the removal of nickel, a toxic heavy metal from model water solutions has been investigated. The effect of magnetite concentration, agitation time, pH of the solution, and nickel initial concentration on nickel removal from the solution have been examined. All the adsorption experiments were conducted at ambient temperature (about 20 °C) in a rotary shaker for 24 hours at constant ionic strength (0.01 M-NaNO₃). In order to choose a suitable pH value for studying the nickel adsorption on magnetite the thermodynamic equilibrium diagram of nickel for a total concentration of 150 mg.l⁻¹ and a constant ionic strength has been constructed with the computer program Mineql Plus. In order to investigate the nature of Ni sorption on magnetite the zeta potential of the material in the presence and absence of Ni cations has been studied at pH values 2 to 10. The point of zero charge of magnetite was at pH 3.5. Presence of a 100 mg.g⁻¹ Ni does not change significantly the sorbent charge and it shows the absence of specific sorption. Ni is sorbed on

natural magnetite by physical sorption forces with the sorption capacity of 65 mg Ni g⁻¹ of magnetite at pH 5.5.

The work presented by this paper was funded by the Slovak Grant Agency VEGA under Project No 2/2105/22 and by the State order of the Research and Development No. SO-03: The Development of Materials by using of Mineral Biotechnologies, Mechanochemical and Chemical Technique.

REFERENCES

1. Lester J. N.: *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. CRC press, Boca Raton 1987.
2. Patterson J. W., Passimo R.: *Metals Speciation and Recovery*. Lewis Publishers, Chelsea 1987.

7P-21**PŘEDÚPRAVA VODNÝCH VZORKŮ EXTRAKCÍ MAGNETICKOU TUHOU FÁZÍ ZA ÚČELEM STANOVENÍ ESTERŮ FTALOVÉ KYSELINY**

KAREL NAHRABECKÝ^a, MIRKA ŠAFARÍKOVÁ^b, KAREL KOMÁREK^a a IVO ŠAFARÍK^b

^a*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra analytické chemie, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice,* ^b*Ústav ekologie krajiny AV ČR, Na sádkách 7, 370 05 České Budějovice*
nahrabecky@seznam.cz, mirkasaf@uek.cas.cz

Tato práce pojednává o novém, rychlém, jednoduchém a finančně nenáročném postupu předúpravy a zakoncentrování esterů ftalové kyseliny z vodných vzorků pro kvantitativní analýzu. K tomuto úkolu byl zvolen princip metody extrakce magnetickou tuhou fází s použitím magneticky modifikovaných tuhých sorbentů. Jako sorbenty byly zkoušeny dva magnetické deriváty aktivního uhlí s různým stupněm hydrofility, magnetická modifikace poly(fenylenuoxidu) (PFO), magneticky modifikovaný oxid hlinitý a magneticky modifikovaný polyamid (DPA). Jednotlivé sorbenty byly zkoušeny vždy pro analýzu skupin esterů ftalové kyseliny o podobné polaritě, tj. di-iso-propylftalát, di-*n*-propylftalát, di-iso-butylftalát a di-*n*-butylftalát jako skupina jedna a skupina druhá s méně polárními di-iso-oktylftalátem a bis(2-ethylhexyl)ftalátem.

Práce s magneticky modifikovanými sorbenty má svá značná specifika oproti klasické extrakci tuhou fází. Magneticky modifikované sorbenty byly z důvodu zajištění dostatečného styku s extrahovaným prostředím požívány v práškové formě a pro jejich rovnoměrné rozptýlení po celém extrahovaném objemu byl používán vortexový způsob míchání.

Separace sorbentů z vodného prostředí byla prováděna pomocí vnějšího magnetického pole. Pro eluci nasorbovaných látek byl použit methanol a stejný způsob míchání.

Pro určení koncentrací v takto získaných extraktech byla použita kapilární plynová chromatografie. Za účelem zjištění vhodných podmínek extrakce byla sledována závislost výtěžnosti na dobách styku: sorbent – vzorek a sorbent – methanol. Pro první polárnější skupinu ftalátů (viz výše) byl vhodným sorbentem PFO a pro druhou skupinu se ukázal jako nejvhodnějším DPA. Již dříve zmíněnou „optimalizací“ podmínek extrakce ze směsi bylo dosaženo těchto výtěžností: di-iso-propylftalát 90 ± 10 %, di-*n*-propylftalát 70 ± 6 %, di-iso-butylftalát 80 ± 10 %, di-*n*-butylftalát 55 ± 5 % a bis (2-ethylhexyl)ftalát 50 ± 5 %.

Poděkování za podporu naší práce patří GA ČR – grant č. 203/03/1070.

7P-22 INTERAKCE BENTONITOVÝCH MATERIÁLŮ, VODY A KOROZIVZDORNÉ OCELI ZA ZVÝŠENÉ TEPLoty

RADEK VAŠÍČEK a EVA HYNKOVÁ

*Centrum experimentální geotechniky, Fakulta stavební
ČVUT, Thákurova 7, 166 29 Praha ra-
dek.vasicek@fsv.cvut.cz, evi.bednarova@seznam.cz*

V rámci výzkumu těsnících materiálů pro hlubinné úložiště radioaktivního odpadu probíhá v Centru experimentální geotechniky (CEG) měření termofyzikálních veličin za podmínek předpokládaných v těsnící bariéře po vložení kontejneru s vyhořelým palivem. To se týká zejména následného zvýšení teploty a případného sycení vodou. Jako těsnící materiál jsou zkoumány různé druhy bentonitů, a to zejména v lisované podobě.

V průběhu testů za zvýšených teplot a při sycení vzorku syntetickou granitickou vodou došlo k problémům spojených s neočekávanou korozi částí zkušební komory vyrobené z korozivzdorné oceli 17 246 (ČSN) a posléze i X6CRNITI18-10 (EN). Vzhledem ke snaze osvětlit daný problém byly při následných testech zalisovány do bentonitových tvárnic vzorky (ocel ČSN tř. 11) pro studium korozních účinků bentonitů a odebírány vzorky sytící vody (před a po testu). K sycení byla využita opět syntetická granitická voda.

Hmotnostní úbytky korozi pro ocel tř. 11, která je užívána jako standard pro korozní testy, se pro směs 75 % Mg-Ca bentonitu (lokalita Rokle), 5 % grafitu a 10 % křemitého písku (směs) pohybují okolo 1,7 % při zkoušce probíhající 35 dnů. Navzdory korozi nejen prstence zkušebního zařízení, ale i vzorků zalisovaných do tvárnic nebyla zjištěna přítomnost železa v sytící vodě po zkoušce. Z toho lze usuzovat, že korozní produkty jsou buď sorbovány na bentonity nebo se vylučují v nerozpustné formě, což brání jejich migraci.

Pórová voda dále obsahuje velké množství Na^+ kationtů, a to jak u směsi, tak i u bentonitu MX-80 (Na bento-

nit). Dále jsou zastoupeny Mg^{2+} a K^+ . U MX-80 je obsah K^+ je značně vyšší. Obsah kationtů v sytící vodě před a po zkoušce byl stanoven metodou AAS. Z výsledků analýz lze usuzovat na složení pórové vody bentonitů v modelovaných podmínkách.

Výzkum byl realizován za podpory grantů GA ČR 103/02/0142, 103/02/0143.

7P-23 VLIV HUMINOVÝCH KYSELIN NA STANOVENÍ KOVŮ TECHNIKOU DIFÚZNÍHO GRADIENTU V TENKÉM FILMU

**VERONIKA SMETKOVÁ^a, BOHUMIL
DOČEKAL^b a HANA DOČEKALOVÁ^a**

*^a Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00
Brno, ^b Ústav analytické chemie, Akademie věd ČR, Veverí
97, 611 42 Brno
smetkova@fch.vutbr.cz*

Obsah kovů v životním prostředí v důsledku rozvoje průmyslové činnosti neustále vzrůstá. Jejich dostupnost pro živé organismy však závisí na charakteru přírodního systému, ve kterém se nacházejí. Významnou roli při tom zaujímají především látky, které jsou schopny kovy vázat. Velmi důležitou skupinou uvedeného typu látek jsou huminové kyseliny (HA). Vazba kov-HA je environmentálně velmi významná, neboť může ovlivňovat toxicitu kovů a jejich dostupnost. Během posledních desetiletí je proto otázce vlivu HA na dostupnost kovů věnována řada vědeckých publikací.

Předkládaná práce se zabývá studiem vlivu přítomnosti HA v roztocích na stanovení kovů novou vzorkovací gelovou technikou – technikou difúzního gradientu v tenkém filmu (DGT, Diffusive Gradient in Thin film).

DGT technika umožňuje *in situ* měření koncentrace mobilních chemických forem kovů ve vodách a hmotnostních toků kovů v pórových vodách sedimentů a půd. Je založena na difúzi DGT-měřitelných forem kovů polyakrylamidovým gelem známé tloušťky a jejich následné vazbě vhodným sorbentem (Chelex 100). Množství vázaného kovu je stanoveno po jeho eluci HNO_3 metodou ET AAS či ICP AES. Na základě Fickových difúzních zákonů je možno vyhodnotit střední koncentrace či hmotnostní toky kovů ve sledovaných systémech.

Výsledky sledování časové závislosti množství kovů stanovených DGT technikou v roztocích s různým obsahem HA ukázaly, že DGT měření není závislé na čase. Je však silně ovlivněno koncentrací HA v systému. K objasnění výsledků byl vypracován teoretický model vlivu vedlejších reakcí na vazbu kovů v sorpčním gelu potvrzující předpoklad, že množství stanovených kovů je závislé na rovnováhách uplatňujících se v DGT vzorkovací jednotce a expozičním roztoku při měření.

7P-24

GENOTYPE VARIABILITY IN THE RELATIONSHIP TO HEAVY METALS INTAKE**K. JOMOVÁ^a, A. VOLLMANNOVÁ^b,
A. HEGEDŮSOVÁ^a, and M. MOROVIČ^c**

^aDepartment of Chemistry, Constantine the Philosopher University, Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, ^bDepartment of Chemistry, Slovak Agriculture University, Tr. A. Hlinku 2, 949 74 Nitra, Slovak republic, ^cDepartment of Botany and Genetics, Constantine the Philosopher University, Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, Slovak Republic
kjomovavukf.sk, Alena.Vollmannova@uniag.sk

The heavy metals with the high level of biotoxicity belong to the soil pollutants, which penetrate the food chain through plants. Some studies confirmed the presence of increased amounts of heavy metals in plants grown on contaminated soil^{1,2}. On the other hand, some plants have the ability to grow in sites where soils contain greater than background amounts of heavy metals³. The heavy metals input from soil into the plants depends on the quality of soil and on the species and genotype of plant. The aim of this work was to observe the variability within the different genotypes of chickpea (*C. arietinum* L.) in the relationship to heavy metals intake (Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Cd). The seeds obtained from the Gene bank of Slovak Republic in Piešťany come from Syria (Akcin, FLIP 83-47C, FLIP 83-71C, FLIP 83-98C, FLIP 84-15C, Ghab1), Spain (CA2156) and India (ICC 4958). The acid contaminated soil from locality Prenčov was used in the vegetation pot experiments. The soil analysis showed the enhanced amounts of some heavy metals. The Pb and Cd content exceeded the indication C values for soil sanitation (Pb 4,5-times, Cd 1,3-times). The Zn content was 4,5-times higher than indication B value and Cu content was 3,8-times higher than A₁ reference value. The Co, Ni and Cr contents were below their background values. The lowest amounts of the heavy metals in overground biomass were in genotype CA2156. The content of majority heavy metals was below limits with the exception of the Zn content (23 % increasing), Pb content (3,8-times higher) and Cd content (2,4-times higher), but these increased amounts represent the lowest values within all genotypes. In the seeds of all genotypes the Cu, Cr and Ni contents were below the legislative given limits, but the Pb and Cd contents exceeded the limit amounts considerably. The values of other metals varied within genotypes, but the amounts in genotypes CA2156 and FLIP83-98C belonged to the smaller ones. The higher concentrations were observed in genotype Ghab1. Despite the fact that these preliminary results showed the genotype variability in the relationship to the heavy metals input, their statistical verification is needed and on the basis of obtained results the genotypes with the lowest heavy metals content in plants will be tested in the field conditions.

REFERENCES

1. Tóth T.: *Foreign substances in the environment*. Str. 210. SPU 2002.
2. Eriksson J., Ledin S.: *Water, Air, and Soil Pollutin 114*, 171 (1999).
3. Peralta J. R.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 66, 727 (2001).

7P-25

ELIMINACE CHEMICKÉ SPOTŘEBY KYSLÍKU POMOCÍ TERMOFILNÍCH BAKTERIÁLNÍCH SYSTÉMŮ**L. BABÁK, Š. BEZDĚKOVÁ a E. VÍTOVÁ**

ÚPCHBT, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 61200 Brno
babak@fch.vutbr.cz

Ekologická šetrnost potravinářských výroby všeho druhu se dostává do popředí teprve v posledních letech. Problémy způsobuje především průmyslový odpad, jehož likvidace je poměrně nákladná. Čištěním odpadů lze rozumět po stránce technologické především odstranění nebo maximální snížení obsahu organických látek (vyjádřených jako chemická či biologická spotřeba kyslíku, t.j. CHSK, resp. BSK), dusíkatých látek a fosforu. Využití aerobních termofilních bakteriálních populací je jednou z možností eliminace znečištění odpadních vod z potravinářského průmyslu. Tyto procesy jsou charakterizovány nízkými růstovými výtěžky způsobenými vysokými požadavky buněk na maintenance potřeby a vysokými biodegradacími rychlostmi. Pozoruhodná je u těchto systémů nízká rychlost tvorby kalu, která je srovnatelná s čistícími procesy vedenými anaerobním způsobem. Kultivační teplota se pohybuje kolem 60 °C, čímž se řeší zároveň i problém přítomnosti patogenních mikroorganismů v odpadech, které jsou za těchto podmínek inaktivovány. Vzhledem k nízké koncentraci rozpuštěného kyslíku při těchto vysokých teplotách je však potřeba dostatečně účinné aerační zařízení. Problémem je ovšem značná spotřeba energie na udržení kultivační teploty, čímž se procesní náklady neúměrně navyšují. Tento aspekt je schopný vyřešit tzv. auto-termální proces, který však má své specifické podmínky a omezení. Dostatečná izolace reaktoru se jeví být samozřejmostí.

Vlastní experiment spočíval ve studiu poklesu CHSK a ve sledování koncentrace biomasy v různých kultivačních systémech směsných termofilních aerobních bakterií (vsádka, přítokovaný systém, kontinuální kultivace). Složení syntetického média bylo optimalizováno a jako uhlíkatý zdroj byla zvolena laktosa. Výzkum byl prováděn v laboratorním fermentoru BIOSTAT B s pracovním objemem 2 l.

7P-26

KONTAMINÁCIA EKOSYSTÉMU LESA V OKOLÍ ZÁVODU ŽELEZIARNE PODBREZOVÁ, A.S. VYBRANÝMI ŤAŽKÝMI KOVMÍ**JARMILA KMEŤOVÁ^a, RÓBERT HLAVÁČIK^a a MAREK SKORŠEPA^b**^aKatedra chémie Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40 974 01 Banská Bystrica, ^bÚstav ekológie lesa SAV, Štúrova 2, 960 53 Zvolen
kmetova@fpv.umb.sk, skorsepa@sav.savzv.sk

Kontaminácia ekosystémov ťažkými kovmi sa stáva globálnym environmentálnym problémom. Príčinou je ich antropogénna mobilizácia z rudných aj nerudných ložísk a ich násilná redistribúcia v iných zložkách životného prostredia – v pôde, vode, ovzduší, a teda aj v celej biosfére^{1,2}. Naším cieľom bolo zistiť kontamináciu ekosystému lesa v okolí závodu Železiarne Podbrezová, a.s. vybranými ťažkými kovmi – zinkom, kadmíom, olovom a meďou. Uskutočnili sme lokálny účelový monitoring lesa v tejto oblasti podľa pravidiel systému monitoringu lesa na Slovensku. Monitorované boli obidve strany doliny. Na každej strane boli zvolené tri odberové miesta pre odber ihličia smreka obyčajného a tri miesta pre odber listov buka lesného v súlade s metodikou odberu určenou príslušnou normou. V asimilačných orgánoch drevín boli kovy stanovené metódou galvanostatickej rozpúšťacej chronopotenciometrie³ prístrojom EcaFlow. Vo vzorkách asimilačných orgánov boli namerané tieto priemerné [mediánové] koncentrácie jednotlivých ťažkých kovov v mg.kg⁻¹ suchej hmotnosti: v listoch buka lesného: Zn 54,971 [55,818]; Cd 0,0817 [0,087]; Pb 4,095 [3,662]; Cu 5,118 [5,152]; v ihličí smreka obyčajného: Zn 65,761 [55,977]; Cd 0,188 [0,165]; Pb 2,2187 [1,9785]; Cu 2,08 [1,642]. Keďže neexistujú legislatívne limity pre obsah ťažkých kovov v asimilačných orgánoch rastlín, hlavným nástrojom pre vyhodnotenie miery kontaminácie lesa bolo porovnanie nameraných hodnôt s publikovanými výsledkami celoslovenského monitoringu lesa. Sledovaná oblasť je zaťažovaná viac ako je priemerné zaťaženie územia Slovenska vyplývajúce z výsledkov celoslovenského monitoringu⁴. Výsledky tohoto lokálneho účelového monitoringu poukazujú jednak na zdravotný stav lesa, na jednu z primárnych príčin jeho zhoršenia, ktorého sekundárnym prejavom je napríklad zvýšená defoliácia a iné okulárne symptómy, a jednak na kvalitu ovzdušia v monitorovanej lokalite i keď na presné určenie podielu imisí na kontaminácii ekosystému lesa je potrebné poznať aj vplyv iných zložiek ŽP. Sledovaná oblasť si zasluhuje väčšiu pozornosť z hľadiska prevencie, kontroly a riadenia rizík vyplývajúcich z výskytu ťažkých kovov.

LITERATÚRA

1. Ďurža O., Kuhn M.: *Environmentálna geochemia*

niektorých ťažkých kovov. UK, Bratislava 2002.

2. Matulová D.: *Toxicita tenzidi, ťažkých kovů a jejich směsí na riasy a bakterie*. Výskumný ústav vodohospodársky ve Státním zemědělském nakladatelství, Praha 1979.
3. Beinrohr E., Čakrt M.: *Electroanalysis 11*, No. 16 (1999).
4. Maňkuvská B.: *Lesnictví – Forestry 43*, 117 (1997).

7P-27

IN VITRO ŠTÚDIUM IMUNOTOXICKOSTI TRIAZÍNŮ V OVIEC**N. KOVALKOVIČOVÁ^a, J. PISTL^b, V. HOLOVSKÁ^b, J. LEGÁTH^a, I. MIKULA^b a J. NOVOTNÝ^c**^aÚstav toxikológie, ^bÚstav mikrobiológie a imunológie, ^cII. Interná klinika, Univerzita veterinárskeho lekárstva, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovenská republika
kovalkovicova@uvm.sk

Jednými z mnohých syntetických organických látok, ktoré pre svoje dobré herbicídne vlastnosti našli široké uplatnenie v intenzívnom poľnohospodárstve, sú symetrické triazíny. Z hľadiska hmotnostného zaťaženia plochy medzi najrozšírenejších predstaviteľov uvedenej skupiny patrí simazin a atrazin. Mnohé krajiny ich považujú za hlavné indikátorové zlúčeniny, ktoré určujú kontamináciu pôd a vôd pesticídmi a ich rezidú v pestovaných plodinách nie sú zanedbateľné.

Imunotoxický potenciál týchto triazínových herbicídov bol hodnotený *in vitro* na leukocytoch periférnej krvi oviec plemena Merino. Pre hodnotenie metabolickej aktivity fagocytov bol použitý iodo-nitro-tetrazolium reduktázový (INT) a pre hodnotenie polyklonálnej aktivity T-lymfocytov bol použitý leukocytový migračno-inhibičný test (LMIA). Herbicídy boli v jednotlivých koncentráciách ($1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ mol.l⁻¹) rozpustené v dimetylsulfoxide (konečná koncentrácia pesticídov a DMSO v kultivačnom médiu bola 1 %).

V INT teste bolo preukázané významné zníženie indexu metabolickej aktivity fagocytujúcich buniek izolovaných z periférnej krvi oviec po expozícii simazinom v koncentracii $1 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹ ($p < 0,05$).

Imunotoxický účinok, spôsobený významným znížením aktivity lymfocytov fytohemaglutinínom v LMIA, bol zaznamenaný u atrazínu pri koncentraciách $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ($p < 0,001$) a u simazínu pri koncentraciách $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ M, $p < 0,001$. Priamy cytotoxický účinok nebol u týchto dvoch herbicídov preukázaný.

Táto práca vznikla s podporou Grantu VEGA MŠ SR č. 1/1362/04 a Národného referenčného laboratória pre pesticídy Univerzity veterinárskeho lekárstva v Košiciach.

7P-28

INHIBITION OF GROWTH AND CHLOROPHYLL PRODUCTION IN *CHLORELLA VULGARIS* BY SOME PYRUVIDENEGLYCINATOCOPPER(II) COMPLEXES

**KATARÍNA KRÁĽOVÁ^a, JANA LEŠÍKOVÁ^a,
and OĽGA ŠVAJLENOVÁ^b**

^a*Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,*

^b*Department of Chemical Theory of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovak Republic*
kralova@fns.uniba.sk

Effect of 8 pyruvideneglycinatocopper(II) complexes on growth and chlorophyll content of freshwater alga *Chlorella vulgaris* was investigated. These Cu(II) complexes of the composition Cu(pyrgly)(L)(H₂O)_n (where n = 1 or 2) contained following ligands: H₂O and urea (O-donor ligands), pyridine, quinoline and aniline (N-donor ligands) and thiourea, ethylenethiourea and N⁻(2-chlorophenyl) thiourea (S-donor ligands). The suspensions of *C. vulgaris* were statically cultivated 7 d under controlled conditions according to¹. After 7 d the absorbance of suspensions at λ = 710 nm was measured and chlorophyll content was determined after extraction into methanol according to Wellburn².

At higher concentrations these chelate complexes inhibited growth and reduced total chlorophyll content in the *Chlorella vulgaris* suspensions. In general, the content of chlorophyll *a* was more effectively reduced than the content of chlorophyll *b*. The inhibitory activity of complexes with S-donor ligands showed a decrease with increasing lipophilicity of the ligand. Very significant decrease of the inhibitory activity of the complex with the highest lipophilicity (additional ligand: N-(2-chlorophenyl) thiourea) could be connected with its lower aqueous solubility and following limited transport of this compound through the hydrophilic regions of cells. To the lower inhibitory activity could contribute also Cl substituent in position 2 on the phenyl ring what represents certain steric hindrance for formation of H-bonds between NH group of the additional ligand and a suitable „bioligand“ in the cell. We assume that besides inhibition of photosynthetic electron transport the significant suppression of algal growth and chlorophyll production in stationary cultivated *Chlorella vulgaris* by the studied Cu(II) complexes could be also connected with changes in the biosynthesis of chlorophyll by replacement of Mg²⁺ by Cu²⁺ ions³, with changes in the structure of lipid membranes due to their peroxidation⁴ and with retardation of the synthesis of D₁ protein in photosystem 2 (cit.⁵).

Acknowledgements. This study was supported by grants VEGA No. 1/0089/03 and No. 1/0509/03.

REFERENCES

1. Kráľová K., Šeršeň F., Melník M.: JTMT 16, 491 (1998).
2. Wellburn A. R.: J. Plant Physiol. 144, 307 (1994).
3. Kowalewska G., Falkowski L., Hoffmann S. K., Szczepaniak L. S.: Acta Physiol. Plant. 9, 43 (1987).
4. Sandmann G., Böger P.: Plant Physiol. 66, 797 (1980).
5. Vavilin D.V., Polynov V. A., Matorin D. N., Venediktov P. S.: J. Plant Physiol. 146, 609 (1995).

7P-29

NUTRIENT EFFECT ON METAL ACCUMULATION BY SOME MEDICINAL PLANTS

KATARÍNA KRÁĽOVÁ^a and ELENA MASAROVIČOVÁ^b

^a*Institute of Chemistry,* ^b*Department of Plant Physiology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic*
kralova@fns.uniba.sk, masarovicova@fns.uniba.sk

Effect of cadmium, mercury and copper on some production characteristics (root and shoot length, root and shoot dry mass) of model medicinal plants *Hypericum perforatum* L., *Chamomilla recutita* (c.v. Goral, Novbona and Lutea) and *Salvia officinalis* (cv. Primorská) was studied. The plants were cultivated hydroponically for 7 days in controlled conditions¹ in water and Hoagland solution, respectively (control plants) as well as in the presence of above mentioned metal chlorides. After 7 days the studied production characteristics as well as metal content in the roots and shoots of plants were determined.

Toxic effect of Cd and Cu was mostly reflected in reduced root dry mass of *H. perforatum*, *Ch. recutita* (cv. Novbona and cv. Goral) plants cultivated in water. The toxic effect of Cd on medicinal plants was reduced if the cultivation medium contained nutrients (Hoagland solution). Due to application of 90 a 120 μmol.dm⁻³ HgCl₂ on *H. perforatum* plants cultivated in water the most intensive reduction of shoot dry mass was observed, whereas the length of roots as well as root dry biomass showed an increase with respect to the control plants. Stimulating effect of HgCl₂ on root length of medicinal plants cultivated in water was observed also with cv. Goral (60 μmol.dm⁻³) and cv. Primorská (30 a 60 μmol.dm⁻³).

Metal content in shoot and root dry biomass was determined by AAS. The uptaken metal was accumulated mainly in roots and with the increasing external concentration of the metal the specific metal content (μg metal/ g of root dry mass) also showed an increase. For plants cultivated in Hoagland cultivation medium strong decrease of specific accumulated metal content in the roots was observed comparing with plants cultivated in water. On the

other hand, in these plants considerable increase of Cd content in the shoots was determined indicating that significant portion of the uptaken metal is also allocated into the shoots. These results indicated a correlation between the uptake and allocation of metals into individual plant organs (root or shoot) and the content of bioavailable mineral nutrient in the cultivation medium and they are in agreement with the findings of Xiong et al.²

Acknowledgements. This study was supported by the grant VEGA, No. 1/0100/03.

REFERENCES

1. Masarovičová E., Kráľová K., Streško V.: Chem. Inz. Ekol. 10, 275 (2003).
2. Xiong Z. T., Li Y. H., Xu B.: Ecotox. Environ. Safety 53, 202 (2002).

7P-30

FLUORINE AND SULPHUR COMPOUNDS ACCUMULATION IMPACT EVALUATION ON CHLOROPHYLL CONTENT IN THE COMMON PINE (*Pinus silvestris* L.) NEEDLES ORIGINATING FROM THE SELECTED AREAS OF THE SOUTHERN POLAND IN THE YEARS OF 2001–2003

ZENONA KUSA, JOLANTA SOCHACKA, and WŁADYSŁAW WARDAS

*Department of General and Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, The Medical University of Silesia, Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland
chemogan@infomed.slam.katowice.pl*

It was the F⁻, sulphur and chlorophyll ions concentration that was determined in the common pine (*Pinus silvestris* L) needles. The annual and biennial needles were collected in November and February in the years 2001–2003 in the following places: Strzemieszyce, Ustroń Polana and Zebrzydowice, located in the vicinity of steel and power engineering industry impact, as well as in Brzezna – a place situated within the distance of c.a. 200 km from the above-mentioned places and treated as the reference area.

It was observed that the accumulation level of the fluorine and sulphur compounds was diversified and depended upon the collection place and the age of the needles. Similar dependence was observed with the determinations of chlorophyll concentrations. The fluorine concentration determined in the analysed needles from all the places ranged from 4,08 to 32,51 µg F⁻/g d.w., sulphur from 1094 to 2151 µg S/g d.w. and chlorophyll from 1,17 to 2,07 mg/g w.w. The fluorides and sulphur content in the samples of the needles analysed, in most cases exceeded

their physiological concentration, i.e. 6 µg F⁻/g d.w. (cit.¹), as well as 1000 and 1400 µg S/g d.w. respectively for the annual and biennial needles².

The results obtained were analysed from the viewpoint of the correlation between the fluorine and sulphur concentration with the determined in the chlorophyll content. The dependence between the F⁻ concentration and chlorophyll in the scope of the F⁻ concentration from 4,08 to 21,98 µg F⁻/g d.w. was characteristic of a positive, statistically significant value of correlation ratio r ($r=0,5774$, $p<0,05$, $n=62$). This may imply that in this scope of the determined F⁻ ions concentration, the accumulation of fluorine compounds from the air in the common pine needles does not have a negative impact on the chlorophyll content in them. When analysing the dependence between the determined sulphur and chlorophyll concentration, it was observed that the growing accumulation of sulphur compounds causes the increase in the chlorophyll content in the needles analysed ($r= -0,2795$, $p=0,05$, $n=62$). This result is compliant with the reference data³ that indicate that the sulphur concentration, determined in the needles, exceeding the value of 1300 µg S/g d.w., is toxic to the common pine and may, among others, cause the photosynthesis processes disturbances. When comparing the concentrations in F⁻ and sulphur in the needles analysed, a statistically significant, negative correlation was obtained ($r= -0,6244$, $p<0,05$, $n=62$). The decrease in the accumulation level of the fluorine compounds, observed with the growth in the sulphur compounds, may be caused by the occurrence of the antagonistic effect, which is possible in case of the simultaneous air impact of diversified pollution content on the trees.

REFERENCES

1. Weinstein L. H.: J. Occup. Med. 19, 49 (1977).
2. Malzahn E.: Ocena zagrożeń i zanieczyszczenia środowiska leśnego Puszczy Białowieskiej, Prace IBL nr 885, seria A. (1999).
3. Pukacki P. M: Dendrobiology 45, 83 (2000).

7P-31

ACTIVITIES OF LACTATE DEHYDROGENASE ISOENZYMES IN LAMB'S PLASMA AFTER SUBCHRONIC EXPOSURE TO TOLYLFLUANIDE

IRENA ŠUTIÁKOVÁ^a, JAROSLAV LEGÁTH^b, NATÁLIA KOVÁČKOVICHOVÁ^b, VÁCLAV ŠUTIÁK^b, and GABRIEL KOVÁČ^b

*^aResearch Institute of Veterinary Medicine of the UVM, Hlinkova 1/A, 040 01 Košice, ^bUniversity of Veterinary Medicine, Komenského 73, 041 81 Košice, Slovak Republic
sutiakova@vuvvm.sk*

Table I

Effect of tolylfluanide on the activities LDH and its isoenzymes in blood plasma of sheep after 90 days of experiment.

Experiment	Groups of animals	Statistical values	TA [mkat.l ⁻¹]	Isoenzymes LDH [%]				
				LDH1	LDH2	LDH3	LDH4	LDH5
Experiment before	Control group (n=5)	Mean	3.35	84.28	2.86	4.47	0.85	7.52
		± SD	0.64	10.17	1.15	1.00	1.13	10.33
	Experiment. group n=7	Mean	3.53	89.86	3.55	5.67	0.54	0.38
		± SD	0.42	3.50	1.40	1.74	0.64	0.34
		P (NS)	0.546	0.202	0.389	0.199	0.537	0.091
	Experiment after 90 days	Control group (n=5)	Mean	2.62	71.92	5.53	20.04	1.31
± SD			0.18	6.61	1.36	5.08	1.28	0.55
Experiment. group n=7		Mean	3.17	69.74	6.76	19.78	1.17	2.55
		± SD	0.66	6.71	1.61	4.85	1.31	3.37
		P (NS)	0.104	0.602	0.211	0.933	0.824	0.402

TA – total activity, NS – no significant

Tolyfluanide (1,1-dichloro-*N*-[(dimethylamino)-sulfonyl]-1-fluoro-*N*-(4-methylphenylmethanesulphenamide) is a foliar basic fungicide with protective action and additional acaricidal effects¹. Lactate dehydrogenase (LDH, EC 1.1.1.27), is a cytoplasmic biomarker enzyme, which plays an important role in the glycolytic cycle and can be utilised as indicator of organ damage³. In this study we have observed the subchronic effects of tolylfluanide at a dose of 93 mg.kg⁻¹.b.wt. (1/20 LD 50) for 7 days/week for 90 days² on the activities of LDH and its isoenzymes in blood plasma of lambs. The total LDH activities (Imuna LDH test[®]) and LDH isoenzymes (Dietz and Lubrano)⁴ has been measured and evaluated (Sigma stat, t-test). In examination before experiment and after 90 days data showed no significant difference of the total activity of LDH (mkat.l⁻¹) and its isoenzymes (%) in the blood plasma between the control and experimental groups of ewe lambs (Tab. I).

This work was supported by National Reference Laboratory for Pesticides, UVM, Košice, Slovak Republic.

REFERENCES

1. Anonymous 2000: *The Pesticide Manual*, Twelfth Ed. Version 2.0. The British Crop Protection, Council 2000.
2. Anonymous 1981: *OECD, Test Guideline No. 409 "Subchronic Oral Toxicity – Non Rodent: 90 days"* (1981).
3. Gupta R. C., Goath J. T., Kadel W. L.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21, 263 (1991).
4. Dietz A. A., Lubrano T.: *Anal. Biochem.* 20, 246 (1967).

7P-32

EFFECT OF CYTOCHALASIN-B IN PERIPHERAL LYMPHOCYTES OF PIG BY CYTOKINE-SIS-BLOCK METHOD

IRENA ŠUTIÁKOVÁ^a, VÁCLAV ŠUTIÁK^a, JANA PORÁČOVÁ^b a LENKA BAKŠIOVÁ^b

^aResearch Institute of Veterinary Medicine of the UVM, Hlinkova 1/A, 040 01 Košice, Slovak Republic, ^bFaculty of Humanities and Natural Sciences, University of Prešov, Ul. 17. novembra 1, 081 16 Prešov, Slovak Republic
sutiakova@vuvvm.sk

The cytokinesis-block method is used for the analysis of micronuclei as *in vitro* test for genotoxicity and as *in vivo* assay for biomonitoring studies of genotoxic effects in human and animals^{1,3}. This method is based on the use of cytochalasin-B (cyt-B), as an inhibitor of actin polymerization, to block cell cytokinesis allowing the distinction of first mitotic cells (binucleated cells) from undivided (mononucleated) cells. This drug inhibits cytokinesis but no karyokinesis².

The aim of this work was to evaluate effect of different concentrations of cyt-B on distribution of pig lymphocytes with various nucleus numbers, as well as, the optimum concentration of cyt-B for the production of maximum number of binucleated cells.

Experiments were carried out on three healthy pig donors (White Improved breed, 1–2 years old). For cytogenetic analysis blood samples were taken from the *vena cava cranialis* into glass tubes containing heparin (500 IU

Table I

Frequencies of cells with different numbers of nuclei in lymphocytes of pig at different concentrations of cyt-B

Concentration of cyt-B [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	The cells with different numbers of nuclei in lymphocytes of pig			
	1 N Mean \pm SD	2 N Mean \pm SD	3 N Mean \pm SD	4 N Mean \pm SD
2	912.2 \pm 1.29	88.3 \pm 0.67	2.07 \pm 0.42	0.5 \pm 0.49
4	705.0 \pm 13.9	274.7 \pm 13.8	17.0 \pm 3.1	3.2 \pm 1.51
6	348.9 \pm 57.8	605.2 \pm 37.4	20.8 \pm 3.8	25.1 \pm 1.0
8	473.0 \pm 11.79	491.0 \pm 55.7	28.1 \pm 2.52	11.1 \pm 7.36

per ml blood). Aliquots of 0.4 ml of whole blood were cultured at 37.5 °C in 7.0 ml S-chromo-cell chromosome medium (PAN™ Systems GmbH, Biotechnologische Produkte, Germany) supplemented with FCS, PHA-L, L-glutamine, 100 IU·ml⁻¹ penicilline G, 100 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ streptomycine and 7.5 % NaHCO₃. After 44 h culturing cyt-B (2 mg·ml⁻¹, Sigma, USA) diluted in DMSO was added at a final concentration 2.0; 4.0; 6.0 and 8.0 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Culturing was carried on for an additional 28 h. The preparations were analysed at magnifications of 400 \times and 1000 \times using a Nikon Microscope and Photostyler software. At least 1000 lymphocyte cells in cultures are scored to assess to distribution of cells with different nucleus numbers and evaluated (Sigma stat software, Descript. Stat.).

The results demonstrated that the optimal concentration of cyt-B to obtain the highest frequency of binucleated cells (605.23 \pm 37.44/1000 cells scored) was 6.0 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Table I).

This work was supported by Vega Grant SR (1/0606/03).

REFERENCES

1. Fenech M., Crott J. M.: *Mutat. Res.* 504, 131 (2002).
2. Fenech M.: *Mutat. Res.* 455, 81 (2000).
3. Kovalkovičová N., Šutiaková I., Kačmár P., Mlynarčíková H., Pistl J., Mikula I., Legáth J., Šulík E.: *Cent. Eur. J. Publ. Health* 8, 229 (2000).

7P-33

WASTE WATERS FROM METAL SURFACE WORKING AND THEIR TOXICITY TO *SINAPIS ALBA* GROWTH

KATARÍNA SVETKOVÁ^a, and AGÁTA FARGAŠOVÁ^b

^aDepartment of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^bDepartment of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural

Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
katarina.svetkova@stuba.sk, fargasova@uniba.sk

Waste waters from metal surface working are one of many waste water types which are polluted by heavy metals. In the present study the ecotoxicological tests on this sort of waters were done. Our waste waters were coming from the company Berndorf Sandrik in Hodruša-Hámre. They originated from lavage baths in which cutleries had been degreased from residual oils and polish pastes. Samples were taken away from three different waste water reservoirs of cutlery production line. Two heavy metals, chromium and nickel, were present in all samples and their concentrations reached in sample R1 (left tank – first degreasing water) 1.75 mg·l⁻¹ Cr and 0.68 mg·l⁻¹ Ni, in sample R2 (right tank – second degreasing water) 2.85 mg·l⁻¹ Cr and 1.1 mg·l⁻¹ Ni and in sample R3 (washing pool) 3.4 mg·l⁻¹ Cr and 1.6 mg·l⁻¹ Ni. Phytotoxicity of these waste waters was determined on young seedlings of mustard (*Sinapis alba*) and expressed as root and cotyledons growth inhibition. The inhibitory effect was expressed as IC₅₀ value. Tests confirmed that waste waters reduced root growth on 50% already when Cr and Ni concentrations reached in sample R1 30 and 12 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. The IC₅₀ values for cotyledons growth inhibition were in sample R1 35 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for Cr and 13 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ for Ni. While for root growth inhibition was the most toxic waste water from sample R1 and water toxicity decreased in order R1 > R2 > R3 for cotyledons prolongation was the strongest inhibitory effect determined for waste water R2 and the inhibitory rank order was as followed: R2 > R1 > R3. That indicates the least toxicity of water from washing pool on young seedlings growth. Because Cr and Ni are considered as very toxic metals presented waste waters from metal surface working are liquidated as hazardous waste by legitimate juridical person (in this case it is DETOX Banská Bystrica).

This study was supported by the grants VEGA No. 1/0100/03 and 1/1312/04.

7P-34

VPLYV ZMENY PŔDNÝCH VLASTNOSTÍ NA OBSAH ŤAŽKÝCH KOVŮ V LÁSKAVCI

ALENA VOLLMANNOVÁ^a, JÁN TOMÁŠ^a, TOMÁŠ TÓTH^a a KLAUDIA JOMOVÁ^b^aKatedra chémie FBP SPU, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra,^bKatedra chémie FPV UKF, Tr. A. Hlinku 1, 949 01 Nitra, SR

Alena.Vollmannova@uniag.sk, kjomova@ukf.sk

Oblasť Stredného Spiša negatívne poznamenala banká činnosť s následným spracovaním kompletných železných a medených rúd. Dôsledkom ťažobnej a úpravárenskej činnosti je cca 9000 ha poľnohospodárskych pôd kontaminovaných ťažkými kovmi. Ich kumulácia v pôde predstavuje potenciálne riziko ohrozenia potravného reťazca¹. Jednou z možností minimalizácie ich vstupu do potravného reťazca je zmena pôdných vlastností².

Cieľom práce bolo posúdiť vplyv zvýšenia sorpčnej kapacity a úpravy pôdnej reakcie extrémne kyslej pôdy odobranej v lokalite Poráč v regióne Stredného Spiša na obsah Zn, Cu, Co, Ni, Pb, Cr a Cd v zrne láskavca ako plodiny potenciálne využiteľnej v potravinárstve. Pre tento účel boli zvolené dva druhy sorbentov, a to zeolitu (prírodnej horniny, ktorej podstatnou súčasťou je klinoptilolit) a Ekofertu (mechanicky upraveného lignitu). Pôdna reakcia bola upravená prídavkom vápenca.

V modelových podmienkach nádobového vegetačného pokusu boli realizované 4 varianty (A: kontrolný s NPK hnojením; B: NPK + 50 g zeolitu; C: NPK + 50 g Ekofertu; D: NPK + 50 g CaCO₃). Hmotnosť pôdy v nádobe bola 6 kg. V testovanej pôde boli stanovené potenciálne mobilizovateľné formy ťažkých kovov (vo výluhu 2M HNO₃) a vyhodnotené v zmysle platnej legislatívy. Obsahy ťažkých kovov stanovené v zrne láskavca boli vyhodnotené v zmysle platných hygienických limitov daných Potravinovým kódexom SR.

Napriek tomu, že v záujmovej pôde boli stanovené obsahy sledovaných ťažkých kovov nižšie ako je ich požadovaná koncentrácia, v zrne láskavca boli zistené nadlimitné hodnoty obsahov Zn, Cu, Cr, Cd (všetky varianty) a Pb (vo variante kontrolnom a vo variante s aplikáciou vápenca). Napriek pozitívnemu účinku všetkých sorbentov, včítane vápenca, ktorým bola upravovaná pôdna reakcia, nepodarilo sa znížiť obsahy Zn, Cu a Cd v zrne láskavca pod hygienický limit. V prípade Cr sa prejavil iba pozitívny vplyv Ekofertu, ani to však nestačilo na dosiahnutie prípustnej hodnoty z hľadiska legislatívne určených limitov. Pozitívny vplyv sorbentov bol pozorovaný aj v prípade Ni a Co, v týchto prípadoch však neboli v kontrolnom variante prekročené limitné hodnoty obsahov týchto kovov.

Z výsledkov vyplýva, že láskavec disponuje výraznou schopnosťou kumulovať ťažké kovy, čo treba mať na zreteli pri jeho využívaní v potravinárstve. Je potrebné sledovať obsah ťažkých kovov v zrne láskavca aj v prípade, ak je pestovaný na relatívne „čistej“ pôde.

LITERATÚRA

1. Hegedüs O., Hegedüsová A.: Hort. Sci.(Praque) 27, 57 (2000).
2. Lahučký L., Musilová J.: 51. zjazd chemických spoločností. Bratislava, 1999, M-P08. STU, Bratislava 1999.

7P-35

EKOTOXIKOLOGICKÉ ASPEKTY VO VÝUČBE CHÉMIE NA STREDNÝCH ŠKOLÁCH

ZUZANA VAJCÍKOVÁ a KAMIL CEJPEK

Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita Mateja Bela, Tajovského 40, 97401 Banská Bystrica, Slovenská republika

vajcikova@fpv.umb.sk, cejpek@fpv.umb.sk

Človek je neustále motivovaný túžbou po poznávaní a chápaní okolitého sveta. Už od najstarších čias sa snaží odhalit' tajomstvá života. Získané poznatky využíva v snahe o skvalitnenie svojho životného štýlu, a tak posúva celý vývoj dopredu. Je možné vytvoriť na tejto Zemi podmienky pre trvalo udržateľný život? Ak chceme aby odpoveď na túto otázku bola pozitívna, musíme poznať riziká, ktoré existujú v prírodnom prostredí a sú toxikologicky významné, aby sme sa mohli pred nimi adekvátne chrániť, alebo ich aspoň eliminovať na prijateľnú mieru.

Práve ekotoxikológia je mladá vedecká disciplína, ktorá sa zaoberá štúdiom toxického pôsobenia látok na živé organizmy, ich populácie a spoločenstvá. Okrem sledovania účinku látok na organizmy býva predmetom jej záujmu i pohyb polutantov v životnom prostredí.

Zvyšovanie koncentrácie týchto látok v prostredí človeka a iných živých organizmov je vážnym problémom, ktorý neustále rastie. Je preto dôležité zhodnotiť, či obsah a rozsah informácií v učive chémie korešponduje s požiadavkami rozvíjajúcej sa spoločnosti. Aktuálnou problematikou je vytvoriť v škole stav, kde každý žiak bude mať možnosť zoznámiť sa so základmi ekotoxikológie a bude pripravený v tomto smere správne reagovať na rizikové situácie, ktoré by mohli ohroziť životné prostredie, zdravie a život ľudí.

Je samozrejme, že učiteľ, ktorý sa sám dobre oboznámil s problematikou vzťahu človeka a životného prostredia z odbornej a metodologickej stránky a súčasne si uvedomuje vlastnú zodpovednosť za výchovu mladej generácie, môže odovzdávať svojim žiakom potrebné vedomosti a formovať návyky, rozvíjať ich schopnosti, aktivitu a hodnotovú orientáciu vo vzťahu k tvorbe a ochrane životného prostredia.

LITERATÚRA

1. Beseda I.: *Ekotoxikológia*. 199 str. Technická uni-

verzita vo Zvolene, Zvolen 2004.

2. Cejpek K.: *Vybrané kapitoly z ekotoxikológie pre krajiných ekológov*. 80 str. UMB, Banská Bystrica 2003.
3. Tölgyessy J.: *Chemistry and Biology of Water, Air and Soil Environmental Aspects*. Elsevier, Amsterdam 1993.
4. Ružička I., Tölgyessy J., In: Zborník: *Aktuálne problémy vyučovania chémie na základných a stredných školách, Tatranská Štrba, 1998*, s.161-165. Tatranská Štrba, 1998.

7P-36

METALS (Cd, Zn, Cu, Pb, Se) INHIBITORY EFFECTS ON SOME PHYSIOLOGICAL PARAMETERS OF *Sinapis alba* YOUNG SEEDLINGS

AGÁTA FARGAŠOVÁ

Department of Ecosozology and Physiotactics, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, SK-842 15 Bratislava, Slovak Republic fargasova@fns.uniba.sk

The chronic ecotoxicological effects of Cd, Cu, Pb, Se and Zn were determined within this study. Mustard seedlings (*Sinapis alba* L.) were used as a model subject for the tests. The phytotoxicity was determined through root growth inhibition and photosynthetic pigments production (chlorophyll *a*, *b*, total carotenoids). Except these two physiological parameters the metal accumulation in the roots and cotyledons was also determined using the AAS method. The inhibitory effects of metals on root elongation of young seedlings were evaluated by probit analysis as IC₅₀ values and their 95 confidence intervals (CI). Based on these values, metals can be arranged in a rank order of inhibition as follows: Cu > Se > Cd > Zn >> Pb. The pigment analysis indicated that the changes in the levels of photosynthetic pigments in cotyledons varied after the treatment by metals in the range from 8 (Se and total carotenoids content) to 62 % (Pb and Chl*a* content). The strongest inhibitory effect on all three determined pigments was observed especially for Pb and the lowest for Se and Cd. Because Chl*a* content was decreased after metal treatment faster than Chl*b* content, the values for Chl*a*/Chl*b* ratio were lower than those for the control. The carotenoids content was decreased slower than Chl(*a+b*) content and so significant differences in Chl(*a+b*)/Car ratio in comparison with control were confirmed. The accumulation of all tested metals was higher in the roots than in the cotyledons. The highest accumulation in both plant parts was confirmed for Cd when its accumulation in the roots and cotyledons reached 13.8 and 5 %, respectively. Se was accumulated in concentration which achieved 8.3 % in the roots and 3 % in the cotyledons from the metal amount added into the hydroponic solutions. The copper accumulation in *S. alba* seedlings was the lowest among the elements investigated. The accumulated amount of metals

from the hydroponic solutions decreased in the order Cd > Zn > Se > Pb > Cu for both plant parts.

This study was supported by the grants VEGA No. 1/0100/03 and 1/1312/04.

7P-37

SWELLING PRESSURE OF CZECH BENTONITE

EVA HYNKOVÁ

Centre of Experimental Geotechnics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University of Prague, Thákurova 7, 166 29 Praha 6 evi.bednarova@seznam.cz

Swelling ability is one of main geotechnical requirement bedded on material of barrier. Ability to absorb a lot of water is linked to ability volume expansion, which can close cracks. Material deduces swelling pressure on its spurning in case if it cannot boost its volume.

Swelling pressure is defined as pressure of water spongy elements at preclusion of deformation. Two measuring methods can be used for its determination. The first is based on volume change measurement for inundate sample and predefines normal loading in classical oedometer. Special STAND for measuring of swelling pressure with use of dynamometer (stiffness 5, 10 and 50 t) was constructed, because a higher swelling pressure was supposed. The volume changes of float sample are extinguished, how the most is possible, and this gives an opportunity to measure the highest pressure.

Research of swelling ability for bentonite, clay and their mixture with admixture (graphite and sand) was turned to measurement of volume change, swelling and determination of swelling pressure. The pressed samples without admixture with dry density ρ_d about 1900 kg.m⁻³ have swelling pressure between 6–15 MPa, the value is dependent on material. Swelling pressures for powder material with ρ_d about 850 kg.m⁻³ are about 1 MPa.

The research is funded by Czech Grant Agency grant No. 104/01/D033.

7P-38

MOŽNOST EKOLOGICKÉHO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH PET LAHVÍ A PNEUMATIK POMOCÍ NÍZKOTEPLONÍHO PLAZMATU**SILVIE BROŽOVÁ, STANISLAV BARTUSEK
a ZDENĚK BŮŽEK**^a VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba
stanislav.bartusek@vsb.cz, silvie.brozova@vsb.cz

Problém odpadů a v jejich rámci zužitkování využitelných druhotných surovin je jedním z vážných problémů v celém světě, tedy nejen v České republice. V předcházejících publikacích bylo ukázáno na možnost zpracování kovonosných odpadů pomocí plazmového ohřevu¹ a dále byly ověřeny postupy termického zpracování odpadů s využitím plazmového rozkladu².

Při uvažování dalších možných aplikací plazmového ohřevu byla pozornost orientována na možnost zpracování odpadů – PET lahví a pneumatik, které představují významné zdroje průmyslových odpadů. Experimenty byly prováděny na pokusném plazmovém zařízení postaveném na společném pracovišti VŠB-TU Ostrava a VÍTKOVIC, a.s.

Plazmové pracoviště tvoří reakční nádoba z ocelového plechu, vyzděná žárobetonem a ve spodní části opatřená půdní grafitovou elektrodou. Grafitový plazmový hořák, vyvinutý ve VÍTKOVICÍCH, a.s. je uchycen v držáku, umožňujícím přívod plynů a sypání zpracovávaného materiálu středovým otvorem hořáku. Stejným směrem napájení plazmového oblouku je zajišťováno dvěma skříněmi TRT 1000, které umožňují realizovat širo-

ký rozsah proudonapěťových hodnot. Upravené vzorky PET lahví a pneumatik, v množství cca 1kg, byly v rámci experimentu ve speciální pyrolýzní komoře podrobeny tepelnému rozkladu bez přístupu vzduchu. Pyrolýzní plyn, obsahující těkavé látky, uvolňující se během procesu, byl ohříván plynovodním řádem odváděn z pyrolýzní komory ke dvoustupňovému chlazení v navazující chemické části. Postupně byl proveden rozklad PET lahví a pneumatik průchodem plazmou a také rozkladem ve sloupci plazmatu za přítomnosti taveniny železa, která příznivě působí na stupeň rozkladu spalin³. V obou případech surový termolýzní plyn obsahuje oxid uhličitý, vodní páru, vyšší alifatické uhlovodíky a aromatické uhlovodíky. V průběhu plazmového rozkladu jsou uhlovodíky prakticky úplně rozloženy. Účinnost rozkladu se dále zvyšuje v přítomnosti taveniny železa. Výsledný termolýzní produkt lze využít jako účinný redukční prostředek pro zpracování metalurgických odpadů.

Navržená kombinace termolýzního rozkladu s plazmovým zpracováním plynu je příkladem spojení projektů zaměřených na zpracování odpadů. Výsledkem kombinace obou postupů je nový perspektivní postup zpracování komunálních odpadů.

Práce byla vypracována díky podpoře MŠMT – projekt LN00B029.

LITERATURA

1. Brožová S., Raclavský M., Bůžek Z.: 9. *International metallurgical conference METAL 2000, Ostrava 2000*, post 161, Ostrava 2000.
2. Bajger Z.: *Hutnické listy* 9, 19 (2003).
3. Brožová S., Bůžek Z.: *IRON AND STEELMAKING, Szczyrk, 9 - 10.10.2003*, str. 64, Szczyrk 2003.

8P-01**MOŽNOSTI PREDIKCE ENTROPIE SMĚSNÝCH OXIDŮ V PEVNÉM STAVU****PAVEL CHUCHVALEC^a a JINDŘICH LEITNER^b**^aÚstav fyzikální chemie, ^bÚstav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha 6
Pavel.Chuchvalec@vscht.cz, Jindrich.Leitner@vscht.cz

Vybrané empirické metody pro odhad entropie směsných oxidů v pevném stavu byly testovány a kriticky zhodnoceny z hlediska jejich spolehlivosti pro účely výpočtu fázových rovnováh. Spolehlivé hodnoty entropií chemických individuál jsou zvláště důležité pro předpověď stability u systémů se směsnými oxidy v pevném stavu, kde se mohou uplatňovat i fázové přeměny druhého řádu. Pro test byl vytvořen soubor hodnot standardních molárních entropií při teplotě 298,15 K získaných výběrem doporučených dat z literatury a nově naměřených údajů pro více než 300 směsných oxidů.

Byly testovány příspěvkové metody a korelační postupy. Z příspěvkových metod použitých v testu vykázala nejmenší průměrnou odchylku (4,6 %) Kumokova metoda¹, testovaná na podmnožině 175 látek. Tato metoda se zároveň jevila jako nejobecnější, neboť ji lze využít i pro směsné oxidy tvořené třemi různými oxidotvornými prvky. Korelační metody využívaly jako korelační parametr molární hmotnost, molární objem, koeficient tepelné roztažnosti případně další fyzikálně-chemické charakteristiky. Vykazovaly sice vyšší přesnost, jejich použití je ale limitováno na úzké skupiny chemicky příbuzných resp. strukturně shodných oxidů.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT České republiky v rámci grantu MSM 2234 00008.

LITERATURA

1. Kumok N.V.: *Problem of correlation methods for evaluation of thermodynamic characteristics*. Nauka, Novosibirsk 1987.
2. Spencer P. J.: *Thermochimica Acta* 314, 1 (1998).

8P-02**PREDICTION OF HEAT CAPACITIES OF PURE ORGANIC LIQUIDS AT SOME RANGE OF REDUCED TEMPERATURES****ZDEŇKA KOLSKÁ^a, MILAN ZÁBRANSKÝ^b, VLASTIMIL RŮŽIČKA^b, and RAFIQUL GANI^c**^aDepartment of Chemistry, Faculty of Education, J. E. Purkyně University, České Mládeže 8, 40096 Ústí nad Labem, ^bDepartment of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 16628 Prague 6,Czech Republic, ^cDepartment of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark
kolska@pf.uje.cz, milan.zabransky@vscht.cz,
vlastimil.ruzicka@vscht.cz, rag@kt.dtu.dk

Group contribution method¹ was developed for estimation of heat capacity of pure organic liquids at 298.15 K and at several reduced temperatures from 0.2 to 0.6. This approach performing the estimation at three levels. The first level uses simple group contributions that enable a description of a wide variety of organic compounds. The second and third levels involve the bigger and more complex groups that permit a better description of polyfunctional compounds, differentiation between isomers and also the capturing of the proximity effect. Large databases of critically evaluated data^{2,3} were used to develop group contributions at temperatures mentioned above.

All compounds had to be described by so called "SMILES format"^{4,5} before application of the method. SMILES – *Simplified Molecular Input Line Entry System* is widely used throughout the Daylight Toolkit. SMILES is a line notation (a typographical method using printable characters) for entering and representing molecules. There are five generic SMILES encoding rules, corresponding to specification of atoms, bonds, branches, ring closures, and disconnections. The information about isomeric specification (isotopism, configuration at double bonds, chirality) can also be included in entry rings.

For heat capacity at 298.15 K prediction we used 122 first order group contributions (with the average error of 1.9 % for 678 compounds) and 65 second order group contribution (for 383 compounds with the average error of 1.6 %). The third order group contributions were not applied. Totally 187 first and second order group contributions were employed for this estimation at 298.15 K for 678 substances with the average error of 1.7 %.

Results for other predictions at some reduced temperatures proceed alike these above.

The average error of estimation was as follows:

- heat capacity at 298.15 K: 1.7 % (for 678 compounds)
- heat capacity at $T_r = 0.4, 0.5, 0.6$: about 2 % (for 320, 450, 300 compounds, resp.).

REFERENCES

1. Marrero J., Gani R.: *Fluid Phase Equilib.* 183–184, 183 (2001).
2. Zábbranský M., Růžička V., Majer V., Domalski E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 6*, American Chemical Society: Washington, D.C. (1996).
3. Zábbranský M., Růžička V., Domalski E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, 1199 (2001).
4. Weininger D.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 28, 31 (1988).
5. *Daylight Theory Manual*: http://www.daylight.com/smiles/f_smiles.html, copied 20.3.2004.

8P-03**VALENČNÍ VIBRACE NITRILOVÉ SKUPINY – VÝPOČET A EXPERIMENT****PAVEL ŠPULÁK^a a VLASTIMIL FIDLER^b**

^aÚstav biomedicínského inženýrství, České vysoké učení technické v Praze, Studničkova 7, 120 00 Praha 2, ^bKatedra fyzikální elektroniky, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8
 spulak@ubmi.cvut.cz, fidler@troja.fjfi.cvut.cz

Vlnočty valenční vibrace nitrilové skupiny získané pro sadu substituovaných benzonitrilů, pomocí kvantové chemických výpočtů, byly porovnávány s již publikovanými¹ experimentálními hodnotami změřenými v dimethylsulfoxidu a hexamethylfosforamidu. Pro výpočet byly použity metody RHF a RB3PW91 s bázi 631-G(d). Experimentální hodnoty ve dvou různých rozpouštědlech byly použity s cílem eliminovat vliv rozpouštědla při porovnávání výpočetních metod.

Vypočtené vlnočty uvedené valenční vibrace vykazují silnou korelaci s experimentálně změřenými hodnotami. Koeficient determinace závislosti vypočtené-experimentální hodnoty vlnočtů vibrace je vyšší pro hodnoty vypočtené pomocí metody RB3PW91/631-G(d) než pro hodnoty získané metodou RHF/631-G(d). To je zřejmě dáno tím, že RB3PW91/631-G(d) náleží mezi DFT metody, které poskytují přesnější výsledky než výpočty podle klasické teorie Hartree-Focka. Získané koeficienty determinace se mění v závislosti na rozpouštědle jen velmi málo.

Dvojice naměřených a vypočtených vlnočtů valenční vibrace nitrilové skupiny byly použity pro sestavení kalibračního grafu umožňujícího získat lepší odhady dosud neznámých hodnot vlnočtů nových sloučenin. Kalibrační graf byl testován na změřených vlnočtech látek nezahrnutých do souboru dat použitých pro jeho sestavení.

Další krokem byl pokus korigovat systematické chyby použitých výpočetních metod tzv. škálováním vlnočtů s použitím v literatuře tabelovaných hodnot škálovacího faktoru². Vzhledem k tomu, že tabelované faktory zpravidla nejsou optimalizovány pro jednotlivé typy vibrací (v tomto případě valenční vibrací nitrilové skupiny), byla provedena jejich optimalizace pro tuto skupinu. Optimalizace vedla k významnému snížení součtu rozdílů mezi naměřenými a vypočtenými hodnotami pro celou studovanou sadu látek.

LITERATURA

1. Binev I. G., Kuzmanova R. B., Kaneti J., Juchnovski I. N.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1533 (1982).
2. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, Release 9 October 2003, NIST Standard Reference Database 101, <http://srdata.nist.gov/cccbdb/>.

8P-04**VYHODNOCENÍ HMOTNOSTNĚ SPEKTROMETRICKÝCH DAT PŘI POUŽITÍ MEMBRÁNOVÉHO VSTUPU (MIMS)****N. SEDLÁČKOVÁ a P. JANDERKA**

Katedra teoretické a fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta MU Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno
 janderka@chemi.muni.cz, musilovan@centrum.cz

Hmotnostní spektrometrie je typ experimentální techniky, která umožňuje určování relativní abundance iontů různých hodnot poměru hmotnosti a náboje m/z . Nejtypičtějším spojením hmotnostního detektoru se separačním zařízením je kombinace s plynovým chromatografem (GC-MS). Specifickým typem použití je využívání tzv. přímého vstupu hmotnostního detektoru – (Direct Inlet Probe – DIP-MS), zejména pro analýzy pevných vzorků a rovněž pro tzv. membránový vstup, (Membrane Introduction Mass Spectrometry – MIMS) pro kapaliny¹.

Na rozdíl od GC-MS není vstupní proud par předběžně rozseparován. Tím je způsobeno, že detekování časové závislosti iontových proudů mají velmi komplexní charakter. Možnost chemometrické analýzy naměřených iontových proudů je demonstrována na dvou sadách látek ve vodných roztocích o proměnné koncentraci, s použitím membránového vstupu vlastní konstrukce s hydrofóbní teflonovou (PTFE) membránou (GoreTex) připojenou přes manuálně ovládaný vakuový ventil k vakuové části přímého vstupu kvadrupólového hmotnostního spektrometru TRIO 1000 (Finnigan MAT, San José, California, USA).

Byly naměřeny kalibrační závislosti vybraných iontových proudů dvou sad jednoduchých látek (methanol, ethanol, 1-propanol – sada 1., a benzen, toluen a *p*-xylen – sada 2) v rozsahu koncentrací 10^{-3} – 10^{-1} mol.l⁻¹. Poměr koncentrací byl v obou sadách v celém rozsahu kalibrace udržován vždy 1:1:1. Semikvantitativní analýza umožnila vypočítat relativní koncentrace jednotlivých složek směsí na základě porovnání iontových proudů I_i pocházejících z fragmentace, za předpokladu jejich aditivity a za předpokladu platnosti principu nezávislého chování látek při penetraci membránou a podobné efektivity ionizace v iontovém zdroji MS.

Předpokládáme, že navrhovaná a testovaná procedura by mohla být v dalším použita k analýza komplexních signálů získávaných metodou DEMS (cit.²) (Differential Electrochemical Mass Spectrometry) a také k detailnější analýze špatně rozlišených chromatogramů směsí podobných látek po separaci plynovým spektrometrem například směsí kongenerů halogenovaných aromatických uhlovodíků.

Práce vznikla za podpory Fondu rozvoje VŠ, projekt 574/2004.

LITERATURA

1. Brož P., Drbálková E., Janderka P., Věštl J.: Chem. Listy 94, 123 (2000).

2. Janderka P., Drbálková E., Vřešťál J.: Chem. Listy 96, 103 (2002).

3. Bouzek K., Mangold K.-M., Jüttner K.: Electrochim. Acta 46, 661 (2000).

8P-05

VLIV ZPŮSOBU ZABUDOVÁNÍ PLATINY NA MORFOLOGII POLYPYRROLOVÉHO FILMU

MARTIN PAIDAR a **KAREL BOUZEK**

*Ústav anorganické technologie, Fakulta chemické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
paidarm@vscht.cz*

Vodivé polymery např. polypyrrol (PPy) představují perspektivní materiál pro palivové články typu PEM. Pro provoz palivového článku je nutné zajistit kontakt paliva s katalyzátorem společně s odvodem vznikajících iontů a elektronů tzv. třífázový kontakt. Současná iontová i elektronová vodivost PPy tak umožňuje zajistit vyšší stupeň využití platinového katalyzátoru. V současné době již bylo prokázáno, že relativně malé množství Pt vyloučené na vodivém polymeru vykazuje stejnou nebo vyšší katalytickou aktivitu než čistá Pt (cit.¹). Na druhou stranu však je katalytická aktivita silně závislá na způsobu nanášení Pt na nosič^{2,3}. Do PPy filmu byla platina v tomto případě zabudovávána během syntézy ve formě protiontu $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ resp. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Pt ionty byly následně cyklováním potenciálu v rozsahu $\pm 0,6$ V vs. SCE částečně redukovány na metalickou platinu. Jako alternativní způsob redukce Pt iontů na metalickou Pt byla použita chemická redukce H_2 .

Byl sledován vliv způsobu přípravy PPy/Pt filmu a jeho následné úpravy na jeho elektrochemické vlastnosti a morfologii. Z snímků z rastrovacího elektronového mikroskopu je zřejmé, že při použití cyklovoltametrické redukce vede k destrukci filmu na povrchu a ztrátě elektrické vodivosti. Formy oxidačních stavů Pt na povrchu byly studovány metodou ESCA. V případě cyklování v menším potenciálovém rozsahu ke vzniku metalické platiny nedocházelo. Ke kvantitativnímu vyloučení metalické platiny došlo pouze v případě předchozí přípravy filmu s použitím jiného protiontu (např. SO_4^{2-} , Cl^-) s následným potenciostatickým vyloučením platiny na povrch z roztoku Pt solí. Tento postup však nespĺňuje základní požadavek na homogenní distribuci Pt v celém objemu PPy filmu.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/0664.

LITERATURA

1. Croissant M. J., Napporn T., Leger J.-M., Lamy C.: Electrochim. Acta 43, 2447 (1998).
2. Bouzek K., Paidar M., Jüttner K.: 53rd ISE Annual Meeting, Düsseldorf, Germany, September 15–20, 2002. Düsseldorf 2002.

8P-06

PREDÚPRAVA A STAV POVRCHU PRÁŠKOVÉHO ŽELEZA

MAROŠ HALAMA^a a **MIRIAM GÁLOVÁ**^b

*^a TU Košice, Hutnícka fakulta, Park Komenského 11, 042 00 Košice ^b UPJŠ Košice, Ústav chemických vied, Moyzešova 11, 040 00 Košice
maros.halama@tuke.sk, mgalova@kosice.upjs.sk*

Jeden z hlavných smerov korózneho výskumu v súčasnosti je štúdium procesov v nano- a mikrometrovej oblasti. Ako sa ukázalo, rola nečistoty a nehomogenita prášku sa badateľne prejavuje na koróznom mechanizme¹. Oxidácia práškoveho železa bola študovaná voltampérometriou imobilizovaných mikročastíc vo vodných octanových tlmivých roztokoch s prítomnosťou Cl^- iónov. Elektrochemické techniky ako DCV – voltampérometria s lineárne premenným potenciálom, CVA – cyklická voltampérometria a PSCV – cyklická voltampérometria s predchádzajúcou elektrolyzou pri vhodne zvolenom potenciály slúžili na charakterizáciu správania sa neaktivovaného, aktivovaného a cielene pasivovaného prášku. Kombinácia týchto metód s rastrovacou elektrónovou mikroskopiou sa ukázala byť nápomocná.

Prášok má svoju históriu, ktorú nadobudáva už v procese výroby, resp. nie je jedno akou metódou bol vyrobený². Je tu predpoklad, že anodické rozpúšťanie u rôzne predupraveného Fe prášku v octanovom elektrolyte o pH 5,5 má podobný mechanizmus, i keď zjavne vyššie korózne prúdy sú u neaktivovaného prášku, isté spomalenie v rozpúšťaní je pozorované u cielene pasivovaného prášku pri 180 °C, no najlepšie korózne hodnoty dosahuje pasivovaný prášok pri 127 °C.

Výsledný efekt predúpravy prášku závisí na jeho jednotlivých krokoch a ich dodržaní. Zaujímavý a dokonale reprodukovateľný jav nastáva pri oxidácii prášku cielene pasivovaného (180 °C) bezprostredne po jeho aktívnom rozpúšťaní³.

LITERATÚRA

1. Grygar T., Marken F., Scholz F.: Electrochem. Analysis of Solids 67, 163 (2001).
2. Lux L., Gálová M.: J. Solid State Electrochem. 3, 288 (1999).
3. Halama M.: Diplomová práca. UPJŠ, Košice 2003.

8P-07**VPLYV ZLOŽENIA ELEKTROLYTU NA RÝCHLOSŤ BEZPRÚDOVÉHO VYLUČOVANIA MEDI NA ČASTICE ŽELEZA****ANDREA TUROŇOVÁ, MIRIAM GÁLOVÁ
a MATILDA GERNÁTOVÁ***Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Ústav chemických vied,
Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Moyzesova 11,
040 01 Košice
aturon@kosice.upjs.sk*

Elektrolytické vylučovanie elektropozitívneho kovu je sprevádzané bezprúdovým vylučovaním, ktoré je veľmi ťažko ovládateľné. Známych je niekoľko typov bezprúdového vylučovania, kde nie je nutné dodanie elektrickej energie. V našom prípade dochádza k samovoľnému vylučovaniu povlaku medi z roztoku CuSO_4 na železný prášok, ktorý sa v sústave nachádza vo fluidnom stave. Tento samovoľný dej závisí od doby jeho trvania. Zmena zloženia elektrolytu spočíva v zmene koncentrácie komplexotvorného činidla citrónanu sodného a v zmene hodnoty pH roztoku.

Ak sa meď nachádza v reakčnej sústave viazaná v komplexnej zlúčenine, dochádza k posunu vylučovacieho potenciálu k negatívnejším hodnotám. Na to, aby sa rozrušili väzby medzi Cu a ligandami v molekule komplexnej zlúčeniny, je potrebné väčšie množstvo energie a preto proces bezprúdového vylučovania prebieha pomalšie. Výsledkom je kvalitnejšie zabudovanie medi do kryštálovej mriežky Fe častíc.

Sledovaná bola doba trvania bezprúdového procesu, kedy sa závislosť množstva vylúčeného medi na prášku dostane do stacionárneho stavu, t.j. keď bude pokrytý celý účinný povrch Fe prášku a k ďalšiemu vylučovaniu už dochádzať nebude. Rýchlosť danej chemickej reakcie je v počiatkových minútach procesu zreteľne vyššia. Vzhľadom na zvyšujúcu sa koncentráciu komplexotvorného činidla sa znižuje.

So zmenou pH elektrolytu sa mení miera redukcie medi. Pri nízkych hodnotách pH sa železo nerozpúšťa iba vzájomnou reakciou s meďou, ale aj v dôsledku vedľajších reakcií železa s vodíkom, príp. s komplexotvorným činidlom. Predpokladáme, že so zmenou pH sústavy sa mení aj druh a počet komplexov medi s citrónanom sodným, ktoré majú rôzne hodnoty konštant stability a teda ovplyvňujú množstvo vylúčeného medi na železnom prášku.

Táto práca je podporovaná grantom č. 1/9038/02 Grantovej agentúry VEGA MŠ Slovenskej republiky.

8P-08**STUDIUM IONTOVÉ VODIVOSTI V OXIDU CERIČITÉM****MAGDALÉNA ŠEDO VÁ^a, MIROSLAV
BUCHNÍČEK^a, JAROSLAV CIHLÁŘ^{a,b}
a OLDŘICH ZMEŠKAL^a***^aÚstav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická,
Vysoké učení technické, Purkyňova 118, 612 00 Brno,
Česká republika, e-mail: magdalenaSedova@seznam.cz
^bÚstav materiálního inženýrství, Vysoké učení technické,
Technická 2, 612 00 Brno, Česká republika*

Oxid ceričitý CeO_2 patrí medzi perspektívni materiály pro konstrukci palivových článků, proto je v současné době velká pozornost věnována studiu jeho elektrických vlastností. Tento příspěvek se zabývá porovnáním chování dopovaných elektrolytů CeO_2 ve střídavých a stejnosměrných elektrických polích.

Byly měřeny materiály CeO_2 dopovaného ve vodném prostředí Ge_2O_3 . Vzorok tvaru hranolu byly vyrobeny uniaxiálním lisováním a slinováním při teplotě 1600 °C.

Pro měření ve střídavých elektrických polích byl vytvořen jednoduchý elektrický model, který sestával z rezistoru a kondenzátoru v paralelním zapojení, které odpovídalo předpokládanému transportu náboje vzorkem.

Nejprve byly měřeny frekvenční závislosti rezistance a reaktance materiálů pro teploty v rozsahu 20 °C až 800 °C. Z naměřených hodnot pak byly sestrojeny Cole-Coleovy diagramy (závislosti reaktance na rezistanci). Extrapolací Cole-Coleových diagramů k nulové frekvenci byla získána stejnosměrná vodivost. Z maximální hodnoty Cole-Coleových diagramů byla pro odpovídající frekvenci určena kapacita vzorků.

