

## O inženýrském myšlení

Je duben. Akademická pracoviště již ukončila fázi vykazovací (závěrečné, předběžné, průběžné a jiné hodnotící zprávy) a jsou většinou ve fázi slibovací (co všechno bychom mohli udělat, kdybychom získali Váš grant a tím pádem na to měli...). Jsou prý dokonce i taková pracoviště, kterým kromě těchto tradičních hrátek zbude čas i na rozumnou badatelskou činnost. Měsíc apríl však dává i příležitost podívat se na stávající problémy poněkud jinou optikou než obvykle.

Tradiční kámen úrazu redakce tohoto časopisu je jistá nehomogenita vzdělání pánů redaktorů. Přibližně polovina těchto vzdělanců se honosí diplomy získanými z teoreticky zaměřených univerzit, druhá polovina jsou absolventi vysokých škol technického směru – kterým je v Česku tradičně udílen titul inženýr. „A o tom to je“. Druhá skupina vytýká občas té první chybějící „inženýrské myšlení“. Zástupce první skupiny se oprávněně ptá: Co to je to „inženýrské myšlení“? Zástupce druhé skupiny však odpovídá jasně: To nemůže pochopit ten, kdo jej nemá...

Nicméně pokusme se v tomto okamžiku alespoň naznačit (my naznačovat smíme) základní princip inženýrského myšlení – na historce o inženýrech a manažerech jedoucích na školení. Jedná se svým způsobem o bajku, neboť ač v ní nevystupují zvířata jednající jako lidé, zobrazuje skutečnost v nadsázce a plyne z ní zajímavé poučení. Představme si následující situaci:

Skupina manažerů a skupina inženýrů jede z Prahy do Pardubic. Mají jet vlakem a setkávají se na nádraží (laskavý čtenář si nyní uvědomuje, že skutečně musí jít o bajku – viděl snad někdo někdy jet skupinu manažerů vlakem?). Manažeři si kupují u pokladny jednotlivě jízdenky. Ze skupiny inženýrů se oddělí jeden a koupí si jízdenku. Manažeři se zájmem sledují počínání skupiny inženýrů. Ve vlaku dva členové inženýrské skupiny stojí u protilehlých dveří vagonu. V okamžiku, kdy jeden z nich uvidí v sousedním vagonu průvodčího, oznámí ostatním „už jde“ a skupina inženýrů se v klidu vměstná na toaletu. Průvodčí zkontroluje jízdenky manažerům a u zamknuté toalety zaklepe se slovy „jízdenky prosím“. Zpod dveří se vysune jízdenka, průvodčí ji zkontroluje a stejným způsobem vrátí zpět. Manažeři registrují vzniklou situaci.

Zpáteční cesta. Jeden ze skupiny manažerů si kupuje jízdenku, inženýři nekupují nic. Ve vlaku se ze skupiny manažerů dva oddělí a stojí u protilehlých dveří vagonu. Inženýři se zájmem sledují počínání skupiny manažerů. Po oznámení hlídkujícího manažera „už jde“ se skupina manažerů vměstná na toaletu. Krátce poté se skupina inženýrů volným krokem přesouvá do vzdálenějšího vagonu, poslední z nich zaklepe na dveře toalety se slovy „jízdenky prosím“...

Poučení vyplývající z této bajky je nasnadě – pochopit inženýrské myšlení opravdu není snadné. Bývalý dlouholetý vedoucí redaktor tohoto listu, Ing. Dr. Jiří Gut, vynikající chemik, odborník na pěstování orchidejí a vzdělanec širokého záběru s vytríbeným smyslem pro češtinu, rád používal pro charakterizaci podobně obtížného úkolu přísloví z Moudrosti Starých Čechů – „Tvrd kozel dojiti“ (jistým kontra-příslovím, indikujícím, že i zvláště obtížné úkoly se dají za jistých okolností zvládnout, by mohl být výrok z tehdejšího Sovětského svazu: „Dojily dívky kozla. Mléka bylo na lžičku, ale bylo.“).

Dovolím si konstatovat, že v ideálním případě lze inženýrské myšlení označit za duševní postup vedoucí k nekonvenčnímu a důvtipnému řešení problému. Že zárodky takového myšlení lze nalézt již u posluchačů, lze doložit příkladem. Psal se zkouškový test ve velké posluchárně. Vypršela doba na test vymezená a dozorující asistent oznámil, že na odevzdání je časový limit dvě minuty. Horečné dokončování a úprk ke katedře, kde se vrší hromádka testů. Již po časovém limitu chce odevzdat test slední student. Asistent jej odmítá. „Vy nevíte kdo já jsem?“ rozčiluje se odmítnutý student. „Nevím, ale je po limitu“ dí asistent. „Vy opravdu nevíte kdo já jsem?“ pokračuje v útočném projevu student. „Nevím, a je mi to jedno“ již stejně útočným způsobem odpovídá asistent. „To je dobře“, konstatuje student, vsouvá svou písemku někam doprostřed hromádky mezi ostatní testy a rychle vybíhá z posluchárny...

Tento úvodník má zřejmě smůlu. Vedoucí redaktor tohoto časopisu nepatří do skupiny inženýrů. Nicméně pokud bude čtenáři dopřáno číst tyto řádky, nabízí se jedno z možných vysvětlení:

- Výkonná redaktorka (patří do skupiny inženýrů) nedala vedoucímu redaktorovi přečíst korekturu úvodníku. (Tato varianta reálně nepadá v úvahu, redaktorka je loajální a vedoucí redaktor puntičkář.)
- Dlouholetý pobyt vedoucího redaktora na technické univerzitě způsobil, že se inženýrským myšlením nakazil a bere jej za své. (Málo pravděpodobné, dotyčný stále halasně hájí názory neinženýrské skupiny.)
- Vedoucí redaktor je osvícený a dává svobodný průchod i názorům, které nutně nemusí věrně odrážet realitu a lze je vystihnout jeho oblíbeným citátem: „...daleko jste zblúdili a z pravdy vystúpili“ (Mistr Jan Hus). (Inu uvidíme.)

Čtenář, který pozorně četl předcházející text, jistě hravě zodpoví závěrečnou kontrolní otázku: Kdo je víc než inženýr?

[dva inženýři]

Pavel Chuchvalec

---

## ZAHRADA

---

### SLÁVA (A BÍDA) SUPRAMOLEKULÁRNÍ CHEMIE

IVAN STIBOR<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Ústav organické chemie a biochemie, AV ČR, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6, <sup>b</sup> Ústav organické chemie, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
stibor@uochb.cas.cz, stibori@vscht.cz

Došlo 4.3.08, přijato 30.5.08.

---

Klíčová slova: supramolekulární chemie, molekulární interakce

---

#### Obsah

1. Úvod – první pokus o definici supramolekulární chemie
2. Osobní pohled na vznik supramolekulární chemie
3. Historie doložitelná
4. Základní principy
5. Výsledky, jedna záhada a organokatalýza
6. Závěr

#### 1. Úvod – první pokus o definici supramolekulární chemie

Interpretací vzniku i existence supramolekulární chemie je mnoho a jsou, mírně řečeno, velmi různorodé. Nelze začít jinak než logicky bezchybnými definicemi obou spolunositelů Nobelovy ceny (D. J. Cram a J.-M. Lehn), první vytváří a důsledně dodržuje koncept „host-guest chemistry“ (chemie „host-hostitel“), druhý stejně důsledně koncept „supramolecular chemistry“ (supramolekulární chemie), přičemž tento druhý termín nakonec v odborné literatuře k dnešnímu dni převládá. K těmto dvěma výrazným osobnostem budiž po pravdě řečeno, že se s malou nadsázkou osobně setkali pouze na ceremonii udělování Nobelovy ceny. Jinak se oba velmi důsledně vyhýbali jakémukoliv přímému kontaktu, včetně odborných setkání všeho druhu. Dobře se vědělo, že „buď můžete mít Lehna, nebo Crama, toho prvního snadněji, neboť mu cestování méně vadí“. Jiného nositele Nobelovy ceny, Vlado Preloga – našeho (VŠCHT) slavného „alumni“, uctím vzpomínkou na jeho mimochodem pronesenou větu o diskusi nad jeho chirálními spiro-crown ethery: „a Cram mi řekl, že na to již nasadil 20 PhD studentů a postdoků – a poradil mi, abych toho raději nechal“, která charakterizu-

je mnohdy velmi komplikované mezilidské vztahy těchto vědeckých velikánů. V. Prelog přesto zanechal nesmazatelnou stopu v oboru, byť pouze s omezeným počtem spolupracovníků. Oba hlavní protagonisté se však bez ohledu na „názvosloví“ shodují v tom, že jejich chemie je **založena na návrhu nových struktur nerozlučně spjatými s určitou funkcí, která je založena na slabých interakcích (vazbách)**. Slabost těchto interakcí se odvozuje od pevnosti kovalentní vazby mezi uhlíkovými atomy, která se tak bere za standard interakcí (vazeb) silných. Tato definice se velmi liší od definice slabých/silných interakcí používané více fyzikálně orientovanými disciplinami a je zdrojem mnoha terminologických i faktických nedorozumění<sup>1</sup>.

#### 2. Osobní pohled na vznik supramolekulární chemie

Má osobní náklonnost pro supramolekulární chemii vzrostla v okamžiku, kdy naproti sedící J.-M. Lehn (JML), na jaře roku 1985 potvrdil při návštěvě ÚOCHB tehdejší ČSAV, že by o jednoho přestárlého postdoka z Prahy měl zájem a že je ochoten i počkat až ho „prokádrují“. Slovo dělá muže, přestože to čekání se protáhlo téměř na 2,5 roku. Jednoho dne jsem ale po úspěšném absolvování celodenního testování, zda má „psyché“ vydrží roční nápor kapitalismu (a razantním zákroku tehdejšího ředitele ÚOCHB prof. Martínka) mohl zavolat do Štrasburku a vykoktat, že mohu přijet zítra. Přijed, zaznělo z telefonu a tak se stalo, že jsem se v srpnu 1987 ocitl v laboratořích JML, kde v tu dobu na celé Univerzitě L. Pasteura byli přítomni pouze dva – JML (protože do práce nechodí pouze 25.12. dopoledne) a já. Důvod byl prostý: ve Francii jsou v srpnu „vacance“, což každý ví. Nicméně načasování bylo přes tento maličký problém bezchybné, neboť za šest neděl přišla zpráva ze Stockholmu, že JML získal Nobelovu cenu (spolu s ním i Charles Pedersen a John D. Cram). Následující měsíc prošla jeho laboratořemi celá plejáda supramolekulárních celebrit (vedle novinářů, televizních reportérů a mnoha chemických „hochštaplerů“) a ukázalo se, že se sklenkou „Vin d’Alsace“ v ruce lze navázat cenné známosti. Vzhledem k této celkem slušné znalosti osob, které udávaly tón při vzniku supramolekulární chemie, dovolím si dále nabídnout vlastní interpretaci vzniku tohoto oboru.

Supramolekulární chemie vznikla, protože pro její vznik nastaly vhodné podmínky. Strukturní analýza (a zvláště techniky NMR) dovolila nahlédnout do struktury řady zajímavých funkčních sloučenin – např. ionoforů, cyklodextrinů, klathrátů a řady dalších, včetně jejich komplexů. V téže době Charles Pedersen, typický syntetikšťoura (kterého málo zajímá produkt vzniklý ve výtěžku

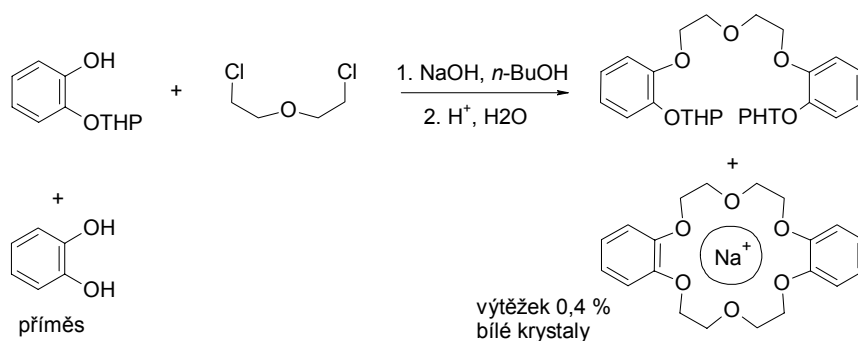
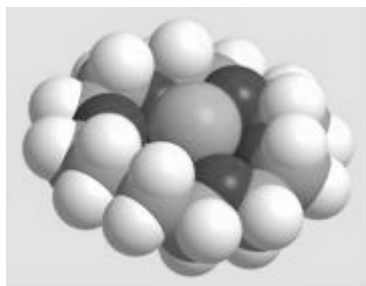


Schéma 1. Pedersenova nechtěná syntéza prvního crown-etheru

přes 90 %, ale celou svoji erudici napře na oněch 0,4 % krystalů, které vznikly také) nabídl po téměř pětiletém firemním výzkumu (když u firmy DuPont patrně již zjistili, že tento objev lidstvo nespasí) krystalicky průhlednou strukturu crown-etherů i jejich komplexů. Zopakují, že ve svém věhlasném experimentu připravoval Pedersen stabilizátor polymerů vycházející z mono-THP (tetrahydro-pyranolovou skupinou chráněného) pyrokatecholu. Malá příměs nechráněného pyrokatecholu byla zodpovědná za vznik prvního crown-etheru ve formě komplexu se sodným kationem (Schéma 1).

Koncepci, že do malé dutiny se vejde malý kulatý ion a do velké zase velký, pochopí každé malé dítě, která platí bez ohledu na to, že to v řadě případů není úplná pravda (obr. 1).

Látky, které navrhli Cram i Lehn, z výsledků Pedersenova nepochybně vycházejí. Dnes po létech lze říci, že se původní naděje vkládané do této nové skupiny látek naprosto nespílnily. Neexistuje žádná „velká aplikace“ crown-etherů (včetně těch chirálních), což platí stejně o kryptandech, sferandech i karcerandech. Tyto a jiné sloučeniny, které představovaly hlavní předmět studia supramolekulárních chemiků, však přinesly to nejpodstatnější – jejich struktura byla vymyšlena a navržena pro funkci. „Jednoduchost“ studovaných sloučenin umožnila experimentálně velmi snadno potvrdit či vyvrátit, zda bylo



Obr. 1. Model komplexu 18-crown-6 s iontem  $K^+$ . Zde velikost kationu odpovídá velikosti kavity vytvořené makrocyklem. Není-li tomu tak, vznikají např. sendvičové komplexy, kdy jeden ion je komplexován dvěma makrocykly

kýžené funkčnosti dosaženo. Na základě těchto jednoduchých experimentů byly definovány obecné principy vzniku (a někdy i funkce) nadmolekulárních útvarů všeho druhu. To je hlavní zásluha supramolekulární chemie. Nevadí, že naše představy jsou mnohdy naivní a nesprávné, nevadí, že stále žasneme nad dokonalostí přírodou užívaného „molekulárního designu“. Nicméně dosaženými výsledky si obhájí supramolekulární chemie svou existenci a zaslouží uznání.

V této souvislosti je korektní se zmínit také o závažných a podložených připomínkách oponentů termínu (i náplně) supramolekulární chemie. Řadím je v ryze subjektivním pořadí a výčet nebude zdaleka úplný. Anorganičtí chemici správně poznamenávají: komplexy s ionty? – to je ale přece dávno známá koordinační chemie, založená na principech, které geniálně definoval A. Werner – a mají pravdu! Fyzikální chemici správně poznamenávají: nevažečné interakce – to je ale dávno známá věc, nahlédněte do kterékoliv učebnice fyzikální chemie a vše tam naleznete – a mají pravdu! Spektroskopisté a analytičtí chemici správně poznamenávají: molekulární komplexy? – my je nazýváme „charge-transfer komplexy“ nebo cheláty a zabývali jsme se jimi dávno předtím, než Váš pojem vznikl – a mají pravdu<sup>2,3</sup>. Biochemici a enzymologové správně poznamenávají: molekulové komplexy – podívejte se na stavbu bílkovin a funkci enzymů – vždyť tím se my již dlouhá léta zabýváme – a mají pravdu! A organická chemie – obor ze kterého většina supramolekulárních chemiků fakticky pochází? Mimo některých specializovaných publikací<sup>4</sup> lze nahlédnout i do 50 let staré učebnice stále nedoceneného a jasnozřivého O. Wichterleho<sup>5</sup> – a principy supramolekulární chemie tam najdete také. Nesmlouvavé až militantní kritiky pojmu supramolekulární chemie nemůže reprezentovat nikdo jiný než dnes již zesnulý Carlo Floriani, který byl pověstný tím, že na začátku své vždy vynikající přednášky těžce urazil pokud možno všechny své hostitele. Ten supramolekulární chemiky nazval přiléhavým termínem „cartoon-makers“ a při žádné příležitosti si neodpustil zdůraznit, že ON je jiný, protože ON nedělá sloučeniny pro krásu jejich obrázku. ON si staví vysoké cíle, JEHO preparace se dělají s desítkami gramů a „bez chromatografie“ a výtěžky v JEHO publikacích jsou pre-

parativní, JEHO komplexy mají vždy doloženou strukturu (minimálně krystalografií) i funkci – a k velké zlosti všech supramolekulárních chemiků – měl pravdu!

Proto, o co je obtížnější definice supramolekulární chemie, o to jednodušší je definovat nároky na supramolekulárního chemika. Nezbytně by měl být sběhlý v chemii anorganické, organické, fyzikální i v biochemii nejméně na úrovni renomovaných „advanced“ učebnic. Měl by mít rozsáhlé praktické zkušenosti se syntetickou chemií a schopnost vynalézacvě využívat všechny metodiky instrumentální analytické chemie.

### 3. Historie doložitelná

V tomto okamžiku považuji za vhodné probrat a komentovat jednotlivé historicky doložitelné body, které formovaly vznik a vývoj supramolekulární chemie.

- 1810 Sir Humphrey Davy – objev hydrátu chloru
- 1823 Michael Faraday – vzorec hydrátu chloru
- 1841 C. Schafhäütl – interkaláty grafitu
- 1891 Villiers a Hebd – cyklodextrin a jeho *inklusní sloučeniny*

Všechny shora uvedené příklady spadají typicky mezi molekulární komplexy. Tato pozorování však předběhla dobu – nebyly k dispozici prostředky, které by dovolovaly strukturně i funkčně popsat tyto zajímavé sloučeniny.

1893 Alfred Werner – *koordináční chemie*  
Nepochybně zcela ojedinělý intelektuální výkon, který zobecnil zákonitosti vzniku koordinačních sloučenin včetně jejich optické aktivity. Dodnes nese koordinační chemie odkaz svého objevitele – soustřeďuje se především na centrální iont(y) kovu a relativně málo se zabývá povahou a strukturou obvykle organických ligandů okolo.

1894 Emil Fischer – koncepce zámku a klíče („lock and key“)

1906 Paul Ehrlich – zavádí pojem receptor  
Dva pohledy z „jiné strany“ – zavádí se pojem receptor jako výsledek poznání, že „bez vazby není účinek“, dále se zavádí princip geometrické (velikost a tvar) komplementarity. Tím byl položen základ *molekulárního rozpoznání*.

1937 K. L. Wolf – termín „*Übermoleküle*“ (např. dimer kyseliny octové)

1948 H. M. Powell – zavádí termín *klathrát*, jako sloučeniny, kde jedna komponenta je obsažena ve struktuře druhé komponenty

1953 Watson a Crick – struktura DNA

Poznání struktury DNA má dodnes zásadní vliv – jde o vysoce organizovanou a funkční supramolekulární strukturu,

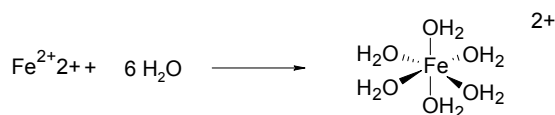


Schéma 2. Snadná tvorba koordinačních sloučenin kationtů přechodných kovů

ru, navíc polymerní, složenou z velmi omezeného množství stavebních jednotek. Není lepší příklad na funkci a význam vodíkových vazeb.

- 1961 N. F. Curtis – první makrocyclická Schiffova báze
- 1967 C. Pedersen – *crown-ethery*
- 1968 Park a Simmonds – *katapinandy*, ligandy pro aniony
- 1969 J.-M. Lehn – syntéza prvního *kryptandu*
- 1969 J. L. Atwood – kapalné klathráty alkylaluminiových solí
- 1973 D. J. Cram – „*Host-Guest Chemistry*“, sferandy testující koncept *předorganizace*
- 1978 J.-M. Lehn – zavádí termín supramolekulární chemie jako chemie nadmolekulárních struktur a mezimolekulárních vazeb.
- 1979 Gokel a Okahara – zavádí *lariat-ethery*, jako podskupinu crown-etherů
- 1981 Vögtle a Weber – *podandy* a jejich nomenklatura
- 1987 Cram, Lehn, Pedersen – Nobelova cena
- 1996 Atwood, Davies, MacNicol, Vögtle – *Comprehensive Supramolecular Chemistry* – reprezentativní dílo, charakterizující stav oboru.

### 4. Základní principy

Ze základních principů supramolekulární chemie se velmi stručně zmíním pouze o dvou aspektech z mnoha.

#### 4.1. Koordináční chemie a její vztah k chemii supramolekulární

Interakce Lewisových kyselin a bází je obecným principem vysvětlujícím donor-akceptorové vazby v chemii nekovů i kovů. V té druhé oblasti, a zvláště u přechodných kovů, je tak typická, že sklon atomů těchto prvků k přijetí elektronové dvojice jde tak daleko, že kationty přechodných kovů jsou ve vodném roztoku i pevné fázi obsaženy v podobě koordinačních sloučenin – aquakomplexů. Tak například v hydratovaném síranu železnatém  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  je přítomen kation železa ve formě hexaakžeželeznatého kationtu s koordinovanými molekulami vody.

Koordinačních sloučenin je známo (právě díky shora uvedené vlastnosti) velmi mnoho a mají často výrazné zabarvení, které závisí na centrálním atomu (Lewisově kyselině) i ligandech (Lewisových bázích), které ho obklopují. Termín ligand tak má v tomto oboru tradiční a velmi dobře „zabydlené“ místo, z čehož vzniká řada nedorozumění při používání tohoto termínu v jiných oborech (supramolekulární chemie, biochemie, bioorganická chemie). Vznik velkého množství často výrazně barevných a stálých sloučenin vyvolal snahu o nalezení teorie, která by tato experimentální pozorování vysvětlovala. Nejprve vznikla tzv. katenační teorie, inspirovaná katenačními schopnostmi atomu uhlíku. Ta nebyla schopna podat uspokojivý výklad o prostorové stavbě koordinačních sloučenin a zcela selhala při posuzování povahy isomerie. Zásadní



obrat přinesl až Alfred Werner, který ve svých 27 letech vypracoval dodnes platnou koordinační teorii – psal se rok 1893. Tato teorie je výjimečná i svým vznikem, který sám její autor popisuje takto: „ve dvě hodiny ráno přišla inspirace jako blesk, vstal a začal jsem – a v pět hodin odpoledne téhož dne byla teorie v hlavních rysech hotova“. Werner pochopil, že konečný důkaz o správnosti své teorie nalezne ve studiu stereochemie koordinačních sloučenin. Byl také první, kdo vytušil, že isomerie není vázána pouze na uhlíkový atom. Uvědomme si, že to bylo pouze 19 let od první zprávy o tetraedrickém uspořádání vazeb okolo atomu uhlíku. Principy Wernerovy teorie koordinačních sloučenin lze shrnout do tří bodů:

1. Většina prvků vytváří dva typy vazeb: hlavní (jejich počet odpovídá oxidačnímu číslu) a vedlejší (jejich počet odpovídá koordinačnímu číslu).
2. Každý prvek se snaží nasytit oba typy vazeb.
3. Vedlejší vazby jsou určitým způsobem orientovány v prostoru.

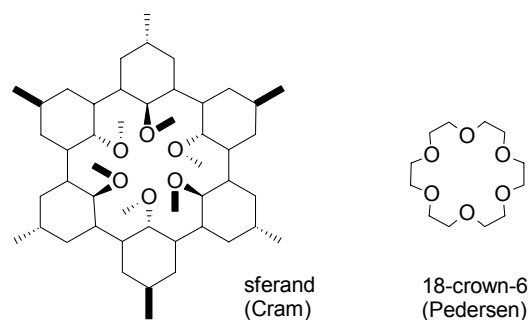
Dnešní koordinační chemie je velmi dobře propracovaná a zabývá se jak centrálními atomy, tak ligandy i jejich vzájemnou interakcí. Cílem je samozřejmě porozumět a předpovědět strukturu a funkci koordinačních sloučenin. Jednou z charakteristických vlastností koordinačních sloučenin, která nemá co do rozsahu v chemii obdoby, je isomerie mnoha typů, které se mohou v komplexech uplatňovat jednotlivě, případně i v kombinacích. Tuto skutečnost by každý supramolekulární chemik měl mít neustále na paměti, protože není jediného důvodu, proč by v supramolekulárních komplexech neměly existovat stejné typy isomerie jako v komplexech koordinačních. Výčet a výklad jednotlivých druhů isomerie koordinačních sloučenin přesahuje rozsah této stati. Zájemce odkazují na dostupnou literaturu<sup>6</sup>.

#### 4.2. Předorganizace a komplementarita

Aby vůbec k vazbě hostitel – host došlo, musí mít oba alespoň jedno vazebné místo, častěji více vazebných míst. Tyto dvojice vazebných míst – často nazývané párové nebo elementární interakce – musí mít navíc odpovídající elektronický charakter (např. polarita, donor-akceptor vodíkové vazby, tvrdost-měkkost), aby se vzájemně doplňovaly. Donor vodíkové vazby musí interagovat s jejím akceptorem, Lewisova kyselina musí nalézt Lewisovu bázi a vše se musí dít v trojrozměrném prostoru tak, aby vazebná místa hostitele našla vazebná místa hosta ve správné a výhodné konformaci pro vytvoření interakce. Když hostitel vyhoví všem těmto kritériím, říkáme, že je *komplementární* s hostem.

Jestliže navíc hostitel při tvorbě komplexu nemění svoji konformaci v daném prostředí, tj. host k němu elektronicky i tvarově přesně „padne“, hovoříme o *předorganizaci* hostitele.

Oba tyto pojmy byly odvozeny pro případy, kdy hostitel je složitá organická molekula a host je jednoduchý geometrický útvar (např. sférický ion), jehož předorganizace je nemožná. Nahlížíme-li na věc obecně, pak libovol-



Obr. 2. Vliv předorganizace na selektivitu a stabilitu vzniklého komplexu

ná interakce dvou a více částic musí vyhovovat stejným principům. Často těžko rozhodneme, kdo je hostitel a kdo host. V takovém případě platí pojem komplementarita a předorganizace stejně pro obě interagující částice.

Obrázek 2 ilustruje jev předorganizace na dvou v supramolekulární chemii klasických příkladech, kterými jsou Cramův sferand a Pedersenův crown-ether.

Obou typů zmíněných sloučenin bylo připraveno velké množství. Obecně se crown-ethery řadí k makrocyclům, které jsou flexibilní a mohou – zvláště ty větší – zaujmout množství energeticky téměř ekvivalentních konformací. Tvoří-li se komplex s kationtem, volné elektronové páry kyslíkových atomů se musí zreorganizovat tak, aby v maximální možné míře obklopily sférický kation. To zvláště v polárním prostředí představuje energeticky velmi náročný proces, protože v tomto prostředí je volný crown-ether právě v „opačné konformaci“, kdy elektronegativní atomy kyslíku jsou obráceny do rozpouštědla, kde jsou velmi dobře solvatovány a hydrofobní ethylenové můstky mají tendenci orientaci dovnitř makrocyklu minimalizovat interakci s polárním prostředím. Proto stability komplexů crown-etherů s kationty jsou v polárním prostředí mnohonásobně (o mnoho řádů) menší než v prostředí nepolárním. Tento efekt je tím větší, čím je crown-ether flexibilnější (větší). V případě sferandů je situace opačná. Struktura sferandu je navržena tak, že šest methoxylových skupin se do centrální kavity nevejde a vzniká tak velmi rigidní konformace volného ligandu, charakteristická střídavě vytočenými benzenovými jádry. Tak vznikne trojrozměrná kavita vymezená šesti methoxylovými skupinami, jejíž rozměry přesně vyhovují velikosti kationtu lithného, méně přesně rozměru kationtu sodného a vůbec nevyhovují ještě většímu kationtu draselnému. Různá možnost přizpůsobení způsobuje, že selektivita předorganizovaného sferandu a flexibilního crown-etheru vůči vybranému iontu se může lišit až o deset řádů. Následující příklad charakterizuje tuto obrovskou selektivitu: ligand typu Cramova sferandu je schopný z koncentrovaného (50%) vodného roztoku KOH „vychytat“ ve stopovém množství přítomné sodné ionty.

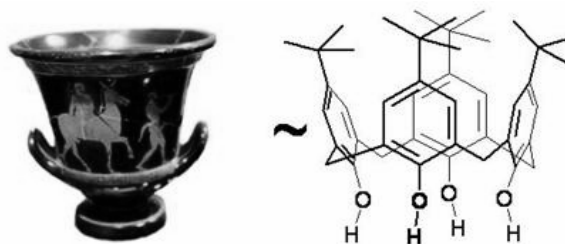
## 5. Výsledky, jedna záhada a organokatalýza

Přes absenci „velké aplikace“ supramolekulární chemie lze jmenovat velké množství velmi chytře navržených struktur – ligandů, které skutečně plní požadovanou funkci<sup>7–11</sup>. K jedné z nich patří tzv. „resolving machine“ (D. J. Cram a spol.). Je to zařízení, které s využitím enantioselektivního transportu solí aminokyselin dokáže rozštěpit racemickou aminokyselinu na její enantiomery (bohužel takto vysoká selektivita platí pouze pro pouze jedinou aminokyselinu – fenyglycin). Jiné syntetické ligandy dokáží velmi přesně napodobit funkci enzymů (viz dále termín organokatalýza), nebo zajišťují funkci čidel nejrůznějších analytických senzorů.

Naprostá většina funkčních supramolekul byla navržena pro funkci v kapalně fázi – v roztoku. Dávno je známo, že krystal, tedy organizovaná tuhá fáze, je ideálním modelem pro slabé mezimolekulární interakce. Molekulární krystal můžeme totiž považovat za gigantickou supermolekulu<sup>12,13</sup>. Jeho jednotlivé součásti – molekuly – v krystalu totiž obvykle nejsou odděleny molekulami rozpouštědla, takže interagují samy se sebou. Bylo pozorováno, že krystaly „nemilují prázdno“ – jinými slovy je zde dobře pozorovatelná snaha o dokonalé vyplnění prostoru. To si lze snadno představit u kulovitých částic, jenže většina molekul má tvar velmi vzdálený od kulové symetrie. Není se proto co divit, že molekuly často velmi bizarních tvarů mají více možností, jak prostor v tuhém stavu co nejdokonaleji vyplnit a tomu odpovídají různé krystalové modifikace (jev polymorfie). Málokoho dnes překvapí, že grafit i diamant (i celá rodina fullerenu) jsou jen různé (alotropické) formy jediného prvku – uhlíku, vzniklé rozdílným rozložením jeho atomů v prostoru. Naprosto stejná, navíc ale mnohem komplikovanější, je situace u složitějších útvarů – molekul. Zde jde počet krystalových modifikací do desítek a stovek a tvrdí se, že počet objevených forem je závislý pouze na vynaloženém úsilí a investovaných prostředcích. Tak pro v současné době nejprodávanejší léčivo (atorvastatin) bylo popsáno 63 krystalových modifikací<sup>14</sup>. Ve farmaceutické chemii je tato otázka velmi důležitá, neboť přímo souvisí nejen s léčivým účinkem, ale i s patentovou ochranou. Pro hlubší poučení doporučuji nedávno publikovaný podrobnější přehled<sup>15</sup>.

Rád bych nakonec zmínil jednu téměř záhadu, velmi dobře popsanou a doloženou v literatuře<sup>16</sup>. Týká se calixarenů, jejichž molekuly mají tvar kalíšku, což je dobře vidět na následujícím obrázku (obr. 3).

Tvar kalíšku je držen cyklickým systémem čtyř vodíkových vazeb a spodním okrajem molekuly. V krystalu jsou však kalíšky uspořádány nikoliv tak, že by do sebe zapadaly jako např. prázdné plastové pohárky, ale právě naopak. Tvóří totiž dvojvrstvy kalíšků mírně proti sobě posunutých a orientovaných tak, že vytvářejí střídavě dvojice s kontakty širších a užších okrajů. V případě molekul vzájemně obrácených širšími okraji se tak vytvářejí relativně objemné, avšak uzavřené prázdné prostory. To vedlo k pokusu o zaplnění těchto dutin. K překvapení autorů se



Obr. 3. Calixaren a starořecká váza, která byla inspirací pro jeho pojmenování

povedlo zaplnit tyto prostory molekulami, které byly daleko větší, než dostupné přístupové kanály. Navíc integrita krystalu ani jeho vzhled nebyly porušeny. Krásný průhledný monokrystal byl ponořen do kapaliny a během 15 minut se prostory mezi kalíšky naplnily molekulami kapaliny, aniž by se vzhled krystalu měnil, přestože ve struktuře krystalu není pro pohyb tak velkých molekul místo. Takovým pokusem se zásadně mění náš pohled na tuhou krystalickou fázi, která se alespoň v některých případech nechová jako rigidní trojrozměrný systém molekul, ale „žije si svým vlastním životem“ včetně možnosti pohybu jednotlivých částí. Tyto pohyby v tuhé krystalické fázi umožňují slabé mezimolekulární interakce, jejichž pochopení je cílem a předmětem studia supramolekulární chemie.

Posledním příkladem budiž v poslední době velmi úspěšná oblast organokatalýzy. Pojem organokatalýza v podstatě znamená, že katalytického účinku (obvykle urychlení nebo umožnění chemické reakce) se dosahuje přidávkem další organické sloučeniny. Její funkce, opět velmi zjednodušeně, spočívá v komplexaci obou reagujících partnerů směřující k jejich výhodné orientaci v prostoru. Reakční centra v patřičné vzdálenosti a prostorové orientaci již v podstatě „nemohou udělat nic jiného, než spolu reagovat“ předpověditelným způsobem. Zvýší se tím rychlost reakce i jednoznačnost jejího průběhu. Ve své podstatě je to nádherné pole pro návrh funkčních ligandů, které jsou schopny organokatalytický efekt vytvořit<sup>17,18</sup>. Ve skutečnosti se však ukazuje, jak mnoho je faktorů, které určují výsledek, a jak málo ještě mnohým z nich rozumíme. Existují příklady, kde látky prokazatelně spolu interagující žadaným způsobem, ale danou reakci neurychlují. Naopak řada úspěšných organokatalyzátorů sice dobře funguje, ale není stále příliš jasné proč.

## 6. Závěr

Supramolekulární chemie je typická mezioborová disciplína, jejíž definice je stále obtížnější. Má své skalní zastánce i odpůrce. Vyhovuje obvykle těm, kterým nevidí nutnost obsáhnout (byť nedokonale) více oborů a je typickým tématem mezioborové spolupráce. Bohužel jí stále chybí hmatatelná doložitelná aplikace velkého významu,

kteřá by bez „supramolekulárního přístupu“ nevznikla. Pokud se mám pokusit zhodnotit její význam, na první místo bych postavil málo viditelné zavedení zásad „supramolekulárního pohledu“ na chemické děje. Tento pohled nutně zahrnuje v plném rozsahu „slabé“ mezimolekulární interakce. Tento skromný výsledek považuji za důležitější než jednotlivé, byť často velmi krásné a funkční, supermolekuly.