Byla zjištěna teplota, při které nastává iontová vodivost. V oblasti iontové vodivosti byla zjištěna aktivační energie a předexponenciální faktory měrné elektrické vodivosti.

U námi měřených vzorků nastávala iontová vodivost cca kolem 250 °C. Aktivační energie pro 600 °C byla 1,04 eV. Elektrická vodivost při teplotě 600 °C byla přibližně $\sigma = 2,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Při stejnosměrném měření (v rozmezí teplot 20 až 700 °C a napětí -100 až 100 V) byly získány voltamperové charakteristiky CeO_2 . Aktivační energie CeO_2 byla stanovena na 0,99 eV, elektrická vodivost při 600 °C přibližně odpovídala vodivosti naměřené při střídavém měření.

Výsledky stejnosměrného měření tedy potvrzují výsledky měření střídavého.

LITERATURA

1. McDonald J. R.: *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York 1987.
2. Cole K. S., Cole R. H.: *J. Chem. Phys.* 9, 341 (1941).
3. Bae J. M., Steele B. C. H.: *Solid State Ionics* 106, 247

(1998).

4. Hsieh G., Ford S. J., Mason T. O.: *Solid State Ionics* 100, 297 (1997).

8P-09**INFLUENCE OF LAYER COMPOSITION AND PHOTOCROSSLINKING ON INKJET QUALITY****IVA KRÁLOVÁ, PETR DZIK, and MICHAL VESELÝ**

Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
 kralova@fch.vutbr.cz

Modified poly (vinyl alcohol) is used in various applications¹. According to used modification agent we can find it in medical science (implants), food industry, but so in electronics (photorezists) and printing industry (inkjet receiving layers). Raw PVAL has got interesting properties as increased resistance to impurities (smear, touch, etc.), increased light-resistance and resistance to humidity.

This characteristics, mainly the ink coverage ability and water resistance, are possible to modification by malainanhydride, which is followed up by combination with gelatine and by UV irradiation^{2,3}. The thin films of polymer materials were measured by ATR-FTIR analysis of functional groups changes before and after UV irradiation. Ciba® Irgacure® 2959 was used as a precursor for the crosslinking. There was measured sensitivity of receiving layer in dependence on amount of initiator.

The amount of gelatine is fundamental to resultant characteristics of thin layer due to influence of gelatine on polymer morphology. It increases structural geometry due to greater amount of OH and NH₂ groups. These groups can create hydrogen bonds and their influence on form films and increasing water-resistance has been observed. The prepared products have relative low ability to water absorption and then increased water-resistance and ink coverage ability, which was evaluated by methods of image analysis like Box Counting and Wavelett analysis⁴.

REFERENCES

1. Finch C. A.: *Polyvinyl Alcohol – Properties and Applications*. 1st ed., 598 (1992).
2. Moritani T., Kajitani K.: *Polymer* 38, 2933 (1997).
3. Nakayama Y., Matsuda T.: *J. Biomed. Mater. Res.* 48, 511 (1999).
4. Zmeškal O., Julinek M., Bzatek T.: *V. Polygraphic Conference*, 92 (2003).

8P-10**TiO₂ THIN IMMOBILIZED LAYER IN COMPARISON WITH POWDER CATALYST****JIŘÍ ZITA, MICHAL VESELÝ, and PETRA MOŽIŠKOVÁ**

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Physical and Applied Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno
 zita@fch.vutbr.cz

Photodegradation using semi-conductors has proved to be a promising technology for pollution remediation. Catalysts developed by the sol-gel method and the addition of rare earth oxides have received much attention.

The effect of coating substrates and the system parameters such as temperature, UV intensity, relative humidity and residence time have been investigated. Titanium dioxide is a non-toxic material. TiO₂ thin films exhibit high stability in aqueous solutions, no photocorrosion under band gap illumination and exceptional surface properties¹.

In our work, we were studying reduction of silver ions at two forms of TiO₂ catalyst. First reactions were held on powder TiO₂ catalyst (Degussa P25), additional reaction on immobilized TiO₂ catalyst prepared by method known as sol-gel process from titanium butoxide.

We ran five reactions on powdered TiO₂ in the immersion well reactor (powder catalyst) and five reactions on immobilized TiO₂ in the multi-tube flow reactor².

On powder TiO₂, we always returned used TiO₂ from the previous reaction into the reaction solution and also the volume of Ag⁺ in ethanol solution, which was taken in previous reaction. On immobilized TiO₂, one reaction followed another without removing the reduced silver from the immobilized catalyst after the previous reaction. We have found out that reaction on powder catalyst are faster than on immobilized one, depending on the high surface area of TiO₂ powder. However, powder catalyst has many disadvantages, such as centrifugation or filtration of powder from reaction media, necessity of regeneration of catalyst which means high energy consumption. On the other hand it is impossible to use powder catalyst for greater amounts of silver ions, because it blocks the access of radiance to the photoactive places on catalyst by reducing metal. After the whole particle is being coated by metal, it becomes inactive and the reaction rate decreases. One side of the immobilized catalyst layer is always exposed to the light and the decrease of reaction rate was not observed.

REFERENCES

1. Jing-Xiao Liu, Da-Zhi Yang, Fei Shi, Ying-Ji Cai: *Thin Solid Films* 429, 225 (2003).
2. Zita J., Švamberská H., Veselý M.: *Chem. Listy, Symposia*. 96, S109 (2002).

8P-11

THEORETICAL STUDY OF TCNE-(BENZENE)₂ COMPLEX FORMATION BY DFT AND PCM MODELS**ONDREJ KYSEL, GYÖRGY JUHÁSZ,
and MONIKA JOZEKOVÁ***Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences,
Constantine the Philosopher University, Tr. A. Hlinku 1,
94974 Nitra, Slovakia
okysel@ukf.sk, jjuhasz@ukf.sk, mjozekova@ukf.sk*

This study is continuation of the study¹ of the geometry and thermodynamics of the 1:1 complexation between tetracyanoethylene (TCNE) and benzene to 1:2 complexation. Frey et al.² experimentally determined, that for weakly bound EDA complexes, excessively high concentrations of donor are required, and this condition favour 1:2 complex formation. Arnold et al.⁴ propose a new method to determine the association constants for these complexes in point of view of this problem.

Effective theoretical *ab-initio* MP2/6-31G* approach with software package Gaussian98 (cit.⁵) was used to study the geometry and thermodynamics of the 1:2 complexation between TCNE and two molecules of benzene. Effect of the polar solvent was included by theoretical PCM model⁶ considering solvent as polarizable continuum.

From our results we can concluded, that

- The trends of changing of the charge distribution in complex 1:2 is similar to those in the complex 1:1, but increase of charge on the *N* atoms of TCNE is much larger than in complex 1:1, what is caused by the polarization effect between two benzene molecules and TCNE.
- If we compare the charge transfer ΔQ between benzenes and TCNE we obtain, that in case of 1:1 complex the SCF/6-31G* charge transfer is $\Delta Q = -0,0634 |e|$ at distance $R = 3,05 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ and $\Delta Q = -0,1029 |e|$ at distance $R = 3,09 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ for the complex 1:2, what is less than the doubled value for the 1:1 complex. The complexation energy of second benzene molecule with the 1:1 complex is lesser about $0,56 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (e.g. $-6,23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) as the complexation energy of the 1:1 complexes ($-6,79 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- The PCM (cit.⁶) – SCF/6-31G* calculations have shown, that theoretical ratio between constants for complexation 1:1 and 1:2 (i.e. K_1/K_2) is about 10 for gas phase and about 45 for polar dichloromethane medium. From results we can conclude, that the 1:2 complexation in polar medium with $2 < \epsilon_r < 10$ for these type of π – EDA complexes is by one or two orders less favoured than 1:1 complexation.

This study also indicates that the theoretical methods we used are able to elucidate experimental results and are reliable means for detailed study of larger molecular or

biomolecular systems.

REFERENCES

1. Kysel' O., Juhász G., Mach P.: Coll. Czech. Chem. Com. 68, 2355 (2003).
2. Frey E. J.: J. Org. Chem 55, 606 (1990).
3. Scott R. L.: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 75, 787 (1956).
4. Arnold B. R., Euler A., Fields K., Zaini R. Y.: J. Phys. Org. Chem. 13, 729 (2000).
5. Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch: Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
6. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.: Chem. Phys. 55, 117–129 (1981).

8P-12

THEORETICAL DFT/6-31G* AND PCM STUDY OF ASSOCIATION OF PHOTOSTABILIZERS OF POLYMERS WITH PROTON DONORS.**ONDREJ KYSEL, DANIEL MATULÍK,
and MONIKA JOZEKOVÁ***Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences,
Constantine the Philosopher University, Tr. A. Hlinku 1,
94974 Nitra, Slovakia
okysel@ukf.sk, Daniel.Matulik@svp.sk, mjozekova@ukf.sk*

The nitroxy radicals derived from sterically hindered secondary amines (HALSes) e.g. TEMPO radicals and photoabsorbers like 2-hydroxybenzophenone (2OHBF) are very efficient photostabilizers for synthetic polymers like PP and PE. These stabilizers effectively prevent low temperature radical chain oxidation, however through totally different mechanisms. TEMPO radicals act as radical scavengers¹ and 2OHBF as effective UV light absorber². Since during oxidation proton donors (e.g. hydroperoxides) and proton acceptors (e.g. ketones) are formed, their intermolecular association with the photostabilizers is of great importance to the efficient stabilization of polymer samples.

By DFT/6-31G* theoretical method³ we calculated thermodynamical values for the associations in gas phase and by PCM⁴ (polarizable continuum model) theoretical method the effect of polar media on the associations studied.

The obtained results indicate that the associations in gas phase together with effect of polar medium are important and for TEMPO radicals as well as for 2OHBF and cause the increase of their “local” concentration in oxidized domains of polymer where products of oxidation are being accumulated. For example, DFT/6-31G* calculated thermodynamical values of TEMPO + CH₃OH association in gas phase is: $\Delta H_g^0 = -33,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S_g^0 = -84,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and consequently $\Delta G_g^0 = -8,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. However when

polarity of medium (oxidized polymer domains e.g.) is increased the above mentioned association is less favoured. PCM calculations give solvation free energy of this association in nonpolar medium (CCl_4) equal to $12,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This positive value of DG of solvation indicates possible better mobility of TEMPO stabilizer in polar domain, thus increasing their probability to scavenge the free radicals in oxidative reactions ($\text{R}\cdot$ and $\text{RO}_2\cdot$). As to photoabsorber 2OHBF this can also be bound by intermolecular hydrogen bonding to strong proton acceptor. For example, the DFT/6-31G* study of the associations of 2OHBF with DMSO (dimethylsulphoxide) in gas phase supply the following thermodynamical values: $\Delta H_g^0 = -20,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S_g^0 = -149,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta G_g^0 = 24,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and PCM value of ΔG of solvation for the association is equal to $11,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ when tetrachloromethane as solvent is used. However the probability of this association of 2OHBF to proton acceptor is rather small and it decreases with the increase of the polarity of medium, thus making 2OHBF to be more photostable in more progressed photooxidation stages.

The study shows that contemporary theoretical methods like DFT and PCM are quite instructive for deeper understanding of intermolecular interactions of photostabilizers in oxidizing polymers.

REFERENCES

1. Kyseľ O., Zahradník R., Beluš D., Sticzay T.: Coll. Czech. Chem. Comm. 35, 3191 (1970).
2. Kyseľ O., Mach P., Micov M.: Pol. Degrad. and Stab. 40, 31 (1993).
3. Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
4. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J.: Chem. Phys. 55, 117 (1981).

8P-13

ADSORPCIA SO_2 NA OXIDE HLINITOM

**JANA JURIŠOVÁ, VLADIMÍR KHANDL
a PAVEL FELLNER**

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra anorganickej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
jana.jurisova@stuba.sk*

Hliník sa vyrába elektrolýzou oxidu hlinitého rozpusteného v tavenine na báze kryolitu, Na_3AlF_6 . Jednou z nečistôt v tomto procese je síra. Zdrojom sírnych nečistôt je najmä ropný koks používaný v anódach (obsahujú organické zlúčeniny síry), s fluoridmi (AlF_3 , Na_3AlF_6) sa vnášajú do elektrolytu sírany. V dôsledku chemických a elektrochemických reakcií vzniká v anóde oxid siričitý (ale aj COS , CS_2 , H_2S). Ten sa adsorbuje na oxide hlini-

tom, ktorý sa používa pre čistenie plynov odchádzajúcich z elektrolyzéra. Tento, tzv. sekundárny oxid hlinitý sa následne dávkuje do elektrolytickej vane¹.

Táto práca sa zaoberá adsorpciou SO_2 na oxide hlinitom pri rôznych teplotách a tlakoch. Merali sa adsorpčné izotermy pri teplotách $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. 300 mg náväžok vzorky Al_2O_3 (použil sa priemyselný oxid hlinitý) sa umiestnil na váhy tvorené kremennou špirálou. Aparatúra sa vevakuovala a nastavil sa požadovaný tlak SO_2 . Po 3h–12 h sa ustálila rovnováha. Výsledky meraní (adsorpčné izotermy) sa fitovali Langmuirovou adsorpčnou izotermou. Z uvedených výsledkov vyplýva, že pri teplotách nižších ako $40 \text{ }^\circ\text{C}$ sa jedná o fyzikálnu adsorpciu. Pri teplotách vyšších ako $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sa uplatňuje chemisorpcia. V prípade, že v sústave $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_2$ je prítomný aj kyslík a vodná para, pozoroval sa pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$ vznik síranov.

*Táto práca bola vypracovaná v rámci programu
VEGA 1/9426/02.*

LITERATÚRA

1. Thonstad J.: *Aluminium Electrolysis*. 3. vyd. Aluminium-Verlag, Düsseldorf 2001.

8P-14

ROZPUSTNOSŤ OXIDU LANTANITÉHO VO FLUORIDOVÝCH TAVENINÁCH

**MICHAELA NEMČEKOVÁ, JANA GABČOVÁ
a VLADIMÍR DANIELIK**

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Katedra anorganickej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
nemcekovam@orangemail.sk*

V tomto príspevku sa zaoberáme problematikou separácie zložiek vyhoreného paliva z jadrových reaktorov. Vyhorené palivo obsahuje rádioaktívne štiepne produkty, štiepateľný urán spolu s plutóniom, ktorý vznikol v reaktore. Pre opakované využitie nezreagovaného ^{235}U a v reaktore vzniknutého plutónia sa musia oddeliť vzájomne a aj od štiepných produktov, preto vyhorené palivo musí byť prepracované. Tento proces je jednou časťou likvidácie odpadu z jadrových elektrární¹.

Techniky využiteľné na separáciu jednotlivých látok z vyhoreného paliva sú: chemické zrážanie, kvapalinová extrakcia, iónová výmena, zónové tavenie, využitie roztavených solí, využitie prchavosti (vyparovania) fluoridov.

Skúmalo sa využitie roztavených solí. Jednou z možností separácie je elektrolytické vylučovanie z roztavených solí. Ako modelovú látku sme zvolili oxid lantanitý, pre ktorý sme hľadali vhodné rozpúšťadla.

Sledovala sa rozpustnosť La_2O_3 (nereaktívny) v roztavených alkalických fluoridoch, ktoré sú dobrým

rozpúšťadlom pre oxidy. Vyšetřili sme rozpustnosť v týchto modelových sústavách:

rozpustnosť La_2O_3 v LiF	5,0 mol%	pri 830 °C
v NaF	3,5 mol%	pri 980 °C
v KF	2,2 mol%	pri 850 °C
v Na_3AlF_6	7,5 mol%	pri 970 °C

Rozpustnosť La_2O_3 v kryolite a v LiF je dostatočná pre elektrolytické vylučovanie lantánu, preto ako základ elektrolytu na elektrolýzu môžu byť tieto soli použité. Rozpustnosť La_2O_3 v alkalických fluoridoch sa znižuje v poradí $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{KF}$.

Táto práca bola vypracovaná v rámci programu VEGA 1/9426/02.

LITERATÚRA

1. Büchner W.: *Průmyslová anorganická chemie*. SNTL, Praha 1991.

8P-15

PHASE DIAGRAM OF THE SYSTEM

NaF – KF – AlF_3

VLADIMÍR DANIELIK and JANA GABČOVÁ

*Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
vladimir.danielik@stuba.sk*

The phase diagrams of the binary system KF – AlF_3 as well as the ternary system NaF – KF – AlF_3 in the range up to 50 mol% AlF_3 were measured using the thermal analysis method.

In the system KF – AlF_3 the coordinates of the eutectic points are:

E_1 : 8.0 mol% AlF_3 , 821.2 °C, and

E_2 : 45.5 mol% AlF_3 , 565.0 °C.

Temperature of fusion of K_3AlF_6 was measured as 996 °C.

The phase diagram of NaF – KF – AlF_3 system up to 40 mol% was calculated. Four crystallization fields are presented in the calculated part of the phase diagram corresponding to the primary crystallization of NaF, KF, Na_3AlF_6 and K_3AlF_6 . The calculated coordinates of the ternary eutectic points are:

E_1 : 36.3 mol% NaF, 62.7 mol% KF, 1.0 mol% AlF_3 , 711.2 °C, and

E_2 : 51.9 mol% NaF, 27.4 mol% KF, 20.7 mol% AlF_3 , 734.5 °C.

Others eutectic point lie most probably beyond the investigated part of the system.

This work was supported by the Slovak Grant Agency (VEGA 1/9426/02).

8P-16

FÁZOVÉ CHOVÁNÍ VÍCESLOŽKOVÝCH BIOLOGICKÝCH SYSTÉMŮ PŘI NÍZKÝCH TEPLOTÁCH

A. SIKORA^a, J. ZÁMEČNÍK^b a M. FLEGEL^c

^a ÚMCH AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6,
^b VÚRV, Drnovská 507, 161 06 Praha 6, ^c PolyPeptide Laboratories, Radiová 1, 102 27 Praha 10

Znalost chování biologických materiálů při teplotách pod bodem mrazu je důležitá při jejich zpracování (lyofilizace) a přechovávání (skladování při nízkých teplotách). Při lyofilizaci je nutné znát fázový, lépe řečeno stavový, diagram zpracovávaných materiálů. Při skladování při nízkých teplotách je důležité vědět, jak se systém chová při prudkém ochlazení a následném rozmrazování. Získat a interpretovat stavový diagram je obtížné, protože za daných podmínek probíhají v mnohosložkových systémech jak rovnovážné děje (krystalizace složek, fázová separace atd.), tak i děje nerovnovážné (přechod do amorfního skla, výrazné zpomalení difuze a nárůst viskozity).

V tomto příspěvku jsou prezentovány stavové diagramy systémů sacharóza/voda a peptid/voda/kyselina octová. Na těchto jednoduchých systémech budou demonstrovány problémy spojené s interpretací výsledků DSC měření a stanovení stavového diagramu.

Tato studie byla podporována projektem GA ČR 522/04/0384 a firmou PolyPeptide Laboratories.

8P-17

INFLUENCE OF APPARENT WALL SLIP EFFECT ON BIREFRINGENCE MEASUREMENTS IN STEADY SHEAR FLOW

M. VECER^a, E. VAN DER LINDEN^b, P. VENE-MA^b, D. VAN DUSSCHOTEN^c, and O. WEIN^a

^a Institute of Chemical Process Fundamentals, ASCR, 16502 Prague, Czech Republic, ^b Food Physics Group, Wageningen University, Bomenweg 2, 6703 HD Wageningen, The Netherlands, ^c Dpt. of MI&Q, Postbox 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands
vecer@icpf.cas.cz

In spite of the potential presence of the apparent wall slip (AWS) effect in any real viscometric flow of a rheologically complex liquid¹, the interpretation of rheo-optical measurements under viscometric conditions² tacitly assumes the no-slip conditions. This assumption can lead to misinterpretation of the rheo-optical results, if the final data are presented³⁻⁵ as the relation between the birefringence coefficient and the shear rate.

Several aqueous solutions of high-molecular CMC of medium concentration were tested in the present study.

The ARES system (Rheometric Scientific Inc.) equipped with the Optical Analysis Module was used to measure simultaneously two material viscometric functions (bulk fluidity and apparent wall slip velocity) and the rheo-optical properties (refractive index and rotation angle) in five Couette configurations of different inner radii.

Due to the strong AWS effect, the nominal shear rates (according to the automated firmware output) exceed the actual bulk shear rates by more than 100 % and, hence, the related rheo-optical correlation is quite unreliable. On the other hand, the classic Stress Optical Rule² results in an acceptable correlation for all the used geometric configurations with the gap thickness ranging from 1 to 2 mm.

Generous support of the research by GA CR through contract No. 104/01/0545 is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Barnes H. A.: *J. nNewtonian Fluid Mechanics* 56, 221 (1995).
2. Fuller G. G.: *Optical Rheometry of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1995.
3. Zhang H., Moldenaers P., Mewis J.: *Rheol. Acta* 33, 317 (1994).
4. Kulicke W.-M., Reinhardt U., Fuller G. G., Arendt O.: *Rheol. Acta* 38, 26 (1999).
5. Clasen C., Kulicke W.-M.: *Rheol. Acta* 40, 74 (2001).

8P-18

THE EVALUATION OF PHOTOCATALYTICALLY REDUCED SILVER BY IMAGE ANALYSIS METHODS

MICHAL VESELÝ, JIŘÍ ZITA, and PETRA MOŽÍŠKOVÁ

*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
vesely-m@fch.vutbr.cz*

The accumulation of metals in effluents and in industrial wastes represents significant loss of raw materials and is also a great environmental concern. Various powder semiconductors have been applied for the photocatalytic transformation or deposition of metals from aqueous solutions. At the end of the process metallic species can be generally extracted from the slurry by mechanical or chemical procedures or removed from immobilized layer of semiconductor by sonification. Titanium dioxide is the most suitable semiconductor for photocatalytic silver reduction. After illumination of titanium dioxide layer immersed into silver ion solution the generation of electron-hole pair occur. Electrons of conductive layer reduce the silver ions to metallic silver, which is deposited on

titanium dioxide layer. There has to be an easily oxidable compound in the solution to prevent the recombination of photogenerated electrons and holes. In general, for deposition of a metal M, the energy of the conductive band electron must be more negative than the E^0 of the M^{n+}/M couple. The colloidal metal particle formation mechanism is a sequence of alternating electronic and ionic events which build up the Ag^0 particle in a similar way as the latent image cluster in silver halide photography¹.

In our work, we used titanium dioxide immobilized on glass plate by sol-gel process. The glass plates were pretreated by three techniques: degreasing, etching by fluoric acid and grinding by grinding paste. Various reduction rates have been achieved according to the pretreatment technique and titanium dioxide layer thickness. The reaction rate was expressed as formal 1st order rate constant. Deposited silver exhibited slightly inhomogeneous nature and we evaluated this inhomogeneity on scanned images by methods of fractal analysis. The coverage degree was calculated and compared to formal rate constants and glass plate pretreatment methods. The obtained results of image analysis and formal rate constants correlated well².

REFERENCES

1. Rajeshwar K., Peter L. M., Fujishima A., Eds.: in *Photoelectrochemistry*, Proc., The Electrochemical Society, Vol. 97-20. Pennington, 1997.
2. Zmeškal O., Veselý M., Nežádal M., Buchniček M.: *Fractal Analysis of Image Structures*. HarFA e-journal 2001/2003, <http://www.fch.vutbr.cz/lectures/imagesci/>.

8P-19

SLEDOVÁNÍ RŮSTU KRYSTALŮ V CHALKOGENIDOVÝCH SKLECH POMOCÍ OPTICKÉ A ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE

DANIEL ŠVADLÁK a JANA SHÁNĚLOVÁ

*Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 53210 Pardubice
daniel.svadlak@upce.cz*

Tato práce se zabývala studiem růstu krystalů v chalkogenidových sklech pomocí optického a elektronového mikroskopu. Konkrétně byla zkoumána skla As_2Se_3 , $Ge_{38}S_{62}$ a $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{(1-x)}$. Ve všech případech byla uvedená skla připravena přímou syntézou z čistých prvků. Vzorky byly studovány v podobě oboustranně leštěných destiček. Amorfni charakter připravených materiálů byl ověřen pomocí rentgenové difrakční analýzy. Diferenciální skenovací kalorimetrií byly provedeny analýzy vzorků v rozmezí teplot 50–500 °C při rychlosti ohřevu 10 K.min⁻¹. Z těchto dat

byly pro všechny zkoumané materiály určeny oblasti skelné transformace reprezentované teplotami T_g a změny tepelné kapacity ($\Delta C_p = C_{pl} - C_{pg}$) mezi sklem a podchlazenou kapalinou. Dále byly stanoveny krystalizační entalpie systémů (ΔH_{cr}) a maxima krystalizačních píků (T_p). Za využití těchto poznatků bylo přistoupeno ke sledování rychlosti růstu krystalů pomocí optického mikroskopu, na kterém je v režimu přímého průchodu světla možno měřit průhledné vzorky, v našem případě to byly $Ge_{38}S_{62}$ a $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{(1-x)}$, kde $x \geq 0,5$. U neprůhledných systémů (As_2Se_3 a $(GeS_2)_x(Sb_2S_3)_{(1-x)}$, kde $x \leq 0,4$) byl využit režim odraženého světla. V tomto případě byla ze vzorků před měřením odleptána část skelné matrice, aby sledované krystaly byly přímo na povrchu materiálu a mohly být touto optickou metodou pozorovány. Hodnoty naměřené pro neprůhledné vzorky byly porovnány s výsledky získanými elektronovou skenovací mikroskopií. Velikosti krystalů po skončení krystalizace byly určeny na základě rentgenové difrakční analýzy.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 104/04/0072.

8P-20

HOST-GUEST KOMPLEX CYKLODEXTRÍN-KUMARÍN, FLUORESCENČNÁ DYNAMIKA, POVRCHOVÁ ŠTRUKTÚRA A TOPOGRAFIA

PAVOL BODIŠ^a, IGNÁC BUGÁR^b, MONIKA ARANYOSIOVÁ^a, MIROSLAV MICHALKA^b, DUŠAN CHORVÁT^b a DUŠAN VELIČ^{a, b}

^a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, ^b Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovenská republika
velic@fns.uniba.sk, velic@ilc.sk

Cyklodextrín je použitý so zámerom tvorby supramolekulového host-guest (hostiteľ-host') komplexu cyklodextrín-kumarín. Koncept supramolekul má svoj potenciál pre rozvoj nanotechnológií¹. Podstatou experimentu je interakcia kumarínu C522 ($C_{14}H_{12}F_3NO_2$) s cyklodextrínom v kvapalnej fáze a následná príprava povrchovej² supramolekulovej štruktúry. Femtosekundová dynamika tohto komplexu je študovaná pomocou časovo a frekvenčne rozlíšenej fluorescenčnej spektroskopie. Tvorba povrchovej štruktúry je sledovaná pomocou generovania druhej harmonické frekvencie. Topografia takéhoto komplexu je mapovaná vo forme elektrónovej mikroskopie rovnako aj pomocou hmotnostného spektrometra sekundárných iónov a to vo forme dvojrozsmernej chemickej distribúcie na povrchu.

S rastom koncentrácie cyklodextrínu sa mení vlnová dĺžka fluorescenčného maxima kumarínu, čo dokazuje tvorbu komplexov cyklodextrín-kumarín. Relaxačné časy

rýchleho komponentu fluorescencie kumarínu vo vode sú kratšie v porovnaní s tými vo vodnom roztoku cyklodextrínu. Tieto rozdiely v dynamike v závislosti od prostredia potvrdzujú tvorbu supramolekulových komplexov a najmä porovnávajú solvataciu vo voľnom vodnom prostredí a v obmedzujúcom prostredí cyklodextrínovej kavity. Detaily relaxačného mechanizmu sú popísané pomocou modelu Brownian oscilátorov. Pripravená povrchová štruktúra z takýchto komplexov je mapovaná vo forme priestorovej a najmä unikátnej chemickej topografie.

Táto práca vznikla s podporou grantu agentúry VEGA číslo 1/0216/03.

LITERATÚRA

- Li G., McGown L. B.: Science 264, 249 (1994).
- Velic D., Koehler G.: Chem. Phys. Lett. 371, 483 (2003).

8P-21

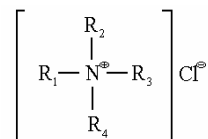
VPLYV CHEMICKEJ ŠTRUKTÚRY A TEPLoty NA ASOCIÁCIU VYBRANÝCH TENZIDOV ZO SKUPINY ALKYLAMÓNium-CHLORIDOV

JARMILA OREMUSOVÁ a OLGA GREKSÁKOVÁ

Katedra fyzikálnej chémie liečiv, Farmaceutická fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava
oremusova@fpharm.uniba.sk

Katiónové tenzidy, najmä deriváty dodecyltrimetylamónia, sa využívajú v kozmetike, dermatológii a pri príprave liekov pre nosovú, rektálnu a transdermálnu aplikáciu. Mnohé liečivá aplikované vo forme roztoku majú schopnosť absorbovať sa na rozhraní fáz, tým znižovať povrchové napätie, čo ovplyvňuje najmä rýchlosť nástupu, intenzitu účinku liečiva a zlepšuje sa prenikanie liečiva cez fázové rozhranie pri transportných procesoch.

V práci bol študovaný vplyv chemickej štruktúry a teploty na kritickú micelovú koncentráciu a termodynamiku micelizácie štyroch dodecylamóniových solí zloženia (obr.1, tabuľka I) konduktometricky:



Obr.1. Študované tenzidy

Tabuľka I
Chemická štruktúra študovaných tenzidov

Názov	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
DTMACl	dodecyl –	– CH ₃	– CH ₃	– CH ₃
DiDDMACl	dodecyl –	dodecyl –	– CH ₃	– CH ₃
TriDMACl	dodecyl –	dodecyl –	dodecyl –	– CH ₃
TetraDACl	dodecyl –	dodecyl –	dodecyl –	dodecyl –

DTMACl – dodecyltrimetylamóniumchlorid
DiDDMACl – didodecyl dimetylamóniumchlorid
TriDMACl – tridodecylmetylamóniumchlorid
TetraDACl – tetradodecylamóniumchlorid

Z dôvodu nízkej rozpustnosti tridodecyl- a tetradodecylamóniumchloridu vo vode boli konduktívne merania urobené v etylalkohole (99,8 %).

Z experimentálnych meraní boli vyhodnotené a porovnané hodnoty kritických micelových koncentrácií (CMC), stupne viazania protiónov (β) a termodynamické veličiny micelizácie – zmena štandardnej mólovej Gibbsovej energie, entalpie a entropie micelizácie s výsledkami:

Hodnoty CMC sa výrazne znižujú zvyšovaním počtu dodecylových skupín v štruktúre tenzidu; zvyšovaním teploty nelineárne stúpajú (tabuľka II); proces asociácie študovaných tenzidov je samovoľný, exotermický a vo všetkých sústavách prebieha podľa rovnakého modelu (model fázovej separácie).

Tabuľka II

Vyhodnotené CMC.10³ (mol.dm⁻³) študovaných tenzidov v roztoku etylalkoholu (99,8 %) pri rôznych teplotách

Tenzid	t [°C]						
	20	25	30	35	40	45	50
DTMACl	641,0	635,1	630,8	635,2	643,0	661,2	703,1
DiDDMACl	45,1	43,4	42,8	44,5	47,5	52,7	57,5
TriDMACl	8,9	8,7	8,5	8,2	8,0	8,4	8,7
TetraDACl	1,81	1,78	1,76	1,82	1,91	1,97	2,27

Práca vznikla s podporou grantu číslo 1/1183/04
VEGA MŠ SR.

8P-22

SROVNÁNÍ METOD STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE VYBRANÝCH SURFAKTANTŮ

ONDŘEJ TUNKA, PETR SKLENOVSKÝ
a LIBOR KVÍTEK

Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého Olomouc, tř. Svobody 26 Olomouc 771 46 kvitek@risc.upol.cz

Kritická micelární koncentrace (CMC) patří mezi základní charakteristiky surfaktantů z hlediska jejich aplikovatelnosti v oblasti významných technologických procesů jako je mytí, solubilizace apod. Pro stanovení této významné veličiny existuje řada fyzikálně chemických metod, z nichž je však standardně používána jen vodivostní metoda a metoda měření povrchového napětí. Ostatní, méně využívané metody, však mohou poskytnout další údaje o vlastnostech roztoku surfaktantů, důležitých z pohledu konkrétní aplikace. Takovou metodu představuje měření viskozity roztoku surfaktantu, kdy mimo údaje o CMC lze získat i aplikačně zajímavou závislost viskozity roztoku surfaktantu na jeho koncentraci. Vlastní příspěvek se proto zabývá spolehlivostí výsledků stanovení CMC z viskozitních měření, kdy jako referentní metoda posloužilo stanovení povrchového napětí roztoku surfaktantu.

Viskozita byla měřena na Höpplerově viskozimetru typu B3 výrobce MLW NDR, který patří do skupiny tělískových viskozimetrů. Jako referentní metoda bylo použito měření povrchového napětí na tenziometru TD-1 výrobce LAUDA SRN. Pro měření byl použit katioaktivní surfaktant CTAB cetyltrimethylamonium bromid v koncentračním rozmezí 0,0003 mol.l⁻¹ až 0,0015 mol.l⁻¹ a aniontaktivní surfaktant SDS dodecylsulfát sodný v koncentračním rozmezí 0,005 mol.l⁻¹ až 0,015 mol.l⁻¹. Viskozitním měřením byla zjištěna hodnota CMC pro SDS 0,0098 mol.l⁻¹ a pro CTAB 0,00096 mol.l⁻¹. Měření povrchového napětí poskytlo hodnoty CMC pro SDS 0,0068 mol.l⁻¹ a pro CTAB 0,00086 mol.l⁻¹.

Děkujeme České společnosti chemické za to, že nám umožnila zúčastnit se 56. sjezdu chemických společností v Ostravě.

8P-23**VLIV IONTOVÉ SÍLY NA REAKTIVITU HUMINOVÝCH KYSELIN****PAVLA ŽBÁNKOVÁ**

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
zbankova@fch.vutbr.cz*

Schopnost vázat ionty kovů je jednou z nejvýznamnějších vlastností huminových látek. Komplexací huminových kyselin s těžkými kovy vznikají relativně stabilní komplexy, což vede ke snížení jejich toxicity (např. mědi) nebo zvýšení rozpustnosti (např. železa) v přírodních systémech^{1,2}. Zabudování těžkých kovů do struktury huminových tak významnou měrou přispívá k jejich imobilizaci a eliminaci z koloběhu vody v přírodě.

Kovové ionty jsou s huminovými kyselinami vázány především prostřednictvím karboxylových a fenolických OH skupin¹. Obecně karboxylové skupiny disociují snadněji než aromatické či alifatické alkoholy. Fenoly jsou silnějšími kyselinami než voda nebo enoly, ale slabšími než většina karboxylových kyselin. Kyselý charakter huminových látek je tedy obvykle způsoben ionizací COOH⁻ a fenolických OH⁻ skupin, přestože tato do jisté míry zahrnuje i vliv jiných struktur (např. enoly, karbonyly a ethery, amino- a azo- skupiny apod.)¹. Vícemocné kovy mohou být vázány na různé typy funkčních skupin, které mohou být součástí jak jedné, tak více (makro)molekul huminových kyselin. Síla vazby je navíc ovlivňována také okolní strukturou funkčních skupin a sterickými efekty. Proto ve struktuře huminových kyselin existuje vždy řada vazebních míst, které jsou postupně zaplňovány podle síly vazby komplexu.

Vazebné možnosti huminových kyselin a jejich reaktivita jsou výrazně ovlivněny okolními podmínkami, zejména pH a iontovou silou. Se zvyšujícím se pH roste pravděpodobnost vazby přechodného kovu s huminovými látkami a zvyšuje se také rychlost jejich interakcí^{3,4}.

Tento příspěvek je zaměřen na studium kinetiky interakcí iontů přechodných kovů Co²⁺, Cu²⁺ a Ni²⁺ s huminovými kyselinami ve formě koloidních roztoků (solů). Protože huminové kyseliny nejsou chemickým individuem, nýbrž směsí látek obsahujících řadu typů vazebních míst, není mechanismus jejich interakcí s kovovými ionty ještě zcela objasněn. Naše dosavadní výsledky potvrdily, že se jedná o proces složený z několika dílčích reakcí, jejichž kinetika je výrazně ovlivněna iontovou silou prostředí⁵.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/D036.

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry* Genesis, Composition and Reactions, J. Wiley, New York 1982.

2. Lubal P., Široký D., Fetsch D., Havel J.: *Talanta* 47, 401 (1998).
3. Saar R. A., Weber J. H.: *Environ. Sci. Technol.* 14, 847 (1980).
4. Klučáková M., Kaláb M., Pekař M., Lapčík L.: *J. Polymer Mater.* 19, 287 (2002).
5. Klučáková M., Pekař M.: *J. Polymer Mater.* 20, 145 (2003).

8P-24**FRAKCIONACE HUMINOVÝCH KYSELIN****MARTINA KLUČÁKOVÁ a RENATA SUPERATOVÁ**

*Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
klucakova@fch.vutbr.cz*

Huminové kyseliny (HK) jsou přírodní látky nacházející se převážně v půdách, uhlí, rašelině a vodních sedimentech. Jsou to polydisperzní sloučeniny patřící mezi hydrofobně-hydrofilní koloidy. Nejde o chemické individuum, nýbrž o směs látek různého složení a struktury v závislosti na vlastnostech a složení původní matrice, stáří materiálu a podmínkách a způsobu jejich izolace. Z hlediska struktury je lze charakterizovat jako biopolymerní sloučeniny složené převážně z aromatických cyklů, na které jsou navázány alifatické řetězce s různými funkčními skupinami. Vysoká heterogenita složení HK způsobuje značné obtíže při jejich charakterizaci a je zřejmě hlavním důvodem toho, že struktura těchto látek nebyla dosud přesně objasněna^{1,2}.

Trendem v posledních letech je proto rozdělit huminové kyseliny do několika užších frakcí různými metodami. Jednou z nich je extrakce organickými rozpouštědly v Soxhletově přístroji^{4,5}. Pro extrakci jsou používána různá polární i nepolární rozpouštědla, resp. jejich směsi.

Tento příspěvek je zaměřen na frakcionaci huminových kyselin izolovaných z jihomoravského lignitu. Jako extrakční činidla byly použity dva typy rozpouštědel: alkoholy a acetáty. Extrahované frakce i zbytky po extrakci byly charakterizovány pomocí UV/VIS a FT-IR spektroskopie. Pro frakcionaci byla prováděna jednak v Soxhletově přístroji, jednak rozpouštěním HK za konstantního míchání při laboratorní teplotě. Jednoznačně byla potvrzena mnohem vyšší efektivita druhého způsobu extrakce. Byly zjištěny zajímavé rozdíly ve struktuře a vlastnostech jednotlivých frakcí. Součástí příspěvku je také srovnání účinnosti extrakce různými typy rozpouštědel.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/02/D036.

LITERATURA

1. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Com-*

- position, *Reactions*. J. Wiley, New York 1994.
2. Frimmel F. H., Abbt-Braun G., Heumann K. G., Hock B., Lüdemann H. D., Spittler M., eds.: *Refractory Organic Substances in the Environment*. Wiley-VCH, Weinheim 2002.
 3. Kara H., Mirzaoglu R.: *Energy, Education, Science and Technology 1*, 93 (1998).
 4. Ogner G., Schnitzer M.: *Can. J. Chem.* 49, 1053 (1971).

8P-25**VYUŽITÍ CHEMILUMINISCENCE PRO STUDIUM FOTODYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ CHLOROFYLU****MARTINA BANCÍŘOVÁ^a a IVA ŠNYRYCHOVÁ^b**

^a Katedra fyzikální chemie, ^b Katedra biofyziky a chemické fyziky Příf UP, Tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc
bancir@aix.upol.cz

Přítomnost kyslíku v atmosféře je jednou ze základních podmínek života na Zemi. Zároveň však jeho reaktivní formy (ROS – reactive oxygen species; singletní kyslík $^1\text{O}_2$, superoxidový radikál anion $\text{O}_2^{\cdot-}$, peroxid vodíku H_2O_2 a hydroxylový radikál OH^\cdot) jsou příčinou mnoha civilizačních chorob (mimo jiné kardiovaskulárních onemocnění a některých typů rakoviny).

Již dříve byla produkce reaktivních forem kyslíku studována pomocí chemiluminiscence luminolu, CLA (2-methyl-6-phenyl-3,7-dihydroimidazol /1,2-a/ pyrazin-3-one) a MCLA (2-methyl-6-(methoxyphenyl)-3,7-dihydroimidazol /1,2-a/ pyrazin-3-one) ve třech základních systémech (HRP – H_2O_2 , CuSO_4 – H_2O_2 , NaOCl – H_2O_2). Pro jejich rozlišení pomocí specifického zhasení byly použity: SOD (jako scavenger superoxidového anion radikálu $\text{O}_2^{\cdot-}$), NaN_3 (jako quencher of $^1\text{O}_2$), Trolox a tryptofan.

V této práci jsme se zaměřily na studium možnosti detekce reaktivních forem kyslíku u chlorofylu po jeho excitaci laserem, tedy po proběhnutí fotodynamického jevu. Tento jev je založen na skutečnosti, že některá organická barviva – fotosensibilizátory – po excitaci světlem ve viditelné oblasti za přítomnosti molekulárního kyslíku z něj generují jeho reaktivní formy (singletový kyslík – reakce *Typu II*, superoxidový radikál – reakce *Typu I*). Fotodynamický efekt je základem tzv. fotodynamické terapie (PDT), jelikož právě reaktivní formy kyslíku jsou zodpovědné za destrukci buňky v rámci této terapie. PDT využívá i další důležitou vlastnost fotosensibilizátorů, a to jejich schopnost přednostně se akumulovat v buňkách s „odlišným“ metabolismem.

Vzhledem k uspořádání experimentu bylo možno zachytit pouze reaktivní formy kyslíku s delší dobou života, které však jsou dle našeho názoru hlavní měrou zodpovědné za potenciální poškození buněčného materiálu. Byly proměřeny vzorky komerčně dodávaného extraktu chloro-

fylu i čerstvě připravené z *Hordeum vulgare*, a také byla vzata v úvahu přítomnost antioxidantu β -karotenu. Výsledky byly porovnány s ftalocyaniny (ClAlPcS_2 a ZnPcS_2), fotosensibilizátory v současné době studovanými v preklinické fázi.

Tato práce vznikla za podpory grantu MSM 153100008.

8P-26**CHEMILUMINISCENČNÍ STANOVENÍ ANTIOXIDAČNÍ KAPACITY NÁPOJŮ****MARTINA BANCÍŘOVÁ, VERONIKA JAREŠOVÁ, TEREZIE NOVOTNÁ, JITKA ŘEPIKOVÁ, ALENA VEINLICOVÁ a TOMÁŠ ZELENÝ**

Katedra fyzikální chemie, UP Olomouc, Tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc
bancir@risc.upol.cz

Aerobní organismy, které získávají svoji energii převážně redukcí kyslíku, jsou nepřetržitě vystaveny působení jeho reaktivních forem. Tyto reaktivní formy kyslíku mohou reagovat s jakoukoli buněčnou strukturou nebo molekulou. Vznikají v důsledku endogenních nebo exogenních procesů. K reaktivním formám kyslíku patří např. singletní kyslík ($^1\text{O}_2$), superoxidový radikál anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$), peroxid vodíku (H_2O_2) a hydroxylový radikál (OH^\cdot). Reaktivní formy kyslíku (ROS – reactive oxygen species) způsobují oxidační stres. Oxidační stres můžeme definovat jako posun rovnováhy mezi vznikajícími volnými radikály, přesněji řečeno reaktivními formami kyslíku, a množstvím těchto forem zlikvidovaných různými systémy. Např. enzymatické mechanismy ve vzájemné součinnosti přeměňují volné radikály na molekulární kyslík a vodu. Příčinou nerovnováhy může být zvýšení produkce ROS nebo naopak pokles hladiny antioxidantů. Ve prospěch udržení rovnováhy jsme vybaveni přirozenými antioxidanty; antioxidační vlastnosti má mnoho vitamínů a přírodních látek.

Pro navození rovnováhy můžeme tedy zvyšovat hladinu antioxidantů v krvi jejich přijímáním v potravinách a nápojích. Zaměřili jsme na srovnání celkové antioxidační kapacity nejběžnějších nápojů: vína (červené, bílé), piva, čaje (černý, zelený) a ovocných šťáv (čerstvé, 100% džusy).

Chemiluminiscenční stanovení celkové antioxidační kapacity je založeno na inhibici světelné emise luminolu při katalytickém rozkladu peroxidu vodíku. Časová prodleva světelné emise po přidání vzorku obsahujícího antioxidanty je vztažena ke standardu – Troloxu (ve vodě rozpustný analog vitamínu E). Výsledné hodnoty jsou přepočteny na příslušná objemová množství nápojů. Bylo provedeno také měření antioxidační kapacity krevní plazmy.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT MSM 153100008.

8P-27

KATALYTICKÝ ROZKLAD PYROKATECHINOVÉ VIOLETI REAKTIVNÍMI FORMAMI KYSLÍKU**DANA SICHERTOVÁ a JAN LASOVSKÝ***Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 26, 771 46 Olomouc
sicherto@prfnw.upol.cz*

Při metabolismu vznikají v těle člověka reaktivní formy kyslíku, které způsobují vznik závažných chorob, jako je rakovina, ateroskleróza, Parkinsonova nemoc, poškození DNA, cukrovka, infarkt, poškození jater, cév, ledvin a další. Důležitou ochranu proti vlivu jejich působení představují antioxidanty, které transformují aktivní kyslíkové formy na neaktivní částice. Mezi tyto antioxidanty patří např. látky polyfenolického typu.

Pro studium reakcí látek fenolického typu s reaktivními formami kyslíku byla vybrána jako model pyrokatechinová violet. Reaktivní kyslíkové formy byly získávány katalytickým rozkladem H_2O_2 . Reakce byla sledována spektrofotometricky v prostředí 10^{-2} M-NaOH a v Trisu pH 8,1, za přítomnosti různých katalyzátorů (Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}). Byl zkoumán též vliv přítomnosti povrchově aktivní látky na rychlost rozkladu. V micelárním prostředí ($4 \cdot 10^{-3}$ M CTAB) vzrostla rychlostní konstanta ve srovnání s vodním prostředím bez surfaktantu $10 \times$ u Cu^{2+} v pH 8,1, $2 \times$ u Fe^{2+} v pH 8,1 a $3 \times$ v pH 11,9. V případě Co^{2+} byl rozklad pyrokatechinové violeti tak rychlý, že se nepodařilo rychlostní konstantu zjistit.

Rozklad pyrokatechinové violeti reaktivními formami kyslíku byl doprovázen vznikem chemiluminiscence, jejíž intenzita byla zvýšena v micelárním prostředí CTAB a CTAOH až $1500 \times$. Přidáním vhodného fluoresceru (fluorescein, eosin Y) do zkoumané směsi došlo k předání excitační energie na tento fluorescer a intenzita chemiluminiscence se zvýšila ještě asi $10 \times$. Experimenty byly provedeny také u pyrokatechinu, který se choval podobně jako pyrokatechinová violet.

LITERATURA

1. Gemeay A. H., Mansour I. A., El-Sharkawy R. G., Zaki A. B.: *J. Colloid Interface Sci.* 263, 228 (2003).
2. Lasovsky J., Brezina F., Nekl L.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 45, 2883 (1980).
3. Lasovsky J., Rypka M., Slouka J.: *J. Lumin.* 65, 25 (1995).
4. Hrbac J, Lasovsky J, Slouka J: *Chem. Listy* 91, 745 (1997).

8P-28

ELEKTROCHEMICKÁ DEHALOGENACE FLUOR-, CHLOR- A BROMBENZENU**P. JANDERKA^a, E. DRBÁLKOVÁ^b, T. LOEFFLER^c a N. SEDLÁČKOVÁ^a***^aKatedra teoretické a fyzikální chemie, ^bLaboratoř funkční genomiky a proteomiky, Přírodovědecká fakulta MU Brno, Kotlářská 2, 611 37 Brno, ^cKarl-Winnacker-Institutes der DECHEMA e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main, Germany
janderka@chemi.muni.cz, musilovan@centrum.cz, evicka@chemi.muni.cz, loeffler@dechema.de*

Diferenciální elektrochemická hmotnostní spektrometrie (DEMS) je typ kombinované měřicí techniky, která využívá přímého spojení elektrochemické cely s hmotnostním spektrometrem k detekci, identifikaci a sledování v čase těkavých chemických látek během elektrochemické polarizace pracovní elektrody^{1,2}. Tato metoda je vhodná především ke zkoumání elektro-sorpčních, elektro-oxidačních a elektro-hydrogenačních procesů především aromatických uhlovodíků, reakčních intermediátů i malých organických molekul³⁻⁵.

Experimentální zařízení se sestává z kvadrupólového hmotnostního spektrometru spojeného s elektrochemickou celou, která je od vakuového prostoru hmotnostního spektrometru oddělena polopropustnou PTFE (polytetrafluorethylenovou) membránou. Hmotnostní spektrometr i elektrochemická aparatura (v tříelektrodovém zapojení) jsou kontrolovány pomocí počítačů pro sběr a zpracování naměřených spektrálních dat.

Jako pracovní elektroda sloužila polykrystalická disková Pt elektroda, jako referenční byla použita merkuro-sulfátová nebo reverzibilní vodíková elektroda a dále byly použity dvě pomocné Pt elektrody.

Pomocí DEMS techniky byl studován proces elektrochemické hydrogenace fluorbenzenu, chlorbenzenu, a brombenzenu na polykrystalické Pt elektrodě v prostředí 0,5 M kyseliny sírové.

Ze zjištěných výsledků vyplývá, že tyto látky podléhají, mimo hydrogenačních procesů, štěpení vazby uhlík-halogen a dochází ke tvorbě mateřských uhlovodíků, a to při potenciálech výrazně pozitivnějších než při přímé elektrochemické redukci, jak je tomu např. v nevodném prostředí dimethylformamidu⁶.

Výsledky jsou prezentovány jako závislost iontového proudu vybraných hmot předpokládaných produktů na potenciálu pracovní elektrody a současně byly měřeny závislosti faradického proudu na napětí (MSCV a CV křivky).

Práce vznikla za podpory projektu česko-německé spolupráce ME 360 a projektu FRVŠ 574/2004.

LITERATURA

1. Bittins-Cattaneo B., Cattaneo E., Königshoven P., Vielstich W.: *Electroanalytical Chemistry* (A. J Bard, ed.), Vol. 17, str. 181. Marcel Dekker, New York 1991.
2. Hartung T., Baltruschat H.: *Langmuir* 6, 953 (1990).
3. Vřešťál J., Löffler Th., Baltruschat H.: *J. Electroanal. Chem.* 461, 90 (1999).
4. Wasmus S., Vielstich W.: *Electrochimica Acta* 38, 185 (1993).
5. Wasmus S., Vielstich W.: *J. Electroanal. Chem.* 359, 175 (1993).
6. Mann Ch. K., Barnes K. K.: *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*. Marcel Dekker, New York 1970.

9P-01

**KOPOLYMERIZÁCIA FUNKČNÝCH CYK-
LICKÝCH IMINOÉTEROV****JOZEF LUSTOŇ a JURAJ KRONEK***Ústav Polymérov SAV, Dúbravská cesta 9,
842 36 Bratislava, Slovensko
upollust@savba.sk*

Cyklické iminoétery, spomedzi ktorých najvýznamnejšiu úlohu hrajú 2-oxazolíny, sú heterocyklické zlúčeniny, ktoré obsahujú dusík a kyslík a jednu dvojitú väzbu. Tieto zlúčeniny sú schopné podieľať sa na viacerých typoch polymerizačných reakcií. Patria sem¹:

- katiónová polymerizácia a kopolymerizácia
- polyadičné a kopolyadičné polymerizácie
- alternačné polymerizácie
- radikálové polymerizácie nenasýtených derivátov.

V oblasti makromolekulej chémie sa cyklické iminoétery ďalej využívajú na modifikáciu polymérov, na spájanie polymérov² (zvyšovanie molekulovej hmotnosti)³, alebo na sieťovanie polymérov.

Katiónová polymerizácia 2-oxazolínov je už od 60-tých rokov predmetom záujmu polymérnych chemikov. Produktom katiónovej polymerizácie sú lineárne *N*-acyl polyetylénimíny. Predmetom nášho záujmu bola kopolymerizácia 2-oxazolínov, ktoré majú v molekule ďalšiu funkčnú skupinu, ktorá môže interagovať s iónovými časticami pri raste reťazca. Medzi takéto skupiny patria fenolická a aminoskupina.

Autori týmto ďakujú grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu v rámci grantu č. 3/3033/23.

LITERATURA

- Culbertson B. M.: Progr. Polym. Sci. 27, 579 (2002).
- Lustoň J., Böhme F., Komber H., Pompe G. J.: Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. A35, 1045 (1998).
- Böhme F., Leistner D., Baier A.: Angew. Makromol. Chem. 228, 167 (1995).

9P-02

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
THE L-LACTIDE /
ε-CAPROLACTONE BLOCK COPOLYMERS****JAROSLAV MOSNÁČEK^a, ANDRZEJ DUDA^b,
JAN LIBISZOWSKI^b, and STANISLAW
PENCZEK^b**

^aPolymer Institute, Centre of Excellence for Degradation of Biopolymers, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic, ^bCentre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy

*of Sciences, Sienkiewicza 112, 90 363 Lodz, Poland
upolmosj@savba.sk*

Poly(lactide)s (PLA's) and related poly(aliphatic ester)s have recently become an important class of biocompatible and biodegradable polymers. Block copolymerization of polylactide with poly(ε-caprolactone) (PCL) allows to prepare materials which combine permeability of PCL with rapid biodegradation of PLA and exhibit properties useful for matrices or reservoir devices, like hollow fibres, of drug delivery systems¹. Furthermore, such block copolymers can be used as compatibilizers in blends of homopolymers². In all reported cases, the block copolymers could be obtained only by sequential polymerization with CL polymerized first. On the other hand, if the lactide block have been synthesized first either no further polymerization of the CL monomer was reported^{3,4} or transesterification reactions occurred at prolonged polymerization leading eventually to the random LA/CL copolymer^{5,6}. Only one paper described the preparation of the poly(LA)-*b*-poly(CL) copolymer by sequential polymerization with LA polymerized first using Y(CF₃COO)₃/Al(iso-Bu)₃ mixture as a catalyst system⁷.

In our work in order to prepare block copolymer by polymerization of CL starting from the prepolymerized PLA, the initiator created *in situ* by reaction of Al[OCH(CH₃)₂]₃ with (S)-(+)-2,2'-[1,1'-binaphtyl-2,2'-diylbis(nitrylometilidyne)]diphenol has been used. We showed that this initiator minimize transesterification reactions and therefore allows the LA/CL block copolymerization. Moreover, the same polymerizing system has been used for decreasing of the equilibrium monomer concentration reached during homopolymerization of LA. Thus LA is completely reacted when almost 5 molar equivalents of CL per one equivalent of LA (taking into account equilibrium concentration of LA) is added to the homopoly(LA)/LA equilibrium polymerization mixture.

This work was performed with the financial support of the European Commission within the 5-th Framework Program-Contract ICA1-CT-2000-70021-Center of Excellence.

REFERENCES

- Van de Witte P., Esselburgge H., Peters A. M. P., Dijkstra P. J., Feijen J., Groenewegen R. J. J., Smid J., Olijslager J., Schakenraad J. M., Eenink M. J. D., Sam A. P.: J. Contr. Rel. 24, 61 (1993).
- Cha Y., Pitt C. G.: Biomaterials 11, 108 (1990).
- Jacobs C., Dubois Ph., Jérôme R., Teysié Ph.: Macromolecules 24, 3027 (1991).
- Shen Y., Shen Z., Zhang Y., Yao K.: Macromolecules 29, 8289 (1996).
- Grijpma D. W., Pennings A.: J. Polym. Bull. (Berlin) 25, 335 (1991).
- Kasperczyk J., Bero M.: Macromol. Chem. 194, 913 (1993).

7. Zhong Z., Yu D., Meng F., Gan Z., Jing X.: Polym. J. 31, 633 (1999).

9P-03

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF ANILINE ON STAINLESS STEEL FROM VARIOUS AQUEOUS MEDIA

**E. MACHNÍKOVÁ^a, I. JIŘÍČEK^a,
M. BAZZAOUI^b, and J. I. MARTINS^b**

^a Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, ^b Department of Chemical Engineering, FEUP, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal
eva.machnikova@vscht.cz

The immense interest in the use of conductive polymers continues to generate more potential applications for polyaniline. Current areas of development for PANi applications include corrosion protection, optical displays, organic lightweight batteries, anti-static coatings and electromagnetic shielding. The preparation of polyaniline is based on the chemical synthesis, electrochemical synthesis or biological method of synthesizing.

In this work, PANi was electrochemically polymerized on stainless steel. The electropolymerization was carried out by three different methods: cyclic voltammetry, galvanostatic technique and potentiostatic technique. Various aqueous supporting electrolytes such as 2 M-HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, HBF₄ and H₂CrO₄ were used.

It was found that PANi synthesis was successful in all acidic media except H₂CrO₄. The galvanostatic polymerization leads to the formation of thick polyaniline films and improves their homogeneity. The implantation of PANi layers shows positive effect on the electrochemical behaviour. Infrared (IR) and Raman analysis showed that the obtained coatings have the same elementary composition and structural properties as those electrodeposited on noble electrodes.

9P-04

MODIFIKÁCIA KOMPOZITU PP KOPOLYMÉR / ORGANICKÉ PLNIVO KOMBINOVANÝM MODIFIKAČNÝM SYSTÉMOM

**ZUZANA NÓGELLOVÁ^a, BOHUSLAV
V. KOKTA^b a IVAN CHODÁK^a**

^a Ústav polymérov SAV (Centrum excelentnosti CEDEBI-PO), Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^b Université de Québec, Trois Rivières, CP 500, G9A 5H7 Canada
upolnoge@savba.sk

Kompozity polymérov s organickými plnivami vykazujú isté zhoršenie mechanických vlastností oproti čistej polymérnej matici v dôsledku slabých interakcií medzi hydrofóbnym polymérom a hydrofilným plnivom. Zvýšenie adhézie plniva a polyméru je možné dosiahnuť fyzikálnou alebo chemickou modifikáciou.

V našich predošlých prácach sme dosiahli zlepšenie vlastností týchto kompozitov chemickou cestou – prídavkom peroxidu, čo okrem vytvorenia polymérnej siete v matici pravdepodobne spôsobilo aj vytvorenie chemických kovalentných väzieb medzi polymérom a plnivom.

V tejto práci sme do kompozitov polyméru s organickým plnivom pridali zložky sieťovacieho systému len v malých množstvách, aby sa vytvorili medzifázové väzby bez výrazného zosietenia polymérnej matrice.

Polymérnou maticou bol kopolymér PP s PE a ako organické plnivo sa použili piliny z borovicového dreva. Modifikačný systém pozostával z organického peroxidu, oligoméreného polybutadiénu a maleinizedného PP. Sledovali sa závislosti vplyvu obsahu jednotlivých komponentov modifikačného systému na mechanické vlastnosti pri troch koncentráciách plniva. Obsah jednotlivých zložiek iniciačného systému sa navrhol podľa metódy plánovaného experimentu. Zistilo sa, že pridaním samotného plniva sa podľa očakávania výrazne znižuje predĺženie i húževnatosť a čiastočne i pevnosť, pričom modul mierne rastie. Už prídanie minimálneho množstva prísad vedie k podstatnému zlepšeniu mechanických vlastností. Pozoroval sa vplyv zmien koncentrácie jednotlivých zložiek, pričom tento efekt bol v určitých prípadoch pomerne výrazný. Pozorované trendy sa do istej miery menia so zmenou obsahu plniva.

Táto práca je podporovaná z grantu VEGA č. 2/4024/04.

9P-05

SYNTÉZA A VLASTNOSTI KOPOLYESTERŮ NA BÁZI ODPADNÍHO POLYETHYLENTEREFTALÁTU A ε-KAPROLAKTONU

**JIŘÍ VITÁSEK^a, IRENA PROKOPOVÁ^a,
JAN TOLAR^a a VÁCLAV ŠAŠEK^b**

^a Ústav polymerů, VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha 6, ^b MBÚ AV ČR, Videňská 1083, 142 20 Praha 4
vitasekj@vscht.cz, sasek@biomed.cas.cz

Jednou z možností zhodnocení polyethylentereftalátového odpadu (PETP), dosud méně využívanou, je jeho chemická recyklace. Glykolýza, methanolýza nebo hydrolyza PETP vede až k monomerům pro syntézu nového polyesteru. Produkty neúplné glykolýzy, nízkomolekulární polyoly, mohou být využity jako surovina pro výrobu polyurethanů nebo nenasycených polyesterů¹. Chemickou modifikací bezbarvé prané drtě z použitých nápojových

lahví vodným roztokem kyseliny mléčné byly připraveny alifaticko-aromatické kopolyestery², strukturně podobné kopolyesterům získaným transesterifikací PETP a kyseliny polymléčné nebo polykondenzací dimethylterefalátu, 1,2-ethandiolu a laktidu³. V obou případech bylo prokázáno, že tyto kopolyestery podléhají biologickému rozkladu.

Cílem této práce byla syntéza alifaticko-aromatických kopolyesterů na bázi polyethylterefalátu z použitých nápojových lahví a ϵ -kaprolaktonu. V literatuře se uvádí syntéza kopolyesterů s ethylterefalátovými a ϵ -kaprolaktonovými jednotkami polyreakcí bis(2-hydroxyethyl)terefalátu a ϵ -kaprolaktonu⁴⁻⁶.

Byla připravena řada kopolyesterů lišící se obsahem laktonových jednotek zabudovaných v řetězci kopolymeru (20–60 mol. %). Struktura kopolyesterů byla charakterizována NMR spektroskopii, elementární analýzou a dále viskozimetrickým měřením. S využitím metod DSC a DMA bylo sledováno termické chování kopolyesterů. Byly stanoveny i základní mechanické vlastnosti kopolymerů.

Kopolyestery byly podrobeny předběžnému testu abiotické hydrolyzy v pufru pH 7 při 60 °C, která může nepřímo indikovat možnost biologického rozkladu. Na základě výsledků viskozimetrických měření lze soudit, že v hydrolyzovaných vzorcích došlo ke statistickému štěpení makromolekul. Biologická degradace byla dále studována pomocí kompostovacího testu při kontrolovaném obsahu dusíku, vlhkosti a pH.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR č. 203/03/0508.

LITERATURA

1. Lin C. C.: *Macromol. Symp.* 135, 129 (1998).
2. Prokopová I., Marek M., Dvořáček J., Vlčková E.: *Aliphatic/aromatic Copolyesters and Their Biodegradation Behaviour, World Polymer Congress, Macro 2000, Varšava*. Varšava 2000.
3. Niekraszewicz A.: *Polimery (Warsaw)* 38, 399 (1993).
4. Tokiwa Y., Ando T., Suzuki T., Takeda T.: *Polym. Mater. Sci. Eng.* 62, 988 (1990).
5. Iwamoto A., Tokiwa Y.: *Polym. Degrad. Stabil.* 45, 205 (1994).
6. Jun H. S., Kim B. O., Kim Y. C., Chang H. N., Woo S. I.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 2, 9 (1994).

9P-06

NANOKOMPOZITY NA BÁZE BIODEGRADOVATEĽNEJ POLYMÉRNEJ MATRICE

**VERONIKA KERATOVÁ^a, PETER KOMADEL^b
a IVAN CHODÁK^a**

^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, ^bÚstav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta

9, 845 36 Bratislava 45, Slovensko, CEDEBIPO, Centrum excelentnosti SAV
upolvera@savba.sk

Biodegradovateľné plasty predstavujú alternatívu pre riešenie problémov s plastovým odpadom. Aplikácia týchto materiálov je však brzdená, popri vyššej cene, niektorými nevýhodnými úžitkovými vlastnosťami. V prípade polykaprolaktónu ide najmä o nízku teplotu topenia a z toho vyplývajúcu nízku tepotu mäknutia, ako aj relatívne nízky modul. Tieto nedostatky by bolo možné do určitej miery riešiť aplikáciou stužujúcich plnív, ako je oxid kremičitý, alebo sadze. Prídavok potrebného množstva stužujúceho aditíva (obyčajne 10–25 hm. %) však má za následok nemožnosť klasifikovať takýto materiál ako biodegradovateľný v zmysle ISO 14855, ktorá pripúšťa maximálny obsah nebiodegradovateľných prísad do 5 hm. %. Z tohto dôvodu sme zamerali pozornosť na stuženie polykaprolaktónu nanočasticovým plnivom, keďže existujú údaje, dokumentujúce dosiahnutie výrazného stužujúceho efektu pri obsahu 2–5 hm. % plnív, ktorých aspoň jeden rozmer je v oblasti nanometrov.

Pre toto štúdium sme použili polykaprolaktón ako polymérnu maticu a montmorilonit, ako predstaviteľ vrstevnatých silikátov. Preveril sa vplyv komerčného montmorilonitu a viacerých typov bentonitu na mechanické vlastnosti a ďalšie fyzikálne charakteristiky študovaných nanokompozitov. Stupeň rozvrstvenia nanoplňiva v kompozite sa sledoval metódou roentgenovej difrakcie, avšak výsledky nevedli k jednoznačnému záverom. V niektorých prípadoch použitých plnív sa získali závislosti mechanických vlastností, ktoré prebiehajú cez maximum pri obsahu plniva 1,5 až 3 hm. %.

Preverili sa niektoré metódy podporujúce rozvrstvenie plniva na nanočastice v priebehu miešania, najmä modifikácia plniva organodusíkatými zlúčeninami. Výsledné efekty sa hodnotili z výsledkov roentgenovej difrakcie, ktoré sa konfrontovali s mechanickými a inými vlastnosťami.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č.2/4024/04.

9P-07

ORGANIZED ASSOCIATION OF CARBOXY-METHYL STARCH WITH SURFACTANTS

**SILVIA JANÍČKOVÁ^a PETER CAPEK^b,
and IGNÁC CAPEK^{a,c}**

^aPolymer Institute, ^bInstitute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, ^cFaculty of Industrial Technologies, Trenčín University of A. Dubček, 02032 Púchov
upolign@savba.sk, upoljans@savba.sk
chemcape@savba.sk

The organized association of amphiphilic nonionic emulsifiers in the aqueous phase with and without hydro-

philic additive (starch) was investigated¹. The surface tension and conductivity were used to study the association behavior of amphiphiles. The surface tension of the aqueous solutions of hydrophilic nonionic emulsifiers Slovasol 2520, Slovasol 2430, Slovanik 1070/7 and Sloviol P88-08 (hydrophilic lipophilic balance, HLB > 15) and anionic emulsifier Slovafo 1M is describe by a curve with two straight lines and the break at the critical micellar concentration. A some deviation from the ideal behavior was observed with Tween 20. The non-ideal micellar behavior was observed with the hydrophobic emulsifier Tween 85 where the surface tension vs. conversion curve was described by a curve with minimum at the critical micellar concentration. The addition of polysaccharide – carboxymethyl starch – does not influence the shape of surface tension curve but increases the surface tension. The non-cooperative interaction between the hydrophilic polysaccharide and nonionic emulsifier shifts the critical aggregation concentration to the higher emulsifier concentrations.

This research was supported by the Slovak Grand Agency (VEGA) through the grants No. 2/4008/04 and No. 2/3162/23, and Science and Technology Assistance Agency (APVT) through the grant No. 51-021702.

REFERENCES

1. Tjisen C. J., Kolk H. J., Stamhuis E. J., Beenackers A. A. C. M.: *Carbohydr. Polym.* 45, 219 (2001).

9P-08

SYNTÉZA A ŠTÚDIUM CHELATOTVORNÝCH VLASTNOSTÍ 3-ACETYLMINOOXINDOLU A KYSELINY 3-IMINOOXINDOLOCTOVEJ

MAREK DAŇKO a ADAM KOŠTURIÁK

*Prirodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11,
040 01 Košice – m.č. Staré Mesto
uchv@upjs.sk*

Je pomerne dávno známe, že niektoré deriváty 2,3-dioxindolu, t.j. izatínu^{1,2}, sa používajú v analytickej chémii na dôkaz a stanovenie niektorých kovových iónov. Vyznačujú sa vlastnosťami, ktoré je možné využiť pri syntéze farbív, pesticídov, stimulátorov rastu rastlín, preparátov pre lekársku aplikáciu a analytických činidiel.

Zo štúdia štruktúry týchto látok vyplynulo, že tieto deriváty obsahujú kovovým iónom substituovateľný vodík, resp. voľné elektrónové páry. Pri reakcii s kovovými iónmi tieto deriváty dávajú teoretické predpoklady pre vznik kovových chelátov^{3,5}.

Boli pripravené doposiaľ nepublikované 3-substitované deriváty izatínu, a to kyselina 3-iminooxindolctová a 3-acetyliminooxindol, ktoré obsahujú tak cyklo-, ako aj aci- skupiny a teda majú predpoklad využi-

tia v analytickej chémii ako chelatovateľné činidlá.

Identifikácia a charakterizácia kyseliny 3-iminooxindolctovej a 3-acetyliminooxindolu bola uskutočnená na základe stanovenia teploty topenia (155–156 °C, 200–201 °C) a čistota papierovou chromatografiou.

Ďalej boli uskutočnené reakcie kyseliny 3-iminooxindolctovej a 3-acetyliminooxindolu s jednotlivými kovovými iónmi, pri rôznych hodnotách pH prostredia. Tieto charakteristické reakcie (zmena sfarbenia roztokov a tvorba zrazenín), je možné využiť v analytickej chémii pre dôkaz respektíve stanovenie kovových iónov.

Ďalej boli syntetizované ich kovové soli s kationmi kovov Fe²⁺ a Fe³⁺ u ktorých boli sledované magnetických vlastností. U pripravených chelátov s Fe²⁺ a Fe³⁺ sa ukázalo, že iba kovové cheláty týchto látok s Fe²⁺ iónmi možno charakterizovať ako vysokoteplotné organické magnetiká⁴, to sú také, ktorých Currieho teplota je vyššia ako je laboratórna teplota.

Ďakujeme grantovej agentúre MS SR a SAV, VEGA za udelenie grantu č. 1/0448/2003.

LITERATÚRA

1. Hovorka V., Sýkora V.: *Chem. Listy* 32, 55 (1940).
2. Hovorka V., Sýkora V.: *Chem. Listy* 32, 21 (1938).
3. Martell A. E., Calvin M.: *Chémie kovových chelátů*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
4. Torrance J., Oostrá S., Nazzari A.: *Systematic Metals* 19, 709 (1987).
5. Eckschlager K.: *Chem. Listy* 56, 489 (1962).

9P-09

ALKYLFENYLKARBAMÁTY, N,N'-DIFENYLMOČOVINA, ICH PRÍPRAVA A VPLYV NA FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI VULKANIZÁTOV

JÁN KRAJČÍK a VENDELÍN MACHO

*Fakulta priemyselných technológií TnUAD,
T.Vansovej 1045/54, 020 32 Púchov, Slovenská Republika
jan.krajcik@zoznam.sk*

Dnes sa pozornosť sústreďuje najmä na karcinogénne látky, ktoré vznikajú v procese vulkanizácie i počas skladovania gumárskych výrobkov. Patria medzi ne hlavne N-nitrózoamíny, tvorené sulfénamidovými urýchľovačmi na báze sekundárnych aminor¹⁻³. Možnosť ich odstránenia poskytujú napr. výkonné odsávacie zariadenia, ktoré znížia koncentráciu nitrózoamínov v ovzduší. Toto riešenie je samozrejme len dočasné a je nutné hľadať schodnejšiu cestu vo forme náhrady urýchľovačov produkujúcich sekundárne amíny, novými sulfénamidovými, sulfénimidovými, či inými urýchľovačmi na báze primárnych aminor. Podobné vlastnosti, ako sa ukazuje v laboratórnych poku-

soch mají aj deriváty močoviny, konkrétně *N,N'*-*difenyльмоčovina* a příbuzné *alkylfenyلكarbamáty* ako napr. oktyl-, nonyl- či dodecylfenyلكarbamát. Ich vplyv na rýchlosť vulkanizácie bočnicovej zmesi používanej pri výrobe pneumatík pre osobné automobily (Matador a.s.) v kombinácii s urychľovačom ktorého aktívnu zložku tvorí CBS (*N*-cyklohexylbenzotiazolsulfénamid)⁴⁻⁶ a fyzikálno-mechanické vlastnosti sa javia veľmi pozitívne.

LITERATÚRA

- Schuster R. H., Nabholz F., Gmunder M.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 43, 95 (1990).
- Layer R. W., Chasar D. W.: *Rubber Chem. Technol.* 67, 299 (1994).
- Seeberger D. B.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 42, 875 (1989).
- Koran A. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 37, 689 (1964).
- Koran A. Y.: *Rubber Chem. Technol.* 38, 1 (1965).
- Chapman A. V., Porter M.: *Natural Rubber Science and Technologie*, (A. D. Roberts, Ed.), str. 511. Oxford University Press 1988.