## LITERATURA

1. Hobza P., Zahradník R.: *Mezimolekulové komplexy*. Academia, Praha 1988.
2. Foster R.: *Organic Charge Transfer Complexes*. Academic Press, London 1969.
3. Martell A. E., Calvin M.: *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*. Prentice Hall, New York 1956 (dokonce vyšlo v českém překladu, Nakladatelství ČSAV, Praha 1959).
4. Andrews L. J., Keefe R. M.: *Molecular Complexes in Organic Chemistry*. Holden-Day, San Francisco 1964.
5. Wichterle O.: *Organická chemie*, 2. vydání. Nakl. ČSAV, Praha 1955.
6. Jursík F.: *Anorganická chemie. Chemie kovů*. Skriptum VŠCHT, Praha 2002.
7. Bianchi A., Bowman-James K., Garcia-España E. (ed.): *Supramolecular Chemistry of Anions*. Wiley, New York 1997.
8. Stibor I. (ed.): *Anion Sensing*. Thieme, Stuttgart 2006.
9. Reinhoudt D. N. (ed.): *Supramolecular Materials and Technologies*. Wiley, New York 1999.
10. Schalley C. (ed.): *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York 2007.
11. Toda F., Bishop R. (ed.): *Separations and Reactions in Organic Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York 2004.
12. Desiraju G. R.: *The Crystal as a Supramolecular Entity*. Wiley, New York 2003.
13. Desiraju G. R. (ed.): *Crystal Design: Structure and Function*. Wiley, New York 2003.
14. Hájková M., Kratochvíl B., Rádl S.: Chem. Listy 102, 3 (2008).
15. Kratochvíl B.: Vesmír 87, 37 (2008).
16. Atwood J. L., Barbour L. J., Jerga A., Schottel B. L.: Science 298, 1000 (2002).
17. Van Leeuwen P. W. N. M. (ed.): *Supramolecular Catalysis*. Wiley, New York 2008.
- 18.: Sigma-Aldrich, ChemFiles 7, 3 (2008) (a odkazy tam uvedené, číslo volně dostupné v .pdf formátu na www.sigma-aldrich.com, v tištěné formě na vyžádání).

### Vybrané knižní přehledy na téma supramolekulární chemie

- a) Lehn J.-M.: *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives: A Personal Account*. Wiley-VCH, New York 1995.
- b) Lehn J.-M. (Series editor): *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 1–10; Pergamon/Elsevier, Oxford 1996.
- c) Lhoták P., Stibor I.: *Molekulární design*. Skriptum, VŠCHT, Praha 1997.
- d) Beer P. D.; Gale P. A.; Smith D. K.: *Supramolecular Chemistry (Oxford Chemistry Primers, 74)*. Oxford University Press 1999.
- e) Vögtle F.: *Supramolecular Chemistry: An Introduction*. Wiley, Chichester 1991.
- f) Schneider H.-J.; Yatsimirski A.: *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. Wiley, Chichester 1999.
- g) Steed J. W., Atwood J. L.: *Supramolecular Chemistry*. Wiley, Chichester 2000.
- h) Atwood J. L., Steed J. W. (ed.): *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Vol. I a II. Marcel Dekker, New York 2004.
- i) Steed J. W., Turner D. R., Wallace K.: *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. Wiley, Chichester 2007.
- j) Cragg P.: *A Practical Guide to Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York 2005.
- k) Diederich F., Stang P. J., Tykwinski R. R. (ed.): *Modern Supramolecular Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim 2008.

**I. Stibor** (<sup>a</sup> Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, <sup>b</sup> Department of Organic Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): **The Glory and Pitfalls of Supramolecular Chemistry**

Personal account of the origin and important points of supramolecular chemistry as new discipline is given.

## CO DNES HÝBE KAPALINOVOU CHROMATOGRAFIÍ?

FRANTIŠEK ŠVEC

Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720-1460, USA

fsvec@lbl.gov

Došlo 14.7.08, přijato 23.9.08.

Klíčová slova: kapalinová chromatografie, difuze, Sub-2  $\mu\text{m}$  částice, částice s neporézním jádrem, teplota, monolity

### Obsah

1. Výlet do historie
2. Problém zvaný difuze
3. Problém zvaný tlak
4. Porézní částice menší než 2 mikrometry
5. Částice se slinutým jádrem
6. Zvýšená teplota
7. Monolitické stacionární fáze
8. Co nás čeká v budoucnu?

### 1. Výlet do historie

Nedávno uplynulo právě sto let od chvíle, kdy ruský botanik Michail Semjonovič Cvět, vynalezl separační techniku, kterou sám pojmenoval chromatografií. Tento termín vznikl složením dvou řeckých slov: chroma = barva a graphein = psaní. Zlí jazykové tvrdí, že Cvět do názvu metody zakódoval své jméno, neboť cvět v ruštině znamená barva. Jak ukazuje obr. 1, původní zařízení bylo velmi jednoduché. Sestávalo z několika skleněných nálevek, v nichž byl umístěn uhlíčan vápenatý. Po aplikaci biologického vzorku na vrchol sloupce, byl sirouhlik protlačován pod definovaným tlakem vzduchu a jednotlivé typy chlorofylů se oddělily do vrstev lišících se barvou. Odtud pak ona první část názvu metody. Po rozdělení byl sloupec vytlačen z nádobek, nařezán podle barvy a látky adsorbované na pevné fázi vyextrahovány do roztoku. Cvět později napsal, že „... metoda, při níž jsou různé komponenty směsi rozděleny na adsorpční koloně v průtočném systému, je chromatografická metoda.“ Jak tomu bývá tak často, tento vynález předběhl svou dobu a po dlouhá léta zůstal nepovšimnut.

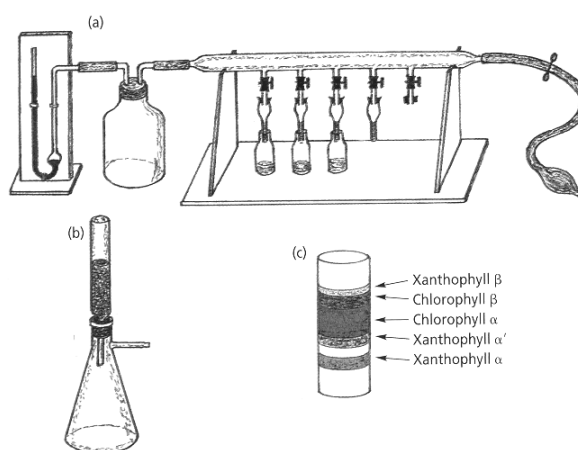
I přes jisté znovuobjevení v 30. letech minulého století, opravdový rozvoj této separační metody se datuje teprve do doby po druhé světové válce. Objevitelské práce Martina a Synge, jež byly v roce 1952 odměněny Nobelovou cenou, započaly éru moderní plynové a kapalinové chromatografie. Další enormní rozvoj pak umožnil, že v dnešní

době je chromatografie třetí nejpoužívanější technikou v analytické chemii pouze za vážením a měřením pH, což jasně dokazuje její mimořádný význam.

IUPAC postuloval v roce 1993 tuto definici: „Chromatografie je fyzikální separační metoda, při níž jsou separované složky distribuovány mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je stacionární zatímco druhá se pohybuje v daném směru.“ V dalším se soustředíme na chromatografii, v níž mobilní fází je kapalina. Je charakterizována použitím stacionární fáze umístěné v trubici zvané kolona, kterou protéká ona kapalina. Tato metoda prošla za posledních padesát let řadou významných změn. Na úplném počátku stojí postupy zvané iontově výměnná chromatografie, s iontoměníči a postupy vyvinutými za války pro projekt Manhattan, a gelová permeační chromatografie, v níž byly použity stacionární fáze připravené z přírodních polysacharidů. Tyto fáze však neumožňovaly použití vyššího hydraulického tlaku k dosažení rychlejších průtoků. Za přelomové lze považovat práce Horvátha, Guiochona, a dalších, kteří na počátku 70. let zavedli do kapalinové chromatografie stacionární fáze založené na porézní silice (oxidu křemičitém). Tyto materiály, již tehdy stabilní do tlaků převyšujících 30 MPa, pak stály u kolébky techniky zvané vysoko účinná kapalinová chromatografie či HPLC podle zkráceného anglického termínu „high performance liquid chromatography“. Použití nestlačitelných náplní kolon pak vedlo k nebyvalému rozmachu HPLC.

### 2. Problém zvaný difuze

Účelem chromatografie je co nejlépe rozdělit jednotlivé složky dané směsi. Zjednodušeně se dá popsat takto: Směs se přivede na vrchol kolony a mobilní fáze unáší všechny složky mezerami mezi částicemi porézní náplně.



Obr. 1. První kapalinový chromatograf sestavený Cvětem v roce 1903 pro dělení chlorofylů. Stacionární fází v něm byl uhlíčan vápenatý a mobilní fází sirouhlik

Mobilní fáze se nachází jak mezi částicemi, tak i v jejich pórech. Zatímco se kapalina v mezičástičkovém prostoru pohybuje, v pórech zůstává nepohyblivá, stagnantní. Jakmile dělená směs má částice, její složky díky koncentračnímu gradientu, tedy rozdílu v koncentracích uvnitř a vně částice, difundují do pórů. Zde pak interagují se skupinami navázanými na stěnách. Tyto interakce mají jenom přechodný charakter a jejich síla se liší podle druhu separované složky. Jakmile je vně pórů mobilní fáze s koncentrací složek nižší než v pórech, koncentrační gradient opět napomáhá jejich převodu zpět do kapaliny proudící mezi částicemi. Složky, jež interagují s povrchovými skupinami silněji, se v pórech zdrží déle než ty, které interagují méně či vůbec ne. Tento proces, který je základem tzv. adsorpční chromatografie, se opakuje po celou dobu pobytu složek uvnitř kolony. Rozdíl v síle interakce, a tedy i v délce zdržení v pórech, pak vede k požadovanému rozdělení jednotlivých složek směsi.

V ideálním případě složky směsi vstoupí do pórů všechny ve stejnou dobu a velmi rychle a podobně rychle je zase opustí. Liší se jenom doba, po kterou v póru zůstanou. V tom případě je pak zóna složky v koloně i na výstupu z ní úzká. Šíře této zóny zvané pík definuje účinnost kolony. Požadavkem je, aby zóny byly co nejúžší a vzájemně se nepřekrývaly. Přeloženo do normálního jazyka to znamená, že každá složka směsi by měla kolonu opouštět zcela odseparovaná od všech ostatních. Realita je však odlišná. Rychlost vstupu i výstupu z pórů je řízena difúzí jednotlivých komponent v kapalně mobilní fázi a závisí na jejich velikosti. Čím větší složka, tím pomaleji difunduje. Pomalá difúze pak způsobuje, že pásy jsou široké a separace nedokonalá.

Otázku difuzního přenosu hmoty do nepohyblivé čili stagnantní mobilní fáze uvnitř pórů označili za hlavní problém vedoucí k nežádoucímu rozšiřování chromatografických zón již Martin a Syng. Pohled zpět naznačuje, že značná část výzkumu a vývoje v oblasti HPLC se od samého jejího zavedení soustřeďuje na boj s pomalým přenosem hmoty.

Bystrý čtenář již jistě nalezl řešení. Použijme zcela neporézní částice a je po problému. Tento návrh je zcela správný a kolony plněné neporézními částicemi se také objevily v literatuře i na trhu. Vskutku, použití tohoto přístupu umožnilo nebývale rychlé chromatografické separace. Leč, neporézní částice se nestaly obecným řešením daného problému. Jak bylo řečeno výše, důležitou součástí separačního procesu je i interakce složek se skupinami na povrchu pórů, která diktuje selektivitu dělení. Čím větší je povrch dostupný pro interakce, tím větší počet molekul může simultánně interagovat, a tudíž tím více směsi je možné rozdělit. U neporézních částic je k dispozici pouze jejich vnější povrch. Ten lze samozřejmě zvětšit použitím většího počtu menších částic, ale i tak je jejich povrch pouhým zlomkem velikosti povrchu typických porézních kolonových náplní. Výsledkem je, že nástřiková kapacita kolony, a tedy i množství směsi, jež může být rozseparováno, jsou velice malé. To pak klade zvýšené požadavky na citlivost detekce složek opouštějících kolonu. Tento pří-

stup je pak zcela nepoužitelný pro preparativní separace, v nichž je požadavek co největšího nástřiku zásadní.

Vypořádání se s difúzí na úkor porozity se tedy nezdá být dobrým řešením. Naštěstí, chromatografisté v nedávné době přišli s několika zajímavými přístupy, které získávají řady příznivců, a o nichž bude pojednáno.

### 3. Problém zvaný tlak

První široce používaná náplň kolon pro HPLC –  $\mu$ Bondapak měl velikost částic 10  $\mu\text{m}$  a byl uveden na trh v roce 1973. O pět let později přišly na trh kolony plněné silikovými částicemi o velikosti 5  $\mu\text{m}$ . V 90. letech minulého století se pak velikostním standardem staly 3,5  $\mu\text{m}$  částice. Co podmínilo tyto změny? Odpověď není složitá. Vývoj metod přípravy menších částic a současně i instrumentální techniky. Nelze totiž zapomenout, že kolona je jenom jednou součástí chromatografického systému, který se skládá z čerpadla, nástřikovacího zařízení, kolony a detektoru. Snižování velikosti náplně však vyžaduje vyšší tlak, aby se dosáhlo požadovaného průtoku. Je známou inženýrskou skutečností, že tlaková ztráta na plněné koloně  $\Delta P$  je definována jako

$$\Delta P \sim F \cdot \eta \cdot L / A \cdot d_p^2 \quad (1)$$

kde  $F$  je průtoková rychlost,  $\eta$  viskozita mobilní fáze,  $L$  délka kolony,  $A$  její průřez a  $d_p$  průměr částic náplně. To znamená, že tlak v koloně roste exponenciálně s klesající velikostí částic. Menší velikost částic tedy klade vyšší nároky na použité zařízení. Protože průmyslovým standardem jsou HPLC přístroje pracující do tlaků 40 MPa, řešil se problém rostoucího tlaku zkrácením délky kolony. Protože celková účinnost kolony je přímo úměrná její délce a nepřímo úměrná velikosti částic náplně, současné zkrácení kolony a zmenšení velikosti částic, obojí na polovinu, neposkytuje žádnou výhodu v účinnosti, neboť ta se nezmění. Ovšem, celkový objem kolony je poloviční a při stejném průtoku budou tedy jednotlivé komponenty vymývány za poloviční dobu. Takže zisk je v kratší době nutné k separaci, a tedy i ve zvýšení počtu analýz, které lze na dané koloně vykonat za určitý čas čili v produktivitě. Naštěstí, v tomto trendu nelze již dále pokračovat, protože určitá délka kolon je nezbytností. Kde je tedy řešení?

### 4. Porézní částice menší než 2 mikrometry

Porézní i neporézní částice velmi malých rozměrů vzrušují chromatografickou obec po dlouhou dobu. Pionýrské práce L. Colóna, P. Carra, M. Leeho, a J. Jorgensona z počátku tohoto desetiletí naznačily, že „dole je spousta místa“ i v chromatografii. Jejich pokusy však vyžadovaly práci s velmi vysokými tlaky, jež dosahovaly hodnot až 450 MPa a jsou pro rutinní práci v běžné laboratoři zcela nerealistické. Cimrman by řekl: „Tudy cesta nevede“. Nicméně úplné opuštění myšlenky velmi malých částic by

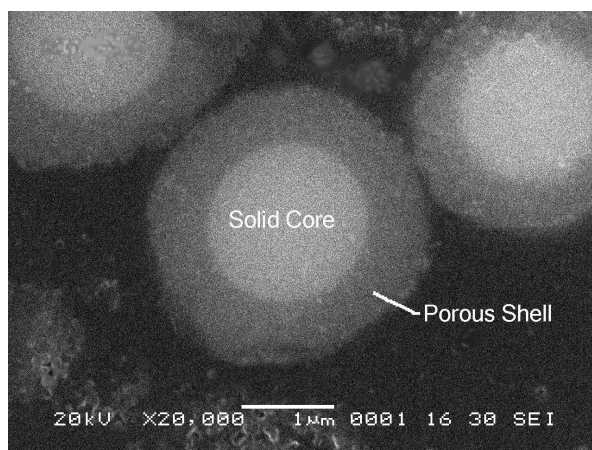
také bylo chybou. Řešení našla firma Waters (Milford, MA, USA) ve vývoji nových stacionárních fází s velikostí 1,7  $\mu\text{m}$  podporovaných novou přístrojovou technikou, která na rozdíl od předešlé generace umožňuje bezpečně a reprodukovatelně pracovat s tlaky přes 80 MPa, tedy více než dvojnásobnými ve srovnání s předchozími přístroji. Obdobné produkty dalších významných producentů chromatografických zařízení pak na sebe nedaly dlouho čekat. Samozřejmě, že každá firma ke svým přístrojům dodává i odpovídající kolony. Jejich společným jmenovatelem je náplň s velikostí částic 2  $\mu\text{m}$  či menší, jakož i celková porozita. Póry těmto fázím dodávají jak požadovaný povrch potřebný pro dosažení potřebné selektivity, tak i nástřikovou kapacitu<sup>1</sup>. Paleta chemicky odlišných skupin je poměrně široká, i když v současné době pokrývá jenom separace v obrácené fázi a hydrofilně interakčním módu.

Tato nová technologie umožnila dosahovat nebývale vysokých účinností běžně převyšujících 200 000 teoretických pater/m, zřídka údajně i téměř 400 000, a byla záhy akceptována v oblastech, jako jsou farmaceutická analýza a monitorování životního prostředí. Za zmínku stojí skutečnost, že snižování velikosti částic kolonové náplně a zvyšování operačního tlaku náplně vedlo i k úvahám o platnosti parametrů běžně užívaných v „klasické“ chromatografii a řada prací se tomuto problému seriózně věnuje.

## 5. Porézní částice s neporézním jádrem

Jak bylo již několikrát zmíněno, difuze ve stagnantní mobilní fázi uvnitř pórů je důvodem, proč nelze zrychlovat chromatografické separace aniž bychom byli pokutováni prudkým poklesem počtu teoretických pater, tedy účinnosti kolony. Použití sub-2  $\mu\text{m}$  částic a vysokého tlaku je jedním z řešení tohoto dilematu. Je i jiné? V počátcích HPLC byly populární tzv. pelikulární stacionární fáze. Původní princip byl jednoduchý. Větší neporézní částice se obalily vrstvou drobných částic, které zvýšily velikost interakčního povrchu a nástřikovou kapacitu. Některé z těchto materiálů přetrvávají dodnes. Např. firma Dionex (Mountain View, CA, USA) má v katalogu fáze sestávající z neporézního polymerního jádra připraveného ze styrenu a divinylbenzenu, jehož povrch je nasulfonován. Tato jádra se pak smíchají s latexovými nanočásticemi nesoucími kvarterní amoniové funkční skupiny. Je zřejmé, že negativně nabitě sulfonové skupiny pak přitahují pozitivně nabitě nanočástice, které vytvoří na povrchu celistvou vrstvu. Tyto fáze dodnes reprezentují špičku v separacích iontů, cukrů a dalších analytů.

J. Kirkland, jedna z legend HPLC pracující pro firmu Advanced Materials Technology (Wilmington, DE, USA), nedávno „oprášil“ tento dávno známý koncept a dovedl ho do produktu zvaného „fused-core particle“, který nese obchodní název Halo. Neporézní silikové jádro (core) s velikostí 1,7  $\mu\text{m}$  je obaleno 0,5  $\mu\text{m}$  silnou vrstvou slinutých (fused) silikových nanočástic, jak je dobře vidět ze



Obr. 2. Elektronově mikroskopický snímek „fused-core“ částic (poskytnuto Dr. J. Kirklandem)

snímku z elektronového mikroskopu na obr. 2 (cit.<sup>2,3</sup>). Povrchová porézní vrstva obsahuje 9 nm póry a její objem reprezentuje cca 87 % celkového objemu částice. Konečná velikost stacionární fáze je tedy 2,7  $\mu\text{m}$ . Kolony plněné částicemi této velikosti mohou být použity ve standardních přístrojích, neboť nevyžadují zvýšený tlak k dosažení požadovaných průtokových rychlostí. Tak např. při poměrně vysoké průtokové rychlosti 4  $\text{mm s}^{-1}$  je tlaková ztráta na koloně plněné tzv. „fused-core“ částicemi 24,8 MPa a je blízká hodnotě 13,8 MPa typické pro standardní 3,5  $\mu\text{m}$  částice. Naproti tomu kolona obsahující 1,7  $\mu\text{m}$  částice vykazuje již tlakovou ztrátu 55,8 MPa, což demonstruje, že tlak v koloně se skutečně mění s převrácenou hodnotou čtvrtce velikosti částic náplně.

Přitažlivost „fused-core“ technologie spočívá v tom, že vzdálenost, jež musí být překonána difuzí ve stagnantní mobilní fázi uvnitř pórů, není nikdy delší než 0,5  $\mu\text{m}$ . Tato vzdálenost je poněkud kratší než např. 0,85  $\mu\text{m}$  pro 1,7  $\mu\text{m}$  totálně porézní sub-2 mikrometrové částice diskutované v předešlé části, avšak významně menší než 1,75  $\mu\text{m}$  charakterizující vzdálenost v 3,5  $\mu\text{m}$  částicích, s nimiž fáze Halo prakticky sdílí velikost tlakové ztráty. To znamená, že rozmývání chromatografických zón je omezené, což se promítá do účinnosti. Kolona naplněná „fused-core“ částicemi může poskytnout více než 210 000 teoretických pater na metr, což je o 50 % více než 3,5  $\mu\text{m}$  fáze a dvojnásobek dostupný pro 5  $\mu\text{m}$  fáze. Většímu rozmachu těchto stacionárních fází zatím brání omezený sortiment dvou typů navázaných skupin C8 a C18 vhodných pouze pro separace v obrácené fázi.

## 6. Zvýšená teplota

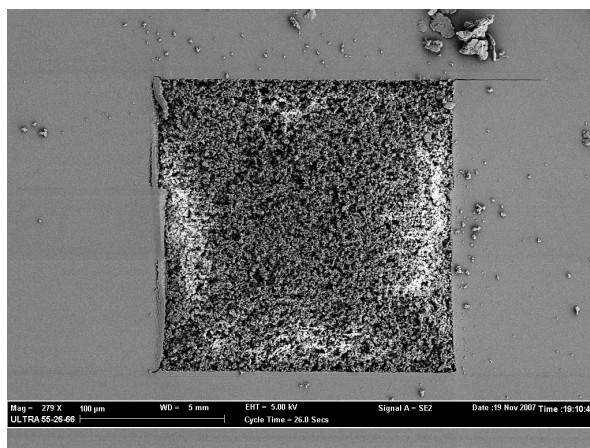
Boj s vysokým tlakem v kolonách plněných malými částicemi lze rovněž vést na frontě viskozity, jak lze vytušit z rovnice (1). Čím menší viskozita, tím nižší tlak. To

bylo sice známo od počátků moderní historie chromatografie, ale vážného uplatnění separace při vyšších teplotách až do nedávna nedoznaly. Důvod byl prostý. První generace silikových stacionárních fází se při vysoké teplotě rozpouštěly a kolony ztrácely separační schopnost. Moderní fáze, z nichž některé jsou připravovány i z jiných oxidů, jako např. zirkonu, a porézních polymerů, již vysokým teplotám úspěšně vzdorují. Dalším důvodem byla obava o stabilitu dělených komponent, jež se však ukázala lichou. K úspěchu také vedlo zavedení speciálních termostátů, které udržují konstantní teplotu kolony a předehtřívají mobilní fázi na tutéž teplotu, aby se vyloučil vliv teplotní nesrovnalosti.

Jaké výhody je možné od použití teploty očekávat? Snížení viskozity umožňuje použití vyšších průtokových rychlostí aniž by byly překročeny tlakové limity zařízení. Účinnost kolon rovněž profituje, neboť snížená viskozita usnadňuje přenos hmoty a redukuje sekundární interakce, které jsou zdrojem deformace píků. Při vyšší teplotě lze též použít mobilní fáze, jejichž viskozita to za normální teploty neumožňuje. Ačkoliv prvotním cílem použití zvýšené teploty byla viskozita, nelze zapomenout, že chromatografické dělení je proces řízený termodynamikou systému, v němž teplota hraje významnou roli. Tak např. selektivita separací se mění spolu se změnami rovnováhy interakcí. Při vyšší teplotě lze vymývat komponenty s použitím mobilní fáze s nižší koncentrací organických rozpouštědel a v extrémních případech lze použít i samotné vody v separacích, pro něž je za normální teploty požadována přítomnost organického rozpouštědla. Rostoucí teplota vede ke snížení polaritě vody. Tento přístup rovněž umožňuje použít teplotní program k docílení požadované selektivity separace, způsob ne nepodobný tomu, který je v plynové chromatografii používán po desetiletí. V neposlední řadě, vyšší procento vody v mobilní fázi zlepšuje detekční limit, ježto voda absorbuje v typicky používané ultrafialové oblasti daleko méně než organická rozpouštědla<sup>4,5</sup>.

## 7. Monolitické stacionární fáze

Detailed popis této technologie pocházející z mého pera Chemické listy přinesly již dříve<sup>6</sup> a není tedy třeba zacházet do detailů. V mém článku jsem napsal, že dnešní monolity, jejichž původní verze byla před dvěma desetiletími vyvinuta v Praze, jsou separační média, jejichž formát může být přirovnán k jediné velké částici mající tvar i objem zcela zaplňující vnitřek separační kolony. Monolitická separační media pro HPLC jsou komerčně dostupná v řadě formátů, které zahrnují porézní disky, kolony a trubice, všechny až na nepatrné výjimky vyrobené ze syntetických polymerů nebo siliky<sup>7</sup>. Oproti typickým kolonám plněným drobnými částicemi monolity neobsahují mezičásticové prostory, kterými se v klasických kolonách usku- tečňuje valná část průtoku. Proto musí veškerá mobilní fáze nutně protékat póry monolitu, které jsou mnohem větší než ty, s nimiž se setkáváme u částic. Tento konvek-



Obr. 3. Elektronově mikroskopický snímek porézního monolitu připraveného polymerizací styrenu a divinylbenzenu v mikrofluidním čipu

tivní tok póry významně zrychluje přenos hmoty v koloně. Na rozdíl od difuze, která je, jak bylo zmíněno výše, hlavní hnací silou přenosu hmoty z kapaliny proudící podél částic naplněných v běžné koloně do jejich pórů, konvekce póry umožňuje značné zrychlení dělení, což se projevuje zejména u velkých molekul jako jsou bílkoviny, nukleové kyseliny, či syntetické polymery, jejichž difuze je zvláště pomalá<sup>8</sup>.

Příprava monolitů se liší od tradičních kolonových technologií. Tak např. silikové kolony se zhotovují z předem připravených porézních tyčinek, které se potahují poly(ether-ether-ketonem) (PEEK) postupem vyvinutým firmou E. Merck. Naproti tomu, specifickým polymerních monolitických kolon všech velikostí a silikových kapilár je, že se připravují z tekuté polymerizační směsi až uvnitř separační kolony. To je řadí do stejné kategorie jako automobily Rolls Royce, tedy každá kolona je vyrobena zvlášť. Nicméně ani to není v chromatografii až tak úplně neobvyklé, neboť plněné kolony jsou rovněž plněny jednotlivě i když s použitím částic připravených ve větším měřítku.

Význam přípravy polymerních monolitů z kapalných prekurzorů se stane markantním, uvážíme-li známé obtíže při účinném plnění kapilár s velmi malým průměrem a mikrofluidních čipů hotovými částicemi. Naproti tomu jejich naplnění tekutou směsí následovanou polymerizací *in situ* je většinou velmi jednoduché.

## 8. Co nás čeká v budoucnu?

Jelikož je nepravděpodobné, že by klesl zájem o stále rychlejší HPLC separace a o neustálé zvyšování počtu analýz, které je třeba provést, naše snahy o vítězství nad difuzí musí pokračovat. Karty jsou rozdány. Všechny výše uvedené cesty mají své přednosti, ale i nedostatky. Jak lze očekávat, hlavními propagátory té které techniky jsou hlavně ti, kdo ji zavedli nebo široce používají. Takže nic

není rozhodnuto. Je možné, že dojde k dalšímu zmenšení velikosti částic stacionárních fází, což ovšem nebude reálné, aniž by byla vyvinuta nová přístrojová základna. Monolitické kolony zase potřebují daleko více proniknout do výzkumných i průmyslových laboratoří. K tomu je nutné, aby byly dostupné z více zdrojů, čemuž v současnosti brání licenční monopol dvou výrobců, firmy Dionex u polymerních a E. Merck u silikových monolitních kolon.

Kromě použití brutální síly neustále rostoucího tlaku či průtokové rychlosti, počet analýz lze rovněž zvýšit paralelismem. Mikrofluidní čip může obsahovat celou řadu paralelních kanálů, v nichž separace probíhají souběžně. Kromě toho, takový čip může obsahovat i celou řadu dalších modulů umožňujících např. extrakci, modifikační reakci, *in situ* detekci, atd. Jejich masové rozšíření závisí na tom, podaří-li se nám dotáhnout koncept laboratoře na čipu do úspěšného konce.

*Tato práce byla umožněna díky podpoře grantem Národního ústavu všeobecných zdravotních věd USA č. GM-48364.*

## LITERATURA

1. Wu N., Clausen A. M.: *J. Sep. Sci.* 30, 1667 (2007).
2. Cunliffe J. M., Maloney T. D.: *J. Sep. Sci.* 30, 3104 (2007).
3. DeStefano J. J., Langlois T. J., Kirkland, J. J. : *J. Chromatogr. Sci.* 46, 254 (2008).
4. Vanhoanacker G., Sandra P.: *J. Sep. Sci.* 29, 1822 (2006).
5. Hartonen K., Riekkola M.-L.: *Trends Anal. Chem.* 27, 1 (2008).
6. Švec F.: *Chem. Listy* 98, 232 (2004).
7. Švec F., Tennikova T. B., Deyl Z. (ed.): *Monolithic Materials: Preparation, Properties, and Applications*. Elsevier, Amsterdam 2003.
8. Guiochon G.: *J. Chromatogr., A* 1168, 101 (2007).

**F. Švec** (*Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720-1460, USA*): **What Is Going on in Today's Liquid Chromatography?**

In order to win the permanent war with slow mass transport of analytes through the stagnant mobile phase located in pores of typical packings of chromatographic columns, which leads to undesirable peak broadening, both academic and industrial research recently came up with several interesting approaches. The present overview outlines the history of fight with diffusion, problem of the back pressure, and then briefly describes advantages and drawbacks of the applications of sub-2  $\mu\text{m}$  packings, core-shell particles, high temperature, and monolithic stationary phases.



## CHEMIE CRIEGEEHO INTERMEDIÁTŮ

JOSEF PROUSEK

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

Došlo 11.1.08, prijato 5.5.08.

Kľúčová slova: Criegeeho biradikál, karbonyloxidy, dioxirany, volné radikály, epoxidace, hydroxylový radikál, peroxid vodíku

## Obsah

1. Úvod
2. Struktura Criegeeho intermediátů
3. Chemie Criegeeho intermediátů
  - 3.1. Chemie dioxiranů
  - 3.2. Chemie Criegeeho intermediátů
4. Závěr

## 1. Úvod

V súčasnosti je jasné, že reakce ozonu ( $O_3$ ) hrajú stále významnejšiu úlohu jak v chemii atmosféry, tak i v biologickej chemii. Schopnosť ozonu atakovať olefinickou násobnou väzbou v uhľovodíčkoch má značný význam pre kompletný výskum a pochopenie hlavne následných reakcií. To súvisí predovšetkým s šírením, ve ktoré sa dnes tyto reakce uplatňujú a z týchto dôvodů byla výskumu této reakce věnována značná pozornost. Původně Criegeem a Wernerem navržený mechanismus<sup>1</sup> byl dostatečně doložen početnými experimentálními údaji. Později Criegee studoval podrobně jednotlivé kroky této reakce a v roce 1957 publikoval nyní již klasickou práci zabývající se mechanismem ozonolýzy alkenů<sup>2</sup> (reakce 1).

V tomto mechanismu probíhá v prvním kroku cykloaddice ozonu na dvojnou väzbu za vzniku ozonidu (1). Vzní-

kající adukt je značně nestálý a snadno se rozkládá na příslušný aldehyd (2) a zwitterionový Criegeeho intermediát (3). V roztoku potom oba tyto fragmenty vzájemně zreagujú za vzniku 1,2,4-trioxolánu (4).

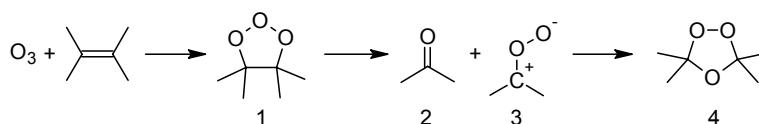
Ještě před rokem 1960 bylo jasné, že reakce ozonu s olefiny v plynné fázi patří k podstatným iniciačním krokům při vzniku fotochemického smogu v znečištěných městských aglomeracích<sup>3</sup>. V případě nejjednoduššího alkenu ethenu se předpokládá, že i v plynné fázi běží reakce analogickým mechanismem jakov ve fázi kapalně<sup>1,2</sup>, tedy adicí  $O_3$  na dvojnou väzbu za vzniku Criegeeho biradikálu ( $H_2C^{\bullet}-O-O^{\bullet}$ ) ve finálním kroku reakce. Všeobecně platí, že v plynné fázi vede reakce ozonu s alkeny k excitovanému Criegeeho biradikálu ( $R_2C^{\bullet}-O-O^{\bullet}$ )\* v prvém kroku rozkladu aduktu. Tento excitovaný Criegeeho biradikál se potom následně termálně stabilizuje na tzv. termalizovaný Criegeeho biradikál (~ 40 %) nebo se rozkládá za vzniku volných radikálů ( $H^{\bullet}$ ,  $HO^{\bullet}$ ,  $HC^{\bullet}=O$ ) a stabilních molekul ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  a  $HCOOH$ )<sup>4</sup>. Hlavní cíl tohoto článku bude proto soustředěn na chemii Criegeeho intermediátů. Tento intermediát hraje totiž důležitou úlohu jak v chemii atmosféry tak i v biologickej chemii. V chemii Criegeeho intermediátů bude důraz kladen hlavne na vznik dioxiranu jako ďalšieho možného Criegeeho intermediátu a na jeho chemické vlastnosti.

## 2. Struktura Criegeeho intermediátů

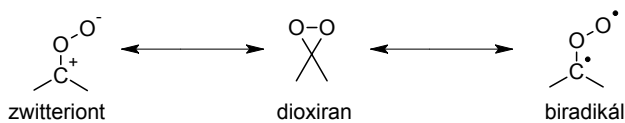
Vznik dioxiranů v reakciach ozonu s alkeny se předpokládá už dříve<sup>4-7</sup>. V kapalně nebo plynné fázi lze jejich tvorbu vyjádřit následujícími rovňavami<sup>4,5</sup> (reakce 2).

Criegeeho intermediáty, u kterých se v kapalně fázi předpokládá zwitterionová štruktúra ( $R_2C^+-O-O^-$ ) nebo vznik karbonyloxidů<sup>8</sup> ( $R_2C=O^+-O^-$ ), se v plynné fázi považujú za biradikály<sup>9</sup> ( $R_2C^{\bullet}-O-O^{\bullet}$ ). Štruktúra nejjednoduššieho Criegeeho intermediátu byla studována jak teoreticky tak i experimentálně<sup>9,10</sup>. ESR spektra poskytujú důležité informace o štruktúre termalizovaného Criegeeho biradikálu, pro který existujú tři možné mezomerní štruktúry, z nichž štruktúra peroxymethylenu má nejvyšší a dioxiranu nejnižší obsah vnitřní energie (reakce 3).

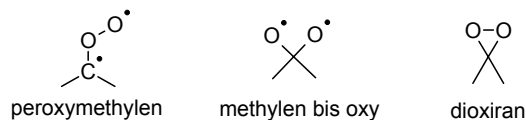
Ve skutečnosti pouze dioxiran byl spektrálně identifikován jako reakční produkt  $O_3$  s ethenem<sup>5</sup>, zatímco exist-



Reakce 1



## Reakce 2



## Reakce 3

tence peroxyformy se předpokládá na základě pozorovaného vzniku  $\text{H}_2\text{O}_2$  a různých organických peroxidů a  $\alpha$ -hydroxyhydroperoxidů<sup>11,12</sup>. Vznik těchto produktů je významně závislý na množství přidané vody k ozonolyzované směsi<sup>13</sup>. Výtěžek termalizovaného Criegeeého intermediátu pro normální atmosferické podmínky byl určen na přibližně 40 % a to na základě výtěžku oxidační reakce s  $\text{SO}_2$  (cit.<sup>14</sup>). Přibližně podobný výtěžek se předpokládá pro vznik dioxiranu. Vzhledem k tomu, že nejstabilnější formou Criegeeého biradikálu nebo Criegeeého zwitterionu je právě dioxiran, je možné předpokládat, že chemie Criegeeého intermediátu bude především chemií této sloučeniny. Jak uvidíme později, většina získaných výsledků potvrdila tento předpoklad.