9P-10

KINETIKA FOTOCHROMNÍCH PŘEMĚN SPIROPYRANU DOPOVANÉHO V TENKÝCH POLYMERNÍCH FILMECH

**MARTIN VALA^a, MARTIN WEITER^a,
STANISLAV NEŠPŮREK^{a,b} a OLDŘICH
ZMEŠKAL^a**

^aÚstav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno, ^bÚstav makromolekulární chemie AV ČR, Hejrovského nám. 2, 162 06 Praha
xcvala@fch.vutbr.cz

Fotochemické a spektroskopické vlastnosti molekulárních fotochromních materiálů (mezi nimi i spiropyranu a jeho derivátů) jsou intenzivně studovány mimo jiné i pro jejich potenciální využití v konstrukci optických procesorů a paměti¹. Mezi důležité požadavky na vhodné materiály patří především snadná detekce stabilní a metastabilní formy, záznam a mazání informace musí být velmi rychlý a nesmí docházet k nežádoucí ztrátě informace. Porozumění kinetice fotochromních procesů je tedy jedním z důležitých faktorů pro výběr vhodných fotoaktivních materiálů.

Spiropyran (SP) jsou fotochromní molekuly, které mohou reverzibilně přecházet na merocyaniny (ME), jejich barevné izomery. UV záření způsobuje štěpení C–O vazby ve spiropyranovém kruhu a 90 ° rotaci části molekuly. Skrze několik přechodných stavů je v závislosti na prostředí formován ME izomer², jehož struktura může být popsána rovnováhou mezi vysoce polárním zwitteriontovým mezomerem (teoretický dipólový moment $\mu = 31,5$ D,

cit.³) a nepolárním quinoidním mezomerem. Protože ME forma je termodynamicky méně stabilní, dochází vlivem termální excitace k zpětné konverzi celého systému. Zpětná ME → SP přeměna může být urychlena excitací zářením o vhodné energii (VIS). Izomerní analogy, které jsou zářením formovány, mají různou molekulovou strukturu a tedy i různá absorpční a fluorescenční spektra.

Termodynamická rovnováha je určována celou řadou faktorů, především pak polaritou prostředí a teplotou. V polymerních maticích je fotochromní přeměna SP výrazně ovlivněna i sférickými bariérami, které jsou například limitním faktorem rychlosti fotochromního procesu². Polymerní matrice musí tedy být vhodná nejen z hlediska konkrétní aplikace, ale nesmí ani inhibovat fotochromní přeměny aktivních spínacích struktur. Předkládaná práce se zabývá stanovením rychlostních konstant a aktivizačních energií fotochromních přeměn spiropyranu (1',3'-dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2-2'-2H-indol]) v různých polymerních maticích měřením UV-VIS a fotoluminiscenčních spekter.

LITERATURA

- Nešpůrek S., Sworakowski J.: *Thin Solid Films* 393, 168 (2001).
- Jeng-Shong Lin: *Eur. Polym. J.*, 39, 1693 (2003).
- Levitus M., Glasser G., Neher D., Aramendia P.: *Chem. Phys. Lett.* 277, 118 (1997).

9P-11

DYNAMICS OF STAR-SHAPED POLY(ϵ -CAPROLACTONE)S IN TETRAHYDROFURAN SOLUTIONS

**MARTIN DANKO^a, JAN LIBISZOWSKI^b,
and ANDRZEJ DUDA^b**

^a Centre of Excellence for Degradation of Biopolymers, Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dubravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic, ^b Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland
upoldan@savba.sk

Poly(ϵ -caprolactone)s (PCL's), poly[(*R*)-and/or(*S*)-lactide)s (PLA's), and related polyesters are a class of materials important in the area of biocompatible and biodegradable polymers.

In our work, telechelic and star-shaped PCL's with –OH terminal groups were prepared via controlled polymerization of cyclic ϵ -caprolactone initiated by tin octoate (Sn(Oct)₂) and the corresponding polyols as *co*-initiator. It has been shown¹, that the actual initiator in the monomer/Sn(Oct)₂/ROH system has the tin(II) alkoxide structure and is formed in the carboxylate-alkoxide ligands exchange reaction. Molar masses of polymers in these po-

lymerizations were controlled by the $[M]_0/[ROH]_0$ ratio and by monomer conversion. All polymers with terminal OH- groups were functionalized with pyrene as fluorescence probe.

Dilute THF solutions of polymers (10^{-6} – 10^{-8} mol.dm⁻³ of pyrene) of two-, four- and six- pyrene-terminated star-shaped PCL's exhibit two distinct fluorescence emissions. A structured blue emission of pyrene monomer (I_M) and a broad and structureless green emission centered at 475 nm originate from the sandwich-shaped pyrene excimer (I_E). Because the model linear PCL polymer with one-linked pyrene at the same polymer concentration shows no intermolecular excimer emission, the excimer in telechelic as well as star-shaped polyesters have to be formed intramolecularly. Extent of excimer formation, expressed as value of the ratio of the peak intensities (I_E/I_M), of the star-shaped PCL's in THF solution increase with increasing of number of arms and length of polymer arms. Some differences have been observed in formation of excimers of star-shaped PCL's with comparison of the same type of PLA polymers². While structural unit of PCL is more flexible, what finally could lead to higher end-to-end cyclization (formation of excimers), value I_E/I_M of 6-armed PCL is lower with regard to PLA. End-to-end cyclization of telechelic and 4-armed PCL is comparable with PLA star-shaped polymer. The second apparent difference between these two polymers is that the length of polymer chains for the same molar mass is not identical. PCL polymer arms are longer of about 20 % in comparison with PLA arms with the same average M_n , what could lead to higher excimer intensity. These suggestions were established on the fact, that THF is good solvent for PLA and PCL.

The authors thank European Commission for financial support within the 5-th Framework Program- Contract ICA1-CT-2000-70021, (DESMOL), administrated in Centre of Excellence of CMMS PAS in Lodz.

REFERENCES

1. Kowalski A., Duda A., Penczek S.: *Macromolecules* 33, 689, (2000).
2. Danko M., Libiszowski J., Biela T., Wolszczak M., Duda A.: *J. Polym. Sci., Chem.* To be published.

9P-12

DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF HYALURONIC ACID USING VISCOMETRY AND SEC/MALS

MARTINA MEDOVA, ZBIGNIEW PALIAN, and EUGENIE DRIMALOVA

CPN spol. s r.o., Dolni Dobrouc 401, 561 02 Dolni Dobrouc, Czech Republic

medova@contipro.cz

Hyaluronic acid (HA) is a natural polysaccharide with importance in the pharmaceutical, medical and cosmetic industry. It is classified as a glycosaminoglycan which polymeric chain is composed of regularly alternating units of D-glucuronic acid and N-acetyl-D-glucosamine linked by β -(1-3) and β -(1-4) linkages. Determining factors in final applications of HA are its physicochemical properties, particularly molecular weight.

Size exclusion chromatography coupled to multi angle light scattering (SEC/MALS) is an absolute method for determination of molecular weight and other characteristics of the polymer fractions emerging from the column, such as polydispersity and radius of gyration. The validation of SEC/MALS analysis have been done by sedimentation velocity experiments and flow field-flow fractionation technique. Relative standard deviations between these analysis were about 5 %.

Various relationships between intrinsic viscosity and molecular weight have been found in literature¹⁻³. Therefore intrinsic as well as kinematic viscosity of all HA samples (with M_w in the range between 0,01–3,00 MDa) studied here have been compared with SEC/MALS results and relationships between these characteristics have been established.

REFERENCES

1. Laurent T. C., Ryan M., Pietruskiewicz A.: *Biochim. Biophys. Acta* 42, 476 (1960).
2. Shimada E., Matsumura G.: *J. Biochem.* 78, 513 (1975).
3. Soltes L., Mendichi R., Lath D., Mach M., Bakos D.: *Biomed. Chromatogr.* 16, 459 (2002).

9P-13

INFLUENCE OF HINDERED AMINE STABILIZERS ON THE PHOTOOXIDATION OF BENZIL MOIETIES

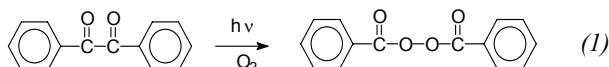
CSABA KÓSA^a, JAROSLAV MOSNÁČEK^a, ŠTEFAN CHMELA^a, IVAN LUKÁČ^a, WOLF D. HABICHER^b, and PAVOL HRDLOVIČ^a

^aPolymer Institute, Centre of Excellence for Degradation of Biopolymers, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute of Organic Chemistry, Dresden University of Technology, Mommsenstrasse 13, 01062 Dresden, Germany upolmosj@savba.sk

Benzil (BZ) is an industrially important member of the class of molecules with 1,2-dicarbonyl functionality. It has been utilized in the preparation of photographic materials and polymer resists, and as a photoinitiator in radical

polymerizations¹⁻³.

Recently, we reported that BZ free and polymer bounded could be converted almost quantitatively to benzoyl peroxide (BP) upon irradiation (>400 nm; i.e., the long wavelength edge of the $n \rightarrow \pi^*$ absorption band) in aerated glassy polymer matrices (eq.1)²⁻⁶.



This photoperoxidation was chosen as a model reaction for study the mechanism of photostabilisation by hindered amine stabilizers (HAS). Photoperoxidation of benzoin in PS matrix was observed in the presence of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine (TMP). In the presence of *N*-oxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (*N*-oxy) the benzoyl peroxide was not detected. Only very slow consumption of benzoin were observed in FT IR spectra upon irradiation of *N*-oxy-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine chemically bounded to benzoinic group (BZNO) in PS matrix probably due to intramolecular quenching of benzoin excited state. The fluorescence quenching of benzoin derivative by *N*-oxy was observed in PMMA film and in 1,1,2-trichlorotrifluoroethane solution.

REFERENCES

1. Catalina F., Peinado C., Blanco M., Allen N. S., Corrales T., Lukáč I.: *Polymer* 39, 4399 (1998).
2. Lukáč I., Kósa Cs.: *Macromol. Rapid Commun.* 15, 929 (1994).
3. Lukáč I., Kósa Cs., Weiss R. G.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1080 (1999).
4. Lukáč I., Kósa Cs., Weiss R. G.: *Macromolecules* 33, 4015 (2000).
5. Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: *Macromolecules* 35, 3870 (2002).
6. Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: *Macromolecules* 37, 1304 (2004).

9P-14 SURFACE AND ADHESIVE PROPERTIES OF PHOSPHORYL CHLORIDE MODIFIED POLY- PROPYLENE

IGOR NOVÁK and IVAN CHODÁK

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
upolnovi@savba.sk*

The chemical reactions on the surface of isotactic polypropylene (iPP) lead to a change in the chemical composition of the polymer. However, the small amount of work has been devoted to modification of iPP adhesive

properties, particularly to systems with halogen compounds as a modifier. Among practically important methods of iPP modification, halogenation is the one of the highest efficiency. The procedure is based on the effect of the vapors of halogen containing compounds or halogen itself on the iPP surface. In many cases UV irradiation is parallel used resulting in a faster decomposition of the modification compound and direct UV oxidation of the polymer surface. The effect of halogenization agent is enhanced by such a way.

Surface modification of iPP in vapors of phosphoryl chloride under UV irradiation is an effective method for the increase of adhesive properties. Phosphoryl chloride acts as the sensitizer that decomposes under the effect of UV irradiation. The active chlorine is formed during the decomposition and reacts with the polymer. Dichloro phosphonium moieties (= POCl₂) are formed on the polymeric backbone during the modification of iPP by phosphoryl chloride. At the same time a reaction with oxygen continues initiated by UV irradiation, resulting in a formation of oxygen containing polar moieties.

The efficiency of iPP modification proceeded in a vapors of phosphoryl chloride under UV irradiation on its adhesive and surface properties was investigated.

The authors are grateful to the Slovak grant agency VEGA (grant No. 2/1060/23) for the financial support of this research.

9P-15 STUDY OF ELECTRICAL, MECHANICAL AND ADHESIVE PROPERTIES OF EPOXY-BASED ADHESIVES

**IGOR NOVÁK, IGOR KRUPA,
and IVAN CHODÁK**

*Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
upolnovi@savba.sk*

Electrically conductive adhesives (ECA) have attracted great attention because of their both adhesive and electrical properties and numerous potential applications. It is well known that polymers filled with electrically conductive particles, exhibit a distinctive dependence of conductivity on the concentration of filler. A growing interest is observed in the potential of electrically conductive metal-loaded polymer adhesives for solder replacement in surface mount technology and other microelectronic application. An adhesive joining has to have either better properties or more simple technology compared to a traditional soldering.

When an adhesive is filled with a critical concentration of electrically conductive filler, e.g. carbon black, graphite or metallic powder, known as the percolation

threshold, transition of the composite adhesive from insulator to electrical conductor is observed. The filler, e.g. silver-based particles, form the electroconductive paths between the surfaces of two parts where soldering is difficult or impossible, e.g. because of low thermal stability. Commonly used ECA contain gold, silver, palladium, or platinum, in a form of very small particles, preferably as colloids. ECA is also applicable for a formation of surface electroconductive shielding layer and for partially flexible electroconductive connections.

Two-component Epoxy-Based ECA were developed and tested for a broad application in many areas for both industry and household. Continuing technological development have enabled ECA to be used not only as solder replacement, but also in many assembly applications such as electromagnetic shielding, printed circuit manufacture, electronics packaging and surface mount technology. Isotropic ECA conduct current along all axes, making them very suitable for thermally sensitive components.

Electrical and mechanical properties of Epoxy-Based ECA containing silver-coated filler were investigated in this contribution. The correlation between electrical conductivity and elongation at break has been investigated in all studied ECA systems.

The authors are grateful to the Slovak grant agency VEGA (grant No. 2/1060/23) for the financial support of this research.

9P-16 ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ POLYMÉROV MODIFIKOVANÝCH PLAZMOU

M. ŠTEVIAR, I. NOVÁK a I. CHODÁK

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava
upolstev@savba.sk, upolnovi@savba.sk,
upolchiv@savba.sk

V súčasnosti sa na zlepšenie adhézie na polymérnych povrchoch používajú viaceré povrchové úpravy^{1,2}. V mojej práci som sa zaoberal predovšetkým štúdiom možnosti dosiahnutia čo najvyššej možnej adhézie medzi dvomi polymérnymi povrchmi, z ktorých prvý polymérny povrch predstavuje nízkohustotný polyetylén (LDPE) alebo polyamid (PA12) a druhý je prezentovaný vo forme roztoku 2-etylhexylakrylátu nanoseného na polymérnom nosiči.

LDPE a PA-fólie boli upravované na dvoch typoch plazmových generátorov (vakuový a bariérový generátor)^{3,4} v závislosti od času aktivácie v plazme. Merania sa realizovali jednak vo vákuu, jednak v rôznych atmosférach, a to v kyslíku, dusíku a argóne.

Adhézne vlastnosti plazmou modifikovaných polymérov sa posudzovali na základe experimentálnych metód peel testu a H-testu, ako aj s použitím iných fyzikálnych

metód ako je ATR.

Skúmali sa aj povrchové vlastnosti plazmou modifikovaných polymérov pomocou metódy uhla zmáčania určeného goniometricky, pričom boli stanovené povrchové energie a príslušné polárne zlomky.

Zistilo sa výrazné zlepšenie adhézných a povrchových vlastností študovaných polymérov najmä v atmosfére kyslíka, kde sa využil bariérový výboj, v porovnaní s neupravenou vzorkou, a to u oboch typoch skúmaných polymérov, čo bolo potvrdené pomocou ATR.

Predložena práca bola realizovaná na základe prostriedkov poskytnutých z grantu Slovenskej grantovej agentúry VEGA, grant č.2/1060/23.

LITERATÚRA

1. Sun C., Zhang D., Wadsworth L.: Review, Adv. Polymer Technol. 18, 171 (1999).
2. Chodák I., Novák I.: Angew. Makromol. Chem. 260, 47 (1998).
3. Ráhel' J., Černák M., Hudec I., Štefečka M., Kando M., Chodák I.: Plasmas and Polymers 5, 119 (2000).
4. Massines F., Gouda G., Gherardi N., Duran M., Croquesel E.: Plasmas and Polymers 6, 35 (2001).

9P-17 VLASTNOSTI KOMPOZITOV LDPE S MODIFIKOVANÝM ORGANICKÝM PLNIVOM

**MATEJ MIČUŠÍK^a, MÁRIA OMASTOVÁ^a,
ZUZANA NÓGELLOVÁ^a, PAVOL
FEDORKO^b a IVAN CHODÁK^a**

^a Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, ^bKatedra chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava
upolmmic@savba.sk

Záujem o kompozity s prírodnými organickými plnivami v poslednom období stúpol hlavne pre ich ľahkú dostupnosť, nízku cenu a biodegradovateľnosť. Kombináciou termoplastických matric ako sú polyetylén, polypropylén a.i. s organickými plnivami je možné pripraviť kompozity so zaujímavými vlastnosťami, potenciálne využiteľné v praxi.

V tejto štúdiu sme ako plnivo použili kanadskú rychlorastúcu trávu (G) modifikovanú vodivým polymérom, polypyrolom (PPy), a sledovali sme vplyv množstva plniva v nízkohustotnom polyetyléne (LDPE) na výsledné vlastnosti kompozitov. Cieľom bolo získať vodivé polymérne kompozity s dobrými mechanickými vlastnosťami. Rychlorastúcu trávu sme chemickou oxidačnou polymerizáciou modifikovali 10 hm. % PPy. Ako ukázalo štúdium

častic plniva pomocou elektrónovej rastrovej mikroskopie, pokrytie povrchu častíc bolo úplné a častice dosahovali elektrickú vodivosť $0,4 \text{ S.cm}^{-1}$. V náväznosti na predošlé štúdie sme sledovali vplyv zosietenia na mechanické a elektrické vlastnosti kompozitov. Zosietenie sme docielili pridaním 1 hm. % peroxidu (LUPEROX) do taveniny počas miešania kompozitu v Brabendri a následným tepelným spracovaním v lise. Pripravené zosietené aj nezosietené kompozity obsahovali 10–60 hm. % plniva. Získané výsledky sme porovnávali aj s výsledkami predošlých prác^{1,2}, kde ako plnivo bola použitá nemodifikovaná rýchlorastúca tráva v LDPE. Mechanické vlastnosti sa podľa očakávania menili s množstvom použitého plniva. Youngov modul rástol so zvyšovaním obsahu plniva bez ohľadu na to, či matrica bola, alebo nebola zosietená. Zosietenie vedie však k zníženiu modulu pre ten istý obsah plniva. Predĺženie pri pretrhnutí má podľa očakávania opačnú tendenciu, t.j. pokles s rastom obsahu plniva a rast pre zosietené materiály. Prejavil sa však ďalší faktor, a to kritická koncentrácia plniva, nad ktorou materiál prestáva byť dokonale kompaktný v dôsledku nedostatku matrice ako pojiva. Táto kritická koncentrácia je vyššia pre zosietené kompozity, čo indikuje, že zosietenie výrazne prispieva ku vytvoreniu kompaktnejšej štruktúry, ktorú tvoria obe fázy prítomné v kompozite. Je zrejme, že modifikácia matrice pokrytím polypyrólom zníži účinnosť viazania polyméru na povrch plniva a kritická koncentrácia plniva sa zníži ako pre sietené, tak i pre nesietené materiály. Elektrická vodivosť nezosietených LDPE/G-PPy kompozitov obsahujúcich viac ako 50 hm. % plniva dosahuje hodnoty rádovo $1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Vplyvom zosietenia, vytvorením kovalentných väzieb medzi makroradikálmi polymérneho reťazca bola vodivosť sieťovaných kompozitov rádovo 10^4 nižšia v porovnaní s nezosieťovanými kompozitmi.

Táto práca vznikla s podporou VEGA grantu č. 2/4024/04.

LITERATÚRA

1. Chodák I., Nógelová Z., Kokta B.V.: *Macromol. Symp.* 147, 83 (1999).
2. Chodák I.: *Prog. Pol. Sci.* 20, 1165 (1995).

9P-18

THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF POLY(*n*-HEXYL METHACRYLATE) – POLY-METHYLENE SYSTEM

S. M. AQEEL^a and D. LATH^b

^a Dept. of Chemistry, Faculty of Applied Science, Tamar University, P. O. Box 87039, Tamar, Yemen, ^b Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava, Slovakia
salemageel@hotmail.com

Dilute solutions of poly(*n*-hexyl methacrylate) in homologous series of *n*-alkanes have been studied. The measurements of viscosity – temperature dependence of poly(*n*-hexyl methacrylate) in *n*-alkanes were applied to study hydrodynamic and thermodynamic properties of poly(*n*-hexyl methacrylate) in *n*-alkanes. Exchange parameters of poly(*n*-hexyl methacrylate) in *n*-alkanes have been determined according to Flory's theory and were applied to predict the mixing of polymethylene with poly(*n*-hexylmethacrylate). The positive energy of mixing signifies mutual incompatibility of these polymers.

9P-19

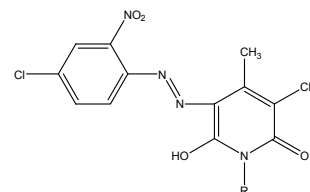
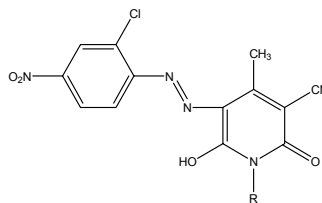
KOLORISTICKÉ VLASTNOSTI DISPERZNÍCH BARVIV HOMOLOGICKÝCH KONSTITUCÍ A JEJICH SMĚSÍ PRO BARVENÍ POLYESTEROVÝCH VLÁKEN

M. ČERNÝ a J. PŘIKRYL

*Oddělení vláknitých materiálů a textilní chemie, Ústav polymerních materiálů, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice
michal.cerny@upce.cz*

Oblast disperzních barviv pro barvení PES je pro stále se zvyšující produkci PES velice důležitá. Za posledních 20 let¹ se produkce PES zvýšila cca o 155 %. Pro snížení nákladů na barvení PES vláken je snaha zkrátit barvicí proces. Na rozdíl od klasických postupů je u rychlobarvicích metod (RD-barvení, RD = Rapid Dyeing) vyšší počáteční teplota barvení, rychlejší nárůst teploty, často také vyšší konečná teplota barvení a kratší prodleva při této teplotě^{2,3}. Rychlobarvicí postupy však kladou velké nároky na disperzní barvivo, např. dobrou stabilitu disperse, dobrou egalizaci či rychlou difúzi barviva do vlákna.

V této práci jsou studovány disperzní azobarviva na bázi homologické směsi pyridonových komponent podle následujících strukturálních vzorců⁴:



R = H, methyl, ethyl, *n*-propyl, butyl, cyklohexyl, benzyl

U těchto disperzních barviv a jejich směsí byly studovány charakteristické koloristické vlastnosti, jako jsou VIS spektra, afinita barviva k polyesterovému substrátu a jejich vytahovací vlastnosti. Tyto vlastnosti pak byly srovnávány s koloristickými vlastnostmi již používaných obchodních značek podobné konstituce a výsledky byly diskutovány.

LITERATURA

1. *Fiber facts* [online]. Arlington: The American Fiber Manufacturers Association, 2003 [cit. 2003-20-02]. Available from < <http://www.fibersource.com/f-info/fiber%20production.htm>>.
2. Fa Sumimoto Chem. Corp. Ltd.: *Colourage 19*, 5 (1983).
3. Niva T., Kelley J. J.: *Am. Dyestuff Rep.* 71, 25 (1982).
4. DE 3246949, 1983.

9P-20

VPLYV POTENCIONÁLNE VHODNÝCH ZMÄKČOVADIEL DO GUMÁRSKÝCH ZMESÍ NA FYZIKÁLNO – MECHANICKÉ VLASTNOSTI VULKANIZÁTOV

BRANISLAV CÍBIK a VENDELÍN MACHO

Fakulta priemyselných technológií so sídlom v Púchove, TnU AD v Trenčíne, T. Vansovej 1054/45, 02032 Púchov cibik@fpt.tnuni.sk

Súčasný trend vývoja nových technológií nezadržateľne smeruje k takým technológiám, ktoré neprodukujú zdraviu škodlivý odpad a ku výrobkom neobsahujúcim zdraviu škodlivé prímiesy.

Hľadajú sa cesty ako odstrániť karcinogénne a ekologicky neprijateľné látky a nahradiť ich novými typmi ingrediencií v gumárskych zmesiach^{1,2}.

Práca sa zaoberá vplyvom nových potencionálne vhodných ekologických typov zmäkčovadiel na výsledné fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov. Ako vhodné typy boli použité metylestery kyselín repkového oleja, destilačný zvyšok z hydrokrakovania vákuových destilátov s označením FCC, destilačný zvyšok z katalytického krakovania vákuových destilátov Vazelina A i dialkylbenzény C10–C14 (Duboterm) a ich vzájomná kombinácia s repkovým olejom. Zmesi boli porovnávané so štandardnou behúňovou zmesou používanou v gumárskom priemysle, pričom sa u niektorých typov dosiahlo zrovnateľných výsledkov.

LITERATÚRA

1. Pocklington E.: „A safer alternative to aromatic process oils“, *Tire Technology International*, str. 43–46, (1998).

2. Valdauf J., Dejmalová M.: *Legislativa Európskej únie v oblasti klasifikácie a značenia nebezpečných ropných látok – 21 ATP* (1996).

9P-21

METHACRYLATED UV CURABLE POLY (VINYL ALCOHOL)

PETR DZIK, IVA KRÁLOVÁ, and MICHAL VESELÝ

^aFakulta Chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno dzik@atlas.cz

Poly(vinyl alcohol) is a widely used polymer because of its solubility in water. Modified PVALs, whose properties can be adjusted to suit various applications, have so far been used in a vast number of systems such as adhesives, enzyme immobilization, photorezist systems, medical implants, ink-receiving layers, membranes and so on.

We developed a complex method for attaching methacrylic lateral groups to the linear PVAI macromolecule backbone. The reaction conditions as well as the conditions for precipitating, separating and purifying the modified product have been optimised. A detailed characterisation of various conversion degree products has been performed. This characterization includes the resists characterization, resist speed determination, drop spreading rates etc.

The prepared modified grades of PVAI show several interesting properties. Among these, the high water solubility and high polymerization activity is especially worth noting. The solutions of methacrylated PVALs are readily cross-polymerised on UV irradiation, forming permanent hydrogels, and the irradiation of solid methacrylated PVALs leads to its complete insolubilization and hydrophobization. We plan to utilize these interesting properties for preparation of active "smart" ink-receiving layers for inkjet printing.

9P-22

VPLYV POSTUPU OČKOVANIA POLYPROPYLENU NA JEHO TOKOVÉ VLASTNOSTI

ĽUDMILA HRČKOVÁ^a, EBERHARD BORSIG^{a,b} a ŠTEFAN CHMELA^a

^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, ^bKatedra vlákien a textilu, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika upollud@savba.sk, upolchme@savba.sk, eberhard.borsig@stuba.sk

Očkovanie polypropylénu s rôznymi vinylovými monomérmi má vplyv nie iba na fyzikálne a mechanické

vlastnosti, ale tiež na reologické vlastnosti modifikovaného polypropylénu. V predkladanej práci sme očkovali polypropylén styénom v prítomnosti niektorých koagentov sieťovania. Radikálová reakcia očkovania bola iniciovaná terc-butylperbenzoátom a vedená do 100% konverzie. Bol študovaný vplyv koagentov sieťovania pri modifikačnej reakcii na tokové vlastnosti a nerozpustný podiel modifikovaného polypropylénu. Divinylbenzén (DVB), fenylénbismaleimid (HVA), etylénglykol diakrylát (EGD) a furfuryl sulfid (FS) boli použité ako sieťovacie činidlá. Pri konštantnej koncentrácii činidiel (0,25 hm. %) sa s rastúcou východiskovou koncentráciou styénu v rozpätí od 1,5 do 10 hm. % znižoval index toku pre divinylbenzén, fenylénbismaleimid aj etylénglykol diakrylát, a pre furfuryl sulfid sa získal najnižší v porovnaní s predchádzajúcimi. Podobný priebeh bol pozorovaný aj pri stanovení nerozpustného podielu pre divinylbenzén a fenylénbismaleimid, ale pre etylénglykol diakrylát a furfuryl sulfid s rastúcou koncentráciou styénu nerozpustný podiel sa zvyšoval.

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA za finančnú podporu projektu VEGA 2/2042/23.

9P-23

VYUŽITÍ REAKTIVNÍCH BARVIV PRO BARVENÍ POLYAMIDU 6 A POLYAMIDU 6,6

V. LIŠKOVÁ^a, L. BURGERT^a, R. HRDINA^b a J. I. N. ROCHA GOMES^c

^aÚstav polymerních materiálov, Oddělení vláknitých materiálov a textilní chemie, ^bKatedra technologie organ-

ických látek, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, Česká Republika, ^cUniversidade do Minho, Departamento de Engenharia Têxtil, 4800-058 Guimarães, Portugal

V posledních letech stoupá obliba reaktivních barviv pro barvení polyamidu. Kovokomplexní barviva, která byla doposud používaná převážně pro barvení živočišných vláken a syntetických polyamidů, jsou nahrazována reaktivními barvivy především z ekologických důvodů. Reaktivní barviva pro barvení polyamidu musí splňovat především následující požadavky jako jsou vysoká reaktivita v kyselém prostředí, vysoká stálost na světle, dosažení dostatečně sytých odstínů.

V této práci byla studována afinita¹ nově syntetizovaných monoazobarviv různé chemické struktury s vinylsulfonovou reaktivní skupinou. Tato reaktivní barviva byla aplikována na polyamid 6 a polyamid 6,6. Afinity jednotlivých barviv byly měřeny před a po alkalizaci, to znamená před a po fixaci barviva na polyamid. Hodnoty afinit zkoumaných barviv pravděpodobně souvisí s jejich chemickou strukturou a vazbami, které tvoří barvivo s polyamidovým substrátem.

LITERATURA

1. Sa P., Gomes J. R., Hrdina R., Burgert L.: *COLOR-CHEM' 02 (International Conference on Organic Dyes and Pigments) Špindlerův Mlýn, Česká Republika, 2002. Špindlerův Mlýn 2002.*
2. Lišková V., Burgert L., Hrdina R., Rocha Gomes J. I. N.: *COLORCHEM' 04 (International Conference on Organic Dyes and Pigments) Špindlerův Mlýn, Česká Republika, 2004. Špindlerův Mlýn 2004.*

10P-01 JAK ZEFEKTIVNIT PREGRADUÁLNÍ PŘÍPRAVU STUDENTŮ UČITELSTVÍ CHEMIE?

MARIE SOLÁROVÁ

*Katedra chemie PŘF Ostravské univerzity v Ostravě, ul.
30. dubna 22, 703 01 Ostrava
marie.solarova@osu.cz*

Pregraduální příprava studentů učitelství se neustále potýká s problematikou nedostatečné pedagogické praxe během studia. Studenti i oborová didaktiková neustále poukazují na fakt, že pedagogická praxe v rámci pregraduální přípravy je nedostatečná, studenti nemají možnost získat alespoň minimum zkušeností, které mohou uplatnit ve své profesi.

Přírodovědecká fakulta Ostravské univerzity v Ostravě věnuje přípravě budoucích učitelů pedagogické praxi (v rámci možnosti) velkou pozornost. Studenti absolvují dvě průběžné pedagogické praxe během dvou semestrů (násllech, mikrovýstupy) a jednu souvislou pedagogickou praxi (2 týdenní). Přesto je praxe nedostatečná a je třeba hledat nové možnosti, jak studenty v jejich pregraduální přípravě více do praxe zapojit. Katedra chemie PŘF OU připravuje pro studenty učitelství chemie ještě další formy a možnosti zapojení do praxe. Jedná se především o:

- ověřování některých výukových metod v praxi,
- přípravu a realizaci chemické besídky pro žáky základních škol,
- přípravu a realizaci laboratorních cvičení pro žáky středních škol,
- realizaci korespondenčního kurzu,
- přípravu a spouštění na letním soustředění dětí talentovaných v chemii,
- pomocný dozor při pořádání chemické olympiády,
- účast na jiných akcích (Den země, Den dětí, Olomoucký jarmark apod.).

Ukazuje se, že pregraduální příprava spojená s přípravou konkrétních akcí pro žáky základních a středních škol motivuje studenty k učitelské profesi, umožňuje jim již během studia utvořit si konkrétní představu, jak žáky motivovat a ověřit si některé reakce dětí v nestandardních situacích.

LITERATURA

1. Held L., Liptay T., Prokša M.: *Vyučovanie chémie a tvorivosť*. SPN, Bratislava 1992.
2. Mareš J., Slavík J., Svatoš T., Švec V.: *Učitelovo pojetí výuky*. MU, Brno 1996.
3. Solárová M.: *Sborník přednášek: Pregraduální příprava*. OU, Ostrava 1998.
4. Solárová M.: *Sborník přednášek: Aktuální otázky výuky chemie*. Gaudeamus, Hradec Králové 2000.

10P-02 VYUŽITÍ MODERNÍCH INSTRUMENTÁLNÍCH METOD PŘI PREGRADUÁLNÍ PŘÍPRAVĚ UČITELŮ CHEMIE

JAROSLAV REJNEK

*Pedagogická fakulta Univerzity Jana Evangelisty Purkyně,
České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
rejnekj@pf.ujep.cz*

Instrumentální analytické metody prochází prudkým rozvojem¹⁻³. Zejména elektrochemické metody patří mezi často používané metody ke stanovení stopových množství kovů i dalších analytů⁴⁻⁶. Jejich analytické aplikace nachází uplatnění ve výzkumu, průmyslu i monitoringu životního prostředí. Proto je žádoucí věnovat těmto metodám výraznou pozornost i při pregraduální přípravě studentů učitelství chemie. Experimentální aplikace umožňuje široké spektrum přístrojů. Těchto předností lze využít při koncipování praktických úloh tak, aby byly splněny nejen cíle odborné a didaktické, ale aby bylo také poukázáno na význam těchto metod pro získání informací z oblasti životního prostředí. Znamená to, že úlohy jsou ve své komplexnosti zaměřeny na zdůraznění:

- teoretických základů demonstrováných metod,
- obecných principů správné laboratorní praxe a jejich bezpodmínečného uplatňování,
- bezpečnosti a hygieny práce,
- využitelnosti při řešení otázek zatížení životního prostředí některými kontaminanty.

Úlohy jsou prováděny na materiálu, který přiblíží využití instrumentálních metod pro potřeby analýzy životního prostředí, tedy vodách nebo rostlinném či jiném biologickém materiálu. Kurz je zahájen před vlastním cvičením sběrem experimentálního materiálu (rostlinných vzorků, vzorků vod). Sběrné místo je voleno v regionu tak, aby bylo z hlediska environmentální problematiky zajímavé a aby bylo dostupné studentovi. Rostlinné vzorky jsou povrchově dekontaminovány, je oddělen kořenový systém od systému nadzemního a usušeny. Vzorky vody jsou stabilizovány a uchovávány v chladičím boxu.

Všechny další operace jsou prováděny ve vlastním cvičení. Převod biologického vzorku z organické formy do formy anorganické (mineralizace materiálu) je prováděno ve vysokotlakém mikrovlnném mineralizátoru nebo mineralizací na suché cestě v přístroji Dry Mineralizer Apion. Podle povahy matrice je tento proces mikrovlnné mineralizace ukončen v průběhu 20–50 min. V případě suché mineralizace probíhá proces automaticky 24 hodin. Výsledkem obou postupů je mineralizát, který je dále použit ke sledování zvolených kontaminantů předem stanovenou instrumentální analytickou metodou.

Tato práce vznikla za podpory grantu Ministerstva školství a tělovýchovy ČR, FRVŠ č. 1232/2004

LITERATURA

1. Koplík R., Čurdová E., Mestek O.: Chem. Listy 91, 38 (1997).
2. Stroebel G. G., Myers S. A.: J. Chem. Educ. 75, 178 (1998).
3. Hill S. J., Arowolo T. A., Butler O. T.: J. Anal. At. Spectrom. 17, 248 (2002).
4. Beinrohr E., Cakrt M., Dzurov J., Jurica L., Broekaert J. A. C.: Electroanalysis 11, 1137 (1999).
5. Jurica L., Beinrohr E.: Chem. Listy 94, 159 (2000).
6. Jurica L., Manova A., Dzurov J., Beinrohr E., Broekaert J. A. C.: Fresenius' J. Anal. Chem. 366, 260 (2000).

10P-03

INFORMATIKA A CHEMIE

MILOSLAV NIČ a JIRÍ JIRÁT

Ústav polymerů, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28
Praha 6

miloslav.nic@vsch.cz, jiri.jirat@vscht.cz

Informatika patří k nejrychleji se rozvíjejícím vědeckým oborům současnosti. Její vliv je stále silněji pocíťován i v oblasti chemie. Chemici nyní běžně pracují s moderními informačními zdroji a využívají řady výhod moderní techniky. Ukazuje se však, že nasazení těchto prostředků není vždy zcela efektivní, neboť chybějí odborníci na rozhraní informatiky a chemie.

Na VŠCHT Praha se v říjnu 2004 otevírá studijní obor „Informatika a chemie“, který připraví odborníky v oblasti chemické informatiky, elektronického publikování a kritické práce s informacemi. Obor je založen na nejmodernějších poznatcích s důrazem na technologie XML. Praktické stránce výuky a bezprostřední aplikaci poznatků je věnována zvýšená pozornost. V příspěvku budou shrnuty pedagogické přístupy, které byly nutné při propojení těchto oborů. Budou zdůrazněny rozdíly mezi tradičními formami výuky chemie a touto kombinací a nastíněny možnosti dalšího rozvoje.

www.oboru: <http://www.vsch.cz/informatika-chemie/>

10P-04

ZNALOSTI FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉHO UČIVA
U STUDENTŮ ABSOLVENTSKÝCH ROČNÍKŮ
CHEMICKÝCH OBORŮHANA CÍDLOVÁ

Katedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity
v Brně, Poříčí 7, 603 00 Brno
cidlova@centrum.cz

Na třech různých vysokoškolských pracovištích byl zadán test ověřující znalosti fyzikálně chemických problematik probíraných v sedmé a osmé třídě základní školy (cit.¹⁻⁴). Respondenti (celkem 48) byli studenti v posledním semestru studia, a to budoucí: A – učitelé chemie na základních školách a nižších ročnících víceletých gymnázií (19 respondentů), B – učitelé chemie na středních školách (15 r.), C – odborní chemici (14 r.).

Položky testu bylo podle charakteru možno rozdělit do šesti základních skupin: a – znalost významu základních termínů, např. označení skupenských přeměn (21 položek), b – základní představa o vybraných fyzikálně-chemických vlastnostech nejběžnějších chemických látek, např. teplota tání a varu, rozpustnost ve vodě (8 p.), c – základní fyzikálně chemické laboratorní metody a operace, např. destilace, krystalizace (9 p.), d – elementární chemické výpočty, např. složení směsi (8 p.), e – schopnost aplikace fyzikálně chemických zákonitostí na děje a jevy známé z běžného života, např. vliv vnějšího tlaku na teplotu varu (21 p.), f – schopnost aplikace fyzikálně chemických zákonitostí na chemické problematiky, např. využití Beketovovy řady (23. p.).

Procentuální zastoupení správných odpovědí jednotlivých skupin respondentů (A, B, C) na jednotlivé skupiny otázek (a, b, c, d, e, f) shrnuje následující tabulka. P je vážený průměr.

	a	b	c	d	e	f
A	60	39	47	32	43	41
B	62	38	45	18	52	43
C	53	34	46	35	45	39
P	59	37	46	29	46	41

Z výše uvedeného plyne, že (téměř) absolventi různých vysokých škol i různých studijních programů (s chemickým zaměřením) zvládli test přibližně stejně. Nejhůře zvládnutou problematikou jsou výpočty, hned za nimi jsou základní představy o konkrétních vlastnostech nejběžnějších látek. Podle očekávání největší úspěšnost byla v oblasti definic.

LITERATURA

1. Beneš P., Pumpr V., Banýr J.: *Základy chemie 1 pro 2. stupeň základní školy, nižší ročníky víceletých gymnázií a střední školy*. Fortuna, Praha 1996.
2. Beneš P., Pumpr V., Banýr J.: *Základy chemie 2 pro 2. stupeň základní školy, nižší ročníky víceletých gymnázií a střední školy*. Fortuna, Praha 1996.
3. Beneš P., Pumpr V., Banýr J.: *Základy chemie 1 – pracovní sešit*. Fortuna, Praha 1996.
4. Beneš P., Pumpr V., Banýr J.: *Základy chemie 2 – pracovní sešit*. Fortuna, Praha 1997.

10P-05 ŠKOLSKÝ CHEMICKÝ EXPERIMENT A INTERNET

**MILAN MELICHERČÍK^a a LENKA
HARVANOVÁ^b**

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, ^bZákladná škola, Beňovského 1, 841 01 Bratislava
melicher@fpv.umb.sk, lenka_harvanov@orangemail.sk

Informačné a komunikačné technológie majú v školách veľké možnosti využitia. Do moderného vyučovania musí učiteľ včleniť počítače s výučbovými programami a multimediálnymi CD médiami. Učiteľ musí vedieť získavať informácie prostredníctvom internetu a sprístupniť ich žiakom vo vyučovacom procese. Stáva sa pomocníkom žiakov pri získavaní informácií v rámci projektového vyučovania, ktoré je u nás málo rozšírené, ale v zahraničí je to overená metóda nácviu zručností².

Využitie počítačov pri chemickom experimentovaní má veľký význam aj pri simulácii experimentov, napr. pomocou jednoduchých prezentácií v programe Microsoft PowerPoint^{3,4}.

V prvej fáze využitia IKT na našej škole v spojitosti s chemickými pokusmi sme sa spolu so žiakmi zamerali na vyhľadávanie pokusov. Žiaci si sami pomocou vyhľadávačov www.szm.sk, www.google.sk a www.zoznam.sk vyhľadali jednotlivé chemické experimenty. Celý popis pokusu sme vytlačili. Pripravili sme si pomôcky a chemikálie a následne sme vybrané experimenty zrealizovali v našej učebni.

Námety na pokusy sme načerpali z týchto stránok:

- www.infovek.sk/predmety/chemia/temuc/ae/www/uvdodi/index.htm
- <http://www.pokusy.sk/LUsener/kernel.php>
- <http://www.chemie.unas.cz/seznampokusy.htm>
- <http://reichmann.wz.cz/chemie/>

Z adresy: <http://www.pokusy.sk/LUsener/kernel.php> sme si vybrali pokus pod názvom bezpečný výbuch. Je to pokus na dôkaz vodíka. Pri reakcii kyseliny chlorovodíkovej so zinkom sa uvoľňuje vodík, ktorý žiaci zachytávali do skúmavky a dokázali sme ho tlejúcou trieskou.

V našej práci uvádzame niekoľko dostupných stránok s chemickými pokusmi. Existuje veľké množstvo stránok s rozličnými chemickými pokusmi a je len na učiteľovi chémie, aby tieto stránky spolu so žiakmi vyhľadali a získali tak nové námety na experimentovanie.

LITERATÚRA

1. Grant č. 01/2001 VUGA, Banská Bystrica.
2. Brestenská B., Nagy T.: *Integrácia IKT do práce učiteľa chémie a do vyučovania chémie na ZŠ a SŠ*. Asociácia projektu Infovek, Bratislava 2000.
3. Benko J., Vollárová O.: *Quark* 10, 2 (2004).
4. Benko J., Vollárová O.: *Quark* 10, 3 (2004).

10P-06 VÝUKOVÉ MODELY INTERAKCE METHYLCHLORIDU S NUKLEOFILNÍMI ČÁSTICEMI

K. KOLÁŘ, R. DOLEŽAL a K. MYŠKA

Katedra chemie PdF UHK, Víta Nejedlého 573, 500 03
Hradec Králové
karel.kolar@uhk.cz

Mezi základní typy organických reakcí patří nukleofilní alifatická substituce. Jde o reakci, charakteristickou pro halogenderiváty uhlovodíků. Průběh reakce závisí na struktuře uhlovodíkového zbytku a typu halogenu v molekule halogenderivátu a charakteru nukleofilní částice. Zobecnění experimentálních poznatků vyústilo v empirická pravidla, která umožňují do jisté míry odhadnout průběh nukleofilní substituce v závislosti na struktuře interagujících částic, např. reaktivita halogenderivátů klesá v pořadí: R-I > R-Br > R-Cl > R-F.

Jiný pohled na průběh reakcí zprostředkují molekulární modely, které jsou konstruovány pomocí příslušného software. Reakce methylchloridu s nukleofilními činidly probíhá mechanismem S_N2. Program Mac Spartan Pro byl využit pro modelování interakce molekuly methylchloridu s různými typy nukleofilních částic, včetně ambidentních nukleofilů (F⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, SH⁻, OCH₃⁻, SCH₃⁻, OCN⁻, SCN⁻, H₂O, NH₃ atd.). Program umožňuje znázornit v jednotlivých etapách reakce pomocí barevné škály distribuci náboje v molekulách reaktantů. Modely jsou doplněny energetickým profilem reakce (v plynné fázi a v roztoku), charakteristikou změny náboje nukleofilní částice –X⁻ a změny úhlu X-C-Cl v závislosti na vzdálenosti C-X.

Molekulární modely včetně odpovídajících charakteristik, poskytují studentům kvalitativně nové informace, obzvláště o energetickém a stereochemickém aspektu nukleofilní alifatické substituce, které jsou užitečné i pro srovnání s příslušnými empirickými poznatky.

LITERATURA

1. Hehre W. J., Yu J., Klunzinger P. E., Lou L.: *A Brief Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*. Wavefunction, Inc. Irvine 1998.
2. Hehre W. J., Johnson J. A., Klunzinger P. E.: *A Mac Spartan Pro/Mac Spartan Plus*. Tutoriál, Wavefunction, Inc. Irvine 2000.

10P-07**INTEGRACE ICT DO ŠKOL****ALEXANDRA HOLOUŠKOVÁ**

*Gymnázium Komenského, Komenského 2, 736 01 Haviřov
holouskova@gkh.cz*

Multimédia, audiovizuální technologie a e-learning jsou v poslední době jedny z nejdiskutovanějších pojmů z oblasti rozvoje ICT. Schopnost využívat moderní technologie se stává nezbytnou podmínkou k tomu, aby mladý člověk uspěl v moderním světě. Chtějí-li učitelé zodpovědně připravit své studenty do života, měli by tyto technologie zařadit do výuky. Tato změna ve způsobu a organizaci výuky však s sebou přináší celou řadu problémů, se kterými se učitelé musí umět vypořádat. Ve svém příspěvku se zabývám problematikou zavádění především multimediálních vzdělávacích programů do škol, příčinami minimálního využívání těchto programů a postupem při výběru kvalitního multimediálního vzdělávacího programu.

LITERATURA

1. Černochová M., Komrska T., Novák J.: *Využití počítače při vyučování*. 168 str. Portál, Praha 1998.
2. Kapounová J.: *Používání informační komunikační technologie ve výuce*. Ostravská univerzita v Ostravě, Ostrava 1999.
3. Kapounová J., Pavlíček J.: *Počítače ve výuce a učení*. 117 str. Ostravská univerzita v Ostravě, Ostrava 2003.
4. Vrba J., Všetulová M.: *Multimediální technologie ve vzdělávání*, 70 str. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2003.

10P-08**KARBOXYLOVÉ KYSELINY A JEJICH DERIVÁTY JAKO VÝUKOVÝ PROJEKT****PETR KOLOROS**

*Gymnázium Pierra de Coubertina, 390 30 Tábor
koloros@gymnasium.tabor.cz*

Je to třídní, krátkodobý a umělý projekt připravený učitelem, v rámci jednoho předmětu. Jeho cílem je natrvalo si osvojit vědomosti a dovednosti uvedeného uceleného tématu, je tedy nácvikový. Očekávané výstupy projektu jsou též v úrovni postojů k předmětu. Součástí je i osvojování problematiky v oboru chemie kolem nás. Je obsažena v navrhovaných rámcových vzdělávacích programech¹ stejně jako komunikativní kompetence. Hlavním zdrojem informací je učebnice², která je psaná podle současně platných osnov. Studenti se tedy učí pracovat s částečně strukturovaným učebním textem a tím plní další cíle v oboru

organizace a řízení vlastního učení. Management projektu se skládá z přípravy plánu, která zahrnuje především motivaci. V tématu karboxylové kyseliny je možné motivovat slovním komentářem k jejich výskytu kolem nás. Např.: kyselina mravenčí je součástí obranných výměšků mravenců a je též obsažena v kopřivách. Kyselina octová je obsažena v octě, máselná ve žluklém másle, šťavelová ve šťavelu, jablečná ve víně aj. Je přitom třeba akceptovat, že většinou jde o žáky s povrchním stylem učení, kteří převážně vnímají text jen jako soubor informací, které je třeba se naučit³. Proto je také jejich dalším významným motivem dobré hodnocení, resp. vyhnouti se neúspěchu při klasickém zkoušení. Součástí přípravy je též uvedení celkové charakteristiky kapitoly vyučujícím a jeho rozdělení na menší části. Velmi účelné je uvedení grafického přehledu i pojmové mapy. S využitím brainstormingu případně i brainwritingu si žáci určí rozsah vlastní prezentace. Jednotlivé skupiny studentů si rozeberou části následujících kapitol v učebnici: Karboxylové kyseliny. Jejich funkční deriváty: halogenidy, estery, amidy, anhydridy, nitrily a funkční deriváty kyseliny uhličitě. Dále jsou to substituční deriváty: halogenkyseliny, hydroxykyseliny, ketokyseliny, aminokyseliny. Každá z těchto kapitol má podkapitolu: příklady vzorců a názvů, příprava, výroba, vlastnosti, reakce a význam. Za každou částí jsou otázky a úkoly, ze kterých jsou použitelné jen ty úlohy, které příliš nerozšiřují látku. Na začátku každé prezentace by se měly objevit předpokládané vstupní vědomosti, což je samozřejmě na učiteli. V případě kyselin je to acidobazický děj a u derivátů jsou z části diskutovány efekty substituentů. Výsledkem bude časový harmonogram včetně rubriky pro hodnocení. Na konci každé hodiny bude shrnutí a zobecnění vyučujícím, čímž je umožněno řízení projektu. Součástí prezentace jsou ukázky chemikálií a demonstrační experimenty. Dokumentací projektu jsou zápisy v sešitech – poznámky. Reflexí projektu je dohodnuté bodové hodnocení³ a postřehy od každého jednotlivě i od skupin.

Vstupní pojmy do tématu organické kyseliny: teorie kyselin a zásad – opakování, kyseliny a stupeň kyselosti, organické kyseliny a stupeň kyselosti. Stručný rozbor struktury, který se zakládá na vzájemném ovlivňování karboxylu a uhlovodíkového zbytku udělá vyučující. Další průběh by už může být v režii studentů, kteří mají určité zkušenosti s názvoslovím včetně triviálního, rozdělení a izomerie. Píší na tabuli vzorce které komentují. Dále uvádějí rovnice přípravy kyselin oxidací uhlovodíků. Vlastnosti jsou prezentovány ukázkami s demonstrací rozpustnosti, krystalizací kyseliny benzoové a porovnáním pH vodných roztoků různých kyselin o koncentraci 0,1 mol.dm⁻³. Reakce demonstrují studenti vznikem solí a esterifikací experimentálně. Ostatní hesla jako je dekarboxylace, hydrolyza esterů, polykondenzační reakce, význam v průmyslové výrobě a v metabolických dějích sdělují ostatním teoreticky podle učebnice.

Učební činnosti žáků v dalších částech uvedené kapitoly jsou organizovány obdobně. Protože jde o pedagogický experiment, není vyloučeno, že bude muset dojít

k didaktické vertikální i horizontální redukci učiva.
Evaluace výsledků bude spíše v kvalitativní úrovni.

LITERATURA

1. *Rámcový vzdělávací program pro gymnaziální vzdělávání*. První pracovní verze. VÚP, Praha 2003.
2. Kolář K.: *Chemie II pro gymnázia (organická a biochemie)*. SPN, Praha 1997.
3. Solárová M.: *Sborník mezinárodní konference Didchem*. SPÚ, Bratislava 1998.
4. Pumpř V., Beneš P., Herink J.: *K projektovému vyučování v chemii a zeměpisu na ZŠ*. Texty pro pedagogický experiment. VÚP, Praha 2002.

10P-09

VÝZNAM FLEXIBILITY A KONFORMITY PŘI ŘEŠENÍ PROBLÉMOVÝCH ÚLOH Z CHEMIE NA GYMNAZIU

ALEŠ CHUPÁČ a MARIE SOLÁROVÁ

*Katedra chemie, PřF Ostravská univerzita v Ostravě, 30. dubna 22, 701 00 Moravská Ostrava
ales.chupac@seznam.cz*

Příspěvek se zabývá problematikou řešení problémových a divergentních úloh z chemie v závislosti na míře flexibility a konformního přístupu žáka.

Mnoho pedagogů a psychologů zabývajících se problémovými a divergentními úlohami dochází k závěrům, z nichž vyplývá:

- rozvoj flexibility žáka při řešení takových úloh,
- úlohy nevyžadují jen jeden směr řešení (algoritmus), čímž žák nachází nové souvislosti v chemických jevech,
- žák využívá kromě informací z výuky také zkušenosti z běžného praktického života,
- jsou motivačním a kreativním činitelem vyučování.

Při výzkumu, který byl proveden u žáků 3. ročníků na gymnáziích v ČR (Brno, Liberec, Ostrava, Příbor, Tábor, Teplice), byly zohledněny i jiné faktory, konkrétně pohlaví, prospěch z chemie, vztah žáků k chemii a osobnost učitele.

Jedním z výsledků experimentu bylo zjištění poměrně vysoké míry flexibility, ze které vychází náklonnost žáků k novým názorům, myšlenkám. Nechybí jim ani odvaha riskovat při řešení úloh. Z tohoto lze dále usuzovat na nízkou konformitu jedince i přesto, že výsledky řešení úloh jsou často chybné.

Výzkumem se potvrdila statistická nezávislost řešení problémových a divergentních úloh na flexibilitě a konformitě žáka. Ukázalo se, že pohlaví žáka rovněž nehraje žádný význam a prospěch žáka z chemie či jeho vztah k tomuto předmětu má jen nepatrný vliv na řešení úloh. Pro dostatečné prokázání vlivu prospěchu a vztahu

na řešení úloh by bylo třeba výzkumný vzorek respondentů rozšířit a statisticky vyhodnotit. Z uvedeného tedy dále vyplývá, že tato dovednost (řešení úloh) není u této věkové kategorie příliš rozvinutá. Jedním z hlavních důvodů je učivo (jeho náročnost, malá strukturovanost, učitel (procvičování učiva, motivace, kreativita) a čas (málo času v hodinách chemie na procvičování učiva).

Výzkum také potvrdil nekreativní přístup žáků při řešení divergentních úloh (shodné s výzkumem¹), ale také problémových úloh.

LITERATURA

1. Solárová M., Švec V., Jodas B.: *Vliv vyučovacího stylu učitele na tvořivé myšlení žáků*. Závěrečná zpráva o řešení rozvojového projektu FRVŠ 1268 (2000).
2. Chupáč A.: *Diplomová práce*. PřF OU, Ostrava 2004.

10P-10

KROK ZA KROKEM K NOVÉ MATURITĚ Z CHEMIE (ANALÝZA VÝSLEDKŮ TESTOVÁNÍ Z LET 2001–2004)

MARIE VASILESKÁ

Vedoucí oddělení MP a koordinátor chemie, Ústav pro informace ve vzdělávání – divize CERMAT, Praha

Od roku 2001 realizuje CERMAT každoročně v rámci cyklu programů „Krok za krokem k nové maturitě“ jednotlivé dílčí programy. V roce 2001 to byl program „Seznamte se: Nová maturita“, v roce 2002 program „Maturita po internetu“, v roce 2003 program „Maturita nanečisto“ a v roce 2004 je program „Maturita nanečisto 2004“. Cílem programů je seznámit učitele a žáky se soubory testových úloh, umožnit vzájemné porovnání jednotlivých škol, vytvořit a ověřit činnost týmu hodnotitelů a prakticky ověřit způsob hromadného zpracování výsledků. Příspěvek je zaměřen na analýzu s výsledků získanými při testování v chemii v letech 2001–2004, doplněnou informacemi o typech úloh, o vazbách úloh na Katalog požadavků a rozbořem jejich obtížnosti.

Pro předmět chemie byl pro testování v délce 45 minut v r. 2001 vytvořen soubor 20 úloh, v r. 2002 soubor 25 úloh a v r. 2003 soubor 20 úloh. V roce 2004 bylo testováno 60 minut souborem o 26 úlohách. Ve všech souborech úloh z chemie byl dodržen poměr uvedený v katalogu požadavků: 20 % otevřených úloh a 80 % uzavřených úloh. Z uzavřených úloh byly použity úlohy s výběrem odpovědi ze čtyř navržených alternativ, kde pouze jedna byla správná. Dále úlohy přiřazovací, kdy žák přiřazuje podle kritéria definovaného v zadání pojem z jedné skupiny pojmů či textů k pojmům či textům skupiny druhé. V otevřených úlohách musel žák odpověď sám tvořit. Otevřené úlohy ve všech souborech úloh z chemie byly úlohy se stručnou odpovědí (číslo, slovo, vzorec, rovnice). Svě

odpovědi žáci zapisovali do záznamových archů, jejichž součástí byly i žákovské dotazníky. Zpracované výsledky zahrnovaly nejen výsledky řešení celého souboru a jeho jednotlivých úloh.

Z tabulky I vyplývá vzrůstající počet žáků, kteří se dobrovolného testování v chemii zúčastnili. Roste i účast žáků z jiných typů škol než gymnázií (ze SOŠ a SOU) viz. tabulka II.

Tabulka I

Rok	Počet žáků celkem	Z toho počet maturantů [v %]
2001	532	nezjišťováno
2002	737	649 (88 %)
2003	2008	1598 (80 %)
2004	2530	2202 (87 %)

Tabulka II

Rok	Počet žáků G [v %]	Počet žáků SOŠ [v %]	Počet žáků SOU [v %]
2001	503 (94 %)	29 (6 %)	0
2002	634 (86 %)	103 (14 %)	0
2003	1540 (77 %)	329 (16 %)	139 (7 %)
2004	2060 (82 %)	403 (16 %)	66 (2 %)

Ve všech ročnících testování tvořily dívky přibližně 71 % z celého testovaného souboru žáků a chlapci pouhých 28 %, což je v souladu se skladbou žáků maturujících z chemie a s počtem dívek přihlášených ke studiu na vysokých školách, na kterých se koná přijímací zkouška z chemie.

Výsledky testování byly každoročně digitalizovány, počítačově vyhodnoceny a poskytnuty školám. Jsou k dispozici na www.cermat.cz.

LITERATURA

1. Čtrnáctová H.: *Katalog požadavků ke společné části maturitní zkoušky pro rok 2004 – chemie*. Schwánilo MŠMT ČR dne 5.10.2000 pod č.j. 28636/2000–2. TAURIS, Praha 2000.
2. Čtrnáctová H., Kroutil J., Mokrejšová O., Vasilešská M.: *Chemie – sbírka úloh pro společnou část maturitní zkoušky*. TAURIS, Praha 2001.
3. *Standard vzdělávání ve čtyřletém gymnáziu*. Věstník MŠMT ČR, ročník LII, sešit 4, duben 1996.
4. *Standard středoškolského odborného vzdělávání*. VÚOŠ, Praha 1997.
5. *Učební dokumenty pro gymnázia*. Fortuna, Praha 1999.

6. *Učební osnovy všeobecně vzdělávacích předmětů pro střední odborné školy*. VÚOŠ, Praha 1998.
7. Vasilešská M.: *Závěrečná zpráva – chemie 2001, 2002, 2003, 2004*. CERMAT, Praha 2001, 2002, 2003, 2004 www.cermat.cz.

10P-11

ANALOGIE, METAFORY A HUMOR VE VÝUCE CHEMIE NA ZÁKLADNÍCH A STŘEDNÍCH ŠKOLÁCH

MARTINA VRKOČOVÁ^a
a JAN VERMIROVSKÝ^b

^a ZŠ Šilheřovice, Kostelní 230, 747 15, Šilheřovice, ^bKatedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30.dubna 22, 701 03, Moravská Ostrava
M.Vrkocova@seznam.cz, janvermirovsky@seznam.cz

Analogie, metafory a humor ve výuce chemie lze využít jako prostředky ke zefektivnění výuky zejména na základních školách, kde se žáci poprvé dostávají s chemií do bližšího kontaktu a musejí porozumět jejím základům. Tato práce předkládá nové typy analogií a metafor, zároveň také přináší příklady materiálů pro využití humoru v motivační fázi vyučovací hodiny. Předložená práce je pouze shrnutí z připravované publikace, která bude zaměřena právě na problematiku analogií, metafor a humoru ve výuce chemie na základních a středních školách.

LITERATURA

1. Krupa V.: *Metafora na rozhraní vědeckých disciplín*. Tatran, Bratislava 1990.
2. Flechter H. J.: *Die Welt in der Retorte Eine moderne Chemie für Jedermann*. Deutscher Verlag, Berlin 1993.
3. Solárová M.: *Vybrané kapitoly z didaktiky chemie - charakteristika výuky*. Ostravská univerzita, Ostrava 2003.
4. <http://nearingzero.net/bunches.html>
5. Diderot s.r.o., EPA Software, Encyklopedie Diderot pro Windows 95.

10P-12

CHEMICKÉ HRY

MARTA KLEČKOVÁ a MICHAELA
STĚPÁNOVÁ

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc
kleckova@prfnw.upol.cz

Ve výuce přírodovědných předmětů na školách v ČR

stále převládají řízené modely učení, s pasivní konzumací již hotových informací, které žáci přejímají od učitele. Velmi často ryze teoretické poznatky, fakta žáci nechápou v souvislostech, nedokáží je aplikovat při řešení praktických úkolů. To potvrzují i výsledky českých žáků v mezinárodních výzkumech, kdy naši žáci dosahují výrazně lepší výsledky v úlohách, ve kterých mohou prokázat znalosti než v úlohách vyžadujících tvůrčí využití vědomostí, samostatný úsudek, aplikace teorií při řešení úkolu¹.

Na mnohých školách už ale dochází k posunu tohoto čistě instruktivistického přístupu k výuce (s dominantním postavením učitele, receptivní pasivitou žáků) k činnostnímu pojetí výuky, se snahou vytvořit tvůrčí učební prostředí. Významnou roli v činnostním vyučovacím procesu hraje tvořivost². Velmi účinně a nenásilně lze rozvíjet tvůrčí myšlení žáků např. při zařazení didaktických her a herních činností do procesu učení. Při hrách žáci uplatňují nejen vědomosti, ale i fantazii a intuici, učí se rozhodovat a využívat princip volby³. Hra umožňuje docílit pocitu úspěchu, uspokojení z dosaženého cíle i slabším žákům i dokonce v těch předmětech, které zrovna nepatří k jejich oblíbeným⁴.

Ukázky několika typů chemických her:

- chemické hry řešené na papíře (křížovky, rébusy, osmisměrky, atd.) spojené s procvičováním značek a názvů prvků, sloučenin, seznámení s laboratorními pomůckami (grafické nákresy chemického skla a pomůcek), úpravy chemických rovnic, apod.
- chemické hry využívající chemický experiment – barevné analytické reakce na kapkovacích destičkách, zjišťování pH předložených látek, ověřování rozpustnosti vzorků atd.
- chemické hry stolní – Člověče nezlob se (procvičování názvosloví), Černý Petr, Pexeso (nákresy laboratorních pomůcek).

LITERATURA

- Straková J.: *Vědomosti a dovednosti pro život: čtenářská, matematická a přírodovědná gramotnost patnáctiletých žáků v zemích OECD*. Tauris, Praha 2002.
- Deweye J.: *Demokracie a výchova*. Lichter, Praha 1932.
- Nakonečný M.: *Základy psychologie*. Academia, Praha 1998.
- Houška T.: *Škola je hra*. 2. vyd. Repro Future, Praha 1993.

10P-13

STANOVENIE FOTOSYNTETICKÝCH PIGMENTOV V ASIMILAČNÝCH ORGÁNOCH RASTLÍN

MILAN MELICHERČÍK^a a MAREK SKORŠEPA^b

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, ^bÚstav ekológie lesa SAV, Štúrova 2, 960 53 Zvolen

melicher@fpv.umb.sk, skorsepa@sav.savzv.sk

Fotosyntéza je jedným z najvýznamnejších procesov prebiehajúcich v prírode. Poznanie a pochopenie tohto zložitého procesu je možné aj na základe niektorých chemických experimentov, ktoré svojou jednoduchosťou a nenáročnosťou spĺňajú predpoklad realizácie aj na stredných školách. Experimentálne sledovania fotosyntézy môže súvisieť s rozličnými oblasťami tejto rozsiahlej problematiky. Jednou z možností je zamerať sa na fotosyntetické pigmenty a na ich základe usudzovať aká je fotosyntetická aktivita skúmaného rastlinného objektu.

Najdôležitejšími fotosyntetickými pigmentami zelených rastlín sú dve skupiny pigmentov: chlorofyly a karotenoidy^{2,3}. Obe tieto skupiny pigmentov predstavujú v tukoch rozpustné látky, ktoré sú z rastlinných vodu obsahujúcich pletív za pomoci kremenného piesku alebo elektrického homogenizátora veľmi ľahko extrahovateľné organickými rozpúšťadlami, ako napr. acetónom, metanolom alebo etanolom, ktoré tiež môžu obsahovať vodu^{4,5}.

Samotné stanovenie koncentrácie fotosyntetických farbív sa vzhľadom na ich výrazné spektrálne charakteristiky realizuje spektrofotometricky. Takto je možné veľmi presne zistiť koncentráciu chlorofylu a, chlorofylu b, a celkový obsah prítomných karotenoidov. Hodnoty absorpčných koeficientov potrebných na vyhodnotenie výsledkov sú zistené empiricky a sú tabelizované^{4,6}.

Získané výsledky môžu poskytnúť experimentátorovi (študentovi) veľmi cenné poznatky o procese fotosyntézy, pretože na základe poznania koncentrácie fotosyntetických pigmentov a taktiež ich vzájomného pomeru možno napríklad sledovať sezónnu dynamiku tohto procesu, medzidruhové rozdiely v tejto oblasti, ako aj rozdiely medzi jedincami žijúcimi na rozličných stanovištiach a taktiež čiastočne usudzovať o zdravotnom stave sledovaných rastlinných jedincov.

V práci uvádzame príklad stanovenia asimilačných farbív na piatich vzorkách smreka (*Pinus sylvestris*). Je tu uvedený presný postup stanovenia, ako aj výpočet jednotlivých charakteristík, ktoré sú pri tomto type analýz sledované, teda celkový obsah chlorofylov, pomer medzi jednotlivými typmi chlorofylov (chl. a / b), celkový obsah karotenoidov a pomer celkového obsahu chlorofylov k celkovému obsahu karotenoidov.

LITERATÚRA

- Grant č. 01/2001 VUGA, Banská Bystrica.
- Procházka S.: *Fyziologie rostlin*. Academia, Praha 1998.
- Voet D., Voetová J. G.: *Biochemie*. Victoria Publishing, Praha 1995.
- Lichtenthaler H. K.: *Methods Enzymol.* 148, 350 (1987).
- Erdelský K., Frič F.: *Praktikum a analytické metody vo fyziológii rastlín*. SPN, Bratislava 1979.
- Střelcová K.: In: *11th International Poster Day „Transport of Water, Chemicals and Energy in the System Soil-Crop Canopy-Atmosphere“*, s. 354-364. Ústav hydrológie SAV, Bratislava 2003.

10P-14 KOLOIDNÍ CHEMIE V PRAKTICKÝCH ÚLOHÁCH

ALEŠ PANÁČEK a LIBOR KVÍTEK

*Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 26, 77146 Olomouc
panacek@prfnw.upol.cz*

Tento příspěvek volně navazuje na již publikovanou práci¹ zaměřenou na opomíjenou problematiku koloidní chemie v praktických úlohách na základních a středních školách, zaměřený na rozdíl od předchozího spíše na žáky středních škol. Vzhledem k vyššímu stupni znalosti je této skupině předkládána již hlubší teoretická příprava na konkrétní praktické úlohy, kde byl ovšem zachován požadavek materiální nenáročnosti důležitý z hlediska vybavenosti středních škol.

Pro žáky středních škol je třeba vysvětlit v teoretické části pojmy týkající se členění koloidních soustav, stavby a stability koloidních částic. Praktická část navazuje na obsah teoretické části. Úlohy jsou zaměřeny na pozorování stability a koagulace hydrofobních a hydrofilních koloidů (AgI, vaječný bílek) a stabilizačních účinků hydrofilních koloidů. Úlohy jsou navrženy tak, aby mohly být realizovány jako žákovské úlohy pro laboratorní cvičení na středních školách. Tomu také odpovídají používané základní pomůcky a chemikálie (AgNO₃, KI, kyselina octová, Zn(NO₃)₂ želatina a další).

Příkladem jedné z vybraných je určení izoelektrického bodu želatiny. Postup začíná přípravou devíti roztoků želatiny s různou hodnotou pH v rozmezí od 3,5–6. Postupným přidáváním vhodného koagulačního činidla ke každému roztoku želatiny dochází k první tvorbě zákalu a následně sraženiny v té zkumavce, v níž je hodnota pH nejbližší izoelektrickému bodu želatiny. Žáci si změny probíhající po přidávání koagulačního činidla k roztoku želatiny zaznamenávají do tabulky, ze které pak snadno určí hledaný izoelektrický bod.

LITERATURA

1. Panáček A., Kvítek L., Klečková M.: Chem. Listy 98, 39 (2004).
2. Vítek F., Rakovič M.: *Základy lékařské biofyziky*. Praha 1997.
3. Komers K.: *Základy koloidní chemie*. Pardubice 1996.

10P-15 VYUŽITÍ MIKROVLNNÉ TROUBY VE ŠKOLNÍ CHEMII

RENATA ŠULCOVÁ a LUDMILA NÝVLTOVÁ

*Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2
rena@natur.cuni.cz, lidenka@centrum.cz*

Naplnit strategické cíle vytyčené Radou Evropy v r. 2000 znamená mj. zvýšit kvalitu a efektivitu ve vzdělávání. Pozornost vzdělávacích systémů a kurikulárních dokumentů se zaměřila na klíčové kompetence označující soubor vědomostí, dovedností, postojů i hodnot, které potřebuje každý člověk pro své osobní naplnění, rozvoj a zapojení se do společnosti. Aby lidé získali šanci obstát v dnešním světě, je třeba jim dát ve škole příležitost naučit se porovnávat různé pojmy, jevy, používat získané dovednosti v nové situaci, analyzovat příčiny i důsledky nebo další aspekty věcí, hodnotit je, použít logické myšlení, informace a předchozí zkušenosti novým a tvořivým způsobem. Takto připravený člověk bude jistě aktivně řešit problémy běžného života a celoživotní vzdělávání se stane jeho přirozenou potřebou¹.

Hledání nových metod pro včlenění poznatků a dovedností z přírodovědných předmětů i každodenních zkušeností studentů do obsahu učiva chemie nejen pro ztraktivnění tohoto tak málo oblíbeného předmětu nás vede k tvorbě námětů k školním pokusům s využitím netradiční možnosti ohřevu v mikrovlnné troubě². Navrhujeme projekt pro výuku chemie na základní nebo střední škole s názvem „Chemie v mikrovlnce“^{2,3}. Chceme žákům nabídnout prostor pro zkoumání běžného domácího spotřebiče, s nímž pracují a neví, jak funguje, co všechno dokáže. Součástí projektu jsou jednak náměty k jednoduchým pokusům snadno proveditelným nejen pro učitele, ale i pro žáky ZŠ i SŠ, zvláště tam, kde není do učeben chemie zaveden plyn (např. princip mikrovlnného ohřevu, nehomogenita pole v troubě, ohřívání dvoufázového systému, chování kovu). Dále náměty na pokusy, které by nebylo možno provádět v běžné výuce chemie: jako velmi dobrý motivační materiál posloužil článek Luehkena a Badera⁴ (GST-technika). Podle publikovaných návodů jsme připravili pomůcky a provádíme pokusy s využitím mikrovlnného ohřevu (probíhající za velmi vysokých teplot – tavení a výroba skla, barevná skla, výroba železa a slitin). Další možnosti pro využití mikrovlnné trouby jako laboratorního přístroje se nabízejí např. v námětech na pokusy související s chemií každodenního života, s potravinami, kosmetikou (např. příprava mýdla, acylpyrinu, indikátorových barviv, stanovení redukujících sacharidů, sublimace kofeinu).

LITERATURA

1. Šulcová R.: In: *Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie*. OU, Ostrava 2003.
2. Šulcová R., Nývltová L.: In: *Aktuální stav a vývojové trendy ve vyučování chemie*. Bratislava, v tisku.
3. Nývltová L.: In: *Projektové vyučování v chemii*. UK v Praze-PedF, Praha 2003.
4. Luehken A. a Bader H. J.: *Hochtemperaturchemie im Haushalts-Mikrowellenofen*. CHEMKON, 8, č. 1 (2001).

10P-16**POLARIMETRIE A CHEMICKÁ KINETIKA
V LABORATORNÍM CVIČENÍ Z ANALYTICKÉ
A FYZIKÁLNÍ CHEMIE****HANA CÍDLOVÁ^a a JIŘÍ ŠIBOR^b**

^aKatedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity v Brně, Poříčí 7, 603 00 Brno, ^bKatedra chemie Pedagogické fakulty Masarykovy univerzity v Brně, Poříčí 7, 603 00 Brno

cidlova@centrum.cz sibor@chemi.muni.cz

Díky grantu FRVŠ č. 429/04 „Inovace laboratorního cvičení z analytické chemie“ bylo pro laboratoř získáno nové technické vybavení, mimo jiné i polarimetr a temperovací nástavec pro spektrofotometr Helios Delta. Proto bylo možno navrhnout, ověřit a do výuky zařadit nové laboratorní úlohy:

- Polarimetrické stanovení sacharosy a glukosy vedle sebe
- Kineticko-spektrofotometrické stanovení askorbové kyseliny
- Stanovení manganu metodou konstantní koncentrace

První úloha umožnila využít polarimetr (doposud využívaný pouze v laboratoři fyzikální chemie v úloze

Polarimetrické studium kinetiky kyselé hydrolyzy sacharózy) také v laboratorním cvičení z analytické chemie, a to k vícesložkové analýze. O zkušenostech s touto úlohou informuje např. příspěvek¹.

Druhá úloha je popsána ve skriptech² a je rozpracováním publikace³. Její problém (zdlouhavá kalibrace) byl vyřešen tak, že za definovaných podmínek byla pečlivě proměřena kalibrační křivka, která je využívána k vyhodnocení výsledků dalších měření. K reprodukování výše uvedených podmínek je temperace nezbytná.

Třetí metoda, nově zařazená do laboratorního cvičení z analytické chemie, je (stejně jako metoda předchozí) metodou kinetickou, využívající spektrofotometrická měření. Temperovací nástavec ke spektrofotometru je i v tomto případě nezbytný.

LITERATURA

1. Cídllová H., Jančář L.: In: *XXII. mezinárodní kolokvium o řízení osvojovacího procesu. Vyškov 2004*. Sborník příspěvků, 37. Vyškov 2004.
2. Cídllová H.: *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. MU, Brno 2003.
3. Ensafi A. A., Rezaei B., Movahedinia H.: *Spectrochim. Acta*, A 58, 2589 (2002).

12P-01 VÝVOJ A CHARAKTERIZÁCIA PEVNÝCH EXTRAHENTOV NA BÁZE MALONAMIDOV

**JANA ŠULÁKOVÁ^{a,b}, FERDINAND ŠEBESTA^a
a JAN JOHN^{a,b}**

^aKatedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^bCentrum pro radiochemii a radiační chemii ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1
sulakova@ffji.cvut.cz; ferdinand.sebesta@ffji.cvut.cz,
jan.john@crcc.cvut.cz

Jednou z alternatív nakladania s vyhorelým jadrovým palivom je jeho prepracovanie a to nielen za účelom získať urán a plutónium pre použitie v ďalších palivových cykloch, ale aj odseparovať a následne zneškodniť dlhodobé produkty štiepenia, ktorých hlavnými predstaviteľmi sú lantanoidy a minoritné aktinoidy (Ln a MAc). Táto alternatíva je základom tzv. Partitioning and Transmutation technológie (P&T), ktorej cieľom je z vysoko aktívnych odpadov po prepracovaní vyhorelého paliva chemicky separovať (Partitioning) dlhodobé rádionuklidy, najmä transurány, a následne ich transmutovať na stabilné alebo menej rádiotoxické produkty.

Predbežne prijímaným procesom pre chemickú separáciu Ln a MAc z odpadov po prepracovaní paliva procesom Purex je proces Diamex (**D**iamide **E**xtraction), využívajúci malonamidy ako extrakčné činidlo. Všetky extrakčné techniky majú rad výhod ako je napríklad vysoká selektivita, účinnosť či kapacita extrakcie a reextrakcie. Nevýhodou týchto techník je napríklad tvorba tretej fázy. Niektoré nevýhody je možné obísť chromatografickou úpravou, kedy je extrakčné činidlo zachytené na pevnom nosiči. Jedna zo skupín týchto materiálov, spájajúcich selektivitu kvapalinovej extrakcie s jednoduchosťou a účinnosťou kolónovej chromatografie a obvykle nazývaných pevné extrahenty (PEXY), bola vyvinutá a je široko študovaná na katedre jadrovej chémie ČVUT v Prahe.

Cieľom práce bolo pripraviť pevné extrahenty a previesť prvé charakterizácie ich sorpčných vlastností pre rádionuklidy významné pre P&T technológiu. PEXY, s dimetyldibutyltetradecylmalonamidom (DMDBDMA) ako extrakčným činidlom a polyakrylonitrilom (PAN) ako inertným nosičom, boli pripravené dvoma spôsobmi. V prvom prípade bol PEX získaný koaguláciou roztoku extrakčného činidla v roztoku PANu v dimetylsulfoxide (DMSO). V druhom prípade bol PEX pripravený z emulzie, vzniknutej pridaním extrakčného činidla k PANu rozpustenému v kyseline dusičnej (HNO₃).

Boli prevedené experimenty zamerané na stanovenie hmotnostných rozdeľovacích koeficientov D_g európia ako modelu pre lantanoidy a minoritné aktinoidy. Sledovala sa závislosť D_g na koncentrácii kyseliny dusičnej vo vodnej fáze. Boli prevedené aj experimenty zamerané na štúdium kinetiky záchytu na obidvoch pevných extrahentoch. Vlastnosti PEXov boli porovnávané s popísanými extrakčnými vlastnosťami samotného DMDBDMA. Získané

výsledky sú dobrým podkladom pre ďalšie štúdium a využitie pevných extrahentov v separačných postupoch.

Táto práca vznikla s podporou integrovaného projektu 6. RP EU č. FI6W-CT-2003-508854 a MŠMT ČR, grant MSM 210000020.

12P-02 POZNÁMKY K CHARAKTERIZACI SORPČNÝCH VLASTNOSTÍ HORNINOVÝCH MATERIÁLŮ S POUŽITÍM RADIOAKTIVNÍCH ZNAČKOVACÍCH

DUŠAN VOPÁLKA a PETR BENEŠ

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha
vopalka@ffji.cvut.cz

V oblasti ochrany životního prostředí se při studiu transportu kontaminantů často využívají radioaktivní značkovací, zejména pro pohodlnost a přesnost jejich stanovení radioanalytickými metodami. Při studiu migrace kontaminantů v blízkosti úložišť odpadů, v prostředí odvalů po těžbě kovů či odkališť po zpracování rud se setkáváme s nutností sledovat pohyb prvku, který je v systému přirozeně přítomen. Tato skutečnost vymezuje použití radioaktivních značkovacích.

Není-li počáteční množství sledovaného prvku v pevné fázi, adsorbované nebo přítomné v minerálech, které se v pracovním roztoku rozpouštějí, vzato při bilanování sorpčních experimentů řádně v úvahu, mohou být výsledky rovnovážných a kinetických experimentů špatně interpretovány. Znalosti tvaru rovnovážné izotermy a kinetického interakčního modelu jsou přitom nezbytné pro formulaci matematického popisu interakčních dějů a při využití tohoto popisu v transportních modelech.

Pokud má reálná interakční izoterma (závislost koncentrace v pevné fázi na koncentraci v kapalně fázi) nelineární charakter, projeví se to v nesourodosti zdánlivých izoterem určených pro různé počáteční koncentrace v kapalně fázi – při použití stejných souborů poměru fází V/m pro všechny počáteční koncentrace v kapalně fázi. Použitím jednoduchého přepočtu lze usoudit z tvaru zdánlivých izoterem i na hodnotu vyměnitelného množství sledovaného kontaminantu. V případě významného podílu vyměnitelného množství přítomného v pevné fázi na počátku experimentu není převod kinetických závislostí změny koncentrace radioaktivního značkovací na popis kinetiky záchytu/uvolňování dominantního nuklidu možný.

Poznámky vznikly na základě rozboru sorpčních a desorpčních experimentů s materiálem přírodního systému, ve kterém se studuje uvolňování uranu do životního prostředí¹. Vyměnitelné množství uranu zde bylo určeno pomocí izotopové výměny mezi izotopy ²³³U a ²³⁸U.

Tato práce vznikla s podporou grantu MSM 210000020.

LITERATURA

1. Sachs S., Benes P., Vopalka D., Stamberg K., Mibus J., Bernhard G., Bauer A.: In: Buckau G. (Editor), *Humic Substances in Performance Assessment of Nuclear Waste Disposal: Actinide and Iodine Migration in the Far-Field*, Report FZKA 6969, Research Center Karlsruhe, (2004).

12P-03**UVOLŇOVÁNÍ RADIONUKLIDŮ Z FOREM ODPADŮ**

P. POLÍVKA a A. VOKÁL

Oddělení charakterizace odpadů a inženýrských bariér, Ústav jaderného výzkumu Řež a.s., Husinec - Řež č.p. 130, 250 68 Řež

pop@ujv.cz, voa@ujv.cz

Úložiště radioaktivních odpadů je zpravidla tvořeno více bariérami, které zabraňují proniknutí vody do úložiště. V řádu stovek let se však dešťová či podzemní voda dostane do úložiště a do kontaktu s radioaktivními odpady. Radionuklidy se potom začnou postupně vyluhovat z matric odpadů, v kterých jsou fixovány a kontaminovaná voda se poté může dostat až do potravinového řetězce. Znalost loužení radionuklidů je klíčová pro stanovení bezpečnosti úložiště. V této studii bylo sledováno loužení vybraných kritických radionuklidů¹ ¹³⁷Cs, ¹²⁹I, ¹⁴C, ^{59,63}Ni, ⁹⁴Nb z bitumenové matrice demineralizovanou vodou a reálnou cementovou vodou z URAO Dukovany. Hodnocení dlouhodobé loužitelnosti bitumenu bylo provedeno dle normy ANS 16.1, která umožňuje za dodržení určitých podmínek stanovit z hodnot loužitelnosti difúzní a sorpční koeficienty.

LITERATURA

1. Baker S., McCrohon R., Oliver P., Pilkington N. J.: *The Sorption of Niobium, Tin, Iodine and Chlorine onto Nirex Reference Vault Backfill*. Scientific Basis for Nuclear Management XVII, 719 (1994).

12P-04**DISTRIBUCE ²¹⁰Pb VE SLOŽKÁCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR**

MILUŠE BARTUSKOVÁ

Státní ústav radiační ochrany, pracoviště Ostrava, Sylla-

*bova 21, 703 00 Ostrava 3
miluse.bartuskova@sujb.cz*

Byla provedena rešerže dostupných dat o ²¹⁰Pb. Získané údaje byly rozděleny do následujících kapitol:

- výskyt ²¹⁰Pb ve složkách životního prostředí s podkapitolami: výskyt v ovzduší, výskyt ve vodě a výskyt v půdách a v sedimentech. Ke každé z těchto oblastí byla shromážděna naměřená data a to jak zahraniční, tak i získaná v České republice, která byla také prezentována.
- obsah ²¹⁰Pb v rostlinstvu a v těle zvířat, podkapitoly: přestupové koeficienty a naměřené hodnoty v rostlinách a v živočišných produktech. Přestupové koeficienty (přestup aerosol – rostlina, příjem kořeny z půdy, distribuce v rostlině, rozdělovací koeficienty mezi půdu a půdní roztok, přestup z krmiva do živočišných produktů a koncentrační faktor pro sladkovodní ryby) byly získány ze zahraniční literatury, české zdroje o tomto tématu nebyly nalezeny. Také údaje o aktivitách ²¹⁰Pb v rostlinách a v mase zvířat pocházely ze zahraničí, s výjimkou půdních porostů, měřených v ČR v letošním roce.
- způsoby příjmu ²¹⁰Pb člověkem s podkapitolami: příjem inhalací, příjem ingescí, další zdroje příjmu (kouření, alkoholické nápoje, průmysl, radon v domech a radium v těle), obsah ²¹⁰Pb v lidských kostech a srovnání jednotlivých cest příjmu. Byly popsány jednotlivé způsoby příjmu, aktivity jimi přijímané, jejich zastoupení na celkovém příjmu ²¹⁰Pb člověkem a byly uvedeny také některé údaje o dávkách, zapříčiněných ²¹⁰Pb. S výjimkou kapitoly o obsahu ²¹⁰Pb v lidských kostech pocházely opět všechny údaje ze zahraničních zdrojů.

Dále byly provedeny úvodní experimenty stanovení ²¹⁰Pb ve vzorcích vod metodou zachytu na iontoměničích SrResin. Jsou uvedeny některé doposud získané výsledky.

12P-05**ANALÝZA DAT PRO VÝPOČET DÁVKY Z INGESCE PRO ČESKOU POPULACI (VÝVOJ SPOTŘEBY POTRAVIN V ČR)**

MILUŠE BARTUSKOVÁ

*Státní ústav radiační ochrany, pracoviště Ostrava, Syllabova 21, 703 00 Ostrava 3
bartuskova@sujb.cz*

Cílem této práce bylo vysledovat trendy ve spotřebě jednotlivých skupin potravin v ČR a získat tak podklady pro odhad potenciální expozice z ingesce v případě havárie jaderně-energetického zařízení. Z různých zdrojů dat (ČSÚ, VÚZE, CHPŘ SZÚ atd.) byly získány dostupné údaje o spotřebě potravin v ČR v minulých letech jak pro

populaci obecně, tak i pro jejich spotřebu ve vybraných sociálních skupinách (zemědělci, důchodci, OSVČ). Jelikož pro výpočet dávky z ingesce je důležitá i znalost velikosti spotřeby individuálně produkovaných potravin (tzv. naturální produkce), byly vyhledány i některé tyto údaje. Získané údaje budou dále využity v oblasti havarijního plánování.

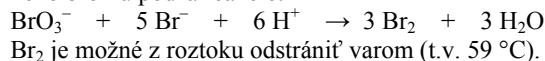
12P-06**ELIMINÁCIE ZÁCHYTU BROMU NA PEVNOM EXTRAKTANTE S POLYAKRYLONITRILOVOU MATRICOU**

MÁRIA LUČANÍKOVÁ^{a,b}, JAN KUČERA^b, JAN JOHN^{a,c} a FERDINAND ŠEBESTA^a

^aKatedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^bOddělení jaderné spektroskopie ÚJF AV ČR, Řež, 250 68 Řež, ^cCentrum pro radiochemii a radiační chemii ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1
lucanikova@fffi.cvut.cz, ferdinand.sebesta@fffi.cvut.cz, kucera@ujf.cas.cz, jan.john@crcc.cvut.cz

Jedným z problémov, ktorý môže komplikovať stanovenie väčšiny esenciálnych a toxických stopových prvkov v biologických vzorkách metódou neutrónovej aktivačnej analýzy, je rušivá aktivita ⁸²Br. Pri vývoji nového rádiochemického separačného postupu s použitím pevného extraktantu (solid phase extractant – SPE) bol zistený nezanedbateľný záchyt rádionuklidu ⁸²Br na matici SPE tvorenej modifikovaným polyakrylonitrilom (PAN). Cieľom tejto práce bolo na základe zistenia retencie jednotlivých foriem brómu na danom SPE nájsť najefektívnejší spôsob na elimináciu záchytu ⁸²Br na kompozitných materiáloch s PAN maticou.

V prvom kroku bolo potrebné zistiť, ktorá forma brómu prevláda v roztoku po totálnom rozklade biologickej vzorky v zmesi koncentrovaných minerálnych kyselín HNO₃ + H₂SO₄ + HClO₄. Zbytkové množstvo brómu sa v takom silne kyslom prostredí môže nachádzať vo forme elementárneho Br₂ lebo v jeho iónových formách ako Br⁻ a BrO₃⁻. Je známe, že anión BrO₃⁻ je v kyslom prostredí silným oxidačným činidlom a reaguje s Br⁻ za vzniku voľného brómu podľa reakcie:



V ďalšom kroku bol zisťovaný záchyt jednotlivých foriem brómu na SPE v kolónovom usporiadaní. Retencia foriem brómu bola študovaná na čistej poréznej matici organického polyméru PAN (bez aktívnej komponenty) ako i na kompozitnom materiáli s aktívnou zložkou dietylditiokarbamidom zinočatým {Zn(DDC)₂}. Pre experimenty boli použité stopovače brómu pripravené neutrónovou aktiváciou Br⁻ a BrO₃⁻ soli.

Výrazne vyššiu afinitu k PAN matici prejavovala BrO₃⁻ forma. Jeho retenciu sa nepodarilo odstrániť ani

kombináciou použitia BrO₃⁻ nosiča a následnej elúcie SPE roztokom BrO₃⁻ soli, ktoré navyše spôsobili zmenu extrakčných vlastností SPE s Zn(DDC)₂. Bróm vo forme bromidového aniónu sa zachytával podstatne menej a bolo ho možné takmer kvantitatívne vymyť roztokom Br⁻ soli.

Vzhľadom k vyššie uvedenej reakcii bol pre elimináciu nežiadúcej retencie navrhnutý spôsob využívajúci potlačenie vzniku aniónu BrO₃⁻ prídavkom nadbytku nosiča brómu vo forme Br⁻ do vzorky pred rozkladom a vymytia brómu zachyteného na kolóne so SPE pomocou roztoku Br⁻ soli. Navrhnutý postup bol úspešne overený na reálnych vzorkách biologických materiálov ožiarených neutrónmi.

Táto práca bola podporená GA ČR projektom GA 203/04/0943.

12P-07**STANOVENÍ CELKOVÉ AKTIVITY ALFA A BETA V ODPADNÍCH VODÁCH RADIOCHEMICKÝCH LABORATOŘÍ KAPALINOVOU SCINTILAČNÍ SPEKTROMETRIÍ**

PETRA STAFFOVÁ^a, PETR SKŘEHOT^a, JAN JOHN^{b,a} a MOJMÍR NĚMEC^{a,b}

^aKatedra jaderné chemie FJFI, ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^bCentrum radiační chemie a radiochemie, ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1

Neodmysliteľnou súčasťou práce v chemické laboratoři je i vznik odpadných vod, ktoré je nutné vzhľadom k platné legislatíve prúběžně sledovať. Kontrola spočívá ve stanovení celkového množství jednotlivých složek, které jsou vypouštěny do kanalizační sítě. Pracuje-li se s radionuklidy, je nutné tyto odpadní vody sledovat nejen po stránce chemické, ale zvláště po stránce radiochemické.

Zdánlivě nejpřesnější cestou, jak je možné provádět kvantitativní i kvalitativní analýzu zkoumaného vzorku je pomocí polovodičové spektrometrie záření gama. Tato metoda však neumožňuje stanovení čistých zářičů alfa a beta, což ji při kontrole aktivit odpadních vod odsouvá do pozadí. Navíc jsou pořizovací i provozní náklady spektrometru záření gama poměrně vysoké, stejně jako nároky na kvalifikaci obsluhy.

Nejrozšířenějším způsobem kontroly proto je stanovení ukazatelů celkové aktivity alfa a beta, nejčastěji měřením pomocí proporcionálních počítačů. Proporcionální počítače však pro tento účel vykazují řadu nevýhod, jako je obvykle jen 2π geometrie měření, složitá a náročná příprava vzorku, nezanedbatelná míra samoabsorpce a možnost znečištění pracovního plynu příměsí degradujícími plynové zesílení. Ve většině měřicích zařízení přitom není možné užít proporcionální počítače pro detekci α a β záření ve stejném režimu nastavení čili tzv. „vedle sebe“ (současným měřením).

Proto jsou v poslední době intenzivně vyvíjeny detekční metody, které by tyto nedostatky eliminovaly. Nejvhodnějším řešením se ukazuje použití kapalinové scintilační spektrometrie (LSC). Ta umožňuje jednoduchým způsobem stanovovat ve 4π geometrii jak α a β zářiče „vedle sebe“, výrazně je zjednodušena i příprava vzorků – v nejjednodušším případě se odebraný vzorek po smísení se scintilačním koktejlem přímo měří. Cílem této práce proto bylo vyvinout a zavést tuto metodu pro kontrolu odpadních vod z radiochemických laboratoří KJCH FJFI ČVUT. K měření byl použit přenosný kapalinový scintilační spektrometr TriathlerTM firmy Hidex Oy (Turku, Finsko).

V první fázi byla provedena důkladná optimalizace nastavení – výběr vhodných referenčních radionuklidů (α a β zářičů) s ohledem na kvalitativní složení analyzovaných odpadních vod, optimalizace mezi měření v alfa i beta kanálu, stanovení míry tzv. „přeslechů“ (průniku spekter alfa do měřicího kanálu beta a naopak) a ověření metody provádění korekcí na zhášení.

Pro přípravu vzorků pro měření byly ověřeny dvě metody zkoncentrování odpadní vody. První možností je odpaření do sucha a následné rozpuštění odparku v HCl, druhou možností je prosté odpaření na přibližně 1/10 původního objemu. Příslušné množství koncentráty se k měření smíchá v měřicí ampuli se scintilačním koktejlem, takto připravený vzorek měříme po dobu zvolenou dle aktivity vzorku a požadované nejmenší významné aktivity (obvykle 2 hodiny a více).

Vypracovaná metodika umožňuje jednoduché současné stanovení celkové aktivity zářičů alfa a beta. Při vhodné kalibraci a zpracování výsledků ji lze využít pro výpočet celkové aktivity vztahené na referenční radionuklid dle přílohy vyhlášky č. 307/2002 Sb. ve vypouštěných vodách.

12P-08

VLIV GAMA ZÁŘENÍ NA ABRAZIVNÍ VLASTNOSTI PLAZMOVÉ DEPONOVANÉ KERAMIKY

JIRÍ NOHAVA^a a ZDENĚK PRÁŠIL^b

^b Ústav fyziky plazmatu AV ČR Praha, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8

^a ARTIM s.r.o., Radiová 1, 102 27 Praha 10

Již v dřívějších letech byly studovány efekty vyvolané ionizujícím zářením v abrazivních materiálech a procesech¹⁻³. Bylo zjištěno, že ionizující záření a defekty jím vyvolané naruší ve větší nebo menší míře strukturu vlastního abrazivního materiálu, případně přítomného pojiva, a ovlivní i přilnavost abrazivních částic k podložce. Je zřejmé, že pro dosažení dobře měřitelných efektů je třeba aplikovat co nejvyšší dávky ionizujícího záření.

Nabízela se proto možnost odlišit efekty ve vlastním abrazivu a v pojivu pomocí plazmové depozice, při níž lze připravit kompaktní abrazivní materiály bez použití pojiva.

V rámci projektu, který se zabývá studiem vlivu vybraných parametrů na odolnost plazmaticky stříkané keramiky, byly povrchové vrstvy Cr₂O₃ a Al₂O₃ ozářeny gama zářením. Vzorky byly ozářeny za normální teploty ve zdroji PERUN (Artim, s.r.o., Praha) zářením gama ⁶⁰Co při dávkovém příkonu 1,3 kGy.h⁻¹, celková dávka byla 905 kGy.

Nástříky byly připraveny pomocí vodou stabilizovaného plazmového hořáku WSP[®], tloušťka 0,3 až 0,7 mm na podložce z oceli třídy 12. Otěrové zkoušky byly prováděny na zařízení sestaveném podle normy ASTM G75-95. Při zkoušce se těleso pohybuje periodicky ve vaničce z umělé hmoty naplněné směsí vody a korundového prášku po dobu 2 hodin, celková abrazivní dráha činí 2304 m. Zkušební těleso orientované nástřikem dolů je přitlačováno silou 22,4 N na gumovou podložku na dně vaničky. Při každém experimentu byla současně testována 2 tělesa ozářená a 2 tělesa neozářená. Z výsledků zkoušek je patrné, že rychlost otěru neozářených těles byla vyšší: nástřík Cr₂O₃ – úbytek 0,0022 mm³.m⁻¹ u ozářených, 0,0031 mm³.m⁻¹ u neozářených, Al₂O₃ – úbytek 0,0066 mm³.m⁻¹ u ozářených, 0,007 mm³.m⁻¹ u neozářených. Rozdíl v rychlosti otěru je výrazný zejména u Cr₂O₃, u nástřiku Al₂O₃ byl zaznamenán poměrně velký rozptyl mezi hodnotami naměřenými u jednotlivých těles.

Jednou z příčin může být i zjištěný fakt, že struktura povlaku Cr₂O₃ je jednofázová, kdežto vzorky plazmové deponované Al₂O₃ obsahují vedle abrazivní korundové fáze též fázi delta, jejíž množství je závislé na depozičních podmínkách.

LITERATURA

1. Brožek V., Pokorný V., Sisrová J.: J. Mechanochemistry and Mechanical Alloying No.1, 180–185 (1994).
2. Brožek V., Matušek M., Žemlička J.: Silikáty 27, 245 (1983).
3. Nohava J.: Acta Technica 48, 203 (2003).

12P-09

RADIAČNÍ DECHLORACE VODNÝCH ROZTOKŮ TCE S TUHOU FÁZÍ

VÁCLAV ČUBA^a, VILIAM MŮČKA^b, MILAN POSPÍŠIL^b, ROSTISLAV SILBER^b a PETR KOVARÍK^b

^aČVUT, Centrum pro radiochemii a radiační chemii, Břehová 7, 115 19 Praha 1, ^bČVUT, FJFI, Katedra jaderné chemie, Břehová 7, 115 19 Praha 1
vaclav.cuba@crcc.cvut.cz, viliam.mucka@jfifi.cvut.cz

Odstraňování chlorovaných uhlovodíků z podzemních či odpadních vod představuje v současnosti značný problém. Tyto látky jsou zpravidla velmi toxické a jsou biolo-

gicky těžko rozložitelné. Jejich likvidace konvenčními metodami je drahá a může mít za následek vznik jiných nebezpečných látek (např. dioxinů). Jako alternativní metodu jejich likvidace lze s úspěchem použít ionizujícího záření.

Cílem práce bylo studium vlivu tří vybraných tuhých promotorů na radiační dechloraci vodných roztoků trichlorethylenu (TCE). V souladu s předchozími pracemi^{1,2} byly pro první fázi studia této problematiky vybrány oxid nikelnatý, bentonit s mírně okyseleným povrchem a granulované aktivní uhlí. Různá množství těchto modifikátorů ($0,25 \text{ mg.ml}^{-1}$, 1 mg.ml^{-1} a 5 mg.ml^{-1}) byla přidávána do vodného roztoku TCE o počátečních koncentracích $8,47 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (nasycený vodný roztok), $8,47 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a celý systém byl ozařován v zatavených tenkostěnných skleněných ampulích. Jako zdroj ionizujícího záření byl použit vysokofrekvenční lineární urychlovač elektronů (4,5 MeV, dávkový příkon $0,5 \text{ kGy.s}^{-1}$, rozsah dávek 0–5 kGy). Koncentrace TCE před a po ozáření byla stanovována metodou plynové chromatografie, koncentrace vzniklých chloridů byla měřena iontově selektivní elektrodou.

V případě všech tří modifikátorů byl v porovnání s roztokem TCE bez přídavku tuhé fáze pozorován výrazný pozitivní vliv adsorpce uhlovodíku na radiační rozklad TCE. Při všech studovaných dávkách byl pozorován nemonotónní průběh závislosti úbytku koncentrace uhlovodíku na množství jednotlivých modifikátorů. Ukazuje se, že procesy radiační dechlorace a adsorpce uhlovodíku na povrchu tuhé fáze se navzájem ovlivňují. Kombinací adsorpce a radiačního rozkladu lze v případě počátečních koncentrací TCE $8,47 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a nižších dosáhnout více než 90 % stupně dechlorace již při dávkách 0,5–1 kGy.

Tato práce vznikla za podpory grantu GA ČR 104/04/P071.

LITERATURA

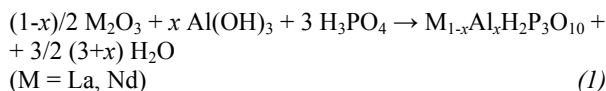
1. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., Čamra M., Bartoniček B.: *Radiat. Phys. Chem.* 57, 489 (2000).
2. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., Čamra M., Bartoniček B.: *Radiat. Phys. Chem.* 64, 235 (2002).

13P-01**LINEÁRNÍ TRIFOSFOREČNANY PRVKŮ
VZÁCNÝCH ZEMIN
(M_{1-x}Al_xH₂P₃O₁₀, M = La, Nd)****PAVEL MAZUREK a MIROSLAV TROJAN**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
Pavel.Mazurek@Upce.Cz*

Fosforečnanové pigmenty patří k nejnovějším antikorozním pigmentům. Vzhledem k tomu, že je vyvíjen tlak na náhradu (z toxikologického hlediska nepřijatelných) antikorozních pigmentů obsahujících olovo či šestimocný chróm, jsou fosforečnanové pigmenty pro svou netoxicitu vhodně bližšího výzkumu¹.

Cílem práce je termickou kondenzací syntetizovat podvojně lineární kondenzované trifosforečnany na bázi lanthanoidů (La, Nd), dopované hliníkem za účelem zlepšení jejich chemicko-fyzikálních a korozně-inhibičních vlastností. Způsob termické kondenzace je založen na kalcinaci vhodné výchozí látky (či směsi), ze které se uvolňuje voda za současného průběhu kondenzačních reakcí. Jako výchozí látky se tedy používají „kyselé“ fosforečnany (hydrogen- a dihydrogenfosforečnany), lze použít i „kyselé“ oligofosforečny a také výchozí směsi tvořené kyselinou fosforečnou (či difosforečnou) a oxidem kovu, resp. sloučeninou kovu s těkavým aniontem (CO₃²⁻, OH⁻ atd.)^{2,3}.



Výchozí směsi pro syntézu kondenzovaných fosforečnanů byly podrobeny termické analýze (TG, DTA) s cílem určit teplotní program kalcinace. K tomuto účelu byl použit přístroj Jupiter STA 449/C/6/F (Netzsch, SRN). Získané produkty typu kondenzovaných trifosforečnanů byly charakterizovány na základě rentgenově-difrakční analýzy a to na vertikálním difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, VB).

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

- Šolc Z., Trojan M.: *Speciální anorganické pigmenty I*, 59. VŠCHT Pardubice, Pardubice 1987.
- Mazurek P.: *Diplomová práce*, 2003.
- del Amo B., Romagnoli R., Deyá C., González J. A.: *Progr. Org. Coatings* 45, 389 (2002).

13P-02**FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI
NĚKTERÝCH OXIDŮ VZÁCNÝCH ZEMIN****JANA LUXOVÁ, MIROSLAV TROJAN, PETRA
ŠULCOVÁ a ROSTISLAV KOROUS**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Jana.Luxova@upce.cz*

Současný výzkum mnoha pracovišť na celém světě je zaměřen na nalezení nových materiálů, jež by splňovaly přísné ekologické podmínky, neboť jsou stále zpřísňovány normy a zákony určené pro ochranu životního prostředí. S tím souvisí i rostoucí tlak na zvyšování kvality, ekologické a hygienické bezproblémovosti dosud vyráběných pigmentů. Mezi tyto pracoviště lze zařadit i pracoviště katedry Anorganické technologie Univerzity Pardubice, neboť naše pracoviště se v poslední době zabývá přípravou anorganických pigmentů, při jejichž přípravě bylo využito prvků vzácných zemin¹.

V první fázi této práce byly sledovány některé fyzikálně-chemické vlastnosti oxidů vzácných zemin (např. La₂O₃, Ho₂O₃, Sm₂O₃ atd.)², neboť znalost těchto vlastností je velmi důležitá z důvodu budoucích příprav speciálních anorganických pigmentů, jež by obsahovaly tyto prvky vzácných zemin. Byly sledovány hodnoty pH a rezistivity vodných výluhů 10% suspenze testovaných oxidů v redestilované vodě po dobu 61 dní expozice v 2–3 denních intervalech.

Zvolené oxidy vzácných zemin byly použity pro přípravu pigmentů typu M^{II}La₂O_x. Jako M^{II} byly použity suroviny obsahující např. Sr²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, přičemž La³⁺ kationt byl částečně dopován Al³⁺ kationtem. Tyto pigmenty byly připraveny jak klasickou suchou cestou spočívající v kalcinaci výchozích směsí, a tak také s využitím tzv. SMS procesu, tedy pomocí dvou stupňového způsobu přípravy.

Testované vzorky pigmentů byly aplikovány do organického pojivového systému a pomocí přístroje MiniScan MS/S (HunterLab, USA) byly stanoveny jejich barevné vlastnosti v tonu plném a ředěném TiO₂ v hmotnostním poměru 1:1 a 1:4.

U všech testovaných pigmentů byly stanoveny stupně zreagování jako stupně odolnosti vůči působení 0,1 mol.dm⁻³ HCl a také pomocí přístroje Mastersizer MU (Malvern Instruments, VB) byly změřeny velikosti částic.

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078.

LITERATURA

- Trojan M., Šolc Z., Novotný M.: *Pigments (Inorganic) Kirk-Otmer Enc. Of Chem. Technol.*, díl

19, John Wiley&Sons, New York 1996.

- Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-03

VYUŽITÍ LANTHANOIDŮ PRO SYNTÉZU ANORGANICKÝCH PIGMENTŮ

DAGMAR JURČÍKOVÁ a PETRA ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

Petra.Sulcova@upce.cz

Výzkum na katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice je zaměřen v oblasti anorganických pigmentů na syntézu barevných pigmentů, jež mohou být použity k vybarvování keramických glazur, organických pojivových systémů a plastů a zároveň neobsahují ekologicky problematické prvky. Mezi tyto pigmenty lze zařadit barevné pigmenty na bázi oxidu bismutitého, které lze popsat vzorcem $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ a které obsahují prvky vzácných zemin. Jedná se především o yttrium, erbium a holmium.

Čistý oxid bismutitý je prášková látka světle žluté barvy. Dotací prvků vzácných zemin do Bi_2O_3 lze ovlivňovat jeho barevný odstín. Barevný odstín pigmentů obsahujících yttrium, erbium a holmium je oranžový, přičemž jednotlivé pigmenty se od sebe v oranžových odstínech liší.

Pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému a byly u nich změřeny barevné vlastnosti. K měření barevných vlastností byl použit přístroj MiniScan MS/S (HunterLab, USA). Měření bylo prováděno ve viditelné oblasti spektra (400–700 nm)¹. Vybarvovací schopnost těchto pigmentů je však nízká. Z tohoto důvodu byly pigmenty podrobeny mletí v planetárním mlýnu (Pulverisette 5, Fritsch, SRN) po dobu 10 minut. U pigmentů byly opět změřeny barevné vlastnosti, navíc byl zkoumán také vliv mletí na velikost pigmentových částic. Po výpalu se velikost pigmentových částic pohybuje v rozmezí 8–10 μm , vlivem mletí dochází k poklesu velikosti cca na polovinu (4–6 μm). K měření velikosti pigmentových částic byl použit přístroj Mastersizer 2000 MU (Malvern Instruments, VB). Tento přístroj vyhodnocuje data na základě Fraunhoferova ohybu světla či na základě Mieho teorie rozptylu světla.

Tato práce vznikla za podpory GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

- Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů*

a metody jejich hodnocení, skriptum. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-04

VLIV LANTHANOIDŮ NA BAREVNÉ VLASTNOSTI PIGMENTŮ TYPU $\text{Bi}_{1,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Zr}_{0,075}\text{O}_3$

JITKA VOŽENÍLKOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

Jitka.Vozenilkova@upce.cz

Mezi barevné pigmenty, jež mohou být použity k vybarvování keramických glazur, organických pojivových systémů a plastů a neobsahují ekologicky škodlivé prvky, lze zařadit barevné pigmenty na bázi oxidu bismutitého obsahující prvky vzácných zemin.

Byly připraveny pigmenty typu $\text{Bi}_{1,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Zr}_{0,075}\text{O}_3$, kde Ln představuje prvky vzácných zemin, konkrétně Gd, Sm, Ho, Er, Nd, Eu, La, Y, Pr a Tb. Teploty výpalu těchto sloučenin se pohybují v rozmezí 650–850 °C.

Připravené pigmenty byly aplikovány do transparentní olovnaté glazury G 028 91, kterou vyrábí GLAZURA s.r.o., Roudnice nad Labem. Celkové množství přidaného pigmentu odpovídalo 10 hm. % na 2 g směsi. Keramické střeby s nanosenou vrstvou keramické suspenze byly vypalovány v elektrické peci LM 112.10 na teplotu, která odpovídá danému druhu glazury, s náběhem 10 °C.min⁻¹ a vydrží 15 minut. Pigmenty byly rovněž aplikovány do organického pojivového systému. Pro zjištění barvy a krycí schopnosti pigmentů se používá stahovací zkouška. Tato zkouška užívá pouze jednoduché nástroje a dostatečně vypovídá o vybarvovacích schopnostech a kryvosti pigmentů. Významnou charakteristikou pestrých pigmentů je kromě barvy v plném tónu také barva v ředěných tónech. Ředění bylo prováděno titanovou bělobou RG-15 (Precheza, a.s., Přerov) ve hmotnostních poměrech pigment : titanová běloba = 1:1 a 1:4.

Měření barevných vlastností pigmentů bylo provedeno pomocí spektrofotometru MiniScan MS/S (HunterLab, USA). Měřicí otvor MiniScanu je 16 mm. Geometrie měření je d/8°, což znamená, že měřený vzorek je osvětlován difúzně a pozorován pod úhlem nepřesahujícím 8° od kolmice. Jako smluvního bílého světla je využíváno mezinárodně doporučeného normalizovaného denního světla pod označením D65 (cit.¹). Každý vzorek byl proměřen třikrát, přičemž z těchto hodnot barevných souřadnic L*, a*, b* přístroj vypočítá průměrné barevné souřadnice L*, a*, b*.

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

- Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skriptum. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-05

ZETA POTENCIÁL TITANOVÉ BĚLOBY

JIRÍ PALARČÍK a LADISLAV SVOBODA

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 53210 Pardubice
jiri.palarcik@upce.cz*

Titanová běloba je celosvětově pro své široké uplatnění, dobré fyzikální a chemické vlastnosti, snadnou výrobu a v neposlední řadě i pro svou cenovou dostupnost nejvýroběnější bílý anorganický pigment. Jedná se o oxid titaničitý v jeho pigmentové formě a to jak v anatasové, tak rutilové modifikaci¹.

V této práci byla pozornost věnována titanové bělobě vyráběné v podniku Precheza a.s. pod označením PRETI-OX. Vlastnosti a použití pigmentů závisí převážně na jeho povrchu, tj. na složení tenké slupky, kterou je jádro částice TiO₂ obaleno. Složení této vrstvičky se od složení jádra částice zpravidla značně liší a je běžným chemickým rozbohem jen těžko analyzovatelné.

Veličinou vhodnou k posouzení povrchových vlastností je tzv. zeta potenciál, jež souvisí s povrchovými vlastnostmi mezifázového rozhraní tuhé a kapalné fáze² a je na složení povrchu částice pigmentu velmi citlivý. Hlavní pozornost byla věnována měření závislosti zeta potenciálu různých vzorků titanové běloby na pH. Naměřené závislosti byly následně statisticky vyhodnoceny a byl nalezen tzv. isoelektrický bod (pH_{IEP}), který udává hodnotu pH suspenze při níž je zeta potenciál nulový³. Bylo prokázáno, že při striktním dodržení experimentálních podmínek měření může hodnota pH isoelektrického bodu sloužit k charakterizaci povrchu pigmentů na bázi titanové běloby.

Veškerá měření byla provedena na přístroji Zeta-PALS (Brookhaven, USA), který pracuje na principu rozptylu laserového paprsku procházejícího koloidním systémem.

Tato práce vynikla za podpory grantu Univerzity Pardubice č. IG 340009.

LITERATURA

1. Palarčík J.: *Diplomová práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2003.
2. Kern R., Ikladious N.E., Schauer T., Schmitz O. J., Dulog L., Eisenbach C.D.: *Farbe & Lack 103*, 58 (1997).
3. Ščukin E. D., Percov A. V., Amelinová E. A.: *Koloidní chemie*. Academia Praha, Praha 1990.

13P-06

PŘÍPRAVA OXIDU TITANIČITÉHO Z TITANOVÝCH PREKURZORŮ V RŮZNÉM OXIDAČNÍM STUPNI

ZLATKO ŠRANK^a LIBOR MASTNÝ^a, RADIM HOFMAN^a, MARTIN VACÍK^a a VLASTIMIL BROŽEK^b

*^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Ústav fyziky plazmatu AV ČR Praha, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8
zlatko.srank@vscht.cz, brozek@ipp.cas.cz*

V poslední době se věnuje zvýšená pozornost fotokatalytickým reakcím probíhajícím na katalyzátorech na bázi oxidu titaničitého, především v jeho anatasové modifikaci¹. V práci² jsme zjistili, že fotokatalytické vlastnosti má i rutilová modifikace, pokud je zpracována tak, že má kyslíkový deficit nebo narušenou krystalovou strukturu. Na základě tohoto zjištění se snažíme připravit a modifikovat rutil tak, aby se svými fotokatalytickými vlastnostmi přiblížil anatasu. Ověřili jsme proto možnost přípravy nových forem oxidů titanu oxidací různých titanových sloučenin, v nichž oxidační stupeň titanu nedosahuje svého maxima. Byly vybrány tři modelové látky, a to borid, karbid a nitrid titanu. Tyto sloučeniny je možno připravit jak v práškovém stavu s velkým měrným povrchem, tak je možno z nich metodou CVD, PVD nebo plazmové deposice připravit soudržné velkoplošné kompaktní součásti. Pracovní hypotéza vychází z předpokladu, že jejich povrchovou oxidací je pak možno připravit funkční katalytické části reaktorů. Oxidace práškového TiB₂, TiC a TiN s výchozí zrnitostí pod 50 μm, kontrolovaná gravimetrickou termickou analýzou, proběhla ve vzduchové atmosféře při teplotě 1000 °C. Podle rtg. analýzy vznikl ze všech reaktantů oxid titaničitý v rutilové modifikaci. Rozdíly v morfologii, stavu povrchu a koncentraci strukturních poruch získaných produktů byly porovnány měřením fotokatalytické aktivity kolorimetrickou metodou stanovením stupně degradace 3,3',5,5'-tetrabrom fenolsulfoftaleinu a 2-nitroso-1-naftolu. Produkty získané oxidací karbidu a nitridu zůstaly práškové a byly k měření použity bez dalších úprav, oxidací diboridu titanu však kromě TiO₂ vznikl oxid boritý, který způsobil sintraci prášku a přispěl k tvorbě pravidelné rutilové struktury. Před měřením fotoaktivity byl odstraněn vyloužením vodou. Z naměřených hodnot DE* a závislosti indexu YI E313-98 po expozici UV zářením o vlnové délce 360 nm vyplynulo, že výchozí TiN vykazuje nejvyšší fotoaktivitu a nejméně fotoaktivní je karbid titanu. Po oxidaci se u všech získaných produktů fotoaktivita významně zvýšila, v expozičním intervalu 5–10 minut až dvojnásobně proti hodnotám výchozích prekurzorů.

Tato práce vznikla s podporou projektu MŠM 22310002.

LITERATURA

1. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.: *TiO₂ fotokatalýza*. ed. Silikátový svaz 2002.
2. Brožek V., Mastný L., Šrank Z., Neufuss K.: 50. CHISA 2003, Srní 20-23.10 2003, Paper No.190 CD-ROM, Sborník 1, V 3.30, p.179, Srní 2003.

13P-07

FOTOKATALYTICKÉ VLASTNOSTI PLAZMOVĚ DEPONOVANÉHO OXIDU TITANIČITÉHO II

**VLASTIMIL BROŽEK^a, KAREL NEUFUSS^a,
ZLATKO ŠRANK^b, LIBOR MASTNÝ^b, MARTIN
VACÍK^b a RADIM HOFMAN^b**

^aÚstav fyziky plazmatu AV ČR, Za Slovankou 3, 182 21 Praha 8, ^bVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Brožek@ipp.cas.cz, neufuss@ipp.cas.cz,
zlatko.srank@vscht.cz, libor.mastny@vscht.cz

Příspěvek se týká plazmochemické přípravy nestechiometrického a dopovaného oxidu titaničitého a vlivu této nestechiometrie na fotokatalytické účinky získaného materiálu¹.

Ke generaci plazmatu byl použit plazmatron WSP[®]PAL 160, pracující při napětí 268 V, proudu 400 A, příkonu 107 kW, s hmotnostním tokem 0,272 g.s⁻¹, s osovou hustotou vodou stabilizovaného plazmatu 1,23 g.m⁻³ a teplotou 23 000 K. Výchozí práškové látky, titanová běloba se strukturou rutilu nebo anatasu, byly impregnovány roztoky potenciálních aktivátorů a sferoidizovány ze suspenze s přidavkem polyakrylátu v rozprašovací sušárně. Po depozici sferoidních částic metodou plasma spraying byly získány tlustovrstvé povlaky na skleněných deskových substrátech, které sloužily zároveň jako lopatky míchadla v reaktoru. Zkoumané roztoky organických modelových látek, např. 2-nitroso-1-naftolu nebo bromfenolové modři, byly exponovány UV zářením o vlnové délce 360 nm a 254 nm a pomocí IR analýzy vyhodnocovány změny složení v závislosti na expozičních parametrech, velikosti měrného povrchu, pórovitosti, strukturu a morfologii plazmově deponovaného TiO₂. Další způsob hodnocení fotoaktivity vzorků byl založen na měření změn optických parametrů L*, a*, b* a DE* velkoplošných vzorků vybarvených barevným indikátorem v průběhu jejich expozice UV zdrojem². Byla použita aparatura Color Quest XE (Hunter Lab USA). Hodnoty difference optických parametrů DE* byly získány výpočtem ze vztahu $DE^* = [(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2]^{1/2}$. Ukázalo se, že vyšší teplota plazmatu způsobuje v depozitu kyslíkový deficit, který pozitivně ovlivňuje fotoaktivitu, na druhé straně však způsobuje výrazné ztmavnutí

povrchových vrstev, čímž citlivost metody snižuje. Na barevné změny povlaků oxidu titaničitého neměl obsah dopantů (Ag, W) měřitelný vliv. Po proměření optických parametrů byly vzorky vyžihány v kyslíkové atmosféře, aby byl odstraněn kyslíkový deficit. Kromě změny barevnosti bylo prokázáno výrazné potlačení fotoaktivity.

LITERATURA

1. Brožek V., Mastný L., Šrank Z., Neufuss K.: 50. CHISA 2003, Srní 20–23.10 2003, Paper No. 190 CD-ROM, Sborník 1, V 3.30, str.179, Srní 2003.
2. Šrank Z., Mastný L., Kubová O.: 6. mezinárodní konference Anorganické pigmenty a pojiva, Ústí nad Labem, 12.–13.11.2002. Sborník, str. 90, Ústí nad Labem 2002.

13P-08

SYNTÉZA A VLASTNOSTI PIGMENTŮ SE STRUKTUROU PEROVSKITU

**JAROSLAV HRABICA, PETRA ŠULCOVÁ
a MIROSLAV TROJAN**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
Hrabica.aqua@tiscali.cz*

V současné době existuje v keramickém průmyslu velká snaha o vývoj a výzkum vysoce termicky stabilních pigmentů, které mají současně velmi intenzivní tón a které jsou v souladu s technologickými a ekologickými požadavky. Výzkum je zaměřen především na rozvoj pigmentů s intenzivním červeným odstínem, který je stále deficitní, především v keramice. Dnes používané, často toxické suroviny mohou být nahrazeny oxidy: Nd₂O₃, Y₂O₃, Al₂O₃, jejichž tuhé roztoky mají strukturu perovskitu obecného vzorce ABO₃. Ideální perovskitová struktura má kubickou tělesně centrovanou mřížku. Jen velmi málo sloučenin typu ABO₃ představuje ideální kubickou perovskitovou strukturu a obvykle jsou pozorovány materiály s nepatrně zdeformovanou strukturou a horší symetrií (perovskitový minerál CaTiO₃). V případě NdAlO₃ je struktura krystalu trigonální, pro YAlO₃ ovšem orthorombická. Nynější studie byla zaměřena na syntézu perovskitu Nd_{1-x}Y_xAl_{1-y}Cr_yO₃. Intenzivního červeného odstínu je docíleno částečnou náhradou kationu Al³⁺ kationem Cr³⁺. Zamezení vzniku toxického Cr⁶⁺ zajišťuje vysoká teplota syntézy (1350–1500 °C). Pro syntézu perovskitových pigmentů byl použit jak jednostupňový způsob syntézy v tuhé fázi, tak i dvoustupňový suspenzní SMS způsob. V průběhu studie byl kladen důraz především na minimalizaci obsahu Cr³⁺ ve vzniklém pigmentu, při současném zachování intenzivního červeného odstínu. Rovněž byl zkoumán vliv kalcinační teploty, velikosti

částic a obsahu Nd^{3+} a Y^{3+} na celkový barevný odstín. U připravených pigmentů byly rovněž zkoumány pigmentově aplikační vlastnosti. Pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a v ředěných tónech v hmot. poměrech 1:1 a 1:4 s TiO_2 . Barevné vlastnosti těchto pigmentů byly změřeny ve viditelné oblasti spektra za použití přístroje MiniScan MS/S (HunterLab, USA). K vyhodnocení barevných vlastností pigmentů byl použit barevný prostor CIE $L^*a^*b^*$. Další výzkum byl zaměřen na možnosti aplikace perovskitových pigmentů do komerčně vyráběných glazur a na možnosti jejich využití v praxi.

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

1. Marinova Y., Hohemberger J. M., Cordoncillo E., Escribano P., Carda J. B.: J. Eur. Ceramic Soc. 23, 213 (2003).
2. Šulcová Petra: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skripta. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-09

SYNTEZA PSEUDOBROOKITOVÝCH PIGMENTŮ

JAROSLAV HRABICA, PETRA ŠULCOVÁ, MIROSLAV TROJAN a ŽANETA MESÍKOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
Hrabica.aqua@tiscali.cz

Pseudobrookitové pigmenty patří do skupiny směsných oxidických pigmentů, které se v literatuře označují jako MMO pigmenty (mixed metal oxides). Jedná se o pevné roztoky nebo sloučeniny složené ze dvou a více oxidů kovů. Každý pigment má definovanou krystalovou strukturu a ta je podmíněna hostitelskou mřížkou. Pseudobrookitové pigmenty vykazují vysokou termickou i chemickou stabilitu, relativně nízkou cenu i toxicitu. Jejich struktura je odvozena od přírodního minerálu pseudobrookitu Fe_2TiO_5 , jenž krystaluje v orthorombické krystalové soustavě. Termodynamicky stálou modifikací je od pokojové teploty až do 1200 °C. Obecný vzorec pseudobrookitových pigmentů je A_2BO_5 . Pozice A a B jsou oktaedrické a proto u nich může docházet k vzájemné částečné substituci. Cílem práce byla příprava pigmentu $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_5$ (kde $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$) a to klasickým způsobem syntézy v tuhé fázi i dvoustupňovým suspenzním SMS způsobem. V práci byl sledován vliv kalcinační teploty, velikosti částic pigmentu a obsahu Sn na barevné a pig-

mentově-aplikační vlastnosti připravovaných pigmentů. Pigmenty s nízkou hodnotou x vykazují oranžově hnědý odstín, postupným nahrazováním titanu cínem dochází k posunu barevného odstínu do tmavě červené až tmavě růžově červené oblasti. Jako nejzajímavější se zde jeví odstín pigmentu Fe_2SnO_5 . Připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu i v ředěném tónu 1:1 a 1:4 s TiO_2 . Barevné vlastnosti těchto pigmentů byly změřeny ve viditelné oblasti světla pomocí přístroje MiniScan MS/S (HunterLab, USA). K vyhodnocení barevných vlastností byl použit systém CIE $L^*a^*b^*$. Pigmenty byly rovněž aplikovány do komerčně vyráběných glazur. U vybraných pigmentů byla změřena distribuce velikosti částic na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern instruments, VB). Pigmenty byly také podrobeny mokrému mletí v prostředí ethanolu a mlecích zirkonových tělísek o průměru 2 mm v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (Fritsch, GmbH, Německo).

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/02/1443.

LITERATURA

1. Maloney J.: *Titanite pigments, Colored Rutile, Priderite and Pseudobrookite structured Pigments*, High Performance Pigments, Wiley-VCH, 6, 53 (2002).
2. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skripta. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-10

PŘÍPRAVA PIGMENTU $\text{Cu}_{2,3}\text{Mn}_{2,8}\text{Cr}_{4,9}\text{O}_x$ SMS PROCESEM

PETR BĚLINA, MIROSLAV TROJAN a PETRA ŠULCOVÁ

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
petr.belina@upce.cz

Pigment $\text{Cu}_{2,3}\text{Mn}_{2,8}\text{Cr}_{4,9}\text{O}_x$ patří mezi klasické spinelové pigmenty, které se vyznačují svojí vysokou termickou a chemickou stabilitou a světlostalostí, což je předurčuje pro řadu aplikací¹. Jedná se o směsný pigment, přičemž všechny komponenty mají kubickou mřížku, typickou pro spinelové sloučeniny.

Pigment je průmyslově vyráběn klasickou suchou cestou za vysokých teplot². Na našem pracovišti byla testována syntéza SMS procesem (Suspenzní Mísení Surovin). Jedná se o dvoustupňový způsob syntézy, kdy se v prvním kroku zpracuje suspenze na nerezovém plechu na tuhý poloprodukt, který je následně vypalován v elektrické peci. Byla připravena řada pigmentů v rozmezí teplot 500–1100 °C u druhého stupně přípravy. Byl sledován vliv

teploty na barevné vlastnosti tohoto pigmentu po aplikaci do organického pojivového systému. Barevnost byla hodnocena v systému CIE L*a*b* (MiniScan MS/S, Hunter-Lab, USA). Zároveň byla vypočtena celková barevná diference připravených vzorků vzhledem ke standardu – komerčnímu produktu Bk 101 od firmy Shepherd Color Comp., USA.

Byly stanoveny podmínky mletí tohoto pigmentu na planetárním mlýnu (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, SRN). Velikost částic byla měřena na laserovém měřicím zařízení (Mastersizer MU, Malvern, VB). Požadovaná velikost částic byla obdobná jakou dosahuje výrobce u komerčního výrobku. Zároveň byl opět sledován vliv velikosti částic na vybarvení pigmentu po aplikaci do organického pojivového systému. Tato závislost byla sledována pro pigment, který byl vybrán na základě porovnání barevnosti se standardem, tedy pigment s minimální barevnou diferencí³.

Závěrem lze konstatovat, že SMS procesem je možné tento typ pigmentů připravovat, přičemž je dosahováno stejných, případně i kvalitnějších barevných vlastností (vyšší sytost, posun k modrému podtónu v barvě). Byly stanoveny podmínky mletí na laboratorním zařízení, dále bude testován další způsob mletí (tryskový mlýn), který lépe odpovídá technologické praxi.

Tato práce vznikla za podpory projektů MŠMT č. 53100001 a GA ČR č. 104/02/1443.

LITERATURA

1. Trojan M., Šolc Z., Novotny M.: *Pigments (Inorganic) Kirk-Othmer Enc. of Chem. Technol.*, díl 19, John Wiley and Sons, New York 1996.
2. Porta P., Stone F.S., Turner R.: *J. Solid State Chem.* 11, 135, (1974).
3. Šulcová P., Beneš L.: *Experimentální metody v anorganické technologii*, skriptum. Pardubice 2002.

13P-11 PIGMENTY S NEIZOMETRICKÝM TVAREM ČÁSTIC NA BÁZI FERITŮ

**JITKA BRODINOVÁ, ANDRÉA KALEDOVÁ
a DAVID VESELÝ**

Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

jbrodinova@seznam.cz, andrea.kalendova@upce.cz, david.vesely@upce.cz

Výběrem vhodných pojiv a aditiv lze položit základní předpoklad k formulaci chemicky odolného nátěru. Do jaké míry ovšem bude antikorozní nátěr odolávat chemickým vlivům je i věcí pigmentů. Jednou z možností vývoje v oblasti antikorozních pigmentů je syntéza sloučenin

s neizometrickým tvarem částic. Podstatným krokem v řešení je příprava pigmentů z výchozích surovin, které vykazují neizometrický tvar primárních částic. Vlastní postup laboratorní přípravy pigmentů se skládal z homogenizace výchozích látek za sucha, kalcinace za vysokých teplot (980–1150 °C podle typu pigmentu), mletí za mokra a dokončujících operací (promývání a sušení)

Cílem práce je studium feritových pigmentů s neizometrickým tvarem primárních částic z hlediska antikorozních vlastností v nátěrových hmotách. Bylo syntetizováno osm pigmentů s neizometrickou strukturou částic, která byla analyzována elektronovou mikroskopií. Testované vzorky připravených nátěrových hmot byly hodnoceny jak z hlediska zrychlených korozních zkoušek v atmosféře SO₂ s kondenzací vody a v mlze rozprašovaného 5% roztoku NaCl, tak z hlediska fyzikálně-mechanických vlastností. Získané výsledky byly zpracovány dostupnými metodami.

Celková antikorozní účinnost neizometrických feritů v kondenzační komoře vykazovala po 250 hodinách expozice stejně vysokých účinností, jako antikorozní účinnost v solné komoře po 500 hodinách. Připravené neizometrické ferity prokázaly velice dobré antikorozní vlastnosti v daných prostředích.

13P-12 PŘÍPRAVA DIFOSFOREČNANU Ce_{1-x}Sr_{2x}P₂O₇

**ROSTISLAV KOROUS, MIROSLAV TROJAN,
PETR BĚLINA, PETRA ŠULCOVÁ
a FILIP SUCHÝ**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
rostislav.korous@upce.cz*

V technologii anorganických pigmentů se do skupiny speciálních anorganických pigmentů řadí sloučeniny se speciálními vlastnostmi. Mezi tyto speciální vlastnosti patří vysoká termická stabilita, antikorozní vlastnosti, lesklý vzhled či luminiscenční schopnosti.

Do této skupiny speciálních anorganických pigmentů náleží i Ce_{1-x}Sr_{2x}P₂O₇, neboť fosforečnanové pigmenty patří k moderním antikorozním pigmentům. Vzhledem k tomu, že jsou prakticky netoxické, lze očekávat, že v nejbližší budoucnosti nahradí toxické pigmenty obsahující olovo a šestimocný chrom. Vlastnosti a možné použití těchto látek souvisí především s jejich složením a strukturou (termická stabilita, rozpustnost nebo nerozpustnost ve vodném prostředí, aplikační vlastnosti apod.).

Podmínky vzniku druhu a množství tohoto difosforečnanu jsou ovlivňovány mnoha faktory, mezi které se řadí molární poměr oxidů kovů vůči fosforu ve výchozí sloučenině či směsi. Kvalitu produktu dále ovlivňuje velikost a náboj kationtů a aniontů, teplota a doba kalcinace, rych-

lost náběhu teploty.

Nejznámějším způsobem přípravy je způsob termický – kondenzační, resp. dehydratační. Jako výchozí směs se používá kyselina fosforečná a oxid kovu, resp. sloučeniny kovu s těkavým aniontem (CO_3^{2-} , OH^- atd.). V našem případě byl použit oxid ceričitý CeO_2 (Bochemie Bohumín, ČR) a uhlíčitán strontnatý SrCO_3 (Lachema a.s., Neratovice, ČR).

Difosforečnan $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{P}_2\text{O}_7$, kde $x = 0,1; 0,5$ a $0,9$, byl syntetizován dvěma metodami (suchý způsob, SMS proces). Suchý způsob přípravy spočívá v tom, že do vařící kyseliny fosforečné byl přidán oxid ceričitý a po krátkém povaření byl přidán uhlíčitán strontnatý. Tato směs byla poté podrobena kalcinaci při teplotě $300\text{ }^\circ\text{C}$. Při SMS procesu je připravena směs výchozích látek stejným postupem jako při suchém způsobu. Před vlastní kalcinací při $300\text{ }^\circ\text{C}$ je však směs nejprve zpracována na tuhý poloprodukt při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ze získaných výsledků rentgen-difrakční analýzy byl index x zvolen přesněji, a to v intervalu 0 až 0,2 s krokem 0,025. U takto připravených difosforečnanů byly testovány antikorozi vlastnosti.

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

13P-13

VYUŽITÍ ELEKTRICKY VODIVÉHO POLYMERU V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

JITKA BRODINOVÁ^a, ANDRÉA KALEDOVÁ^a, JAROSLAV STEJSKAL^b a PETR KALENDA^a

^aOddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám.Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice, ^bÚstav makromolekulární chemie, AV ČR, Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6
jbrodinova@seznam.cz, andrea.kalendova@upce.cz, petr.kalenda@upce.cz, stejskal@imc.cas.cz

Elektricky vodivé polymery v sobě spojují elektrické chování typické pro polovodiče s materiálovými vlastnostmi umožňující jednoduché zpracování. Mohou měnit svou strukturu v závislosti na odezvě okolního prostředí¹.

Jedním z elektricky vodivých polymerů, který je v rámci této práce studován z hlediska jeho chování v nátěrových hmotách je polyanilin. Polyanilin má vlastnosti, které nejsou často nalézány u ostatních polymerů – což je elektrická vodivost a barevnost. Existuje také v různých formách, které se liší stupněm oxidace, protonace, nebo obojím. Odebíráním nebo dodáváním elektronů lze získat formy polyanilinu s různou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi². Elektricky vodivý polyanilin (zelená protonovaná forma) má vodivost na úrovni polovodičů řádově 10^0 S.cm^{-1} .

Tato práce je zaměřena na přípravu vodivého polyani-

linu fosfátu a jeho vlivu na celkovou antikorozi účinnost v nátěrových hmotách. Pro syntézu polyanilinu, která probíhá pouze v kyselém prostředí, mohou být použity různé druhy anorganických a organických kyselin, které mají za následek vznik polyanilinu protonovaného různými druhy kyselin, lišící se rozpustností, vodivostí a stabilitou. Pro naše studie jsme vybrali kyselinu fosforečnou. Polymerace anilinu probíhá v prostředí zředěné kyseliny při laboratorní teplotě. Trvá několik desítek minut a výtěžek je téměř stoprocentní. Získaný produkt je izolován filtrací a vysušen. Testované anorganické pigmenty s izometrickým tvarem částic vykazující vysokou antikorozi účinnost mají vodivost řádově $10^{-11}\text{ S.cm}^{-1}$ (prakticky nevodivé). Tyto pigmenty s izometrickým tvarem částic byly pokryty tenkou vrstvičkou elektricky vodivého polyanilinu fosfátu. Vodivost takto upraveného antikorozi pigmentu se zvýšila o 9 řádů (10^{-2} S.cm^{-1}). Předmětem výzkumu je porovnání výsledného antikorozi účinku samotných pigmentů a pigmentů pokrytých polyanilinem fosfátem.

LITERATURA

1. Li W., Wan M.: Synth. Met. 92, 121 (1998).
2. Shirakawa H., Louis E. J.: MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J.: Chem. Commun. 578 (1977).

13P-14

KATALYZÁTORY OXIDAČNĚ ZASYCHAJÍCÍCH NÁTĚROVÝCH HMOT

JAROSLAV HOLEČEK^a, MILAN ERBEN^b, DAVID VESELÝ^a a PETR KALENDA^a

^a Ústav polymerních materiálů, Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, ^b Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
holeczek@atlas.cz, david.vesely@upce.cz, petr.kalenda@upce.cz, milan.erben@upce.cz

Cílem práce je studium metallocenových komplexů, které mají potenciální katalytický účinek pro sikativaci organických povlaků. Metalloceny, obsahující jako centrální atom snadno oxidující přechodný kov a na cyklopendadienových (Cp) kruzích elektrononorové substituenty, se jeví jako vhodná ekologická náhrada za doposud komerčně používané kobaltnaté soli. V poslední době totiž roste poptávka po produktech s nízkou toxicitou. Akutní toxicita, ekotoxikologické chování a otázky týkající se nakládání s budoucím odpadem mimo jiné určují vývoj nových produktů a výběr materiálů; proto bychom se měli vyvarovat použití kovů jako olovo, chrom, baryum, kobalt, arsen, nikl a dnes i zinek.

Vliv koncentrace katalyzátoru a vliv substituentů vázaných na Cp kruzích na průběh a rychlost zasychání

organických povlaků bude u připravených sloučenin diskutován. Stejně tak bude diskutováno i působení těchto sloučenin na fyzikálně-mechanické vlastnosti nátěrů, odolnost nátěrů vůči povětrnostním podmínkám, které jsou simulovány solnou a kondenzační komorou. Získané výsledky budou porovnány s komerčně nejběžnější používanými sikařivými.

Tato práce vznikla za podpory interního grantu Univerzity Pardubice IG 330004 a FRVŠ grantu FR 340726.

LITERATURA

1. Bieleman J. H.: *Macromolecular Symposia* 187, 811 (2002).
2. Warzeska S. T., Zonneveld M., Gorkum R.v., Muizebelt W. J., Bouwman E., Reedijk J.: *Prog. Org. Coatings* 44, 243 (2002).
3. Bieleman J. H.: *Additives for Coatings*, 372 str. Wiley-VCH, Weinheim.
4. Tanase S., Bouwman E., Reedijk J.: *Appl. Catal., A* 259, 101 (2004).
5. Sailer M. D., Soucek R. A.: *Eur. Polym. J.* 36, 803 (2000).
6. Bieleman J. H.: *Driers, Chimia* 56, 184 (2002).

13P-15

VLASTNOSTI ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ V ZÁVISLOSTI NA OBJEMOVÉ KONCENTRACI V ORGANICKÝCH POVLAČÍCH

JAN GOJNÝ, ANDRÉA KALEDOVÁ a PETR KALENDA

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
xgojny@centrum.cz, andrea.kalendova@upce.cz, petr.kalenda@upce.cz*

Publikované práce se věnují porovnání jednotlivých antikoročních pigmentů a jejich vlastností. Testovanými pigmenty byly sloučeniny na bázi fosforečnanů, hydrogenfosforečnanů a chemicky modifikovaných fosforečnanů s minimální ekologickou zátěží pro okolí. Zároveň byly testovány pigmenty na bázi chromanů, které mají vysokou antikoroční účinnost v porovnání s novodobými pigmenty. Chromanové pigmenty jsou ekologicky závadné v důsledku obsahu šestimocného chromu. Pro přípravu nátěrových hmot bylo při výzkumu vybráno pojivo na bázi epoxyesterové pryskyřice, které je vhodné jak z hlediska korozní odolnosti nátěrového systému, tak z hlediska snášlivosti s používanými pigmenty. Antikoroční účinnost celého nátěrového filmu je natolik dostatečná, aby se při

zrychlených korozních zkouškách projevily rozdíly mezi jednotlivými pigmenty. Do organického pojiva byly pigmenty aplikovány během procesu dispergace, a to v množství od 10 % objemové koncentrace pigmentu (OKP) až do hodnoty kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP). Pro každý testovaný pigment bylo připraveno šest modelových nátěrových hmot s odstupňovanou objemovou koncentrací pigmentu v nátěrovém filmu. V průběhu experimentu byla u jednotlivých pigmentů stanovena hustota, sorpce oleje, rozpustnost ve vodě, termická stabilita, pH vodného výluhu a jeho měrná vodivost aj. U nátěrových hmot byly následně určeny vlastnosti ovlivňující nepřímo antikoroční účinnost, jako je například přilnavost a mechanická odolnost nátěrového filmu. Byly provedeny přímé zrychlené korozní zkoušky v kombinované, kondenzační komoře a test chemické odolnosti dle Machu a Schiffmana. V průběhu expozice a po jejím skončení byly vzorky hodnoceny dle tvorby puchýřků v ploše nátěru a v okolí řezu, dále pak dle koroze kovového podkladu a koroze v okolí úmyslného poškození nátěru.

Z výsledků stanovení přímých korozních zkoušek je patrné, že velice dobrých výsledků ve všech zkouškách dosáhl fosfomolybdenan zinečnatý, metaboritan vápenatý a fosforečnan zinečnatý modifikovaný organickým inhibitorem a to při objemové koncentraci pigmentu 20 až 40 %. Z řady výsledků vyplývá, že novodobé ekologické pigmenty jsou srovnatelné a někdy dokonce i předčí chromanstronataný, obzvláště pak při vyšších koncentracích pigmentu v nátěru.

13P-16

POROVNÁNÍ ÚČINNOSTI ANTIKOROZNÍCH PIGMENTŮ SE ZINKOVÝM PRACHEM V ZÁVISLOSTI NA OBJEMOVÉ KONCENTRACI PIGMENTU

JAN GOJNÝ a ANDRÉA KALEDOVÁ

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
xgojny@centrum.cz, andrea.kalendova@upce.cz*

Publikovaná práce je věnována studiu antikoroční účinnosti pigmentů používaných v nátěrových hmotách jako antikoroční složka nátěru. Experimentální část práce je věnována porovnání jednotlivých pigmentů se zinkovým prachem. U vybraných antikoročních pigmentů na bázi fosforečnanů, hydrogenfosforečnanů a dalších byly stanoveny jejich základní fyzikální vlastnosti. Pro formulaci nátěrových hmot byla vybrána epoxyesterová pryskyřice, pro její filmotvorné vlastnosti a dobrou snášlivost se všemi testovanými pigmenty a to včetně zinkového prachu. Nátěrové hmoty byly pigmentovány na objemovou koncentraci pigmentu od 10 % do kritické objemové kon-

centrace pigmentu v nátěru. Od každého pigmentu bylo připraveno šest koncentrací pigmentu v nátěru. U nátěrových hmot byly následně určeny nepřímé antikorozi vlastnosti, zejména přilnavost a mechanická odolnost nátěrového filmu. Byly provedeny přímé zrychlené korozní zkoušky v kombinované, kondenzační komoře a test chemické odolnosti dle Machu a Schiffmana. V průběhu expozice a po jejím skončení byly vzorky hodnoceny dle tvorby puchýřků v ploše nátěru a v okolí řezu, dále pak dle koroze kovového podkladu a koroze v okolí řezu. Získávané výsledky stanovení byly porovnány s výsledky, kterých dosáhl při stanovení zinkový prach. Z experimentů je patrné, že zinkový prach, který působí v první fázi ochrany podkladu elektrochemicky, dosáhl poměrně vysoké celkové antikorozi ochrany, a to zvláště při kritické objemové koncentraci zinku v nátěru. Ekologické pigmenty na bázi fosforečnanů dosáhly poměrně dobrých antikorozi účinností, a to i ve srovnání se zinkovým prachem. Jejich celková antikorozi účinnost nedosahovala však při kritické objemové koncentraci účinnosti nátěru, který byl pigmentován zinkovým prachem. Z výsledků stanovení přímých korozních zkoušek je patrné, že velice dobrých výsledků ve všech zkouškách dosáhl fosfomolybdenan zinečnatý, metaboritan vápenatý a fosforečnan zinečnatý modifikovaný organickým inhibitorem, a to při OKP 20 až 40 %.

13P-17

ANTIKOROZNÍ VLASTNOSTI $Ce_{1-x}Sr_{2x}P_2O_7$

**ROSTISLAV KOROUS, MIROSLAV TROJAN,
PETR BĚLINA, PETRA ŠULCOVÁ,
JANA LUXOVÁ a FILIP SUCHÝ**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
rostislav.korous@upce.cz*

V minulosti patřily k nejpoužívanějším antikorozi pigmentům sloučeniny olova či šestimocného chrómu. V současné době je kladen silný důraz na vývoj nových pigmentů, které by nahradily pigmenty obsahující toxické a z ekologického hlediska škodlivé sloučeniny, které však dosahovaly vynikajících výsledků při inhibování koroze. Jako náhrady se používá fosforečnan zinečnatý a také některé kondenzované fosforečnany, spinely aj. Jejich inhibiční účinek v porovnání s olovnatými a chromovými sloučeninami je však nižší.

Na našem pracovišti byla připravena a otestována řada kondenzovaných difosforečnanů a cyklotetrafosforečnanů pro jejich potencionální použití jako antikorozi pigmenty. V současné době je naše pozornost zaměřena na přípravu a antikorozi testy difosforečnanů, kde jako kationty vystupují lanthanoidy v kombinaci s kationty dvojmocných kovů. V tomto konkrétním případě se jedná

o difosforečnany s obecným vzorcem $Ce_{1-x}Sr_{2x}P_2O_7$, kde $x \in <0;0.2>$.