### 3. Chemie Criegeeého intermediátů

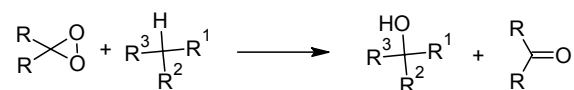
Vznik dioxiranů jako intermediátů ozonolýzy alkenů v plynné fázi vyžaduje, aby Criegeeého intermediát isomerizoval rychle na dioxiran v kompetici s bimolekulární reakcí s aldehydem, kdy vzniká 1,2,4-trioxolan a další produkty. Bylo zjištěno, že dioxirany jsou stabilnější přibližně o  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  oproti Criegeeého intermediátu, ale

vlastní isomerizační energie potřebná k isomerizaci je značně vysoká a představuje přibližně  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nejvýznamnějším rozdílem mezi ozonolýzou probíhající v kapalně fázi oproti fázi plynné je dosažení stechiometrického poměru vyššího jako 1, a to v přítomnosti kyslíku a dále nízký výtěžek uhlíkatých zbytkových produktů nebo velmi nízký výtěžek 1,2,4-trioxolanu. V současnosti převažuje názor, že za tyto výsledky je zodpovědný v reakci vznikající  $\text{HO}^\bullet$  radikál, který vzniká hlavně z energeticky bohatého Criegeeého intermediátu na začátku reakce<sup>10</sup>. Je jasné, že chemie Criegeeého intermediátu může být v různé míře nahrazena chemií vysoce reaktivního dioxiranu<sup>4</sup>.

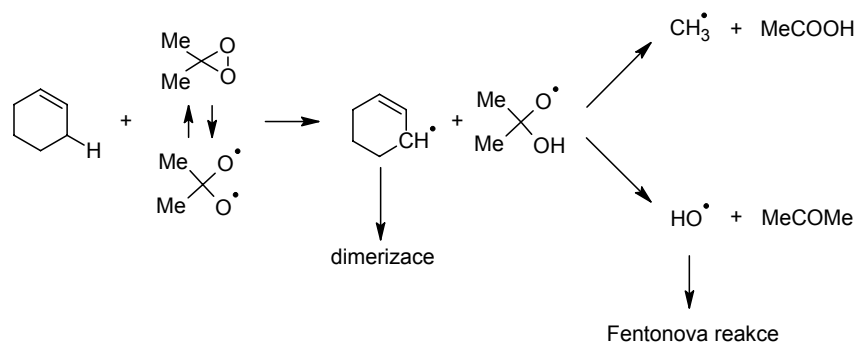
#### 3.1. Chemie dioxiranů

Dioxirany jsou dobře zmapovanými oxidanty. Jsou schopny reagovat jako selektivní přenašeče kyslíku<sup>6,7</sup> nebo jako jednoelektronové oxidanty<sup>7</sup>. Bylo zjištěno, že ionty přechodných kovů vyvolávají radikálový rozklad dioxiranů a přenos kyslíku na organický substrát, jakým je např. cyklohexen<sup>15</sup>, prakticky vůbec neprobíhá. Ale v případě metaloporfyrinů vznikají reakcí s dioxiranem oxenoidní formy  $\text{Fe(IV,V)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$  a  $\text{Cr(IV)}$ . Jednou z nejdůležitějších chemických a biologických reakcí dioxiranů je jejich schopnost selektivní inserce atomárního kyslíku do neaktivované C-H vazby alkanů (reakce 4).

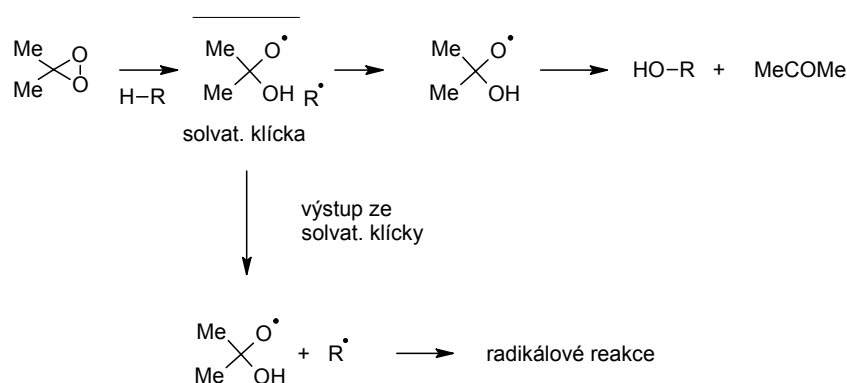
Původní hypotéza Curciho a Adama<sup>16</sup>, že jde o součinný proces, byla zpochybněna později Miniscim<sup>17</sup>, který předpokládá postupný radikálový mechanismus. Rovněž teoretické výpočty reakce dioxiranů s alkanem podporují spíše vznik radikálových párů v průběhu reakce (Minisciho mechanismus)<sup>18</sup>. V reakci cyklohexenu s dimethyldioxiranem byl vznik mnohých radikálových intermediátů a jejich finálních produktů skutečně pozorováno.



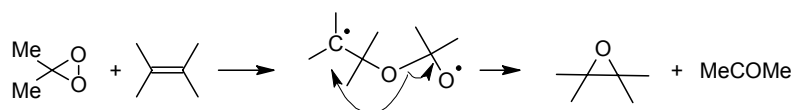
## Reakce 4



## Reakce 5



Reakce 6



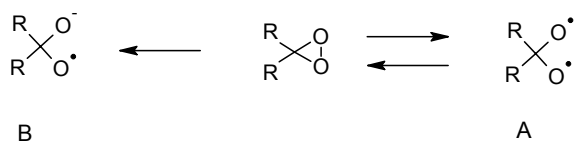
Reakce 7

ván<sup>15</sup>. Autoři navíc předpokládají ještě homolytické štěpení některých intermediátů na nové radikály, jako jsou např. HO<sup>•</sup> a <sup>•</sup>CH<sub>3</sub> radikály. Byla pozorována rovněž účast hydroxylových radikálů v reakcích podobných reakci Fentonově<sup>15</sup> (reakce 5).

Pro reakce peroxidů a alkylchloranů s alkeny, alkiny a s elektronově bohatými substráty, jako jsou např. aminy, vyvinul Walling koncept tzv. molekulami indukované homolýzy<sup>19,20</sup>. Molekulou indukovaná homolýza dimethyldioxiranu (DMD) alkanů, etherů, alkoholů a aldehydů mechanismem abstrakce vodíku z relativně slabých vazeb C-H se považuje za příčinu oxidace této skupiny sloučenin. Oxidace se uskuteční vzájemnou interakcí radikálových párů v solvatační kličce, přičemž se několik radikálů z této kličky uvolní a iniciuje radikálové řetězové reakce zahrnující dimethyldioxiran (reakce 6).

Předpokládá se, že indukovaná homolýza by se mohla uplatňovat i v případě epoxidace alkenů. Všechny získané výsledky nepochybně svědčí o účasti radikálů při oxidaci alkanů pomocí DMD<sup>17</sup>.

V případě peroxidické vazby v DMD (~ 42 kJ mol<sup>-1</sup>) může probíhat indukovaná homolýza podstatně snadněji než v případě jiných peroxidů, t.j. s exotermickým rozdí-



Reakce 8

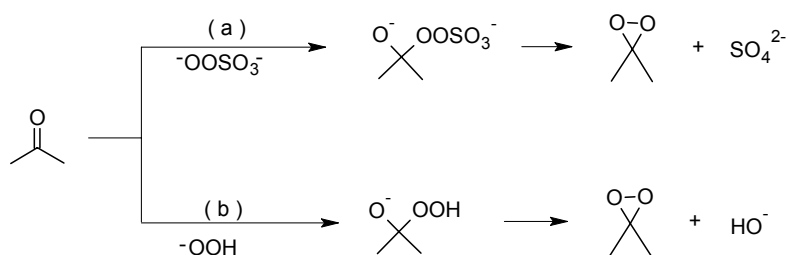
lem nejméně 84 kJ mol<sup>-1</sup>. Proto se i v případě epoxidace alkenů s DMD předpokládá uplatnění indukované homolýzy vyjádřené následující reakcí (reakce 7).

V případě směsi alkanů, alkenů, etherů, alkoholů a aldehydů bude proces indukované homolýzy extrémně lehce probíhat s alkeny. Příčinou je přítomnost slabé vazby π a snadná elektronová dostupnost<sup>17</sup>.

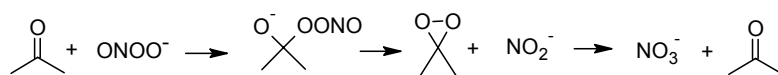
Dioxirany a jejich acyklické isomery karbonyloxidy hrají důležitou roli v mnohých oxidačních procesech. Dioxirany jsou stabilnější než karbonyloxidy. Proto je možné mnohé dioxirany a jejich substituované deriváty syntetizovat a studovat jejich reakce a reakční mechanismy<sup>6</sup>. Předpokládá se, že disubstituované dioxirany, jako je např. synteticky nejvíce využívaný dimethyldioxiran, reagují v jejich otevřené biradikálové formě (A) anebo v případě jednoelektronových oxidačních reakcí tvoří formu otevřeného radikálového anionu (B)<sup>7</sup> (reakce 8).

Oba isomery, karbonyloxidy i dioxirany, vznikají jako produkty rozkladu primárně vznikajícího ozonidu po reakci alkenů s ozonem. Nicméně se mohou taktéž tvořit některými jinými reakcemi, jako je např. reakce singletového kyslíku (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) s diazosloučeninami, případně v reakcích alkylových radikálů s ozonem nebo v reakcích karbonylových sloučenin s atomárním kyslíkem. Dioxirany mohou být rovněž připraveny reakcí ketonu s peroxodisíranem draselným (cesta a)<sup>6</sup> a předpokládají se rovněž jako intermediáty v Baeyerově-Villigerově reakci (cesta b)<sup>21</sup> (reakce 9).

Zajímavým bylo rovněž zjištění, že peroxydisitan (ONOO<sup>-</sup>) reaguje s ketony podobným způsobem. Největší význam má tato reakce v biologii a v životním prostředí. Ve finálním stupni reakce vznikající dioxirany oxidují



Reakce 9



Reakce 10

$\text{NO}_2^-$  na  $\text{NO}_3^-$  a tímto způsobem se potom regeneruje výchozí keton<sup>22</sup> (reakce 10). Reakci můžeme chápat jako katalytický cyklus.

Vznik dioxiranů v reakcích ozonu s alkeny nebo cykloalkeny (např. terpeny) má značný význam pro chemii znečištěného vnějšího nebo vnitřního ovzduší polyaromatickými uhlovodíky (PAH)<sup>23,24</sup>. Ve vzduchu vznášející se aerosolové částice složené převážně z PAH anebo PAH obsahující, podléhají různým oxidačním reakcím. Rovněž dioxirany, jako obecná součást znečištěného ovzduší, přispívají k těmto oxidačním reakcím<sup>23,24</sup> a tím také k prokarcinogenní aktivaci PAH, která je vyvolána právě jejich oxidací<sup>25,26</sup>.

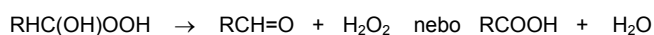
### 3.2. Chemie Criegeeho intermediátů

Vznik hydroxylových radikálů,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , organických kyselin a aldehydů reakcemi ozonu s alkeny v plynné fázi je v hlavní příčinou zvýšené pozornosti, která je v současnosti věnována této chemii. Hydroxylový radikál a  $\text{H}_2\text{O}_2$  patří k nejdůležitějším oxidantům atmosféry. Současná pozornost je proto zaměřena především na vznik, přeměny a reakce Criegeeho intermediátu, kterými se v atmosféře uvedené oxidanty tvoří. Důležitou je hlavně

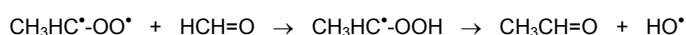
reakce Criegeeho intermediátu s vodou, kdy vznikající  $\alpha$ -hydroxyhydroperoxy [R-CH(OH)OOH], poskytují v závislosti od charakteru substituentu R různé výsledné produkty<sup>27</sup> (reakce 11).

Criegeeho intermediát tak přispívá k oxidační kapacitě vnějšího i vnitřního ovzduší. Jeho oxidační schopnosti můžeme ilustrovat reakcemi oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$ , NO na  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  na  $\text{NO}_3$  a CO na  $\text{CO}_2$ . Criegeho intermediát reaguje rovněž s aldehydy za vzniku hydroxylových radikálů<sup>4</sup> (reakce 12).

Produkce hydroxylových radikálů v reakcích alkenů s  $\text{O}_3$  silně závisí od struktury reagujícího alkeny a výtěžky těchto reakcí se pohybují v rozmezí 7 až 100 % (cit.<sup>28,29</sup>). Například ve vnitřním ovzduší se reakcí ozonu (s výchozí koncentrací  $c = 39,3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) s některými alkeny nacházejícími se ve vnitřním ovzduší vyprodukují hydroxylové radikály s koncentrací  $1,7 \cdot 10^5 \text{HO}^\bullet$  radikálů v  $1 \text{cm}^3$ . To je sice trochu méně, než je typická koncentrace radikálů  $\text{HO}^\bullet$  ve vnějším ovzduší v pravé poledne ( $5 \cdot 10^6 \text{HO}^\bullet$  radikálů v  $1 \text{cm}^3$ ), ale tyto hydroxylové radikály ( $1,7 \cdot 10^5 \text{HO}^\bullet$  v  $1 \text{cm}^3$ ) budou oxidovat nasycené organické sloučeniny 2 až  $5 \times$  rychleji než samotný ozon s koncentrací  $c = 39,3 \mu\text{g m}^{-3}$  (cit.<sup>30,31</sup>).



Reakce 11



Reakce 12

Zajímavé bylo zjištění, že ozonolýza tetramethylethenu v přítomnosti tetrakynoethenu (TKE) nevedla k vzniku peroxidického produktu<sup>32</sup>. Místo něho se obdržel aceton a tetrakynoethylenoxid prakticky v kvantitativním výtěžku. Protože TKE nereaguje s ozonem za uvedených podmínek, výsledek reakce byl vysvětlen následujícím způsobem: jeden z peroxidických intermediátů vznikající ozonolýzou tetramethylethenu má schopnost efektivně epoxidovat tetrakynoethen.

V jiné práci<sup>33</sup> byl studován rozklad ozonidu vytvořeného z *trans-diterc*-butylethenu. Studie se uskutečnila bez přítomnosti ozonu v reakci. Tento neobyčejně stabilní 1,2,3-trioxolan se normálně štěpí při  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  na *terc*-butylkarbonyloxid (A). Ale v čistém cyklohexenu vznikaly pouze stopy oxiranu. Na rozdíl od cyklohexenu byl tetrakynoethen karbonyloxidem (A) účinně epoxidován s 60 % výtěžkem. Vysvětlení tohoto výsledku spočívá v tom, že Criegeeho intermediáty (v tomto případě karbonyloxidy) jsou vůči alkenům nukleofilní, kyslík přenášející činidla. Rovněž teoretická studie potvrdila, že přenos O může být popsán jako  $\text{S}_{\text{N}}2$  atak alkenů na konečný kyslík karbonyloxidu<sup>34</sup>. V případě elektronově chudých alkenů je významnější interakce HOMO karbonyloxidu s LUMO alkenů, zatímco v případě elektronově bohatých alkenů  $\pi$  HOMO alkenů může zase silně interagovat s nízkoležícím antivazbovým O-O  $\sigma^*$  orbitalem karbonyloxidu<sup>34</sup>. Takovým způsobem oba druhy interakcí mohou usnadňovat epoxidaci a současně tímto způsobem můžeme vysvětlit, proč se elektronově bohaté i chudobné alkeny snadno epoxidují.

Je rovněž známo, že karbonyloxid ve všeobecnosti reaguje rychleji se sulfoxidy než se sulfidy. Tento fakt znovu vede k závěru, že je opět musíme i v tomto případě charakterizovat jako nukleofilní činidla<sup>35</sup>.

#### 4. Závěr

V uvedeném článku je diskutován nedávný pokrok, který byl dosažen při pochopení chemie a reakčních mechanismů ozonolýzy alkenů v plynné a kapalné fázi. Výsledky těchto reakcí byly navzájem porovnány z hlediska možnosti vzniku různých forem Criegeeho intermediátů a jak bylo ukázáno, důležitou úlohu jako Criegeeho intermediát může hrát vysoko reaktivní dioxiran. To je v souladu s faktem, že nejjednodušší dioxiran byl identifikován jako přechodný produkt právě v reakci ozonu s alkenem uskutečněné v plynné fázi za nízké teploty<sup>5</sup>. Současně poznání ukázalo, že v rámci konečné reakční stechiometrie musíme rovněž počítat se vznikem hydroxylového radikálu a jeho reakcemi<sup>30</sup>. Cílem tohoto článku byla rovněž snaha přispět k objasnění některých problémů spojených s chemií Criegeeho intermediátů. Dá se téměř s jistotou očekávat, že výzkum této oblasti přinese v blízké budoucnosti další odpovědi i na drobné otázky dotýkající se některých mechanistických detailů a že se rovněž dále prohloubí poznatky o toxických účincích ozonu v biologických systémech<sup>36–38</sup>. Výzkum účinků ozonu

v biosystémech je zvláště důležitý právě dnes, kdy dochází k zvýšené expozici ze znečištěného vnějšího i vnitřního ovzduší touto látkou a taktéž proto, že se zjistilo, že samotný ozon je produkován přímo v živých organismech<sup>39,40</sup> jako další reaktivní kyslíkový intermediát (ROS). V rámci chemie ozonu se v souvislosti s tímto faktem začíná rovněž rozvíjet chemie a biochemie nedávno objevených nových produktů a intermediátů, jako jsou HOOOH a ROOH, HOOO<sup>-</sup> a HOOO<sup>•</sup> radikál, a to jak v biologii<sup>41</sup>, tak i v ovzduší<sup>42</sup>. K získání informací o těchto experimentálně často nedostupných intermediátech slouží i kvantově-chemické výpočty<sup>43</sup>. Otevřenou zatím zůstává otázka, v jaké míře přispívá chemie Criegeeho intermediátů k produkci ROS v biologických systémech<sup>36,44</sup>.

#### LITERATURA

1. Criegee R., Werner G.: Justus Liebigs Ann. Chem. 564, 9 (1949).
2. Criegee R.: Rec. Chem. Prog. 18, 111 (1957).
3. Atkinson R., Carter W. P. L.: Chem. Rev. 84, 437 (1984).
4. Horie O., Moortgat G. K.: Acc. Chem. Res. 31, 387 (1998).
5. Suenram R. D., Lovas F. J.: J. Am. Chem. Soc. 100, 5117 (1978).
6. Murray R. W.: Chem. Rev. 89, 1187 (1989).
7. Adam W., Curci R., Edwards J. O.: Acc. Chem. Res. 22, 205 (1989).
8. Bunnelle W. H.: Chem. Rev. 91, 335 (1991).
9. Hatakeyama S., Akimoto H.: Res. Chem. Interm. 20, 503 (1994).
10. Mihelcic D., Heitlinger M., Kley D., Müsgen P., Volz-Thomas A.: Chem. Phys. Lett. 301, 559 (1999).
11. Neeb P., Sauer F., Horie O., Moortgat G. K.: Atmos. Environ. 31, 1417 (1997).
12. Monod A., Chevallier E., Durand-Jolibois R., Doussin J. F., Picquet-Varrault B., Carlier P.: Atmos. Environ. 41, 2412 (2007).
13. Wolff S., Boddenberg A., Thamm J., Turner W. V., Gäb S.: Atmos. Environ. 31, 2965 (1997).
14. Hatakeyama S., Kobayashi H., Lin Y., Takagi H., Akimoto H.: J. Phys. Chem. 90, 4131 (1986).
15. Zareba M., Legięć M., Sanecka B., Sobczak J., Hojniak M., Wołowicz S.: J. Molec. Catal. A: Chem. 248, 144 (2006).
16. Adam W., Curci R., D'Accolti L., Dinoi A., Fusco C., Gasparini F., Kluge R., Paredes R., Schultz M., Smerz A. K., Veloza L. A., Weinkotz S., Winde R.: Chem. Eur. J. 3, 105 (1997).
17. Bravo A., Fontana F., Fronza G., Minisci F., Zhao L.: J. Org. Chem. 63, 254 (1998).
18. Freccero M., Gandolfi R., Sarzi-Amadè M., Rastelli A.: Tetrahedron Lett. 42, 2739 (2001).
19. Walling C., Chang Y. W.: J. Am. Chem. Soc. 76, 4878 (1954).
20. Walling C., Heaton L., Tanner D. D.: J. Am. Chem. Soc. 87, 1715 (1965).

21. Baeyer A., Villiger V.: *Chem. Ber.* 32, 3625 (1899).
22. Yang D., Tang Y.-C., Chen J., Wang X.-C., Bartberger M. D., Houk K. N., Olson L.: *J. Am. Chem. Soc.* 121, 11976 (1999).
23. Wolkoff P., Nielsen G. D.: *Atmos. Environ.* 35, 4407 (2001).
24. Weschler C. J.: *Indoor Air* 10, 269 (2000).
25. Weschler C. J., Wells J. R., Poppendick D., Hubbard H., Pearce T. A.: *Environ. Health Perspect.* 114, 442 (2006).
26. Carslaw N.: *Atmos. Environ.* 41, 1164 (2007).
27. Sauer F., Schäfer C., Neeb P., Horie O., Moortgat G. K.: *Atmos. Environ.* 33, 229 (1999).
28. Paulson S. E., Chung M. Y., Hasson A. S.: *J. Phys. Chem. A* 103, 8125 (1999).
29. Kroll J. H., Sahay S. R., Anderson J. G., Demerjian K. L., Donahue N. M.: *J. Phys. Chem. A* 105, 4446 (2001).
30. Harrison J. C., Ham J. E., Wells J. R.: *Atmos. Environ.* 41, 4482 (2007).
31. Weschler C. J., Shields H. C.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 3250 (1996).
32. Criegee R., Günther P.: *Chem. Ber.* 96, 1564 (1963).
33. Pryor W. A., Govindan C. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7681 (1981).
34. Cremer D., Bock C. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3375 (1986).
35. Adam W., Haas W., Sieker G.: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 5020 (1984).
36. Pryor W. A., Squadrito G. L., Friedman M.: *Free Radic. Biol. Med.* 19, 935 (1995).
37. Pryor W. A., Houk K. N., Foote C. S., Fukuto J. M., Ignarro L. J., Squadrito G. L., Davies K. J. A.: *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* 291, R491 (2006).
38. Bocci V. A.: *Arch. Med. Res.* 38, 265 (2007).
39. Nieva J., Kerwin L., Wentworth A. D., Lerner R. A., Wentworth P., Jr.: *Immunol. Lett.* 103, 33 (2006).
40. Nieva J., Wentworth P., Jr.: *Trends Biochem. Sci.* 29, 274 (2004).
41. Plesničar B., Cerkovnik J., Tuttle T., Kraka T., Cremer D.: *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11260 (2002).
42. Cacace F., Cipollini R., de Petris G., Troiani A.: *Int. J. Mass Spectrom.* 228, 717 (2003).
43. Nguyen M. T., Nguyen T. L., Ngan V. T., Nguyen H. M. T.: *Chem. Phys. Lett.* 448, 183 (2007).
44. Fialkow L., Wang Y., Downey G. P.: *Free Radical Biol. Med.* 42, 153 (2007).

**J. Prousek** (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Slovak Republic*): **Chemistry of Criegee Intermediates**

Recent progress in our understanding of the chemistry and mechanisms of both gas- and liquid-phase ozonolysis from the viewpoint of the Criegee intermediates is discussed. It has been emphasized that the highly reactive dioxirane can play the important role of a Criegee intermediate. It is summarized to what extent the gas-phase ozonolysis competes with the liquid-phase phenomena. The formation of hydroxyl radicals during the ozonolysis and their influence on the stoichiometry of reactions is also discussed. Biological consequences of their chemistry are briefly mentioned.

## ZDROJE, VÝSKYT A ANALÝZA KARBOXYLOVÝCH KYSELIN V OVZDUŠÍ

KAMIL KRŮMAL<sup>a,b</sup>, PAVEL MIKUŠKA<sup>b</sup>  
a ZBYNĚK VEČEŘA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, <sup>b</sup> Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, v.v.i., Veveří 97, 602 00 Brno  
krumal@iach.cz

Došlo 7.11.07, přepracováno 11.8.08, přijato 7.10.08.

Klíčová slova: karboxylové kyseliny, monokarboxylové kyseliny, dikarboxylové kyseliny, ovzduší

### Obsah

1. Úvod
2. Zdroje a výskyt karboxylových kyselin
3. Odběr vzorků ovzduší
4. Analýza karboxylových kyselin
  - 4.1. Plynová chromatografie
  - 4.2. Kapalinová chromatografie
  - 4.3. Kapilární elektroforéza
5. Závěr

### 1. Úvod

Karboxylové kyseliny se nacházejí v ovzduší jak v plynné fázi, tak i vázané na částice atmosférického aerosolu. V plynné fázi lze nalézt především nižší monokarboxylové kyseliny. Kyseliny, které mají nižší tenzi par, např. vyšší monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny, byly identifikovány zejména v aerosolech.

Karboxylové kyseliny vykazují v atmosféře nízkou chemickou reaktivitu, a proto je rychlost jejich odstraňování z atmosféry chemickými reakcemi v plynné fázi zanedbatelná, na rozdíl od suché a mokré depozice, které přispívají k poklesu koncentrace kyselin v atmosféře významným způsobem<sup>1</sup>.

Karboxylové kyseliny se zúčastňují atmosférických transformací a přispívají ke kyselosti srážek<sup>2</sup>. Vyšší karboxylové kyseliny se adsorbují na aerosol a zvyšují tím jeho hmotnost a objem. Aerosolové částice v atmosféře rozptylují a absorbují sluneční záření a tvoří mraková kondenzační jádra, na kterých kondenzuje vodní pára<sup>3,4</sup>. Aerosoly mají také vliv na viditelnost a v neposlední řadě mají dopad na lidské zdraví (mohou pronikat až do plicních sklípků).

Od sedmdesátých let 20. století jsou karboxylové

kyseliny v atmosféře pravidelně sledovány a jsou stanovovány ve vodné fázi (mlha, rosa)<sup>5</sup>, plynné fázi<sup>6</sup> a v aerosolech<sup>7–9</sup>.

### 2. Zdroje a výskyt karboxylových kyselin

Karboxylové kyseliny byly často sledovány v dešťové vodě, v mlze, ve sněhu, v plynné fázi a v aerosolu. Měření byla prováděna především ve městech<sup>10–13</sup>, ale jsou popsány případy, kdy karboxylové kyseliny byly monitorovány ve venkovském prostředí<sup>15,16</sup>, v lesích<sup>14</sup> a v zemědělských objektech<sup>17</sup>. V zemědělských objektech byly nalezeny zvýšené koncentrace kyselin mléčné, mravenčí, octové, propionové, isomáselné, máselné, isovalerové a valerové<sup>17</sup>, ve městech zvýšené koncentrace monokarboxylových<sup>18</sup> a dikarboxylových kyselin<sup>10</sup> a v lesích terpenových kyselin<sup>19</sup>. Dominantními kyselinami v aerosolových částicích jsou dikarboxylové a vyšší kyseliny<sup>20</sup>. Tyto karboxylové kyseliny se nacházejí převážně v aerosolové frakci PM<sub>2,5</sub> (obsahuje částice aerosolu, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 2,5 μm; particulate matter)<sup>21</sup>.

Obecně platí, že zdroji karboxylových kyselin jsou biogenní a antropogenní emise, spalování biomasy, spalování pevných paliv, emise z motorových vozidel a fotochemické oxidace těkavých organických látek (VOC)<sup>22</sup>. Hlavním zdrojem karboxylových kyselin v ovzduší tropických oblastí jsou jejich přímé emise z vegetace<sup>23</sup>. Karboxylové kyseliny se také uvolňují z půdy v důsledku biochemické aktivity půdních mikroorganismů<sup>2,24</sup>. Množství takto emitovaných karboxylových kyselin závisí na faktorech, jako jsou čistota prostředí, pokrytí vegetací, teplota a vlhkost<sup>2</sup>.

Nízkomolekulární kyseliny mravenčí, octová a propionová jsou všudypřítomnou součástí troposféry vyskytující se převážně v plynné formě. Kyseliny mravenčí a octová se vyskytují v rozsahu ppbv (parts per billion by volume, μl m<sup>-3</sup>) a kyselina propionová v rozsahu 0,1 ppbv (cit.<sup>2,13,16,18,20,25</sup>). Porovnání výskytu obou kyselin v různých prostředích je uvedeno v tabulce I (cit.<sup>26,27</sup>). C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> monokarboxylové kyseliny se v atmosféře nacházejí v koncentracích 0,52–5,2 ppb, zatímco v ovzduší znečištěném výfukovými plyny až v koncentracích 140–410 ppb (cit.<sup>13</sup>).

Z vyšších monokarboxylových kyselin (mastné kyseliny) mají největší zastoupení kyseliny olejová, palmitová a stearová. Do ovzduší se dostávají z automobilových výfuků, vaření masa a z cigaretového kouře<sup>11,12</sup>. Triviální názvy méně známých monokarboxylových kyselin jsou uvedené v tabulce II (cit.<sup>28</sup>).

Mezi nejrozšířenější dikarboxylové kyseliny v ovzduší patří kyseliny šťavelová, malonová, jantarová, glutarová a adipová<sup>13,16,18,20,25</sup>. Jsou vysoce rozpustné ve vodě, hygroskopické a nejsou těkavé<sup>16</sup>. Kvůli jejich nízké

Tabulka I

Srovnání výskytu karboxylových kyselin v plynné fázi ve venkovském a městském prostředí

Místo	Kyselina mravenčí [ppbv]	Kyselina octová [ppbv]	Zdroje
Amazonie, Brazílie (prales)	0,4–1,4	0,7–1,8	oxidace biogenních emisí
Kongo, Afrika (venkovské prostředí)	0,01–5,7	0,01–4,3	oxidace reaktivních uhlovdíků antropogenního původu
Bavorsko, Německo (venkovské prostředí)	0,6–7	1,2–7,5	–
New York, USA (předměstí)	0,8–2,5	0,6–3,4	přímé emise, fotochemické oxidace
Agra, Indie (předměstí)	1,3	1,7	biogenní emise, fotochemické oxidace
Lille Valby, Dánsko (předměstí)	0,1–2,3	0,2–2,1	oxidace antropogenních a biogenních uhlovdíků (dálkový transport)
Kalifornie, USA (městské prostředí)	1,3–13	1,9–16	tvorba <i>in situ</i> , přímé emise
Brusel, Belgie (městské prostředí)	0,9–8,5	1,3–8,1	oxidace reaktivních uhlovdíků antropogenního původu
Sao Paulo, Brazílie (městské prostředí)	0,6–9,5	0,5–8,1	tvorba <i>in situ</i> , přímé emise
Atlantský oceán	0,03–1,7	0,05–1,9	oxidace alkenů kontinentálního původu
Indický oceán	0,02–1,1	0,1–1,2	oxidace alkenů kontinentálního původu

tenzi par jsou v atmosféře převážně přítomny v aerosolové fázi. Dikarboxylové kyseliny hrají významnou roli v ovlivňování globálního klimatu<sup>29</sup> a jsou přítomné také ve fotochemickém smogu<sup>30</sup>. Kyseliny šťavelová, malonová a jantarová tvoří 70 % celkového obsahu dikarboxylových kyselin v aerosolu<sup>2</sup>. Kyselina šťavelová je přítomna na aerosolových částicích v rozmezí 88–94 % a kyselina malonová v rozmezí 92–99 % z celkového obsahu v atmosféře<sup>31</sup>.

Ke zvýšení koncentrace dikarboxylových kyselin v atmosféře přispívá automobilová doprava jen minimálně<sup>20</sup>. Nižší dikarboxylové kyseliny mohou také vznikat oxidací karboxylových sloučenin a vyšších mono- a dikarboxylových kyselin<sup>1,10</sup>. C<sub>6</sub> a C<sub>7</sub> dikarboxylové kyseliny mohou být produkty fotooxidací antropogenních cykloalkenů, vyšší dikarboxylové kyseliny C<sub>12</sub> až C<sub>26</sub> produkty fotooxidací nenasycených mastných kyselin biogenního původu<sup>20</sup>. Koncentrace dikarboxylových kyselin se v atmosféře zvyšují hlavně během léta a během dne v závislosti na slunečním záření<sup>29</sup>. Triviální názvy méně známých dikarboxylových kyselin jsou uvedené v tab. II (cit.<sup>28</sup>).

V ovzduší byly také nalezeny C<sub>7</sub>–C<sub>11</sub> oxodikarboxylové kyseliny, které vznikají reakcí dikarboxylových kyselin s OH<sup>•</sup> radikály<sup>1</sup>; dále trikarboxylové kyseliny citronová, propan-1,2,3-trikarboxylová a aromatické kyseliny

ftalová, syringová, 3-hydroxybenzoová, 4-hydroxybenzoová, vanilová a isovanilová<sup>19</sup>. Kyseliny pinová a pinonová jsou produkty reakce  $\alpha$ -pinenu s ozonem<sup>32,33</sup>. Reakcí ozonu s dalšími monoterpeny (3-karen, limonen, sabinen) vznikají další terpenové kyseliny, z nichž nejvýznamnější jsou 10-hydroxykaronová, 3-karová, 3-karonová, 7-hydroxykaronová, limonenová a sabinová<sup>34</sup>. Terpenové kyseliny jsou indikátory sekundárního organického aerosolu vzniklého fotooxidací  $\alpha$ -pinenu a dalších terpenů<sup>35</sup>.

V kapkách vody obsažené v mracích byly dominantními kyselinami kyselina octová (0,93  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), mravenčí (0,61  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), šťavelová (0,38  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ), jantarová (0,15  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) a malonová (0,20  $\mu\text{g ml}^{-1}$ )<sup>36</sup>.

Jak bylo uvedeno výše, jednou z možností odstranění karboxylových kyselin z ovzduší je mokrá depozice. Ačkoliv okyselení dešťové vody v oblastech ovlivněných antropogenními činnostmi způsobují hlavně kyselina sírová a dusičná, ve vzdálenějších oblastech, kde jsou silné anorganické kyseliny vzácné, způsobují kyselost dešťové vody karboxylové kyseliny<sup>30</sup>. V dešťové vodě byly nalezeny C<sub>1</sub>–C<sub>34</sub> karboxylové kyseliny<sup>30</sup>. Dominantními kyselinami jsou octová a mravenčí kyselina<sup>18,37</sup>. Podle tříleté studie v Los Angeles tvoří monokarboxylové kyseliny 0,2–6,2 % z celkového organického uhlíku (TOC) v dešťové vodě<sup>18</sup>.



Tabulka II

Triviální názvy méně známých monokarboxylových a dikarboxylových kyselin

Systematický název	Triviální název	Sumární vzorec	Molekulová hmotnost
<i>Monokarboxylové kyseliny</i>			
Hexanová	kapronová	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,16
Heptanová	enanthová	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130,19
Oktanová	kaprylová	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144,22
Nonanová	pelargonová	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158,24
Dekanová	kaprinová	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172,27
Undekanová	undecylová	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186,30
Dodekanová	laurová	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200,32
Tetradekanová	myristová	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228,38
Hexadekanová	palmitová	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256,43
Heptadekanová	margarová	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270,46
Oktadekanová	stearová	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284,48
Ikosanová (eikosanová)	arachidová	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312,54
Dokosanová	behenová	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340,60
Pentakosanová	hyenová	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	382,69
Hexakosanová	cerotová	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	396,72
Triakontanová	melisová	C <sub>30</sub> H <sub>60</sub> O <sub>2</sub>	452,84
<i>Dikarboxylové kyseliny</i>			
Pentandiová	glutarová	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132,12
Hexandiová	adipová	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	146,14
Heptandiová	pimelová	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	160,17
Oktandiová	suberová	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174,20
Nonandiová	azeleinová	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	188,22
Dekandiová	sebaková	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	202,25

### 3. Odběr vzorků ovzduší

Odběr vzorků vzduchu pro analýzu karboxylových kyselin v plynné fázi se dnes nejčastěji provádí pomocí difuzních denuderů<sup>38,39</sup> nebo impingerů<sup>40</sup> s následnou analýzou pomocí separačních technik. Difuzní denuder je trubice, jejíž vnitřní stěny jsou pokryty vhodným sorpčním činidlem. Analyzovaný vzduch prochází trubicí denuderu a na vnitřních stěnách se molekuly analytu sorbují<sup>41</sup>. Impinger je nádoba s absorpční kapalinou, do které se na dno přivádí skleněnou trubičkou analyzovaný vzduch. Na konci je skleněná trubička zúžená kvůli náhlé změně kinetické energie procházeného vzduchu<sup>42</sup>. U denuderů s pevnou vrstvou sorbentu byl použit KOH (cit.<sup>41</sup>), u denuderů se stékajícím filmem absorpční kapaliny je vnitřní povrch speciálně upraven, aby bylo zajištěno dokonalé smáčení povrchu<sup>39,44</sup>. Jako absorpční kapalina byla u denuderů použita deionizovaná voda<sup>38,39,44</sup>, u impingerů 20 mmol l<sup>-1</sup> roztok NaOH (cit.<sup>40</sup>).

Aerosoly se zachycují na křemenných<sup>1,10,15,45</sup> nebo tetrafluorových<sup>12,46,47</sup> filtrech vysokoobjemovými vzorkovači

(High-Volume-Sampler). Před vzorkováním se křemenné filtry žihají při vysokých teplotách, aby se odstranily všechny organické nečistoty<sup>45</sup>. V laboratoři se kyseliny z filtrů extrahují rozpouštědly: deionizovanou vodou<sup>10,13,48</sup>, methanolem<sup>1,45</sup>, dichlormethanem<sup>49,50</sup> nebo směsí dichlormethan-aceton<sup>12</sup>. Pro extrakci se používá Soxhletův extraktor<sup>12</sup> nebo extrakční cely, přes které se pumpuje příslušné rozpouštědlo. Pro zvýšení účinku extrakce jsou tyto cely ponořeny do ultrazvukové vodní lázně<sup>1</sup>. Nakonec se extrakt zkoncentruje na vakuové odparce nebo v mírném proudu dusíku<sup>45</sup>. Vzorkováním aerosolů na impaktoru lze určit zastoupení kyselin v jednotlivých velikostních frakcích aerosolových částic<sup>29</sup>.

Alternativní způsob vzorkování aerosolů umožňují kontinuální vzorkovače<sup>39,51</sup>, v nichž je analyzovaný vzduch smícháván s proudem přehřáté vodní páry. Po prudkém ochlazení směsi vodní pára kondenzuje na částicích aerosolu a během tohoto procesu i malé aerosolové částice narostou velmi rychle za vzniku kapek dostatečně velkých pro snadnou separaci od vzduchu v cyklonu či jiném separačním zařízení. Oddělená kapalina je analyzo-

vána on-line na obsah karboxylových kyselin.

Důležitým faktorem pro hodnocení analýzy kyselin je stabilita vzorků při jejich skladování. Vzorky by se měly analyzovat ihned po vzorkování a po extrakčních postupech<sup>43</sup>. V opačném případě, kdy není okamžitá analýza možná, je nutné kapalně vzorky kvůli mikrobiologické aktivitě uchovávat při teplotě 4 °C v roztoku HgCl<sub>2</sub> nebo v chloroformu<sup>17,27,37</sup>. Pro dlouhodobé skladování je vhodné vzorky a filtry zmrazit<sup>43</sup>.

#### 4. Analýza karboxylových kyselin

Pro analýzu karboxylových kyselin se používá celá řada analytických technik; plynová chromatografie (GC), iontová chromatografie (IC), iontově-výměnná chromatografie (IEC), vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) či kapilární elektroforéza (CE).

##### 4.1. Plynová chromatografie

Plynová chromatografie (tab. III) je nejrozšířenější technikou pro stanovení monokarboxylových a dikarboxylových kyselin ve vzorcích životního prostředí. Mezi výhody této metody patří vysoká rozlišovací schopnost. Ply-

nová chromatografie se v současnosti nejvíce kombinuje s hmotnostní spektrometrií (MS), tedy s nejlepší analytickou technikou pro identifikaci a kvantifikaci stopových množství organických látek ve vzorcích životního prostředí<sup>43</sup>. K detekci karboxylových kyselin lze použít i plamenově ionizační detektor (FID). Karboxylové kyseliny mají relativně vysokou teplotu varu a malou tepelnou stabilitu. Proto jsou před analýzou převedeny (derivatizovány) na stabilnější deriváty<sup>43</sup>. Po extrakci kyselin z filtrů organickými rozpouštědly je vzorek derivatizován za vzniku příslušných esterů; jako derivatizační činidla se nejčastěji používají BF<sub>3</sub>/methanol<sup>15,50</sup>, BF<sub>3</sub>/butan-1-ol<sup>48,54</sup> a diazomethan<sup>49,55</sup>. Nicméně nutnost derivatizačních postupů a dlouhá doba analýzy na kapilární koloně patří mezi nevýhody GC metod.

##### 4.2. Kapalinová chromatografie

Pro mnoho aplikací v analýze životního prostředí je iontová chromatografie jedinou spolehlivou a efektivní metodou. Pro iontovou chromatografii není nutná rozsáhlá příprava vzorků, je to jednoduchá a efektivní metoda pro separaci karboxylových kyselin<sup>43</sup>. Iontovou a iontově-výměnnou chromatografií (tab. IV) se stanovují nižší monokarboxylové kyseliny vyskytující se převážně v plynné

Tabulka III

Přehled metod stanovení karboxylových kyselin plynovou chromatografií

Analyt	Derivatizace	Kolona	Detekce	Lit.
Mastné kyseliny (stearová, palmitová)	diazomethan	DB5-MS, 30 m × 0,25 mm × 0,15 μm	MS	11
Monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /methanol	HP-5, 25 m × 0,2 mm × 0,33 μm	MS	12
C <sub>1</sub> –C <sub>10</sub> monokarboxylové kyseliny	2,4'-dibromoacetofenon	DB-5, 30 m × 0,25 μm	FID	13
C <sub>26</sub> –C <sub>28</sub> kyseliny	BF <sub>3</sub> /methanol	HP-MS, 25 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	15
Dikarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /butan-1-ol	SPB, 30 m × 0,32 mm × 1 μm	FID, MS	20
C <sub>7</sub> –C <sub>28</sub> monokarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /methanol	HP-5, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	45
Dikarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /butan-1-ol	DB-5, 30 m × 0,25 μm	MS	48
C <sub>5</sub> –C <sub>32</sub> monokarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /methanol	DB-5MS, 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	50
C <sub>14</sub> –C <sub>30</sub> monokarboxylové kyseliny	diazomethan	RTx-5MS, 25 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	55
C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub> dikarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /methanol	DB-5, 60 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	60
Octová kyselina	–	HP-5, 50 m × 0,2 mm × 0,5 μm	MS	61
Monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny	BF <sub>3</sub> /propan-1-ol	HP, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	FID, MS	62
C <sub>16</sub> –C <sub>18</sub> mastné kyseliny	BF <sub>3</sub> /methanol	HP-5MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	63
Dikarboxylové kyseliny	diazomethan	CP Sil 8CB, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	64
C <sub>2</sub> –C <sub>10</sub> monokarboxylové kyseliny	2,4'-dibromoacetofenon	DB-5MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm	MS	65

Tabulka IV

Přehled metod stanovení karboxylových kyselin kapalinovou chromatografií

Analyt	Kolona	Mobilní fáze	Detekce	Lit.
Oxokyseliny	ReproSil-Pur C <sub>18</sub> -AQ 250 mm × 2 mm I.D. × 5 μm	0,1% kyselina mravenčí, acetonitril	MS	1
C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> dikarboxylové kyseliny	AS11, AG11	2,5 mmol l <sup>-1</sup> NaOH	ED	10
Kyselina mravenčí, octová, C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> dikarboxylové kyseliny	Dionex AS11	0,4–25 mmol l <sup>-1</sup> NaOH	ED	19
C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> dikarboxylové kyseliny	AS11 (250 mm × 4 mm I.D.) + AG11 (50 mm × 4 mm I.D.)	5–100 mmol l <sup>-1</sup> NaOH, 100% methanol	CD	29
C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub> monokarboxylové kyseliny	AG4A-SC, AS4A-SC, AS11	5 mmol l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	CD	38
C <sub>7</sub> –C <sub>28</sub> Monokarboxylové, C <sub>6</sub> –C <sub>10</sub> dikarboxylové kyseliny	Atlantis C18 150 mm × 2,1 mm I.D. × 3 μm	17,5 mmol l <sup>-1</sup> octová kyselina, methanol	MS	45
Pinová, pinonová kyselina	C <sub>18</sub> 250 mm × 4,6 mm I.D. × 4 μm	17,5 mmol l <sup>-1</sup> octová kyselina, methanol	MS	52

ED – elektrochemická; CD – konduktometrická

fázi<sup>38</sup> a nižší dikarboxylové kyseliny<sup>10,16,19</sup>. Iontová chromatografie bývá nejčastěji používána po vzorkování plynné fáze denudery<sup>38</sup>.

Karboxylové kyseliny, zejména vyšší mono- a dikarboxylové kyseliny<sup>45</sup>, se analyzují také vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s gradientem mobilní fáze (tab. IV). Jako složka A se používá 17,5 mmol l<sup>-1</sup> kyselina octová<sup>45,52</sup> nebo 0,1% kyselina mravenčí<sup>1</sup>; jako složka B methanol<sup>45,52</sup> nebo acetonitril<sup>1</sup>. Pro detekci se používá MS nebo i UV detekce detektorem diodového pole (DAD). Karboxylové kyseliny v UV oblasti silně absorbují při vlnových délkách 200–240 nm (cit.<sup>66</sup>). Byla také použita

analýza dvourozměrnou kapalinovou chromatografií spojenou s hmotnostní spektrometrií s analyzátozem doby letu (LC TOF-MS)<sup>53</sup>.

#### 4.3. Kapilární elektroforéza

Dikarboxylové kyseliny lze stanovit také kapilární elektroforézou (tab. V) s UV detekcí<sup>56–59</sup>. Jako nosné elektrolyty se používají pyrazin-2,3-dikarboxylová kyselina<sup>56</sup>, 4-aminobenzoát sodný<sup>51,57</sup> a pyridin-2,6-dikarboxylová kyselina<sup>58</sup>. K potlačení elektroosmotického toku (EOF) bývá nejčastěji používán myristyltrimethylamonium hydroxid<sup>56</sup>, tetradecylmethylamonium hydroxid<sup>57</sup> a cetyltrimethylamonium hydroxid<sup>58</sup>. Mezi hlavní výhody kapilární elektroforézy patří vysoká rychlost analýzy, malé množství vzorku potřebné pro analýzu (v řádech nanolitřů), malá spotřeba elektrolytu a tedy nízké náklady na provoz<sup>43</sup>.

Tabulka V

Přehled metod stanovení karboxylových kyselin kapilární elektroforézou; analyt – dikarboxylové kyseliny, detekce – UV

Elektrolyt	Lit.
<i>p</i> -AB + DET + NaOH	51
PZDA + MTAH + NaOH	56
<i>p</i> -AB + TTAH	57
PDC + CTAH + NaOH	59

PZDA – pyrazin-2,3-dikarboxylová kyselina; MTAH – myristyltrimethylamonium hydroxid; *p*-AB – 4-aminobenzoát sodný; TTAH – tetradecyltrimethylamonium hydroxid; DET – diethylentriamin; PDC – pyridin-2,6-dikarboxylová kyselina; CTAH – cetyltrimethylamonium hydroxid

## 5. Závěr

Karboxylové kyseliny jsou produkty fotooxidací těkavých organických sloučenin nebo jsou výsledkem lidské činnosti.

Největší zastoupení v atmosféře mají monokarboxylové kyseliny, jako jsou mravenčí, octová a propionová. K nejvíce zastoupeným dikarboxylovým kyselinám patří šťavelová, malonová a jantarová. Nižší monokarboxylové kyseliny se vyskytují převážně v plynné fázi. S rostoucí molekulovou hmotností klesá tenze jejich par, což má za následek jejich vyšší adsorpci na aerosolové částice. Dikarboxylové, oxodikarboxylové a trikarboxylové kyseliny

se vyskytují zejména v aerosolech.

Nejrozšířenější metodou pro stanovení karboxylových kyselin je plynová chromatografie. Její výhodou je vysoká rozlišovací schopnost. Mezi nevýhody patří nutnost derivatizačních postupů a stejně jako u vysokoúčinné kapalinové chromatografie dlouhá doba analýzy. Nižší monokarboxylové a nižší dikarboxylové kyseliny lze analyzovat iontovou chromatografií a dikarboxylové kyseliny také kapilární elektroforézou. Kapilární elektroforéza nevyžaduje velké náklady na provoz a mezi její výhody patří velmi malá spotřeba vzorku.

*Autoři děkují za podporu v rámci výzkumného záměru Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., č. AV0 Z40310501 a v rámci projektu MŽP, SP/1b7/189/07.*

#### LITERATURA

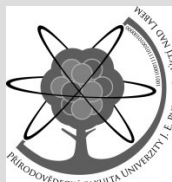
- Römpf A., Winterhalter R., Moortgat G. K.: *Atmos. Environ.* **40**, 6846 (2006).
- Chebbi A., Carlier P.: *Atmos. Environ.* **30**, 4233 (1996).
- Curtius J.: *C. R. Phys.* **7**, 1027 (2006).
- Holmes N. S.: *Atmos. Environ.* **41**, 2183 (2007).
- Lunde G., Gether J., Gjos N., Lande M. B. S.: *Atmos. Environ.* **11**, 1007 (1977).
- Tuazon E., C. Graham R. A., Winer A. M., Easton R. R., Pitts J. N., Hanst P. L.: *Atmos. Environ.* **12**, 865 (1978).
- Shuetzle D., Cronn D., Crittenden A. L., Charlson R. J.: *Environ. Sci. Technol.* **9**, 838 (1975).
- Cronn D. R., Charlson R. J., Knights R. L., Crittenden A. L., Appel B. R.: *Atmos. Environ.* **11**, 929 (1977).
- Grosjean D., Cattwenberghe K. V., Schmid J. P., Kelly P. E., Pitts J. N.: *Environ. Sci. Technol.* **12**, 313 (1978).
- Wang H., Shooter D.: *Chemosphere* **56**, 725 (2004).
- Lang Q., Zhang Q., Jaffé R.: *Chemosphere* **47**, 427 (2002).
- Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A.: *Atmos. Environ.* **35**, 6003 (2001).
- Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. R.: *Atmos. Environ.* **34**, 4175 (2000).
- Villanueva-Fierro I., Popp C. J., Martin R. S.: *Atmos. Environ.* **38**, 249 (2004).
- Alves C., Pio C., Duarte A.: *Atmos. Environ.* **35**, 5485 (2001).
- Kerminen V. M., Ojanen C., Pakkanen T., Hillamo R., Aurela M., Meriläinen J.: *J. Aerosol Sci.* **31**, 349 (2000).
- Mårtensson L., Magnusson M., Shen Y., Jönsson J. Å.: *Agric. Ecosyst. Environ.* **75**, 101 (1999).
- Kawamura K., Steinberg S., Ng L., Kaplan I. R.: *Atmos. Environ.* **35**, 3917 (2001).
- Falkovich A. H., Graber E. R., Schkolnik G., Rudich Y., Maenhaut W., Artaxo P.: *Atmos. Chem. Phys.* **5**, 781 (2005).
- Tran N. K., Steinberg S. M., Johnson B. J.: *Atmos. Environ.* **34**, 1845 (2000).
- Yao X., Lau A. P. S., Fang M., Chan C. K., Hu M.: *Atmos. Environ.* **37**, 3001 (2003).
- Glasius M., Wessel S., Christensen C. S., Jacobsen J. K., Jørgensen, H. E., Klitgaard K. C., Petersen L., Rasmussen J. K., Hansen T. S., Lohse C.: *Atmos. Environ.* **34**, 2471 (2000).
- Talbot R. W., Andreae M. O., Berressein H., Jacob D. J., Beecher K. M.: *J. Geophys. Res.* **95**, 16 799 (1990).
- Fischer K.: *Anal. Chim. Acta* **465**, 157 (2002).
- Viana M., Chi X., Maenhaut W., Querol X., Alastuey A., Mikuška P., Večeřa Z.: *Atmos. Environ.* **40**, 2180 (2006).
- Souza S. R., Vasconcellos P. C., Carvalho L. R., F.: *Atmos. Environ.* **33**, 2563 (1999).
- Khwaja H. A.: *Atmos. Environ.* **29**, 127 (1995).
- Andraos J.: *Compounds with Trivial or Unusual Names*. York University, Toronto 2003.
- Hsieh L. Y., Kuo S. C., Chen C. L., Tsai Y. I.: *Atmos. Environ.* **41**, 6648 (2007).
- Jacobson M. C., Hansson H. C., Noone K. J., Charlson R. J.: *Rev. Geophys.* **38**, 267 (2000).
- Limbeck A., Kraxner Y., Puxbaum H.: *Aerosol Sci.* **36**, 991 (2005).
- Jang M., Kamens R. M.: *Atmos. Environ.* **33**, 459 (1999).
- Fick J., Nilsson C., Andersson B.: *Atmos. Environ.* **38**, 5895 (2004).
- Glasius M., Lahaniati M., Calogirou A., Di Bella D., Jensen N. R., Hjorth J., Kotzias D., Larsen B. R.: *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1001 (2000).
- Claeys M., Szmigielski R., Kourtchev I., Van der Veken P., Vermeylen R., Maenhaut W., Jaoui M., Kleindienst T. E., Lewandowski M., Offenberger J. H., Edney E. O.: *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1628 (2007).
- Löflund M., Kasper-Giebl A., Schuster B., Giebl H., Hitzemberger R., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* **36**, 1553 (2002).
- Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. R.: *Atmos. Environ.* **30**, 1035 (1996).
- Suzuki Y.: *Anal. Chim. Acta* **353**, 227 (1997).
- Löflund M., Kasper-Giebl A., Tschewenka W., Schmid M., Giebl H., Hitzemberger R., Reischl G., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* **35**, 2861 (2001).
- Grönberg L., Shen Y., Jönsson J. Å.: *J. Chromatogr., A* **655**, 207 (1993).
- Zdráhal Z., Mikuška P., Večeřa Z.: *Chem. Listy* **88**, 353 (1994).
- Križan V., Kemka R., Hlucháň E.: *Analýza Ovzdušia*. Alfa, Bratislava 1981.
- Dabek-Zlotorzynska E., McGrath M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **367**, 507 (2000).
- Fisseha R., Dommen J., Sax M., Paulsen D., Kalberer M., Maurer R., Höfler R., Weingartner E., Baltensperger U.: *Anal. Chem.* **76**, 6535 (2004).
- Anttila P., Hyötyläinen T., Heikkilä A., Jussila M.,

- Finell J., Kulmala M., Riekkola M. J.: *J. Sep. Sci.* 28, 337 (2005).
46. Edney E. O., Kleindienst T. E., Conner T. S., McIver C. D., Corse E. W., Weathers W. S.: *Atmos. Environ.* 37, 3947 (2003).
47. Yassaa N., Meklati B. Y., Cecinato A., Marino F.: *Atmos. Environ.* 35, 1843 (2001).
48. Kawamura K., Yasui O.: *Atmos. Environ.* 39, 1945 (2005).
49. Park A. S., Bae M., Schauer J. J., Kim Y. J., Cho S. Y., Kim S. J.: *Atmos. Environ.* 40, 4182 (2006).
50. Huang X. F., He L. Y., Hu M., Zhang Y. H.: *Atmos. Environ.* 40, 2449 (2006).
51. Sierau B., Stratmann F., Pelzing M., Neusüß C., Hofmann D., Wilck M.: *Aerosol Sci.* 34, 225 (2003).
52. Glasius M., Duane M., Larsen B. R.: *J. Chromatogr., A* 833, 121 (1999).
53. Pól J., Hohnová B., Jussila M., Hyötyläinen T.: *J. Chromatogr., A* 1130, 64 (2006).
54. Ho K. F., Lee S. C., Cao J. J., Kawamura K., Watanabe T., Cheng Y., Chow J. C.: *Atmos. Environ.* 40, 3030 (2006).
55. Alves C., Oliveira T., Pio C., Pio C., Silvestre A. J. D., Fialho P., Barata F., Legrand M.: *Atmos. Environ.* 41, 1359 (2007).
56. Adler H., Sirén H., Kulmala M., Riekkola M. L.: *J. Chromatogr., A* 990, 133 (2003).
57. Röder A., Bächmann K.: *J. Chromatogr., A* 689, 305 (1995).
58. Soga T., Ross G. A.: *J. Chromatogr., A* 837, 231 (1999).
59. Noblitt S. D., Mazzoleni L. R., Hering S. V., Collett Jr. J. L., Henry C. S.: *J. Chromatogr., A* 1154, 400 (2007).
60. Harrad S., Hassoun S., Callén Romero, M. S., Harrison R. M.: *Atmos. Environ.* 37, 4985 (2003).
61. Manninen A. M., Pasanen P., Holopainen J. K.: *Atmos. Environ.* 36, 1763 (2002).
62. Limbeck A., Puxbaum H.: *Atmos. Environ.* 33, 1847 (1999).
63. Feng J., Chan C. K., Fang M., Hu M., He L., Tang X.: *Chemosphere* 64, 1393 (2006).
64. Kubátová A., Vermeylen R., Claeys M., Cafmeyer J., Maenhaut W., Roberts G., Artaxo P.: *Atmos. Environ.* 34, 5037 (2000).
65. Nolte C. G., Fraser M. P., Cass G. R.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 540 (1999).
66. Wang, P., Zhou R.: *Chin. J. Chromatogr.* 24, 239 (2006).

**K. Křůmal<sup>a,b</sup>, P. Mikuška<sup>b</sup>, and Z. Večera<sup>b</sup>**

*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, University of Technology, Brno, <sup>b</sup>Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno): Sources, Occurrence and Analysis of Carboxylic Acids in Atmosphere*

Carboxylic acids are products of photooxidation of volatile organic compounds or of anthropogenic activities. Formic, acetic and propionic acids are the most abundant monocarboxylic acids while oxalic, malonic and succinic acids are the most widespread dicarboxylic acids. Oxodicarboxylic and -tricarboxylic acids were also found in atmosphere. The low-molecular-weight monocarboxylic acids occur mostly in gas phase while di- and higher-carboxylic acids are predominately bound to aerosol particles. Carboxylic acids occur in atmosphere in ppb concentrations. Carboxylic acid vapours were sampled using diffusion denuders or impingers whereas solid acids using filters or impactors. After extraction, acids are analyzed by gas chromatography, liquid chromatography or capillary electrophoresis.



**Katedra chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem**

**hledá:**

**Doc. nebo OA pro obor Anorganická chemie (plný nebo částečný úvazek)**

**Požadavky:** VŠ vzdělání příslušného oboru, PhD studium v oboru, odborné práce v oboru, schopnost tvůrčí práce

**Předpokládaný nástup:** rok 2009 (přesněji dle dohody)

**Kontakt:** Z. Kolská, e-mail: zdenka.kolska@ujep.cz, tel: 475 283 382

## VLASTNOSTI PEVNÝCH A PASTOVÝCH AMALGÁMOVÝCH PRACOVNÍCH ELEKTROD ODLIŠNÉ OD ELEKTROD Z KOVOVÉ RTUTI

BOGDAN YOSYPCHUK<sup>a</sup> a JIŘÍ BAREK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, <sup>b</sup> Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, UNESCO Laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2  
josypcuk@jh-inst.cas.cz

Došlo 2.6.08, přijato 8.10.08.

Klíčová slova: voltametrie, pracovní elektroda, pevný amalgám, pastový amalgám

### 1. Úvod

Pracovní elektrody (WE) na základě kovové rtuti (DME – kapající rtuťová elektroda a HMDE – visící rtuťová kapková elektroda), které se používají v polarografii a v metodách od ní odvozených, jsou nejlepší z hlediska reprodukovatelnosti výsledků měření a považují se za standard zatím nepřekonatelný<sup>1,2</sup>. Bohužel, kvůli odborně nezdůvodněným obavám z toxicity kovové rtuti, se rozsah jejího použití jako elektrodového materiálu buď zmenšuje, nebo se tento typ elektrod zakazuje vůbec<sup>3</sup>. Je to jedna z příčin, proč se poslední dobou velmi intenzivně hledají nové materiály, které by mohly nahradit rtuť a zároveň by kvůli své neškodnosti odpovídaly konceptu tzv. zelené analytické chemie. Těmto požadavkům do značné míry odpovídají elektrody z pevných<sup>4–6</sup> a pastových<sup>7,8</sup> amalgámů.

Podle stavu povrchu lze amalgámové elektrody rozdělit na následující typy:

- leštěná – pevná amalgámová elektroda neobsahující kapalnou rtuť (p-MeSAE);
- filmová – leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým filmem (MF-MeSAE);
- menisková – leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým meniskem (m-MeSAE);
- pastová typ I – WE na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pastovací kapaliny (MeSA-PE);
- pastová typ II – WE na bázi pastového amalgámu (MeA-PE);
- kompozitní – WE na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pevného polymeru (MeSA-CE).

Amalgámové elektrody lze podle jejich základních vlastností rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- 1) amalgám tvoří kov (či kovy v případě vícesložkových

amalgámů), který je elektrochemicky méně aktivní než rtuť (např. Ag, Au, Ir);

- 2) amalgám tvoří kov (nebo aspoň jeden kov v případě vícesložkových amalgámů), který je elektrochemicky aktivnější než rtuť (např. Cu, Bi, Cd).

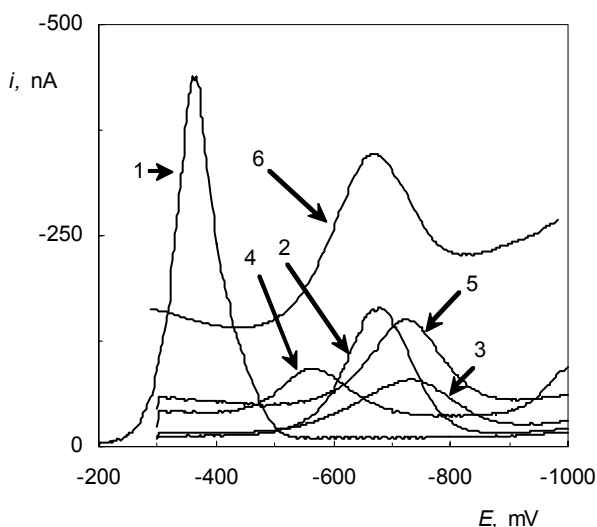
Pracovní elektrody první skupiny se svými vlastnostmi více podobají visící rtuťové kapkové elektrodě. Potvrzují to blízké hodnoty rozsahu pracovních potenciálů, téměř shodné potenciály píků různých látek na HMDE a na pevných amalgámových elektrodách modifikovaných rtuťovým meniskem nebo rtuťovým filmem. Hodnoty proudu pozadí na různých MeSAE a HMDE se liší málo, přičemž příčinou je spíše rozdíl v geometrické ploše aktivního povrchu pracovní elektrody, než rozdíl v jejich vlastnostech. Vliv kovu tvořícího amalgám se projevuje v případě, že s ním analyzovaná látka interaguje aktivněji, než se rtuť nebo tento kov katalyzuje/inhibuje procesy na elektrodě. Dále bude pozornost věnována jen těm případům, kde amalgámové elektrody poskytovaly signál odlišný, než HMDE, nebo kde na HMDE nebyl pozorován žádný signál.

### 2. Redukční procesy

Rtuťové a amalgámové elektrody jsou nejvhodnější pro měření redukčních procesů vzhledem k vysokému přepětí vodíku. Široké potenciálové okno v oblasti negativních potenciálů dovoluje zaznamenávat na zmíněných elektrodách nejen přímou redukci analytu, ale i provádět předběžnou akumulaci vysoce elektronegativních kovů, nacházejících se v roztoku v podobě iontů (viz odstavec o anodické rozpouštěcí voltametii).

Redukce kovových kationů byla studována na různých pracovních elektrodách v roztoku obsahujícím thalné ionty (DPV; 0,1 M acetátový pufr o pH 4,8; koncentrace Tl(I) 10 mg l<sup>-1</sup>). Polarografická redukce thalných iontů je pokládána za standardní reverzibilní reakci ve většině prostředí. Naše výsledky ukazují, že tento elektrodový děj probíhá v podstatě reverzibilně jako na HMDE ( $E_p = -434$  mV) také u čtyř rtuťovým meniskem modifikovaných amalgámových elektrod (m-AgSAE:  $E_p = -434$  mV; m-IrSAE:  $E_p = -425$  mV; m-AuSAE:  $E_p = -442$  mV; m-CuSAE:  $E_p = -438$  mV) a na elektrodě ze stříbrného pastového amalgámu (AgA-PE:  $E_p = -434$  mV). Výjimečně negativní a ireverzibilní je redox reakce u stříbrné pevné amalgámové kompozitní (AgSA-CE:  $E_p = -608$  mV) a u stříbrné pevné amalgámové leštěné elektrody (p-AgSAE:  $E_p = -627$  mV). Důvodem je pravděpodobně adsorpce thalných iontů a absence amalgamace kovového thalia na pevném povrchu.

Celá řada nitroslouchenin (2-methyl-4,6-dinitrofenol<sup>9,10</sup>, 3-nitrofluoranthen<sup>11</sup>, mono- a dinitronaftaleny<sup>12,13</sup> aj.) patří do skupin látek s různými toxickými účinky



Obr. 1. Redukce 4-nitrofenolu na různých pracovních elektrodách. Experimentální podmínky: DPV; pracovní elektrody: 1–HMDE, 2 – m-AgSAE, 3 – p-AgSAE, 4 – m-AuSAE, 5 – m-BiAgSAE, 6 – AgA-PE (10 % Ag); základní elektrolyt 0,1 M octanový pufr, pH 4,8;  $E_{in} = -200$  či  $-300$  mV;  $E_{fin} = -1000$  mV; regenerace amalgamových elektrod automaticky před každým měřením: 50 skoků:  $E_{reg}^1 = -1100$  mV,  $t_{reg}^1 = 0,3$  s,  $E_{reg}^2 = -300$  mV,  $t_{reg}^2 = 0,3$  s;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Koncentrace 4-nitrotoluenu:  $2 \cdot 10^{-5}$  mol l<sup>-1</sup> pro AgA-PE a  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol l<sup>-1</sup> pro ostatní elektrody

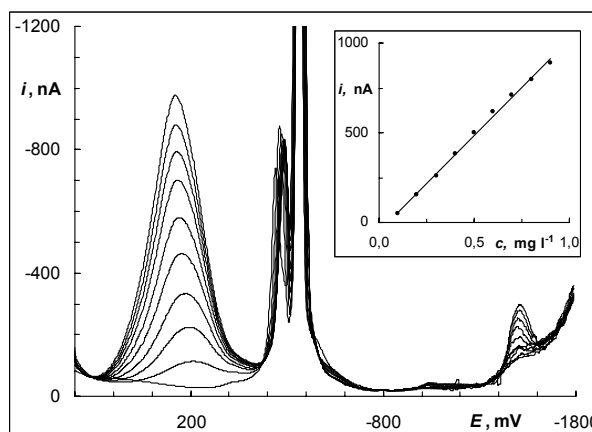
a představují reálné nebo potenciální riziko pro přirozené biologické funkce živé přírody s dopadem na zdraví lidí a zvířat. Tyto sloučeniny lze snadno stanovit elektrochemicky a jako modelová látka může být zvolen 4-nitrofenol. Vodný roztok 4-nitrofenolu byl studován na různých amalgamových elektrodách a také na HMDE (viz obr. 1). Kromě vyleštěné p-AgSAE, všechny jiné WE mají kapalnou povrch. Jak je vidět, na polohu píku má vliv nejen skupenství povrchu elektrody (kapalné nebo pevné), ale i povaha kovu rozpuštěného ve rtuti. Inhibování redukce nitroskupiny různými kovy rozpuštěnými ve rtuti představuje složitý problém přesahující zaměření tohoto článku. Zde jen poznamenáme, že zvolením vhodné pracovní elektrody lze získat pík v určité oblasti potenciálů. Téměř stejná poloha redukčních píků 4-nitrofenolu na m-AgSAE a AgA-PE se vysvětluje téměř stejným složením a kapalným stavem jejich elektrodového povrchu. I když jsou absolutní hodnoty proudů na AgA-PE (aktivní plocha 3,14 mm<sup>2</sup>) řádově větší než na MeSAEs (aktivní plocha 0,24–0,77 mm<sup>2</sup>), jsou hodnoty meze detekce 4-nitrofenolu na m-AgSAE nižší kvůli příznivějšímu poměru signál-šum (m-AgSAE:  $1,2 \cdot 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup>; AgA-PE:  $2,2 \cdot 10^{-7}$  mol l<sup>-1</sup>). Lineární koncentrační závislost ( $R = 0,9999$ ), nízká mez detekce a dobrá opakovatelnost paralelních měření (RSD = 0,72 %) mohou být vhodným základem pro použití nově zavedené elektrody z pastového amalgámu AgA-PE pro voltametric-

ké stanovení nitroslooučenin.

## 2. Oxidační procesy

Amalgamové elektrody, stejně jako rtuťové, nemají velké možnosti pro sledování oxidačních procesů kvůli snadnému rozpouštění materiálu elektrody již při nízkých kladných potenciálech<sup>5,6</sup>. Jednou z látek vhodnou pro testování těchto elektrod je ferrocen. Polarografické chování systému ferrocen/ferricinium bylo popsáno krátce po jeho objevení jako reverzibilní<sup>14</sup>. Podle našich výsledků je reakce na většině amalgamových elektrod s kapalným povrchem téměř reverzibilní při pomalé i rychlé změně potenciálu (rozdíl potenciálů píků při katodickém a anodickém scanu  $\Delta E_p = 63$ – $78$  mV); výjimku tvoří stříbrná pevná amalgamová kompozitní ( $\Delta E_p = 153$  mV) a stříbrná pevná amalgamová leštěná elektroda ( $\Delta E_p = 137$  mV). Vzhledem k tomu, že redukce ferricinia na pevném povrchu nastávají u negativnějších potenciálů (p-AgSAE:  $E_p = 155$  mV; AgSA-CE:  $E_p = 159$  mV) než u většiny ostatních elektrod (HMDE:  $E_p = 192$  mV; m-AgSAE:  $E_p = 197$  mV; m-IrSAE:  $E_p = 196$  mV; m-AuSAE:  $E_p = 190$  mV; AgA-PE:  $E_p = 186$  mV), zdá se, že příčinou rozdílu je adsorpce ferricinia na kovovém povrchu. Tento závěr bude třeba ověřit cílenými experimenty. Oxidace ferrocenu pak probíhají na většině elektrod u srovnatelných potenciálů, malé rozdíly lze přičíst slabým povrchovým interakcím ferrocenu s elektrodou.