Difosforečnany se připravují termickou dehydratací v tuhé fázi. Jako výchozí směs se používá kyselina fosforečná a oxid kovu, resp. sloučeniny kovu s těkavým aniontem (CO_3^{2-} , OH^- atd.).

Výsledné produkty jsou charakterizovány pomocí rentgen-difrakční analýzy (D8, Bruker, VB). Dále jsou u těchto pigmentů zjišťovány fyzikální vlastnosti (teplota tání, olejové číslo, velikost částic, hustota, měrný odpor a pH vodných výluhů pigmentu). Získané pigmenty jsou aplikovány do alkydové a vodouředitelné nátěrové hmoty a podrobeny antikorozi testům podle platných norem (testy v korozních komorách, ponorné testy, atd.). Výsledky testů jsou pak porovnávány s komerčními pigmenty běžně dostupnými na trhu (Heucophos, Zinkfosfát) z hlediska schopnosti těchto sloučenin inhibovat korozi.

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

13P-18

APLIKAČNÍ VLASTNOSTI PIGMENTU $Fe_6Cr_2O_{12}$

**ŽANETA MESÍKOVÁ, MIROSLAV TROJAN
a PETRA ŠULCOVÁ**

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
zaneta.mesikova@upce.cz*

Hlavním cílem práce bylo nalézt optimální sytý a čistý hnědý odstín pigmentu $Fe_6Cr_2O_{12}$ připraveného na základě MDR procesu, s barevnými vlastnostmi srovnatelnými s vlastnostmi komerčně vyráběného pigmentu BASF K 2795. Byl sledován vliv výchozích sloučenin a teploty výpalu na vybarvení pigmentů a stanovení podmínek mletí připravených pigmentů.

Mezi testované výchozí suroviny železa patřil oxid železitý Fe_2O_3 (TP-303, Precheza, a.s.) hydroxid oxid železitý $FeO(OH)$ (Precheza, a.s.) a síran železnatý $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Lachema, Pliva, a.s.). Výchozí sloučeninou titanu byl vždy oxid titaničitý TiO_2 (Heubach GmbH). Hydroxid oxid železitý se jako výchozí sloučenina neosvědčil, neboť pigmenty takto připravené mají nízkou hodnotu sytosti (S), (cit.¹). Nejlepší barevné vlastnosti mají pigmenty připravené z reakčních směsí, které obsahovaly jak oxid železitý, tak i síran železnatý (vzorky označené jako WG 1-WG 6). Reakční směs 1WG byla tvořena z převážně částí oxidem železitým a oxidem titaničitým a obsahovala minimální množství síranu železnatého, a naopak reakční směs 6WG byla tvořena výlučně jen síranem železnatým a oxidem titaničitým. Vliv teploty výpalu na vybarvení práškových pigmentů byl také sledo-

ván. Pigmenty byly kalcinovány v elektrické peci při teplotách 700–1000 °C s krokem 50 °C a výdrží 1 hodinu. Nejvhodnější teplota kalcinace pro syntézu uvedeného pigmentu je 850 °C.

Dalším z cílů práce bylo stanovení podmínek mletí připravených pigmentů. Mletí bylo prováděno v prostředí ethanolu a mlecích zirkonových tělísek o průměru 2 mm v planetárním mlýnu Pulverisette 5 (Fritsch, GmbH, Německo) po dobu 20 minut. Měření velikosti částic, resp. rozdělení velikosti částic syntetizovaného pigmentu a standardu bylo provedeno na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB).

Připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a v ředěném tónu v hmotnostním poměru 1:1 s TiO₂. Barevné vlastnosti pigmentů aplikovaných do organického pojivového systému jsou hodnoceny pomocí barevných souřadnic L*, a*, b*, hodnoty sytosti (S) a celkové barevné diference mezi vzorkem a standardem (ΔE^*).

Tato práce vznikla za podpory GA ČR č. 104/02/1443 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

1. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skripta. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-19

PIGMENTOVĚ-APLIKAČNÍ VLASTNOSTI PIGMENTŮ TYPU Ce_{1-x}Pr_xO₂

PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, Pardubice 532 10
Petra.Sulcova@upce.cz*

Pigmenty na bázi CeO₂ se řadí mezi pigmenty oxidového typu. Jedná se o barevně zajímavý typ pigmentu, který poskytuje v glazurách různé růžově oranžové až červenohnědé odstíny. Barva tohoto typu sloučenin souvisí se včleňováním kationtů Pr⁴⁺ do mřížky CeO₂. Podstatou tohoto pigmentu tuhý roztok Ce_{1-x}Pr_xO₂ (cit.¹).

Příprava pigmentů typu Ce_{1-x}Pr_xO₂ spočívá v suché homogenizaci výchozích oxidů, tj. CeO₂ (98 %) a Pr₆O₁₁ (95 %) od Indian Rare Earths Ltd. Teplota syntézy se pohybuje kolem 1300 °C. U syntetizovaných sloučenin jsou pak hodnoceny jejich strukturní, fyzikálně-chemické a pigmentově-aplikační vlastnosti včetně jejich použití do běžně vyráběných komerčních glazur.

Připravené pigmenty byly aplikovány (10 hm. % pigmentu) do středně teplotní keramické glazury G 07091 (Glazura, s.r.o. Roudnice nad Labem) s teplotou glazování

1000 °C. U všech pigmentových aplikací byly vyhodnocovány barevné vlastnosti pomocí barevného prostoru CIE L*a*b* (1976). Hodnoty barevných souřadnic L*, a* a b* byly získány na základě měření pomocí spektrofotometru MiniScan MS/S (HunterLab, USA, cit.²).

Cílem práce bylo ověřit pigmentově-aplikační vlastnosti, především podmínky mletí tohoto typu pigmentu. Pigment Ce_{0,9}Pr_{0,1}O₂ byl podroben mokrému mletí v laboratorním planetárním mlýnu Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, SRN). U odebraných vzorků mletých pigmentů byla sledována také velikost částic a byly hodnoceny barevné vlastnosti. Měření velikosti částic bylo prováděno na zařízení Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments, VB).

K ověření chemické stability byly mleté vzorky pigmentu podrobeny loužicímu testu, a to povařením v HCl (6 mol.dm⁻³). Vyloužené vzorky pigmentů byly aplikovány do organického pojiva v plném tónu a byly hodnoceny barevné vlastnosti s cílem určit, zda u pigmentů po loužení v horké HCl dojde ke změně barevných vlastností. Získané výsledky potvrdily, že se jedná o kvalitní a chemicky odolný typ pigmentu, neboť pouze u pigmentu mletého po dobu 180 minut přesahovala celková barevná diference hodnotu 1 ($\Delta E^* = 1,13$).

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/02/1443 a č. 104/04/1078.

LITERATURA

1. Šulcová P., Trojan M., Šolc Z.: *Dyes and Pigments* 37, 65 (1998).
2. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skriptum. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-20

VLIV ROSTOUCÍHO OBSAHU Zr NA BAREVNÉ VLASTNOSTI PIGMENTŮ NA BÁZI Bi₂O₃

JITKA VOŽENÍLKOVÁ, PETRA ŠULCOVÁ a MIROSLAV TROJAN

*Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Jitka.Vozenilkova@upce.cz*

Zvyšující se poptávku po keramických pigmentech v poslední době vyvolala možnost jejich bezproblémové aplikace do různých pojivových systémů. V současné době se tyto pigmenty používají nejen k tradičnímu vybarvování glazur a smaltů, kde se využívá jejich vysoké chemické a termické odolnosti, ale především k vybarvování plastů, stavebních a nátěrových hmot. Výzkum na katedře anorganické technologie Univerzity Pardubice je zaměřen na syntézu nových anorganických sloučenin, které by mohly

nalézt praktické uplatnění jako anorganické pigmenty.

Pigmenty na bázi oxidu bismutitého typu $\text{Bi}_x\text{Ln}_{0,1}\text{Zr}_y\text{O}_3$, kde Ln = Gd, Sm, Ho, Er, Nd, Eu, La, Y, Pr, Tb, byly připravovány suchým způsobem přípravy. Jedná se o klasický způsob přípravy pigmentů, kdy navážky surovin jsou vypočítány podle stechiometrických rovnic. Používané suroviny byly ve formě jemných prášků, a proto je nebylo nutné mlít ve vibračním mlýnu. Čistý oxid bismutitý je světle žlutá práškovitá látka. Zabudováním trojmocných kationtů vzácných prvků dochází ke změně barevného odstínu tohoto oxidu. Připravené pigmenty byly aplikovány do organického pojivového systému. Většina pigmentů vykazovala tmavě žluté až oranžové odstíny. Výjimkou byly pouze pigmenty obsahující praseodym a terbium. Tyto pigmenty vykazovaly odstíny zeleňošedé. V pigmentech byl postupně zvyšován obsah Zr. Byl sledován vliv zvyšujícího se obsahu Zr na barevné vlastnosti připravených pigmentů. Byl posuzován jak barevný odstín pigmentů, tak i jas a sytost pigmentů.

Pro zkoumání byly zvoleny pigmenty s teplotou výpalu v rozmezí 700–800 °C, neboť pigmenty s teplotou výpalu nižší než 700 °C neproreagovaly zcela a u pigmentů s teplotou výpalu nad 800 °C docházelo ke spékání. Barevné souřadnice pigmentů byly proměřeny na spektrofotometru MiniScan MS/S (HunterLab, USA), jenž poskytl hodnoty barevných souřadnic L^* , a^* a b^* .¹

Tato práce vznikla s podporou GA ČR č. 104/04/1078 a MŠMT č. 253100001.

LITERATURA

1. Šulcová P.: *Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení*, skriptum. Univerzita Pardubice, Pardubice 2000.

13P-21 INTERKALACE BARVIV OBSAHUJÍCÍCH SO_3H SKUPINU DO PODVOJNÉHO VRSTEVNATÉHO HYDROXIDU $[\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \times 0,5\text{H}_2\text{O}$

LUDVÍK BENEŠ, KLÁRA MELÁNOVÁ,
VÍTĚZSLAV ZIMA a JAN SVOBODA

Společná laboratoř chemie pevných látek Ústavu makromolekulární chemie AV ČR a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice

Interkaláty vrstevnatého podvojného hydroxidu $[\text{Zn}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,165} \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ s organickými barvivami (naftolová žlut, tropeolin 00 a tropeolin 000) byly připraveny zahříváním suspenze hostitele v roztoku kyselé formy barviva v otevřené nádobě. Složení interkalátů bylo určeno pomocí elementární analýzy a termogravimetrie. Všechny připravené interkaláty obsahují kromě aniontů

interkalovaného barviva i malé množství uhličitanových iontů.

Připravené interkaláty jsou krystalické látky, v jejichž difraktogramech se objevují série ostrých intenzivních difrakčních čar (00 l) a slabé difrakční čáry typu (hkl). Všechny difrakční linie byly indexovány v hexagonální soustavě. V žádném difraktogramu nebyla pozorována difrakce odpovídající (003) linii čistého hostitele, což znamená, že přítomné uhličitanové anionty musí být umístěny v mezivrstevném prostoru spolu s anionty barviva.

Uspořádání molekul barviv v mezivrstevném prostoru hostitele bylo navrženo na základě složení interkalátů a porovnání rozměrů hostěných molekul s přírůstkem vzdálenosti vrstev po interkalaci. Molekuly obou tropeolinů jsou v mezivrstevném prostoru uspořádány monomolekulárně téměř kolmo k vrstvám hostitele. Molekuly vody a nevyměněné uhličitanové anionty jsou umístěny v dutinách mezi vrstvami hostitele a molekulami barviva. V případě naftolové žluti takovéto uspořádání není možné, protože nejkratší rozměr její molekuly je větší než experimentálně zjištěný přírůstek vzdálenosti vrstev.

Byla měřena UV-spektra interkalátů a porovnána se spektry čistých barviv v roztoku a tuhém stavu.

13P-22 VYUŽITÍ KŘEMIČITANŮ ALKALICKÝCH KOVŮ JAKO INHIBITORŮ BLESKOVÉ KOROZE PRO VODOUŘEDITELNÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

VERONIKA ČEHALOVÁ, ANDRÉA
KALENDOVÁ a PETR KALENDA

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
veronika.cechalova@upce.cz, andrea.kalendova@upce.cz,
petr.kalenda@upce.cz*

Nejrozšířenějším způsobem ochrany kovových materiálů proti korozi je aplikace organických povlaků. Vývoj v oboru organických povlaků a jejich aplikací je v současné době limitován celou řadou faktorů, mezi nejzávažnější patří vliv na ekologii a ekonomiku povrchových úprav. Takové podmínky nejlépe splňují voduřeeditelné nátěrové hmoty.

Blesková koroze je závažný problém voduřeeditelných nátěrových hmot, vyskytující se nejčastěji v případě, kdy byl nátěrový film během zasychání vystaven vyšší relativní vlhkosti ovzduší. Tvorba filmu u voduřeeditelných nátěrových hmot probíhá za odpařování vody, postupnou koalescencí polymerních částic, jejich deformací a nakonec difuzí polymerních řetězců jednotlivých částic. Pokud je zpomaleno odpařování vody z latexových filmů vlivem vysoké vlhkosti okolní atmosféry, pak dochází,

ještě před koalescencí částic, k vymývání rozpustných solí železa do nátěrového filmu. Tyto ionty železa mohou pak difundovat až na povrch filmu. Účinným řešením bleskové koroze je použití inhibitorů, které tento proces zpomalují.

Křemičitan sodný hydrolyzuje v neutrálních roztocích na koloidní kyselinu křemičitou o pravděpodobném složení $(m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot p\text{SiO}_3^{2-})^{2p-}$. Kromě zvyšování alkality prostředí působí křemičitan tvorbou ochranné vrstvy, která je pravděpodobně produktem vzájemné koagulace částic hydroxidu kovu a gelu kyseliny křemičité na povrchu kovu. Ochranná vrstva křemičitanu se tvoří pravděpodobně až po vzniku korozních produktů. Ovlivňuje tak katodický, tak anodický děj a proti dřívějším názorům je třeba ho považovat za směsný inhibitor.

Vliv druhu a koncentrace inhibitoru v závislosti na typu a pigmentaci nátěrové hmoty je tématem tohoto příspěvku.

LITERATURA

1. Kalendová A. : *Metody testování vlastností org. povlaků*, díl I.. Pardubice 2001.
2. Čechalová V.: *Diplomová práce*, Pardubice 2003.
3. Greenwood N., N.-Earnshaw A. : *Chemie prvků I.* Praha 1993.

13P-23

METODY HODNOCENÍ BLESKOVÉ KOROZE PRO VODOUŘEDITELNÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

VERONIKA ČEHALOVÁ, ANDRÉA KALEDOVÁ a PETR KALENDA

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
veronika.cechalova@upce.cz, andrea.kalendova@upce.cz, petr.kalenda@upce.cz*

V dnešní době, kdy je obzvláště kladen velký důraz na ochranu pracovního prostředí pracujících v oblasti chemie, a také na ochranu životního prostředí, se do popředí dostává výroba právě nátěrových hmot na bázi vodouředitelných pojiv. Četné výhody vodouředitelných nátěrových hmot se naskýtají při výrobě, kdy lze nátěrové hmoty různého chemického složení vyrábět na téměř identických výrobních zařízeních, vyžadující jen minimální změny. Kladnými efekty jsou snížení nebezpečí požáru, surovinná dostupnost zvláště vody jako ředidla. Závažným nedostatkem nátěrových hmot tohoto typu jsou defekty vznikající již při zasychání filmu, zvané blesková koroze. Faktory vedoucí ke vzniku tohoto nežádoucího jevu jsou diskutovány.

Navržení a porovnání metod hodnocení projevů bleskové koroze je tématem tohoto příspěvku. Některé metody

jsou velice jednoduché, jiné jsou náročnější na přístrojové vybavení, v zásadě se jedná vždy o dvojici metod subjektivních a objektivních a je hledána určitá korelace mezi nimi.

LITERATURA

1. Kalendová A. : *Metody testování vlastností org. povlaků*, díl I.. Pardubice 2001.
2. Čechalová V.: *Diplomová práce*, Pardubice 2003.
3. Kalendová A.: *Konference Antikorozní pigmenty a nátěrové hmoty, Pardubice 2002*, sborník příspěvků. Univerzita Pardubice, Pardubice 2002.

13P-24

TERMODYNAMICKÝ ROZBOR PŘÍPRAVY VRSTEV $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ METODOU MOCVD

MILAN HAMPL a JINDŘICH LEITNER

*Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice
milan.hampl@vscht.cz*

V poslední době je upírána stále větší pozornost na experimentální a teoretický výzkum oxidických materiálů s ohledem na jejich mechanické, elektrické, optické a magnetické vlastnosti. Systém Bi-Sr-Ta-O je předmětem zájmu s ohledem na existenci fáze $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, která je perspektivním materiálem pro výrobu feroelektrických pamětí. Pro přípravu vrstev této fáze se používá metoda MOCVD a jejímu termodynamickému popisu a určení optimálních depozičních podmínek je věnován tento příspěvek.

Pro výpočet rovnovážného složení systému Bi-Sr-Ta-O-C-H-Ar byl použit nestechiometrický postup spočívající v minimalizaci celkové Gibbsovy energie systému na množině bodů splňujících podmínky látkové bilance. Při výpočtech byla uvažována ideální plynná fáze a řada jednosložkových pevných fází. Termodynamická data pro směsné oxidy v podsystemu Bi_2O_3 -SrO byla převzata z práce¹. Pro další dva binární podsystemy, Bi_2O_3 - Ta_2O_5 a SrO- Ta_2O_5 , v literatuře relevantní údaje zcela chybí. Pro určení chybějících termodynamických dat směsných oxidů byly použity vhodné odhadové metody. Chyba predikce depozičních podmínek na základě termodynamického modelu je nejvíce ovlivněna chybou odhadnutých termodynamických dat.

Tato práce vznikla za finanční podpory MŠMT v rámci projektu č. MSM 223100002.

LITERATURA

1. Hallstedt B., Risold D., Gauckler L. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1085 (1997).

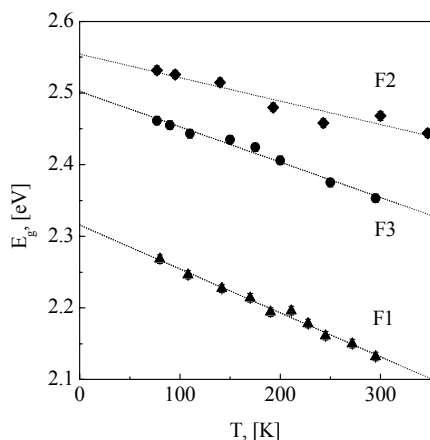
13P-25

TEPLOTNÍ ZÁVISLOST OPTICKÉ ŠÍŘKY ZAKÁZANÉHO PÁSU AMORFNÍCH TENKÝCH VRSTEV GE-AS-S

MAREK ŠTÁBL a LADISLAV TICHÝ

Joint Laboratory of Solid State Chemistry of Institute of Macromolecular Chemistry Academy of Sciences of the Czech Republic and University of Pardubice, 532 10 Pardubice
marek.stabl@upce.cz, ladislav.tichy@upce.cz

Metodou termického napařování byly připraveny tenké amorfnní vrstvy systému Ge-As-S o chemickém složení: $\text{Ge}_{13,3}\text{As}_{35,7}\text{S}_{51}$ (F1), $\text{Ge}_{27}\text{As}_{13}\text{S}_{60}$ (F2), $\text{Ge}_{16}\text{As}_{26}\text{S}_{58}$ (F3). Vrstvy byly vytemperovány při teplotě blízké hodnotě T_g (F1 ~ 493 K, F2 ~ 513 K, F3 ~ 502 K). Ve spektrální oblasti 350-1100 nm (UV-VIS-NIR) byla sledována optická propustnost těchto vrstev v teplotním rozsahu $78 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Z teplotní závislosti optické šířky zakázaného pásu byly odhadnuty hodnoty optické šířky zakázaného pásu¹ při teplotě $T = 0$, tj. pro $\text{Ge}_{13,3}\text{As}_{35,7}\text{S}_{51}$ (F1) $E_g^0 = 2,316 \text{ eV}$, pro $\text{Ge}_{27}\text{As}_{13}\text{S}_{60}$ (F2) $E_g^0 = 2,554 \text{ eV}$ a pro $\text{Ge}_{16}\text{As}_{26}\text{S}_{58}$ (F3) $E_g^0 = 2,502 \text{ eV}$.



LITERATURA

1. Tichá H., Tichý L., Nagels P., Sleenckx E., Callaerts R.: J. Phys. Chem. Solids 61, 545 (2000).

13P-26

STUDIUM AMORFNÍCH VRSTEV $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$ PŘIPRAVENÝCH METODOU SPIN-COATING A MĚŘENÍ KINETIKY DIFÚZE STŘÍBRA VE SPIN-COATOVANÉ VRSTVĚ $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$

M. KRBAL, T. KOHOUTEK, T. WÁGNER a M. FRUMAR

Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
milos.krbal@upce.cz

Tenké amorfnní vrstvy systému $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ byly připraveny metodou spin-coating. Vrstvy byly nejprve stabilizovány ve vakuu a následně žihány v inertní argonové atmosféře. Stříbro bylo deponováno na povrch spin-coatovaných vrstev metodou vakuového napařování. Optickou a tepelně indukovanou difuzí stříbra do chalkogenidu byly připraveny $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$ o složení v rozsahu $x = 0-27,3$ at. %. Složení vrstev bylo analyzováno pomocí EDX. Kinetiky opticky a tepelně indukovaného rozpouštění a difuze stříbra v amorfnní tenké vrstvě $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ byly měřeny optickým sledováním změny tloušťky stříbrem nedotovaného chalkogenidu během světelné expozice. Byly změřeny a vypočteny optické vlastnosti připravených vrstev $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$. Změna indexu lomu mezi nedotovaným a stříbrem dotovaným chalkogenidem (Δn) byla 0,25. S rostoucím obsahem stříbra byl pozorován pokles optického gapu $E_{g,\text{opt}}$ z 2,31 na 2,06 eV. Ramanovou spektroskopií byla určena struktura připravených tenkých filmů.

Autoři děkují za finanční podporu tohoto projektu grantům 203/02/0087 Grantové Agentury České republiky a Výzkumnému centru projektu LN00A028 na Univerzitě Pardubice.

13P-27

AMORFNÍ CHALKOGENIDOVÉ TENKÉ VRSTVY Ag-As-S PŘIPRAVENÉ METODOU SPIN-COATING: PŘÍPRAVA VRSTEV A POPIS STRUKTURY

T. KOHOUTEK, T. WÁGNER a M. FRUMAR

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
tomas.kohoutek@upce.cz

Amorfnní chalkogenidové tenké vrstvy na bázi Arsenu a Germania byly již představeny v řadě aplikací jako materiály pro fotorezisty¹, výrobu difrakčních mřížek² a vlnovodů³. V nedávné době byly chalkogenidy aplikovány průmyslově také jako materiály pro optický záznam informace v DVD discích⁴.

Tato studie prezentuje tenké vrstvy stříbrem dotovaných chalkogenidových skel systému Ag-As-S připravených metodou spin-coating z roztoků alifatických aminů. Byly připraveny tenké vrstvy systému $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$, kde bylo $x = 0$ až $x = 25$ at.%. Amorfnní tenké vrstvy byly připraveny standardní metodou Spin-coating z roztoku *n*-butylaminu a dále tepelně stabilizovány

v inertní atmosféře za zvýšené teploty. Chemické a fyzikální vlastnosti připravených vrstev byly zjišťovány pomocí následujících metod: Energy-Dispersive X-ray microanalysis (EDX) a Micro X-ray Fluorescence (m-XRF) pro analýzu složení, UV/VIS/NIR spektroskopie pro popis optických vlastností tenkých vrstev, FTIR a Ramanova spektroskopie pro ověření struktury a zjištění vlivu tepelné stabilizace vrstev na obsah zbytkových rozpouštědel.

Autoři děkují za finanční podporu tohoto projektu grantům 203/02/0087 a IG 340 020 21 3310 Grantové Agentury České republiky a Výzkumnému centru projektu LN00A028 na Univerzitě Pardubice.

LITERATURA

1. Kostyshin M. T., Mikhailovskaya E. V., Romanenko P. F.: Sov. Phys. Solid State 8, 451 (1966).
2. Tanaka K., Gotoh T., Fritzsche H.: in *Andrei Andriesh Homage Book*, INOE&INFM Publishing House, Bucharest 1999.
3. Boolchand B.: *Insulating and Semiconducting Glasses*, World Scientific Publishing Co., River Edge 2001.
4. Ohta T.: J. Opt. and Adv. Materials 3, 609 (2001).

13P-28

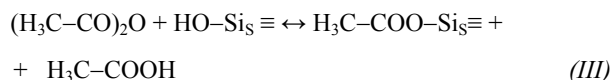
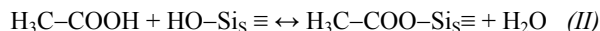
ABSORPTION ACETIC ACID ON TO AMORPHOUS SILICA SURFACE AND SODIUM-SILICA GLASS

PETR PTÁČEK and JAROMÍR HAVLICA

*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 116, 620 00 Brno
ptacek@fch.vutbr.cz*

Surface chemical modification of amorphous silica has been studied extensively that is why these materials may be utilized in many applications, such as chemically bonded phase in chromatography, extraction of cations from aqueous and non-aqueous solvents, catalytic or ion-exchange reactions, electronics and ceramics^{1,2}.

The surface properties of an amorphous silica glass and colloidal particles of the SiO₂ have been modified in this work by adsorption of acetic acid from benzene and acetic anhydride. HCl has been used to setting of pH of the SiO₂ sol to value near 5. Azeotropic drying and esterification play significant role in the process for water removing from system. Presence of water has been caused by addition into reaction mixture in the SiO₂ sol and formation during esterification reaction CH₃COOH with silanol groups of the substrate. The chemisorption may be described by general formula I-III.



s = surface

The character of the process has been determined by thermal analysis (TG-DTA) and evaluation of FTIR spectra. In case of the glass substrate, only IR has been used for evaluation of a adsorption of acetic acid on to amorphous surface of sodium-silica glass. After 38 hour from the start of experiment, adsorption bands due to presence of adsorbate has been detected. Change of the surface properties may be observed also from wetting angle of the drop water placed on the glass substrate. No significant differences of wetting angle have been found due to, that amount of absorbed molecules has been probably very small.

In the case of silica particles except IR analysis, TG-DTA may be used to determination of quantity and assessing of kind of bond molecules with substrate. TG-DTA results indicate presence approximately of $1.65 \cdot 10^{-2}$ mol of the acetic acid on surface of 1 mol of silica. Temperature of desorption is relative high (278 °C) and then chemisorption characterized by reactions II, III has been assumed. If surface density of hydroxyls is 4,6 OH/nm² in agreement with so-called "Zhuravlev model"³, only 14 % from all theoretically accessible reaction centres in our products have been attached. This behaviour may be explained by changes of the surface area caused by aggregation of the particles in silica sol during solvent exchange.

REFERENCES

1. Liu J., Ying P., Xin Q., Li C.: Appl. Surf. Sci. 126, 16 (1988).
2. Jal P. K., Patel S., Mishra B. K.: Talanta 62, 1005 (2004).
3. Zhuravlev L. T.: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 173, 1 (2000).

13P-29

ZÁVISLOSŤ UHLA ZMÁČANIA SKIEL SÚSTAVY Na₂O – K₂O – CaO – ZrO₂ – SiO₂ OD ZLOŽENIA

R. KARELL a A. KRUTEKOVÁ

*Fakulta priemyselných technológií TnU AD, Púchov, Slovenská republika
karell@fpt.tnuni.sk*

Výroba skla prebieha v rozsiahlom teplotnom intervale, pričom je dôležité poznať chovanie sa skla pri rôznych

teplotách, ako aj poznať a predvídať vlastnosti skla so zmenou zloženia. Z technologického hľadiska je jednou z dôležitých vlastností povrchové napätie, ktoré má veľký význam pri homogenizácii a čerení skloviny, uplatňuje sa pri otavovaní ostrých hrán výrobkov, pri ťahaní sklenených vlákien. Veľkosť povrchového napätia skloviny vplyva na koróziu žiaruvzdorných materiálov.

Povrchové napätie a uhol zmáčania sú okrem teploty závislé aj na chemickom zložení skiel. Zníženie povrchového napätia spôsobujú prvky *b* – podskupín, ako aj prvky prechodné¹.

Pri skúmaných sklách sme sa zamerali na vplyv zloženia skiel s rôznym obsahom ZrO₂ na uhol zmáčania na dvoch rôznych povrchoch – lesklej platine a vyleštenom zirkóne. Obsah ZrO₂ sa pohyboval v rozmedzí od 0 do 1,17 mol. %, kde ZrO₂ sme pridávali na úkor CaO.

Uhol zmáčania šiestich vzoriek skla sme merali metódou „priľnutej kvapky“² v horizontálnej peci pri rôznych teplotách. Z fotografií sa na základe výšky a šírky kvapky a predpokladu guľovitého tvaru roztaveného skla určil uhol zmáčania.

Z vyhodnotení vyplýva, že na platine sa s prídavkom ZrO₂ v rozsahu od 0,15 do 0,75 mol. % uhol zmáčania zvyšuje, a to výraznejšie pri vyšších teplotách, na podklade zo ZrSiO₄ sme pozorovali v rozsahu od 0,15 do 0,75 mol. % ZrO₂ zvyšovanie uhlu zmáčania so zvyšujúcou sa teplotou.

LITERATÚRA

1. Volf M. B.: *Chemie skla*. SNTL, Praha 1978.
2. Volf M. B.: *Teplné vlastnosti skel*. SNTL, Praha 1968.

13P-30

LITHNO-ZINEČNATÁ FOSFOREČNANOVÁ A BOROFOSFOREČNANOVÁ SKLA

**PETR MOŠNER, LADISLAV KOUDELKA
a JOSEF JIRÁK**

*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
Nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice
petr.mosner@upce.cz*

K méně běžným typům anorganických skel patří skla fosforečnanová a zejména borofosforečnanová. Tato skla nalézají v poslední době uplatnění například jako zátavové materiály a smalty. Důvodem k tomu jsou hlavně nízké teploty tání některých z těchto skel v kombinaci s jejich relativně dobrou chemickou odolností a termickou stabilitou.

Předmětem předkládané práce bylo studium fyzikálně-chemických vlastností a termického chování lithno-zinečnatých fosforečnanových a borofosforečnanových skel o složení $x\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$; $x\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{ZnO}-$

$-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ a $x\text{Li}_2\text{O}-(50-x)\text{ZnO}-20\text{B}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0; 10; 20; 30; 40; 50$). Skla byla připravována tavením v platinovém kelímku při teplotách 1050–1250 °C s následným volným chladnutím v grafitové formě na vzduchu. Všechna získaná skla byla homogenní a čirá. Studium fyzikálně-chemických vlastností připravených skel ukázalo, že jak měrná hmotnost, tak i molární objem skel při záměně ZnO za Li₂O ve všech studovaných kompozičních řadách klesají. Příčinou je menší molární hmotnost Li₂O a menší objem atomů lithia v porovnání se zinkem. U skel se stejným molárním poměrem Li₂O/ZnO měrná hmotnost roste a molární objem klesá s rostoucím obsahem B₂O₃. Z výsledků termomechanické analýzy vyplynulo, že hodnoty teplot skelné transformace T_g u řady metafosfátových skel lithno-zinečnatých s rostoucím obsahem Li₂O zpočátku klesají z hodnoty 430 °C u skla zinečnatého na minimum 273 °C u vzorku s 20 mol.% Li₂O, s následným vzestupem až na hodnotu 334 °C u skelného LiPO₃. Obdobný průběh teplot T_g byl zjištěn u obou studovaných borofosforečnanových kompozičních řad. Teplotní roztažnost studovaných skel lithno-zinečnatých s přibývajícím množstvím Li₂O ve všech kompozičních řadách roste. Z tepelně-vodivostní DSC analýzy vyplynulo, že všechna studovaná skla při zahřevu krystalizují v rozmezí 375–614 °C. Nejnížší krystalizační teploty byly zjištěny u metafosforečnanové řady skel. Rozpustnost skel s vysokým obsahem ZnO je relativně malá, ale u skel s obsahem 30–50 mol.% Li₂O výrazně vzrůstá ve všech kompozičních řadách. Důvodem k tomu je vyšší iontovost vazeb Li-O v porovnání s vazbami Zn-O.

Tato práce vznikla s podporou grantu GA ČR 104/04/0711 a projektu MŠMT ČR 253100001.

13P-31

PREHEATING OF GLASSMAKING BATCH IN THE PRODUCTION OF LEAD CRYSTAL GLASS

**G. RUDINSKÁ^a, D. ONDRUŠOVÁ^a, E. JÓNA^a,
P. ŠIMON^b, and P. MIKLOŠOVIČOVÁ^a**

*^a Department of Chemistry and Technology of Inorganic Materials, Faculty of Industrial Technologies, TnU AD, T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, ^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
rudinskag@fpt.tnuni.sk, ondrusova@fpt.tnuni.sk,
jona@fpt.tnuni.sk, peter.simon@stuba.sk*

Although melting of industrial glasses on tank furnaces have reached high level of energy efficiency, this high temperature process is energetically very exacting. The consumption of natural gas as mainly used heating medium in the melting process conceals the ultimate part of expenses in the manufacture of glass.

Therefore everyone producer endeavours to achieve

a saving in the consumption of fuel¹. One from used possibilities of saving is the utilisation of the secondary energy, which is produced by remaining (flue) gas after melting process².

The present work informs about the problem of utilisation of secondary thermal energy of named flue gas to preheating of glassmaking batch. Preheating of glass batch is advantageous not only energetically but also ecologically (reduction of harmful emission creation)³.

For the study was used glassmaking batch for the production of lead tableware which is well-known as „lead crystal glass“ with the content of 24 % PbO. All components of the glassmaking batch were measured by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC). The results of thermoanalytical measurements were used for determination of specific heat capacities (c_p) of particular components.

Mathematical model of heat transport from fuel gas to the particles of glass batch by the temperature of preheating (104 °C) was formed. Material and energetic balance of the process of preheating were compounded and solved in accord with real conditions in industrial manufacture of lead crystal glass.

LITERATÚRA

1. Gabriel J.: Sklár a keramik 53, 273 (2001).
2. Van Limpt H.: Glass International No. 11, 13 (2002).
3. Ješko K.: Sklár a keramik 42, 327 (1992).

13P-32

DYNAMICKE LÚŽIACE TESTY SKIEL SÚSTAVY Na₂O-K₂O-CaO-ZrO₂-SiO₂

J. ŠULCOVÁ, L. MIŠÍKOVÁ a A. PLŠKO

Fakulta priemyselných technológií TnU AD, Púchov,
Slovenská republika
sulcova@fpt.tnuni.sk

Kremičitanové sklá^{1,2} sa vyznačujú schopnosťou odolávať koróznemu pôsobeniu ovzdušia, vody a vodných roztokov, ale aj napriek tomu pri dlhodobom kontakte s vodnými roztokmi dochádza k zmenám v chemickom zložení povrchov. Pri korózii skla vo vodnom prostredí dochádza k vylúhovaniu alkálií z povrchu skla do roztoku, k rozpúšťaniu skla ako celku a niekedy aj vzniku novej nerozpustnej vrstvy na povrchu skla.

Priebeh vylúhovania skiel je závislý na vlastnostiach difúznej vrstvy, ktorá vzniká počas lúženia na povrchu skla. Tento priebeh je okrem iného ovplyvnený aj vznikajúcimi nerozpustnými zlúčeninami, ktoré môžu v tejto difúznej vrstve kryštalizovať a tým výrazne ovplyvniť priebeh reakcie.

V práci sme sa zamerali na vplyv zloženia skla s obsahom ZrO₂ na odolnosť voči redestilovanej vode.

Skúmali sme šesť skiel, v ktorých sa menilo mólové zloženie ZrO₂ v intervale od 0 do 1,17 mol.% na úkor CaO. Odolnosť skúmaných skiel sme sledovali 8 hodinovými dynamickými lúžiacimi testami. Zo zistených závislostí pre jednotlivé sklá sme určili počiatočné a konečné rýchlosti vylúhovania za použitia postupu navrhnutého Helebrantom³.

Koncentrácie SiO₂ vo výluhoch sa stanovovali spektrofotometricky pomocou žltej formy kyseliny molybdénatokrémickej. Koncentrácie Na, K sa stanovovali pomocou emisnej absorpčnej spektrofotometrie.

Zo závislostí počiatočných a konečných rýchlostí vylúhovania na pomere ZrO₂/CaO môžeme konštatovať, že jeho zmena neovplyvňuje tieto rýchlosti lineárne, ale na závislostiach sa objavuje maximum.

LITERATÚRA

1. Hlaváč J.: *Základy technológie silikátu*. SNTL, Praha 1981.
2. Šašek L.: *Laboartórni metody v odboru silikátu*. SNTL, Praha 1981.
3. Helebrant A., Maryška M., Matoušek J.: *Hodnocení koroze křemičitých skel ve vodném prostředí*.

13P-33

ZLOŽENIE HISTORICKÝCH SKIEL Z LOKALÍT ČAKAJOVCE A DOLNÍ VĚSTONICE

**KATARÍNA ŠIBÍKOVÁ^a, JANA ŠULCOVÁ^a,
ALFONZ PLŠKO^a a DANICA STAŠÍKOVÁ^b**

^a Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií Trenčianskej univerzity
Alexandra Dubčeka v Trenčíne, T. Vansovej 1054 / 45,
020 32 Púchov, ^b Archeologický ústav SAV Nitra,
Slovensko
sibikova@fpt.tnuni.sk, nraustas@savba.sk

Z archeologických výskumov realizovaných na území dnešného Slovenska a Čiech pochádza relatívne veľký počet nálezov historických sklenených korálikov^{1,2}. Pre získanie maximálneho množstva informácií o ich výrobe je dôležité poznať základné charakteristiky skla z ktorého sú vyrobené³. Porovnanie týchto technologických poznatkov s výsledkami historicko-archeologických výskumov poskytuje nové pohľady na kultúru a rozsah poznatkov o výrobe a spracovaní skla v danom období⁴.

Skúmali sme 18 vybraných vzoriek korálikov z lokalít Čakajovce a Dolné Věstonice. Vzorky boli podrobené mikroskopickej a chemickej analýze. Mikroskopická analýza poskytuje informácie o vadách skla, ako sú bublinky, kamienky a šlíry. Analýza týchto väd umožňuje posúdiť priebeh tavenia skiel. Z chemických analýz je možné usudzovať na pôvod skúmaných skiel ale je možné odhadnúť

aj technologicky dôležité vlastnosti ako je teplota tavenia, podmienky spracovania.

V skúmanom súbore sa nachádzajú sklá zo sústav $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ale aj sklá, ktoré môžeme zaradiť k sústave PbO-SiO_2 . Väčšinu skiel zo skúmaného súboru môžeme priradiť k prvej menovanej sústave. Čakajovce a Dolní Věstonice sú kostrové pohrebiská so začiatkom pochovávaní v predveľkomoravskom období a koncom v prvej polovici 12. storočia^{1,2}. Prvá zistená sústava korešponduje so staršími nálezmi z Boroviec³, sústava PbO-SiO_2 potvrdzuje rozšírenie tejto receptúry na celom území Slovenska v čase 10. a v 11. storočí, čo dosiaľ nebolo v odborných kruhoch známe.

Zo získaných výsledkov sú urobené technologické závery na základe ktorých môžeme konštatovať, že úroveň tavenia skiel v sledovanom období bola na relatívne vysokej úrovni. Z pohľadu historického archeologického zistené sústavy v konfrontácii s nálezovými okolnosťami dopĺňajú otázku pôvodu niektorých receptúr v rámci európskeho výskumu vývoja receptúr historických skiel.

LITERATÚRA

1. Poulík J.: *Staroslovanská Morava*. Prague, 1948.
2. Rejholcová, M.: *Včasnolovanské pohrebisko v Čakajovciach, okres Nitra*. 1990.
3. Staščíková-Štukovská D./ Piško A.: Typologische und technologische Aspekte der Perlen aus dem fruhmittelalterlichen Gräberfeld in Borovce, PERLEN, Archäologie, Techniken, Analysen. *Akten des Internationalen Perlensymposium in Mannheim, 11.–14. 11. 1994*, Kolloquien zur Vor- und Frühgeschichte, Band 1, Bonn 1997, str. 259.
4. Rejholcová M.: *Pohrebisko v Čakajovciach (9.–12. storočie)*. Analýza, Katalóg, 1995.

13P-34

EFFECT OF ZrO_2 AND ZnO ADDITION ON THE THERMAL EXPANSION, MOLAR VOLUME AND REFRACTIVITY OF BARIUM FREE CRYSTALLIN GLASSES

M. CHROMČÍKOVÁ^a, M. LIŠKA^{a,b},
S. MOLNÁROVÁ^a, A. KLEMENTOVÁ,
and M. MARTIŠ^a

^a *Vitrum Laugaricio- Joint Glass Center of Institute of Inorganic Chemistry SAS, Alexander Dubček University of Trenčín and RONA Lednické Rovne, Študentská 2, 911 50 Trenčín*, ^b *Faculty of industrial technology, Alexander Dubček University of Trenčín, Terézie Vansovej 54/45, 020 32 Púchov, SK*
chromcikova@tmuni.sk

High refractive index characteristic for crystallin

glasses is achieved by addition of components with high molar refractivity. Especially PbO and BaO are widely used in glass production as refractive index enhancing additives¹⁻³. Despite the ecological unacceptability, both these oxides are known to reduce the corrosion resistance of glass (resistance against leaching with aqueous media). The most likely candidates for replacement of BaO in crystallin glasses are the oxides of elements of the group IV of the periodic table, particularly ZrO_2 . These are known to significantly enhance the hydrolytic durability of glasses. On the other hand, the addition of these oxides results in a shift of the viscosity-temperature curve to higher values, increasing significantly the melting temperature with consequent impact on the production expenses¹⁻³. The unwanted action of group IV element oxides can be suppressed by addition of properly combined network-forming and network-modifying oxides.

The glasses derived from the composition of barium crystallin glass produced by RONA, Lednické Rovne by replacement of BaO by ZrO_2 and ZnO were prepared from analytical pure quality oxides and carbonates with the content of ZrO_2 ranging up to 3 wt.%. The refractive index, density and thermal expansion of all glasses were measured. The values of molar volume and molar refractive index were calculated. The dependence of these quantities on glass composition was expressed by a linear regression function. Moreover the same glasses were prepared from technological raw materials and the influence of minor components on the measured quantities was appreciated. The results enabled to optimize the chemical composition of barium free crystallin glass.

This work was supported by the Slovak Grant Agency for Science through the grant No. 1/0218/03 and by Science and Technology Assistance Agency under the contract No. APVT-51-010402.

REFERENCES

1. Doremus R. H.: *Glass Science*, 2. vyd. J.Wiley & Sons, New York 1994.
2. Paul A.: *Chemistry of Glasses*. Chapman & Hall, London 1982.
3. Shelby J. E.: *Introduction to Glass Science and Technology*. The Royal Soc. Chem., Cambridge 1997.

13P-35**PRIEBEH KORÓZIE SKIEL S OBSAHOM ZrO₂****IVETA STAŇOVÁ, JANA PAGÁČOVÁ
a ALFONZ PLŠKO**

*Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií Trenčianskej univerzity
Alexandra Dubčeka v Trenčíne, T. Vansovej 1054 / 45,
020 32 Púchov
istanova@fpt.tnuni.sk*

Pre koróziu skiel vo vode sú v literatúre uvádzané dva základné procesy. Pre vylúhovanie alkálií sa uvažuje difúzny mechanizmus a o prechode matrice skla sa uvažuje ako o rozpúšťaní. V oboch prípadoch sa predpokladá vznik gélovej vrstvy na povrchu korodovaných skiel¹⁻³. Jej vlastnosti sú pre priebeh korózie limitujúce^{4,5}.

Z pohľadu týchto mechanizmov sme sledovali priebeh korózie skiel v sústave Na₂O-K₂O-CaO-Si₂O-ZrO₂ s obsahom ZrO₂ v rozsahu 0–1,17 mol. %. Sledovali sme vylúhovanie Na⁺, K⁺, Ca²⁺ a SiO₂. Odolnosť voči korózii ako závislosť na pomere ZrO₂ / CaO nie je lineárna, ale na krivkách závislosti množstva vylúhovaných iónov na pomere ZrO₂ / CaO sa objavuje maximum. Rovnaký priebeh vykazuje aj rozpúšťanie SiO₂. Priebeh vylúhovania je možné posúdiť z časových závislostí pre jednotlivé sklá. Na základe nich je možné konštatovať, že po počiatocnom štádiu, pre ktoré je možné prijať predpoklad difúzneho mechanizmu, dochádza k takým zmenám, ktoré nasvedčujú, že nastáva spätná reakcia. Z rozdielov priebehu korózie je možné uzavrieť, že sa v závislosti na pomere ZrO₂ / CaO menia vlastnosti gélových vrstiev, ktoré vznikajú na povrchu korodovaných skiel. Tiež je možné konštatovať, že počas procesu korózie dochádza k zmenám vlastností vznikajúcich gélových vrstiev. Zmeny charakteru vznikajúcich gélových vrstiev sme sledovali meraním priepustnosti a indexu lomu korodovaných povrchov.

Na základe zistených závislostí môžeme konštatovať, že koróziu vznikajúce gélové vrstvy po určitom čase korózie menia svoju štruktúru v dôsledku toho, že dosiahnu určitú kritickú hrúbku. To vedie k ich roztrhaniu alebo kryštalizácii. Zároveň je možné konštatovať, že ZrO₂ zostáva vo vznikajúcej gélovej vrstve.

LITERATÚRA

1. Helebrant A., Matoušek J.: *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 C1, 207 (1995).
2. Staňová I., Plško A., Pagáčová J., Šibíková K.: *V. Seminár: Priprava keramických materiálov, Herľany, jún 2003*, zborník, str. 122.
3. Staňová I., Plško A., Pagáčová J., Šibíková K.: *The 8th international conference "Theoretical and Experimental Problems of Materials Engineering", Prievidza, september 2003*, zborník na CD.
4. White W. B.: *Theory of Corrosion of Glass and Ce-*

- ramics*, str. 1, In: *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*, (D. E. Clark, B. K. Zaitos, ed.). NOYES PUBLICATIONS, New Jersey 1992.
5. Matěj J., Hlaváč J.: *Silikáty* 3, 235 (1966).

13P-36**ŠTÚDIUM TERMICKEJ STABILITY
OXIDOVÝCH SKIEL POMOCOU INDUKČNEJ
PERIODY KRYŠTALIZÁCIE****KATARÍNA NEMČEKOVÁ^a, PETER ŠIMON^b
a EUGEN JÓNA^a**

*^a Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií, Trenčianská Univerzita
Alexandra Dubčeka, 020 32 Púchov, ^b Katedra fyzikálnej
chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenská Technická Univerzita, 812 37 Bratislava,
Slovensko
nemcekova@fpt.tnuni.sk, simon@cvt.stuba.sk*

Na vyhodnotenie termickej stability oxidových skiel oproti kryštalizácii sa použilo nové kritérium založené na indukčnej perióde kryštalizácie¹. Boli pripravené tri sklá so zložením Li₂O.2SiO₂ (a), Li₂O.2SiO₂.0,03 TiO₂ (b) a Li₂O.2SiO₂.0,1 TiO₂ (c) a platnosť použitých kritérií bola zisťovaná aplikáciou na týchto sklách. Výsledky sa porovnali s kritériami založenými na charakteristických teplotách resp. aktivačných energiách² a potvrdili, že sklá s TiO₂ sú stabilnejšie voči kryštalizácii než sklá bez TiO₂.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA 1/0218/03.

LITERATÚRA

1. Šimon P., Kolman L.: *J. Thermal Anal. Calorimetry* 64, 813 (2001).
2. Jóna E., Nemčeková K., Plško A., Ondrušová D., Šimon P.: *J. Thermal Anal. Calorimetry* 76, 85 (2004).

13P-37**STUDIUM VLIVU PROSTŘEDÍ NA TVORBU A
CHARAKTER MICEL POVRCHOVĚ AKTIV-
NÍCH LÁTEK****H. STRNADOVÁ^a, L. KVÍTEK a T. NEVĚČNÁ**

*^aKatedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, Tr. Svobody
8, 771 46 Olomouc
hanka_795@hotmail.com*

Molekuly povrchově aktivních látek (PAL) jsou ve většině případů schopné sdružovat se nad určitou koncentrací.

rací PAL, tzv. kritickou micelární koncentrací (CMC), do micel. CMC je stanovitelná širokou řadou fyzikálně chemických metod. Dostupnost těchto hodnot v literatuře je omezena pouze na nejčastěji používané PAL a většina byla získána konduktometricky nebo měřením povrchového napětí. Micely jsou využívány např. v technologických mycích procesech, ale také v separačních analytických procesech. Studium vzniku a chování micel PAL v závislosti na prostředí, přináší možnost zlepšení separačních schopností těchto metod upravením podmínek pro měření založených na principu kapilární micelární elektroforézy.²

Studované PAL byly vybrány ze tří typových skupin¹: anionické (SDS, SDBS, SHS), kationické (CTAB) a neionické (Tweeny a Tritony X). Roztoky vybraných povrchově aktivních látek byly studovány měřením povrchového napětí metodou odtrhávání kroužku podle De Nouye, měřením viskozity rotačním viskozimetrem se dvěma sousými válci, konduktometricky a pomocí statického a dynamického rozptylu světla.

Získané hodnoty kritických micelárních koncentrací různými metodami jsou ve shodě s dříve publikovanými hodnotami v literatuře, pokud jsou dostupné. Jejich odchylky od uvedené publikované hodnoty byly závislé na použité měřicí metodě, v závislosti na tom, jak velké útvary je schopna detekovat a tedy na stadiu tvorby micel.

LITERATURA

1. Šmidrkal J.: Chem. Listy 93, 421 (1999).
2. Pramauro E., Pelizzetti E.: *Surfactants in Analytical Chemistry*. Elsevier 1996.

13P-38

STUDIUM FÁZOVÝCH ROZHRANÍ PEVNÁ LÁTKA – KAPALINA

JANA VOJTĚCHOVSKÁ, LIBOR KVÍTEK a JAN LASOVSKÝ

*Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, Třída Svobody 8, 771 46 Olomouc
jvojtchovska@volny.cz*

Technologický proces mytí patří mezi nejdůležitější operace při výrobě polovodičových součástek. Univerzálním postupem pro studium charakteristik povrchu materiálů (které jsou určující pro jejich mytí) je měření dynamického kontaktního úhlu Wilhelmyho metodou¹. Z měření hodnoty kontaktního úhlu lze získat údaje o povrchové energii (čistotě povrchu), měření v dynamickém režimu (hysterezní křivky) poskytuje další informace o fyzikálním a chemickém stavu povrchu (nerovnost, fyzikálně nebo chemicky adsorbované nečistoty...)². Pro stanovení povrchových energií, čistého Si připraveného řezáním drátovou technologií, oboustraně leštěného Si pomocí SiO₂ v alkalickém prostředí a skla (srovnávací hladký povrch),

byly na těchto materiálech měřeny dynamické kontaktní úhly řady kapalin, které jsou pro tyto analýzy standardně používány (dest. voda, alkany, ethylenglykol, glycerol, methylenjodid, formamid, α -bromnaftalen, ...). Výsledky měření byly využity pro výpočet povrchové energie studovaných materiálů. V současné době existují asi tři nejpoužívanější teorie pro stanovení povrchové energie pevných látek z hodnot kontaktních úhlů jedné nebo více kapalin: Fowkesova teorie (tzv. "acid-base" neboli teorie vícesložkového povrchového napětí)³⁻⁵, Neumannova teorie EQS ("equation of state")^{5,6} a klasická Zismanova analýza⁷ (hledání kritického povrchového napětí). Experimentální výsledky byly zpracovány podle existujících tří teorií a vzájemně byly porovnány⁸. Analýza dat ukázala na potřebnost zpřesnění vlivu drsnosti povrchu (odráží se v hysterezi křivek) na stanovené hodnoty povrchové energie.

LITERATURA

1. Holmberg K., Shah D. O., Schwuger M. J.: *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, díl 1, 2. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2002.
2. Paterson A., Robin M., Fermigier M., Jenffer P., Hulin J. P.: *J. Petrol. Sci. Eng.* 20, 127 (1998).
3. Fowkes F. M.: *Ind. Eng. Chem.* 56, 40 (1964).
4. Jańczuk B., Wójcik W., Zdziennicka A.: *J. Colloid Interface Sci.* 157, 384 (1993).
5. Kwok D.Y., Neumann A.W.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 81, 167 (1999).
6. Kwok D.Y., Neumann A.W.: *Colloids Surf., A* 161, 31 (2000).
7. Extrand C.W., Kumagai Y.: *J. Colloid Interface Sci.* 191, 378 (1997).
8. Della Volpe C., Maniglio D., Brugnara M., Siboni S., Morra M.: *J. Colloid Interface Sci.* 271, 434 (2004).

13P-39

GELÁCIA VODNÝCH ROZTOKOV KYSELINY KREMIČITEJ

ALFONZ PLŠKO, JANA PAGÁČOVÁ, IVETA STAŇOVÁ a MÁRIA SVÍTKOVÁ

*Katedra chémie a technológie anorganických materiálov, Fakulta priemyselných technológií Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne, T. Vansovej 1054 / 45, 020 32 Púchov
plscko@fpt.tnuni.sk*

Porézny SiO₂ pripravovaný geláciou vodných sólov alebo roztokov kyseliny kremičitej je materiál s veľmi širokým použitím od klasického silikagélu, cez použitie ako nosič katalyzátorov, plnivo do gúm a plastov, ale aj vo farmaceutickom priemysle a kozmetike. V poslednom období sa rozširuje oblasť použitia porézneho SiO₂

v špeciálnych materiáloch ako sú anorganicko-organické polyméry, nanomateriály, ale aj materiály s funkčnými povrchmi. Pre vyššie spomenuté aplikácie je často rozhodujúca čistota, definovaná morfológiou pripraveného produktu a možnosť riadiť štruktúru na molekulárnej, ale aj nadmolekulárnej úrovni¹.

Klasickým spôsobom prípravy porézneho SiO₂ je gelácia vodných sôlov SiO₂ pripravených z roztokov kremičitanov sodných, kde sa ako hlavné faktory ovplyvňujúce výsledne vlastnosti ukázali hodnota pH, teplota, časový priebeh zrážania, ale aj počiatočné pH zrážaného roztoku². Zistili sme závislosti merného povrchu, distribúcie pórov a koncentrácie –OH skupín na povrchu v závislosti od spôsobu zrážania, hodnoty pH, pri ktorej prebieha zrážanie a teploty zrážania. Nevýhodou tohto spôsobu je, že výsledný produkt vždy obsahuje sodík.

Alternatívnym postupom je príprava porézneho SiO₂ z čistých vodných roztokov kyseliny kremičitej, kde sa ako rozhodujúci faktor pre ovplyvňovanie výsledných vlastností pripravených materiálov sledovala hodnota pH, pri ktorej prebieha gelácia. Priebeh gelácie sme sledovali použitím komplexov Co, ktoré sme využili ako stopovače³. Zistili sme aj výrazný vplyv látok prítomných v roztoku. Rozhodujúcim pre posúdenie vplyvu týchto látok je možnosť reakcie s –OH skupinami polymerizujúcej kyseliny kremičitej. Týmto sa dá ovplyvniť jednak priebeh gelácie, ale aj morfológia výsledných produktov. Pripravili sme celistvé materiály, porézne materiály, ale aj vláknite amorfné materiály a kryštalické materiály⁴.

LITERATÚRA

1. Winyall M. E.: Appl. Ind. Catal. 3, 43 (1984).
2. Plško A., Staňová I., Pagáčová J., Jóna E.: The thirteenth joint seminar "Development of materials science in research and education" DMS - RE 2003, Račkova dolina, september 2003, str. 63.
3. Pagáčová J., Plško A., Staňová I., Svítková M.: Mater. Eng. 11, 89 (2004).
4. Rao C. N. R., Deepak F. L., Gundiah G., Govindaraj A.: Prog. Solid State Chem. 31, 5 (2003).

13P-40

PRIEBEH GELÁCIE VODNÝCH ROZTOKOV KYSELINY KREMIČITEJ

**MÁRIA SVÍTKOVÁ, JANA PAGÁČOVÁ
a ALFONZ PLŠKO**

Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií Trenčianskej univerzity
Alexandra Dubčeka v Trenčíne, T. Vansovej 1054 / 45,
020 32 Púchov
svitkova@fpt.tnuni.sk

Pre prípravu materiálov požadovaných vlastností je potrebné poznať priebeh reakcií, ktoré vedú k výsledným

produktom. Zvlášť je to potrebné pri príprave materiálov metódou sól-gél. Pri príprave materiálov na báze SiO₂ z vodných roztokov kyseliny kremičitej metódou sól-gél sú rozhodujúcimi reakcie polymerizácie, ktoré vedú k vzniku sólu, následne gélu a po tepelnom spracovaní k výslednému materiálu.

Priebeh týchto reakcií sme sledovali pri rôznych hodnotách pH, za použitia solí Co ako stopovačov¹⁻³. Rôzne hodnoty pH pri gelácii sa dosiahli šiestimi rôznymi prídavkami NH₃. Vzniknuté gély sme teplotne spracovali pri teplotách 120 až 500 °C s krokom 50 °C. Boli namerané reflexné spektrá vzoriek xerogélov po tepelnom spracovaní v rozsahu 340–900 nm. Priebeh gelácie sa posudzuje zo zmeny spektier CoO₆ koordinačného polyédra⁴, ktorý je ovplyvnený zmenami SiO₂ matrice. Táto metóda umožňuje sledovať vývoj štruktúry gélov po tepelnom spracovaní na molekulárnej úrovni a zároveň kvantifikovať vplyv podmienok prípravy gélov na priebeh gelácie. Zistené výsledky sa dávajú do súvislostí s meraniami DSC a DTA skúmaných vzoriek.

LITERATÚRA

1. Pagáčová J., Plško A., Staňová I., Svítková M.: V. Seminára Príprava keramických materiálov, Herľany, jún 2003, zborník, str. 69.
2. Pagáčová J., Plško A., Staňová I., Svítková M.: The 8th international conference "Theoretical and Experimental Problems of Materials Engineering", Prievidza, september 2003, zborník na CD.
3. Pagáčová J., Plško A., Staňová I.: The thirteenth joint seminar "Development of Materials Science in Research and Education" DMS - RE 2003, Račkova dolina, september 2003, zborník, str. 53.
4. Boos A., Pourroy G., Rehspringer J. L., Guille J. L.: J. Non-Cryst. Solids 176, 172 (1994).

13P-41

VPLYV pH A TEPLoty NA POROZITU A DISTRIBÚCIU PÓROV SiO₂ PRIPRAVENÉHO Z ALKALICKÉHO ROZTOKU KREMIČITANU SODNÉHO

**JANA PAGÁČOVÁ, IVETA STAŇOVÁ,
ALFONZ PLŠKO a EUGEN JÓNA**

Katedra chémie a technológie anorganických materiálov,
Fakulta priemyselných technológií Trenčianskej univerzity
Alexandra Dubčeka v Trenčíne, T. Vansovej 1054 / 45,
020 32 Púchov
pagacova@fpt.tnuni.sk

Porézny SiO₂ v poslednom období nachádza stále väčšie použitie. Pre mnohé aplikácie sú dôležité jeho merný povrch ale aj distribúcia pórov. Pri gelácii v kyslom prostredí je uprednostňovaná tvorba lineárnych reťazcov,

kým v neutrálných a zásaditých prostředích sa uprednostňuje tvorba guľových častíc. Priebeh gelácie sa prejaví na vlastnostiach výsledného produktu. Preto je potrebné poznať a kvantifikovať faktory, ktoré ovplyvňujú jeho vlastnosti¹.

Študovali sme systém alkalických kremičitanov s pomerom $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$, ktorý je značne odlišný od pomerov pre vodné sklo².

Sledovali sme závislosť merného povrchu a distribúcie pórov v závislosti od pH, pri ktorom prebieha zrážanie, teploty a postupu zrážania.

Merné povrchy skúmaných vzoriek sa pohybujú v rozsahu 183–733 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Čím je hodnota pH, pri ktorej prebieha zrážanie nižšia, tým je vyšší merný povrch, ale distribúcia veľkosti pórov sa pre nízke hodnoty pH výrazne posúva do oblasti mikropórov.

Zistili sme, že teplota zrážania a postup zrážania nemajú výraznejší vplyv na merný povrch a distribúciu pórov pripraveného SiO_2 .

Zo zistených závislostí môžeme konštatovať, že najväčší vplyv na porozitu a distribúciu pórov má pH, pri ktorom prebieha zrážanie. Môžeme konštatovať, že gelácia, pri ktorej je dominantný mechanizmus tvorby lineárnych reťazcov vedie k vysokým merným povrchom a mikropórom. Pri zmene podmienok smerom k tvorbe guľových častíc sa znižuje merný povrch a distribúcia pórov sa mení v prospech makropórov.

LITERATÚRA

1. Winyall M. E.: Appl. Ind. Catal. 3, 43 (1984).
2. Plško A., Staňová I., Pagáčová J., Jóna E.: The thirteenth joint seminar "Development of Materials Science in Research and Education" DMS - RE 2003, Račková dolina, september 2003, zborník, str. 63.

13P-42

OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY MEZOSTRUKTURNÍHO HLINITÉHO MATERIÁLU

**MARKÉTA CHROMÁ^a, JIŘÍ PINKAS^a
a HERBERT W. ROESKY^b**

^aKatedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Česká republika, ^bInstitut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-370 77 Göttingen, Germany
jpinkas@chemi.muni.cz

Mezoporézní materiály¹⁻⁵ jsou pevné látky s velikostí průměru pórů v rozmezí od 2 do 50 nm. Do této skupiny látek zahrnujeme vedle anorganických xerogelů (silikagel) a jílů rovněž mezoporézní molekulová síta, objevená vědci Mobil Research and Development Corporation, jež jsou v literatuře označovaná jako MCM (Mobil Composition of

Matter). Jedná se o pevné látky s velkým povrchem a pravidelným uspořádáním válcovitých pórů (popř. anorganických vrstev) jednotného průměru, přičemž stěny těchto pórů jsou amorfní.

Mezoporézní materiály připravujeme tzv. supramolekulárním templátováním^{1,2} s použitím tenzidu, který během syntézy vytváří supramolekulární seskupení (micely) a interakcemi s molekulami prekurzoru organizuje anorganický materiál, vyplňuje vzniklé póry a tím usnadňuje tvorbu mezostruktur. Odstranění tenzidu z pórů mezostrukturálního materiálu (kalcinací, extrakcí, popř. působením ozonu) pak vede ke vzniku mezoporézního materiálu.

V našem případě jsme se rozhodli optimalizovat přípravu mezostrukturálního hlinitého materiálu, který jsme připravovali metodou homogenního srážení močovinou⁶ v přítomnosti anionického geminálního tenzidu⁷ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{PO}(\text{OH})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OPO}(\text{OH})\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ jako templátu. Uvedená příprava je stejně jako ostatní přípravy těchto materiálu ovlivňována velkým množstvím reakčních parametrů. V naší práci jsme se pokusili zjistit, jakým způsobem ovlivňují rychlost a průběh přípravy a rovněž výsledné uspořádání mezostrukturálního hlinitého materiálu následující reakční parametry: rozpustnost tenzidu, způsob vysrážení mezostrukturálního materiálu, míchání a hodnota pH reakční směsi, volby reakční teploty, délky zahřívání a anorganického prekurzoru a dále molární poměr výchozích látek.

Průběh přípravy jsme sledovali především pomocí rentgenové práškové difrakce a dále pak pomocí ²⁷Al a ³¹P MAS-NMR spektroskopie a elementární analýzy. Souhrn výsledků pak vedl k optimalizaci původní přípravy a byl již úspěšně využit při přípravě mezostrukturálního chromitého, zirkoničitého, měďnatého, nikelnatého, kobaltnatého a lanthanitého materiálu.

Tato práce byla finančně podporována GA ČR (203/01/1533).

LITERATURA

1. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.: Nature 359, 710 (1992).
2. Ying J. Y., Mehnert Ch. P., Wong M. S.: Angew. Chem. Int. Ed. 38, 57 (1999).
3. Ciesla U., Schüth F.: Microporous Mesoporous Mater. 27, 131 (1999).
4. Schüth, F., Schmidt W.: Adv. Mater. 14, 629 (2002).
5. He X., Antonelli D.: Angew. Chem. Int. Ed. 41, 214 (2002).
6. Yada M., Machida M., Kijima T.: Chem. Commun. 769 (1996).
7. Novoměstská V., Herrmann E., Lubal P., Příhoda J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 66, 621 (2001).

13P-43**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE KOLOIDNÍCH ČÁSTIC STŘÍBRA****ALEŠ PANÁČEK a LIBOR KVÍTEK**

*Katedra fyzikální chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 26, 77146 Olomouc, Česká republika
panacek@prfnw.upol.cz*

Koloidní částice stříbra tvoří díky svým unikátním vlastnostem významnou skupinu látek v oblasti nanomateriálů používaných v mnoha nanotechnologických aplikacích. Mezi typické příklady patří jejich využití v katalýze¹ a příprava nových vodivých materiálů v mikroelektronice². Z oblasti základního výzkumu je dnes již klasickým příkladem povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS)³. V biologických a lékařských vědách nachází tyto částice uplatnění pro své antibakteriální účinky⁴.

Z celé řady možností přípravy kovových částic stříbra nanometrových rozměrů se velice často používá metoda redukce stříbrné soli vhodnou redukční látkou⁵. Velikost získaných částic je v tomto případě ovlivněna typem stříbrné soli a použité redukční látky. Použití komplexních sloučenin stříbra s různou stabilitou komplexu nabízí společně s typem použité redukční látky možnost řízené přípravy koloidních částic stříbra dané velikosti. Změnou koncentrace komplexotvorného činidla v reakčním systému lze připravit více či méně stabilní komplexy a jejich redukci vybranou redukční látkou pak částice s různou velikostí⁶.

Jednou z možností řízené přípravy koloidních částic stříbra z hlediska jejich velikosti, která je používána na našem pracovišti, je redukce komplexního kationtu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ látkami sacharidové povahy (arabiosa, laktosa, ribosa, galaktosa). Změnou koncentrace komplexotvorného činidla (NH_3) v rozmezí 0,2 až 0,005 mol.l⁻¹ v reakčním systému a typem použité redukční látky byly připraveny částice stříbra jejichž velikostní distribuce se v průměru pohybovala v rozmezí 40–400 nm.

K charakterizaci velikostní distribuce připravovaných částic stříbra byly použity metody dynamického rozptylu světla (DLS), mikroskopie atomárních sil (AFM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a UV/VIS absorpční spektrometrie.

LITERATURA

1. Shiraishi Y., Toshima N.: *J. Mol. Catal., A* 141, 187 (1999).
2. Ducamp-Sanguesa C., Herrera-Urbina R., Figlarz M.: *J. Solid State Chem.* 100, 272 (1992).
3. Moskovits M.: *Rev. Mod. Phys.* 57, 783 (1985).
4. Gibbs R. J., : *Silver colloids Do they work?* Newark. (1999).
5. Creighton J. A., Blatchford C. G.: *J. Chem. Soc., Fa-*

raday Trans. 75, 790 (1979).

6. Kvítel L., Pucek R., Píkal P., Novotný R.: *Acta Univ. Palacki. Olomouc., Fac. Rerum Natur. Chemica* 38, 33 (1999).

13P-44**PREPARATION OF VERMICULITE NANOPARTICLES USING THERMAL HYDROGEN PEROXIDE DELAMINATION****ZDENĚK WEISS, MARTA VALÁŠKOVÁ, JANA SEIDLEROVÁ, and ONDŘEJ ŠUSTAI**

Institute of Materials Chemistry, Technical University Ostrava, 708 33 Ostrava-Poruba

Natural powdered Mg-vermiculite (Letovice, Czech Republic) with the particles less than 5 μm and the following composition $(\text{Mg}_{0.35}\text{Ca}_{0.01}\text{K}_{0.01})(\text{Mg}_{2.39}\text{Fe}^{3+}_{0.51}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Al}_{0.08})(\text{Si}_{2.64}\text{Al}_{1.33}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times 4.97 \text{H}_2\text{O}$ was used for investigation of delamination effect after 30 % hydrogen peroxide and/or microwave treatment (600 W). After 40 minutes microwave treatment of Mg-vermiculite sample, decreasing of the peak intensity of the 002 diffraction (70 % of the intensity of non-treated sample) and 20 % mass weight loss were observed. However, the microwave treated sample exhibits a significant rehydration ability because only 4 % mass weight loss was determined after 30 minutes. More pronounced reduction of the peak intensity of the 002 diffraction was observed (there is only 14 % of the intensity of non-treated sample) after treatment of the sample with hydrogen peroxide (30 min, 80 °C) and consequently with the microwave radiation. The sample also exhibits 19 % mass weight loss and significant rehydration ability after treatment because only 2 % mass weight loss was observed after 30 minutes. Reduction of the peak intensity of basal dif-fractions is caused by delamination of vermiculite particles. In this case, the hydrogen peroxide treatment is decisive for delamination and we suggest at least two possibilities for fixation of peroxide in the Mg-vermiculite structure: (1) Intercalation of peroxide molecules into the interlayer (addition of peroxide molecules to water molecules), and (2) Substitution of H_2O_2 molecules for H_2O molecules. Combined thermal peroxide treatment at 80 °C and following microwave treatment cause the significant degree of Mg-vermiculite delamination.

13P-45**SONOCHEMICKÁ PŘÍPRAVA OXIDICKÝCH MATERIÁLŮ****VENDULA REICHLVÁ a JIŘÍ PINKAS**

Masarykova univerzita, přírodovědecká fakulta, katedra anorganické chemie, Kotlářská 2, 611 37 Brno
 jpinkas@chemi.muni.cz

Sonochemie využívá nový způsob aktivace chemických reakcí za použití ultrazvuku. Podmínkou pro uskutečnění takové iniciace je přítomnost kapaliny, která zprostředkovává přenos energie. Zvukové vlny způsobují v rozpouštědle periodickými tlakovými změnami tzv. bublinový kolaps. Adiabatická imploze bublin je doprovázena krátkodobým lokálním zvýšením teploty a tlaku na extrémně vysoké hodnoty. Takto navozené podmínky vedou k rozkladu přítomných prekurzorů za vzniku nových látek. Zmíněná metoda je studována jako možná cesta k přípravě různých oxidů, sulfidů a karbidů v nanoskopické formě z molekulárních prekurzorů.

Zaměřili jsme se na přípravu oxidů Cu, Fe a Al v prostředí organických rozpouštědel. Z hlediska chemické reaktivity jsme studovali dva rozdílné typy rozpouštědel. Molekulární prekurzory použité při reakcích v inertním tetraethylenglykol dimethyletheru (hexafluoroacetylacetonát měďnatý, acetylacetonát měďnatý, hlinitý a železitý a isopropoxid hlinitý) poskytovaly amorfni oxidické produkty. Kalcinace prášků získaných z železitých nebo hlinitých β -diketonátů a z isopropoxidu hlinitého vedla ke vzniku Fe_2O_3 (hematit) nebo Al_2O_3 (korund). Sonolytické reakce provedené v prostředí reaktivního tri(*n*-butyl)fosfátu s isopropoxidem hlinitým nebo acetylacetonátem hlinitým vedly k amorfním s produktům, které jsme po kalcinaci identifikovali pomocí rentgenové práškové difrakce jako fosforečnan hlinitý. Volbou rozpouštědla lze tedy řídit sonochemické reakce ke vznik různých produktů.

Všechny získané látky jsme charakterizovali pomocí elementární analýzy, termické analýzy, rentgenové práškové difrakce, elektronové rastrovací mikroskopie a kvalitativní EDAX analýzy.

Tato práce byla finančně podporována grantem GA ČR 203/04/0296.

LITERATURA

1. Mason T. J., ed.: *Sonochemistry*. Oxford University Press, 1999.
2. Nikitenko S. I., Moisy P., Seliverstov A. F.: *Ultrasonics Sonochem.* 10, 95 (2003).

13P-46**VRSTEVNATÉ FENYLFOSFONÁTY NĚKTERÝCH KOVŮ S FUNKČNÍMI SKUPINAMI NA BENZENOVÉM JÁDŘE****JAN SVOBODA, VÍTEZSLAV ZIMA, KLÁRA MELÁNOVÁ a LUDVÍK BENEŠ**

Společná laboratoř chemie pevných látek ÚMCH AV ČR a Univerzity Pardubice, Studentská 84, 532 10 Pardubice
 Jan.Svoboda@upce.cz, Vitezslav.Zima@upce.cz,
 Klara.Melanova@upce.cz, Ludvik.Benes@upce.cz

Hydrotermální syntézou při 180 °C za autogenního tlaku nebo srážením za definovaných podmínek (rozpouštědlo, pH, teplota) byly připraveny nové fenylfosfonáty vápníku, zinku, mědi a železa. Benzenové jádro fenylfosfonátů je v těchto sloučeninách funkcionalizováno skupinami R = $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ v *para* poloze k fosfonátové skupině.

Fenylfosfonáty odpovídajících kovů byly připraveny reakcí jejich solí s volnými funkcionalizovanými fenylfosfonovými kyselinami. Syntéza těchto kyselin vycházela z příslušně substituovaných aromatických aminů, které byly převedeny na příslušný diazoniumtetrafluoroborát^{1,2}. V modifikovaném postupu byl diazoniumtetrafluoroborát přidáván do míchané směsi katalyzátoru (měďné soli) a roztoku chloridu fosforitého v ethylacetátu.

Připravené látky byly charakterizovány energiově-disperzní rentgenovou fluorescenční analýzou, termogravimetrickou analýzou a práškovou rentgenovou difrakcí. Z hodnot mezivrstvé vzdálenosti a v analogii s již popsány organofosfonáty těchto kovů lze usuzovat na strukturu těchto látek. Ta je tvořena vrstvy složenými z polyedrů MO_x (M = atom kovu), z níž do mezivrstvého prostoru směřují skupiny $\text{O}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$. Jak vyplývá z termogravimetrické analýzy, jsou v řadě těchto látek přítomny v mezivrstvě prostoru i molekuly vody.

LITERATURA

1. Doak G. O., Freedman L. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5658 (1951).
2. Doak G. O., Freedman L. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 753 (1952).

13P-47

KOMPOZIT NA BÁZI ALKALICKY AKTIVOVANÝCH ALUMOSILIKÁTŮ

PAVEL ROVNANÍK^a, PATRIK BAYER^b
a PAVLA ROVNANÍKOVÁ^b^aÚstav stavební mechaniky FAST VUT v Brně, Veveří 95, 602 00 Brno, ^bÚstav chemie FAST VUT v Brně, Žižkova 17, 602 00 Brno

rovnanik.p@fce.vutbr.cz, bayer.p@fce.vutbr.cz, rovnanikova.p@fce.vutbr.cz

Alkalicky aktivované alumosilikáty (AAAS) představují stavební pojivo, které má odlišné vlastnosti v porovnání s pojivem na bázi portlandského slínku. AAAS se vyznačují krátkou dobou tuhnutí, vysokými pevnostmi, korozní odolností a odolností proti působení vysokých teplot, kdy vzniká keramická vazba^{1,2}.

Pro alkalickou aktivaci byla vybrána vysokopecní granulovaná struska (NH, a.s., Ostrava) s měrným povrchem 380 m².kg⁻¹, obsahující 32,7 % SiO₂ a 6,6 % Al₂O₃. Alkalickým aktivátorem byl sušený silikát sodný PORTIL A (fa Henkel, SRN) se silikátovým modulem M_s = 2,03. Plnivem byla vysokopecní struska s granulometrií 0/4 mm a 4/8 mm (fa Destro, s.r.o., Kladno). Složky byly smísены v poměru 1 díl granulované jemně mleté strusky, 1,5 dílu strusky s velikostí zrn 0/4 mm, 1,5 dílu strusky s velikostí zrn 4/8 mm a 0,2 dílu sušeného silikátu PORTIL A. K této směsi bylo přidáno 0,45 dílu vody a směs byla řádně zhomogenizována a uložena do forem velikosti 40×40×160 mm. Po 1 dnu byla zatvrdlá zkušební tělesa vyjmuta z forem a polovina z nich byla uložena do vody. Po 6 a 27 dnech pak byla u vzorků stanovena pevnost v tlaku a v tahu za ohybu. Pevnosti v tlaku vzorků uložených na vzduchu, resp. ve vodě byly 19,50 MPa, resp. 66,19 MPa.

Vzorky byly podrobeny také zkoumání elektronovým mikroskopem (SEM). Bylo zjištěno, že na styku některých struskových zrn s AAAS maticí dochází k reakci a vzájemnému propojení. Reakce kusové strusky s AAAS pojivem je však závislá na fyzikálním stavu zrna (amorfní × krystalický). Možnost přítomnosti obou fyzikálních stavů struskových zrn plniva je dána tím, že pochází ze zpracování staré ekologické zátěže. Kompozit na bázi odpadních, ale z hlediska složení ekologických, materiálů může v řadě aplikací silikátových stavebních pojiiv nahradit energeticky náročná pojiva na bázi portlandského slínku.

Tato práce byla finančně podporována grantem GA ČR 103/04/0139.

LITERATURA

1. Rovnaniková P., Bayer P., Pavlas R.: *Non-Traditional Cement and Concrete*, str. 43. Brno 2002.
2. Roy, D. M.: *Cem. Concr. Res.* 29, 249 (1999).

13P-48

PŘÍPRAVA ALUMINOFOSFÁTŮ Z CYKLICKÝCH HLINITOFOSFOREČNANOVÝCH SEKUNDÁRNÍCH STAVEBNÍCH JEDNOTEK

ZDENĚK MORAVEC a JIŘÍ PINKAS

Katedra anorganické chemie, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno
jpinkas@chemi.muni.cz

Snahou moderní anorganické chemie je připravit syntetické materiály podobné materiálům vyskytujícím se v přírodě a tyto nové materiály dále modifikovat tak, aby měly co nejuvhodnější chemické, mechanické, elektrické, optické a jiné vlastnosti.

Mezi látky, které v současné době nacházejí stále větší využití patří zeolity a syntetické materiály se strukturou analogickou struktuře zeolitů. Zeolity jsou zajímavé svou hlinitokřemičitanovou kostru obsahující kanálky nebo spojené dutiny. To jim umožňuje zachycovat z roztoku nebo z plynné fáze malé molekuly (např. vodu, CO₂ atd.). Isoelektronický vztah mezi AlSiO₄⁻ a AlPO₄ vede k tomu, že hlinitofosforečnany mají schopnost vytvářet dvou a třídímenzionální struktury, které jsou podobné zeolitům. Studují se možnosti, jak připravit tyto látky z předem připravených polyedrických molekul, které jsou obdobami tzv. sekundárních stavebních jednotek (SBU).

V této práci jsme se zaměřili na studium cyklického (S4R)organohlinitofosforečnanu [Me₂Al(μ-O₂)P(OSiMe₃)₂]₂ (cit.¹). Pro porovnání chemické reaktivity jsme využili dalších cyklických sloučenin [Me₂Al(μ-O₂)P(Bu)(OSiMe₃)₂]₂ (cit.²) a [Me₂Al(μ-O₂)PPh₂]₂ (cit.³), které mají reaktivní centrum na atom fosforu blokováno alkylovými resp. arylovými skupinami. Provedli jsme reakce s alkoholy, aminy a silanoly. V závislosti na acido-bazických vlastnostech a objemnosti reagentu došlo k polykondenzační nebo substituční reakci. Substituční reakce s 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentadionem vede za uvolnění methanu ke tvorbě cyklických molekul v nichž chelatace atomů hliníku vede ke zvýšení jejich koordinačního čísla na šest. Pevné produkty polykondenzačních reakcí byly charakterizovány pomocí NMR a infračervené spektroskopie, hmotnostní spektrometrie, termické analýzy, rentgenové práškové difrakce a elektronové rastrovací mikroskopie.

Tato práce byla finančně podporována grantem GA ČR (203/04/0296).

LITERATURA

1. Pinkas J., Chakraborty D., Yang Y., Murugavel R., Noltemeyer M., Roesky H. W.: *Organometallics* 18, 523 (1999).
2. Chakraborty D., Horchler S., Krätzner R., Varkey S. P., Pinkas J., Roesky H. W., Usón I., Noltemeyer M., Schmidt H. G.: *Inorg. Chem.* 40, 2620 (2001).
3. Corker J. M., Browning D. J., Webster M.: *Acta Cryst.* C52, 583 (1996).

13P-49

ŠTÚDIUM INTERAKCIÍ RÔZNYCH Ni²⁺-FORIEM MONTMORILLONITOV S PYRIDÍNOVÝMI DERIVÁTMI**EVA RUDINSKÁ^a, MARTA KUBRANOVÁ^b
a EUGEN JÓNA^a**

^aKatedra chémie a technológie anorganických materiálov, Fakulta priemyselných technológií, Trenčianská Univerzita Alexandra Dubčeka, 020 32 Púchov, ^bÚstav anorganického chémie, Slovenská Akadémia Vied, 842 36 Bratislava, Slovensko
rudinska@fpt.tnuni.sk

Termické metódy (TG, DTG, DTA), prášková difrakčná analýza a infračervené absorpčné spektrá sa použili pri štúdiu vzájomných interakcií rôznych Ni-foriem montmorillonitov („Cheto“, „Wyoming“) s hydroxypyridínmi (3-OHpy, 4-OHpy). Ukázalo sa, že pri zohrievaní v rozmedzí teplôt 20–700 °C prebiehajú tri deje. Prvý a druhý odpovedá úniku fyzikálne sorbovanému resp. chemicky viazanému OH-py, zatiaľ čo posledný súvisí s mriežkovou dehydroxyláciou. Interakcie medzi Ni-montmorillonitmi a OH-py sú hlavne Lewisovského typu.

Tvorba interkalátových komplexov v silikátových vrstevnatých mineráloch vytvára možnosť prípravy rôznych koordinačných zlúčenín, ktoré sa nedajú získať bežnými metódami.

13P-50

PROBLEMATIKA VAZEBNÝCH IZOTEREM CHLORIDŮ NA CEMENTOVOU PASTU**MARKÉTA CHROMÁ a PAVLA
ROVNANÍKOVÁ**

Ústav chemie FAST VUT v Brně, Žižkova 17, 602 00 Brno
chroma.m@fce.vutbr.cz, rovnanikova.p@fce.vutbr.cz

Chloridy jsou významným korozním činitelem pro ocelovou výztuž betonu a jejich přítomnost úzce souvisí

s životností železobetonových konstrukcí. Jejich transport v porézním systému cementové matrice je závislý na mnoha faktorech, zejména na velikosti a tvaru pórů a na teplotě. Je zřejmé, že vazebná kapacita chloridů v betonu má vliv na prahovou koncentraci chloridů, protože pouze nevázané nebo volné chloridy způsobují destrukci pasivního filmu na oceli. Transport chloridů v pórovém systému betonu je ovlivněn fyzikálním a chemickým vázáním chloridů na cementový tmel. Jedním z problémů při hledání vztahu mezi vázanými a volnými chloridy je složitě stanovení obsahu vázaných chloridů.

Předchozí běžná metoda pro stanovení vázaných chloridů totiž vycházela z odečtení množství volných chloridů od celkového obsahu chloridů v betonu analýzou pórového roztoku získaného za použití vysokého tlaku. Tang a Nilsson¹ tuto metodu nahradili stanovením vazebné kapacity pomocí adsorpce a následně desorpce chloridových iontů. Adsorpci chloridů prováděli z nasyceného roztoku Ca(OH)₂ se stoupající koncentrací chloridů a po ustavení adsorpční rovnováhy stanovili množství adsorbovaných chloridů. Fyzikálně vázané chloridy desorbovali do nasyceného roztoku Ca(OH)₂ a po ustálení rovnováhy stanovili obsah desorbovaných chloridů. Z rozdílů obsahu adsorbovaných a desorbovaných chloridů vypočítali množství vázaných chloridů.

V práci byla pozornost zaměřena na optimalizaci této metody, zejména na úpravu a zjednodušení původního složitějšího procesu sušení cementové pasty a problematiku oddělování roztoku od cementové pasty po ustálení adsorpční rovnováhy, kdy především stanovení množství odstraněného roztoku hraje důležitou roli při dalších stanoveních chloridů a výpočtech. Obsah zbytkových chloridů v původních roztocích a desorbovaných chloridů ve zkoumaných roztocích byl stanoven merkurimetricky. Úpravou a zjednodušením postupu stanovení vazebné kapacity se dosáhlo výrazného zrychlení získání výsledků a zejména jejich zpřesnění.

Příspěvek byl finančně podpořen grantem GA ČR 103/03/1350.

LITERATURA

1. Tang L., Nilsson L. O.: Cem. Concr. Res. 23, 247 (1993).

14P-01 ELEKTRODIFÚZNÍ DIAGNOSTIKA PROUDĚNÍ KAPALIN

**JAROSLAV TIHON, ONDŘEJ WEIN a VÁCLAV
SOBOLÍK**

Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135, 16502
Praha 6
tihon@icpf.cas.cz

Přístěnná oblast toku má zásadní význam pro studium různých turbulentních toků. Viskozitní síly zde hrají dominantní roli a silně ovlivňují strukturu turbulence. I přes pokrok dosažený ve vývoji nových měřicích technik (LDA, PIV), zůstává tato oblast proudění stále experimentálně obtížně přístupná. Informace o proudění v blízkosti stěny získané experimentální cestou jsou proto velmi cenné a slouží též jako vodítko pro posouzení výsledků numerických simulací přístěnné turbulence.

Pro mapování proudění v těsné blízkosti stěny se často používá elektrodifúzní metoda, jejíž princip a možné využití jsou popsány v přehledném článku¹. Výhodou této metody je to, že čidlo zabudované do stěny nikterak neovlivňuje proudění ve své bezprostřední blízkosti. Tato měřicí technika se od svého zavedení na počátku šedesátých let postupně vyvíjela. Zdokonalila se především technologie zhotovování čidel^{2,3} a úspěšně byly řešeny též některé otázky týkající se dynamického chování elektrodifúzních čidel⁴.

V této práci jsou popsány dvě hlavní techniky, které se v současnosti využívají ke zhotovování směrově citlivých elektrodifúzních čidel a současně je na několika příkladech ilustrováno použití těchto čidel pro studium toku v blízkosti stěny (detekce reverze toku, mapování recirkulačních oblastí, určení přechodu proudění do turbulentního režimu, studium struktury přístěnné turbulence).

Tento výzkum je finančně podporován GA ČR v rámci grantových projektů 101/04/0745 a 104/04/0826.

LITERATURA

- Hanratty T. J., Campbell J. A.: *Measurement of wall shear stress, in Fluid Mechanics Measurements* (ed. by R.J.Goldstein). Hemisphere Publ. Corp., Washington 1983.
- Wein O., Sobolík V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 52, 2169 (1987).
- Sobolík V., Tihon J., Wein O., Wichterle K.: *J. Appl. Electrochem.* 28, 329 (1998).
- Tihon J., Tovčigrečko V., Sobolík V., Wein O.: *J. Appl. Electrochem.* 33, 577 (2003).

14P-02 VZESTUPNÁ RYCHLOST A ŠTĚPENÍ BUBLIN V PROUDÍCÍ KAPALINĚ

LENKA KULHÁNKOVÁ a KAMIL WICHTERLE

Katedra chemie, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 708 33 Ostrava
wih15@vsb.cz, lenka.kulhankova@vsb.cz

Probublávaná kapalina se vyskytuje v mnoha průmyslových procesech. Setkáváme se s ní při absorpci, při reakcích kapalina – plyn, ale i při mechanických operacích jako je míchání či flotace. V metalurgii se s ní setkáváme při loužení hornin, ale také v moderních ocelářských procesech. Specifikem zde jsou velké rozdíly statického tlaku ve sloupci kapaliny, a tedy i zvětšování objemu stoupajícího plynu. Náš výzkum je zaměřen na studium tvaru, rychlosti a stability bubliny v proudící kapalině.

Hydrodynamická analýza založená na znalosti kinematické viskozity roztaveného železa ukazuje, že proudění je charakterizováno velkým Reynoldsovým číslem, a že tvar bubliny bude určen poměrem povrchového napětí k hustotě. Tyto veličiny pro roztavené železo jsou překvapivě blízké hodnotám pro vodu², což nás opravňuje studovat probublávání v soustavě voda – vzduch v laboratoři za normální teploty. Bublina ve vodě je možno sledovat jednoduchými vizuálními metodami.

Vyvinuli jsme zařízení, ve kterém sledujeme levitující bublinu tak, že bublina je zachycena v proudě kapaliny, která proudí dolů rozšiřující se kuželovou trubicí^{1,2}. Kuželovitý úsek je umístěn v hranolovité kyvetě, což nám umožňuje nezkreslené optické pozorování bublin a jeho zachycení kamerou a přenos do počítače ke zpracování.

Předností naší metody je možnost dlouhodobého studia dané bubliny, což se nedá zajistit stoupá-li bublina ve sloupci kapaliny. Tam doba pokusu nepřesáhne 10 s. Nami získané hodnoty vzestupné rychlosti bubliny jsou srovnatelné s literárními daty pro postup bubliny v širokém sloupci nepohyblivé kapaliny. Takže naše měření je v tomto směru v pořádku.

Unikátní výsledky byly získány při studiu štěpení bublin. Statistické zpracování doby štěpení jednotlivých bublin ukázalo, že pokles počtu nerozštěpených bublin je exponenciální. Kvantitativně jsme proces charakterizovali poločasem rozpadu, který výrazně závisí na velikosti bublin³. To objasňuje proč se v mraku stoupajících bublin zpravidla nachází výrazná frakce středně velkých bublin. V zařízení lze sledovat tvar, rychlost a stabilitu bubliny.

Grant č. 104/04/0827 Grantová agentura České republiky.

LITERATURA

- Wichterle K., Kulhánková L., Wichterlová J.: *Bubble*

Rise in Swirle Flow, Proceedings of 14th Congress CHISA 00, Čs.spol.chem.inž., Praha 2000. Praha 2000.

2. Kulhánková L., Wichterlová J., Wichterle K.: *Bubble Shapes and Rise Velocities in Pure and Contaminated Water, 27th International Conference SSCHI Tatranske Matliare 2000.* Tatranske Matliare 2000.
3. Wichterle K., Wichterlová Jana., Kulhánková L.: *Chem. Eng. Commun., v tisku.*

14P-03

CORROSION EFFECT OF BENTONITE AND ITS MIXTURES WITH GRAPHITE CONTENT 0–10 % (W/W)

EVA HYNKOVÁ

*Centre of Experimental Geotechnics, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University of Prague, Thákurova 7, 166 29 Praha 6
evi.bednarova@seznam.cz*

Standard ISO 8407 permits a determination of corrosion effect by statistic method. The result of these test give first information about properties of bentonites and their mixtures, about the possibility to choose bentonite or its mixture (with sand and graphite) with lower corrosion effect and good geotechnical properties. Thermal conductivity of sealing material is increased by addition of graphite to bentonite. The sand as admixture is used for decreasing of swelling ability.

Corrosion mass loss per unit of area, corrosion speed at mass loss, corrosion speed at dimension loss and mass loss are defined from measured values as indicator of general corrosion.

Higher attention was turn to material from locality Rokle, because it was used for construction of physical model of repository for radioactive waste, which was built in the centre of Experimental Geotechnics on the Faculty of civil Engineering in Prague. This bentonite was used wit aspects of good geotechnical properties, low value of the corrosion effect obtained from firs group of the test and sufficient reserves of bentonite depository.

The tests with thermally loaded (200 °C) bentonite RMN (industrially grounded bentonite from locality Rokle) and its mixture (admixture sand and graphite) were made with sheets – steel class 11 and copper. Vorrosion effect gently increased with thermal loading, dependence on loading time was not found in time interval 14–42 days for RMN and in time interval 14–140 days for mixture – 85 % RMN, 5 % graphite and 10 % sand.

It was found that presence of graphite, which is added to bentonite improved its thermal properties did not show increasing corrosion effect. In other side vaue of corrosion speed at dimension loss about 20 % lower for mixture (85 % RMN, 5 % graphite and 10 % sand) that for bentonite without admixture. The test was carried out with

steel class 11 declare by tandard. Corrosion tests with mixture (80–90 % RMN, 0–10 % graphite and 10 % sand) are finished in this time. These tests will dpence of corrosion effect on graphite content and influence of thermal loading.

Research of bentonite based engineering barrier designated for safe underground disposau of high radioactive waste is special multidisciplinary issue. An underground repository is the engineering construction wih an extremely long service life requirement. To obtain finding enabling design of such construction, all experimental tool and procedure must be used.

The clay properties give an eventuality ti use acqired knowledge not only for disposal of high radioactive waste but also for other contaminated waste.

The research is funded by Czech Grant Agency grant No. 104/01/D033.

14P-04

ŽLUTÉ LÁTKY PŘI IZOLACI DICYKLOPENTADIENU Z LEHKÉHO PYROLÝZNÍHO BENZÍNU

JIŘÍ KRUPKA^a, TOMÁŠ HERINK^b, JOSEF PAŠEK^a a JIŘÍ TREJBAL^a

^a *Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,
^b Chemopetrol a.s., 436 70 Litvínov – Záluží 1
Jiri.Krupka@vscht.cz, Tomas.Herink@chemopetrol.cz*

Významnou surovinou pro výrobu speciálních plastů, pryskyřic, lékových substancí a návazných specialit je dicyklopentadien. Průmyslovým zdrojem dicyklopentadienu je ethylenová pyrolýza. Existují dvě základní varianty jeho výroby: dimerace cyklopentadienu z pyrolýzní frakce C5 uhlovodíků nebo izolace dicyklopentadienu z lehkého pyrolýzního benzínu (LPB) destilační cestou. LPB je komplexní směs více než 150 složek, zpravidla uhlovodíků C5–C12. Obsahuje rovněž několik látek žlutě zbarvených, přičemž některé z nich mohou při rektifikaci LPB negativně ovlivňovat barevnost koncového produktu – technického dicyklopentadienu (tech. DCPD, čistota 80–95 %). O chemické struktuře žlutých látek pronikajících do tech. DCPD nebyly dosud žádné informace. Cílem této práce proto byla jejich charakterizace.

Bylo zjištěno, že do tech. DCPD pronikají dva druhy žlutých látek tzv. primární a sekundární žluté látky (ZL). Primární ZL jsou již obsaženy v LPB, sekundární ZL se při rektifikaci generují rozkladem prekurzorů s body varu vyššími než DCPD. Látky zodpovědné za „primární“ a „sekundární“ žlutost tech. DCPD nejsou z chemického hlediska totožné a mají rovněž rozdílné body varu. Primární ZL mají b.v. v rozmezí 115–136 °C, sekundární ZL v rozmezí 140–161 °C. Výsledky práce naznačily, že primárními ZL jsou uhlovodíky C8 se čtyřmi konjugovanými

násobnými vazbami a sekundárními ZL uhlovodíky C8–C10 s minimálně čtyřmi konjugovanými násobnými vazbami. Jednou z primárních ZL je s vysokou pravděpodobností heptafulven. Mezi dalšími žlutě zbarvenými složkami jsou pravděpodobně následující struktury: vinylfulven, 5-prop-2-inylden-cyklopenta-1,3-dien, pentalen a pentafulvalen.

14P-05**ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH LITHNÝCH SUROVIN**

VLASTIMIL BROŽEK^a, VLADIMÍR DUFEK^b
a **MONIKA HRNČÍŘOVÁ^b**

^aVysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, ^bEKO-VUK spol. s r.o., Panenské Břežany 171, 250 70 Odolena Voda
vlastimil.brozek@vscht.cz

U každého kovu, jehož obecná spotřeba se rychle zvyšuje, dochází v určitém období k deficitu přírodních zdrojů, ze kterých je získáván. Je proto nutno uvažovat o jeho recyklaci. Podobně jako tomu bylo v minulém století u železa, mědi a hliníku, lze v 21. století očekávat, že prudce rostoucí spotřeba vysoce výkonných lithných baterií nezbytně povede k nutnosti separace v nich obsažených lithných iontů, zejména tehdy, prosadí-li se aplikace těchto baterií v elektromobilech. Automobilový průmysl výhledově uvažuje pro bloky motorů s využitím hořčičkové slitiny s obsahem až 13 % Li (cit.2).

Současné zkušenosti na tomto poli jsou dnes v počátcích, je proto na místě připravit v předstihu moderní technologie, umožňující získávat v dostatečném množství vhodné sloučeniny lithia ze stávajících odpadních surovin. Dosud není zavedeno třídění, ani systematický sběr vypotřebovaných lithných baterií, i když příslušné zákony byly již dávno přijaty. Proto jsme zvolili jako první krok zpracování odpadu z dřívějšího získávání cínwolframových koncentrátů, kde průměrný obsah lithia, provázejícího zmíněné kovy, se pohybuje okolo 0,2 %. Předností těchto koncentrátů je jejich snadná dostupnost na stávajících úložkách. Příslušné lithné slidy cínvalditových greisenů mají jako charakteristickou příměs značné množství oxidů železa, což umožňuje jejich obohacení magnetickou separací.

Předmětem našeho sdělení jsou předběžné experimentální výsledky ověřování nastíněných pochodů, které mají posloužit jako podklad ke studiu průchodnosti využití tuzemských zdrojů lithia, jakož i k pozdějšímu přechodu na recyklaci Li-baterií. Vycházíme z analýz obsahu lithia po kyselém loužení ve směsi kyseliny sírové a fluorovodíkové vzorků, odebraných z lokalit Cínovec, Krásno, Verneřov a Rožná. Vzorky jsou tříděny na magnetických separátorech různých typů, včetně supravodivých a je porovnávána účinnost a výtěžnost v závislosti na stupni rozdrožení a obsahu magnetických příměsí. Při intenzitě magnetické-

ho pole 3 T se podařilo dosáhnout sedminásobného zvýšení obsahu lithia.

Práce probíhají s podporou projektu MPO č.FF-P2/057 v rámci programu PROGRES.

LITERATURA

1. Brožek V., Dufek V., Suchý Z., CHEMagazín, *XII*, 14 (2002).
2. Haferkamp M.: Mater. Sci. Forum 350-351, 31 (2000).

14P-06**REKUPERACE ÚČINNÝCH SLOŽEK Z DEAKTIVOVANÉHO MĚDĚNÉHO NOSIČOVÉHO KATALYZÁTORU**

IVA DUDKOVÁ a BOHUMÍR DVOŘÁK

*Ústav organické technologie, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
bohumir.dvorak@vscht.cz*

Rekuperace účinných složek z katalyzátorů, deaktivovaných v procesních podmínkách řady průmyslově významných technologií, je dosud zcela běžná v případě ušlechtilých kovů (Pt, Pd, Rh, Ru) a naopak zcela výjimečná u katalyzátorů s obsahem obecných kovů. Klesající zásoby všech kovů a rostoucí množství odpadů však bude postupně zvyšovat tlak na přehodnocení efektivnosti rekuperace především méně ušlechtilých kovů. Pokus o posouzení možnosti a vhodnosti takové rekuperace, je rekuperace mědi z katalyzátoru deaktivovaného ve výrobě anilinu v BC-MCHZ Ostrava. Je to úvodní studie, jejíž výsledky jsou předmětem tohoto sdělení.

V současnosti je použitý měděný nosičový katalyzátor odprodáván jako odpad Sběrným surovinám. Odtud se ve formě kovu vrací, přes energeticky náročné metalurgické přepracování, do technologických aplikací. Surovinou pro měděné katalyzátory je ale roztok dusičnanu měďnatého, vyráběný rozpouštěním kovové mědi.

Novým řešením, navrhovaným ve spolupráci s firmami Eurosupport Czechia s.r.o. a BC-MCHZ, je rekuperace měděné, popř. dalších složek z použitého katalyzátoru, spočívající v jejich přímé, bezprostřední extrakci kyselinou dusičnou. Experimentálně byla studována rekuperace mědi z granulátu ($z < 1,8$ mm) i tablet použitého katalyzátoru. Je popsáno zařízení a experimentální podmínky vhodné pro dosažení vyšší než 95% účinnosti rekuperace mědi. Kvalita rekuperátu byla posuzována hodnotami dvou parametrů, obsahem Cu^{2+} a koncentrací volné HNO_3 . Možná přítomnost kontaminantů byla určována nepřímo, testováním vlastností katalyzátoru připraveného z rekuperované suroviny. Experimentálně je sledována možná recyklovatelnost a jsou diskutovány varianty eko-

logické likvidace tuhého zbytku. Z dosud získaných výsledků vyplývá, že doporučovaný a studovaný způsob rekuperace mědi z katalyzátoru, deaktivovaného v provozních podmínkách technologie anilinu, extrakcí kyselinou dusičnou dává dobré předpoklady pro její úspěšnou a ekonomicky efektivní realizaci.

14P-07**KOKSÁRENSKÉ ODPADNÍ VODY A JEJICH ZDRAVOTNÍ RIZIKO**

STANISLAV BARTUSEK^a a ALEXANDER SKÁCEL^b

^a VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, ^b Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partyzánské nám 7, 702 00 Ostrava
stanislav.bartusek@vsb.cz, alexander.skacel@zuova.cz

Koksárenský průmysl prošel v ČR v průběhu posledních desetiletí rozsáhlou změnou v technologiích především v oblasti ochrany všech složek životního prostředí. Zejména se jedná o problematiku ochrany ovzduší a ochrany vod.

V oblasti vodního hospodářství jsou koksovny tradičním producentem fenolčpavkových odpadních vod, které jsou považovány za problematické z hlediska ochrany vodních ekosystémů. Tyto vody vznikají při přímém chlazení surového koksárenského plynu na jeho odvodu z koksárenské baterie přes stoupačky do předlohy a jsou zaokruhovány. Odpadním vodou je pouze přebytek těchto vod.

Jejich primární kvalita v místě vzniku zůstává již od 80. let 20. století na stejné úrovni. Ochranu prostředí je proto možno zvyšovat na straně nakládání s těmito vodami, jejich čištěním a nakládáním s produkty vystupujícími z čistícího procesu.

Nakládání s fenolčpavkovými vodami je organizováno buď jako společné čištění s komunálními odpadními vodami nebo samostatné nakládání při průmyslovém čištění.

Mimo základních škodlivin – fenolu a čpavku, se v těchto vodách vyskytuje i řada dalších škodlivin. Z nich se jako problémové v poslední době jeví především PAU v důsledku uplatnění legislativních opatření v oblasti nakládání s kaly a jejich dalšího využití (vyhl. MŽP č. 382/2001 Sb.).

Příspěvek řeší vztah platných limitů PAU a modelových případů koncentrace tohoto ukazatele ve koksárenských vodách jak pro společné čištění s komunálními vodami tak pro čištění ve specializované průmyslové čistírně odpadních vod.

Tabulka I

Příklad složení fenolčpavkových vod v modelovém závodě

<i>Surová fenolčpavková voda</i>	
Amonné ionty, mg.l ⁻¹	6 300
Fenolový index, mg.l ⁻¹	750
<i>Složení fenolčpavkové vody před odesláním na ÚČOV</i>	
pH vody	8,28
NL 105 °C, mg.l ⁻¹	18
RL 105 °C, mg.l ⁻¹	3 200
Sířany, mg.l ⁻¹	310
CHSK – Cr, mg.l ⁻¹	1 790
BSK5, mg.l ⁻¹	760
Amonné ionty, mg.l ⁻¹	81,6
Stanovení NEL, mg.l ⁻¹	21
Extrahovatelné látky, mg.l ⁻¹	24,5
Kyanidy celkem, mg.l ⁻¹	31,7
Fenolový index, mg.l ⁻¹	387
Anionaktivní tenzidy, mg.l ⁻¹	1,7
Dehtovité látky ve vodách, mg.l ⁻¹	17
TOL (benzen), µg.l ⁻¹	11 100
PAU Σ 15, µg.l ⁻¹	6 110
OCP (kresoly Σ), mg.l ⁻¹	34,2
EOX, mg.l ⁻¹	< 0,02
AOX, mg.l ⁻¹	< 0,01

Poznámka:

TOL – aromatické uhlovodíky, B, T, X; OCP – pesticidy; AOX – adsorbovatelné organické halogeny; EOX – organicky extrahovatelný chlor

15P-01 PREDVSTUPOVÁ POMOC EURÓPSKEJ ÚNIE V PODMIENKACH SLOVENSKEJ REPUBLIKY

MARTINA SVÍTKOVÁ

Fakulta Managementu, Univerzita Komenského, Odbojárov 10, 820 05 Bratislava 25

EÚ od roku 1989 podporovala prebiehajúce zmeny v krajinách strednej Európy prostredníctvom predvstupových fondov. *PHARE* (budovanie inštitúcií a podpora investícií do 5 mil EUR), *ISPA* (doprava a životné prostredie nad 5 mil EUR) a *SAPARD* (rozvoj poľnohospodárstva a vidieka, projekty nad 5 mil EUR) sú tri najdôležitejšie a svojimi objemami najväčšie predvstupové fondy v podmienkach Slovenskej republiky.

Tabuľka I

Prehľad objemov dotácií v rámci predvstupových fondov na Slovensko v období od 1993 do 2003

Rok/mil EUR	PHARE	ISPA	SAPARD	Spolu
1993	39,50	-	-	39,50
1994	40,50	-	-	40,50
1995	47,50	-	-	47,50
1996	2,20	-	-	2,20
1997	39,00	-	-	39,00
1998	50,90	-	-	50,90
1999	97,63	-	-	97,63
2000	40,00	45,00	18,00	103,00
2001	55,50	50,00	19,00	124,00
2002	69,10	50,00	19,00	138,10
2003	69,10	78,27	19,70	167,07
Spolu	550,93	223,27	75,7	849,40

Ako vidno z vyššie uvedenej tabuľky I, objem dotácií v SR mal vzrastajúcu tendenciu. Pokles objemu v roku 1996 bol spôsobený zaradením Slovenska do druhej skupiny prístupujúcich krajín. Efektívnosť dotácií je v súčasnosti problematické vyhodnotiť. Mnohé projekty boli ukončené len nedávno, projekty z roku 2003 ešte len čakajú na svoju realizáciu. Až budúcnosť ukáže či sa Slovensku naozaj podarilo pomocou predvstupových fondov aspoň čiastočne dobehnúť vyspelé krajiny Európy.

LITERATÚRA

1. Delegácia Európskej komisie v Slovenskej republike: Phare, Ispa, Sapard *Od nástrojov predvstupovej pomoci po štrukturálne fondy Európskej únie v Slovenskej republike 2003*.
2. Hajšel R.: Slovensko a Európska únia. Delegácia Európskej komisie v Slovenskej republike 2003.
3. Holešová H.: Slovensko a Európska únia. Úrad vlády Slovenskej republiky 2003.

15P-02 PRA-CHE-FI – THE NEW TOOL FOR STUDENTS AND RESEARCHERS

JAKUB M. MILCZAREK^{a,b}, PIOTR
KOBIEŃSKI^b, and MICHAŁ KASPRZAK^a

^a University of Łódź, Department of Instrumental Analysis, Pomorska 163, 90-236 Łódź, Poland, ^b University of Łódź, Division of Physics and Technology of Nanometric Structures, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, Poland

Typical experimental laboratory work of a chemist or physicist brings situations in which it is necessary to perform certain calculations or conversions. To do this, we usually use a sheet of paper and a pencil, a simple calculator or a commercial data sheet program like Microsoft® Excel. Also students, working on their tasks in laboratories during their studies or their specialization, have to face the same problems. To handle them, the packet Pra-Che-Fi has been invented. As a collection of useful tools, the packet consists of the following parts:

- a) calculators:
 - molar mass,
 - converting concentrations,
 - diluting solutions,
 - preparing solutions,
 - boiling temperatures of liquids under lowered pressure.
- b) display of the measurement results in different manner (e.g. analytical methods - calibration curve, standard addition)

Borland C++ Builder version 6.0 was used as the software development environment. The packet Pra-Che-Fi consists of three parts: graphic user interface (GUI), logic, math equations. Constructions of such a type allow an unrestricted exploitation of particular modules in developing new tools in the manner similar to using LEGO® building blocks. The packet is adapted to the simple change of language in GUI; it could be done also through the change of the suitable module. By means of the above mentioned methodology the program is being improved all the time, mostly through the creation of special tools for students, which help them during their laboratory

work. There are plans for the creation of an internet site, interconnected with a forum with information on errors and demands for new modules suitable for individual users' needs. It will be possible to download prepared versions of modules from the site in the form of plug-ins.

15P-03

MONTE CARLO STUDY OF PROTON ADSORPTION ONTO A METAL OXIDE/ELECTROLYTE INTERFACE. OPTIMISATION OF A MC SIMULATION PROCESS AND INVESTIGATION OF AN INFLUENCE OF A MICRO-PICTURE PARAMETERS

PIOTR ZARZYCKI

Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry Maria Curie-Skłodowska University, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Computer-simulation methods are an established tool in many branches of surface sciences¹. These techniques eliminate approximations and allow us to study very complex systems including these which are not tractable with analytical methods. Simulation techniques are also useful for computing the quantities difficult or even impossible to measure during an experiment.

The Grand Canonical Monte Carlo Simulation technique has been adopted to investigate the process of a proton adsorption onto heterogeneous surfaces of metal oxides². The distribution of charges on a metal oxide/electrolyte interface is a classical example of a double electrical layer (DEL)³. The charges inside the metal oxide are situated in certain positions and are treated as fixed. At the outset of the simulation process the MC parameters, which are: L (linear dimension of computation cell), mcs (a number of Monte Carlo Steps) and ac (a number of Averaging Cycles) as well as a well-defined model of a physical system containing another set of parameters should be specified. The parameters are chosen arbitrarily or with regard to previously assumed criteria. The physical model which is used in the simulations requires only a few parameters: a , which describes the position of charges inside the oxide, $1/\kappa$, which is the reciprocal of a thickness of DEL, ϵ_w and ϵ_s which are relative permittivities of water and solid respectively. Lateral interactions between adsorbed particles have been taken into consideration, hence the model parameters have become essential. When the electrical heterogeneity of the surface is taken into account an additional pair of parameters should be included: m (the heterogeneity parameter) and z (the cut-off distribution parameter). The simulation process is very time-consuming, mainly because of a large lattice or interaction radius of calculation.

The aim of this work was to find the most appropriate set of parameters which would fulfil the two most impor-

tant conditions needed for effective simulation process. These requirements are: short time period needed for calculations and representative average values which are obtained. Although the simulation process was carried on a simple and rather weak calculation cluster, it allowed us to determine the values of parameters that guarantee the efficiency and accuracy of a calculation process.

REFERENCES

1. Borówko M.: *Computation Methods in Surface and Colloid Science*. Surfactant Science Series 89. Marcel Dekker, New York 2000.
2. Charmas R., Piasecki W., Rudziński W.: *Langmuir* 11, 3199 (1995).
3. Szabelski P., Zarzycki P., Charmas R.: *Langmuir* 20, 997 (2004).

15P-04

AKTIVITA KOMPOZITŮ TYPU POLYPYRROL/PLATNATAN PRO ELEKTROOXIDACI VODÍKU

PETR HOLZHAUSER a KAREL BOUZEK

*Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
petr.holzhauser@vscht.cz, karel.bouzek@vscht.cz*

Palivové články typu PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) představují účinný a ekologický zdroj elektrické energie¹. Jedním z největších současných problémů methanolových PEMFC je nízká odolnost anodového katalyzátoru k otravě C1 meziprodukty².

Jako alternativní možnost ke klasickému přístupu (částice katalyzátoru zakotvené na uhlíkovém nosiči) bylo navrženo použití vodivých polymerů. Bylo zjištěno, že zabudování částic katalyzátoru do vodivého polymeru (jako nosiče) zlepšuje odolnost vůči otravě³.

Syntéza polypyrrolu z vodného roztoku platnatanu vede k zabudování PtCl_4^{2-} v roli proti-iontů. Tyto ionty mohou být následně zredukovány za vzniku kovové platiny. Cílem této studie bylo připravit PPy/ PtCl_4^{2-} kompozity, zredukovat přítomné platnatanové ionty a stanovit elektrokatalytickou aktivitu výsledného kompozitu pro oxidaci vodíku (HOR).

Kompozity byly připraveny anodickou oxidací pyrrolu v přítomnosti K_2PtCl_4 . Jako substrát byla použita rotační diskové elektroda (RDE) ze skelného uhlíku. Platnatanové ionty byly následně zredukovány cyklovoltametrickou polarizací v kyselém prostředí. Aktivita kompozitů pro HOR byla stanovena Kouteckého-Levičovou analýzou. Připravené vzorky byly též charakterizovány IR a ESCA spektroskopii.

Bylo zjištěno, že aktivita vzorku pro HOR závisí na katodické mezi během CV polarizace. Pro katodičtější hodnoty potenciálů klesá aktivita v důsledku degradace

polymeru. Vzhledem k tomu, že v této oblasti dochází k vývoji vodíku a platina je dobrý hydrogenační katalyzátor, lze předpokládat, že dochází k hydrogenaci polypyrrolu. Tato teorie byla ověřena změnami IR a ESCA spekter, výsledky těchto analýz teorii samodegradace potvrdily.

LITERATURA

1. Baldauf M., Preidel W.: *J. Power Sources* 84, 161 (1999).
2. Wasmus S., Küver A.: *J. Electroanal. Chem.* 14, 461 (1999).
3. Laborde H., Leger J. M., Lamy C.: *J. Appl. Electrochem.* 24, 219 (1994).

15P-05

NÁCHYLNOST KOMPOZITU NA BÁZI POLYPYRROLU MODIFIKOVANÉHO PLATINOU KE KATALYTICKÉ OTRAVĚ OXIDEM UHELNATÝM

**ROMAN KODÝM, PETR HOLZHAUSER
a KAREL BOUZEK**

*Ústav anorganické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
roman.kodym@vscht.cz*

Nejnámějším typem nízkoteplotních palivových článků je článek membránový (PEMFC-Proton Exchange Membrane Fuel Cell) využívající jako palivo vodík a přímý metanolový palivový článek (DMFC-Direct Methanol Fuel Cell) pracující na principu oxidace methanolu. Veškeré redoxní děje probíhají na vhodném katalyzátoru především na bázi Pt. Hlavním nedostatkem těchto katalyzátorů je jejich nízká odolnost vůči elektrokatalytické otravě. Anodické reakce jsou inhibovány silnou chemisorpcí oxidu uhelnatého, který je přítomen v průmyslově získávaném vodíku, nebo je jedním z meziproductů oxidace methanolu. V odborné literatuře byly publikovány práce, které se zabývaly aplikací vodivých polymerů jako nosičů katalyzátorů vzhledem k využití v nízkoteplotních palivových článcích¹. Jejich výsledky poukazyvaly na vyšší odolnost platinou modifikovaných polymerních filmů vzhledem ke katalytické otravě oxidem uhelnatým v porovnání s čistou Pt. Podstata tohoto jevu není dosud objasněna, ale předpokládá se, že polymer stabilizuje Pt²⁺/Pt⁰ redox pár², nebo blíže nespecifikovanými interakcemi s kovem katalyzátoru omezuje tvorbu silně chemisorbovaných meziproductů³.

V prezentované práci byla testována odolnost platinou modifikovaného polypyrrolového (PPy) filmu vzhledem ke katalytické otravě oxidem uhelnatým. Pt/PPy kompozity se lišily metodou nebo podmínkami modifikace polypyrrolového filmu, eventuálně množstvím vyloučené Pt. PPy film byl potenciostaticky vyloučen na elektrodě ze

skelného uhlíku z vodného roztoku pyrrolu a síranu sodného. Dále byl potenciostaticky nebo galvanostaticky modifikován vrstvou Pt z kyselého roztoku K₂[PtCl₄]. Na takto připravené elektrodě byly proměřeny potenciostatické polarizační křivky katalytické oxidace směsi vodíku a oxidu uhelnatého v prostředí 0,5 M-H₂SO₄. Výsledky byly porovnány s Pt katalyzátorem fixovaným na uhlíkovém nosiči a s masivní platinou.

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky v rámci projektu číslo 104/02/0664.

LITERATURA

1. Labourde H., Leger J.-M., Lamy C.: *J. Appl. Electrochem.* 24, 2447 (1994).
2. Aramata A., Ohnishi R.: *J. Electroanal. Chem.* 162, 153 (1984).
3. Gholamian M., Contractor A. Q.: *J. Electroanal. Chem.* 289, 69 (1990).

15P-06

STUDIE PERMEABILITY KOMPOZITU NAFION® / POLYANILIN PRO METHANOL

SABINA MORAVCOVÁ a KAREL BOUZEK

*Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
moravcos@vscht.cz*

Přes své nesporné výhody se palivové články jako perspektivní zdroj energie budoucnosti dosud potýkají s celou řadou praktických problémů. Mezi ně patří především vysoká cena membrány, její propustnost pro kapalná paliva na bázi uhlovodíků, nízký stupeň využití a vysoká cena katalyzátoru a v neposlední řadě náchylnost katalyzátoru k otravě oxidem uhelnatým obsaženým ve vodíku, popřípadě vznikajícím jako meziproduct oxidace paliva na bázi uhlovodíků¹. Navržena byla celá řada řešení těchto problémů. Jednu z možných cest představuje aplikace vodivých polymerů (CP) jako alternativních nosičů katalyzátoru². Tato cesta má několik výhod. Jednou z nich je snížení propustnosti iontově selektivní membrány pro methanol jako jedno z alternativních paliv nanesením filmu vodivého polymeru na její povrch.

Po ukončení studia polypyrrolu jako modelové látky pro přípravu kompozitu Nafion® / CP se pozornost zaměřila na polyanilin jako polymer vhodný k uplatnění v palivových článcích typu PEM (Proton Exchange Membrane) především vzhledem ke své vysoké stabilitě v kyselém prostředí odpovídajícím palivovému článku.

Byl posouzen vliv modifikace iontově selektivní membrány Nafion® vrstvou polyanilinu na propustnost výsledného kompozitu pro methanol. Byla experimentálně stanovena permeabilita kompozitu Nafion® / polyanilin o různé tloušťce pro methanol, která pak byla porovnána

s hodnotou permeability samotné nemodifikované membrány. Z těchto experimentů vyplynulo, že pokrytím Nafionové membrány polyanilinem dojde ke snížení její permeability o 1 řád.

Očekávaná snížená permeabilita pro methanol představuje rozhodující přínos pro návrh palivového článku s přímým reformováním methanolu (tzv. Direct Methanol Fuel Cell – DMFC), kde pronikání methanolu přes membránu představuje v současnosti jeden z klíčových problémů rozšíření těchto článků v praxi.

LITERATURA

1. Larminie J., Dicks A.: *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, Chichester 2002.
2. Bouzek K., Mangold K.-M., Jüttner K.: *Electrochim. Acta* 46, 661 (2000).

15P-07

VLIV SLOŽENÍ MATERIÁLU ANODY NA ÚČIN- NOST ELEKTROCHEMICKÉ PŘÍPRAVY ŽELE- ZANU

ZUZANA MÁCOVÁ^a a KAREL BOUZEK^b

*Ústav anorganické technologie, FCHT, VŠCHT Praha,
Technická 5, 16628 Praha 6*

^a zuzana.macova@vscht.cz, ^b bouzekk@vscht.cz

Železany (FeO_4^{2-}) vynikají díky svému vysokému oxidačnímu stavu nezvyklou oxidační silou. Nabízí se tedy jejich využití při odstraňování toxických látek z vodních zdrojů či jako vysokokapacitních látek při výrobě tzv. „super-iron“ baterií. Vysoká oxidační schopnost je však zároveň příčinou jejich nestability ve vodném prostředí – viz Latimerův diagram Fe v (cit.¹). Stabilita železanů se zvyšuje s rostoucím pH roztoku. Jejich příprava proto probíhá v silně alkalickém prostředí. Jsou známé tři základní způsoby přípravy:

- i) mokrý způsob – v koncentrovaném roztoku NaOH je absorbován chlor, který disproportionuje na chloran. Ten pak reaguje s železitými ionty za vzniku železanu.
- ii) termický způsob – oxidace Fe je vedena v prostředí alkalických tavenin dusičnanů, peroxidů či hydroxidů alkalických kovů za vysokých teplot.
- iii) elektrochemický způsob – příprava železanu se provádí rozpouštěním železné anody v roztoku alkalického hydroxidu.

Tento poslední způsob jako jediný zajišťuje vysokou čistotu produktu bez použití škodlivých látek. Při použití čisté železné anody v silně alkalickém roztoku klesá účinnost procesu s dobou elektrolyzy. Za příčinu deaktivace je považována postupná přeměna částic FeOOH pokrývajících povrch anody na Fe_3O_4 v průběhu kontinuální anodické polarizace. Tato povrchová vrstva účinně brání roz-

pouštění a následné oxidaci materiálu anody. V literatuře byl popsán vliv přítomnosti C (cit.²⁻⁴) a Si (cit.⁵) v materiálu anody na tento deaktivací proces. Podle uvedených výsledků je oxi-hydroxidická vrstva vzniklá na materiálech obsahujících ve své struktuře dostatečné množství Fe_3C resp. Si poréznější a umožňuje rozpouštění elektrody. V předkládaném příspěvku jsou shrnuty výsledky studie srovnávající roli zmiňovaných složek (C, Si) v mechanismu oxidace anody. K posouzení charakteru ochranných vrstev na zmíněných materiálech byla provedena potenciodynamická měření a vsádkové elektrolyzy, k popisu stavu povrchu pak byla využita Mössbauerova spektroskopie, elektrochemická impedanční spektroskopie a elektronová mikroskopie.

*Tato práce vznikla s podporou Výzkumného záměru
MŠMT ČR číslo MSM 223100001.*

LITERATURA

1. H. H. Le, E. Ghali: *J. Appl. Electrochem.* 23, 72 (1993).
2. K. Bouzek, I. Roušar: *J. Appl. Electrochem.* 26, 919 (1996).
3. K. Bouzek, I. Roušar, M. A. Taylor: *J. Appl. Electrochem.* 26, 925(1996).
4. K. Bouzek, I. Roušar: *J. Appl. Electrochem.* 27, 679 (1997).
5. V. Lescuras-Darrou, F. Lapique, G. Valentine: *J. Appl. Electrochem.* 32, 57 (2002).

15P-08

POTENCIÁLOVĚ KONTROLOVANÁ VÝMĚNA IONTŮ V POLYPYRROLOVÉM FILMU

**TOMÁŠ BYSTRONĚ, PETR HOLZHAUSER
a KAREL BOUZEK**

*Ústav anorganické technologie, FCHT, VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6
bystronchem@post.cz*

Polypyrrol (PPy) patří již několik desetiletí k nejstudovanějším vodivým polymerům. Je to dáno jeho snadnou přípravou, dobrými mechanickými vlastnostmi, chemickou odolností a vysokou elektrickou vodivostí. Při syntéze PPy elektrochemickou oxidací pyrrolu (Py) z roztoku dochází z důvodu zachování elektroneutality k zabudovávání aniontů nosného elektrolytu do PPy struktury. Následná polarizace PPy filmu vede k výměně iontů mezi roztokem a polymerem.

Ve většině dosavadních prací se uvažuje pouze aniontový mechanismus transportu iontů. Podle této teorie dochází při oxidaci filmu k migraci iontů z roztoku do objemu polymeru. Naopak, při redukci filmu dochází ke zpětnému uvolnění aniontů a jejich přechodu z objemu poly-

meru zpět do elektrolytu. K výměně kationtů pak dochází pouze tehdy, je-li anion v PPy nevratně zabudovaný. Podle našich posledních zjištění však tato teorie neúměrně zjednodušuje skutečnost.

Cílem předkládané studie je stanovit skutečný podíl náboje přenesený jednotlivými ionty. Za tímto účelem byla použita technika cyklické voltametrie (CV) v kombinaci s EQCM (Elektrochemické krystalové nanováhy).

V první fázi byl jako nesolvující rozpouštědlo vybrán acetonitril (případná solvatace iontů značně komplikuje vyhodnocování naměřených dat). PPy byl připraven galvanostaticky z roztoku pyrrolu a chloristanu alkalických kovů v bezvodém acetonitrilu. Vlastní měření bylo prováděno v roztoku o téže složení v nepřítomnosti Py. Byly zaznamenávány změny hmotnosti filmu a procházející proud v závislosti na vkládaném potenciálu. Z prošlého náboje a změny hmotnosti lze vypočítat podíl aniontů a kationtů, které zprostředkovávají přenos náboje mezi roztokem a PPy filmem.

Výsledky provedených experimentů potvrdily účast obou iontů na přenosu náboje a umožnily vyhodnotit vliv velikosti kationtu na jeho transportní vlastnosti.

Tato práce vznikla s podporou Grantové agentury České republiky v rámci projektu číslo 104/02/0664.

15P-09 SYNETICKÉ KOMPOZITNÉ VLÁKNA S OBSAHOV NANO-TiO₂

**MARTINA JURENKOVÁ, ANTON MARCINČIN
a MIRIAM KUBIČKOVÁ**

*Katedra vlákien a textilu, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava
martina.jurenkova@stuba.sk*

Práca je zameraná na prípravu a hodnotenie vlastností kompozitných polypropylénových (PP), poly-ε-kaprolaktámových (PA 6) a polyetyléntereftalátových (PET) vlákien modifikovaných časticami nano-TiO₂. Cieľom modifikácie je príprava vlákien s barierovými vlastnosťami proti UV žiareniu pre aplikáciu v odevných i technických textíliách. Kompozitné syntetické vlákna sa pripravili štandardným koncentrátovým postupom, pri ktorom sa anorganické nano-plnivo inkorporuje do polymérnej matrice pred zvláknením vo forme koncentrovanej disperzie (koncentrátu) v polymérnom nosiči. Stupeň disperzity nano-TiO₂ vo vláknach je funkciou dispergovateľnosti plniva v koncentrácii a miešateľnosti koncentráta s nemodifikovaným polymérom v extrúderi pred zvláknením. V práci sa dispergovateľnosť nano-TiO₂ v koncentrovanej disperzii (5 % hm.) polymérov a aglomeračná schopnosť tuhých častíc sledovala nepriamo pomocou stanovenia vybraných empirických reologických paramet-

rov, ako je odchýlka od newtonského toku, aglomeračný koeficient, viskozita a ďalšie. Miešateľnosť koncentrátov tuhých častíc nano-TiO₂ a základného polyméru sa sledovala na základe štatistického stanovenia vonkajšej (geometrickej) a vnútornej (štruktúrnej) nerovnomernosti nano-kompozitných vlákien. Prieupnosť svetelného žiarenia vláknitou sústavou sa merala spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 310 nm. V práci sa prezentujú závislosti medzi prieupnosťou žiarenia, koncentráciou nano-TiO₂ a stupňom disperzity tuhých častíc vo vláknach.

*Táto práca vznikla za podpory grantov APVT
20-010102 a VEGA 1/9147/02.*

15P-10 ŠTÚDIUM GEOMETRIE VLÁKIEN A JEJ VPLYVU NA VYBRANÉ VLASTNOSTI VLÁKNITÝCH MATERIALOV

**ANDREJ RUSNÁK, ANNA MURÁROVÁ
a PETRA HOLECOVÁ**

*Katedra vlákien a textilu, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská
republika
andrej.rusnak@stuba.sk*

Nové vlastnosti textílií možno dosiahnuť modifikáciou materiálu tvoriaceho textíliu, alebo zmenou organizácie textílie. Vlákno možno modifikovať modifikáciou samotného polyméru – modifikácia suroviny, alebo zmenou geometrie vlákna v procese jeho prípravy (geometria hubice a podmienky zvláknovania, podmienky v džiaco-tvarovacom procese), úpravou povrchu.

Za zmenu priečnej geometrie vlákna možno považovať každú odchýlku v jeho priereze od prierezu kruhového plného vlákna. V dôsledku zmeny geometrie vlákna dochádza ku zmenám niektorých vlastností vlákien ako sú: termické (tepelná, teplotná vodivosť), optické (lesk, jas, pohltivosť svetla), transportné javy (difúzia plynov, pár, tekutín), zmenené elektrostatické vlastnosti, zádrž vzduchu v textílii.

V práci boli hodnotené vlastnosti PET vlákien s rôznou priečnou geometriou. Vlákna boli spracované vo forme netkanej textílie rovnakej štruktúry. Geometrické parametre modifikovaných vlákien boli hodnotené metódou tenkých rezov na mikrotóme a fotograficky analyzované na zariadení zostavenom z mikroskopu OLYMPUS BH-2, digitálneho fotoaparátu OLYMPUS CAMEDIA C-4000 ZOOM, videokarty a počítača. Analýza snímkov sa vykonala rôznymi spôsobmi, ktoré sa navzájom porovnali.

Tepelné vlastnosti netkaných textílií boli zhodnotené na prístroji ALAMBETA. Mechanické vlastnosti sa zhodnotili na prístroji TMA 50 SHIMADZU. Bolo hodnotené

množstvo viazaného vzduchu a transport vody v modelových textíliách. Výsledky boli porovnané s geometrickými parametrami vlákien.

Táto práca vznikla za podpory grantov VEGA 1/9147/02 a APVT 20-010102.

15P-11 HODNOTENIE VLASTNOSTÍ PP NANOKOMPOZITNÝCH VLÁKIEN

LUBICA FLEISCHMANNOVA, DANKA JEŠKOVÁ a EBERHARD BORSIG

*Katedra vlákien a textilu, FCHPT, STU., Radlinského 9, 812 37 Bratislava
lubica.fleischmannova@stuba.sk*

Cieľom práce bola príprava a zhodnotenie vlastností nanokompozitných vlákien s polymérnou maticou z izotaktického polypropylénových (iPP) v závislosti od obsahu anorganického plniva – Nanofil®15 a od koncentrácie kompatibilizátora – izotaktický polypropylén očkovaný maleinanhidridom (iPP – g – MA). Experimentálna práca bola zameraná na sledovanie vplyvu zloženia polymérneho nanokompozitu a podmienok zvlákňovania na vybrané vlastnosti PP vlákien, ako sú mechanicko-fyzikálne a termomechanické vlastnosti a tvorbu elektrostatického náboja. Distribúcia nanočastíc vo vlákne sa hodnotila na základe stanovenia geometrickej nerovnomernosti individuálnych vlákien.

Na základe týchto meraní sa stanovila optimálna koncentrácia kompatibilizátora k nanoplňivu, pri ktorej sa dosahovali najvyššie pevnosti a rovnomernosť nanokompozitných PP vlákien. Na stabilizáciu vzoriek v procese spracovania kompozitov sa použila synergická zmes Irganox 1010/Irgafos 168 (Ix/Is).

Tabuľka I
Zloženie iPP nanokompozitných vlákien

iPP	Nanofil	iPP – g – MA	Ix / Is
[%]	[%]	[%]	[%]
100	0,0	0,00	0,3
94,48	0,0	5,52	0,3
98,12	0,5	1,38	0,3
94,36	1,5	4,14	0,3
92,48	2,0	5,52	0,3
88,72	3,0	8,28	0,3

Táto práca vznikla za podpory grantov APVT 20-010102 a VEGA 1/9147/02.

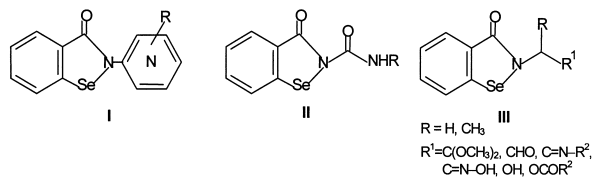
15P-12 SYNTHESIS OF NEW N-SUBSTITUTED BENZISOSELENAZOL-3(2H)-ONES AS POTENTIAL VIRUCIDES, BACTERIOCIDES AND FUNGICIDES

MAGDALENA PIETKA, KATARZYNA CHODAK, PIOTR KULA, HALINA WOJTOWICZ, and JACEK MŁOCHOWSKI

Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

During the last few years it was found that synthetically available heterocyclic organoselenium compounds containing Se-N bond, especially 2-substituted benzisoseleazol-3(2H)-ones are selective inhibitors of viral cytopathogenicity and replication (cit.¹⁻³) and strong inhibitors against selected strains of bacteria and fungi (cit.³⁻⁵).

In this work we report synthesis, chemical properties as well as appreciable biological activity against broad spectrum of pathogenic microorganisms and viruses *in vitro* of three new groups of 2-substituted benzisoseleazol-3(2H)-ones. There are 2-pirydylobenzo-selenazol-3(2H)-ones (I), 2-carbamoylbenzisoseleazol-3(2H)-ones (II) and others represented by general formula III.



The general strategy for synthesis of compounds I, II and III is based on the tandem acylation-selenylation of primary amino group present in the aminoalkanes and aminoarenes with 2-(chloroseleno)benzoyl chloride. Some of the obtained compounds exhibited high activity against viruses (EMCV and HSV-1) and Gram-positive bacteria (*S. aureus*, *B. subtilis*, *B. cereus*).

REFERENCES

- Osajda M., Kloc K., Młochowski J., Piasecki E., Rybka K.: Polish J. Chem. 75, 823, (2001).
- Palus J., Kloc K., Młochowski J., Małysa P., Szczurek M., Piasecki E., Rybka K.: Polish J. Chem. 75, 657, (2001).
- Wójtowicz H., Chojnacka M., Młochowski J., Palus J., Syper L., Hudecova D., Uher M., Piasecki E., Rybka K.: Il Farmaco 58, 1235, (2003).
- Bień M., Błaszczczyk B., Kalinowska K., Młochowski J., Ingłot A. D.: Arch. Immun. Ther. Exp. 47, 185, (1999).
- Kloc K., Maliszewska I., Młochowski J.: Synth. Commun. 33, 3805, (2003).

15P-13

PRODRUGS FORMA SALICYLANILIDŮ

**ALEŠ IMRAMOVSKÝ^a, JARMILA VINŠOVÁ^a
a ANTONÍN LYČKA^b**

^aKatedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové,

^bVýzkumný ústav organických syntéz, 532 18 Pardubice - Rybitví

vinsova@faf.cuni.cz, imramovsky@faf.cuni.cz

V chemoterapii tuberkulózy neustále roste počet rezistentních bakteriálních kmenů vůči běžným antituberkulotikům. Proto se celosvětově věnuje pozornost antibakteriálními látkám s novou či strategicky obměněnou strukturou, které by se vyznačovaly odlišným mechanismem účinku a antibakteriální aktivitou vůči atypickým kmenům. Příprava biolabilních molekul, tzv. prodrugs, je jednou z možností aplikace této myšlenky.

Antibakteriální a antifungální aktivita salicylanilidů je známa již poměrně dlouhou dobu¹. Mechanismus působení byl navržen v r. 1998 a je založen na inhibici dvoukomponentových regulačních systémů². Lipofilně hydrofilní charakter molekuly lze ovlivnit volbou aminokyseliny. Vlastní prodrugs jsou pak v našem případě estery α -aminokyselin a substituovaných salicylanilidů.

Pro tuto studii byly připraveny jedny z *in vitro* nejučinnějších derivátů³ reakcí odpovídajících substituovaných salicylových kyselin a příslušných anilinů v chlorbenzenu za přítomnosti chloridu fosforitého.

Esterifikace α -aminokyselin salicylanilidy byla prováděna v bezvodém dimethylformamidu za přítomnosti *N,N'*-dicyklohexylkarbodiimidu.

Obdobně byla provedena i esterifikace připravených salicylanilidů octovou kyselinou. U 4-chlor-2-(4-chlorfenylkarbamoyl)-fenyl esteru kyseliny octové byla stanovena antimykobakteriální aktivita shodná s výchozím salicylanilidem.

Práce je řešena za finanční podpory MSM 111600001.

LITERATURA

1. Kubicová L., Waisser K.: *Ces. Slov. Farm.* 41, 208 (1992).
2. Macielag M. J., Demers J. P., Fraga-Spano S. A., Hlasta D. J., Johnson S. G., Kanojia R. M., Russell R. K., Sui Z., Weidner-Wells M. A., Werblood H., Foleño B. D., Goldschmidt R. M., Loeloff M. J., Webb G. C., Barrett J. F.: *J. Med. Chem.* 41, 2939 (1998).
3. Waisser K., Bureš O., Holý P., Kuneš J., Oswald R., Jirásková L., Pour M., Klimešová V., Kubicová L., Kaustová J.: *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* 1, 53 (2003).

15P-14

RASTOVO – REGULAČNÁ BIOLOGICKÁ AKTIVITA DERIVÁTOV BENZOTIAZOLU

**EVA ŠIMONOVÁ^a, MÁRIA HENSELOVÁ^a
a PAVOL ZAHRADNÍK^b**

^aKatedra fyziológie rastlín, Prírodovedecká fakulta UK,

Mlynská dolina B-2, 842 15 Bratislava, ^bKatedra organickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina

CH-2, 842 15 Bratislava

simonova@fns.uniba.sk

Deriváty benzotiazolu predstavujú dôležitú skupinu heterocyklických zlúčenín, z ktorých viaceré už našli uplatnenie v medicíne ako liečivá, a tiež v poľnohospodárstve ako regulátory rastu rastlín. Predmetom výskumu bolo testovanie 13 derivátov benzotiazolu substituovaných v polohe 2, z hľadiska stanovenia ich rastovej biologickej aktivity a aplikácia dosiahnutých výsledkov pre vyhodnotenie vzťahu medzi ich chemickou štruktúrou a biologickou aktivitou. Deriváty benzotiazolu sa testovali na auxinoidnú a cytokinínovú aktivitu, pričom ich účinok bol porovnávaný s komerčnými štandardami, a to kyselinou β -indolyloctovou (IAA) a kinetínom (KIN). Auxinoidná aktivita sa stanovovala biotestami na uhorke *Cucumis sativus* L. odroda Evita, a kolecoptilách pšenice *Triticum aestivum* L. odroda Blava, u ktorých sa sledoval vplyv derivátov na prolungačný rast. U najúčinnějších derivátov sa overoval v systéme *in vivo* účinok aj na zakoreňovanie hypokotylových odrezkov fazule mungo *Vigna radiata* (L.) Wilczek, a tiež na rastové parametre pohanky *Fagopyrum vulgare* HILL. Cytokinínová aktivita sa testovala na listových segmentoch jačmeňa *Hordeum vulgare* L. odroda Jubilant stanovením inhibície senescencie a obsahu celkového chlorofylu spektrofotometricky.

Všetky testované deriváty prejavili auxinoidnú aktivitu, pričom stimulačný účinok na prolungačný rast rastlín sa pohyboval od 9,5 do 69,5 % nad kontrolu a bol závislý od aplikačnej koncentrácie. Deriváty stimulovali rizogenézu a tvorbu adventívnych koreňov u fazule mungo, ako aj tvorbu biomasy a sušiny u pohanky. Cytokinínová aktivita sa potvrdila iba u jedného derivátu s vysoko preukaznou inhibíciou senescencie a zvýšeným obsahom celkového chlorofylu. Na základe dosiahnutých výsledkov je možné deriváty benzotiazolu charakterizovať ako biologicky aktívne látky s dominantnou auxinoidnou aktivitou. Výsledky biologických testov boli použité na QSAR štúdium, žiaľ nebol nájdený štatisticky významný vzťah medzi štruktúrou a biologickou účinnosťou.

Predložená práca bola súčasťou projektu VEGA č. 1/8207/01, ktorý sa riešil na Katedre organickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK.

15P-15

NICKEL(II) CHLOROACETATES AND THEIR STRUCTURAL CHARACTERISTICS

RADOSLAVA IVANIKOVÁ^a, INGRID SVOBODA^b, and ANNA MASLEJOVÁ^a

^a Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^b Materials Sciences, Darmstadt University of Technology, D-64287 Darmstadt, Germany
radoslava.ivanikova@stuba.sk

Complexes with imidazole as well as other transition metal complexes with similar ligands are biologically important. Imidazole is a component of hemoglobine, of vitamin B12 and of metalloproteins and it is used to prepare drugs. On the other hand acetates are studied especially for their magnetic properties.

Synthesis, spectral and magnetic properties and structural characterization of formatonickel(II) complexes have been reported¹. In present paper we report of preparation of five new chloroacetatonickel(II) complexes, namely Ni(CICH₂COO)₂·2H₂O, [Ni(imidazole)₆](CICH₂COO)₂, [Ni(1-methylimidazole)₆](CICH₂COO)₂, Ni(CICH₂COO)₂(benzimidazole)₂, Ni(CICH₂COO)₂(2-methylbenzimidazole)₂·H₂O. Based on the electronic and infrared spectral data the stereochemistry as well as the mode of ligand coordination in new solid complexes under study has been determined. The values of the separation between the symmetric and antisymmetric frequencies, Δν(COO⁻), are consistent with a chloroacetate groups that act as a bridged bidentate ligand or as anionic ligand. The solid state electronic spectra of studied complexes exhibit three single d-d bands in the regions 11 800–9100 cm⁻¹, 17 500–12 800 cm⁻¹, and 27 800–22 400 cm⁻¹. The bands may be assigned to the spin allowed transition from ³A_{2g} to ³T_{2g}, ³T_{1g}(F) and ³T_{1g}(P) in octahedral stereochemistry.

The molecular structure of the [Ni(imidazole)₆](CICH₂COO)₂ complex consists of [Ni(imidazole)₆]²⁺ complex cation and chloroacetate anions. In each cation six tertiary nitrogen donor atoms of imidazole coordinate the central Ni atom. The coordination polyhedron is close to regular octahedron. All imidazole rings are individually planar and the Ni (II) is planar with imidazole rings. The ions are linked together by hydrogen bonds. One oxygen atom from chloroacetate anion formed one hydrogen bond with secondary nitrogen imidazole atom; the other one formed two hydrogen bonds, and from what is one bonded to another structural unit.

Present work has been financially supported by the Grant Agency of the Slovak Republic (Grant No. 1/9252/02).

REFERENCES

1. Mašlejová A., Ivaniková R., Svoboda I.: *Progress in Coord. and Bioinorg. Chemistry*, (M. Melník, A. Sirota, ed.), str. 133. STU Press 2003.

15P-16

COMPLEXES OF MANGANESE (II) TRI-*tert*-BUTOXYSILANETHIOLATE WITH CHELATING *N*-DONOR LIGANDS

ANNA KROPIDŁOWSKA, and BARBARA BECKER

Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, 11/12 Narutowicza Str., 80-952 Gdańsk, Poland
anna@urethan.chem.pg.gda.pl, http://siorpc12.chem.pg.gda.pl

Thiolate ion (RS⁻) is one of the fundamental ligands mainly because of its biological importance as well as potential applications. Many thiolate complexes are known, nevertheless the number of compounds which contain Mn(II) in their coordination center is surprisingly small. Difficulties in preparative methods arise from sensitivity of manganese (II) compounds towards oxidation with atmospheric oxygen. Ability to increase oxidation state makes complexes of this metal interesting, but still there is not much known about systems containing simultaneously ligands which exhibit reducing properties such as thiolates.

Trialkoxysilanethiols, (RO)₃SiSH, are source of unique silanethiolate ligand, which although being thiolate, is somewhat a thiolate in an inorganic manner (S-Si-O).

We have recently reported synthesis of a first manganese (II) trialkoxysilanethiolate (**1**) (cit.¹) using MnCl₂, tri-*tert*-butoxysilanethiol and Et₃N as HCl acceptor (molar ratio 1:2:2) in methanol. The product was strongly oxygen-sensitive, therefore an inert gas atmosphere and Schlenk technique was required. Synthesizing heteroleptic complexes with chelating *N*-donor ligands seemed to be a promising route to obtain more stable species. Indeed, complex (**2**) prepared from (**1**) and *N,N'*-dimethylethylenediamine was more stable than (**1**). What more, when heterocyclic chelating *N*-donor ligands, such as 1,10-phenantroline and 2,2'-bipyridine reacted with (**1**) it was possible to store the products under normal atmosphere. Composition of (RS)₂Mn(phen) (**3**) and (RS)₂Mn(bipy) (**4**) was confirmed using elementary analysis and FTIR measurements (KBr pellet and CCl₄ solution). Thermograms obtained using DSC have revealed that they are also temperature-stable. They melt with decomposition at 301,1 °C (**3**) and 260,4 °C (**4**). Enthalpy of these transformations is 53,5 J·g⁻¹ and 88,1 J·g⁻¹ respectively. TGA results correlate these temperatures with maximum rate of their mass loss. Irradiation with UV lamp (λ=254 nm) does not cause any change in their color (being adequately yellow and orange).

We thank M. Strankowski and J. T. Haponiuk (Polymer Dept., Technical University of Gdańsk, Poland) for facilitating DSC and TGA measurements.