Menisková CuSAE v roztoku 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> o pH 9,2 může být použita do +950 mV (cit.<sup>5,15</sup>) a tato vlastnost byla využita pro oxidaci Mn<sup>2+</sup>. V práci<sup>16</sup> bylo stanovení manganu založeno na oxidaci Mn(II) na málo rozpustný hydratovaný oxid manganický, který se akumu-

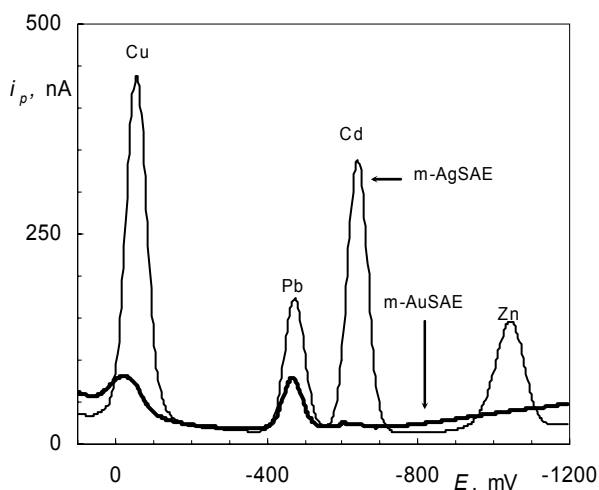


Obr. 2. Oxidace Mn(II) na Mn(IV) a jeho akumulace na m-CuSAE. Experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,05 M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, pH 9,2; DPV;  $E_{ac} = +700$  mV;  $t_{ac} = 60$  s v míchaném roztoku;  $E_{in} = +800$  mV;  $E_{fin} = -1800$  mV;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>; koncentrace Mn(II): 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 mg l<sup>-1</sup>.  $R = 0,9984$

loval na platinové elektrodě a při elektrochemické redukci poskytoval dobře definovatelný chronopotenciometrický pík. Tento postup byl aplikován i na m-CuSAE (cit.<sup>15,17</sup>). Po zjištění optimálního potenciálu akumulace ( $E_{ac} = +700$  mV) byla změřena koncentrační závislost  $Mn^{2+}$  (viz obr. 2). První sada píků s potenciálem kolem +250 mV odpovídá redukci Mn(IV) na Mn(II). Lineární charakter kalibrační křivky a výsledky statistického zpracování opakovaných měření roztoku Mn(II) (RSD = 1,8 %) dokumentují, že m-CuSAE může být použita pro stanovení  $Mn^{2+}$  ve vodných roztocích. V oblasti potenciálů od -200 mV do -500 mV probíhá redukce  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu$ . U potenciálu kolem -1500 mV jsou pozorovány píky redukce  $Mn^{2+}$  na Mn. Menisková CuSAE je nám jediná známá elektroda, dovolující v jednom měřicím cyklu (v potenciálovém rozmezí od +800 mV do -1800 mV) uskutečnit následující procesy: Mn(II)  $\rightarrow$  Mn(IV)  $\rightarrow$  akumulace Mn(IV)  $\rightarrow$  Mn(II)  $\rightarrow$  Mn. V literatuře nebyla nalezena zmínka o možnosti využití amalgámové nebo rtuťové elektrody při potenciálech až do +950 mV.

### 3. Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)

Akumulace kovů na pracovní elektrodě nebo v ní může být doprovázena tvorbou intermetalických sloučenin, které většinou ovlivňují průběh rozpouštěcího kroku tak, že píky buď mění svou polohu, nebo se zmenšují (mizí)<sup>18,19</sup>. Toto nebezpečí se zvětšuje při zmenšení objemu rtuti, do kterého se kovy akumulují, tj. nejméně se projevuje u HMDE a nejvíce u rtuťových filmových elek-



Obr. 3. Voltametrické stanovení Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Zn(II) na m-AuSAE a m-AgSAE<sup>5</sup>. Experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,2 M octanový pufr, pH 4,8;  $E_{ac} = -1300$  mV;  $t_{ac} = 180$  s v míchaném roztoku;  $E_{in} = -1200$  mV;  $E_{fin} = +100$  mV; regenerace m-MeSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Koncentrace iontů kovů: 0,02 mg l<sup>-1</sup>

trod a u elektrod z pastových amalgámů.

Je známo<sup>20</sup>, že zlato rozpuštěné ve rtuti tvoří s kadmíem, zinkem, indiem a jinými kovy málo rozpustné intermetalické sloučeniny, což vede ke snížení citlivosti stanovení těchto kovů. Srovnání m-AuSAE a m-AgSAE při ASV Zn(II), Cd(II), Pb(II) a Cu(II) ukazuje (viz obr. 3), že zinek a kadmium na elektrodě se zlatým amalgámem prakticky neposkytují píky jejich rozpouštění a proudová odezva olova a mědi je podstatně menší<sup>5,17</sup>. Tento experiment jasně naznačuje, že aplikace m-AuSAE pro stanovení nízkých koncentrací kovů není vhodná a že přítomnost iontů zlata v analyzovaném roztoku může zásadním způsobem ovlivnit vlastnosti např. m-AgSAE. Na druhou stranu by se m-AuSAE mohla uplatnit v situaci, kde je nutné eliminovat vliv zinku a/nebo kadmia.

Pracovní elektroda ze stříbrného pastového amalgámu se většinou používá po jejím vyleštění na skle, čímž se na povrchu vytvoří velmi tenký (podle našich odhadů méně než 1  $\mu$ m) film nasyceného stříbrného kapalného amalgámu<sup>8</sup>. Následkem toho se na této WE zvětšuje pravděpodobnost, že se při nahromadění kovů budou tvořit intermetalické sloučeniny s elektrochemickými vlastnostmi jinými, než u samotných kovů. Proto celkem bezproblémové současné ASV-stanovení Cu(II), Pb(II), Cd(II) a Zn(II) na m-AgSAE (cit.<sup>21</sup>) nebo na HMDE je na AgSA-PE doprovázeno zmizením píku rozpouštění zinku a také vznikem píku nového<sup>8</sup> (není znázorněno). Změny průběhu voltametrické křivky na AgA-PE (ve srovnání s m-AgSAE) se vysvětlují tvorbou Zn-Ag a Zn-Cu intermetalických sloučenin, přičemž Zn-Cu se projevuje zvláštním pikem kolem -250 mV. Z tohoto experimentu vyplývá, že na AgA-PE nelze měřit Zn(II), kromě toho Zn přítomný v amalgámu ovlivňuje i stanovení mědi. Popsané procesy nemají velký vliv na stanovení kadmia a olova. Citlivost a reprodukovatelnost těchto měření jsou podstatně horší než na m-AgSAE a zatím nebyly zjištěny dostatečně relevantní důvody, proč by pro ASV kationtů měla elektroda z pastového amalgámu nahradit HMDE nebo m-AgSAE. Na druhou stranu by elektroda ze stříbrného pastového amalgámu (či z jiných kovů) mohla posloužit pro studium tvorby a vlastností intermetalických sloučenin.

Vliv tloušťky rtuťových filmů na voltametrická měření byl vyzkoušen při měření Tl(I) metodou ASV (cit.<sup>22</sup>). Pro srovnání byla stejná měření provedena i pomocí jiných pracovních elektrod. Výsledky tohoto experimentu jsou shrnuty v tabulce I. Pracovní elektrody se liší obsahem kapalné rtuti (p-AgSAE neobsahuje kapalnou rtuť), což se podle očekávání projevilo na hodnotách potenciálů píků – čím méně kapalné rtuti (tenčí film), tím negativnější potenciál píku. Šířka píku v polovině výšky ( $w_{1/2}$ ) dává představu o tom, jak úzký/široký je pík. V souladu s teorií<sup>23,24</sup> a jak je vidět z tab. I, jsou ASV-píky na filmových elektrodách užší než na HMDE, m-AgSAE a p-AgSAE. Podle hodnot parametru  $w_{1/2}$  lze soudit, že MF-AgSAE poskytuje nejlepší rozlišení ASV-píků. Z tab. I je rovněž vidět, že filmové elektrody mají největší proudovou odezvu vztahovou na jednotku plochy. Všechny elektrody vykazují dobrou opakovatelnost paralelních měření.



Tabulka I

Stanovení Tl(I) metodou anodické rozpouštěcí voltametrie na různých pracovních elektrodách. DPV; základní elektrolyt 0,1 M octanový pufr o pH 4,8; koncentrace Tl(I) 0,1 mg l<sup>-1</sup>;  $E_{ac} = -900$  mV,  $t_{ac} = 60$  s. Elektrochemická regenerace WE před každým měřením:  $E_{reg} = -50$  mV,  $t_{reg} = 10$  s; 40 skoků:  $E_{reg}^1 = -1200$  mV,  $t_{reg}^1 = 0,2$  s,  $E_{reg}^2 = -100$  mV,  $t_{reg}^2 = 0,3$  s.  $N = 11$ .  $E_p$  – potenciál píku (průměrná hodnota z 11 měření);  $w_{1/2}$  – šířka píku v polovině výšky (průměrná hodnota z 11 měření); A – hodnota proudu píku v přepočtu na 1 mm<sup>2</sup> plochy WE; SD – směrodatná odchylka; RSD – relativní směrodatná odchylka;  $l$  – tloušťka filmu (vypočítaná podle náboje potřebného k elektrolytickému vyloučení rtuti)

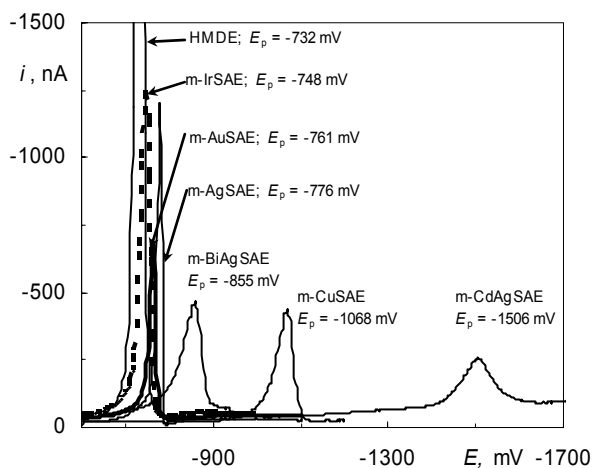
Pracovní elektroda (průměr WE, mm; plocha WE, mm <sup>2</sup> )	$E_p$ [mV]	$w_{1/2}$ [mV]	A [nA mm <sup>-2</sup> ]	Průměrná hodnota proudu píku [nA]	Interval spolehlivosti [nA]	SD [nA]	RSD [%]
p-AgSAE (0,54; 0,23)	-698	138	115,7	24,3	0,52	0,78	3,19
MF-AgSAE (0,52; 0,21): $l = 0,66$ μm	-616	91	262,4	55,1	0,69	1,04	1,88
$l = 1,25$ μm	-599	92	278,1	58,4	0,27	0,40	0,69
$l = 1,99$ μm	-585	93	287,6	60,4	0,57	0,87	1,43
$l = 2,58$ μm	-578	90	259,5	54,5	0,45	0,68	1,25
$l = 3,95$ μm	-566	93	269,5	56,6	0,94	1,42	2,51
$l = 5,15$ μm	-555	93	280,0	58,8	0,82	1,23	2,09
$l = 6,49$ μm	-550	93	284,8	59,8	0,73	1,10	1,84
m-AgSAE (0,54; 0,46)	-508	109	85,2	39,2	0,55	0,83	2,11
HMDE (0,73 mm <sup>2</sup> )	-494	102	110,1	80,4	1,91	2,88	3,58

Průběh redukce kationtů železa na rtuťových elektrodách závisí na složení základního elektrolytu, pH roztoku a potenciálu akumulace. Při potenciálech kolem -1500 mV a negativnějších se vyloučené železo smáčí rtuť, proniká do hloubky rtuť a tvoří suspenze. Oxidace (rozpuštění) železa z tohoto stavu probíhá u potenciálu rozpouštění samotné rtuť<sup>25</sup>. Je zřejmé, že popsané procesy se mohou uplatnit pro stanovení železa anodickou rozpouštěcí voltametrií jen obtížně. Pevné elektrody neobsahující kapalnou rtuť vykazují podstatně menší přepětí vodíku než rtuť a většinou nejsou využitelné při vysokých negativních potenciálech. Vyleštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda (p-AgSAE) má v zásaditém prostředí přepětí vodíku téměř stejné jako elektrody rtuťové<sup>5</sup>, a proto byla vyzkoušena pro akumulaci železa<sup>26</sup>. Na základě provedené studie se ukázalo, že p-AgSAE, neobsahující kapalnou rtuť, je vhodná pro ASV železa. Koncentrační závislost byla lineární v rozsahu 10–500 ppb Fe(III) ( $R = 0,9980$ ); mez detekce 10,1 ppb (RSD = 6,7 %;  $N = 11$ ).

#### 4. Katodická rozpouštěcí voltametrie (CSV)

Tato varianta voltametrie je zvláště vhodná pro MeSAE obsahující kov, který je elektrochemicky aktivnější než

rtuť. Pro stanovení aminokyselin obsahujících skupinu -SH či -SS- (např. cystein, cystin) i molekul podstatně složitějších (fytochelatin, penicilamin, insulin, aj.) je vysoce citlivou metodou katodická rozpouštěcí voltametrie na HMDE, kdy v přítomnosti iontů Cu(II) lze na povrchu elektrody nahromadit sloučeninu R-S/Cu(I). Ověřili jsme možnost použití m-CuSAE pro CSV cysteinu, glutathionu (GSH) a dvou synteticky připravených fytochelatinů (PC) a to ( $\gamma$ -Glu-Cys)<sub>2</sub>Gly (PC2) a ( $\gamma$ -Glu-Cys)<sub>3</sub>Gly (PC3) (cit.<sup>15,17,27</sup>). Při aplikaci vhodného potenciálu se jednomocná měď tvoří na povrchu HMDE redukcí Cu(II) přidané do roztoku. V případě použití m-CuSAE se měďnaté ionty do roztoku nepřidávají a Cu(I) se na povrchu elektrody tvoří oxidací kovové mědi rozpuštěné ve rtuťovém menisku WE. Výhodou je, že při správně zvoleném potenciálu akumulace (oxidace) je množství zoxidované mědi závislé na koncentraci analytu v měřeném roztoku, to znamená, že se vyprodukuje právě tolik iontů Cu<sup>+</sup>, kolik se jich může vázat do komplexu. Výsledky našich experimentů ukazují, že při stanovení SH-látek se m-CuSAE chová podobně jako HMDE v přítomnosti měďnatých iontů. Citlivost stanovení obou PC metodou DCV a PC2 metodou DPV je srovnatelná (meze detekce jsou na úrovni 2·10<sup>-9</sup> mol l<sup>-1</sup>). Provedené studium analytických možností m-CuSAE při stanovení cysteinu, PC2, PC3 a GSH prokázalo, že po účinné separa-



Obr. 4. Voltametrické záznamy stanovení  $S^{2-}$  na různých MeSAE. Experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,1 M NaOH;  $t_{ac} = 60$  s v míchaném roztoku; regenerace m-MeSAE:  $E_{reg} = -1700$  mV po dobu 30 s automaticky před každým měřením;  $v = 20$  mV  $s^{-1}$ . Koncentrace sulfidových iontů 0,2 mg  $l^{-1}$

ci těchto látek (např. HPLC) lze provést jejich velmi citlivá a dostatečně přesná (hodnoty RSD pro opakovatelná měření jsou menší než 2 %) voltametrická stanovení.

Vliv složení pracovní elektrody na CSV-signal sulfidových iontů dokumentuje obr. 4 (cit.<sup>28</sup>). V závislosti na elektrochemické aktivitě kovu tvořícího amalgám a také na pevnosti vazby kovu se sírou se poloha píku může pohybovat v širokém rozsahu potenciálů. Potenciály píků na MeSAE tvořenými kovy ušlechtilějšími než rtuť se liší podstatně méně, než v případě přítomnosti elektronegativnějších prvků v elektrodovém materiálu. Různé MeSAE se dají použít pro studium látek obsahujících síru a také jako zásobník kovových iontů, jejichž uvolnění (např. pro tvorbu komplexů) lze velmi přesně řídit nastavením vhodného potenciálu a doby rozpouštění elektrody.

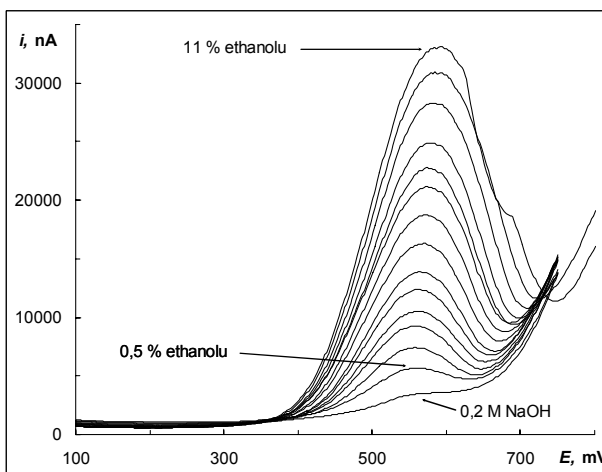
Porovnání poloh redukčních píků různých kovových iontů z jejich komplexů s adeninem (Ade) na HMDE, m-IrSAE, m-AuSAE a m-AgSAE (cit.<sup>17,29</sup>) (není znázorněno) ukazuje, že potenciály píků jsou prakticky stejné ( $E_p$  kolem 30 mV), což potvrzuje, že i stabilita komplexů je stejná. Lze říci, že rtuť (jakožto kov ze všech uvedených kovů nejméně ušlechtilý) tvoří s Ade komplex, adsorbující se na povrchu diskutovaných elektrod. Druhý, přibližně o 100 mV negativnější, pik vyskytující se jen na m-AgSAE svědčí o tom, že se stříbro v přítomnosti adeninu rovněž rozpouští a to za vytvoření silnějšího komplexu, než je komplex se rtuť. Na m-CuSAE se za podobných podmínek tvoří komplex Cu(I)/Ade. Redukce měďných kationtů z tohoto komplexu se projevuje píkem zhruba o 600 mV negativnějším, než z komplexu Ade se rtuť.<sup>29,30</sup> Kromě toho použití m-CuSAE podstatně rozšiřuje potenciálovou oblast účinné akumulace adeninu na elektrodě. Měření Ade a DNA na m-CuSAE jsou velmi citlivá (reálně

změřené koncentraci hydrolyzované DNA  $3 \cdot 10^{-9}$  mol  $l^{-1}$  odpovídá měřitelná odezva, nacházející se na lineárním úseku kalibrační křivky), a proto byla zmíněná elektroda navržena jako součást senzoru hybridizace DNA<sup>30</sup>.

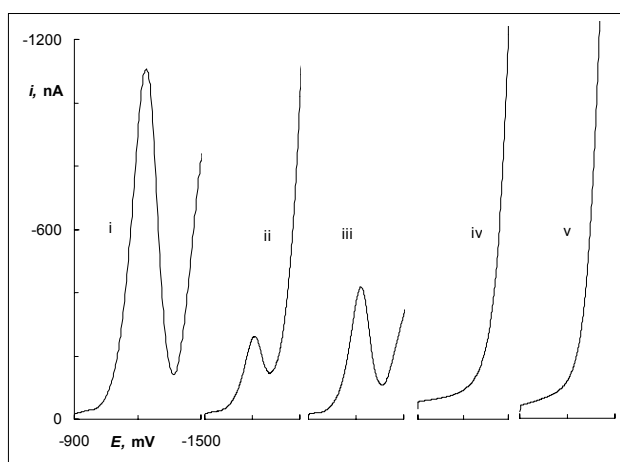
## 5. Katalytické a adsorpční procesy

Kov tvořící pevný amalgám na vyleštěné elektrodě (p-MeSAE) nebo rozpuštěný v menisku (filmu) na m-MeSAE (MF-MeSAE, AgA-PE) může způsobit nebo ovlivnit katalytický proces probíhající na elektrodě. Katalytické vlastnosti mědi jako součásti m-CuSAE byly testovány na oxidaci peroxidu vodíku v 0,1 M NaClO<sub>4</sub> (cit.<sup>15,17</sup>). Při polarizaci elektrody směrem k pozitivním potenciálům je na začátku oxidace mědi na Cu<sup>+</sup> patrný velký katalytický proud oxidace peroxidu vodíku, vyvolaný působením Cu(I). Postupné vyublání kyslíku dusíkem vede ke snížení píku až do jeho vymizení. Pro srovnání, byl proveden obdobný pokus na HMDE, kde se zmíněné katalytické efekty neprojevují.

V zásaditém prostředí (roztok tetraboritanu nebo hydroxidu sodného) lze pracovat na m-CuSAE i v kladné oblasti potenciálů vzhledem k vytvoření vrstvy oxidů na jejím povrchu, které zabraňují další oxidaci WE. V závislosti na potenciálu se měď elektrody může oxidovat do jedno-, dvou- nebo trojmocného stavu<sup>5,15,17</sup>. Trojmocná měď se tvoří kolem +600 mV a katalyticky oxiduje alkoholy, cukry a další látky, které by se na jiných elektrodách oxidovaly buď při mnohem kladnějším potenciálu, nebo by se neoxidovaly vůbec<sup>17,31,32</sup>. V našich experimentech při oxidaci ethanolu na m-CuSAE byly získány dobře vyvinuté píky (i když při značném proudu pozadí) a koncentrační závislost byla lineární v rozmezí 0,5–11 obj.% ethanolu ( $R = 0,9992$ ) (viz obr. 5).



Obr. 5. Katalytická oxidace ethanolu na m-CuSAE. Experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,2 M NaOH;  $E_{in} = +100$  mV;  $E_{fin} = +800$  mV; regenerace m-CuSAE:  $E_{reg} = -1800$  mV,  $t_{reg} = 60$  s;  $v = 20$  mV  $s^{-1}$



Obr. 6. DPV křivky DNA-Os,bipy změřené na HMDE (i), m-CuSAE (ii), m-AgSAE (iii), m-AuSAE (iv) a m-AgBiSAE (v) (cit.<sup>35</sup>). Experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,1 M octanový pufr, pH 4,8;  $E_{in} = E_{ac} = -900$  mV;  $t_{ac} = 60$  s;  $E_{fin} = -1550$  mV; regenerace m-MeSAE:  $E_{reg} = -1600$  mV,  $t_{reg} = 30$  s;  $n = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Koncentrace DNA-Os,bipy = 5  $\mu$ g l<sup>-1</sup>

Komplexy oxidu osmičelého s dusíkatými ligandy (Os,L) (např. pyridinem, 2,2'-bipyridylem (Os,bipy) aj.) jsou často používány jako elektrochemické markery jednořetězcové DNA a otevřených úseků dvouřetězcové DNA<sup>33,34</sup>. Byla studována možnost stanovení osmiem modifikované DNA (DNA-Os,bipy) na elektrodách z pevných amalgámů na základě vysoce citlivé reakce katalytického vylučování vodíku, srovnání získaných výsledků s měřeními na HMDE a následujícím použitím vhodné m-MeSAE a aplikace tzv. přenosové adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdTSV) pro hybridizační pokusy<sup>35</sup>. Na vyleštěné AgSAE, stejně jako na elektrodě z pyrolytického grafitu, nebyl pozorován katalytický pík DNA-Os,bipy, což je dalším potvrzením skutečnosti, že pro zmíněné katalytické vylučování vodíku je nutný rtuťový povrch. Elektrody m-AuSAE a m-BiAgSAE mají, na rozdíl od p-AgSAE, kapalný povrch, ale jejich meniskus obsahuje i ve rtuťi rozpuštěné zlato, bismut a stříbro. Na obou uvedených elektrodách byl katalytický signál úplně potlačen, zřejmě inhibičním působením zlata a bismutu. Dobře vyvinuté voltametrické píky byly získány jen na m-CuSAE, m-AgSAE a HMDE (viz obr. 6). I když je poloha píku na všech naposledy zmíněných elektrodách prakticky stejná (kolem -1220 mV), proudová odezva se podstatně liší. Z uvedeného je zřejmé, že ze všech zkoušených pracovních elektrod se pro detekci DNA-Os,bipy nejlépe hodí HMDE a m-AgSAE. V práci<sup>8</sup> bylo prokázáno, že na elektrodě z pastového amalgámu lze sledovat zmíněné procesy a že AgA-PE může být použita pro elektrochemické studium vlastností DNA a pro vývoj senzorů hybridizace nukleových kyselin. Výhodou AgA-PE by mohlo být snadné obnovení povrchu, na kterém se měří biologické vzorky (např. v případě DNA není jednoduché provést dostačující

elektrochemickou regeneraci pracovní elektrody).

## 6. Závěr

Rtuťové elektrody jsou pro elektrochemická měření nepřekonatelným vzorem z hlediska reprodukovatelnosti a ve většině případů i citlivosti. Při analytických postupech, kde je nezbytná manipulace s pracovní elektrodou (např. práce v průtokových a chromatografických systémech, v mobilních laboratořích, v metodách AdTSV založených na akumulaci (adsorpci) analytu z jednoho roztoku a měření v jiném roztoku) jsou spolehlivějšími a pohodlnějšími pevné nebo pastové elektrody. V závislosti na poměru rtuť – kov(y) lze připravit kapalné, pastové nebo pevné amalgámové elektrody, jejichž povrch se může vhodným způsobem modifikovat. Pokud zavedeme do amalgámu kov, který interaguje s analytem jinak než rtuť, podstatně se rozšíří možnosti elektrochemických měření. Na základě uvedených příkladů lze říci, že amalgámové elektrody dovolují v mnoha případech nejen nahradit HMDE, ale i vnášejí nové, na čistě rtuťových elektrodách dokonce neproveditelné možnosti.

*Tento výzkum byl finančně podporován Grantovou agenturou České republiky (grant 203/07/1195) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekty LC06035 a MSM 0021620857).*

## LITERATURA

- Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1962.
- Wang J.: *Analytical Electrochemistry*. VCH, New York 1994.
- European parliament, *EU mercury strategy*, [http://www.europarl.europa.eu/news/expert/infopress\\_page/064-6115-073-03-11-911-20060309IPR06021-14-03-2006-2006-false/default\\_en.htm](http://www.europarl.europa.eu/news/expert/infopress_page/064-6115-073-03-11-911-20060309IPR06021-14-03-2006-2006-false/default_en.htm), staženo 14. 05. 2008.
- Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
- Yosypchuk B., v: *Možnosti inovací v elektroanalytické chemii* (Barek J., ed.), str. 15. Pražské analytické centrum inovací, Praha 2006.
- Yosypchuk B., v: *Sensory* (Štulík K., Barek J., ed.), str. 61. Pražské analytické centrum inovací, Praha 2007.
- Yosypchuk B., Šestáková I.: *Electroanalysis* 20, 426 (2008).
- Fischer J., Barek J., Zima J.: *Chem. Listy* 97, 114 (2003).
- Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Electroanalysis* 18, 127 (2006).
- Barek J., Fischer J., Navrátil T., Peckova K., Yosypchuk B.: *Sensors* 6, 445 (2006).

12. Pecková K., Barek J., Moreira J.C., Zima J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 520 (2005).
13. Daňhel A., Pecková K., Čížek K., Barek J., Zima J., Yosypchuk B., Navrátil T.: *Chem. Listy* 101, 144 (2007).
14. Page J. A., Wilkinson G.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6149 (1952).
15. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 15, 121 (2003).
16. Yosypchuk B., Povkhan M. F., Karnaukhov O. I.: *Ukr. Chim. Zh.* 52, 733 (1986).
17. Yosypchuk B.: *Ph.D. disertační práce*. Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Pardubice 2003.
18. Wang J.: *Stripping Analysis*. VCH, Deerfield Beach 1985.
19. Werkmeister K.-St., Bund A., Schwitzgebel G.: *Electrochim. Acta* 43, 1843 (1998).
20. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977.
21. Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
22. Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanalysis*, zasláno.
23. De Vries W. T., van Dalen E.: *J. Electroanal. Chem.* 14, 315 (1967).
24. Donten M., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 196, 275 (1985).
25. Stojek Z., Kublik Z.: *J. Electroanal. Chem.* 70, 317 (1976).
26. Yosypchuk B., Novotný L.: *Sborník přednášek Moderní elektroanalytické metody. XXIV* (Barek J., Navrátil T., ed.), str. 68. Česká společnost chemická, Praha 2004.
27. Yosypchuk B., Šestáková I., Novotný L.: *Talanta* 59, 1253 (2003).
28. Yosypchuk B., Navrátil T.: *Moderní elektrochemické metody. XXVI. mezinárodní odborný seminář. 09. – 12. května 2006, Jetřichovice*. Sborník přednášek, str. 134. Česká společnost chemická, Praha 2006.
29. Yosypchuk B., Heyrovský M., Paleček E., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1488 (2002).
30. Jelen F., Yosypchuk B., Kouřilová A., Novotný L., Paleček E.: *Anal. Chem.* 74, 4788 (2002).
31. Marioli J. M., Kuwana T.: *Electrochim. Acta* 37, 1187 (1992).
32. Lin Hua, Lian Sai Chia, Ngon Khang Goh, Swee Ngim Tan: *Electroanalysis* 12, 287 (2000).
33. Lukasova E., Jelen F., Paleček E.: *Gen. Physiol. Biophys.* 1, 53 (1982).
34. Havran L., Fojta M., Paleček E.: *Bioelectrochemistry* 63, 239 (2004).
35. Yosypchuk B., Fojta M., Havran L., Heyrovský M., Paleček E.: *Electroanalysis* 18, 186 (2006).

**B. Yosypchuk<sup>a</sup> and J. Barek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of AS CR, v.v.i., Prague;* <sup>b</sup> *Charles University, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague*): **Properties of Solid and Paste Amalgam Electrodes which are Different from Metal Mercury Electrodes**

Depending on the mercury-to-metal ratio, a liquid, paste or solid amalgam is formed. Solid and paste electrodes are more reliable and more convenient in analytical practice where manipulation with the working electrode is necessary (flow-through systems, mobile laboratories, methods based on accumulation of an analyte in one solution and measurements in another). Paste and solid amalgam working electrodes can be properly modified and/or can contain metals which interact with analyte in a different way than mercury. These characteristics of amalgam electrodes make their electrochemical applicability wider. Amalgam electrodes allow in many cases not only to substitute hanging mercury drop electrode but also offer new approaches which cannot be realized with mercury electrodes.

## MEMBRÁNY PRO AMPEROMETRICKÉ BIOSENZORY

LUDMILA ZAJONCOVÁ  
a KRISTÝNA POSPÍŠKOVÁ

*Katedra biochemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita  
Palackého, Šlechtitelů 11, 783 71 Olomouc  
ludmila.zajoncova@upol.cz*

Došlo 12.3.08, přijato 22.4.08.

---

**Klíčová slova:** amperometrické biosenzory, imobilizace, selektivita, specifita, elektropolymerace

---

### Obsah

1. Úvod – význam biosenzorů v analytické chemii
2. Interference při analýzách biologických vzorků
  - 2.1. Řešení interferencí
3. Imobilizace biorekogniční vrstvy
  - 3.1. Fyzikální postupy imobilizace
  - 3.2. Chemické postupy imobilizace
  - 3.3. Elektropolymerace
    - 3.3.1. Vodivé polymery
    - 3.3.2. Nevodivé polymery
4. Ochranné membrány pro zvýšení selektivity
  - 4.1. Polymerní selektivní membrány
  - 4.2. Nevodivé polymery jako selektivní membrány
5. Difuzní membrány a biokompatibilita
6. Závěr

### 1. Úvod – význam biosenzorů v analytické chemii

Biosenzory jsou významná analytická zařízení obsahující složku biologického původu, která ve spojení s fyzikálně chemickým převodníkem zajišťuje určitý stupeň selektivity při analýzách ve složitých biologických směsích. Biologický prvek pracuje v tomto zařízení na principu biokatalytickém nebo na principu vzniku specifické pevné afinitní vazby, a právě tento prvek ovlivňuje specifitu stanovení. V současnosti umožňuje řada instrumentálních metod stanovení stopových koncentrací nejrůznějších složek ve složitých analyzovaných směsích. Je však třeba tyto směsi často složitě připravovat pro analýzu, použít vhodnou separační metodu, případně stanovené sloučeniny derivatizovat, a pak teprve lze citlivě stanovit požadovaný analyt. Tyto kroky jsou časově i finančně náročné. Nedovolují stanovení velkého množství vzorků v krátkém čase. Během analýzy může dojít v průběhu několika přípravných kroků k řadě nepřesností. Jako alternativní stano-

vení se nabízí použití biosenzoru vhodné konstrukce. Nejčastějším typem v praxi používaných biosenzorů jsou amperometrické senzory s peroxidovou elektrodou. Amperometrické biosenzory zaznamenávají změny proudu, které nastanou při biokatalytické reakci. Proud na elektrodě vzniká v případě anodické oxidace peroxidu vodíku<sup>1</sup> či katodické redukce kyslíku, popřípadě peroxidu vodíku.

Použití biosenzoru při analýze složitých směsí však nemusí být vždy výhodou, biologická složka sice zajišťuje vysokou specifitu stanovení, ale ve směsích se mohou vyskytovat látky, které mohou nějakým způsobem ovlivňovat signál na amperometrickém převodníku. Jakým způsobem lze eliminovat tyto rušivé signály a dosáhnout vysoké selektivity, je tématem tohoto článku.

### 2. Interference při analýzách biologických vzorků

Jedním z největších problémů, které doprovází analýzy prováděné pomocí biosenzorů s peroxidovou elektrodou, je přítomnost interferujících látek ve zkoumaném vzorku. Přítomné elektroaktivní interferující látky mohou zvýšit signál, protože dojde k jejich oxidaci souběžně s analytem. Mezi nejčastější snadno oxidovatelné sloučeniny<sup>2</sup>, které se vyskytují v biologických tekutinách, lze zařadit<sup>3</sup> kyselinu askorbovou, kyselinu močovou, močovinu, cystein, dále různá léčiva, jako např. paracetamol, acetaminofen, ampicilin, mannitol, digoxin, aminofylin, cimetidin, dopamin, erytromycin, gentamycin, norepinefrin, penicilin, salicylát aj. Na druhé straně se na povrchu pracovní elektrody může postupně usazovat nános nečistot, neelektroaktivních sloučenin, následkem tohoto procesu je například pokles odezvy signálu v čase<sup>4</sup>. K nepřesnostem při stanovení může také přispět přítomnost téže látky, která vzniká v průběhu katalytické reakce, v analyzovaném biologickém vzorku.

#### 2.1. Řešení interferencí

Hlavním cílem při konstrukci biosenzoru je tedy dosažení vysoké selektivity související s eliminací přítomných interferencí. Tento problém lze řešit různými cestami. Rušivé složky se převádí pomocí vhodné zvolené reakce na formu, která již není elektroaktivní. Glukosový biosenzor s enzymem glukosaoxidase, který zaznamenává množství vzniklého peroxidu vodíku, je možno překrýt tenkou membránou s imobilizovaným enzymem askorbát oxidase<sup>5</sup>. Pro omezení rušivého vlivu glukosy při stanovení jiných disacharidů, např. sacharosy, pomocí amperometrického biosenzoru s pyranosaoxidase lze zvolit klasickou reakci. Předřazením antiinterferenční membrány obsahující enzym hexokinasu dojde v přítomnosti ATP

a  $\text{MgCl}_2$  k fosforylaci glukosy za vzniku glukosa-1-fosfátu<sup>6</sup>. Nejčastěji je povrch pracovní elektrody pokryt různými typy membrán<sup>4</sup>, jejichž úkolem je omezit přístup interferujícím látkám. Interferenci látek na elektrodě lze zabránit samostatnou membránou, která je v těsné blízkosti biosenzoru, ale může být také zvolena vhodná metoda imobilizace, která vytvoří membránu s biokatalytickou vrstvou o optimální selektivitě.

### 3. Imobilizace biorekogniční vrstvy

Při konstrukci biosenzoru se klade největší důraz na imobilizační proces. Výběr imobilizační techniky je rozhodující pro výslednou operační stabilitu, životnost a dobu odezvy biosenzoru. Pro upevnění enzymu k povrchu lze použít fyzikální postupy (adsorpce, enkapsulace či zachycení enzymu ve struktuře matrice) nebo chemické postupy, jako je zesítění enzymu či kovalentní vazba enzymu s membránou nebo povrchem převodníku (obr. 1). Zvolený typ imobilizace má vliv na životnost biosenzoru.

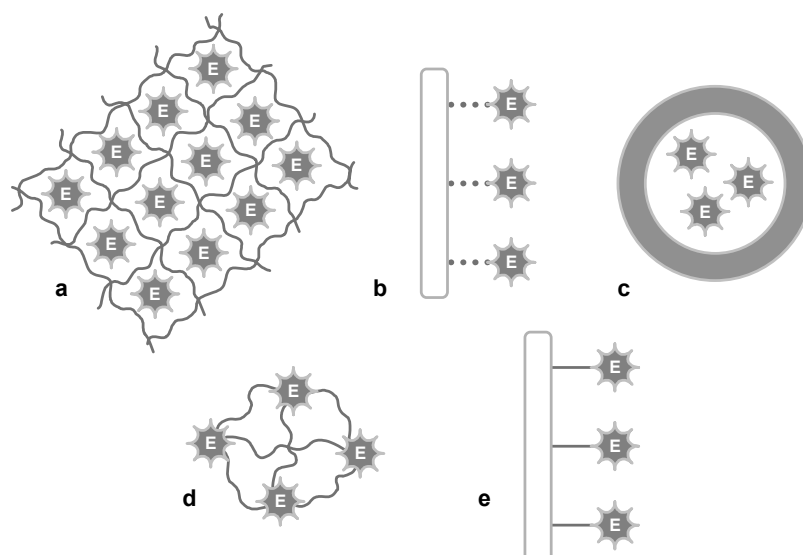
#### 3.1. Fyzikální postupy imobilizace

Nejjednodušším způsobem zachycení komponenty na povrch převodníku je mechanické zachycení. Biokomponenta se nakápne na povrch převodníku a překryje se dialyzační membránou, která zadrží makromolekuly, ale nebrání průniku analytu. Vhodnými materiály pro přípravu dialyzační membrány jsou celulósa, acetylcelulósa, polycarbonáty nebo celofán<sup>7</sup>. Tímto způsobem byly konstruovány biosenzory s tkáňovými řezy či vrstvou tvořenou mikrobiálními buňkami ve formě pasty, ve kterých je řez

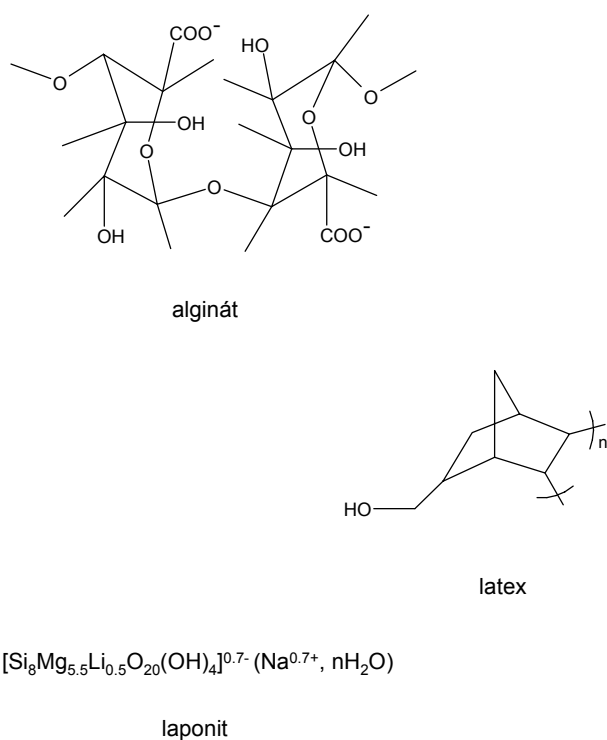
či pasta upevněna k převodníku pomocí polyamidové sítě<sup>8</sup>.

Při adsorpci je enzym poután k povrchu převodníku slabými silami, jako jsou van der Waalovy síly, iontové síly, vodíkové vazby či hydrofobní interakce. Pro lepší stabilitu je doporučováno použít navíc ještě glutaraldehyd k zesítění enzymu a k jeho lepšímu upevnění na povrchu převodníku. Na adsorpční povrch se vedle enzymu může adsorbovat také substrát či kontaminanty a limitovat tak difuzi či způsobit transportní problémy.

Další fyzikální postupy, jako je zachycení enzymu ve struktuře vhodné matrice či gelu a mikroenkapsulace, jsou pro imobilizaci výhodnější. Enzym zůstává volný v roztoku, ale jeho pohyb je omezen strukturou materiálu či gelu (obr. 1). Pórovitost materiálu dovoluje kontakt enzymu se substráty a uvolnění produktu po reakci. Metody jsou vhodné také pro zachycení mikroorganismů, které produkují požadovaný enzym. Ale ani tento způsob imobilizace nezabraňuje rychlé ztrátě aktivity enzymu a také doba odezvy biosenzoru je poměrně dlouhá. Materiál pro zachycení enzymů může být anorganického i organického původu. Z anorganických materiálů se k zachycení biomolekuly používalo koloidní zlato<sup>9</sup>, křemičitanové sklo<sup>10</sup> nebo oxid<sup>11</sup> vanadičný. Nověji se pro fyzikální zachycení enzymu osvědčil laponit<sup>12,13</sup>. Přesné složení laponitu je patrné z obr. 2. Výsledná enzymová vrstva může být ještě stabilizována zesítěním enzymu parami glutaraldehydu<sup>13</sup>. Liu<sup>14</sup> při konstrukci uhlíkové elektrody použil nový anorganický materiál k zachycení glukosaoxidasy, a to koloidní roztok oxidu hlinitého, v literatuře označovaný jako boemit. Vyhnul se tak použití toxického glutaraldehydu při *in vivo* analýze. Chen použil boemit<sup>15</sup> k imobilizaci glukosaoxidasy na platinovou elektrodu. Příkladem matric orga-



Obr. 1. Způsoby imobilizace enzymů; a – zachycení ve struktuře polymeru, b – adsorpce, c – enkapsulace, d – zesítěvání, e – kovalentní vazba



Obr. 2. Chemická struktura některých anorganických a organických matic

nického původu, které mohou sloužit k zachycení enzymů, jsou alginát a latex, jejichž struktury jsou znázorněny rovněž na obr. 2. Alginát je společný výraz pro skupinu kopolymerů obsahující 1,4-vázané  $\beta$ -D-mannuronové a  $\alpha$ -L-guluronové kyselinové zbytky. Gel vzniká spontánně v přítomnosti dvojmocných iontů, jako jsou např. Ca<sup>2+</sup> nebo Mg<sup>2+</sup>, za velmi mírných podmínek. Gel slouží k zachycení nebo k enkapsulaci enzymu. Alginát byl použit při konstrukci biosenzoru<sup>16</sup> k imobilizaci buněk *Rhodococcus sp.*, které produkují enzym alkylhalidohydrolasu (EC. 3.8.1.1) katalyzující přeměnu halogenových uhlovodíků na odpovídající alkoholy a halogenové ionty. Jiným typem organické matrice jsou různé latexy<sup>17</sup>. Latex společně s požadovaným enzymem po nakápnutí na platinovou elektrodu vytvoří matici, která je ve vodě nerozpustná. Kumar<sup>18</sup> použil k imobilizaci cholesteroloxidasy polyvinylovou pryskyřici zakoupenou pod komerčním názvem Formvar.

### 3.2. Chemické postupy imobilizace

Biokomponenta může být navázána na povrch převodníku chemickou vazbou přímo, nebo se imobilizuje na membránu, která se vhodným způsobem připevní na povrch převodníku. Nejstarší typy amperometrických biosenzorů používaly k imobilizaci enzymů obvykle nylonovou síťku<sup>8</sup>, která před imobilizací mohla být navíc aktivována

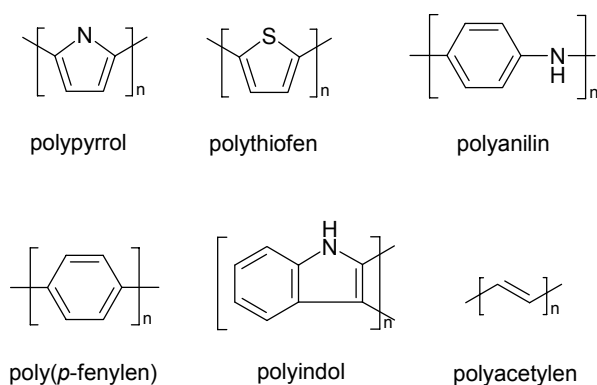
dimethylsulfátem<sup>6</sup> nebo byla ponořena před aktivací glutaraldehydem do roztoku želatiny<sup>19</sup>. Později se jako membrána pro kovalentní imobilizaci enzymů rozšířila celulozoacetátová membrána<sup>20</sup>. Na tyto celulozoacetátové membrány byly enzymy nejčastěji imobilizovány pomocí glutaraldehydu jako síťovadla. Nadbytek glutaraldehydu byl eliminován propláchnutím membrány 0,1 mol l<sup>-1</sup> glycinem<sup>21</sup>. Nověji bylo možné zakoupit řadu membrán komerčně, Mascini použil membránu<sup>22</sup> Biodyne nylon 6-6 (adipová kyselina-hexamethylendiamin) a pyranosaoxidasi navázal na membránu pomocí 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimidu<sup>22</sup>. Jiným typem komerčně dostupné membrány je „Immobilon affinity membrane“<sup>23</sup>, což je hydrofilní polyvinyliden difluoridová membrána. Triacetylcelulosová membrána<sup>24</sup> byla vytvořena pro stanovení sacharosy, glukosy, laktosy a škrobu. Odpovídající enzymy byly opět imobilizovány pomocí glutaraldehydu. K přípravě membrán pro biosenzory se osvědčil polyvinylalkohol, což je hydrofilní, neutrální a biokompatibilní polymer. Připravuje se hydrolyzou polyvinylacetátu ve formě krátkých oligomerů, které po zesíťování vytvoří společně s enzymem konečný polymer. K zesíťování lze použít jednak tvrdé záření, které však může poškodit převodník či biomolekulu, anebo se používají triisokyanáty. Výhodnější je použití komerčně dostupného polyvinylalkoholu s 1,3% podílem styrylbipyridinových skupin<sup>25</sup> (PVA-SbQ), který polymeruje působením ultrafialového světla.

### 3.3. Elektropolymerace

Elektropolymerace je jednou z technik sloužících k tvorbě polymerního filmu na povrchu pracovní elektrody biosenzoru. Základní princip elektropolymerace obvykle spočívá v tom, že monomer určité sloučeniny je elektrochemicky oxidován při vhodném potenciálu za vzniku volných radikálů. Tyto radikály jsou adsorbovány na povrch elektrody a následně dojde k řadě dalších reakcí vedoucích ke vzniku polymerní sítě. Elektrosyntéza polymerních filmů na povrchu elektrody může probíhat za stálé hodnoty potenciálu (potenciostaticky), za stálého proudu (amperostaticky) nebo metodou cyklických změn potenciálu (potenciodynamicky). Pomocí dynamických metod lze dosáhnout tvorby lépe adhezivních, hladkých filmů, statické metody zase umožňují lepší kontrolu tloušťky filmu. Důležitou vlastností je vodivost polymerních vrstev, která umožňuje snadnější přenos elektronů mezi elektrodou a biomolekulami. Z tohoto pohledu lze membrány vzniklé elektropolymerací členit na vodivé a nevodivé.

#### 3.3.1. Vodivé polymery

Vodivé polymery<sup>26</sup> nesou ve své struktuře  $\pi$  elektrony, které povrchu polymeru propůjčují elektrochemické vlastnosti, jako je vysoká elektrická vodivost a nízký ionizační potenciál. Přímé vytvoření polymerního filmu na povrchu pracovní elektrody za mírných podmínek dovoluje zachytit biologické komponenty, jako jsou enzymy, protilátky, fragmenty DNA a dokonce celé živé buňky. Do



Obr. 3. Příklady vodivých polymerů

polymerního filmu mohou být zakomponovány také látky, které se podílejí na biochemické reakci, jako jsou koenzymy, mediátory či stabilizátory. Vlastnosti elektrochemických biosenzorů<sup>26</sup>, které obsahují vodivý polymer, jsou dány třemi základními parametry, a to podkladovým materiálem, tedy povrchem elektrody, charakterem polymeru tedy matrice a vlastnostmi imobilizované komponenty. Samotná elektroda může být zhotovena z řady materiálů, jako je platina, skelný uhlík, zlato, uhlíkové vlákno, TiO<sub>2</sub> či SnO<sub>2</sub>. Na obr. 3 jsou uvedeny nejčastěji používané vodivé polymery<sup>26</sup> pro konstrukci biosenzorů. Široce využívaným polymerem pro imobilizaci enzymů, protilátek a také nukleových kyselin je polypyrrol<sup>27</sup>, který lze snadno připravit z vodných pufovaných roztoků za mírných oxidačních podmínek. Polythiofen je nerozpustný ve vodě a vyžaduje vyšší potenciál pro elektropolymeraci než polypyrrol. Polyanilin vzniká podobně jako polypyrrol, ale pro tvorbu je třeba kyselé prostředí, které nemusí vždy vyhovovat vázaným biomolekulám. Imobilizace biologické složky může probíhat zároveň s tvorbou polymeru, ale také jako krok následný. Pokud je membrána elektrody připravena jako vodivý polymer<sup>26</sup>, je možné dobře kontrolovat některé parametry tohoto vzniklého polymeru: tloušťku vrstvy, množství vloženého enzymu a jeho prostorovou orientaci.

Podobně jako při imobilizování volného enzymu na membránu nebo povrch elektrody lze zvolit pro navázání biologické složky enzymu na vodivý polymer několik způsobů vazby. Enzym může být imobilizován adsorpčními silami, které vzniknou mezi polykationovou maticí oxidovaného polymeru a celkovým negativním nábojem enzymů, který je způsoben vyšší hodnotou pH, než je jeho izoelektrický bod. V takovém případě je množství enzymu, které se může navázat, malé, neboť je limitováno povrchem jedné monovrstvy na vzniklém polymerním povrchu. Tímto způsobem byly připraveny biosenzory pro stanovení glukosy<sup>28,29</sup>, cholesterolu<sup>30</sup> a pyruvátu<sup>31</sup>. Adsorpce enzymu na povrchu může být ještě podpořena násled-

nou elektropolymerací, která však nemusí mít vždy kladný výsledek, neboť může dojít k desorpci enzymu během tohoto procesu či k denaturaci enzymu<sup>32</sup>. Na vodivý polymer může být enzym také imobilizován metodou zesílení s glutaraldehydem. Tímto způsobem byly připraveny biosenzory se salicyláthydrolasou<sup>33</sup>, laktátdehydrogenasou<sup>34</sup> a tyrosinase<sup>35</sup>. Třetím způsobem imobilizace na povrch vodivého polymeru je metoda elektrochemického dopování. Je založena na tom, že polymer má negativní náboj v prostředí, kde pH je vyšší, než je izoelektrický bod enzymu. Enzym je tak dopován do filmu během oxidačního procesu. Touto metodou byly imobilizovány například glukosaoxidasa<sup>29,36,37</sup>, peroxidasa<sup>38</sup> nebo urikasa<sup>39</sup>. Dalším způsobem vazby enzymu na vodivý polymer je tvorba kovalentní vazby. Zde existují dvě cesty pro vytvoření kovalentní vazby mezi enzymem a polymerem. Dvoukroková procedura je založena na zavedení funkčních skupin na povrch polymeru a následně dojde k reakci enzymu s funkčními skupinami polymeru. Druhá cesta je jednodušší a využívá monomer, který již obsahuje funkční skupiny pro tvorbu kovalentní vazby s enzymem. Polymeraci takového monomeru v přítomnosti enzymu dojde ke kovalentnímu spojení biokomponenty s polymerním povrchem. Oba způsoby byly aplikovány pro konstrukci biosenzoru s glukosaoxidase<sup>40–42</sup>. Zachycení enzymu do struktury polymeru je nejvhodnějším způsobem imobilizace biokomponenty. Jedná se o elektrochemickou oxidaci monomeru v přítomnosti enzymu, kdy vzniká polymer, v němž jsou homogenně distribuovány molekuly enzymu v průběhu růstu polymerní vrstvy. Výhodou zachytu enzymu je jednoduchost provedení a reprodukovatelnost jedнокrokové procedury s možností společné imobilizace koenzymů, mediátorů a dalších látek, které jsou potřebné pro biochemickou reakci. Řada výzkumů byla zaměřena na zachycení glukosaoxidasy<sup>43–46</sup>. Tento enzym byl zakorporován do struktury polyanilinového filmu i při nízkých hodnotách<sup>47,48</sup> pH či v prostředí organických rozpouštědel<sup>49</sup>, aniž by došlo k významným ztrátám aktivity enzymu. Do struktury polymeru byly zachyceny také další pro analýzu významné enzymy, jako je peroxidasa<sup>50</sup>, cholesteroloxidasa<sup>51,52</sup>, laktátoxidasa<sup>36</sup>, askorbátoxidasa<sup>53</sup>, polyfenoloxidasa<sup>54</sup>, invertasa<sup>55</sup>, urikasa<sup>56</sup> a další enzymy.

### 3.3.2. Nevodivé polymery

Hlavní předností nevodivých polymerů je jejich schopnost vytvářet membránu, která zvyšuje selektivitu stanovení ve složitých biologických směsích. Jsou součástí multivrstvých membrán biosenzorů, kde vytvářejí bariéru<sup>28,57,58</sup> průchodu elektroaktivním látkám nebo sloučeninám, které na elektrodě ulpívají. Poly(1,2-diaminobenzen) je typický představitel nevodivých<sup>57,58,59</sup> polymerních membrán. Za určitých podmínek další kontrolované elektrochemické oxidace polypyrrolu může dojít k vytvoření nevodivé membrány<sup>60</sup>. Zároveň však i nevodivý film může sloužit k imobilizaci biokomponenty.



#### 4. Ochranné membrány pro zvýšení selektivity

Stanovení významných analytů pomocí amperometrických senzorů s peroxidovou elektrodou může být v biologických vzorcích ovlivněno interferencemi, které způsobují elektroaktivní látky na povrchu elektrody a zvyšují tak analytický signál, nebo naopak ulpíváním makromolekulárních látek na povrchu senzoru, které vede k redukci signálu. Tyto jevy lze korigovat limitováním množství analytu popřípadě jeho vhodným zředěním, anebo předcházet těmto jevům vhodně zvolenou konstrukcí biosenzoru. Pokud ani vhodně zvolená metoda imobilizace biokomponenty na povrch převodníku nezabrání vzniku interferencí, je třeba předřadit imobilizovanému enzymu ještě další membránu, která zabraňuje přístupu elektroaktivních látek k povrchu elektrody.

##### 4.1. Polymerní selektivní membrány

Zabránit přístupu makromolekul k povrchu elektrody umožní tenká selektivní membrána. Nejčastěji se k tomu účelu používá celulozoacetátová membrána<sup>22</sup> o tloušťce asi 20  $\mu\text{m}$ . Sittampalam a Wilson<sup>61</sup> užívají hustou celulozoacetátovou membránu k odstranění vlivu většiny molekul v biologickém vzorku, zatímco peroxid vodíku touto membránou prochází. Takto hustá membrána zabraňovala přístupu molekul k elektrodovému povrchu, ale zároveň značně snižovala signál peroxidu vodíku. Zlepšení vlastností této membrány bylo dosaženo hydrolyzou. Kuhn a Weber<sup>62</sup> publikovali metodu, která popisuje přípravu selektivní celulozoacetátové membrány, která zadržuje molekuly větší jak 5000 Da, ale zároveň poskytuje reprodukovatelný signál reprezentující odezvy malých molekul. Vlastnosti celulozoacetátové membrány byly porovnávány s vlastnostmi membrán<sup>63</sup> z polykarbonátu, polyuretanu a polyethersulfonátu z pohledu řešení interferencí elektroaktivních látek. Bylo zjištěno, že celulozoacetátová membrána je ze všech studovaných membrán nejméně vhodná jako selektivní membrána pro elektroaktivní sloučeniny, neboť nezabrání úplně průchodu kyseliny askorbové k elektrodě a navíc značně snižuje signál peroxidu vodíku. Její vlastnosti se navíc mění se změnou pH, nejlepších výsledků bylo dosaženo při pH 6, ale už hodnota pH 7,4 značně zhoršuje selektivitu membrány.

##### 4.2. Nevodivé polymery jako selektivní membrány

Protože úpravou povrchu platinové elektrody pomocí výše uvedených polymerů bylo dosaženo jen částečných úspěchů, byla zde snaha o vytvoření takových membrán, které by elektroaktivní látky eliminovaly úplně a zároveň přitom nesnižovaly analytický signál, jinak řečeno nezabraňovaly difuzi enzymově vzniklého peroxidu vodíku k povrchu elektrody. Vodivé elektropolymerační membrány, které se používají k imobilizaci enzymů, tyto problémy obvykle neřeší.

Novější nevodivé membrány<sup>64</sup>, které vznikají rovněž elektropolymerací, mají podobné vlastnosti jako vodivé

polymery, navíc ještě nabízejí vysokou selektivitu a reprodukovatelnost. Stejně jako vodivé polymery mohou být matricí pro imobilizaci enzymů. Hlavní výhodou těchto filmů je schopnost eliminovat elektrochemické interference způsobené látkami, jako je kyselina askorbová, močovina, kyselina močová, acetaminofen a řada dalších látek. Semipermeabilní membrána současně zabraňuje ulpívání makromolekul na povrchu elektrody. Nevodivé polymery jsou charakterizovány vysokým měrným odporem, růst polymeru je limitován, vznikající film je tenčí než u vodivého polymeru a dosahuje tloušťky v řádech desítek nanometrů, což ulehčuje difuzi peroxidu vodíku k elektrodě a také difuzi substrátů a produktů k a od imobilizovaného enzymu.

Nevodivé filmy<sup>64</sup> vznikají elektropolymerací fenolů<sup>65</sup> a jejich derivátů, fenyldiaminů a úplnou oxidací pyrrolu. Tabulka I uvádí přehled různých nevodivých polymerů a jejich použití pro konkrétní stanovení. Vedle fenolů může dojít také k polymerizaci dalších fenolových derivátů<sup>64</sup> jako např. 3-nitrofenolu, pyrogallolu, 4-hydroxybenzensulfonové kyseliny a bromfenolové modři. Bartlett udává<sup>66</sup>, že elektropolymerizací fenolu na platinové elektrodě vzniká tenký film o tloušťce 38 nm. Součástí vodného roztoku fenolu byla glukosaoxidasa, vzniklý nevodivý film zaručoval difuzi substrátu a produktu k a od enzymu a zároveň zabraňoval interferencím elektroaktivních látek. Nakabayashi testoval pět různých derivátů<sup>67</sup> fenolu, z nichž se jako nejvhodnější pro stanovení glukosy osvědčil nevodivý film vzniklý polymerací 3-aminofenolu. Pokud se k polymeraci zvolí monomery s určitými funkčními skupinami, může být enzym během polymerace kovalentně imobilizován do struktury nevodivého filmu. Glukosaoxidasa může být kovalentně navázána<sup>68</sup> na volné aminoskupiny polytyraminového filmu pomocí 1-ethyl-3(3-dimethylaminopropyl)karbodiimidu hydrochloridu a *N*-hydroxysukcinimidu.

Další skupina nevodivých polymerů vzniká elektropolymerací fenyldiaminů. Nejčastěji je k elektropolymeraci volen 1,2-diaminobenzen<sup>69,70</sup>. Film poly(1,2-diaminobenzenu) byl využit při konstrukci biosenzoru<sup>71</sup> pro *in vivo* stanovení L-laktátu a glukosy v mozku krys. Jedním z hlavních problémů, které vznikají u implantovatelných biosenzorů<sup>72</sup>, je tvorba fibrinu při kontaktu zařízení s krví. Tento problém lze řešit společnou imobilizací glukosaoxidasy a heparinu do struktury nevodivého poly(1,2-diaminobenzenu). Daily<sup>73</sup> pokryl elektrodu tenkým filmem poly(1,3-diaminobenzenu), aby nedocházelo k nánosům makromolekulárních látek na povrchu elektrody. Elektroda byla chráněna od interferencí v prostředí plasmy, krevního séra či moče, ne však v plné krvi. Pro zachycení glukosaoxidasy byla zvolena polymerní nevodivá matrice, která vznikla elektropolymerací 1,4-diaminobenzenu<sup>74</sup>. Nevodivý polymer, který vzniká elektropolymerací *p*-chlorfenylaminu<sup>75</sup>, významně redukuje vliv elektroaktivních sloučenin.

Polypyrrolové filmy se řadí mezi vodivé polymery, jejich další oxidací<sup>76</sup> na elektrodě vznikají nevodivé filmy v literatuře označované „overoxidized pyrrol“. Vodivý

Tabulka I

Aplikace amperometrických biosenzorů založených na nevodivých polymerech

Typ monomeru	Aplikace – komentář	Lit.
<i>Fenolové filmy</i>		
Fenol	elektropolymerace na Pt-elektrodě, eliminuje interference elektroaktivních látek	77
Fenol	elektropolymerace 25 mmol l <sup>-1</sup> fenolu, potenciál v rozsahu 0,00–0,95V, vodné prostředí v přítomnosti GOD, tloušťka filmu 38 nm, stanovení glukosy, eliminuje interference elektroaktivních látek	66
3-Aminofenol	elektropolymerace v přítomnosti GOD, senzor minimalizuje interference kyseliny močové, kyseliny askorbové	67
Fenol Acetaminofen 1,2-DHB 1,3-DHB 1,4-DHB 4-Aminofenol 1,3,5-THB 1,2,3-THB	elektropolymerace na Pt-elektrodě, selektivní a rychlá odezva, současná imobilizace enzymu	78
Fenol+tyramin	současná polymerace fenolu a monomeru, který má funkční skupiny – tyraminu, zavedení funkčních skupin umožní kovalentní vazbu mezi enzymem a maticí, vazba pomocí 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)karbodiimidu hydrochloridu a <i>N</i> -hydroxysukcinimidu	68
Fenol Dopamin	elektroda byla pokryta filmem v prostředí 5 mmol l <sup>-1</sup> fenolu nebo 5 mmol l <sup>-1</sup> dopaminu při polarizačním napětí +0,65 V po dobu 1–2 h, byly studovány interference askorbátu a 4-aminofenonu glukosový senzor vznikl imobilizováním GOD na vzniklý film pomocí glutaraldehydu, interference paracetamolu byly potlačeny	79
<i>Fenylendiaminové filmy</i>		
1,2-DAB	stanovení glukosy v lidském krevním séru, GOD byla imobilizována s BSA glutaraldehydem na povrch filmu, dobrá opakovatelnost stanovení, antiinterferenční vlastnosti se zhoršují s časem v důsledku špatné stability polymeru, senzor je stabilní 45 dní při denním použití	80
1,2-DAB	stanovení glukosy v plné krvi <i>in vivo</i> monitoring, enzym zachycen v polymerní matici, vnější membrána nafion, interference nejsou úplně uspokojivé, čas odezvy: 33±13 s	81
1,2-DAB	stanovení glukosy a laktátu v mozku krysy, <i>in vivo</i> , interference proteinů a elektroaktivních látek byly eliminovány	71
1,2-DAB	stanovení glukosy v krevním séru, enzym byl zachycen v sol-gelu na povrchu 1,2-DAB a stabilizován glutaraldehydem, askorbát a urát byly eliminovány z 99,6 %, doba odezvy 15 s, linearita do 2 mmol l <sup>-1</sup> glukosy	82
1,2-DAB	stanovení laktátu v krevním séru, jedнокroková příprava, vliv 0,1 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu, 0,08 mmol l <sup>-1</sup> cysteinu, 0,5 mmol l <sup>-1</sup> urátu a 0,2 mmol l <sup>-1</sup> paracetamolu byl eliminován, doba odezvy 4–5 s	83
1,2-DAB	stanovení glutamátu v mikrodialyzátu z mozku, detekční limit 0,3 μmol l <sup>-1</sup> , lineární odezva do 30 μmol l <sup>-1</sup> , eliminuje interference 0,5 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu	84
1,3-DAB	stanovení glukosy v pufu, moči, krevním séru a v krvi, eliminace interferencí, ne však v plné krvi	73
1,3-DAB	stanovení glukosy v krevním séru, film 1,3-DAB vznikl v přítomnosti GOD a nafionu, pro dosažení selektivity byla vytvořena druhá vrstva 1,3-DAB, vnější membrána PVC, stanovení glukosy do 2,7 mmol l <sup>-1</sup> , eliminace interferencí do 0,125 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu, 0,33 mmol l <sup>-1</sup> urátu a 0,13 mmol l <sup>-1</sup> paracetamolu, doba odezvy 37 s	85

Tabulka I  
pokračování

Typ monomeru	Aplikace – komentář	Lit.
1,3-DAB	monitorování laktátu <i>in vivo</i> , LO zachycena v polymeru, vnější membrána polyuretan, stanovení laktátu do 0,3 mmol l <sup>-1</sup> , eliminace interferencí askorbátu, cysteinu, urátu a paracetamolu ve fyziologických koncentracích, doba odezvy 20 s	86
1,3-DAB	stanovení laktátu v krevní plasmě, LO byla zachycena v polymeru, vnější membrána PVC, stanovení do 0,3 mmol l <sup>-1</sup> laktátu, eliminace interferencí do 0,125 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu, 0,33 mmol l <sup>-1</sup> urátu a 0,13 mmol l <sup>-1</sup> paracetamolu, doba odezvy 60 s	87
1,3-DAB	stanovení kreatininu v krevním séru, kreatinasa a sarkosinoxidasa byly zachyceny v polymeru, vnější membrána HEMA/naftion – ochrana před makromolekulami, doba odezvy 1 min, eliminace vlivu 0,16 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu, 0,16 mmol l <sup>-1</sup> paracetamolu	88
1,3-DAB/resorcinol	stanovení galaktosy v krevním séru, limit detekce 0,1 mmol l <sup>-1</sup> , elektroda nejprve pokryta naftionem, pak elektropolymerace, enzym imobilizován pomocí glutaraldehydu, doba odezvy 18 s, bylo eliminováno 99,82 % interferencí askorbátu, 99,97 % urátu a 99,89 % paracetamolu	89
1,3-DAB/resorcinol	stanovení hypoxantinu ve zředěném rybím extraktu, enzym byl imobilizován na elektrodě pomocí glutaraldehydu, pak byla provedena polymerace, doba odezvy 2 minuty, lineární rozsah: 5–300 μmol l <sup>-1</sup> , eliminace interferencí urátu	90
1,4-DAB	stanovení glukosy, GOD zachycena v polymeru, lineární rozsah do 6 mmol l <sup>-1</sup> , doba odezvy méně jak 4 s, byly eliminovány interference laktátu, sacharosy a močoviny	74
<i>p</i> -Chlorfenylamin	stanovení glukosy, senzor eliminuje interference elektroaktivních látek, vnitřní vrstva naftionu navíc zvyšuje stabilitu, lineární rozsah do 10 mmol l <sup>-1</sup> , stanovení s korelačním koeficientem 0,9988	75
<i>„Overoxidized pyrrol“</i>		
PPY <sub>ox</sub>	stanovení glukosy v krevním séru, polypyrrol vznikl v 10 mmol l <sup>-1</sup> KCl ve vodném roztoku (tloušťka 0,67 μm) a pak dále oxidován ve fosfátovém pufru, doba odezvy 4 s, senzor eliminuje běžné interference	91
PPY <sub>ox</sub>	stanovení glukosy v živém králíku, senzor připraven stejným způsobem jako v [91], eliminace interferencí do 0,5 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu, 0,1 mmol l <sup>-1</sup> cysteinu a 0,4 mmol l <sup>-1</sup> urátu, kontinuální stanovení pomocí implantované elektrody	92
PPY <sub>ox</sub>	stanovení glukosy v nealkoholických nápojích, senzor připraven jako [91], lineární rozsah do 500 mmol l <sup>-1</sup> byl zajištěn druhou imobilizací volného enzymu ve vnější vrstvě	93
PPY <sub>ox</sub>	stanovení glukosy v krevním séru, zachycení GOD v PPY <sub>ox</sub> v přítomnosti glutaraldehydu a BSA, doba odezvy 1,2±0,4 s, byl eliminován vliv askorbátu (0,1 mmol l <sup>-1</sup> ), cysteinu (0,08 mmol l <sup>-1</sup> ), urátu (0,5 mmol l <sup>-1</sup> ) a paracetamolu (0,2 mmol l <sup>-1</sup> )	76
PPY <sub>ox</sub>	stanovení cholesterolu ve zředěném séru, polypyrrolový film vznikl ve fosfátovém pufru s KCl, pH 7,0 a pak jeho další oxidací ve fosfátovém pufru, signál askorbátu a urátu se snížil na 20 resp. 15 % původního signálu	52
PPY <sub>ox</sub>	stanovení fruktosy v dietních potravinách, D-fruktosodehydrogenasa byla zachycena v polymerním filmu společně s mediátorem na Pt-elektrodě, druhá vrstva byla vytvořena bez mediátoru s pomocí glutaraldehydu a BSA, doba odezvy 8–15 s, lineární rozsah 0,1–0,8 mmol l <sup>-1</sup> , při stanovení 0,198 mmol l <sup>-1</sup> fruktosy byl vliv 0,2 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu 10 %	94

Tabulka I  
pokračování

Typ monomeru	Aplikace – komentář	Lit.
<i>Jiné nevodivé polymery</i>		
5-Amino-1-naftol	stanovení glukosy, elektropolymerace v 5 mmol l <sup>-1</sup> 5-amino-1-naftolu (rozpuštěný v 0,1 mol l <sup>-1</sup> NaCl, pH 1, upraveno koncentrovanou HCl) při potenciálu +0,65 V proti Ag/AgCl elektrodě po dobu 30 min, na tuto membránu aplikována elektropolymerací další imobilizační membrána GOD v 1,3-DAB, senzor má vysokou citlivost k H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a eliminuje interference elektroaktivních látek (kyselina askorbová, acetaminofen)	95
2,3-DAN 1,5-DAN 1,8-DAN 5-Amino-naftol	byla sledována odezva H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na elektrodě potažené vrstvou polymeru a vliv interference 0,1 mmol l <sup>-1</sup> askorbátu, 0,1 mmol l <sup>-1</sup> acetaminofenu a 0,3 mmol l <sup>-1</sup> urátu, elektropolymerace byla prováděna v 5 mmol l <sup>-1</sup> roztocích monomerů v dusíkové atmosféře při konstantním potenciálu +0,65 V proti Ag/AgCl po dobu 15 min, tyto filmy měly nižší průchodnost pro interference než polyfenylenové membrány	96
Eugenol	stanovení dopaminu v přítomnosti kyseliny askorbové, Pt elektroda byla pokryta filmem polyeugenolu metodou cyklické voltametrie v alkalickém prostředí	97
Eugenol	stanovení NO, selektivní membrána byla připravena elektropolymerací eugenolu v alkalickém prostředí cyklickou voltametrií, selektivita vůči nitritu, askorbátu, dopaminu při potenciálu 830 mV vůči Ag/AgCl	98

DHB – dihydroxybenzen, THB – trihydroxybenzen, DAB – diaminobenzen, PPY<sub>ox</sub> – „overoxidized pyrrol“, DAN – diaminonaftalen, GOD – glukosaoxidasa, LO – laktát oxidasa, Pt – platina, BSA – hovězí sérový albumin, PVC – polyvinylchlorid

film polypyrrolu slouží k imobilizaci enzymů, stejně jako „overoxidized pyrrol“, který navíc zlepšuje selektivitu konstruovaného biosenzoru. Tento nevodivý film umožňuje stanovení glukosy v mikromolárních koncentracích za přítomnosti fyziologických koncentrací askorbátu, urátu, cysteinu a acetaminofenu.

Substituované sloučeniny naftalenu<sup>96</sup> jsou také schopné vytvářet nevodivé filmy, které mohou poskytnout ochranu před vlivem elektroaktivních látek. Byla zkoumána celá řada derivátů: 2,3-diaminonaftalen, 1,5-diaminonaftalen, 1,8-diaminonaftalen, 5-amino-1-naftol. Polymery těchto derivátů snižují analytický signál na elektrodě, a to jak peroxidu vodíku, tak i interferenčních látek: askorbátu, urátu či acetaminofenu. Selektivní vrstva na Pt elektrodě vznikne také elektropolymerací 4-allyl-2-methoxyfenolu (eugenolu) v alkalickém prostředí cyklickou voltametrií. Takto modifikovaný povrch slouží pro stanovení dopaminu<sup>97</sup> v přítomnosti kyseliny askorbové či stanovení oxidu dusnatého<sup>98,99</sup>.