LITERATURA

1. Becker B., Kropidłowska A.: *XLVI Zjazd PTCh, Lublin 2003*, Materiały, III, 1249, Lublin 2003.

15P-17

STANOVENIE VYMENITEĽNEJ FORMY Pb A TOXICKEJ FORMY Cr^{VI} V PÔDACH A ZEMINÁCH PRIETOKOVOU COULOMETRIU

PAVOL BOLOGA a EVA KOZÁKOVÁ

*Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH 2, 841 15 Bratislava 4
pavol_bologa@post.sk*

Analýzovali sa pôdne výluhy do 0,43 mol.l⁻¹ HOAc. Na stanovenie sa využila technika galvanostatickej rozpúšťacej chronopotenciometrie s wall-jet elektródou. Výluhy pôd sa pred meraním vhodne riedili základným elektrolytom ZE I, čím sa eliminoval vplyv matrice. Analýzou sa zistil obsah vymeniteľnej formy Pb v pôde TT1 0,70 % z celkového obsahu Pb a v pôde GA1 1,09 % z celkového obsahu Pb. Spoľahlivosť jednotlivých meraní sa overila analýzou referenčných materiálov pôd a meraním návratnosti pridaného Pb do roztoku vzorky GA1 a TT1. Návratnosť pridaného Pb pri meraniach bola 100,4 % pre pôdu TT1 a 101,04 % pre pôdu GA1. V referenčných materiáloch sa zistil obsah vymeniteľnej formy Pb, v S-VM 2,95 % z celkového obsahu Pb, v S-SP 1,64 % z celkového obsahu Pb a v S-MS 1,63 % z celkového obsahu Pb. Ďalším cieľom práce bolo stanovenie Cr^{VI}. Rozlišujeme dve formy Cr^{VI}, labilnú a stabilnú. Zo zeminy H-I-3 sa labilná forma izolovala pomocou vody a z pôdy TT1 1 % Na₂CO₃, lebo z pôdy sa do vody vyluhovalo malé množstvo Cr^{VI}, ktoré sa nedalo zmerať. Na stanovenie sa využila technika DPAdSV na HMDE a metóda vnútroelektródových coulometrických titrácií (IECT) na poréznej uhlíkovej elektróde (E56C). Vzorky sa po úprave vhodne riedili základným elektrolytom ZE II pre merania na E56C a základným elektrolytom ZE III pre merania na HMDE. Analýzou sa zistilo, že v pôde TT1 sa nachádza labilný Cr^{VI} v rozmedzí od 0,14 % do 0,15 % z celkového obsahu Cr vo vzorke a zemine H-I-3 v rozmedzí od 26,18 % do 26,18 % z celkového obsahu Cr vo vzorke. V pôde TT1 sa zistilo 0,65 % celkového Cr^{VI} z celkového Cr vo vzorke a v zemine H-I-3 38,59 % celkového Cr^{VI} z celkového Cr vo vzorke. Z rozdielu medzi celkovým Cr^{VI} a labilným Cr^{VI} sa získal obsah stabilného Cr^{VI}. Pôda TT1 obsahuje 0,51 % stabilného Cr^{VI} z celkového obsahu Cr a zemina H-I-3 12,8 % stabilného Cr^{VI} z celkového obsahu Cr. Na overenie správnosti stanovenia sa uskutočnilo meranie návratnosti. Návratnosť pridaného Cr^{VI} do roztoku vzorky pred meraním bola 103,85 % pre zeminu H-I-3 a 103,00 % pre pôdu TT1.

15P-18

BIOMONITORING STUPNĚ ZNEČIŠTĚNÍ PROSTŘEDÍ OLOVEM NA ÚZEMÍ OSTRAVY VYUŽITÍM BOROVICE ČERNÉ (PINUS NIGRA ARNOLD)

JAN VEŘMIŘOVSKÝ

*Katedra chemie, Přírodovědecká fakulta, Ostravská univerzita, 30. dubna 22, 701 03 Moravská Ostrava
janvermirovsky@seznam.cz*

V letech 2000–2002 byl na území Ostravy monitorován obsah olova v sušině jehlic borovice černé (*Pinus nigra* Arnold). Hodnoty obsahu olova v jehlicích borovice kolísaly v rozmezí 0,7–70 mg.g⁻¹ suš., tyto hodnoty ukazují vysoké znečištění životního prostředí. Obsah olova v sušině jehlic byl stanoven metodou AES-ICP. Byl vypočítán také přestupový faktor AAF, kterým bylo zjištěno, že hodnoty obsahu olova převyšují doporučenou hodnotu pro olovo 20–170-ti násobně. Výsledky výzkumu je možno využít v problematice zdravotního ohrožení obyvatel olovem na území města¹.

LITERATURA

1. Veřmiřovský J.: *Diplomová práce*. PřF OU, Ostrava 2003.

15P-19

¹³C NMR SPECTRA OF SOME SESQUITERPENS. THEORY VS. EXPERIMENT

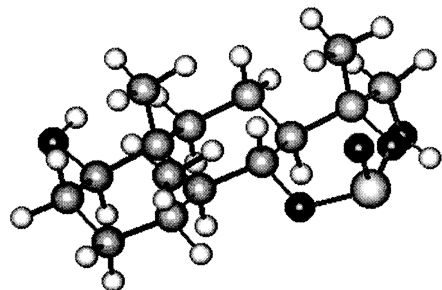
MARIUSZ BARCZAK and ANNA SROKA

*Faculty of Chemistry, University of Maria Curie–Skłodowska, Maria Curie–Skłodowska Sq., 20-031 Lublin, Poland
mbarczak@hermes.umcs.lublin.pl, annasroka@tlen.pl*

Compounds belonged to the group of sesquiterpens are widespread in the nature and their significance grows every year because of discovering their biological and pharmacological activity. Spectroscopy ¹³C NMR is one of the techniques used most frequently to determinate structure of sesquiterpens compounds. However, experimental spectra ¹³C NMR very often are too complicated to interpret. In that case very useful tool is to calculate theoretical spectra where the relation: signal position-nucleus is known a priori.

The main goal of this work is to calculate the geometry and ¹³C NMR spectra of six compounds from the group of sesquiterpens. Their experimental spectra had not been know yet so the theoretical spectra could be very helpful in identifying these compounds after their synthesis. To chose the relevant level of theory, calculations for two others sesquiterpens whose ¹³C NMR spectra are known¹

were performed at the different levels of theory, including: SCF/GIAO, DFT/B3LYP/GIAO and DFT/WAH/GIAO. One of them, SCF/GIAO, was chosen for further calculations. One of these compounds is presented at the picture below.



REFERENCES

1. Garcia-Granados A.: *J. Org. Chem.* *65*, 8214 (2000).
2. Wolinski K., Hilton J. F., Pulay P.: *J. Am. Chem. Soc.* *112*, 8251 (1990).
3. PQS version 2.2, Parallel Quantum Solutions, 2013 Green Acres Road, Fayetteville, Arkansas 72703.

SEZNAM PLENÁRNÍCH PŘEDNÁŠEK

1PL	<u>V. Roubíček</u>	Úloha uhlí v XXI. století
2PL	<u>B. Kratochvíl</u>	Chemické Listy a aktuální témata
3PL	<u>K. Štulík</u>	Vzájemné prorůstání přírodovědných oborů: Příklad analytické chemie
4PL	<u>A. Fargašová</u>	Metal distribution in the environment
5PL	<u>V. Šimánek</u>	Rostlinné látky v potravinách a doplňcích stravy – od šarlatánství k re-spektu
6PL	<u>M. Raab</u>	Reologie pro všední den
7PL	<u>J. Hajišlová, V. Schulzová, J. Lojza, P. Botek</u>	Přírozené toxické sloučeniny v zemědělských plodinách a potravinách

SEZNAM PŘEDNÁŠEK PODLE SEKČÍ

Sekce 1 - Chemie uhlí, produktů jejich zpracování a chemie uhlikatých materiálů

1L-01	<u>L. Bartoňová, Z. Klika</u>	Studium nedopalu v souvislosti se znečištěním životního prostředí anorganickými polutanty
1L-02	<u>S. Vallová, J. Leško</u>	Termická oxidace prachového koksu za neizotermních podmínek
1L-03	<u>P. Šušák</u>	Modelování spalování směsi prachového hnědého uhlí a biomasy pomocí termické analýzy
1L-04	<u>M. Šafářová, J. Kusý, L. Anděl</u>	Pyrolýza hnědého uhlí za různých podmínek
1L-05	<u>Z. Klika, M. Kurková, P. Praus</u>	Huminové kyseliny z oxidovaného černého uhlí
1L-06	<u>J. Novák, J. Kozler, D. Horová, L. Madronová, J. Kubiček, A. Rodová, I. Vondrová</u>	Huminové látky ze západočeské a severočeské hnědouhelné pánve
1L-07	<u>M. Klučáková, M. Pekař</u>	Uhlí a půdní remediace – netradiční spojení?
1L-08	<u>Z. Weiss</u>	Nanostruktura fullerenů, fulleritů a fulleridů
1L-09	<u>J. Grégr, M. Slavík, M. Šilcová</u>	Povrch uhlikových vláken

Sekce 2 - Analytická chemie a chemometrie

2L-01	<u>J. Lehotay</u>	Trendy v analytické chemii
2L-02	<u>V. Maier, J. Ševčík</u>	Využití tenzidů v analytické chemii
2L-03	<u>J. Zima, J. Barek</u>	Uhlíkové pastové elektrody – možnosti a omezení v analýze organických látek
2L-04	<u>P. Zuman</u>	Polarografie a voltametrie v analytice některých léčiv a cizorodých látek v životním prostředí
2L-05	<u>A. Manová, E. Beinrohr, M. Střelec</u>	OFF-LINE spojení elektrochemické a fotometrické metody a využití techniky na stanovení arzenu a selenu ve vodách
2L-06	<u>E. Halušková, A. Košturiak</u>	Možnosti využití brom- a chlórphenolové červene v analytické chemii
2L-07	<u>J. Petr, V. Maier, J. Ševčík</u>	Chirální separace kapilární elektroforézou s využitím diskontinuálních elektrolytových systémů
2L-08	<u>E. Blahová, J. Lehotay</u>	Sample preparation and HPLC determination of catechins in green tea
2L-09	<u>J. Sokol, Z. Dičáková, J. Legath</u>	Liquid chromatographic determination of tylosin in animal tissues and milk
2L-10	<u>M. Ádámová, A. Oriňák, L. Halás</u>	Možnosti identifikace analytů v pyrolyzní plynové chromatografii polymerů pomocí Kovátových retenčních indexů
2L-11	<u>P. Kotianová, H. Puxbaum</u>	Analysis of non-polar and semi-polar organic markers in atmospheric aerosol
2L-12	<u>J. Hrdlička, Z. Večeřa, P. Mikuška, F. Opekar</u>	Kontinuální stanovení stopových koncentrací amoniaku ve vzduchu

Sekce 3 - Anorganická chemie

- 3L-01 *J. Kameníček, R. Pastorek, Z. Trávníček, B. Cvek* Struktura pentakoordinovaného Ni(II)-komplexu s Ni₄Sb chromoforem
- 3L-02 *K. Handlíř, P. Zoufalá, L. Semenyšínová* Trypanocidní vlastnosti organociničitých sloučenin
- 3L-03 *G. Ondrejovič, A. Kotočová* Electronic spectra and electrochemistry of tetranuclear copper(II) complexes with substituted pyridine derivatives
- 3L-04 *J. Švorec, J. Moncol, M. Múdra, M. Valko, M. Melník* Crystal structures and EPR spectra of copper(II) chloroacetate adducts with derivatives of nicotinamide
- 3L-05 *I. Potočňák, M. Burčák* Ligand rigidity and the shape of the coordination polyhedra in five-coordinated copper(II) complexes
- 3L-06 *P. Segla, D. Mikloš, J. Jašková, M. Melník* Coordination modes of pyridinecarboxylates in Cu(II) complexes with ethylenediamine, bipyridine and diethylenetriamine
- 3L-07 *H. Paláčková, J. Vinklárek, J. Honzíček, J. Holubová* Studium derivátů vanadocendichloridu S bioligandy a jejich vlivu na buněčné dělení
- 3L-08 *A. Klanicová, Z. Trávníček, I. Popa, J. Rolčík* Co(II) komplexy s cytokininovými deriváty: Syntéza, vlastnosti a protinádorová aktivita
- 3L-09 *L. Szűčová, Z. Trávníček, M. Zatloukal, V. Kryštof* Komplexy Pt(II) a Pd(II) s deriváty 6-benzylaminopurinu. Příprava, charakteristika, cytotoxicita
- 3L-10 *R. Ivaníková, I. Svoboda, A. Mašlejová* Synthesis, structural and spectral properties of some nickel(II) formate complexes
- 3L-11 *M. Izakovič, J. Šima, V. Brezová* Photochemistry of oxalato iron(III) complexes with open-chain tetradentate N₂O₂-ligands
- 3L-12 *J. Šima, M. Izakovič, L. Horváthová* Mechanism of deactivation processes of excited azido iron(III) complexes with salen-based ligands
- 3L-13 *R. Jambor, L. Dostál, A. Růžicka, J. Holeček* Organociničité sloučeniny obsahující Y,C,Y-chelátující ligand
- 3L-14 *M. Erben, M. Pícka, I. Pavlík* Studium elektronové struktury polosendvičových komplexů multinukleární NMR spektroskopií
- 3L-15 *J. Kratochvíl, J. Pinkas, H. W. Roesky* Preparation and characterization of the cubic molecular aluminophosphonates and optimization of their synthesis
- 3L-16 *J. Jašková, P. Segla, D. Mikloš, J. Švorec, M. Melník, R. Sillanpää* Synthesis, spectral properties and structure of some Co(II) pyridinecarboxylate complexes
- 3L-17 *Š. Lörinc, M. Koman, M. Melník* Structural aspects of copper(II) anthranilates
- 3L-18 *J. Černák* Koordinačné oligoméry a polyméry na báze kyanokomplexov
- 3L-19 *R. Zbořil, L. Machala, M. Mašláň, R. Ferdan, M. Pavlíček* Valence-change mechanism of thermal decomposition of ammonium ferrocyanide in air
- 3L-20 *I. Němec, Z. Macháčková, Z. Mička* Využití vibrační spektroskopie pro studium fázových přechodů solí anorganických oxokyselin s organickými dusíkatými bázemi
- 3L-21 *J. Honzíček, J. Vinklárek, P. Nachtigall, I. Císařová* Studium pseudohalogenidových komplexů typu Cp₂VX₂
- 3L-22 *Z. Padělková, P. Novák, J. Bareš, J. Holeček, A. Růžicka* Organociničité sloučeniny obsahující C,N-chelátující ligand a jejich perspektivy
- 3L-23 *J. Löbl, J. Pinkas, H. W. Roesky* Příprava cyklických a adičních derivátů alumazenu
- 3L-24 *A. Studničková* Vysocepevné geopolymerní materiály

Sekce 4 - Organická, bioorganická a farmaceutická chemie

- 4L-01 *L. Cvak* Technologické aspekty výroby námelových alkaloidů
- 4L-02 *J. Hájíček* Polymorfie a farmaceutické substance
- 4L-03 *V. Klimešová* Antimykobakteriálně aktivní látky
- 4L-04 *J. Vinšová, R. Nagel, A. Imramovský, L. Sepetyová* Modelová studie prodrugs forem využívající isoniazid jako aktivní látku
- 4L-05 *M. Remko* Počítačovo podporované projektovanie liečiv
- 4L-06 *P. Kutschy, Z. Čurillová, M. Humeník, M. Mudroňová* Nukleozidové analogy indolových fytoalexinů
- 4L-07 *J. Hajduch, O. Paleta, J. Kvičala* Halogenované 2(5H)-furanony jako meziproducty v syntézách analogů přírodních látek
- 4L-08 *V. Kryštof, P. Cankar, I. Fryšová, J. Slouka, M. Otyepka, J. Rolčík, A. Látr, M. Strnad* Nová skupina inhibitorů cyklin-dependentních kinas: 4-arylazo-3,5-diaminopyrazoly
- 4L-09 *J. Hlaváč, P. Hradil* Využití derivátů anthranilových kyselin k syntéze sloučenin chinolonové-

- 4L-10 M. Vilková, S. Ivan, P. Kristian, J. Imrich, J. Bernát
 4L-11 M. Kočevar
 4L-12 P. Pazdera, J. Šimbera
 4L-13 P. Zuman
 4L-14 J. Ludvík
 4L-15 M. Hrubý, J. Kučka, J. Kozempel, L. Lešetický, K. Ulbrich
- ho a indolového typu.
 Neobvyklý priebeh spontánnej spirocyklizácie akridin-9-ylmetylamínu s metyl- a fenylyzotiokyanátom
 2H-Pyran-2-ones and fused pyran-2-ones as versatile synthons in organic chemistry: Diels-Alder reaction
 Ultrasonické PTC reakce v systému tuhá fáze-kapalina – účinná metoda pro udržitelnou „Zelenou“ syntetickou chemii
 Příklady použití polarografie k řešení některých otázek organické a bioorganické chemie
 Elektroredukce, struktura a elektronová delokalizace azinů
 Značení polymerů radionuklidy – kdy závislosti na molekulové hmotnosti zkrusují údaje?

Sekce 5 - Fytochemie

- 5L-01 V. Křen
 5L-02 R. Gažák, D. Walterová, P. Sedmera, V. Křen
 5L-03 S. Firáková, T. Maliar, E. Šturdík, M. Šturdíková, J. Slúka
 5L-04 I. Vovk, S. Andrenšek, B. Simonovska, M. Polak, K. Valentová, J. Ulrichová
 5L-05 M. Adam, M. Juklová, T. Bajer, V. Ježová, A. Eisner, K. Ventura
 5L-06 O. Novák, P. Tarkowski, J. Gruz, R. Lenobel, K. Doležal, M. Strnad
- Glycosides in medicine "The role of glycosidic residue in biological activity"
 Semisyntetické deriváty silybinu – cesta k objasnění mechanismu působení
 Biologické účinky a mikrobiálna produkcia flavonoidov
 Polyphenols from yacon (*Smallanthus sonchifolius*) leaves and tubers
 Využití mikroextrakce tuhou fází pro analýzu silic v listech jakonu
 Využití HPLC/MS pro stanovení rostlinných hormonů

Sekce 6 - Potravinářská chemie

- 6L-01 R. Selecký, D. Šmogrovičová, Z. Dömény, B. Ráczová
 6L-02 P. Zámotný, I. Kolouchová, K. Melzoch, L. Šišťová
 6L-03 K. Németh, M.K. Piskula, M. Takácsová, S. Vojteková
 6L-04 D. Lukáčová, J. Karovičová, Z. Kohajdová, G. Greif, M. Greifová
 6L-05 S. Vojteková, M. Takácsová, M. Kováčová, K. Búranová, A. Mikulajová, K. Németh
- Nizkoalkoholické pivo ako funkčná potravina
 Chemická a fotochemická stabilita resveratrolu
 Aspects of Flavonoid absorption and metabolism
 The influence of addition of probiotic preparations on lactic acid fermentation of cabbage juices
 Effect of different processing on the dehulled buckwheat seeds

Sekce 7 - Chemie životního prostředí, rizikové látky v chemii a jejich likvidace

- 7L-01 J. Matoušek, I. Holoubek
 7L-02 P. Buryan, S. Skobja, J. Malecha, B. Koutský, M. Ditrich, V. Chrz, J. Ledecký
 7L-03 J. Vejvoda, P. Buryan, F. Skácel, V. Tekáč, S. Vodrážka
 7L-04 P. Machač, P. Chalupa, V. Krystl
 7L-05 M. Veselý, J. Zita, K. Bezděková
 7L-06 J. Zita, M. Veselý, J. Chovancová, P. Možíšková
 7L-07 T. Hubka, K. Komárek, M. Šafaříková, I. Šafařík
 7L-08 R. Burda, L. Jelínek, H. Parschová, Z. Matějka, M. Hrubý, M. J. Beneš
 7L-09 B. Kostura, J. Leško
- Legal aspects of protecting environment against releases of persistent organic pollutants
 Zplyňování tříděného průmyslového odpadu
 Bilance chloru při spalování hnědého uhlí a odsiřování spalin
 Laboratorní výzkum mokré metody odsiřování spalin a matematické modelování
 Perspectives of photocatalytic processes utilization
 Removal of metals (Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺) from water solutions by photocatalytic reduction
 Extrakce vybraných typů neionických tenzidů a jejich biodegradčních produktů z vody magnetickou tuhou fází
 Selektivní sorpce Mo na polymerním sorbentu s katecholovou funkční skupinou
 Využití vysokopecních strusek k odstraňování fosforečnanů z odpadních vod

- 7L-10 I. Mašek, A. Veselý, L. Diviš
 7L-11 Z. Melichová, M. Schabjuk, J. Kopáček
 7L-12 A. Hegedüsová, O. Hegedüs, K. Jomová, M. Valšíková, A. Vargová
 7L-13 K. Malachová, Z. Pavličková, Č. Novotný, D. Lednická
 7L-14 K. Svetková, L. Tóthová, A. Fargašová
 7L-15 J. Lešková, J. Seidlerová
 7L-16 A. Vollmannová, L. Lahučký, P. Lazor, A. Hegedüsová
 7L-17 G. Štěrbová, D. Křištofová, J. Seidlerová
 7L-18 M. Julinová, J. Hoffmann, D. Bakoš
- Vliv konstrukčních materiálů na kvalitu dodávané pitné vody
 Štúdium sezónnej dynamiky jednotlivých foriem dusíka vo vodnom toku Mlynica vo vysokých tatrách
 The content of organic selenium in vegetables
 Biologické testy toxicity v monitorovaní účinnosti biodegradačných procesů
 Acute toxicity of germicides to *Daphnia magna* survival and *Sinapis alba* growth inhibition
 Hodnocení nebezpečnosti metalurgických odpadů chemickými metodami a testy toxicity
 Kumulácia ťažkých kovov bôbom vo vzťahu k obsahu ich potenciálne biopristupných foriem v pôde
 Využití bakterií rodu *Thiobacillus* při získávání kovů z průmyslových odpadů
 Biologická rozložiteľnosť směsí polyvinylalkoholu a modifikovaných přírodních polymerů

Sekce 8 - Fyzikální chemie a chemická fyzika

- 8L-01 L. Adamčíková, D. Mišicák, P. Ševčík
 8L-02 P. Ševčík, K. Kissimonová, L. Adamčíková
 8L-03 A. Olexová, M. Mráková, M. Melicherčík, E. Treindl
 8L-04 R. Superatová, L. Omelka
 8L-05 M. Polovka, A. Staško, V. Brezová, S. Biskupič, F. Malík
 8L-06 O. Fischer, E. Fischerová
 8L-07 M. Páidar, K. Bouzek, H. Bergmann
 8L-08 V. Barinková, R. Oriňáková, F. Kaľavský
 8L-09 J. Klíma
 8L-10 M. Pekař, D. Šmejkalová, J. Kučerík
 8L-11 Z. Kolská, V. Růžička, R. Gani
 8L-12 V. Danielík, M. Korenko, P. Fellner
 8L-13 K. Bouzek, P. Podubecká, S. Moravcová, J. Schauer
 8L-14 M. Medved', J. Noga, D. Jacquemin, E. A. Perpete
 8L-15 E. Klein, P. Kovařík
- Nový oscilátor: Aspirín – bromičnan v kyslom prostredí
 The role of the interphase transport in iodate oscillators
 Autokatalytická oxidácia jódu peroxidom vodíka vo vzťahu k Brayovej-Liebhařského reakcii
 EPR studium spin-traplingu fenoxylových radikálů s nitrososloučeninami
 An EPR study of tokaj wines as scavengers of free radicals
 Elektrosorpce na monokrystalech
 Elektrochemická redukce dusičnanů na paládiové elektrodě modifikované mědí
 Vplyv rýchlosti miešania na účinnosť pokovovania železného prášku binárnym povlakom Ni-Co
 Sonochemie – šíření ultrazvuku a problem rozložení jeho intenzity v reaktoru
 Ultrazvuková spektrometrie a konformační chování biokoloidů
 Comparison of estimation methods for vaporization enthalpy and entropy determination of pure organic compounds
 Thermodynamics of the molten system Al – Na
 Vliv stupně sulfonace na mechanické a transportní vlastnosti membrán na bázi poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu)
 Electron correlation effects on the nonlinear optical properties of acetylene and its derivatives
 Influence of additives on activation parameters of poly(vinyl chloride) thermal degradation

Sekce 9 - Makromolekulární chemie

- 9L-01 S. Miníková, I. Sroková, A. Ebringerová, Z. Hromádková
 9L-02 J. Podešva, J. Kovářová, J. Spěvácěk, J. Strnadová
 9L-03 P. Skalková, I. Sroková, A. Ebringerová, Z. Hromádková
 9L-04 A. Žoldáková, I. Sroková, A. Ebringerová, Z. Hromádková
 9L-05 P. Hrdlovič, Š. Chmela, J. Kollár, M. Sarakha, G. Guyot
 9L-06 J. Kizlink
 9L-07 V. Mazíková, I. Sroková, A. Ebringerová, Z. Hromádková
 9L-08 I. Novák, E. Borsig, E. Hřčková
- Nové metódy modifikácie hydroxyetylcelulózy vedúce k biosurfaktantom
 Fenolické a piperidinové oligomerní antidegradanty na bázi kapalného kaučuku – čištění a charakterizace
 Biosurfaktanty z obnoviteľných rastlinných zdrojov
 Chemická modifikácia 4 – O – glukurónoxylánu
 Spectral properties of singlet and triplet state of probes based on pyrene and piperazine in solution and polymer matrices
 Tepelná degradace a stabilizace PVC organo-Sn(IV) sloučeninami
 V. Sasínková, D. Mošková Nové biopolymery z CMŠ
 Adhesive properties of maleic anhydride grafted isotactic polypropylene

9L-09	<i>A. Fiedlerová, A. Kleinová</i> <u>D. Berek</u>	Separácia a molekulová charakterizácia minoritných zložiek zmesí polymérov
9L-10	<u>Š. Florián, I. Novák</u>	Štúdium adhézných vlastností tlakovo-citlivých adhezív na báze kopolymérov styrénu
9L-11	<u>R. Čabla, M. Obadal, R. Čermák, K. Stoklasa</u>	On crystallization of β -polypropylene
9L-12	<u>M. Olšovský, M. Štubňa, V. Macho</u>	Polymérna, resp. kopolymérna síra
9L-13	<u>P. Syseľ, J. Kotecký, J. Peter, M. Machutová, H. Kompertová, R. Hobzová, M. Fryčová, V. Hynek, K. Friess, M. Šípek</u>	Membrány na bázi vysoce větvených polyimidů
9L-14	<u>J. Vajdová, R. Brescher</u>	Možnosti přípravy vodivého polyanilínu
9L-15	<u>M. Weiter, M. Vala, S. Nešpůrek, O. Salyk</u>	Polymers for optoelectronic applications: Characterization of the model system
9L-16	<u>A. Gregorová, B. Košíková, P. Alexy, M. Ďuračka</u>	Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber filled with lignin in various vulcanization systems
9L-17	<u>V. Macho, I. Sroková, M. Olšovský, J. Cingelová</u>	Multikomponentná kopolymerizácia vinylchloridu so zmesou alkénov C4
9L-18	<u>J. Kronek, J. Lustoň, P. Moricová, T. Nedelčev</u>	Fotoreaktivne polyméry na báze cyklických iminoéterov
9L-19	<u>E. Lichnerová, O. Nuyken</u>	Novel crosslinkable polymers for OLED technology

Sekce 10 - Chemické vzdělávání, chemická informatika a historie chemie

10L-01	<u>Z. Višňovcová, O. Tomeček</u>	Historický vývoj vyučovacieho predmetu chémie u nás a v zahraničí
10L-02	<u>A.G. Pokorný</u>	Historie kontinuity vědeckého poznání
10L-03	<u>M. Jambrich, I. Sroková</u>	Päťdesiat rokov od oznamenia objavu prípravy polypropylenu stereošpecifickou polymerizáciou profesorom Nattom
10L-04	<u>H. Čtrnáctová</u>	Chemické vzdělávání – vědecká disciplína a studijní obor
10L-05	<u>D. Baran</u>	Education of management et the department of management of the faculty of chemical and food technology, Slovak technical university
10L-06	<u>M. Ganajová, L. Kukl'ová, M. Lichvárová</u>	Dalšie vzdelávanie učiteľ'ov chémie s využitím distančnej vzdelávacej technologic
10L-07	<u>D. Milde</u>	Výuka chemometrie na univerzitě Palackého v Olomouci
10L-08	<u>J. Kmeťová</u>	Rozsah a náročnosť učebných textov z chémie v učebniciach ZŠ
10L-09	<u>L. Kvítek, E. Otyepková, J. Hrbáč, T. Nevěčná, M. Klečková</u>	Elektronické učební texty ve vysokoškolské výuce
10L-10	<u>J. Šilhánek, L. Zetková</u>	Statistické sledování využívání chemických informací
10L-11	<u>J. Grégr, M. Slavík, H. Schejbalová</u>	Víceúrovňové vysvětlování chemických dějů
10L-12	<u>V. Šírotek, M. Kraitr</u>	Chemické rovnice v učivu chemie
10L-13	<u>R. Šulcová, J. Sejbal</u>	Co napověděl test z praktické chemie
10L-14	<u>A. Herková, I. Potočňák</u>	Mineralógia aj pre teba
10L-15	<u>K. Kolář, L. Hyšplerová, K. Myška, H. Dostál, V. Horák</u>	Alternativy realizace organických reakcí v mikroměřítku
10L-16	<u>V. Richtr, M. Kraitr, V. Nápravník</u>	Preparativní HPLC ve cvičeních z instrumentální analýzy katedry chemie FPE ZČU v Plzni
10L-17	<u>Z. Melichová, I. Nagyová</u>	Stanovenie H ₃ PO ₄ v nealkoholických nápojoch ako školský experiment
10L-18	<u>O. Baráth, M. Feszterová</u>	Aplikácia „dead stop” titracie na stanovenie dusíka v školských podmienkach
10L-19	<u>B. Dušek</u>	Zkušenosťi s využitím soupravy minilab ve výuce
10-20	<u>M. Klečková a spol.</u>	Popularizace přírodních věd – JARMARK 2004

Sekce 11 - Ropa a petrochemie

11L-01	<u>J. Horák</u>	Trvale udržiteľný rozvoj petrochemického průmyslu a výroby paliv - uklidňující heslo nebo technický program ?
11L-02	<u>J. Kolena, J. Lederer, J. Hanika</u>	Katalytická destilace – moderní technologie pro výrobu petrochemických komodit
11L-03	<u>J. Lederer, T. Herink, K. Svoboda, J. Doskočil</u>	Ethylenová jednotka Chemopetrolu – základ českého chemického průmyslu
11L-04	<u>Z. Bělohav, T. Herink, D. Vojtová, P. Zámotný</u>	Hodnocení surovin ethylenové pyrolýzy využitím pyrolýzní plynové chromatografie

- 11L-05 *J. Kolena, P. Morávek, M. Šimíčková,
V. Tukač, J. Hanika* Možnosti zvýšení výroby propylenu v ethylenové jednotce
- 11L-06 *H. Kittel* Výroba čistých motorových paliv
- 11L-07 *E. Weinfurterová - Cionová, H. Kittel* Alternativní motorová paliva
- 11L-08 *M. Pospíšil, G. Šebor, I. Viden, J. Blažek,
D. Maxa* Moderní trendy ve snižování emisí z motorových vozidel
- 11L-09 *J. Černý, V. Marek* Prodlužování výměnných lhůt motorových olejů – kam až to povede?

Sekce 12 - Jaderná chemie

- 12L-01 *V. Koprda* Zadná část palivového cyklu JE na Slovensku
- 12L-02 *H. Vinšová, R. Koniřová, P. Večerník,
V. Jedináková-Křížová* Vliv chemických forem technecia při sorpci na bentonitu za aerobních a anaerobních podmínek
- 12L-03 *H. Kroupová, K. Štamberg* Experimentální studium a povrchově-komplexační modelování sorpce Cs a Sr na bentonitu a magnetitu
- 12L-04 *M. Němec, J. John, P. Skřehot* Dekontaminační metody – možnosti separace ^{137}Cs z půd
- 12L-05 *P. Vaňura, V. Jedináková-Křížová* Extrakce stroncia roztoky dikarbonylkobaltitanu v trifluornitrotolenu
- 12L-06 *M. Fejgl, V. Goliáš* Alfa spektrometrické stanovení obsahu uranu a izotopického poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ v antropogenních materiálech
- 12L-07 *Z. Prášil, K. Vacek, Z. Šrank, L. Mastný,
V. Brožek* Změny fotokatalytické aktivity oxidu titaničitého vyvolané vysokými dávkami záření gama
- 12L-08 *M. Semelová, V. Čuba, J. John* Studium radiačního rozkladu kyseliny citrónové a kyseliny šťavelové
- 12L-09 *V. Hnát* Simulation of polymer ageing in aggressive nuclear power plant conditions
- 12L-10 *R. Silber, M. Čamra, V. Můčka, M. Pospíšil,
V. Čuba* Průtoková aparatura pro ozařování kapalných médií urychlenými elektrony
- 12L-11 *V. Můčka, M. Pospíšil, V. Čuba, R. Silber,
M. Buňata* Radiační dechlorace směsi uhlovodíků v přírodních vodách
- 12L-12 *M. Pospíšil, V. Můčka, V. Čuba, B. Drtinová,
R. Silber, P. Hejnová* Vliv tuhých promotorů na radiační odstraňování olova a kadmia z vodných roztoků

Sekce 13 - Chemie a struktura materiálů

- 13L-01 *B. Mokráňová, M. Jambrich* Technické vlákna a vplyvy na ich vlastnosti a štruktúru
- 13L-02 *J. Sýkorová, M. Šiarnik, L. Hajduchová,
M. Jambrich* Štruktúra a vlastnosti vláknitých materiálů na báze speciálních typů PES vláken
- 13L-03 *K. Folvarčíková, P. Michlík, M. Jambrich* Vplyv typu polypropylénového polyméru na štruktúru a fyzikálno-mechanické vlastnosti vláken
- 13L-04 *T. Podgrabinski, P. Slepíčka, J. Náhlík,
V. Švorčík* Dielektrické a teplotní vlastnosti dotovaného polymethylmethakrylátu
- 13L-05 *R. Mikulíková, K. Kolářová, B. Dvořánková,
V. Švorčík* Struktura dotovaného polyethylenu a jeho interakce s tkáňovými buňkami
- 13L-06 *P. Adámková, O. Kubová, B. Dvořánková,
V. Švorčík* Interakce fibroblastů s modifikovanými PE a PET
- 13L-07 *J. Leitner* Termodynamické předpoklady tvorby kompozitních povlaků ZrO_2 -mullit plazmovým stříkáním
- 13L-08 *P. Slepíčka, T. Podgrabinski, M. Špírková,
V. Švorčík* Charakterizace růstu kovových vrstev na polymeru
- 13L-09 *O. Kubová, P. Adámková, R. Mikulíková,
V. Švorčík* Tenké uhlíkové vrstvy a jejich biokompatibilita
- 13L-10 *D. Veselý, A. Kalendová, P. Kalenda* Využití SEM při studiu vlastností organických povlaků
- 13L-11 *Ž. Mesíková, M. Trojan, P. Šulcová* Syntéza a pigmentově-aplikační vlastnosti Co-Zn-Ti-Cr pigmentu
- 13L-12 *J. Luxová, P. Šulcová, M. Trojan,
J. Trpčevská* Aplikační vlastnosti směsných oxidů připravených novou metodou
- 13L-13 *P. Bělina, M. Trojan, P. Šulcová* Syntéza a pigmentově – aplikační vlastnosti $\text{CuMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_x$
- 13L-14 *M. Minaříková* Fixace těžkých kovů v geopolymerních materiálech
- 13L-15 *F. Toman, L. Beneš* Adsorpční vlastnosti hydrotalcitu
- 13L-16 *V. Tomášek, Z. Weiss* Chemické reakce kompozitních materiálů brzdových obložení s roztoky solí
- 13L-17 *M. Chromčíková, M. Liška, R. Karell,
V. Martiš* Effect of ZrO_2 and ZnO addition on viscosity and viscous flow activation energy of barium free crystallin glasses

- 13L-18 L. Koudelka, P. Mošner, J. Pospíšil, B. Frumarová Chování oxidu titaničitého v borofosfátových sklech
- 13L-19 P. Lošťák, Č. Drašar, P. Švanda, J. S. Dyck, Z. Zhou, C. Uher Novel magnetic semiconductors based on Sb₂Te₃

Sekce 14 - Průmyslová chemie

- 14L-01 P. Pavlas Zajímavosti z výzkumu a vývoje technologií výroby aminů v Borsod-Chem MCHZ, s.r.o.
- 14L-02 J. Pašek, B. Dvořák, J. Lubojacký, K. Bancíř, R. Rozinek, J. Palarčík Vývoj procesu na výrobu anilinu v BC-MCHZ Ostrava
- 14L-03 Z. Severa, L. Melezínková, J. Krupka Hydrogenace nitrilů v přítomnosti primárních aminů – katalytické aspekty
- 14L-04 J. Trejbal, M. Petrisko, J. Pašek Konverze hydroxyethylderivátů ethylendiaminu a piperazinu na katalyzátoru HZSM-5
- 14L-05 Z. Bělohav, L. Břenková, P. Durdil, J. Hanika, M. Lehocký, P. Rápek, V. Tomášek Vytěžování dat z procesu mokré granulace léčiv
- 14L-06 J. Švígler Aplikace polyuretanoé pěny jako stavebního prvku
- 14L-07 J. Kizlink Příprava a použití dimethylkarbonátu
- 14L-08 F. Kočovský, O. Hrabík Nátěrové hmoty pro ocelové konstrukce a snižování VOC v těchto nátěrových hmotách
- 14L-09 P. Čermák, V. Glaser, J. Videnský, I. Sedlářová Vliv fyzikálně-chemických vlastností oxidu zinečnatého na průběh jeho sulfidace
- 14L-10 J. Kryša, M. Kolář, L. Jelínek, J. Jirkovský, Z. Matějka, P. Zachar Kombinace neionogeni sorpce a fotokatalytické degradace chlorovaných organických látek
- 14L-11 J. Borek, M. Vlček Efficient, cost-effective treatment of waste water
- 14L-12 V. Ducháček, Z. Dvořák, M. Bábek Historie, současnost a budoucnost gumárenské skupiny Zlín

Sekce 15 - Sekce mladých

- 15L-01 P. Holzhauser, K. Bouzek Kompozity typu NAFION[®]/polypyrrol/Pt jako alternativní anody pro oxidaci methanolu
- 15L-02 S. Moravcová, K. Bouzek Vliv obsahu polymerního nukleofilu na vlastnosti kompozitu NAFION[®]/polypyrrol
- 15L-03 R. Kodým, P. Holzhauser, K. Bouzek Vliv metody modifikace polypyrrolového filmu platinovou a elektrokatalytickou aktivitu výsledného kompozitu
- 15L-04 J. Jedelský, P. Němec, M. Frumar Čištění povrchu materiálů pulzními lasery
- 15L-05 L. Halás, A. Oriňák, J. T. Andersson, P. Bober, A. Sharif, M. Adamová Využití pyrolyznej plynovej chromatografie (Py-GC) v analýze biomasy pre zisk biopalív a vodíka
- 15L-06 O. Koubská, M. Hamerníková Vývoj metody pro stanovení plazmatické hladiny melatoninu
- 15L-07 K. Kuldová, J. Kalina Contribution to optimization of HPLC methods for determination photosynthetic pigment contents
- 15L-08 H. Chvojková, J. Kalina Spectrophotometrical determination of rubisco activity – cheaper, more precision
- 15L-09 J. Řečinská, L. Kadalová, D. Chrastina, P. Barták Stanovení kyseliny indolyl-3-octové v rostlinném materiálu
- 15L-10 M. Barczak Geometry and ¹³C NMR spectra of some sesquiterpens
- 15L-11 K. Lemr, V. Ranc, P. Fryčák Analýza chirálních látek metodou FIA-ESI-MS/MS s využitím kinetické metody
- 15L-12 Z. Mácová, K. Bouzek Elektrochemická redukce dusičnanů na slitinách mědi a zinku ve slabě zásaditých roztocích

SEZNAM POSTERŮ PODLE SEKČÍ

Sekce 1 - Chemie uhlí, produktů jejich zpracování a chemie uhlíkatých materiálů

- | | | |
|-------|---|---|
| 1P-01 | <u>V. Šugárková</u> , I. Koutník | Transformační procesy anthracenu při tepelné expozici |
| 1P-02 | <u>J. Kučerík</u> , J. Kovář, M. Pekař | Stabilita komplexů huminových kyselin |
| 1P-03 | <u>D. Šmejkalová</u> , J. Kučerík, M. Pekař | Fracionace lignitických huminových látek membránovou ultrafiltrací |
| 1P-04 | <u>P. Žáčková</u> , J. Vaněk, R. Žebrák | Využití oxidumolitu jako nosiče bakterií v biofiltračních technologiích |
| 1P-05 | I. Koutník, <u>V. Šugárková</u> | Příprava uhlíkových membrán s využitím vybraných karbochemických prekurzorů |
| 1P-06 | <u>G. S. Martynková</u> , Z. Weiss | Hodnocení krystalinity uhlíkatých materiálů používaných v technické praxi |

Sekce 2 - Analytická chemie a chemometrie

- | | | |
|----------|---|--|
| 2P-01 | <u>P. Praus</u> | Determination of cetyltrimethylammonium bromide by capillary isotachopheresis |
| 2P-02 | <u>J. Horáková</u> , V. Maier, J. Petr, J. Ševčík | Nové možnosti on-line prekoncentrace v kapilární elektroforéze |
| 2P-03 | <u>B. Papoušková</u> , P. Bednář, P. Barták, J. Stávek, P. Pavloušek, K. Lemr | Využití spojení kapilární elektroforézy s hmotnostní spektrometrií pro analýzu anthokyaninů |
| 2P-04 | <u>K. Švolíková</u> , K. Reiffová | Chromatografická analýza prebiotik |
| 2P-05 | <u>D. Briňaršská</u> , T. Gondová, K. Špacajová, I. A. Amar | Chromatografická analýza nových antidepresiv |
| 2P-06 | <u>L. Svoboda</u> , H. Bažatová | HPLC kyseliny močové |
| 2P-07 | <u>A. Fedurcova</u> , J. Lehotay, T. Rojkovicova, J. Cizmarik, D.W. Armstrong | Using a teicoplanin aglycone chiral stationary phase for separation of some derivatives of alkoxyphenylcarbamic acid and thermodynamic study of this HPLC system |
| 2P-08 | <u>G. Karasová</u> , J. Lehotay | Optimization of MSPD before HPLC analysis of phenolic compounds in fruit-green tea |
| 2P-09 | <u>M. Hamerníková</u> , O. Koubská, H. Staňková, A. Marešková, A. Afonso, S. Pišová | Studium retence kyselých polárních látek při HPLC na reverzních fázích |
| 2P-10 | <u>S. Marcinčák</u> , J. Sokol, J. Nagy | Determination of malondialdehyde in egg yolk by solid phase extraction and High-Performance Liquid Chromatography |
| 2P-11 | <u>P. Mikulčíková</u> , M. Rouhová, <u>K. Ventura</u> | Testování SPE kolonek pro záchyt kortikosteroidů |
| 2P-12 | <u>V. Ježová</u> , J. Skládal, A. Eisner, K. Ventura | Stanovení trinitrotoluenu ve vodách |
| 2P-13 | <u>P. Kotianová</u> , B. Rollinger, H. Puxbaum | Analysis of organic acids in aerosols |
| 2P-14 | <u>S. Abubaker</u> , A. Oriňák, L. Halás | Identification of adhesive fingerprint by pyrolysis gas chromatography |
| 2P-15 J. | <u>Czogala</u> , <u>M. L. Goniewicz</u> | Measurement of low levels of carboxyhemoglobin in blood using gas chromatography with flame ionization detector |
| 2P-16 | <u>K. Motyka</u> , P. Mikuška, Z. Večeřa, J. Hrdlička | Chemiluminiscenční stanovení formaldehydu ve vzduchu |
| 2P-17 | <u>Z. Hoherčáková</u> , F. Opekar | Nový bezkontaktní vodivostní detektor pro průtokové metody |
| 2P-18 | <u>J. Fischer</u> , L. Vaňourková, J. Barek, T. Navrátil, L. Novotný, B. Yosypchuk, J. Zima | Voltametrické stanovení vybraných agrochemikálií na stříbrné pevné amalgamové elektrodě |
| 2P-19 | <u>K. Pecková</u> , J. Barek, J. Zima | Monitorování účinnosti fotochemické destrukce nitrovaných derivátů naftalenu |
| 2P-20 | <u>K. Čížek</u> , J. Barek, J. Zima | Využití netradičních elektrodových materiálů pro stanovení stopových množství 3-nitrofluoranthenu a 3-aminofluoranthenu |
| 2P-21 | <u>J. Zima</u> , J. Barek, Z. Pekařová, P. Černá | Stanovení protinádorových léčiv na uhlíkových pastových elektrodách |
| 2P-22 | <u>J. Reiter</u> , J. Vondrák, F. Opekar, J. Velická | Solid-state referentní elektroda na bázi PMMA |
| 2P-23 | <u>Z. Fečková</u> , L. Lux, E. Pikna, M. Heželová | Sledovanie katodicko-anodickej účinnosti elektrochemického vylučovania a rozpúšťania kovových povlakov na kompaktných a dispergovaných elektrodách |
| 2P-24 | <u>E. Pikna</u> , L. Lux, Z. Fečková | Využitie chronoampérometrie a chronopotenciometrie pri elektrochemickom rozpúšťaní Fe prášku |
| 2P-25 | <u>M. Jánošová</u> , D. Milde, P. Hornik, K. Nováková | Studium interferenci při analýze fluoridů v moči pomocí ISE |
| 2P-26 | <u>H. Strátecká</u> , P. Hlúbik | Stanovení antioxidační kapacity lidského organismu |
| 2P-27 | <u>H. Strátecká</u> , P. Hlúbik, J. Bis | Stanovení vitamínu C v lidském séru |

- 2P-28 H. Strítecká, J. Chaloupka, L. Svoboda, P. Bělina
 2P-29 M.L. Goniewicz, J. Czogala
 2P-30 M. Germaničová, P. Lubal
 2P-31 L. Sommer, Š. Vojta
 2P-32 K. Martynková, L. Sommer
 2P-33 V. Sasinková, A. Malovíková, Z. Hromádková, C.S Pappas, P.A. Tarantilis, M.G. Polissiou, A. Ebringerová
 2P-34 F. Novák, R. Hrabal, J. Brus
 2P-35 M. Heželová, D. Kladeková, L. Lux, Š. Nižnik
 2P-36 J. Cvačka, A. Svatoš
 2P-37 J. Jurenka, A. Lorenčík, M. Sebránek

- Stanovení obsahu vybraných minerálů v lidském potu
 Application of analytical methods in assessing exposure of humans to carbon monoxide
 Nepřímé spektrofotometrické stanovení uhlíčanů
 Zhodnocení vybraných reakcí pro spektrofotometrické mikrostanovení platiny
 Preconcentration of chromium, molybdenum and vanadium on modified silica and Amberlite XAD sorbents in the presence of cationic surfactants and their deretmination by ICP-AES
 Application of FT-IR spectroscopy in quantitative analysis of pectin esters
 Comparison of ^{13}C NMR and ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy of soil humic acids
 Hodnotenie reaktivity práškových Fe částic monitorovanej na základě reakcie s nitrobenzénom
 Analýza vyšších uhlovodíků metodou MALDI-TOF
 Interferující látky a jejich eliminace při HRGC-HRMS analýze PCDD/F

Sekce 3 - Anorganická chemie

- 3P-01 Z. Vargová, P. Hermann, I. Lukeš, K. Györyová
 3P-02 J. Vančo, O. Švajlenová, J. Marek
 3P-03 Z. Smékal, Z. Trávníček
 3P-04 I. Potočňák, M. Vavra, P. Baran
 3P-05 V. Mrázová, J. Miklovič, D. Mikloš, P. Segla, J. Švorec, A. Krutošiková, M. Melník
 3P-06 J. Miklovič, V. Mrázová, P. Segla, D. Mikloš, J. Švorec, A. Krutošiková, M. Melník
 3P-07 V. Langer, P. Mach, D. Gyepesová, M. Kohútová, A. Valent
 3P-08 J. Kuchár, J. Černák, W. Massa, V. Petříček
 3P-09 D. Joniaková, P. Schwendt
 3P-10 D. Mikloš, J. Jašková, P. Segla, R. Sillanpää, M. Melník
 3P-11 D. Gyepesová, V. Langer, E. Scholtzová, M. Kohútová, A. Valent
 3P-12 S. Čuvanová, M. Reháková, S. Nagypová, V. Š. Fajnor
 3P-13 M. Burčák, I. Potočňák and P. Baran
 3P-14 Z. Voráč, M. Alberti, O. Šedo, J. Havel
 3P-15 J. Taraba, Z. Žák, I. Seitlová
 3P-16 R. Ševčík, J. Příhoda
 3P-17 M. Beran, J. Příhoda
 3P-18 L. Richtera, J. Toužín
 3P-19 P. Rovnaník, J. Taraba, M. Černík
 3P-20 R. Voznicová, J. Taraba, J. Příhoda, M. Alberti
 3P-21 M. Vyšvařil, D. Dastych
- Complexing properties of pyridinecarboxylic acids with Zinc(II) – cyclen complex
 Štruktúra, vlastnosti a biologická aktivita izotiokyanáto-(*N*-salicylidén-b-alanináto)měďnatanu draselného
 Syntéza a studium hexakyanoruthenanatanů měďnatých
 Crystal structure of two copper(II) nitrosodicyanamide complexes with hexafluorophosphate anions
 Preparation and characterization of acetato and chloroacetato copper(II) complexes with furopyridine derivatives
 Preparation and characterization of 2-methylthionicotinato copper(II) complexes with furopyridine derivatives
 Nový typ měďnatého komplexu so Schiffovou zásadou a doplnkovým ligandom imidazolom
 Syntheses, properties and structure of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{tmen})]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Anorganicko-organické hybridné zlúčeniny: Systém $\text{Cu}^{\text{II}} - \text{V}^{\text{V}} - 1,10 \text{ phen} - \text{H}_2\text{O}$.
 Crystal structure of $[\text{Cu}(\text{RONICOL})_2(\text{oxalate})]_n$, formed from 4-pyridylthioacetate in the presence of copper(II)
 Niektoré štruktúrne aspekty *N*-salicylidénglutamáto-měďnatých komplexov s derivátmi imidazolu
 Měďnaté formy ZSM5 s obsahom *N,N'*-dimetyletyléndiaminu
 Preparation, crystal structure and spectral properties of two copper(II) dicyanamide complexes with PF_6^- anions
 Laser desorption-ionisation time of flight mass spectrometry of cyclophosphazenes
 Polyhalogenidové anionty, metody přípravy, reaktivita, molekulová a krystalová struktura
 Reakce pyridiniumbetainu kyseliny chlorodithiofosforečné s monosubstituovanými deriváty thiosemikarbazidu
 Studium syntézy difluoridu kyseliny imido-bis(sírové), jeho analogů a solí těchto látek
 Donor-akceptorové sloučeniny oxidu sírového a 1,4-dioxanu
 Syntéza a struktura donorem stabilizovaných difluorofosfátfluorofosforanů
 Studium reakcí hexachloro-cyklo-trifosfazenu s 1-amino-adamantanem
 Příprava 3,3,4,4-tetramethylsukcinimidoderivátů halogenidů kyseliny

- 3P-22 P. Žák, Z. Žák, M. Černík
fosforité a fosforečné
Reakce trimethylsilylesterů halogenofosforečných kyselin s Lewisovými kyselinami a bazemi
- 3P-23 D. Hnyk, B. Štíbr
Stereochemistry of carboranes originating from a 7-step degradation of decaborane
- 3P-24 J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, B. Štíbr
Sequential degradation of decaborane into small monocarbaborane cages
- 3P-25 M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Štíbr
Eleven-vertex diphosphacarbonane chemistry
- 3P-26 E. Míchna, V. Jakeš, D. Šýkorová
Vlastnosti supravodičů Bi-Sr-Ca-Cu-O s oxidy přechodných kovů
- 3P-27 P. Němec, J. Jedelský, M. Frumar
Kompoziční závislosti optických parametrů iontů Sm^{3+} ve sklech Ge-Ga-Se
- 3P-28 P. Němec, J. Jedelský, M. Frumar, I. Gregor, M. Vlček
Struktura a optické vlastnosti tenkých vrstev amorfních Ge-Ga-Se chalcogenidů připravených pulsní laserovou depozicí
- 3P-29 O. Šedo, M. Alberti, J. Havel
Laser ablation synthesis: From selenium clusters to selenium sulfur heterocycles
- 3P-30 J. Gutwirth, T. Wágner, T. Kohoutek, M. Frumar
Příprava a aplikace tenkých amorfních vrstev systému Ag-Sb-S
- 3P-31 V. Š. Fajnor, J. Hrachová, J. Madejová
IČ spektra vibračně mletého imidazólium-montmorillonitu
- 3P-32 V. Š. Fajnor, K. Yongsik
Hydrotermální syntéza a termická analýza dioktaedrického smektitu
- 3P-33 K. Handlíř, Z. Černošek, M. Nádvořník, Z. Padělková, A. Růžička
Vliv deuteraie na charakteristické parametry NMR, IR a ramanových spekter organociničitých sloučenin
- 3P-34 A. Růžička
Nečekaný produkt redukce organocináté sloučeniny
- 3P-35 P. Zoufalá, M. Nádvořník
Polární organociničité sloučeniny s 3-methoxypropylovým ligandem
- 3P-36 Z. Padělková, A. Růžička
Studium reaktivity organociničitých sloučenin obsahujících C, N-chelátující ligand
- 3P-37 B. Kašná, R. Jambor, L. Dostál, J. Holeček
Triorganociničité deriváty obsahující N,C,N-chelátující ligand
- 3P-38 B. Kašná, R. Jambor, L. Dostál, J. Holeček
Organociničité kationty obsahující slabě koordinující anionty
- 3P-39 R. Jambor, L. Dostál, A. Růžička, J. Holeček
Intramolekulárně koordinované organohlinité sloučeniny
- 3P-40 M. Erben, M. Dušek, J. Vinklárek
Přípravy nových katalyticky aktivních komplexů s vynucenou geometrií
- 3P-41 L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, J. Holeček
Organohlinité komplexy obsahující O,O,O-chelátující ligandy
- 3P-42 L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, J. Holeček
para-Substituované O,C,O pincer ligandy
- 3P-43 P. Novák, M. Nádvořník, Z. Padělková, A. Růžička
Syntéza, struktura a vlastnosti monomérních diorganociničitých fluoridů
- 3P-44 J. Bareš, P. Novák, A. Růžička, M. Nádvořník
Nová fluorační činidla
- 3P-45 M. Nádvořník, I. Svobodová, J. Kožíšek, A. Popkov
Nové metody přípravy meziproductů pro asymetrickou syntézu aminokyselin: Snížení množství niklu v odpadních vodách
- 3P-46 J. Vinklárek, J. Honzíček, I. Císařová, J. Holubová
Synthesis, characterization and structure of the bis(methylcyclopentadienyl)vanadium(IV) carboxylates
- 3P-47 J. Vinklárek, H. Paláčková, J. Honzíček, P. Svobodová
Studium derivátů vanadocendichloridu s aminokyselinami obsahujícími v postranním řetězci síru
- 3P-48 J. Vinklárek, J. Honzíček, P. Nachtigall, Z. Černošek
Experimentální a teoretické studium antitumorově aktivních vanadocenových komplexů
- 3P-49 J. Honzíček, M. Erben, P. Nachtigall, J. Vinklárek
Vanadocene(IV) pseudohalide complexes: structural study
- 3P-50 J. Honzíček, J. Vinklárek, P. Nachtigall
A theoretical study of EPR hyperfine coupling of vanadocene(IV) compounds
- 3P-51 H. Paláčková, J. Honzíček, J. Vinklárek, B. Frumarová
Syntéza a charakterizace komplexů vanadocendichloridu s α -aminokyselinami
- 3P-52 H. Paláčková, J. Vinklárek, J. Honzíček
Testování biologické aktivity komplexů typu $[\text{Cp}_2\text{V}(\text{aa})\text{Cl}]$ na bakteriálním kmeni *Escherichia coli* B
- 3P-53 J. Honzíček, J. Vinklárek, M. Svitač, B. Frumarová
Příprava a charakterizace ansa-vanadocenových komplexů
- 3P-54 M. Pícka, M. Erben, I. Pavlík
Využití silylových a stannylových transmetallací pro přípravu dinukleárních monocyklopentadienylových komplexů Ti a Zr
- 3P-55 M. Erben, J. Vinklárek, I. Císařová, J. Honzíček
Příprava a struktura μ -oxo titanocenových komplexů s pseudohalogenidovými ligandy
- 3P-56 J. Husárek, R. Pastorek, M. Pavlíček, M. Maloň, Z. Šindelář
Reakce Ni(II) cyklohexylethyldithiokarbamátu s P,P-ligandy
- 3P-57 M. Mařarová, J. Černák, W. Massa
Crystal structure and spectral properties of 1D compound $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}(\text{en})_2\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3P-58 J. Chrápová, P. Schwendt, J. Marek
Fluoroperoxokomplex vanádu(V) s etyléndiamónnym kationem
- 3P-59 R. Zbořil, R. Hanzlíková, M. Mašlán
Mechanism of solid state reaction of Na_2SO_4 with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ at 600 °C

- 3P-60 *J. Bubanec, S. Nagyvová, L. Ševčovič* ^1H NMR štúdium produktov termického rozkladu klatrátu $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3P-61 *I. Ondrejovičová, D. Mikloš, J. Špacírová, S. Galková* Reactions of iron(III) compounds with some derivatives of pyridine

Sekce 4 - Organická, bioorganická a farmaceutická chemie

- 4P-01 *J. Sochacka, A. Kowalska* Lipophilicity – biological activity correlation in series of 2,6-disubstituted 7-methylpurines
- 4P-02 *J. Baranová, S. Hamuláková, J. Imrich, P. Kristian, R. Rusnák* Reakcie akridinylavých tiomočovín a tiosemikarbazidov s oxalylchloridom
- 4P-03 *I. Géci, J. Imrich* Štúdium syntézy analógov tetacyklických akridónových alkaloidov s tiazolovým kruhom
- 4P-04 *S. Hamuláková, J. Imrich, P. Kristian, V. Mokčayová* Štúdium reakcií 9-akridinyltiomočovín s C-nukleofilmi acetylénového typu
- 4P-05 *M. Khelifa, Z. Čurillová, P. Kutschy* Spirocyclization of some analogs of indole phytoalexin brassinin
- 4P-06 *M. Mudroňová, P. Kutschy* Syntéza analógov nukleozidov odvodených od D-ribopyranózy a niektorých indolových fytoalexínov
- 4P-07 *E. Jedlovská, P. Šilhár, E. Solčániová* Use of 1,3- DCA and intramolecular 1,3-DCA in the synthesis of heterocycles
- 4P-08 *P. Šafář, J. Koreňová, D. Berkeš, H. Horváthová* Enantioméreně čisté deriváty homotryptofánu
- 4P-09 *K. Špírková, M. Bučko, Š. Stankovský* Imidoyl izotiookyanáty v syntéze benzotriazocínov
- 4P-10 *Z. Puterová, D. Végh* Substituted 2-aminothiophenes as a precursors in the synthesis of 3,4-disubstituted thiophenes
- 4P-11 *D. Végh, V. Lukeš, Z. Végh, T. Pálszegi* Organic conductors based on 2,5-diamino-3,4-dicyano-thiophene and diaminomaleonitrile
- 4P-12 *A. Bujnová, V. Koprda, L. Kukolíková, D. Bakoš* Penetrácia iónov cez náhrady kože
- 4P-13 *P. Capek, V. Hříbalová, E. Švandová* Water-soluble polysaccharides from *Salvia officinalis* L. possessing immunomodulatory activity
- 4P-14 *P. Farkaš, S. Bystrický* Bifunkčné linkéry pre konjugáciu biomolekul obsahujúcich karboxylovú skupinu s proteínmi
- 4P-15 *P. Pavlát, V. Bekárek* Poznámka k čtvrttisíciletému používání termínů báze a bazicita v chemii
- 4P-16 *J. Stýskala, J. Slouka* Syntéza některých derivátů 6-azalumazinu
- 4P-17 *S. Kafka, B. Larissegger-Schnell, T. Kappe* Cross-conjugated mesomeric triazaphenalene zwitterions
- 4P-18 *R. Vícha, M. Rozsypalová, M. Potáček* From 1-chloroadamantane to antiviral agents
- 4P-19 *J. Šimbera, P. Pazdera* Generování enolátových aniontů z cyklických ketonů v podmínkách ultrasonické SL-PTC a jejich následné reakce s elektrofilny
- 4P-20 *A. Lišková, L. Navrátilová, M. Blešová* Fyzikálně-chemické vlastnosti hydrochloridov 2-hydroxy-3-(alkyl-amino)propylesterov 3-[(Alkoxykarbonyl)amino]benzoových kyselín
- 4P-21 *P. Mosinger, B. Merová, P. Kubát* Interakce tetrakis(4-fosfonatofenyl)porfyrinu s cyklodextriny: vliv protonizace periferních skupin
- 4P-22 *M. Doležal, P. Čmedlová, V. Buchta, K. Králová* Syntéza a biologické hodnocení amidů pyrazin-2-karboxylové kyseliny
- 4P-23 *K. Palát, G. Braunerová, V. Buchta, L. Silva* Substituted phenylguanidinium salts. Synthesis and antifungal activity
- 4P-24 *M. Hamerníková, R. Čáp, H. Staňková, M. Theisinger, O. Koubská* Sulfáty hlavních metabolitů melatoninu
- 4P-25 *T. Holas, M. Šíma, J. Klimentová, K. Vávrová, A. Hrabálek* Analogy T12 – srovnání transdermálně akcelerační aktivity sloučenin na bázi solí karbámových kyselín
- 4P-26 *V. Opletalová, M. Chlupáčová, M. Posledníková, D. Zobalová, J. Kuneš, V. Voříšek* 5-Alkylpyrazin-2-karbonitrily jako meziproducty pro přípravu potenciálních léčiv
- 4P-27 *J. Jampílek, M. Doležal, J. Kuneš, D. Šatínský* Novel regioselective preparation of 5-chloropyrazine-2-carbonitrile from pyrazine-2-carboxamide
- 4P-28 *J. Adamec, J. Matyka a K. Waisser* Antimykobakteriální 1-aryl-5-benzylsulfanyltetrazoly
- 4P-29 *J. Matyka, K. Waisser, J. Adamec* Heterocyklická analoga 3-fenyl-benzoxazin-2,4(3H) dionů
- 4P-30 *P. Žimčík, M. Miletin* Optimalizace syntézy alkylheteroatom substituovaných azaftalocyaninů
- 4P-31 *M. Šiša, J. Swaczynová, L. Kohout* Biological activity of 7 α -HOMO- and 7 α ,7 β -diHOMO-5 α -cholestane analogs of brassinolide

- 4P-32 N. T.T. Huong, A. Krupková, J. Šauliová, J. Čermák Dehydratace (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentenolů na (perfluoralkyl)tetramethylcyklopentadieny

Sekce 5 - Fytochemie

- 5P-01 K. Valentová *Lepidium meyenii* (maka) – fytopřípravek nebo doplněk stravy?
- 5P-02 S. Kužel, M. Hrubý, P. Cígler, N. Vrchatová, J. Triska, J. Vydra, J. Špička Elicitation of pharmacologically active substances in whole intact purple redcone [*Echinacea purpurea* L. (Moench)] plants
- 5P-03 J. Harmatha, M. Buděšinský, K. Vokáč, K. Grüner, M. Pavlík, V. Laudová Ecdysteroids, lignans and related phenylpropanoids from *Leuzea carthamoides* and their biological activities
- 5P-04 R. Koblovská, M. Vítková, Z. Macková, B. Klejduš, O. Lapčík Isoflavonoidy čeledi routovitých (Rutaceae)
- 5P-05 J. Slanina, L. Březinová, A. Smíšková, H. Vlasinová Stanovení lignanů *Schisandry chinensis* pomocí HPLC
- 5P-06 T. Bajer, M. Adam, P. Mikulčíková, A. Eisner, K. Ventura Analýza rostlinných extraktů se zaměřením na fytoestrogeny
- 5P-07 J. Suchomelová, E. Táborská, H. Bochořáková, H. Paulová, J. Dostál Rostlinné zdroje benzofenanthridinových alkaloidů
- 5P-08 J. Dostál, M. Nečas, J. Slavík Molekulární a krystalová struktura (+)-chelaminu
- 5P-09 J. Swaczynová, O. Novák, M. Strnad Monoklonální protilátky proti *ortho*- a *meta*-topolinu a jejich využití pro přípravu imunoafinitní chromatografie
- 5P-10 E. Hauserová, J. Swaczynová, K. Doležal, R. Lenobel Vývoj imunoafinitní chromatografie pro nové deriváty 6-benzylaminopurinu
- 5P-11 K. Chvátalová, J. Slanina Kinetika zhášení radikálu 2,2-difenyl-1-pikrylhydrazylu rostlinnými polyfenoly
- 5P-12 O. Kontrišová, J. Kontriš, H. Ollerová, A. Marušková Výskyt ortuti v asimilačních orgánech modelových druhů vybraných regionů Slovenska
- 5P-13 J. Harmatha, R. Lafont, L. Dinan Ecdybase [HTTP://ecdybase.org] – the 2004 update of the ecdysone handbook, 3rd edition

Sekce 6 - Potravinářská chemie

- 6P-01 M. Veselá, T. Bedřich, J. Zamykal Esterifikace mastných kyselin řepkového oleje pomocí enzymů
- 6P-02 L. Dobrovolná, J. Brát Využití NIR spektroskopie při analýze surových olejů
- 6P-03 Š. Schmidt, S. Sekretár, L. Zahradníková, J. Pokorný Natural antioxidants from oilseeds
- 6P-04 M. Šulc, J. Lachman, A. Hejtmánková, V. Pivec, M. Orsák Content of polyphenolic antioxidants and *trans*-resveratrol in the fruits of different varieties of vine (*Vitis Vinifera* L.)
- 6P-05 A. Mikulajdová, M. Takácsová, T. Jakubík, S. Vojteková, T. Gieroňová, S. Špaldová, K. Németh Wheat bran extract – containing phenolic acids and antioxidant activity
- 6P-06 S. Sekretár, Š. Schmidt, M. Vajdák Screening of antioxidative and antimicrobial activity of selected plant extracts
- 6P-07 L. Zahradníková, Š. Schmidt, S. Sekretár Antioxidative properties of Ginkgo Biloba
- 6P-08 M. Banciřová, J. Medková Pít čaj pro jeho antioxidační nebo antimikrobiální účinky?
- 6P-09 S. Škrovánková, K. Németh, M. Takácsová Herbal teas and their flavour improvement
- 6P-10 Š. Bezděková, E. Vítová, K. Jaschková Senzorický profil zrání sýra s bílou plísní ve vztahu ke změnám některých těkavých látek
- 6P-11 E. Vítová, B. Loupancová, J. Zemanová, Š. Bezděková, F. Buňka, L. Babák Vliv volných mastných kyselin na chutnost sýra Niva
- 6P-12 S. Jamrichová Reologické vlastnosti mléka fermentovaného kyslomliečnými baktériami produkujícími exopolysacharidy
- 6P-13 M. Kontová, M. Greifová, G. Greif, Z. Kohajdová Antifungal and antilisteria metabolites of lactic acid bacteria
- 6P-14 P. Blafková, A. Synytsya, J. Čopíková, I. Jablonský Chitin-glukanový komplex z *Agaricus blazei*: potenciální surovina pro výrobu potravinářských aditiv
- 6P-15 M. Blahová, A. Hanudel', A. Košturiak Optimalizácia adsorpcie fenylalanínu pri výrobe výživy pre fenylketonúrikov
- 6P-16 M. Vajdák, Š. Schmidt, S. Sekretár Isolation and characterization of lycopene from tomato paste and tomato powder
- 6P-17 Z. Kohajdová, J. Karovičová, D. Lukáčová, G. Greif, M. Greifová Lactic Acid fermented Cabbage-onion Juices

- 6P-18 V. Mastihuba, M. Mastihubová, D. Bilaničová, Š. Schmidt Enzymatic synthesis of carbohydrate ferulates
- 6P-19 D. Bilaničová, V. Mastihuba, M. Mastihubová, Š. Schmidt Enzymatic preparation of aliphatic glycosides
- 6P-20 M. Valach, E. Šturdík, M. Holeková, L. Mikulášová Využitie imobilizátových technológií v kontinuálnej etanolovej fermentácii
- 6P-21 R. Selecký, D. Šmogrovičová, Z. Dömény Mutačné šľachtenie pivovarských kvasiniek pre produkciu nealkoholického piva
- 6P-22 P. Jeřábková, K. Tománková, O. Zmeškal, M. Veselá Studium vlastností kvasiniek metodami obrazové analýzy
- 6P-23 M. Vespalcová, E. Vítová, P. Drliková, S. Běláková, V. Weiss Zastoupení vybraných skupin organických sloučenin v ovocných pálenkách
- 6P-24 M. Veselá, M. Hrstka Enzymatická hydrolyza keratinu
- 6P-25 L. Güllová, A. Dandár, M. Kostičová Mikrobiologická kontrola extrakcie sacharózy a redukcia tvorby inkrustácie počas odparovania štiav v cukrovare

Sekce 7 - Chemie životního prostředí, rizikové látky v chemii a jejich likvidace

- 7P-01 S. Balkovic, M.T. Palou, M. Drábik Využitie elektrárenského popolčka
- 7P-02 M. Feszterová, O. Baráth, F. Kilár Plošný spad oxidu siričitého v lokalite Šaľa
- 7P-03 P. Dřímál, J. Hoffmann Analýza oxidu uhličitého vznikajúceho pri biodegradaci plastů
- 7P-04 H. Grossmannová, K. Slánská, F. Krěma Diagnostika rozkladu organických sloučenin v nerovnovážném plazmatu
- 7P-05 P. Chalupa, P. Machač, J. Vejvoda Intenzifikace odsiřování spalin pomocí aditiv
- 7P-06 L. Kudrlička, J. Kozler, J. Novák, R. Drbohlav, S. Bárta Minimalizace vzniku pevných odpadů z výroby olovnatých křišťálových skel jejich recyklací do sklářského kmene
- 7P-07 P. Mokrejš, K. Kolomazník, M. Mládek, F. Langmaier Technologie uzavřeného cyklu pro chrom z koželužských odpadů
- 7P-08 P. Mokrejš, K. Kolomazník, M. Mládek, F. Langmaier Studium kinetiky produkce chromem obohaceného kalu
- 7P-09 L. Obalová, F. Kovanda, K. Pacultová Možnosti použití katalyzátorů na bázi hydrotalcitu pro katalytický rozklad N₂O
- 7P-10 M. Pulcer, F. Potůček Displacement of lignin and sodium from pulp bed
- 7P-11 H. Kulveitová, J. Leško Problematika selektivního loužení složek vysokopecního kalu
- 7P-12 P. Racková, Š. Langová Možnosti odstranění zinku z jemnozrnných ocelářských odpadů pomocí chloridové hydrometalurgie
- 7P-13 D. Tenkrát, O. Prokeš, H. W. Schröder, W. Naundorf Utilization of waste paper for solid fuel production
- 7P-14 P. Lazor, J. Tomáš, T. Tóth, A. Vollmannová, L. Ducsay Monitoring imisní síry a dusíku v agroekologicky významných lokalitách Slovenska
- 7P-15 A. Vargová, M. Feszterová, I. Belko Znečišťující látky v prašnom spade lokality Nové Zámky
- 7P-16 Z. Navrátilová, L. Vaculíková Sorpční vlastnosti jílových minerálů
- 7P-17 M. Benová, J. Hivěš Železnany – záruka kvality vody v budoucnosti
- 7P-18 K. Komárek, M. Šafaříková, L. Ptáčková, T. Hubka, I. Šafařík Využití extrakce magnetickou tuhou fází ke stanovení tergitolu ve vzorcích
- 7P-19 I. Mašek, M. Levíčková, K. Špačková Nouzové zásobování pitnou vodou při mimořádných událostech
- 7P-20 M. Václavíková, M. Matik, G. Gallios, P. Misaelides, S. Jakabský, S. Hredzák Removal of Ni(II) from aqueous solutions using natural magnetite
- 7P-21 K. Nahrabecký, M. Šafaříková, K. Komárek, I. Šafařík Předúprava vodných vzorků extrakcí magnetickou tuhou fází za účelem stanovení esterů ftalové kyseliny
- 7P-22 R. Vašíček, E. Hynková Interakce bentonitových materiálů, vody a korozivzdorné oceli za zvýšené teploty
- 7P-23 V. Smetková, B. Dočekal, H. Dočekalová Vliv huminových kyselin na stanovení kovů technikou difúzního gradientu v tenkém filmu
- 7P-24 K. Jomová, A. Vollmannová, A. Hegedúsová, M. Morovič Genotype variability in the relationship to heavy metals intake
- 7P-25 L. Babák, Š. Bezděková, E. Vítová Eliminace chemické spotřeby kyslíku pomocí termofilních bakteriálních systémů
- 7P-26 J. Kmeřová, R. Hlaváček, M. Skoršepa Kontaminácia ekosystému lesa v okolí závodu Železiarne Podbrezová, a.s. vybranými ťažkými kovmi