## 5. Difuzní membrány a biokompatibilita

Konstrukce amperometrických biosenzorů je obvykle multivrstvá, kromě biorekogniční vrstvy nesoucí enzym a ochranné vrstvy, která zabraňuje přístupu elektroaktivních látek k elektrodě, jsou biosenzory navíc často překryty ještě vnější membránou. Substráty přistupují

k membránovému systému konvenční difuzí z analyzovaného roztoku. Rychlost tohoto přístupu závisí převážně na rychlosti a způsobu míchání, nebo na rychlosti průtoku měřicí celou. Přes vnější membránu do prostoru enzymové matrice procházejí substráty a vystupují produkty enzymové reakce difuzí. Koncentrace analytu v enzymové matrici je odlišná od koncentrace v měřeném vzorku a je ovlivněna difuzí, tedy vlastnostmi vnější membrány. Na výsledný analytický signál má tedy vliv jak rychlost enzymové reakce, tak difuze, která určí, jaká část analytu se dostane do enzymové matrice. Vnější membrána musí být kompatibilní s prostředím, ve kterém má biosenzor pracovat. Jiné nároky jsou kladeny na vlastnosti vnější membrány, pokud bude pracovat ve vodném prostředí a jiné, pokud bude implantována do živého organismu. Při implantování biosenzoru do živého organismu může nastat nepříznivá reakce organismu na povrchovou vrstvu zařízení. V organismu tím může dojít k zánětlivé reakci, zarůstání zařízení do tkáně. Tyto jevy zatěžují organismus a na druhé straně také poškozují a znehodnocují vlastní stanovení.

Pokud má mít biosenzor dlouhou životnost při analýze biologických směsí, musí být překryt vnější membránou, která zamezí ulpívání makromolekul na svém povrchu. Při konstrukci biosenzoru je vhodné zvolit pro vnější membránu takový materiál, který by bránil růstu mikroorganismů na svém povrchu. Přítomnost mikroorganismů často vede ke spotřebovávání kyslíku v okolí membrány a tím i k nedostatečné difuzi kyslíku do enzymové vrstvy,

což může mít za následek ovlivnění enzymové reakce.

Aplikace vnější membrány při konstrukci biosenzoru zlepšuje jeho linearitu a prodlužuje životnost<sup>100</sup>. Vnější membrána také zajišťuje preventivní ochranu před interferencemi a prodlužuje operační stabilitu při kontinuálním monitorování. Pro přípravu vnější membrány byla často volena polyuretanová vrstva<sup>15</sup>, která má hydrofóbní biokompatibilní charakter. Nověji se pro přípravu vnější membrány použil hydrofilní polyuretan<sup>101</sup>, který je navíc vhodný také pro imobilizaci biomolekul. Jako vnější membrána se osvědčily další materiály, jako je naftion<sup>102</sup>, polykarbonát<sup>103</sup>, silikonový kaučuk<sup>104</sup>, silikonová porézní membrána<sup>105</sup> či perfluorkarbonát<sup>106</sup>. Han vytvořil nové typy vnějších membrán<sup>100</sup> pro stanovení glukosy jak v pufrovaném roztoku, tak také v krevním séru. Nové membrány vznikly smícháním hydrofilního polyuretanu (HPU) s kopolymerem polyvinylalkohol/vinylbutyralu (PVAB) v různých poměrech. Jako optimální poměr HPU:PVAB byl pro stanovení glukosy v krevním séru nalezen poměr 3:2.

Největší komplikace při stanovení látek nastávají, pokud se analyzuje plná krev. Tyto biosenzory mají obvykle životnost pouze několik dní a dobu odezvy pár minut<sup>107</sup>. Matuszewski upravil vnější membránu<sup>108</sup> při analýze v plné krvi ponořením polypropylenové membrány do směsi různých polyoxyethylenetherů (Triton X-100).

## 6. Závěr

Od zkonstruování prvního biosenzoru uplynulo víc jak padesát let. Na počátku byl enzym a převodník, tento základ zůstává, jen dnešní biosenzory jsou mnohem inteligentnější, přesnější, selektivnější, rychlejší a miniaturnější. Všude kolem v přírodě, v rostlinách a živých organismech působí tisíce enzymů, které katalyzují veškeré projevy života. Z této zásobárny enzymů čerpáme, pokud zamýšlíme konstruovat konkrétní biosenzor pro stanovení konkrétní látky. Podle průběhu a typu analytické reakce, kterou enzym katalyzuje, je pak volen optimální převodník. Zkušenosti víc jak padesátileté nám dnes nabízejí nejrůznější metody imobilizace biorekogniční vrstvy, ochrany před vlivem interferencí a volby optimálních podmínek pro difuzi látek. Pro široké uplatnění biosenzorů v praxi bylo zapotřebí zajistit dostatečnou dostupnost levných systémů pro jejich produkci. Vycházelo se především ze zkušeností elektronického průmyslu, kde výroba obdobných součástek byla dobře zvládnuta. Konstrukce amperometrických biosenzorů je velmi blízká této oblasti.

Dnes se při konstrukci biosenzorů začíná uplatňovat mikrosystémová technologie, která zahrnuje výrobu miniaturních zařízení rozměrů menších jak 1 mm. Do popředí zájmu se dostává při konstrukci biosenzorů také nanotechnologie. V budoucnu lze očekávat integrované systémy, které budou na jediném čipu obsahovat několik různých biosenzorů, včetně průtokového systému, kalibrátorů a vyhodnocovacího systému.

*Autoři tímto děkují MŠMT za podporu v rámci výzkumného záměru č. MSM 6198959216.*

## LITERATURA

- Gülce H., Gülce A., Yildiz A.: *Anal. Sci.* 18, 147 (2002).
- Moatti-Sirat D., Reach G., Velho G.: *Biosens. Bioelectron.* 7, 345 (1992).
- Kost G. J., Nguyen T. H., Tang Z.: *Arch. Pathol. Lab. Med.* 124, 1128 (2000).
- Curulli A., Palleschi G.: *Proceedings of The 2nd Workshop on Chemical Sensors and Biosensor*, 2000, s. 439–444.
- Anzai J., Takeshita H., Kobayashi Y., Osa T., Hoshi T.: *Anal. Chem.* 70, 811 (1998).
- Petrivalský M., Skládal P., Macholán L., Volc J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 1126 (1994).
- Park K.-Y., Kim H.-J., Kim W.-Y., Jeong Y.-S., Lee Y.-S.: *Bull. Korean Chem. Soc.* 22(9), 1049 (2001).
- Macholán L., Chmelíková B.: *Anal. Chim. Acta* 185, 187 (1986).
- Crombliss A. L., Stonehuerner J., Henkens R., O'Daly J. P., Zhao J.: *New. J. Chem.* 18, 327 (1994).
- Ellerby L. M., Nishida C. R., Nishida F., Yamanaka S. A., Dunn B., Valentine J. S., Zink J. I.: *Science* 255, 1113 (1992).
- Glezer V., Lee O.: *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2533 (1993).
- Besombes J. L., Labbé P., Reverdy G.: *Journées d'automne de la Société Française de Chimie, Lyon, France* (1993).
- Poyard S., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Cosnier S., Labbe P., Besombes J. L.: *Sens. Actuators*, B 33, 44 (1996).
- Liu Z., Liu B., Zhang M., Kong J., Deng J.: *Anal. Chim. Acta* 392, 135 (1999).
- Chen X., Hu Y., Wilson G. S.: *Biosens. Bioelectron.* 17, 1005 (2002).
- Peter J., Hutter W., Stöllnberger W., Hampel W.: *Biosens. Bioelectron.* 11, 1215 (1996).
- Cosnier S., Szunerits S., Marks R.S., Novoa A., Puech L., Perez E., Rico-Lattes I.: *Talanta* 55, 889 (2001).
- Kumar H., Kumar A., Kumari P., Jyotirmai S., Tulsani N. B.: *Biotechnol. Appl. Biochem.* 30, 231 (1999).
- Švitel J., Čurilla O., Tkáč J.: *Biotechnol. Appl. Biochem.* 27, 153 (1998).
- Mutlu M., Piskin E.: *Proc. Ist National Macromolecules Symposium, Ankara* (1983).
- Esti M., Volpe G., Massignan L., Compagnone D., La Notte E., Palleschi G.: *J. Agric. Food Chem.* 46, 4233 (1998).
- Mascini M., Mazzei F., Moscone D., Calabrese G., Benedetti M. M.: *Clin. Chem.* 33, 591 (1987).
- Scarciglia L., Compagnone D., Federici G., Palleschi

- G.: *Analysis* 26, 219 (1998).
24. Watanabe E., Takagi M., Takei S., Hoshi M., Shu-Gui C.: *Biotechnol. Bioeng.* 38, 99 (1991).
  25. Mizutani F., Yabuki S., Iijima S.: *Electroanalysis* 13, 370 (2001).
  26. Vidal J.-C., Garcia-Ruiz E., Castillo J.-R.: *Microchim. Acta* 143, 93 (2003).
  27. Vernitskaya T. V., Efimov O. N., : *Russ. Chem. Rev.* 66, 443 (1997).
  28. Dicks J. M., Cardosi M. F., Turner A. P. F., Karube I.: *Electroanalysis* 5, 1 (1993).
  29. Mu S. L., Xue H. G.: *Sens. Actuators, B* 31, 155 (1996).
  30. Kumar A., Rajesh, Chaubey A., Grover S. K., Malhotra B. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 3486 (2001).
  31. Gajovic N., Habermuller K., Warsinke A., Schuhmann W., Scheller F. W.: *Electroanalysis* 11, 1377 (1999).
  32. Hämmerle M., Schuhmann W., Schmidt H.-L.: *Sens. Actuators, B* 6, 106 (1992).
  33. Milagres B. G., Neto G. O., Kubota L. T., Yamanaka H.: *Anal. Chim. Acta* 347, 35 (1997).
  34. Chaubey A., Gerard M., Singhal R., Singh V. S., Malhotra B. D.: *Electrochim. Acta* 46, 723 (2000).
  35. Mc Ardle F. A., Persaud K. C.: *Analyst* 118, 419 (1993).
  36. Trojanowicz M., Geschke O., Krawczynski V., Krawczyk T.: *Sens. Actuators, B* 28, 191 (1995).
  37. Rüdél U., Geschke O., Cammann K.: *Electroanalysis* 8, 1135 (1996).
  38. Yifei Y., Shaolin M.: *J. Electroanal. Chem.* 432, 71 (1997).
  39. Shaolin M., Jinqing K., Jianbing Z.: *J. Electroanal. Chem.* 334, 121 (1992).
  40. Schuhmann W.: *Synth. Met.* 41-43, 429 (1991).
  41. Yon Hin B. F. Y., Smolander M., Crompton T., Lowe C. R.: *Anal. Chem.* 65, 2067 (1993).
  42. Yon Hin B. F. Y., Lowe C. R.: *J. Electroanal. Chem.* 374, 167 (1994).
  43. Vidal J. C., Garcia E., Castillo J. R.: *Biosens. Bioelectron.* 13, 371 (1998).
  44. Sung W. J., Bae Y. H.: *Anal. Chem.* 72, 2177 (2000).
  45. Habermuller K., Schuhmann W.: *Electroanalysis* 18, 1281 (1998).
  46. Reiter S., Habermuller K., Schuhmann W.: *Sens. Actuators, B* 79, 150 (2001).
  47. Cooper J. C., Hall E. A. H.: *Biosens. Bioelectron.* 7, 473 (1992).
  48. Skinner N. G., Hall E. A. H.: *J. Electroanal. Chem.* 420, 179 (1997).
  49. Compagnone D., Federici G., Bannister J. V.: *Electroanalysis* 7, 1151 (1995).
  50. Tatsuma T., Gondaira M., Watanabe T.: *Anal. Chem.* 64, 1183 (1992).
  51. Trettnak W., Lioni I., Mascini M.: *Electroanalysis* 5, 753 (1993).
  52. Vidal J. C., Garcia E., Castillo J. R.: *Anal. Chim. Acta* 385, 213 (1999).
  53. Uchiyama S., Hasebe Y., Tanaka M.: *Electroanalysis* 9, 176 (1997).
  54. Xue H. G., Shen Z. Q.: *Talanta* 57, 289 (2002).
  55. Kizilyar N., Akbulut U., Toppare L., Ozden M. Y., Yagci Y.: *Synth. Met.* 104, 45 (1999).
  56. Dobay R., Harsanyi G., Visy C.: *Anal. Chim. Acta* 385, 187 (1999).
  57. Vidal J. C., Garcia E., Castillo J. R.: *Sens. Actuators, B* 57, 219 (1999).
  58. Vidal J. C., Garcia E., Castillo J. R.: *Electroanalysis* 13, 229 (2001).
  59. Vidal J. C., Garcia E., Mendez S., Yarnoz P., Castillo J. R.: *Analyst* 124, 319 (1999).
  60. Palmisano F., Centonze D., Malitesta C., Zambonin P. G.: *Anal. Chem.* 67, 2207 (1995).
  61. Sittampalam G., Wilson G. S.: *Anal. Chem.* 55, 1608 (1983).
  62. Kuhn L. S., Weber S. G., Ismail K. Z.: *Anal. Chem.* 61, 303 (1989).
  63. Alp B., Mutlu S., Mutlu M.: *Food Res. Int.* 33, 107 (2000).
  64. Yuqing M., Jianrong C., Xiaohua W.: *Trends Biotechnol.* 22, 227 (2004).
  65. Nakabayashi Y., Yoshikawa H.: *Anal. Sci.* 16, 609 (2000).
  66. Bartlett P. N., Cooper J. M.: *J. Electroanal. Chem.* 362, 1 (1993).
  67. Nakabayashi Y., Wakuda M., Imai H.: *Anal. Sci.* 14, 1069 (1998).
  68. Situmorang M., Gooding J. J., Hibbert D. B., Barnett D.: *Biosens. Bioelectron.* 13, 953 (1998).
  69. Jang D. H., You Y. S., Oh S. M.: *Bull. Korean Chem. Soc.* 16, 392 (1995).
  70. Somasundrum M., Aoki K.: *J. Electroanal. Chem.* 530, 40 (2002).
  71. Yao T., Yano T., Nanjyo Y., Nishino H.: *Anal. Sci.* 19, 61 (2003).
  72. Wang J., Chen L., Hocevar S. B., Ogorevc B.: *Analyst* 125, 1431 (2000).
  73. Daly D. J., Sullivan C. K. O., Guilbault G. G.: *Biochem. Soc. Trans.* 28, 89 (2000).
  74. Ekinici E., Karagözler A. A., Karagözler A. E.: *Synth. Met.* 79, 57 (1996).
  75. Xu J.-J., Yu Z.-H., Chen H.-Y.: *Anal. Chim. Acta* 463, 239 (2002).
  76. Guerrieri A., De Benedetto G. E., Palmisano F., Zambonin P. G.: *Biosens. Bioelectron.* 13, 103 (1998).
  77. Carelli I., Chiarotto I., Curulli A., Palleschi G.: *Electrochim. Acta* 41, 1793 (1996).
  78. Eddy S., Warriner K., Christie I., Ashworth D., Purkiss C., Vadgama P.: *Biosens. Bioelectron.* 10, 831 (1995).
  79. Christie I. M., Vadgama P.: *Anal. Chim. Acta* 274, 191 (1993).
  80. Sasso S. V., Pierce R. J., Walla R., Yacynych A. M.: *Anal. Chem.* 62, 1111 (1990).

81. Moussy F., Harrison D. J., O'Brien D. W., Rajotte R. V.: *Anal. Chem.* **65**, 2073 (1993).
82. Yao T., Takashima K.: *Biosens. Bioelectron.* **13**, 67 (1998).
83. Palmisano F., Centonze D., Zambonin P. G.: *Biosens. Bioelectron.* **9**, 471 (1994).
84. Berners M. O. M., Boutelle M. G., Fillenz M.: *Anal. Chem.* **66**, 2017 (1994).
85. Abdel-Hamid I., Atanasov A., Wilkins E.: *Anal. Chim. Acta* **313**, 45 (1995).
86. Marzouk S. A. M., Cosofret V. V., Buck R. P., Yang H., Cascio W. E., Hassan S. S. M.: *Talanta* **44**, 1527 (1997).
87. Yang Q., Atanasov P., Wilkins E.: *Biosens. Bioelectron.* **14**, 203 (1999).
88. Madaras M. B., Buck R. P.: *Anal. Chem.* **68**, 3832 (1996).
89. Manowitz P., Stoecker P. W., Yacynych A. M.: *Biosens. Bioelectron.* **10**, 359 (1995).
90. Nguyen A.-L., Luong J. H. T., Yacynych A. M.: *Biotechnol. Bioeng.* **37**, 729 (1991).
91. Centonze D., Guerrieri A., Malitesta C., Palmisano F., Zambonin P. G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **342**, 729 (1992).
92. Palmisano F., Centonze D., Guerrieri A., Zambonin P. G.: *Biosens. Bioelectron.* **8**, 393 (1993).
93. Centonze D., Zambonin C. G., Palmisano F.: *J. AOAC Int.* **80**, 829 (1997).
94. Garcia C. A. B., de Oliveira Neto G., Kubota L. T.: *Anal. Chim. Acta* **374**, 201 (1998).
95. Chung T. D.: *Bull. Korean Chem. Soc.* **24**, 291 (2003).
96. Murphy L. J.: *Anal. Chem.* **70**, 2928 (1998).
97. Ciszewski A., Milczarek G.: *Anal. Chem.* **71**, 1055 (1999).
98. Hrbáč J., Gregor Č., Machová M., Králová J., Bystroň T., Číž M., Lojek A.: *Bioelectrochemistry* **71**, 46 (2007).
99. Patel B. A., Arundell M., Parker K. H., Yeoman M. S., O'Hare D.: *Anal. Chem.* **78**, 7643 (2006).
100. Han J. H., Taylor J. D., Kim D. S., Kim Y. S., Kim Y. T., Cha G. S., Nam H.: *Sens. Actuators, B* **123**, 384 (2007).
101. Cho Y. A., Lee H. S., Cha G. S., Lee Y. T.: *Biosens. Bioelectron.* **14**, 435 (1999).
102. Sun L.-X., Xu F., Okada T.: *Talanta* **47**, 1165 (1998).
103. Maines A., Ashworth D., Vadgama P.: *Anal. Chim. Acta* **333**, 223 (1996).
104. Schüler R., Wittkamp M., Chemnitz G.-C.: *Analyst* **124**, 1181 (1999).
105. Piechotta G., Alberts J., Hintsche R.: *Biosens. Bioelectron.* **21**, 802 (2005).
106. Matsumoto T., Ohashi A., Ito N., Fujiwara H., Matsumoto T.: *Biosens. Bioelectron.* **16**, 271 (2001).
107. Genshaw M. A.: *Clin. Chem.* **34**, 1717 (1988).
108. Matuszewski W., Trojanowicz M., Lewenstam A.: *Anal. Sci.* **10**, 423 (1994).

**L. Zajoncová and K. Pospíšková** (*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Palacký University, Olomouc, Czech Republic*): **Membranes for Amperometric Biosensors**

Biosensors consist of a biological entity that recognizes the target analyte and the transducer that translates the biorecognition event into an electrical signal. The use of biological materials as recognizing elements imparts to biosensors the ability to specifically respond to the analyte of interest, distinguishing it from structurally similar compounds. Amperometric biosensors are based on measurements of the electric current resulting from the oxidation or reduction of an electroactive species, by keeping a constant potential at the working electrode. Enzymes can be immobilized in a thin layer on the transducer surface. Besides the reactive layer or membrane many biosensors contain one or several inner or outer membranes with different functions. The protective inner membrane may decrease the influence of interfering species. The outer membrane serves as a diffusion-limiting barrier to the enzyme substrate. Biosensors are considered biocompatible if their implantation does not affect normal functioning of the host medium and, vice versa, the host medium does not materially affect their normal operation. The present review focuses on the immobilisation techniques and preparation and utilization of protective inner and outer diffusion-limiting membranes of amperometric biosensors.

## RNA INTERFERENCE A PRAKTICKÉ ASPEKTY JEJÍHO VYUŽITÍ

KATEŘINA KONTOVÁ, VOJTĚCH ŠKOP,  
JIŘÍ SAJDOK a JARMLA ZÍDKOVÁ

Ústav biochemie a mikrobiologie, Vysoká škola chemicko-  
technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
vojtech.skop@vscht.cz

Došlo 27.3.08, přijato 15.9.08.

Klíčová slova: RNA interference, siRNA, miRNA,  
transfekce, buněčné kultury, biotechnologie

### Obsah

1. Teoretický úvod k RNA interferenci
  - 1.1. Mechanismus RNAi
    - 1.1.1. siRNA
    - 1.1.2. miRNA
    - 1.1.3. Tvorba heterochromatinu
2. Praktická hlediska využití RNA interference
  - 2.1. Způsoby získání siRNA
    - 2.1.1. Faktory ovlivňující vnesení siRNA do cílových buněk
    - 2.1.2. Analýza efektu RNA interference

### 1. Teoretický úvod k RNA interferenci

První zmínky o existenci procesu utlumování genové exprese, nazývaný nyní RNA interference (RNAi), se objevily koncem 80. let 20. století v publikacích zabývajících se geneticky modifikovanými rostlinami<sup>1,2</sup>.

V roce 1998 se A. Fire a C. Mello se spolupracovníky pokusili indukovat sekvenčně specifickou degradaci cytoplasmatické mRNA injekcí dsRNA obsahující stejnou sekvenci jako cílová mRNA u hlísty *Caenorhabditis elegans*. Nečekaně došlo k několikanásobnému snížení exprese cílového genu, než při vnesení jednořetězcových RNA (ssRNA). Vznikl tak nový termín „RNA interference“, jenž popisoval schopnost dvouřetězcové RNA (dsRNA), použité ve zmíněných experimentech, degradovat mRNA komplementární k jednomu z řetězců vnesené dsRNA<sup>3,4</sup>. Za tento objev dostali Andrew Fire a Craig Mello v roce 2006 Nobelovu cenu za fyziologii a lékařství. Schopnost dsRNA ovlivňovat genovou expresi byla u savců známa již dříve. Řada signálních drah indukovatelných interferonem odpovídá na dsRNA inhibicí translace účinkem dsRNA-aktivované proteinkinasy (např. proteinkinasa R, PKR)<sup>5</sup>. Klíčový rozdíl mezi touto odpovědí a RNAi spočívá

v jejich specifitě. Zatímco odpověď PKR inhibuje genovou expresi globálně, RNAi je schopna cílit svůj účinek na útlum exprese konkrétního genu<sup>6</sup>. Objev RNAi u hlístů a dalších organismů vysvětlil již dříve popsané posttranskripční umlčování genů (PTGS) u rostlin a hub. Poté, co byl stejný jev pozorován i u prvoků a většiny testovaných vyšších eukaryot, začala být RNAi intenzivně studována jako významný přirozený mechanismus regulace genové exprese i jako obranný mechanismus buňky proti virům a transponům. Vzhledem k možnosti využití vlastností RNAi k rozpoznání a specifické inaktivaci mutantních nebo chimérických molekul mRNA se tento jev stal účinným nástrojem funkční genomiky<sup>7</sup>.

#### 1.1. Mechanismus RNAi

K současnému obecně uznávanému modelu mechanismu RNAi vedly jak biochemické, tak i genetické výzkumné přístupy. Mechanismus RNAi je v detailech mezi-druhově odlišný, ale přesto se jedná o vysoce konzervativní a evolučně starý proces. Základním principem je štěpení dvouvláknové RNA (dsRNA) na krátké nepřekrývající se úseky, které rozpoznávají homologní mRNA a indukují utlumení jejich exprese. RNAi může být realizována dvěma způsoby, a to prostřednictvím tzv. „small interfering RNA“ (siRNA) indukující degradaci cílových mRNA nebo pomocí „microRNA“ (miRNA), které ve většině případů inhibují proces translace.

##### 1.1.1. siRNA

Biochemické charakterizace ukazují, že siRNA jsou 19–23 nukleotidů (nt) dlouhé úseky dsRNA se symetrickými 2–3 nt přesahy na 3'-konech, které obsahují 5'-fosfatovou a 3'-hydroxylovou skupinu<sup>8</sup>. Tyto krátké dsRNA úseky vznikají většinou štěpením dlouhých exogenních dsRNA enzymovým komplexem s RNasovou aktivitou nazývaným Dicer.

Dicer patří do skupiny vysoce konzervativní enzymové rodiny endoribonukleas (RNas III) s charakteristickými rysy štěpení. Ze struktury Diceru vyplývá, že se jedná o dimerní enzym. Precizní štěpení dsRNA na definované fragmenty je pravděpodobně umožněno faktem, že jedno z aktivních míst na každém z obou částí dimerní molekuly RNasy III je defektní, což přefazuje periodicitu štěpení z přibližně 9–11 nt, běžně probíhající u bakteriálních RNas III, na zhruba 22 nt, vyskytující se u enzymů skupiny Dicer<sup>9</sup>. Dicer je multidoménový protein, jehož molekulová hmotnost se pohybuje okolo 200 kDa. Předpovězená struktura zahrnuje následující domény: ATPasová a RNA helikasová doména, konzervativní PAZ doména, která je sdílená s Argonautem, dvě katalytické domény RNasy III a C-terminální dsRNA vazebná doména. Argonaut proteiny mají molekulovou hmotnost okolo 100 kDa, obsahují kata-



lytické místo pro štěpení mRNA a konzervativní domény zvané PAZ a PIWI. Argonaut proteiny mohou být rozděleny do dvou podrodin, Ago a Piwi, v závislosti na stupni sekvenční homologie buď k AGO1 z *Arabidopsis thaliana* nebo Piwi z *Drosophila melanogaster*. PIWI doména slouží ke kontaktu 5'-konce aktivního vlákna siRNA s komplexem RISC (viz dále), PAZ doména zprostředkovává vazbu s komplexem RISC přes 3'-konec siRNA<sup>10</sup>.

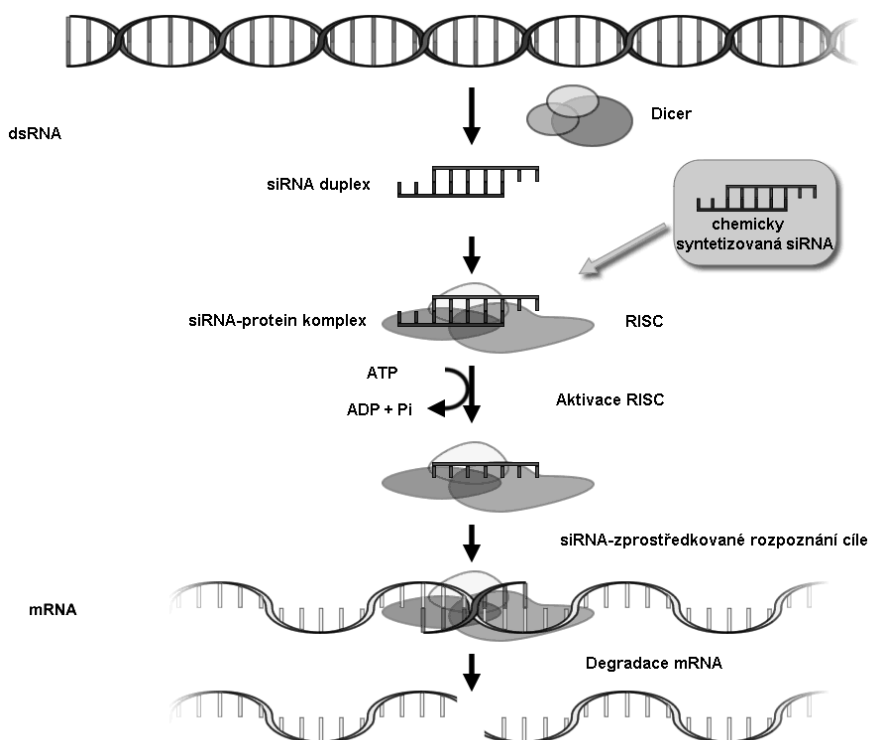
Komponenty procesu RNAi specificky rozpoznávají siRNA duplex a připojují jednotlivé siRNA na multiproteiновый komplex RISC (RNA-induced silencing complex). Helikasovou aktivitou komplexu RISC dojde k rozpletení siRNA duplexu a k aktivaci komplexu RISC nasednutím jednoho z vláken a degradací vlákna druhého. Aktivovaný komplex RISC následně vyhledává na molekule mRNA sekvenci zcela komplementární k návazanému vláknku siRNA a svou ribonukleasovou aktivitou ji degraduje, čímž zabrání translaci dané mRNA. O tom, které z vláken bude začleněno do proteinového komplexu RISC a účastní se vlastního procesu degradace cílové mRNA, rozhoduje termodynamická stabilita úseku na 5'-konci obou vláken siRNA duplexu. Vlákno s nižší stabilitou párováníází v oblasti 2–4 nt na 5'-konci preferenčně asociuje s RISC a vyhledává komplementární sekvenci na cílové mRNA.

Detailní katalytický mechanismus degradace mRNA není v současné době ještě zcela objasněn, ale všechny modelové organismy sdílejí společné charakteristiky toho-

to procesu. PAZ doména Argonaut proteinu váže 3'-konec aktivního siRNA vlákna. PIWI doména Argonaut proteinu, která je strukturně podobná RNase H a je silným kandidátem pro umístění katalytického místa, se váže na 5'-konec siRNA vlákna<sup>11–13</sup>. První rozštěpení cílové mRNA probíhá v oblasti 10–11 nt (počítáno od 5'-konce siRNA vlákna). Uvolnění dvou vzniklých mRNA fragmentů z komplexu RISC vyžaduje dodání energie ve formě ATP. *In vivo* je 3'-fragment mRNA štěpen cytoplasmatickou exonukleasou XrnI, zatímco 5'-fragment je degradován exosomem, což je komplex exonukleas řídící degradaci mRNA ve směru 3'→5' (cit.<sup>13</sup>).

Objasnění struktury siRNA vedlo k hypotéze, že by siRNA mohla efektivně potlačovat genovou expresi u savčích buněk, aniž by došlo ke spuštění interferonové odpovědi, což bylo potvrzeno *in vitro* na tkáňových kulturách<sup>8,14,15</sup>.

Jedním z nejužasnějších aspektů RNAi je schopnost opakovaného tlumení signálu, přestože celý cyklus je spouštěn pouze minimálním množstvím dsRNA. To je způsobeno skutečností, že komplex RISC-RNA je schopen po degradaci komplementární mRNA regenerovat a pokračovat v dalším cyklu. Použití malého množství dsRNA minimalizuje také případné vedlejší efekty jako např. nasycení komplexu RISC. U všech eukaryot kromě hmyzu a savců byla zjištěna i další forma šíření signálu, zprostředkovaná tzv. RdRP (RNA-dependentní RNA polymeráza).



Obr. 1. Mechanismus účinku RNA interference zprostředkované molekulami siRNA

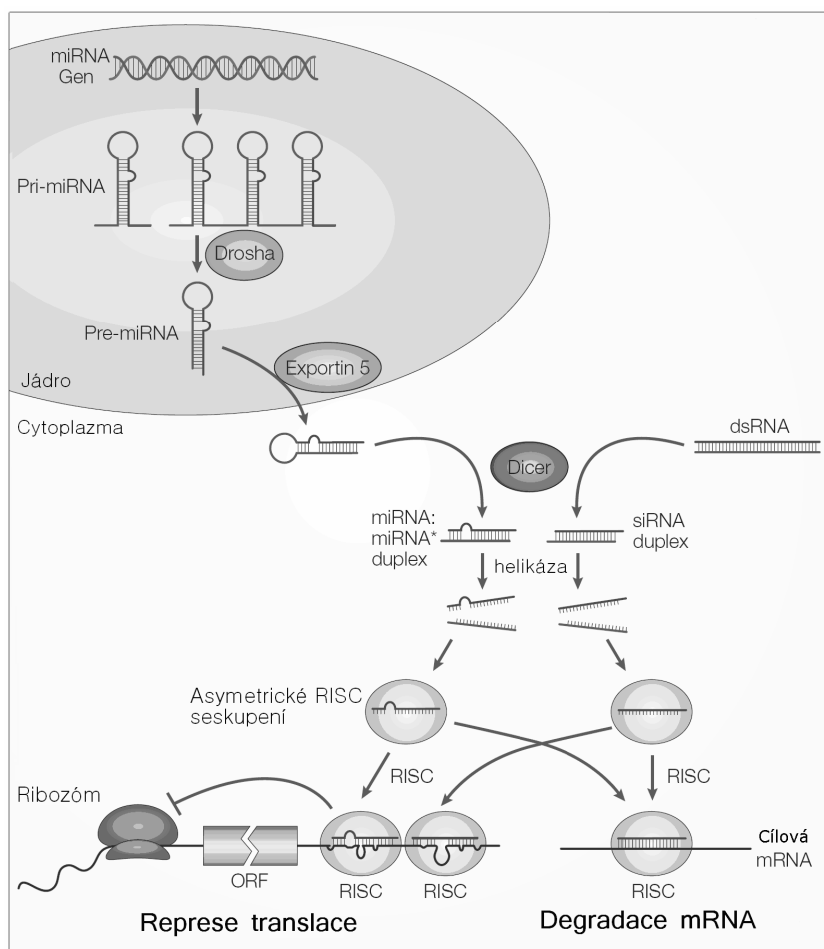
rasa) enzymem, který využívá jednořetězcovou siRNA jako templát pro syntézu komplementárního RNA řetězce. Transport siRNA může být zprostředkován komplexem RISC nebo přímo inkorporován do RdRP komplexu.

### 1.1.2. miRNA

MicroRNA (miRNA) jsou malé molekuly RNA kódované v rostlinném i živočišném genomu. Jedná se o evolučně konzervativní, endogenní nekódující RNA, které se podílejí na negativní regulaci genové exprese na posttranskripční úrovni. miRNA tvoří okolo 1–5 % předpovězených genů v živočišném genomu a 10–30 % genů kódujících proteiny je regulováno miRNA. V současnosti bylo zaznamenáno u obratlovců, bezobratlých a rostlin více než 4000 miRNA. Zralé miRNA jsou 19–25 nt dlouhé úseky mající významné biologické funkce v buněčné diferenciaci, buněčné proliferaci, apoptóze, sekreci inzulínu, struktuře chromosomů a virové rezistenci. Regulují translační proces svou vazbou na 3'-nepřekládanou oblast (untranslated region, UTR) cílové mRNA, čímž zabraňují pohybu ribosomu a následnému vzniku proteinu.

Geny pro miRNA se často v genomu vyskytují ve shlucích (tzv. klastry). Následně jsou pomocí dosud neznámého enzymu (pravděpodobně RNA polymerasy II) transkribovány jako jedna transkripční jednotka do dlouhého polycistronního primárního transkriptu (tzv. pri-miRNA)<sup>16</sup>. Ten vstupuje do jaderného multiproteinového komplexu zvaného Microprocessor, jehož klíčovými složkami jsou specifická endonukleasa Drosha a RNA vazebný protein Pasha (Partner of Drosha)<sup>17,18</sup>.

Pri-miRNA je štěpena pomocí enzymu Drosha na přibližně 70 nt RNA prekurzory, které obsahují neúplnou vlásenku se smyčkou a které mají na 3'-konci charakteristický 1–4 nt přesah (pre-miRNA)<sup>19</sup>. Drosha vytváří také buď 3'-nebo 5'-konec zralé miRNA v závislosti na řetězci, který je vybrán pro vazbu na RISC. Přesahující úsek je následně rozpoznáván jaderným exportním faktorem exportin-5 (Exp5), kterým je pre-miRNA transportována z jadra do cytoplasmy<sup>20</sup>. V cytoplasmě dochází ke stejnému štěpení enzymem Dicer jako v případě vzniku siRNA molekul. RNasa III štěpí pre-miRNA ve vzdálenosti 19 až 21 nt od konce vytvořeného enzymem Drosha a vytváří tak



Obr. 2. Mechanismus působení endogenní miRNA v buňce ve srovnání s účinkem exogenní siRNA

miRNA duplex. Aktivní vlákno molekuly miRNA ve vazbě na komplex RISC vyhledává úsek na 3'-UTR cílové mRNA, čímž dochází k tvorbě miRNP a k sekvencně specifické represi translace<sup>21,22</sup>.