- 7P-27 N. Kovalkovičová, J. Pistl, V. Holovská,
J. Legáth, I. Mikula, J. Novotný
- 7P-28 K. Král'ová, J. Lešíková, O. Švajlenová
- 7P-29 K. Král'ová, E. Masarovičová
- 7P-30 Z. Kusa, J. Sochacka, W. Wardas
- 7P-31 I. Šutiaková, J. Legáth, N. Kovalčíková,
V. Šutiak, G. Kováč
- 7P-32 I. Šutiaková, V. Šutiak, J. Poráčová,
L. Bakšiová
- 7P-33 K. Svetková, A. Fargašová
- 7P-34 A. Vollmannová, J. Tomáš, T. Tóth,
K. Jomová
- 7P-35 Z. Vajčíková, K. Cejpek
- 7P-36 A. Fargašová
- 7P-37 E. Hynková
- 7P-38 S. Brožová, S. Bartusek, Z. Bůžek
- In vitro* štúdium imunotoxickosti triazínov u oviec
- Inhibition of growth and chlorophyll production in *Chlorella vulgaris* by some pyruvideneglycinatocopper(II) complexes
- Nutrient effect on metal accumulation by some medicinal plants
- Fluorine and sulphur compounds accumulation impact evaluation on chlorophyll content in the common pine (*Pinus silvestris* L.) needles originating from the selected areas of the southern Poland in the years of 2001–2003
- Activities of lactate dehydrogenase isoenzymes in lamb's plasma after subchronic exposure to tolylfluadine
- Effect of cytochalasin-B in peripheral lymphocytes of pig by cytokinesis-block method
- Waste waters from metal surface working and their toxicity
- Vplyv zmeny pôdnych vlastností na obsah ťažkých kovov v láskavci
- Ekotoxikologické aspekty vo výučbe chémie na stredných školách
- Metals (Cd, Zn, Cu, Pb, Se) inhibitory effects on some physiological parameters of *Sinapis alba* young seedlings
- Swelling pressure of czech bentonite
- Možnosť ekologického zpracování odpadních PET lahví a pneumatik pomocí nízkoteplotního plazmatu

Sekce 8 - Fyzikální chemie a chemická fyzika

- 8P-01 P. Chuchvalec, J. Leitner
- 8P-02 Z. Kolská, M. Zábranský, V. Růžička, R. Gani
- 8P-03 P. Špulák, V. Fidler
- 8P-04 N. Sedláčková, P. Janderka
- 8P-05 M. Paidar, K. Bouzek
- 8P-06 M. Halama, M. Gálová
- 8P-07 A. Turoňová, M. Gálová, M. Gernátová
- 8P-08 M. Šedová, M. Buchniček, J. Cihlár,
O. Zmeškal
- 8P-09 I. Králová, P. Dzik, M. Veselý
- 8P-10 J. Zita, M. Veselý, P. Možišková
- 8P-11 O. Kysel, G. Juhász, M. Jozeková
- 8P-12 O. Kysel, D. Matulík, M. Jozeková
- 8P-13 J. Jurišová, V. Khandl, P. Fellner
- 8P-14 M. Nemčeková, J. Gabčová, V. Danielík
- 8P-15 V. Danielík, J. Gabčová
- 8P-16 A. Sikora, J. Zámečník, M. Flegel
- 8P-17 M. Vecer, E. van der Linden, P. Venema,
D. van Dusschoten, O. Wein
- 8P-18 M. Veselý, J. Zita, P. Možišková
- 8P-19 D. Švadlák, J. Šánělová
- 8P-20 P. Bodiš, I. Bugár, M. Aranyosiová,
M. Michalka, D. Chorvát, D. Velič
- 8P-21 J. Oremusová, O. Greksáková
- 8P-22 O. Tunka, P. Sklenovský, L. Kvítek
- 8P-23 P. Žbáňková
- Možnosti predikcie entropie směsných oxidů v pevném stavu
- Prediction of heat capacities of pure organic liquids at some range of reduced temperatures
- Valenční vibrace nitrilové skupiny – výpočet a experiment
- Vyhodnocení hmotnostně spektrometrických dat při použití membránového vstupu (MIMS)
- Vliv způsobu zabudování platiny na morfologii polypyrrolového filmu
- Předúprava a stav povrchu práškového železa
- Vplyv zloženia elektrolytu na rýchlosť bezprúdového vylučovania medi na častice železa
- Studium iontové vodivosti v oxidu ceričitém
- Influence of layer composition and photocrosslinking on inkjet quality
- TiO₂ Thin immobilized layer in compaeison with powder catalyst
- Theoretical study of TCNE-(benzene)₂ complex formation by DFT and PCM models
- Theoretical DFT/6-31G* and PCM study of association of photostabilizers of polymers with proton donors
- Adsorpcia SO₂ na oxide hlinitom
- Rozpustnosť oxidu lantanitého vo fluoridových taveninách
- Phase diagram of the system NaF – KF – AlF₃
- Fázové chování vícesložkových biologických systémů při nízkých teplotách
- Influence of apparent wall slip effect on birefringence measurements in steady shear flow
- The evaluation of photocatalycaly reduced silver by image analysis methods
- Sledování růstu krystalů v chalkogenidových sklech pomocí optické a elektronové mikroskopie
- Host-guest komplex cyklodextrín-kumarín, fluorescenčná dynamika, povrchová štruktúra a topografia
- Vplyv chemickej štruktury a teploty na asociáciu vybraných tenzidov zo skupiny alkylamóniumchloridov
- Srovnání metod stanovení kritické micelární koncentrace vybraných surfaktantů
- Vliv iontové síly na reaktivitu huminových kyselin

- 8P-24 *M. Klučáková, R. Superatová*
 8P-25 *M. Banciřová, I. Šnyrychová*
 8P-26 *M. Banciřová, V. Jarešová, T. Novotná, J. Řepíková, A. Veinlichová, T. Zelený*
 8P-27 *D. Sichertová, J. Lasovský*
 8P-28 *P. Janderka, E. Drbálková, T. Loeffler, N. Sedláčková*

Fracionace huminových kyselin
 Využití chemiluminiscence pro studium fotodynamických vlastností chlorofylu
 Chemiluminiscenční stanovení antioxidační kapacity nápojů
 Katalytický rozklad pyrokatechinové violeti reaktivními formami kyslíku
 Elektrochemická dehalogenace fluor-, chlor- a brombenzenu

Sekce 9 - Makromolekulární chemie

- 9P-01 *J. Lustoň, J. Kronek*
 9P-02 *J. Mosnáček, A. Duda, J. Libiszowski, S. Penczek*
 9P-03 *E. Machníková, I. Jiříček, M. Bazaaroui, E. J. Martins*
 9P-04 *Z. Nógellová, B.V. Kokta, I. Chodák*
 9P-05 *J. Vitásek, I. Prokopová, J. Tolar, V. Šašek*
 9P-06 *V. Keratová, P. Komandel, I. Chodák*
 9P-07 *S. Janičková, P. Capek, I. Capek*
 9P-08 *M. Daňko, A. Košťuriak*
 9P-09 *J. Krajčík, V. Macho*
 9P-10 *M. Vala, M. Weiter, S. Nešpůrek, O. Zmeškal*
 9P-11 *M. Danko, J. Libiszowski, A. Duda*
 9P-12 *M. Medová, Z. Palian, E. Dřimalová*
 9P-13 *C. Kósa, J. Mosnáček, Š. Chmela, I. Lukáč, W.D. Habicher, P. Hrdlovič*
 9P-14 *I. Novák, I. Chodák*
 9P-15 *I. Novák, I. Krupa, I. Chodák*
 9P-16 *M. Števiar, I. Novák, I. Chodák*
 9P-17 *M. Mičušík, M. Omastová, Z. Nógellová, P. Fedorko, I. Chodák*
 9P-18 *S. M. Aqeel, D. Lath*
 9P-19 *M. Černý, J. Příkrýl*
 9P-20 *B. Cibík, V. Macho*
 9P-21 *P. Dzik, I. Králová, M. Veselý*
 9P-22 *E. Hřčková, E. Borsig, Š. Chmela*
 9P-23 *V. Lišková, L. Burgert, R. Hrdina, J. I. N. Rocha Gomes*

Kopolymerizácia funkčných cyklických iminoéterov
 Synthesis and characterization of the L-Lactide / ϵ -caprolactone block copolymers
 lectrochemical polymerization of aniline on stainless steel from various aqueous media
 Modifikácia kompozitu PP kopolymér / organické plnivo kombinovaným modifikačným systémom
 Syntéza a vlastnosti kopolyesterů na bázi odpadního polyethylentereftalátu a ϵ -kaprolaktonu
 Nanokompozity na báze biodegradovateľnej polymérnej matrice
 Organized association of carboxymethyl starch with surfactants
 Syntéza a štúdium chelatovných vlastností 3-acetylímínooxindolu a kyseliny 3-ímínooxindolctovej
 Alkylfenylkarbamáty, *N,N'*-difenyľmočovina ich príprava a vplyv na fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov
 Kinetika fotochromních přeměn spiropyranu dopovaného v tenkých polymerních filmech
 Dynamics of star-shaped poly(ϵ -caprolactone)s in tetrahydrofuran solutions
 Determination of molecular weight of hyaluronic acid using viscometry and SEC/MALS
 Influence of hindered amine stabilizers on the photooxidation of benzil moieties
 Surface and adhesive properties of phosphoryl chloride modified polypropylene
 Study of electrical, mechanical and adhesive properties of epoxy-based adhesives
 Štúdium vlastností polymérov modifikovaných plazmou
 Vlastnosti kompozitov LDPE s modifikovaným organickým plnivom
 Thermodynamic compatibility of poly(*n*-hexyl methacrylate) – polymethylene styren
 Koloristické vlastnosti disperzních barviv homologických konstitucí a jejich směsí pro barvení polyesterových vláken.
 Vplyv potencionalne vhodných zmäkčovadiel do gumárskych zmesí na fyzikálno – mechanické vlastnosti vulkanizátov
 Methacrylated UV curable poly(vinyl alcohol)
 Vplyv postupu očkovania polypropylénu na jeho tokové vlastnosti
 Využití reaktivních barviv pro barvení polyamidu 6 a polyamidu 6,6

Sekce 10 - Chemické vzdělávání, chemická informatika a historie chemie

- 10P-01 *M. Solárová*
 10P-02 *J. Rejnek*
 10P-03 *M. Nič, J. Jiráť*
 10P-04 *H. Čidlová*

Jak zefektivnit pregraduální přípravu studentů učitelství chemie?
 Využití moderních instrumentálních metod při pregraduální přípravě učitelů chemie
 Informatika a chemie
 Znalosti fyzikálně chemického učiva u studentů absolventských ročníků chemických oborů

- 10P-05 M. Melicherčík, L. Harvanová Školský chemický experiment a internet
 10P-06 K. Kolář, R. Doležal, K. Myška Výukové modely interakce methylchloridu s nukleofilními částicemi
 10P-07 A. Holoušková Integrace ICT do škol
 10P-08 P. Koloros Karboxylové kyseliny a jejich deriváty jako výukový projekt
 10P-09 A. Chupáč, M. Solárová Význam flexibility a konformity při řešení problémových úloh z chemie na gymnáziu
 10P-10 M. Vasilešská Krok za krokem k nové maturitě z chemie (analýza výsledků testování z let 2001–2004)
 10P-11 M. Vrkočová, J. Veřmiřovský Analogie, metafory a humor ve výuce chemie na základních a středních školách
 10P-12 M. Klečková, M. Štěpánová Chemické hry
 10P-13 M. Melicherčík, M. Skoršepa Stanovení fotosyntetických pigmentů v asimilačních orgánech rostlin
 10P-14 A. Panáček, L. Kvittek Koloidní chemie v praktických úlohách
 10P-15 R. Šulcová, L. Nývltová Využití mikrovlnné trouby ve školní chemii
 10P-16 H. Cídllová, J. Šibor Polarimetrie a chemická kinetika v laboratorním cvičení z analytické a fyzikální chemie

Sekce 11 - Ropa a petrochemie

Sekce nenaplňena

Sekce 12 - Jaderná chemie

- 12P-01 J. Šuláková, F. Šebesta, J. John Vývoj a charakterizace pevných extrahentů na bázi malonamidů
 12P-02 D. Vopálka, P. Beneš Poznámky k charakterizaci sorpčních vlastností horninových materiálů s použitím radioaktivních značkovacích
 12P-03 P. Polívka, A. Vokál Uvolňování radionuklidů z forem odpadů
 12P-04 M. Bartusková Distribuce ^{210}Pb ve složkách životního prostředí ČR
 12P-05 M. Bartusková Analýza dat pro výpočet dávky z ingesce pro Českou populaci (vývoj spotřeby potravin v ČR)
 12P-06 M. Lučaníková, J. Kučera, J. John, F. Šebesta Eliminace zachytu bromu na pevném extraktantu s polyakrylonitrilovou maticou
 12P-07 P. Staffová, P. Skřehot, J. John, M. Němec Stanovení celkové aktivity alfa a beta v odpadních vodách radiochemických laboratoří kapalinovou scintilační spektrometrií
 12P-08 J. Nohava, Z. Prášil Vliv gama záření na abrazivní vlastnosti plazmově deponované keramiky
 12P-09 V. Čuba, V. Můčka, M. Pospíšil, R. Silber, P. Kovařík Radiační dechlorace vodných roztoků TCE s tuhou fází

Sekce 13 - Chemie a struktura materiálů

- 13P-01 P. Mazurek Lineární trifosforečnany prvků vzácných zemin ($\text{M}_{1-x}\text{Al}_x\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, M = La, Nd)
 13P-02 J. Luxová, M. Trojan, P. Šulcová, R. Korous Fyzikálně-chemické vlastnosti některých oxidů vzácných zemin
 13P-03 D. Jurčíková, P. Šulcová Využití lanthanoidů pro syntézu anorganických pigmentů
 13P-04 J. Voženilková, P. Šulcová, M. Trojan Vliv lanthanoidů na barevné vlastnosti pigmentů typu $\text{Bi}_{1,8}\text{Ln}_{0,1}\text{Zr}_{0,075}\text{O}_3$
 13P-05 J. Palarčík, L. Svoboda Zeta potenciál titanové běloby
 13P-06 Z. Šrank L. Mastný, R. Hofman, M. Vacík, V. Brožek Příprava oxidu titaničitého z titanových prekurzorů v různém oxidačním stupni
 13P-07 V. Brožek, K. Neufuss, Z. Šrank, L. Mastný, M. Vacík, R. Hofman Fotokatalytické vlastnosti plazmově deponovaného oxidu titaničitého II
 13P-08 J. Hrabica, P. Šulcová, M. Trojan Syntéza a vlastnosti pigmentů se strukturou perovskitu
 13P-09 J. Hrabica, P. Šulcová, M. Trojan, Ž. Mesíková Syntéza pseudobrookitových pigmentů
 13P-10 P. Bělina, M. Trojan, P. Šulcová Příprava pigmentu $\text{Cu}_{2,3}\text{Mn}_{2,8}\text{Cr}_{4,9}\text{O}_x$ SMS procesem
 13P-11 J. Brodinová, A. Kalendová, D. Veselý Pigmenty s neizometrickým tvarem částic na bázi feritů
 13P-12 R. Korous, M. Trojan, P. Bělina, P. Šulcová, F. Suchý Příprava difosforečnanu $\text{Ce}_{1,x}\text{Sr}_{2,x}\text{O}_7$
 13P-13 J. Brodinová, A. Kalendová, J. Stejskal, P. Kalenda Využití elektricky vodivého polymeru v nátěrových hmotách
 13P-14 J. Holeček, M. Erben, D. Veselý, P. Kalenda Katalyzátory oxidačně zasychajících nátěrových hmot

- 13P-15 J. Gojny, A. Kalendová, P. Kalenda Vlastnosti antikoročních pigmentů v závislosti na objemové koncentraci v organických povlácích
- 13P-16 J. Gojny, A. Kalendová Porovnání účinnosti antikoročních pigmentů se zinkovým prachem v závislosti na objemové koncentraci pigmentu
- 13P-17 R. Korous, M. Trojan, P. Bělina, P. Šulcová, J. Luxová, F. Suchý Antikoroční vlastnosti $Ce_{1-x}Sr_{2x}P_2O_7$
- 13P-18 Ž. Mesiková, M. Trojan, P. Šulcová Aplikaci vlastnosti pigmentu $Fe_6Cr_2O_{12}$
- 13P-19 P. Šulcová, M. Trojan Pigmentově-aplikační vlastnosti pigmentů typu $Ce_{1-x}Pr_xO_2$
- 13P-20 J. Voženilková, P. Šulcová, M. Trojan Vliv rostoucího obsahu Zr na barevné vlastnosti pigmentů na bázi Bi_2O_3
- 13P-21 L. Beneš, K. Melánová, V. Zima, J. Svoboda Interkalace barviv obsahujících SO_3H skupinu do podvojného vrstevnatého hydroxidu $[Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2](CO_3)_{0,165} \times 0,5 H_2O$
- 13P-22 V. Čechalová, A. Kalendová, P. Kalenda Využití křemičitanů alkalických kovů jako inhibitorů bleskové koroze pro vodouředitelné nátěrové hmoty
- 13P-23 V. Čechalová, A. Kalendová, P. Kalenda Metody hodnocení bleskové koroze pro vodouředitelné nátěrové hmoty
- 13P-24 M. Hampl, J. Leitner Termodynamický rozbor Přípravy vrstev $Bi_2SrTa_2O_9$ metodou MOCVD
- 13P-25 M. Štábl, L. Tichý Teplotní závislost optické šířky zakázaného pásu amorfních tenkých vrstev Ge-As-S
- 13P-26 M. Krbal, T. Kohoutek, T. Wágner, M. Frumar Studium amorfních vrstev $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$ připravených metodou spin-coating a měření kinetiky difúze stříbra ve spin-coatované vrstvě $As_{33}S_{67}$
- 13P-27 T. Kohoutek, T. Wágner, M. Frumar Amorfni chalcogenidové tenké vrstvy Ag-As-S připravené metodou spin-coating: Příprava vrstev a popis struktury
- 13P-28 P. Ptáček, J. Havlica Absorption acetic acid on to amorphous silica surface and sodium-silica glass
- 13P-29 R. Karell, A. Kruteková Závislost' uhla zmáčania skiel sústavy $Na_2O-K_2O-CaO-ZrO_2-SiO_2$ od zloženia
- 13P-30 P. Mošner, L. Koudelka, J. Jiráček Lithno-zinečnatá fosforečnanová a borofosforečnanová skla
- 13P-31 G. Rudinská, D. Ondrušová, E. Jóna, P. Šimon, P. Miklošovičová Preheating of glassmaking batch in the production of lead crystal glass
- 13P-32 J. Šulcová, L. Mišíková, A. Plško Dynamické lúziace testy skiel sústavy $Na_2O-K_2O-CaO-ZrO_2-SiO_2$
- 13P-33 K. Šibík, J. Šulcová, A. Plško, D. Stašíková Zloženie historických skiel z okolití Čakajovce a Dolní Věstonice
- 13P-34 M. Chromčíková, M. Liška, S. Molnárová, A. Klementová, M. Martiš Effect of ZrO_2 and ZnO addition on the thermal expansion, molar volume and reactivity of barium free crystallin glasses
- 13P-35 I. Staňová, J. Pagáčová, A. Plško Priebeh korózie skiel s obsahom ZrO_2
- 13P-36 K. Nemčeková, P. Šimon, E. Jóna Štúdium termickej stability oxidových skiel pomocou indukčnej periódy kryštalizácie
- 13P-37 H. Strnadová, L. Kvítek, T. Nevěčná Studium vlivu prostředí na tvorbu a charakter micel povrchově aktivních látek
- 13P-38 J. Vojtěchovská, L. Kvítek, J. Lasovský Studium fázových rozhraní pevná látka – kapalina
- 13P-39 A. Plško, J. Pagáčová, J. Pagáčová, M. Svítková Gelácia vodných roztokov kyseliny kremičitej
- 13P-40 M. Svítková, J. Pagáčová, A. Plško Priebeh gelácie vodných roztokov kyseliny kremičitej
- 13P-41 J. Pagáčová, I. Staňová, A. Plško, E. Jóna Vplyv pH a teploty na porozitu a distribúciu pórov SiO_2 pripraveného z alkalického roztoku kremičitanu sodného
- 13P-42 M. Chromá, J. Pinkas, H. W. Roesky Optimalizace přípravy mezostrukturního hlinitého materiálu
- 13P-43 A. Panáček, L. Kvítek Příprava a charakterizace koloidních částic stříbra
- 13P-44 Z. Weiss, M. Valášková, J. Seidlerová, O. Šustai Preparation of vermiculite nanoparticles using thermal hydrogen peroxide delamination
- 13P-45 V. Reichlová, J. Pinkas Sonochemická příprava oxidických materiálů
- 13P-46 J. Svoboda, V. Zima, K. Melánová, L. Beneš Vrstevnaté fenylofosfonáty některých kovů s funkčními skupinami na benzenovém jádře
- 13P-47 P. Rovnaník, P. Bayer, P. Rovnaníková Kompozit na bázi alkalicky aktivovaných alumosilikátů
- 13P-48 Z. Moravec, J. Pinkas Příprava aluminofosfátů z cyklických hlinitofosforečnanových sekundárních stavebních jednotek
- 13P-49 E. Rudinská, M. Kubranová, E. Jóna Štúdium interakcií rôznych Ni^{2+} -foriem montmorillonitov s pyridínovými derivátmi
- 13P-50 M. Chromá, P. Rovnaníková Problematika vazebných izoterm chloridů na cementovou pastu

Sekce 14 - Průmyslová chemie

- 14P-01 J. Tihon, O. Wein, V. Sobolik Elektrodifúzní diagnostika proudění kapalin
 14P-02 L. Kulhánková, K. Wichterle Vzestupná rychlost a štěpení bublin v proudící kapalině
 14P-03 E. Hynková Corrosion effect of bentonite and its mixtures with graphite content 0–10 % (w/w)
 14P-04 J. Krupka, T. Herink, J. Pašek, J. Trejbal Žluté látky při izolaci dicyklopentadienu z lehkého pyrolýzního benzínu
 14P-05 V. Brožek, V. Dufek, M. Hrnčířová Zpracování odpadních lithných surovin
 14P-06 I. Dudková, B. Dvořák Rekuperace účinných složek z deaktivovaného měděného nosičového katalyzátoru
 14P-07 S. Bartusek, A. Skácel Koksárenské odpadní vody a jejich zdravotní riziko

Sekce 15 - Sekce mladých

- 15P-01 M. Svítková Predvstupová pomoc európskej únie v podmienkach Slovenskej republiky
 15P-02 J. M. Milczarek, P. Kobierski, M. Kasprzak PRA-CHE-FI – the new tool for students and researchers
 15P-03 P. Zarzycki Monte Carlo study of proton adsorption onto a metal oxide/electrolyte interface. Optimisation of a MC simulation process and investigation of an influence of a micro-picture parameters
 15P-04 P. Holzhauser, K. Bouzek Aktivita kompozitů typu polypyrrol/platnatan pro elektrooxidaci vodíku
 15P-05 R. Kodým, P. Holzhauser, K. Bouzek Náchylnost kompozitu na bázi polypyrrolu modifikovaného platinou ke katalytické otravě oxidem uhelnatým
 15P-06 S. Moravcová, K. Bouzek Studie permeability kompozitu NAFION® / polyanilin pro methanol
 15P-07 Z. Mácová, K. Bouzek Vliv složení materiálu anody na účinnost elektrochemické přípravy železnanu
 15P-08 T. Bystron, P. Holzhauser, K. Bouzek Potenciálově kontrolovaná výměna iontů v polypyrrolovém filmu
 15P-09 M. Jurenková, A. Marciničín, M. Kubičková Syntetické kompozitné vlákna s obsahom nano-TiO₂
 15P-10 A. Rusnák, A. Murárová, P. Holecová Štúdium geometrie vlákien a jej vplyvu na vybrané vlastnosti vláknitých materialov
 15P-11 L. Fleischmannová, D. Ješková, E. Borsig Hodnotenie vlastností PP nanokompozitných vlákien
 15P-12 M. Pietka, K. Chodak, P. Kula, H. Wojtowicz, J. Mlochowski Synthesis of new *N*-substituted benzisoseleazol-3(2*H*)-ones as potential virucides, bacteriocides, and fungicides
 15P-13 A. Imramovský, J. Vinšová, A. Lyčka Prodrugs forma salicylanilidů
 15P-14 E. Šimonová, M. Henselová, P. Zahradník Rastovo – regulačná biologická aktivita derivátov benzotiazolu
 15P-15 R. Ivaníková, I. Svoboda, A. Mašlejová Nickel(II) chloroacetates and their structural characteristics
 15P-16 A. Kropidlovská, B. Becker Complexes of manganese (II) tri-*tert*-butoxysilanethiolate with chelating *N*-donor ligands
 15P-17 P. Bologa, E. Kozáková Stanovenie vymeniteľnej formy Pb a toxickej formy Cr^{VI} v pôdach a zeminach prietokovou coulometriou
 15P-18 J. Veřmiřovský Biomonitoring stupně znečištění prostředí olovem na území Ostravy využitím borovice černé (*Pinus nigra* Arnold)
 15P-19 M. Barczak, A. Sroka ¹³C NMR spectra of some sequiterpens. Theory vs. experiment

AUTORSKÝ REJSTŘÍK

- Abubaker S. 15L-05
 Adam M. 5L-05, 5P-06
 Adamčíková E. 8L-01, 8L-02
 Adamec J., 4P-28, 4P-29
 Adámková P. 13L-06, 13L-09
 Ádámová M. 2L-10, 15L-05
 Afonso A. 2P-09
 Akabsky S. 7P-20
 Alberti M. 3P-14, 3P-20, 3P-29
 Alexy P. 9L-16
 Amar I. A. 2P-05
 Anděl L. 1L-04
 Andesson J.T. 15L-05
 Andrenšek S. 5L-04
 Aqeel S.M. 9P-18
 Aranyosiová M. 8P-20
 Armstrong D.W. 2P-07

 Babák L. 6P-11, 7P-26
 Bábek M. 14L-12
 Bajer T. 5L-05, 5P-06
 Bakardjiev M. 3P-24, 3P-25
 Bakoš D. 7L-18, 4P-12
 Bakšiová L. 7P-32
 Balkovic S. 7P-01
 Bancíř K. 14L-02
 Bancířová M. 6P-08, 8P-25, 8P-26
 Baran D. 10L-05, 3P-04, 3P-13
 Baranová J. 4P-02
 Baráth O. 10L-18, 7P-02
 Barczak M. 15L-10, 15P-19
 Barek J. 2L-03, 2P-18, 2P-19, 2P-20, 2P-21
 Bareš J. 3L-22, 3P-44
 Barinková V. 8L-08
 Bárta S. 7P-06
 Barták P. 2P-03, 15L-09
 Bartoňová 1L-01
 Bartusek S. 7P-38, 14P-07
 Bartusková M. 12P-04, 12P-05
 Bayer P. 13P-47
 Bazzaoui M. 9P-03
 Bažatová H. 2P-06
 Becker B. 15P-16
 Bednář P. 2P-03
 Bedřich T. 6P-01
 Beinrohr E. 2L-05
 Bekárek V. 4P-15
 Běláková S. 6P-23
 Bělina P. 13L-13, 2P-28, 13P-10, 13P-12, 13P-17

 Belko I. 7P-15
 Bělohav Z. 11L-04, 14L-05
 Beneš L. 13L-15, 13P-21, 13P-46
 Beneš M.J. 7L-08
 Beneš P. 12P-02
 Benová M. 7P-17
 Beran M. 3P-17
 Berek D. 9L-09
 Bergmann H. 8L-07
 Berkeš D. 4P-08
 Bernát J. 4L-10
 Bezděková K. 7L-05
 Bezděková Š. 6P-10, 6P-11, 7P-25
 Bilaničová D. 6P-18, 6P-19
 Bis J. 2P-27
 Biskupič S. 8L-05
 Blafková P. 6P-14
 Blahová E. 2L-08
 Blahová M. 6P-15
 Blažek J. 11L-08
 Blešová M. 4P-20
 Bober P. 15L-05
 Bodiš P. 8P-20
 Bochořáková H. 5P-07
 Bologa P. 15P-17
 Borek J. 14L-11
 Borsig E. 9L-08, 9P-22, 15P-11
 Botek P. 7P
 Bouzek K. 8L-07, 8L-13, 15L-01, 15L-02, 15L-03, 15L-12, 8P-05, 14P-05, 15P-02, 15P-06, 15P-07, 15P-08,
 Brát J. 6P-02
 Braunerová G. 4P-23
 Brescher R. 9L-14
 Brezová V. 3L-11, 8L-05
 Briňarská D. 2P-05
 Brodinová J. 13P-11, 13P-13
 Brožek V. 2L-07, 13P-06, 13P-07, 14P-05
 Brožová S. 7P-38
 Brus J. 2P-34
 Břenková L. 14L-05
 Březinová L. 5P-05
 Bubanec .J. 3P-60
 Bučko M. 4P-09
 Buděšínský M., 5P-03
 Bugár I. 8P-20
 Buchniček M. 8P-08
 Buchta V. 4P-22, 4P-23
 Bujnová A. 4P-12

 Buňata M. 12L-11
 Buňka F. 6P-11
 Búranová K. 6L-05
 Burčák M. 3L-05, 3P-13
 Burda R. 7L-08
 Burgert L. 9P-23
 Buryan P. 7L-02, 7L-03
 Bůžek Z. 7P-38
 Bystrický S. 4P-14
 Bystroň T. 15P-08

 Cankař P. 4L-08
 Capek I. 9P-07
 Capek P. 9P-07
 Cejpek K. 7P-35
 Cíbík B. 9P-20
 Cídlová H. 10P-04, 10P-16
 Cígler P. 5P-02
 Cihlár J. 8P-08
 Cingelová J. 9L-17
 Císařová I. 3L-21, 3P-46, 3P-55
 Cizmarik J. 2P-07
 Cvačka J. 2P-36
 Cvak L. 4L-01
 Cvek B. 3L-01
 Czogala J. 2P-15, 2P-29

 Čabla R. 9L-11
 Čamra M. 12L-10
 Čáp R. 4P-24
 Čechalová V. 13P-22, 13P-23
 Čermák J. 4P-32
 Čermák P. 14L-09
 Čermák R. 9L-11
 Černá P. 2P-21
 Černák J. 3L-18, 3P-08, 3P-57
 Černík M. 3P-19, 3P-22
 Černošek Z. 3P-33, 3P-48
 Černý J. 11L-09
 Černý M. 9P-19
 Čížek K. 2P-20
 Čmedlová P. 4P-22
 Čopíková J. 6P-14
 Čtrnáctová H. 10L-04
 Čuba V. 12L-08, 12L-10, 12L-11, 12L-12, 12P-09
 Čurillová Z. 4L-06, 4P-05
 Čuvanová S. 3P-12

 Dandár A. 6P-25
 Danielik V. 8L-12, 8P-14, 8P-15

- Daňko M. 9P-08
 Danko M. 9P-11
 Dastych D. 3P-21
 Dičáková Z. 2L-09
 Dinan L. 5P-13
 Dittrich M. 7L-02
 Diviš V. 7L-10
 Dobrovolná L. 6P-02
 Dočekal B. 7P-23
 Dočekalová H. 7P-23
 Doležal K. 5L-06, 5P-10
 Doležal M. 4P-22, 4P-27
 Doležal R. 10P-06
 Dömény Z. 6L-01, 6P-21
 Doskočil J. 11L-03
 Dostál H. 10L-15
 Dostál J. 5P-07, 5P-08
 Dostál L. 3L-13, 3P-37, 3P-38,
 3P-39, 3P-41, 3P-42
 Drábik M. 7P-01
 Drašar Č. 13L-19
 Drbáková E. 8P-28
 Drbohlav R. 7P-06
 Drlíková P. 6P-23
 Drtinová B. 12L-12
 Dřímál P. 7P-03
 Dřímálová E. 9P-12
 Ducsay L. 7P-14
 Duda A. 9P-02, 9P-11
 Dudková I. 14P-06
 Dufek V. 14P-05
 Ducháček V. 14L-12
 Ďuračka M. 9L-16
 Durdil P. 14L-05
 Dušek B. 10L-19
 Dušek M. 3P-40
 Dvořák B. 14L-02, 14P-06
 Dvořák Z. 14L-12
 Dvořánková B. 13L-05, 13L-06
 Dyck J. S. 13L-19
 Dzik P. 8P-09, 9P-21

 Ebringerová A. 9L-01, 9L-03,
 9L-04, 9L-07, 2P-33
 Eisner A. 5L-05, 2P-12, 5P-06
 Erben M. 3L-14, 3P-40, 3P-49,
 3P-54, 3P-55, 13P-14

 Fajnor V. F. 3P-12, 3P-31, 3P-32
 Fargašová A. 4PL, 7L-14, 7P-36,
 7P-33
 Farkaš P. 4P-14
 Fečková Z. 2P-23, 2P-24
 Fedorko P. 9P-17
 Fedurcová A., 2P-07

 Fejgl M. 12L-06
 Fellner P. 8L-12, 8P-13
 Ferdan R. 3L-19
 Feszterová M. 10L-18, 7P-02,
 7P-15
 Fidler V. 8P-03
 Fiedlerová A. 9L-08
 Firáková S. 5L-03
 Fischer J. 2P-18
 Fischer O. 8L-06
 Fischerová E. 8L-06
 Flegel M. 8P-16
 Fleischmannova L. 15P-11
 Florián Š. 9L-10
 Folvarčíková K. 13L-03
 Friess K. 9L-13
 Frumar M. 15L-04, 3P-27, 3P-28,
 3P-30, 13P-26, 13P-27
 Frumarová B. 13L-18, 3P-51,
 3P-53
 Fryčák P. 15L-11
 Fryčová M. 9L-13
 Fryšová I. 4L-08

 Gabčová J. 8P-14, 8P-15
 Galková S. 3P-61
 Gallios G. 7P-20
 Gálová 8P-06, 8P-07
 Ganajová M. 10L-06
 Gani R. 8L-11, 8P-02
 Gažák R. 5L-02
 Géci I. 4P-03
 Germaničová M. 2P-30
 Gernátová M. 8P-07
 Gieroňová T. 6P-05
 Glaser V. 14L-09
 Gojny J. 13P-15, 13P-16
 Goliáš V. 12L-06
 Gondová T. 2P-05
 Goniewicz M.L. 2P-15, 2P-29
 Gregor I. 3P-28
 Gregorová A. 9L-16
 Grégr J. 1L-09, 10L-11
 Greif G. 6L-04, 6P-13, 6P-17
 Greifová M. 6L-04, 6P-13, 6P-17
 Greksáková O. 8P-21
 Grossmannová H. 7P-04
 Grüner K. 5P-04
 Gruz J. 5L-06
 Güllová L. 6P-25
 Gutwirth J. 3P-30
 Guyot G. 9L-05
 Gyepesová D. 3P-07, 3P-11
 Györyová K. 3P-01

 Habicher W.D. 9P-13
 Hajduch J. 4L-07
 Hajduchová E. 13L-02
 Hájíček J. 4L-02
 Hajšlová J. 7PL
 Halama M. 8P-06
 Halás L. 2L-10, 15L-05, 2P-14
 Halušková E. 2L-06
 Hamerníková M. 15L-06, 2P-09,
 4P-24
 Hampl M. 13P-24
 Hamuňáková S. 4P-02, 4P-04
 Handlíř K. 3L-02, 3P-33
 Hanika J. 11L-02, 11L-05, 14L-05
 Hanudel' A. 6P-15
 Hanzlíková R. 3P-59
 Harmatha J., 5P-03, 5P-13
 Harvanová L. 10P-05
 Hauserová E. 5P-10
 Havel J. 3P-14, 3P-29
 Havlica J. 13P-28
 Hegedüs O. 7L-12
 Hegedúsová A. 7L-12, 7L-16,
 7P-24
 Hejnová P. 12L-12
 Hejtmánková A. 6P-04
 Henselová M. 15P-14
 Herink T. 11L-03, 11L-04, 14P-04
 Herková A. 10L-14
 Hermann P. 3P-01
 Heželová M. 2P-23, 2P-35
 Híveš J. 7P-17
 Hlaváč J. 4L-09
 Hlaváčik R. 7P-26
 Hlúbik P. 2P-26, 2P-27
 Hnát V. 12L-09
 Hnyk D. 3P-23, 3P-24, 3P-25
 Hobzová R. 9L-13
 Hoffmann J. 7L-18, 7P-03, 15P-10
 Hofman R. 13P-06, 13P-07
 Hoherčáková. Z. 2P-17
 Holas T. 4P-25
 Holecová P. 15P-10
 Holeček J. 13P-14,
 Holeček J. 3L-13, 3L-22, 3P-37,
 3P-38, 3P-39, 3P-41, 3P-42,
 Holeková M. 6P-20
 Holoubek .I. 7L-01
 Holoušková A. 10P-07
 Holovská V. 7P-27
 Holub J. 3P-24, 3P-25
 Holubová J. 3L-07, 3P-46
 Holzhauser P. 15L-01, 15L-03,
 15P-04, 15P-05, 15P-08
 Honziček J. 3L-07, 3L-21, 3P-46,

- 3P-47, 3P-48, 3P-49, 3P-50, 3P-51,
3P-52, 3P-53, 3P-55
Horák J. 11L-01
Horák V. 10L-15
Horáková J. 2P-02
Horník P. 2P-25
Horová D. 1L-06
Horváthová H. 4P-08
Horváthová L. 3L-12
Hrabal R. 2P-34
Hrabálek A. 4P-25
Hrabica J. 13P-08, 13P-09,
Hrabík O. 14L-08
Hradil P. 4L-09
Hrachová J. 3P-31
Hrbáč J. 10L-09
Hrčková E. 9L-08, 9P-22
Hrdina R. 9P-23
Hrdlička J. 2L-12, 2P-16
Hrdlovič P. 9L-05, 9P-13
Hredzák S. 7P-20
Hrnčířová M. 14P-05
Hromádková Z. 9L-01, 9L-03,
9L-04, 9L-07, 2P-33
Hrstka M. 6P-24
Hrubý M. 4L-15, 5P-02, 7L-08
Hříbalová V. 4P-13
Hubka T. 7L-07, 7P-18
Humeník M. 4L-06
Huong N. T. T. 4P-32
Husárek J. 3P-56
Hynek V. 9L-13
Hynková E. 7P-22, 7P-37, 14P-03
Hyšplerová L. 10L-15
- Chaloupka J. 2P-28
Chalupa P. 7L-04, 7P-05
Chlupáčová M. 4P-26
Chmela Š. 9L-05, 9P-13, 9P-22
Chodák I. 9P-04, 9P-06, 9P-14,
9P-15, 9P-16, 9P-17
Chodák K. 15P-12
Chorvát D. 8P-20
Chovancova J. 7L-06
Chrappová J. 3P-58
Chrastina D. 15L-09
Chromá M. 13P-42, 13P-50
Chromčíková M. 13L-17
Chromčíková M. 13P-34
Chrzą V. 7L-02
Chuchvalec P. 8P-01
Chupáč A. 10P-09
Chvátalová K. 5P-11
Chvojková H. 15L-08
- Imramovský A. 4L-04, 15P-13
Imrich J. 4L-10, 4P-02, 4P-03,
4P-04
Ivan S. 4L-10
Ivaníková R. 3L-10, 15P-15
Izakovič M. 3L-11, 3L-12
- Jablonský I. 6P-14
Jacquemin D. 8L-14
Jakeš V. 3P-26
Jakobski S. 7P-20
Jakubík T. 6P-05
Jambor R. 3L-13, 3P-37, 3P-38,
3P-39, 3P-41, 3P-42
Jambrich M. 13L-01, 10L-03,
13L-02, 13L-03
Jampilek J. 4P-27
Jamrichová S. 6P-12
Janderka P. 8P-04, 8P-28
Janičková S. 9P-07
Jánošová M. 2P-25
Jarešová V. 8P-26
Jaschková K. 6P-10
Jašková J. 3L-06, 3L-16, 3P-10
Jedelský J. 15L-04, 3P-27, 3P-28
Jedináková-Křížová V. 12L-02,
12L-05
Jedlovská E. 4P-07
Jelínek L. 7L-08, 14L-10
Jeřábková P. 6P-22
Ješková D. 15P-11
Ježová V. 5L-05, 2P-12
Jirák J. 13P-30
Jirát J. 10P-03
Jirkovský J. 14L-10
Jiríček I. 9P-03
John J. 12L-04, 12L-08, 12P-01,
12P-06, 12P-07
Jomová K. 7L-12, 7P-24, 7P-34
Jóna E. . 13P-31 13P-36, 13P-41,
13P-49
Joniaková D. 3P-09
Jozeková M. 8P-11, 8P-12
Juhász G. 8P-11
Juklová M. 5L-05
Julinová M. 7L-17
Jurčíková D. 13P-03
Jurenka J. 2P-37
Jurenková M. 15P-09
Jurišová J. 8P-13
- Kadalová . L. 15L-09
Kafka S. 4P-17
Kaňavský F. 8L-08
Kalenda P. 13L-10, 13P-13,
13P-14, 13P-15, 13P-22, 13P-23
Kalendová A. 13L-10, 13P-11,
13P-13, 13P-15, 13P-16, 13P-22,
13P-23
Kalina J. 15L-07, 15L-08
Kameníček J. 3L-01
Kappe T. 4P-17
Karasová G. 2P-08
Karell R. 13L-17, 13P-29
Karovičová J. 6L-04, 6P-17
Kasprzak M. 15P-02
Kašná B. 3P-37, 3P-38
Keratová V. 9P-06
Khandl V. 8P-13
Khlifa M. 4P-05
Kilár F. 7P-02
Kissimonová K. 8L-02
Kittel H. 11L-06, 11L-07
Kizlink J. 9L-06, 14L-07
Kladeková D. 2P-35
Klanicová A. 3L-08
Klečková M. 10L-09, 10L-20,
10P-12
Klein E. 8L-15
Kleinová A. 9L-08
Klejduš B. 5P-04
Klementová A. 13P-34
Klika Z. 1L-01, 1L-05
Klíma J. 8L-09
Klimentová J. 4P-25
Klimešová V. 4L-03
Klučáková M. 1L-07, 8P-24
Kmeťová J. 10L-08, 7P-26
Kobierski P. 15P-02
Koblovská R. 5P-04
Kočevar M. 4L-11
Kočovský F. 14L-08
Kodým R. 15L-02, 15P-05
Kohajdová Z. 6L-04, 6P-13, 6P-17
Kohout L. 4P-31
Kohoutek T. 13P-26, 13P-27,
3P-30
Kohútová M. 3P-07, 3P-11
Kokta B. V. 9P-04
Kolář K. 10L-15, 10P-06
Kolář M. 14L-10
Kolářová K. 13L-05
Kolena J. 11L-02, 11L-05
Kollár J. 9L-05
Kolomazník K. 7P-07, 7P-08
Koloros P. 10P-08
Kolouchová I. 6L-02
Kolská Z. 8L-11, 8P-02
Koman M. 3L-17
Komandel P. 9P-06

- Komárek K. 7L-07, 7P-18, 7P-21
 Kompertová H. 9L-13
 Konířová R. 12L-02
 Kontová M. 6P-13
 Kontriš J., 5P-12
 Kontrišová O. 5P-12
 Kopáček J. 7L-11
 Koprda V. 12L-01, 4P-12
 Korenko M. 8L-12
 Koreňová A. 4P-08
 Korous R. 13P-02, 13P-12, 13P-17
 Kósa C. 9P-13
 Kostičová M. 6P-25
 Kostura B. 7L-09
 Košíková B. 9L-16
 Košturiak A. 2L-06, 6P-15, 9P-08
 Kotek J. 9L-13
 Kotianová P. 2L-11, 2P-13
 Kotočová A. 3L-03
 Koubská O. 15L-06, 2P-09, 4P-24
 Koudelka L. 13L-18, 13P-30
 Koutník I. 1P-01, 1P-05
 Koutský B. 7L-02
 Kováč G. 7P-31
 Kováčová M. 6L-05
 Kovalkovičová N. 7P-27, 7P-31
 Kovanda F. 7P-09
 Kovář J. 1P-02
 Kovařík P. 8L-15, 12P-09
 Kovářová J. 9L-02
 Kowalska A. 4P-01
 Kozáková E. 15P-16
 Kozempel J. 4L-15
 Kozler J. 1L-06, 7P-06
 Kožíšek J. 3P-45
 Kraitr M. 10L-12, 10L-16
 Krajčík J. 9P-09
 Králová I. 8P-09, 9P-21
 Kráľová K. 4P-22, 7P-28, 7P-29
 Kratochvíl B. 2PL
 Kratochvíl J. 3L-15
 Krbal M. 13P-26
 Krčma F. 7P-04
 Kristian P. 4L-10, 4P-02, 4P-04
 Křištofová D. 7L-17
 Kronek J. 9L-18, 9P-01
 Kropidłowska A. 15P-16
 Kroupová H. 12L-03
 Krupa I. 9P-15
 Krupka J. 14L-03, 14P-04
 Krupková A. 4P-32
 Kruteková A. 13P-29
 Krutošíková A. 3P-05
 Krýsa J. 14L-10
 Krystl V. 7L-04
 Kryštof V. 3L-09, 4L-08
 Křen V. 5L-1, 5L-2
 Kubát P. 4P-21
 Kubíček J. 1L-06
 Kubičková M. 15P-09
 Kubová O. 13L-06, 13L-09
 Kubranová M. 13P-49
 Kučera J. 12P-06
 Kučerík J. 8L-10, 1P-02, 1P-03
 Kučka J. 4L-15
 Kudrlička L. 7P-06
 Kuchár J. 3-08
 Kukřová L. 10L-06
 Kukulíková L. 4P-12
 Kula P. 15P-12
 Kuldová K. 15L-07
 Kulhánková L. 14P-02
 Kulveitová H. 7P-11
 Kuneš J. 4P-26, 4P-27
 Kurková M. 1L-05
 Kusa Z. 7P-30
 Kusý J. 1L-04
 Kutschy P. 4L-06, 4P-05, 4P-06
 Kužel S. 5P-02
 Kvíčala J. 4L-07
 Kvítek L. 10L-09, 10P-14, 8P-22, 13P-37, 13P-38, 13P-43
 Kyseľ O. 8P-11, 8P-12
 Lafont R. 5P-13
 Lahučký L. 7L-16
 Lachman J. 6P-04
 Langer V. 3P-07, 3P-11
 Langmaier F. 7P-07, 7P-08
 Langová Š. 7P-12
 Lapčík O. 5P-04
 Larissegger-Schnell B. 4P-17
 Lasovský J. 8P-27, 13P-38
 Lath D. 9P-18
 Látr A. 4L-08
 Laudová V. 5P-03
 Lazor P. 7L-16, 7P-14
 Ledecký J. 7L-02
 Lederer J. 11L-02, 11L-03
 Lednická D. 7L-13
 Legath J. 2L-09, 5P-10, 7P-27, 7P-31
 Lehocký M. 14L-05
 Lehotay J. 2L-01, 2L-08 2P -07, 2P-08
 Leitner J. 13L-07, 8P-01, 13P-24
 Lemr K. 2P-03, 15L-11
 Lenobel R. 5L-06, 5P-10
 Lešetický L. 4L-15
 Lešíková J. 7P-28
 Leško J. 1L-02, 7L-09, 7P-11
 Lešková J. 7L-15
 Levičková M. 7P-19
 Libiszowski J. 9P-02, 9P-11
 Lichnerová E. 9L-19
 Lichvárová M. 10L-06
 Liška M. 13L-17, 13P-34
 Lišková A. 4P-20
 Lišková V. 9P-23
 Löbl J. 3L-23
 Loeffler T. 8P-28
 Lojza J. 7PL
 Lorenčík A. 4P-37
 Lörinc Š. 3L-17
 Lošťák P. 13L-19
 Loupancová B. 6P-11
 Lubal P. 2P-30
 Lubojacký J. 14L-02
 Lučaníková M. 12P-06
 Ludvík J. 4L-14
 Lukáč I. 9P-13
 Lukáčová D. 6L-04, 6P-17
 Lukeš I. 3P-01
 Lukeš V. 4P-11
 Lustoň J. 9L-18, 9P-01
 Lux L. 2P-23, 2P-24, 2P-35
 Luxová J. 13L-12, 3P-02, 13P-17
 Lyčka A. 15P-13
 Macková Z. 5P-04
 Mácová Z. 15L-12, 15P-07
 Madejová J. 3P-31
 Madronová L. 1L-06
 Mach P. 3P-07
 Machač P. 7L-04, 7P-05
 Macháčková Z. 3L-20
 Machala L. 3L-19
 Machníková E. 9P-03
 Macho V. 9L-12, 9L-17, 9P-09, 9P-20
 Machutová M. 9L-13
 Maier V. 2L-02, 2L-07, 2P-02
 Malachová K. 7L-13
 Malárová M. 3P-57
 Malecha J. 7L-02
 Maliar T. 5L-03
 Malík F. 8L-05
 Maloň M. 3P-56
 Malovíková A. 2P-33
 Manová A. 2L-05
 Marcínčák S. 2P-10
 Marcínčin A. 15P-09
 Marek J. 3P-02, 3P-58
 Marek V. 11L-09
 Marešková A. 2P-09

- Martins J.I. 9P-03
 Martiš M. 13P-34
 Martiš V. 13L-17
 Martynková G.S. 1P-06, 2P-32
 Marušková A. 5P-12
 Masarovičová E. 7P-29
 Massa W. 3P-08, 3P-57
 Mastihuba V. 6P-18, 6P-19
 Mastihubová M. 6P-18, 6P-19
 Mastný L. 2L-07, 13P-06, 13P-07
 Mašek I. 7L-10, 7P-19
 Mašláň M. 3L-19, 3P-59
 Mašlejová A. 3L-10, 15P-15
 Matějka Z. 7L-08, 14L-10
 Matik M. 7P-20
 Matoušek J. 7L-01
 Matulík D. 8P-11
 Matyk J. 4P-28, 4P-29
 Maxa D. 11L-08
 Mazíková V. 9L-07
 Mazurek P. 13P-01
 Medková J. 6P-08
 Medová M. 9P-12
 Medveď M. 8L-14
 Melánová K. 13P-21, 13P-46
 Melezínková L. 14L-03
 Melicherčík M. 8L-03, 10P-05, 10P-13
 Melichová Z. 7L-11, 10L-17
 Melník M. 3L-04, 3L-06, 3L-16, 3L-17, 3P-05, 3P-06, 3P-10
 Melzoch K. 6L-02
 Merová B. 4P-21
 Mesíková Ž. 13L-11
 Mesíková Ž. 13P-09, 13P-18
 Mička Z. 3L-20
 Mičušík M. 9P-17
 Michalka M. 8P-20
 Michlík P. 13L-03
 Michna E. 3P-26
 Míkloš D. 3L-06, 3L-16, 3P-05, 3P-06, 3P-10, 3P-61
 Míklošovičová P. 13P-31
 Míklovič J. 3P-05, 3P-06
 Míkula I. 7P-27
 Míkulajová A. 6L-05, 6P-05
 Míkulašová L. 6P-20
 Míkulčíková P. 2P-11, 5P-06
 Míkulíková R. 13L-05, 13L-09
 Míkuška P. 2L-12, 2P-16
 Milczarek J.M. 15P-02
 Milde D. 10L-07, 2P-25
 Miletín M. 4P-30
 Minaříková M. 13L-14
 Miníková S. 9L-01
 Misaelides P. 7P-20
 Mišičák D. 8L-01
 Mišíková L. 13P-32
 Mládek M. 7P-07, 7P-08
 Mlochowski J. 15P-12
 Mokčayová V. 4P-04
 Mokráňová B. 3L-01
 Mokrejš P. 7P-07, 7P-08
 Molnárová S. 13P-34
 Moncol J. 3L-04
 Moravcová S. 8L-13, 15L-02, 15P-06
 Moravec Z. 13P-48
 Morávek P. 11L-05
 Moricová P. 9L-18
 Morovič M. 7P-24
 Mosinger P. 4P-21
 Mosnáček J. 9P-02, 9P-13
 Mošková D. 9L-07
 Mošner P. 13L-18
 Mošner P. 13P-30
 Motyka K. 2P-16
 Možíšková P. 7L-06, 8P-10, 8P-18
 Mrákavová M. 8L-03
 Mrázová V. 3P-05, 3P-06
 Můčka V. 12L-10, 12L-11, 12L-12, 12P-09
 Múdra M. 3L-04
 Mudroňová M. 4L-06, 4P-06
 Murárová A. 15P-10
 Myška K. 10L-15, 10P-06
 Nádvořník M. 3P-33, 3P-35, 3P-43, 3P-44, 3P-45
 Nagel R. 4L-04
 Nagy J. 2P-10
 Nagyová I. 10L-17, 3P-12, 3P-60
 Náhlík J. 13L-04
 Nahrabecký K. 7P-21
 Nachtigall P. 3L-21, 3P-48, 3P-49, 3P-50
 Nápravník V. 10L-16
 Naundorf W. 7P-13
 Navrátil T. 2P-18
 Navrátilová L. 4P-20
 Navrátilová Z. 7P-16
 Nečas M. P-08
 Nedelčev T. 9L-18
 Nemčerková K. 13P-36
 Nemčerková M. 8P-14
 Němec I. 3L-20
 Němec M. 12L-04, 12P-07
 Němec P. 3P-27, 3P-28, 15L-04
 Németh K. 6L-03, 6L-05, 6P-05, 6P-09
 Nešpůrek S. 9L-15, 9P-10
 Neufuss K. 13P-07
 Nevěčná T. 10L-09
 Nevěčná T. 13P-37
 Nič M. 10P-03
 Nižník Š. 2P-35
 Noga J. 8L-14
 Nógellová Z. 9P-04, 9P-17
 Nohava J. 12P-08
 Novák F. 2P-34
 Novák I. 9L-08, 9L-10, 9P-14, 9P-15, 9P-16
 Novák J. 1L-06, 7P-06
 Novák O. 5L-06, 5P-09
 Novák P. 3L-22, 3P-43, 3P-44
 Nováková K. 2P-25
 Novotná T. 8P-26
 Novotný Č. 7L-13
 Novotný J. 7P-27
 Novotný L. 2P-18
 Nuyken O. 9L-19
 Nývltová L. 10P-15
 Obadal M. 9L-11
 Obalová L. 7P-09
 Olexová A. 8L-03
 Ollerová H. 5P-12
 Olšovský M. 9L-12, 9L-17
 Omastová M. 9P-17
 Omelka L. 8L-04
 Ondrejčovičová I. 3P-61
 Ondrejovič G. 3L-03
 Ondrušová D. 13P-31
 Opekar F. 2L-12, 2P-17, 2P-22
 Opletalová V. 4P-26
 Oremusová J. 8P-21
 Oriňák A. 2L-10, 15L-05, 2P-14
 Oriňák R. 8L-08
 Orsák M. 6P-04
 Otyepka M. 4L-08
 Otyepková E. 10L-09
 Pacultová K. 7P-09
 Padělková Z. 3L-22, 3P-33, 3P-36, 3P-43
 Pagáčová J. 13P-35, 13P-39, 13P-40, 13P-41
 Paidar M. 8L-07, 8P-05
 Paláčková H. 3L-07, 3P-47, 3P-51, 3P-52
 Palarčík J. 14L-02, 13P-05
 Palát K. 4P-23
 Paleta O. 4L-07
 Palian Z. 9P-12
 Palou M.T. 7P-01, 7P-04

- Pálszegi T. 4P-11
 Panáček A. 10P-14, 13P-43
 Pánek P. úvod
 Papoušková B. 2P-03
 Pappas C.S. 2P-33
 Parschová H. 7L-08
 Pastorek R. 3L-01, 3P-56
 Pašek J. 14L-02, 14L-04, 14P-04
 Paulová H. 5P-07
 Pavlas P. 14L-01
 Pavláth P. 4P-15
 Pavlíček M. 3L-19, 3P-56
 Pavlíčková Z. 7L-13
 Pavlík I. 3L-13, 3P-54
 Pavlík M., 5P-05
 Pavloušek P. 2P-03
 Pazdera P. 4L-12, 4P-19
 Pecková K. 2P-19
 Pekař M. 1L-07, 8L-10, 1P-02, 1P-03
 Pekařová Z. 2P-21
 Penczek S. 9P-02
 Perpete E.A. 8L-14
 Peter J. 9L-13
 Petr J. 2L-07, 2P-02
 Petrisko M. 14L-04
 Petříček V. 3P-08
 Picka M. 3L-14, 3P-54
 Pietka M. 15P-12
 Pikna E. 2P-23, 2P-24
 Pinkas J. 13P-42, 13P-45, 13P-48
 Pinkas J. 3L-15, 3L-23
 Piskula M.K. 6L-03
 Pisl J. 7P-27
 Píšová S. 2P-09
 Pivec V. 6P-04
 Plško A. 13P-32, 13P-33, 13P-35, 13P-39, 13P-40, 13P-41
 Podešva J. 9L-02
 Podgrabinski T. 13L-04, 13L-08
 Podubecká P. 8L-13
 Pokorný A.G. 10L-02
 Pokorný J. 6P-03
 Polak M. 5L-04
 Polissiou M.G. 2P-33
 Polívka P. 12P-03
 Polovka M. 8L-05
 Popa I. 3L-08
 Popkov A. 3P-45
 Poráčová J. 7P-32
 Posledníková M. 4P-26
 Pospíšil J. 13L-18
 Pospíšil M. 11L-08, 12L-10, 12L-11, 12L-12, 12P-09
 Potáček M. 4P-18
 Potočňák I. 3L-05, 10L-14, 3P-04, 3P-13
 Potůček F. 7P-10
 Prášil Z. 2L-07, 12P-08
 Praus P. 1L-5L, 2P-01
 Prokeš. O. 7P-13
 Prokopová I. 9P-05
 Příhoda J. 3P-16, 3P-17, 3P-20
 Přikryl J. 9P-19
 Ptáček P. 13P-28
 Ptáčková L. 7P-18
 Pulcer M. 7P-10
 Puterová Z. 4P-10
 Puxbaum H. 2L-11, 2P-13
 Raab M. 6PL
 Racková P. 7P-12
 Ráczová B. 6L-01
 Ranc V. 15L-11
 Reháková M. 3P-12
 Reiffová K. 2P-04
 Reichlová V. 13P-45
 Reiter J. 2P-22
 Rejnek J. 10P-02
 Remko M. 4L-05
 Richtera L. 3P-18
 Richtr V. 10L-16
 Rodová A. 1L-06
 Roesky H. W. 3L-15, 3L-23, 13P-42
 Rocha Gomes J. I. N. 9P-23
 Rojkovicova T. 2P-07
 Rolčík J. 3L-08, 4L-08
 Rollinger B. 2P-13
 Roubíček V. 1PL
 Rouhová M. 2P-11
 Rovnaník P. 3P-19, 13P-47
 Rovnaníková P. 13P-47, 13P-50
 Rozinek R. 14L-02
 Rozsypalová M. 4P-18
 Rudinská E. 13P-49
 Rudinská G. 13P-31
 Rusnák A. 15P-10
 Rusnák R. 4P-02
 Růžička A. 3L-13, 3L-22, 3P-33, 3P-34, 3P-36, 3P-39, 3P-41, 3P-42, 3P-43, 3P-44
 Růžička V. 8L-11, 8P-02
 Řápek P. 14L-05
 Řečinská J. 15L-09
 Řepíková J. 8P-26
 Salyk O. 9L-15
 Sarakha M. 9L-05
 Sasinková V. 9L-07, 2P-33
 Sebránek M. 2P-37
 Sedláčková N. 8P-04, 8P-28
 Sedlářová I. 14L-09
 Sedmera P. 5L-02
 Segřa P. 3L-06, 3L-16, 3P-05, 3P-06, 3P-10
 Seidlerová J. 7L-17, 7L-15, 13P-44
 Seitlová I. 3P-15
 Sejbal J. 10L-13
 Sekretář S. 6P-03, 6P-06, 6P-07, 6P-16
 Selecký R. 6L-01, 6P-21
 Semelová M. 12L-08
 Semenyšínová L. 3L-02
 Sepetyová L. 4L-04
 Severa Z. 14L-03
 Shánělová J. 8P-19
 Schabjuk M. 7L-11
 Schauer J. 8L-13
 Schejbalová H. 10L-11
 Schmidt Š. 6P-03, 6P-06, 6P-07, 6P-16, 6P-18, 6P-19
 Scholtzová E. 3P-11
 Schröder H.W. 7P-13
 Schulzová V. 7PL
 Schwendt P. 3P-09, 3P-58
 Sichertová D. 8P-27
 Sikora A. 8P-16
 Silber R. 12L-10, 12L-11, 12L-12, 12P-09
 Sillanpää R. 3L-16, 3P-10
 Silva L. 4P-23
 Simonovska B. 5L-04
 Sirotek V. 10L-12
 Širíšťová L. 6L-02
 Skácel A. 14P-07
 Skácel F. 7L-03
 Skalková P. 9L-03
 Skládal J. 2P-12
 Sklenovský P. 8P-22
 Skobja S. 7L-02
 Skoršepa M. 7P-26, 10P-13
 Skřehot P. 12L-04, 12P-07
 Slanina J. 5P-05, 5P-11
 Slánská K. 7P-04
 Slavík J. 5P-08
 Slavík M. 1L-09, 10L-11
 Slepíčka P. 13L-04, 13L-08
 Slouka J. 4L-08, 4P-16
 Slúka J. 5L-03
 Smékal Z. 3P-03
 Smetková V. 7P-23
 Smíšková A. 5P-05
 Sobolík V. 14P-01

- Sochacka J. 4P-01, 7P-30
 Sokol J. 2L-09, 2P-10
 Solárová M. 10P-01, 10P-09
 Solčániová E. 4P-07
 Sommer L. 2P-31, 2P-32
 Spěvák J. 9L-02
 Sroka A. 15P-19
 Sroková I. 9L-01, 9L-03, 9L-04, 9L-07, 9L-17, 10L-03
 Staffová P. 12P-07
 Staňková H. 2P-09, 4P-24
 Stankovský Š. 4P-09
 Staňová I. 13P-35, 13P-41
 Stašíková D. 13P-33
 Staško A. 8L-05
 Stávek J. 2P-03
 Stejskal J. 13P-13
 Stoklasa K. 9L-11
 Strnad M. 4L-08, 5L-06, 5P-09
 Strnadová H. 13P-37
 Strnadová J. 9L-02
 Střelec M. 2L-05
 Střítecká H. 2P-26, 2P-27, 2P-28
 Studničková A. 3L-24
 Stýskala J. 4P-16
 Suchomelová J. 5P-07
 Suchý F. 13P-12, 13P-17
 Superatová R. 8L-04, 8P-24
 Svatoš A. 2P-36
 Svetková K. 7L-14, 7P-33
 Svitača M. 3P-53
 Svítková M. 13P-39, 13P-40, 15P-01
 Svoboda I. 3L-10, 15P-15
 Svoboda J. 13P-21, 13P-46
 Svoboda K. 11L-03
 Svoboda L. 2P-06, 2P-28, 13P-05
 Svobodová I. 3P-45
 Svobodová P. 3P-47
 Swaczynová J. 4P-31, 5P-09, 5P-10
 Sýkorová D. 3P-26
 Sýkorová J. 13L-02
 Synytsya A. 6P-14
 Sysel P. 9L-13
 Szüčová L. 3L-09

 Šafář P. 4P-08
 Šafařík I. 7L-07, 7P-19, 7P-21
 Šafaříková M. 7L-07, 7P-19, 7P-21
 Šafářová M. 1L-04
 Šašek V. 9P-05
 Šatínský D. 4P-27
 Šauliová J. 4P-32
 Šebesta F. 12P-01, 12P-06

 Šebor G. 11L-08
 Šedo O. 3P-14, 3P-29
 Šedová M. 8P-08
 Ševčík J. 2L-02, 2L-07, 2P-02
 Ševčík P. 8L-01, 8L-02
 Ševčík R. 3P-16
 Ševčovič L. 3P-60
 Šiarnik M. 13L-02
 Šibíková K. 13P-33
 Šibor J. 10P-16
 Šilcová M. 1L-09
 Šilhánek J. 10L-10
 Šilhár P. 4P-07
 Šima J. 3L-11, 3L-12
 Šima M. 4P-25
 Šimánek V. 5PL
 Šimbera J. 4L-12, 4P-19
 Šimičková M. 11L-05
 Šimon P. 13P-31, 13P-36
 Šimonová E. 15P-14
 Šindelář Z. 3P-56
 Šípek M. 9L-13
 Šíša M. 4P-31
 Škrovánková S. 6P-09
 Šmejkalová D. 8L-10, 1P-03
 Šmogrovičová D. 6L-01, 6P-21
 Šnyrychová I. 8P-25
 Špacajová K. 2P-05
 Špacírová J. 3P-61
 Špačková K. 7P-19
 Špaldová S. 6P-05
 Špička J. 5P-02
 Špírková K. 13L-08, 4P-09
 Špulák P. 8P-03
 Šrank Z. 2L-07, 13P-06, 13P-07
 Štábl M. 13P-25
 Štamberg K. 12L-03
 Štěpánková M. 10P-12
 Štěrbová G. 7L-17
 Števiar M. 9P-16
 Štíbr B. 3P-23, 3P-24, 3P-25
 Štubňa M. 9L-12
 Štulík K. 3PL
 Šturdík E. 5L-03, 6P-20
 Šturdíková M., 5L-3
 Šugárková V. 1P-01, 1P-05
 Šuláková J. 12P-01
 Šulc M. 6P-04
 Šulcová J. 13P-32, 13P-33
 Šulcová P. 13L-11, 13L-12, 13L-13, 13P-02, 13P-03, 13P-04, 13P-08, 13P-09, 13P-10, 13P-12, 13P-17, 13P-18, 13P-19, 13P-20
 Šulcová R. 10L-13, 10P-15
 Šustai O. 13P-44

 Šušák P. 1L-03
 Šutiak V. 7P-31, 7P-32
 Šutiaková I. 7P-31, 7P-32
 Švadlák D. 8P-19
 Švajlenová O. 3P-02, 7P-28
 Švanda P. 13L-19
 Švandová E. 4P-13
 Švígler J. 14L-06
 Švolíková K. 2P-04
 Švorčík V. 13L-04, 13L-05, 13L-06, 13L-08, 13L-09
 Švorec J. 3L-04, 3L-16, 3P-05, 3P-06

 Táborská E. 5P-07
 Takácsová M. 6L-03, 6L-05, 6P-05, 6P-09
 Taraba J. 3P-15, 3P-19, 3P-20
 Tarantilis P.A. 2P-33
 Tarkowski P. 5L-06
 Tekáč V. 7L-03
 Tenkrát D. 7P-13
 Theisinger M. 4P-24
 Tihon J. 14P-01
 Tichý L. 13P-25
 Tolar J. 9P-05
 Toman F. 13L-15
 Tománková K. 6P-22
 Tomáš J. 7P-14, 7P-34
 Tomášek V. 13L-16, 14L-05
 Tomeček O. 10L-01
 Tóth T. 7P-14, 7P-34
 Tóthová L. 7L-14
 Toužín J. 3P-18
 Trávníček Z. 3L-01, 3L-08, 3L-09, 3P-03
 Treindl L. 8L-03
 Trejbal J. 14L-04, 14P-04
 Trojan M. 13L-11, 13L-12, 13L-13, 13P-02, 13P-04, 13P-08, 13P-09, 13P-10, 13P-12, 13P-17, 13P-18, 13P-19, 13P-20
 Trpčevská J. 13L-12
 Tříška J. 5P-02
 Tukač V. 11L-05
 Tunka O. 8P-22
 Turoňová A. 8P-07

 Uher C. 13L-19
 Ulbrich K. 4L-15
 Ulrichová J. 5L-04

 Vacek K. 2L-07
 Vacík M. 13P-06, 13P-07
 Václavíková M. 7P-20

- Vaculíková L. 7P-16
 Vajcíková Z. 7P-35
 Vajdák. M. 6P-06, 6P-16
 Vajdová J. 9L-14
 Vala M. 9L-15, 9P-10
 Valach M. 6P-20
 Valášková M. 13P-44
 Valent A. 3P-07, 3P-11
 Valentová K. 5L-04, 5P-01
 Valko M. 3L-04
 Vallová S. 1L-02
 Valšíková M. 7L-12
 van der Linden E. 8P-17
 van Dusschoten D. 8P-17
 Vančo J. 3P-02
 Vaněk J. 1P-04
 Vaňourková L. 2P-18
 Vaňura P. 12L-05
 Vargová A. 7L-12, 7P-15
 Vargová Z. 3P-01
 Vasileská M. 10P-10
 Vašíček R. 7P-22
 Vavra M. 3P-04
 Vávrová K. 4P-25
 Vecer M. 8P-17
 Večerník P. 12L-02
 Večeřa Z. 2L-12, 2P-16
 Végh D. 4P-10, 4P-11
 Végh Z. 4P-11
 Veinlichová A. 8P-26
 Vejvoda J. 7L-03, 7P-05
 Velická J. 2P-22
 Velič D. 8P-20
 Venema P. 8P-17
 Ventura K. 5L-05, 2P-11, 2P-12, 5P-06
 Veřmiřovský J. 10P-11, 15P-18
 Veselá M. 6P-01, 6P-22, 6P-24
 Veselý A. 7L-10
 Veselý D. 13L-10, 13P-11, 13P-14
 Veselý M. 7L-05, 7L-06, 8P-09, 8P-10, 8P-18, 9P-21
 Vespalcová M. 6P-23
 Víden I. 11L-08
 Videnský J. 14L-09
 Vícha R. 4P-18
 Vilková M. 4L-10
 Vinklárek J. 3L-07, 3L-21, 3P-40, 3P-46, 3P-47, 3P-48, 3P-49, 3P-50, 3P-51, 3P-52, 3P-53, 3P-55
 Vinšová H. 12L-02
 Vinšová J. 4L-04, 15P-13
 Višňovcová Z. 10L-01
 Vitásek J. 9P-05
 Vítková M. 5P-04
 Vítová E. 6P-10, 6P-11, 6P-23, 7P-25
 Vlašínová H. 5P-05
 Vlček M. 14L-10, 3P-28
 Vodrážka S. 7L-03
 Vojta Š. 2P-31
 Vojtěchovská J. 13P-38
 Vojteková S. 6L-03, 6L-05, 6P-05
 Vojtová D. 11L-04
 Vokáč K. 5P-03
 Vokál A. 12P-03
 Vollmannová A. 7L-16, 7P-14, 7P-24, 7P-34
 Vondrák J. 2P-22
 Vondrová I. 1L-06
 Vopálka D. 12P-02
 Voráč Z. 3P-14
 Voříšek V. 4P-26
 Vovk I. 5L-04
 Voznicová R. 3P-20
 Voženílková J. 13P-04, 13P-20
 Vrchotová N. 5P-02
 Vrkočová M. 10P-11
 Vydra J. 5P-02
 Vyšvařil M. 3P-21
 Wágner T. 13P-26, 13P-27
 Wágner T. 3P-30
 Waissner K. 4P-28, 4P-29
 Walterová D. 5L-02
 Wardas W. 7P-30
 Wein O. 8P-17, 14P-01
 Weinfurterová - Cionová E. 11L-07
 Weiss V. 6P-23
 Weiss Z. 13L-16, 1P-06, 1L-08, 13P-44
 Weiter M. 9P-10, 9L-15
 Wichterle K. 14P-02
 Wojtowicz H. 15P-12
 Yongsik K. 3P-32
 Yosypchuk B. 2P-18
 Zábranský M. 8P-02
 Zahradník P. 15P-14
 Zahradníková L. 6P-03, 6P-07
 Zachař P. 14L-10
 Zámečník J. 8P-16
 Zámostný P. 6L-02, 11L-04
 Zamykal J. 6P-01
 Zarzycki P. 15P-03
 Zatloukal M. 3L-09
 Zbořil R. 3L-19, 3P-59
 Zelený T. 8P-26
 Zemanová J. 6P-11
 Zetková L. 10L-10
 Zhou Z. 13L-19
 Zima J. 2L-03, 2P-18, 2P-19, 2P-20, 2P-21
 Zima V. 13P-21, 13P-46
 Zimčík P. 4P-30
 Zita J. 7L-05, 7L-06, 8P-10, 8P-18
 Zmeškal O. 6P-22, 8P-08, 9P-10
 Zobalová D. 4P-26
 Zoufalá P. 3L-02, 3P-35
 Zuman P. 2L-04, 4L-13
 Žáčková P. 1P-04
 Žák P. 3P-22
 Žák Z. 3P-15, 3P-22
 Žbáňková P. 8P-23
 Žebrák R. 1P-04
 Žoldáková A. 9L-04