V tomto kroku RNA interferenčního procesu je nejvíce patrný rozdíl mezi exogenními siRNA a endogenními miRNA. siRNA rozeznává zcela komplementární sekvence převážně v kódující oblasti cílové mRNA, zatímco miRNA je schopna interagovat i se sekvencemi pouze částečně komplementárními a to převážně v 3'-UTR. Dále siRNA iniciuje štěpení a degradaci mRNA na rozdíl od miRNA, která vazbou na cílovou mRNA způsobuje represi její translace. Oba mechanismy regulace – siRNA i miRNA – jsou vzájemně propojené; miRNA, která je zcela komplementární k cílové mRNA, může působit i jako siRNA a naopak<sup>23</sup>. Přesný mechanismus potlačení exprese genů pomocí miRNA není v dnešní době zcela objasněn, patrně k němu dochází v průběhu translace jiným než degračním mechanismem, protože množství funkční mRNA zůstává nezměněno. Obvykle jsou vyžadována vícenásobná vazebná místa v 3'-UTR cílové mRNA k získání měřitelné represe translace. Nedávné studie ukazují, že malé RNA molekuly, které se vážou na savčí Argonaut protein Ago2, dokáží přesunout cílové mRNA z cytoplasmy do tzv. P-bodies (tělíska pro zpracování, processing bodies), o kterých se předpokládá, že by mohl být místy degradace mRNA. P-bodies jsou mikroskopické útvary v eukaryotických buňkách, které se podílejí na přeměně (turnover) a degradaci mnohých mRNA, které jsou nepoužitelné pro další translační proces. Zůstává otázkou, zda je snížení stability cílové mRNA a represe translace důsledkem přemístění mRNA do P-bodies nebo naopak<sup>13</sup>.

### 1.1.3. Tvorba heterochromatinu

Mezi procesy tlumící genovou expresi vlivem dsRNA se začleňuje také utlumení chromatinu (chromatin silencing). Pod tímto pojmem rozumíme modifikaci jaderné DNA a histonů a následné sbalení chromatinu do kondenzované, transkripčně neaktivní heterochromatinové formy. Genom eukaryot obsahuje rozsáhlé oblasti aktivně transkribovaného euchromatinu a neaktivní kompaktní heterochromatin, který se dále dělí na konstitutivní a fakultativní<sup>24</sup>. Konstitutivní heterochromatin se vyskytuje zejména v telomerických a centromerických oblastech chromosomů a je tvořen repetitivními sekvencemi a inzercí mobilních elementů, tzv. transposomů. Množství unikátních genů v konstitutivním heterochromatinu je extrémně nízké. Příkladem vzniku fakultativního heterochromatinu může být inaktivace jednoho ze dvou X-chromosomů<sup>25</sup>. Heterochromatin je charakteristický sníženou acetylací histonů, vyšším obsahem methylovaného lysinu (K) v histonu 3 v pozici 9 (H3K9<sup>Me</sup>) a u rostlin a savců obsahují často heterochromatinové oblasti methylovanou DNA<sup>26–28</sup>. Methylace histonu H3 je nezbytná pro vazbu konzervativních heterochromatinových proteinů, zejména heterochromatinového proteinu 1 (HP1)<sup>29,30</sup>. Ačkoliv jsou dráhy vzniku heterochromatinu intenzivně studovány, iniciační fáze celého procesu zůstává stále nejasná. V současnosti se

předpokládá, že významnou roli v indukci vzniku heterochromatinu mají malé nekódující RNA<sup>25,31</sup>. Především je mechanismus chromatinové represe pomocí dsRNA příkladem zapojení RNA molekul do epigenetické regulace<sup>32</sup>.

Malé molekuly RNA (siRNA), způsobující v cytoplasmě posttranskripční útlum genové exprese, mohou v jádře způsobovat represi transkripce homologních genů a tím vyvolat lokální změny ve struktuře chromatinu. Umělá exprese malých molekul RNA odpovídající aktivně transkribovaným genům vedla u kvasinek, rostlin i lidských buněk k represi transkripce a k nárůstu množství methylovaných histonů H3K9<sup>Me</sup> (cit. <sup>33,34</sup>). U savců a rostlin byla represe indukovaná molekulami siRNA spojena také s methylací homologních úseků DNA<sup>34,35</sup>. Existují rozdílné efektorové komplexy obsahující siRNA, které reprimují translaci a štěpí mRNA (RISC komplex) nebo indukují chromatinovou represi (RITS komplex, RNA-induced initiation of transcriptional silencing complex). Tyto komplexy zahrnují řadu rozdílných proteinů, ale oba obsahují proteiny rodiny Argonaut. Mutace genů kódujících protein Argonaut ovlivnila dsRNA řízenou degradaci mRNA, represi translace pomocí miRNA a také represi transkripce a vznik heterochromatinu způsobenou malými molekulami RNA<sup>36</sup>.

Další funkcí malých nekódujících molekul RNA v jádře je ochrana genomu pomocí transkripční represe mobilních elementů (tzv. transposonů). Mnohá eukaryota obsahují dsRNA a siRNA odpovídající sekvencím retrotransposonů nebo DNA-transposonů<sup>37</sup>. Mobilní elementy mohou být často transkribovány jak přímo, tak také reverzně. Opačný směr transkripce může záviset na vlastních „antisense“ promotorech transposonů nebo na externích promotorech v blízkosti inzercí mobilního elementu<sup>38</sup>. Inverzní oblasti v transkripci transposonů mohou produkovat vlásečkové struktury<sup>39</sup>. Kvůli přítomnosti dsRNA transposonů může buněčný aparát RNA interference utlumit jejich expresi, což je pro organismus často zhoubné, protože vede k mutacím a přeuspořádáním chromosomů<sup>40</sup>.

Zapojení siRNA do regulace genové exprese ukazuje, že ne pouze proteiny, ale také molekuly RNA nekódující proteiny hrají v tomto procesu významnou roli. miRNA a siRNA jsou pouze malou částí nekódujících regulačních molekul RNA. U eukaryot je značné množství DNA transkribováno, avšak vzniklá mRNA není zapojena do syntézy proteinů. Kromě heterochromatinizace řízené pomocí siRNA byly popsány i jiné případy zapojující nekódující RNA do regulace struktury chromatinu. U savců a hmyzu regulují aktivitu X-chromosomových genů na chromatinové úrovni nekódující a dosti rozsáhlé molekuly RNA (až více než 10 000 nukleotidů)<sup>25</sup>. Inaktivace X-chromosomů u samic savců pomocí nekódujících RNA je spojena s methylací DNA.

Produkce krátkých dsRNA zapojených do inaktivace chromatinu a jejich šíření do přilehlých oblastí umožňuje nový úhel pohledu nejenom na mechanismus genové represe, ale také na novou funkci heterochromatinu a jeho evoluci<sup>32</sup>.

## 2. Praktická hlediska využití RNA interference

Ačkoliv existuje více metod pro studium genových funkcí, mnoho z nich, jako např. transgenní zvířecí modely, knockout genů a antisense RNA, je velice časově náročných, drahých a složitě aplikovatelných na rozsáhlejší studie. Po důkazech podaných skupinou T. Tuschla v roce 2001 (cit.<sup>41</sup>), že exogenní syntetická siRNA může sloužit v savcích buňkách k cílenému utlumení exprese genů, se RNA interference stala klíčovou strategií pro studium genových funkcí mnoha výzkumných týmů. Rychlé přijetí RNAi technologie vycházelo primárně ze snadného použití siRNA a silné potřeby najít metodu, která redukuje expresi jednotlivých genů v savcích buňkách s cílem potvrdit vazbu mezi identitou genů a jejich funkcí.

Nejvíce kritickými aspekty experimentálního designu je výběr funkčních siRNA, vhodných buněčných linií a účinného transportu siRNA do buněk. Tato rozhodnutí by měla být založena na typu studovaného biologického procesu.

Efektivní siRNA design je klíčový pro úspěšnost celého experimentu. Nejúčinnějšího tlumení genové exprese se dosahuje použitím 19–21 nt dlouhé dsRNA. siRNA je obvykle cílena do kódující sekvence genu, 50–100 nt od iniciačního kodónu. V této oblasti je hledána sekvence AA(N19)TT obsahující 30–50 % GC párů. Důležitým faktorem pro začlenění správného ze dvou vláken siRNA do komplexu RISC je počet GC párů na 3'-konci interferenční sekvence<sup>42</sup>. Pro ověření specifity navržené siRNA je nezbytné vybranou sekvenci podrobit hledání v BLAST<sup>®</sup> algoritmu, aby byla vyloučena homologie s některým z dalších genů a tak byla degradována pouze cílová mRNA. I přes dodržení všech pravidel však není zaručeno, že navržená siRNA sekvence bude účinně tlumit expresi cílového genu. Navrhuje se proto připravit si siRNA sekvenci více a jejich účinnost si experimentálně ověřit.

Řada společností zabývajících se problematikou RNAi nabízí na svých stránkách algoritmy pro návrh účinné siRNA sekvence. Také jsou na internetu přístupné databáze ověřených siRNA (např. [www.rnainterference.org/Sequences.html](http://www.rnainterference.org/Sequences.html)), ve kterých lze vyhledat již publikované sekvence. Mnoho komerčních výrobců siRNA (Ambion, Dharmacon, Qiagen, Proligo atd.) nabízí syntézu podle požadované sekvence zaslané zákazníkem (tzv. custom siRNA). Další možností je vybrat si ze seznamu ověřených siRNA (tzv. validated), které výrobci sami experimentálně otestovali a zaručují tak jejich účinnost. Nevýhodou validovaných siRNA je, že výrobce neposkytuje informace o jejich sekvenci.

### 2.1. Způsoby získání siRNA

Jak již bylo uvedeno výše, dsRNA delší než 30 bp aktivuje v savcích buňkách interferonovou odpověď a nespecifickou inhibici translace, a to buď aktivací protein-kinasy R (PKR), která fosforyluje a inaktivuje iniciační translační faktor eIF2a, což vede k represii translace<sup>43</sup>, nebo aktivací RNasy L, která způsobuje nespecifickou

degradaci RNA<sup>44</sup>. Tento jev se při vědeckém využití mechanismu RNAi obchází přímým vnášením krátkých siRNA do buněk, což významně eliminuje nespecifickou odpověď. V následujících odstavcích jsou shrnuty 4 hlavní způsoby získávání krátkých molekul siRNA, přičemž všechny mají své výhody a nevýhody a výběr vhodné metody závisí na cílech daného experimentu.

Mezi metody *in vitro* přípravy siRNA patří chemická syntéza, *in vitro* transkripce a štěpení dlouhých dsRNA molekul pomocí RNasy III. Další metody jsou založeny na transfekci DNA do buněk, které se *in vivo* transkribují do funkčních siRNA molekul. Jedná se o expresi z siRNA/shRNA vektorů nebo siRNA expresních kazet.

#### Chemická syntéza siRNA

Chemická syntéza oligoribonukleotidů je preferovaný a nejčastěji používaný způsob přípravy siRNA pro krátkodobé experimenty na buněčných kulturách. Velkou výhodou chemicky syntetizovaných siRNA je velký výtěžek vysoce čisté siRNA a nenáročnost na pracovní úsilí uživatele, nevýhodou je vysoká finanční náročnost, snadná degradovatelnost a časově omezený účinek. Takto připravované siRNA jsou často používány k pilotním screeningovým studiím.

#### *In vitro* transkripce

siRNA mohou být připraveny také metodou *in vitro* transkripce (IVT) syntetických DNA oligonukleotidových templátů. Oproti chemické syntéze je tento přístup levnější a rychlejší, ale uživatelsky náročnější. Odlišný může být také výtěžek a kvalita získané siRNA, pro některé buněčné linie byla empiricky zjištěna vyšší toxicita při použití IVT produkovaných siRNA.

#### Štěpení dlouhé dsRNA pomocí RNasy III

Dlouhý dsRNA řetězec připravený *in vitro* transkripce a kódující 200–1000 nt oblast cílové mRNA je následně *in vitro* štěpen RNasou III nebo enzymem Dicer. Vzniká tak směs mnoha různých siRNA proti jednomu cílovému genu. Je to jediná z uvedených metod, která nevyžaduje návrh vhodné siRNA sekvence. Jedná se o metodu náročnou na uživatelskou zručnost a často při transfekci buněk touto směsí různých siRNA dochází k nechtěným vedlejším efektům (např. „off-target“ efekt – nespecifické tlumení sekvencně homologních genů).

#### shRNA expresní vektory

Protože v savcích buňkách neexistuje mechanismus amplifikace siRNA (neobsahují RNA-dependentní RNA polymerasu, RdRP), zajišťují transfekce buněčných kultur krátkými siRNA molekulami pouze krátkodobý účinek (3–7 dní). Pro dlouhodobě trvající experimenty byl vyvinut systém expresních plasmidů a virových vektorů schopných zajišťovat expresi siRNA v buňce po delší dobu, v některých případech i tvale. Expresní vektory obsahují oligonukleotid kódující tzv. krátkou vlásenkovou RNA (short hairpin RNA, shRNA), která je složena ze dvou 19–21 nt inverzních repetitiv oddělených několika (obvykle

3–9) nukleotidy. Po transfekci vektoru do buňky dojde *in vivo* transkripci k přepisu shRNA, z které po štěpení enzymem Dicer vzniká funkční siRNA molekula, která se začleňuje do soukolí RNA interference v buňce. Většina shRNA expresních vektorů je řízena promotorem pro RNA polymerasu III (např. lidské promotory U6, H1), některé obsahují promotor pro RNA polymerasu II (např. virové promotory SV40, CMV). Příprava expresních vektorů je poměrně časově náročná, avšak jejich výhody pro potřeby dlouhodobých studií jsou nesporné – exprese cílového genu je snížena po dobu několik týdnů, někdy i déle. Velkou výhodou je možnost vnesení selekčního markeru, který slouží k obohacení kultury o úspěšně transfekované buňky nesoucí příslušný vektor, což velice zvyšuje úspěšnost tlumení exprese genů u těžko transfekovatelných buněk. Komerčně dostupné jsou také různé adenovirové a retrovirové vektory pro expresi shRNA, produkující virové částice, jejichž míra infekce cílových buněk je výrazně vyšší než u klasických plasmidů. Hlavní nevýhodou expresních vektorů ve srovnání se syntetickými oligonukleotidy je jejich výrazně nižší účinnost transfekce z důvodu nutnosti dopravit vektor až do buněčného jádra, nikoliv pouze do cytoplasmy, jak je tomu u krátkých siRNA.

### 2.1.1. Faktory ovlivňující vnesení siRNA do cílových buněk

Za normálních podmínek je účinnost příjmu a exprese exogenní DNA v savčích buňkách velice nízká. To je způsobeno hydrofóbní lipidovou dvouvrstvou eukaryotní plasmatické membrány, která tvoří významnou bariéru pro vstup nabitých molekul do buňky. Pro řešení tohoto problému bylo vyvinuto několik typů transfekčních činidel. Díky těmto metodám se genové exprese v buněčných kulturách s použitím DNA a RNA transfekcí staly rutinní záležitostmi. V následujících odstavcích jsou jednotlivé parametry ovlivňující úspěšnost transfekce diskutovány podrobněji.

#### Typ transfekovaných buněk

Kvalita, typ a množství zvolených buněk mohou významně ovlivnit průběh experimentu. Konkrétní buněčná linie se volí podle typu studovaného biochemického procesu, nejvhodnější jsou adherentní transformované buňky, a to pro jejich dostupnost a lepší reprodukovatelnost zvolených experimentů. Existuje široká řada veřejně dostupných lidských, myších, potkaních a hmyzích transformovaných buněčných linií. Obecně platí, že zdravé a pravidelně pasážené buňky jsou snadněji transfekovatelné. Při dodržení stálých podmínek kultivací a experimentů se minimalizuje riziko nestability kontinuálních buněčných linií a změn expresních profilů buněk způsobených stresem vyvolaným častými změnami podmínek (teplota, pH, množství séra, složení kultivačního média, obsah antibiotik, atd). Důležitým parametrem je konfluencí buněk v době transfekce. Většinou je doporučována 30–70% konfluencí v závislosti na zvolené metodě transfekce, přičemž jak nižší, tak vyšší procento konfluencí může výrazně snížit úspěšnost transfekce.

#### Kvalita a kvantita siRNA

Kvalita siRNA může významně ovlivnit RNAi experimenty. siRNA by měla být zbavena všech kontaminujících sloučenin jako pozůstatků z příprav a izolací, zejména proteinů, solí a ethanolu. Dále je nutné se vyvarovat kontaminace dsRNA delší než 30 bp, která může spustit nespecifickou interferenovou odpověď, cytotoxicitu a degradaci RNA. Optimální množství siRNA závisí na typu transfekovaných buněk, cílovém genu a povaze transfekčního činidla. Obvyklá koncentrace se pohybuje v rozmezí 1 až 200 nM pro siRNA a 50 ng až několik mg pro připravené expresní vektory (v závislosti na objemu transfekční směsi).

#### Typ transfekční metody

Obecně existují dva typy transfekčních metod, použití transfekčního činidla nebo elektroporace. Transfekční činidla umožňují vstup nabitým nukleovým kyselinám do buněk maskováním jejich náboje. Směsi polyaminů bývají pro některé typy buněk účinnější, obecně jsou ale rozšířenější tzv. lipofekční činidla, která obsahují lipidy s pozitivně nabitými hlavičkami, které obalí záporně nabitě nukleové kyseliny a usnadní jim prostup cytoplasmatickou membránou mechanismem endocytózy (tento postup bývá často nazýván lipofekce). Elektroporace umožňuje prostup nukleových kyselin do cytoplasmy pomocí mikroskopických pórů vzniklých v důsledku krátkodobého (ms) vystavení buněk elektrickému pulsu.

#### Podmínky experimentu

Všechny výše uvedené parametry je potřeba experimentálně optimalizovat pro potřeby konkrétního výzkumu. Důležité je zaměřit se především na vhodný objem transfekčního činidla (pokud je příliš nízký, transfekce je neúčinná, pokud je příliš vysoký, činidlo působí cytotoxicky), na správný poměr vnášené siRNA (DNA) k objemu transfekčního činidla, dále na přítomnosti / nepřítomnosti séra v transfekčním médiu, na dobu působení transfekční směsi k dosažení nejnižší exprese (přibližně 2–4 dny), popř. na optimalizaci parametrů elektroporace.

### 2.1.2. Analýza efektu RNA interference

Míru utlumení exprese studovaného genu lze detegovat a kvantifikovat na úrovni transkribované mRNA (northern blot, qRT-PCR) nebo na úrovni proteinů (western blot, imunofluorescence). Nejvhodnější je sledovat pokles množství jak mRNA, tak také cílového proteinu. V ideálním případě pokles hladiny mRNA koreluje s poklesem množství sledovaného proteinu. V případě snížení hladiny mRNA sledovaného genu, avšak stejného množství proteinu, je pravděpodobným vysvětlením pomalý obrát (turn-over) proteinu v buňce, v opačném případě, kdy je hladina mRNA stejná, ale množství proteinu pokleslo, došlo zřejmě k působení vnesené siRNA na represí translace mechanismem miRNA. Důležitým efektem RNAi je změna fenotypového projevu buňky (morfologie, změna buněčného cyklu, apoptóza, proliferace, změny v metabolismu). Během RNAi experimentů nesmí být

opomenuta důležitost sledování pozitivních a negativních kontrol, které vypovídají o správnosti celého procesu.

Aplikace metod RNA interference na savčí buňky významně urychlila výzkum v oblasti funkční genomiky i objevů léků. S experimentálním důkazem úspěšného utlumení exprese cílových genů se nabízel využití RNA interference v terapeutickém procesu. Bylo však problém přenést výsledky získané *in vitro* na buněčných modelech do tak komplikovaného mnohobuněčného systému, jako je lidský organismus. Nejvíce problematický se projevil způsob vnášení siRNA do cílových buněk *in vivo*. I přes počáteční problémy se však podařilo inhibovat v myších játrech expresi proteinů viru hepatitidy C (cit.<sup>45</sup>). V humánní medicíně se dnes vývojem terapií založených na RNA interference procesech zabývá mnoho biotechnologických společností.

*Tato publikace vznikla za finanční podpory grantů IAA500110805 a MŠMT 6046137305.*

#### LITERATURA

- Napoli C., Lemieux C., Jorgensen R.: *Plant Cell* 2, 279 (1990).
- van der Krol A., Mur L., Beld M., Mol J., Stuitje A.: *Plant Cell* 2, 291 (1990).
- Fire A., Xu S., Montgomery M., Kostas S., Driver S., Mello C.: *Nature* 391, 744 (1998).
- Montgomery M., Xu S., Fire A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 95, 15502 (1998).
- Williams B.: *Oncogene* 18, 6112 (1999).
- Hammond S., Caudy A., Hannon G.: *Nat. Rev. Genet.* 2, 110 (2001).
- Štruncová S., Borská R., Kusenda B., Mejstřík P., Dvořáková D., Mayer J., Pospíšilová Š.: *Biologické listy* 70, 231 (2005).
- Elbashir S., Lendeckel W., Tuschl T.: *Genes Dev.* 15, 188 (2001).
- Blaszczyk J., Tropea J., Routzahn K., Waugh D., Court D., Ji X.: *Structure* 9, 1225 (2001).
- Rivas F., Tolia N., Song J., Aragon J., Liu J., Hannon G., Joshua-Tor L.: *Nat. Struct. Mol. Biol.* 12, 340 (2005).
- Filipowicz W.: *Cell* 122, 17 (2005).
- Tomari Y., Zamore P.: *Genes Dev.* 19, 517 (2005).
- Zamore P., Haley B.: *Science* 309, 1519 (2005).
- Bitko V., Barik S.: *BMC Microbiol.* 1, 34 (2001).
- Caplen N., Parrish S., Imani F., Fire A., Morgan R.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 98, 9742 (2001).
- Lagos-Quintana M., Rauhut R., Lendeckel W., Tuschl T.: *Science* 294, 853 (2001).
- Denli A., Tops B., Plasterk R., Ketting R., Hannon G.: *Nature* 432, 231 (2004).
- Gregory R., Yan K., Amuthan G., Chendrimada T., Doratotaj B., Cooch N., Shiekhattar T.: *Nature* 432, 235 (2004).
- Lee Y., Ahn C., Han J., Choi H., Kim J., Yim J., Lee J., Provost P., Radmark O., Kim S., Kim V.: *Nature* 425, 415 (2003).
- Lund E., Guttinger S., Calado A., Dahlberg J., Kutay U.: *Science* 303, 95 (2004).
- Xu P., Vernoooy S., Guo M., Hay B.: *Trends Genet.* 20, 617 (2004).
- Ke X., Liu C., Liu D., Liang C.: *Curr. Opin. Chem. Biol.* 7, 516 (2003).
- Mallory A., Vaucheret H.: *Curr. Opin. Plant. Biol.* 7, 120 (2004).
- Pollard T., Earnshaw W.: *Cell Biology* 210 (2002).
- Akhtar A.: *Curr. Opin. Genet. Dev.* 13, 161 (2003).
- Jenuwein T., Allis C.: *Science* 293, 1074 (2001).
- Bird A.: *Genes Dev.* 16, 6 (2002).
- Richards E., Elgin S.: *Cell* 108, 489 (2002).
- Lachner M., O'Carroll D., Rea S., Mechtler K., Jenuwein T.: *Nature* 410, 116 (2001).
- Bannister A., Zegerman P., Partridge J., Miska E., Thomas J., Allshire R., Kouzarides T.: *Nature* 410, 120 (2001).
- Andersen A., Panning B.: *Curr. Opin. Cell Biol.* 15, 281 (2003).
- Klenov M., Gvozdev V.: *Biochemistry* 70, 1187 (2005).
- Schramke V., Allshire R.: *Science* 301, 1069 (2003).
- Kawasaki H., Taira K.: *Nature* 431, 211 (2004).
- Morris K., Chan S., Jacobsen S., Looney D.: *Science* 305, 1289 (2004).
- Verdel A., Jia S., Gerber S., Sugiyama T., Gygi S., Grewal S., Moazed D.: *Science* 303, 672 (2004).
- Xie Z., Johansen L., Gustafson A., Kasschau K., Lellis A., Zilberman D., Jacobsen S., Carrington J.: *PLoS Biol.* 2, E104 (2004).
- Lankenau S., Corces V., Lankenau D.: *Mol. Cell. Biol.* 14, 1764 (1994).
- Sijen T., Plasterk R.: *Nature* 426, 310 (2003).
- Gvozdev V.: *Genetica* 39, 151 (2003).
- Elbashir S., Harbort J., Lendeckel W., Yalcin A., Weber K., Tuschl T.: *Nature* 411, 494 (2001).
- Schwarz D., Hutvagner G., Du T., Xu Z., Aronin N., Zamore P.: *Cell* 115, 199 (2003).
- Manche L., Green S., Schmedt C., Mathews M.: *Mol. Cell. Biol.* 12, 5238 (1992).
- Minks M., West D., Benven S., Baglioni C.: *J. Biol. Chem.* 254, 10180 (1979).
- McCaffrey A., Meuse L., Pham T., Conklin D.: *Nature* 418, 38 (2002).

**K. Kontrová, V. Škop, J. Sajdok, and J. Zídková**  
(*Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **RNA Interference and Practical Aspects of Its Application**

RNA interference (RNAi) is a natural mechanism that inhibits gene expression at the stage of translation or by blocking the transcription of specific genes. RNAi targets include RNA from viruses and transposons which could contribute to innate immune response. RNAi plays a key

role in regulating genom development and its maintenance. Small interfering RNA (siRNA) and micro RNA (miRNA) are a key to the RNAi process. Their nucleotide sequences are complementary to the target mRNA strand. The selective effect of RNAi on gene expression makes it a valuable research tool, both in cell culture and in living organisms, because synthetic dsRNA introduced into cells can induce suppression of specific genes of interest. RNAi

may also be used for large-scale screenings that systematically silence expression of genes in the cell, which can help identify the components necessary for a particular cell process. To develop an effective gene-silencing procedure, several approaches to the long-term introduction of RNA into cells have been tested. RNA silencing seems to be a promising tool in biotechnology, pharmacology and medicine.

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### APARATURA PRO STANOVENÍ SORPCE PAR V POLYMERECH

ONDŘEJ VOPIČKA<sup>a</sup>, VLADIMÍR HYNEK<sup>a</sup>,  
KAREL FRIESS<sup>a</sup>, MILAN ŠÍPEK<sup>a</sup> a PETR  
SYSEL<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie, <sup>b</sup> Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
ondrej.vopicka@vscht.cz

Došlo 18.1.08, přijato 10.4.08.

Klíčová slova: sorpční aparatura, koeficient sorpce, difuzní koeficient, sorpce par

#### Úvod

Transport plynu nebo par polymerními membránami je charakterizován tzv. transportními parametry, ke kterým vedle difuzního koeficientu  $D$  a koeficientu propustnosti  $P$  patří také koeficient rozpustnosti, resp. sorpční koeficient  $S$ . Uvedené parametry lze vyhodnotit např. z experimentálně stanovených sorpčních údajů.

Při sorpčním měření se hmotnost sorbatu (par nebo plynu) spolu s hmotností sorbentu (polymeru) stanoví měřením výchylky sorpčních vah (spirálových nebo vahadlo- vých) z nulové polohy a vypočtením síly, způsobující tuto výchylku, ze známé citlivosti vah. Citlivost vah je dána výchylkou z nulové polohy (v úhlových nebo délkových jednotkách) vztáženou na jednotku přivažku, který tuto výchylku způsobil.

V článku popsaná aparatura pro stanovení sorpce par v polymerech je založena na gravimetrickém principu měření sorpce<sup>1,2</sup> s použitím McBainových spirálních vážek. K indikaci výchylky spirálních vážek je použit kamerový systém<sup>3</sup>, který umožňuje automatickou registraci sorbovaného množství par v závislosti na čase při daném tlaku a teplotě par.

#### Kinetika sorpce

Experimentální určení kinetiky sorpce spočívá ve stanovení změn hmotnosti vzorku membrány  $\Delta m$ , způsobených sorpcí par v závislosti na čase. Označíme-li sorbované množství v čase  $\tau$  na jednotku hmotnosti membrány

$$Q(\tau) = \Delta m / m_0 \quad (1)$$

kde  $m_0$  je hmotnost membrány, lze kinetiku sorpce znázornit vynesáním  $Q(\tau)$  proti času  $\tau$  do grafu. Odtud lze také odečíst hodnotu sorbovaného množství po dosažení sorpční rovnováhy  $Q_\infty$ , které odpovídá času  $\tau \rightarrow \infty$ .

#### Koeficient sorpce

Sorpční koeficient je možné definovat vztahem:

$$S = Q_\infty / p \quad (2)$$

kde  $Q_\infty$  je množství par nebo plynu definované v předchozím odstavci a  $p$  je příslušný rovnovážný tlak měřených par. Koeficient sorpce  $S$  může mít např. rozměr  $[\text{Pa}^{-1}]$ , lze jej však vyjádřit i v dalších jednotkách, např.  $[\text{mol g}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $[\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{Pa}^{-1}]$  atd.

#### Stanovení difuzního koeficientu

Pokud je kinetika sorpce vyjádřena pomocí závislosti poměru  $Q(\tau) / Q_\infty$  na čase, lze určit hodnotu integrálního difuzního koeficientu proložení naměřených hodnot rovnicemi<sup>4</sup>, které byly odvozeny pro plochou membránu tloušťky  $l$  za počátečních a okrajových podmínek  $c(z,0)=0$ ,  $c(-l/2,\tau) = c_1 = c(l/2,\tau)$ , pro  $-l/2 < z < l/2$  a  $\tau \geq 0$ .

$$\frac{Q(\tau)}{Q_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{l^2}\right] \quad (3)$$

Další možností je řešit rovnici druhého Fickova zákona pomocí Laplaceovy transformace, čímž získáme<sup>4</sup> následující vztah:

$$\frac{Q(\tau)}{Q_\infty} = 4 \left(\frac{D\tau}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{D\tau}} \right\} \quad (4)$$

kde

$$\text{ierfc } x = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \exp(-x^2) - x \text{erfc } x \quad (5)$$

Řada ve vztahu (4) konverguje rychle pro krátké časy, proto k výpočtu difuzního koeficientu lze použít přibližný vztah<sup>5</sup>:

$$\frac{Q(\tau)}{Q_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D\tau}{\pi l^2}} \quad (6)$$

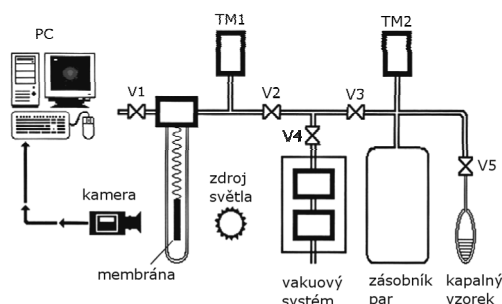


## Popis sorpční aparatury

Jádrum aparatury (obr. 1) je velká skleněná zkumavka o průměru 50 mm a výšce asi 420 mm, na jejímž horním víku je zavěšena křemenná spirála McBainových vážek. Křemenná spirála byla zvolena pro dobrou chemickou odolnost a vynikající stabilitu kvazielasticke konstanty. Citlivost vážek je asi 0,257 mm na 1 mg sorbovaného množství. Přechod mezi sklem a kovem je řešen kvůli chemické odolnosti tak, že do styku s měřenou látkou kromě kovu a skla přichází jen teflon.

Na spodním konci spirály je zavěšena tyčinka se skleněnou kuličkou o průměru asi 3 mm, která slouží jako referenční bod pro kamerové snímání prodloužení spirálky, způsobené změnou zatížení v průběhu sorpčního měření. Pod tímto referenčním bodem je zavěšena měřená membrána nebo mělká miska, do které jsou umísťovány práškové nebo granulované sorbenty.

Celá tato zkumavka je pomocí kovových ventilů V2 a V3 propojena s nerezovým zásobníkem par o objemu asi 5,5 l. Dalším ventilem – V5 – je tento zásobník par propojen se skleněným zásobníkem kapalného sorbátu. Ventil V1 slouží k zavzdušňování aparatury při výměně měřené membrány a ventil V4 odděluje sorpční aparaturu od vakuového systému, který je tvořen rotační a turbomolekulární vývěvou fy Leybold. V systému jsou umístěny dvě kapacitní měřky tlaku typu CTR90 fy Leybold, jedna pro měření tlaku v aparatuře během sorpčního pokusu a druhá v blízkosti nerezového zásobníku par, která umožňuje nastavení požadovaného tlaku před začátkem měření. Celý tento systém, kromě rotační vývěvy, je umístěn v termostátované skříni. Mimo tuto skříň je umístěna kamera Sony XCD-X710 FireWire s objektivem SE2514 a osvětlovací systém, tj. žárovka 40 W, kondenzor a skleněná čočka, které promítají obraz vlákna žárovky na destičku, umístěnou za měřicí zkumavkou. Kamera a tlaková měřka TM1, které jsou spojeny s počítačem a programem, vytvořeným firmou Neovision, umožňují snímání polohy referenčního bodu s vysokou přesností v intervalech, nastavitelných od 0,5 s do 10 min. Téměř



Obr. 1. Schéma sorpční aparatury

současně se snímá i tlak v aparatuře. Oba tyto údaje se spolu s časem zaznamenávají ve formátu CSV, což usnadňuje následné zpracování.

Aparatura umožňuje měření nasorbovaného množství při tlacích od zlomků kPa do atmosférického tlaku při teplotách do 40 °C. Omezení teploty je způsobeno hlavně umístěním tlakových měrek do termostátovaného prostoru.

## Pracovní postup

Vzorek sorbentu (obvykle proužek polymerní folie o hmotnosti do 0,5 g) je zavěšen do sorpční aparatury na spodní konec křemenné spirálky pod referenční bod (skleněnou kuličku o průměru 3 mm). Ještě v otevřené sorpční aparatuře je pomocí kamerového systému změřena poloha referenčního bodu. Pak je sorpční aparatura uzavřena zavzdušňovacím ventilem (V1) a evakuována na tlak menší než 1 Pa a pomocí kamerového systému je sledována poloha referenčního bodu. Jakmile se tato hodnota ustálí, předpokládáme, že je měřený vzorek dostatečně vysušen a připraven k měření. Tento postup je nutný zvláště při stanovení sorpce vodních par.

Z rozdílu poloh se stanoví úbytek hmotnosti, způsobený desorbováním vzorku, a odečtením této hodnoty od hmotnosti, získané vážením na analytických vahách, se stanoví počáteční hmotnost vzorku  $m_0$ .

## Příprava měření

Do skleněného zásobníku připravíme dostatečné množství (5 až 8 ml, výjimečně i více) dostatečně čisté (p.a.) kapalné látky, jejíž sorpci chceme měřit a zásobník pomocí vakuové rychlospojky (KF16) připojíme k aparatuře.

Při uzavření kohoutu V3 (obr. 1) přepustíme opatrně pootevřením kohoutu V5 do zásobníku z nerezové oceli většinu vzduchu, nasyceného parami měřené látky a kohout V5 uzavřeme.

Otevřením kohoutu V3 a V4 evakuujeme nerezový zásobník. Po ochlazení skleněného zásobníku kapalným dusíkem otevřeme kohout V5 a tím evakuujeme zbytek vzduchu z parního prostoru skleněného zásobníku. Při poklesu tlaku pod 2 Pa uzavřeme kohout V5 a pozvolným ohřátím přivedeme měřenou látku znovu do kapalného stavu. Po uzavření kohoutu V3 přepustíme část par se zbytky vzduchu opět do nerezového zásobníku otevřením kohoutu V5. Po dosažení rovnovážného stavu, který je indikován tlakovou měrkou TM2, umístěnou v blízkosti nerezového zásobníku, přečerpáme páry měřené látky do skleněného zásobníku jeho ochlazením kapalným dusíkem. Většina par zkondenzuje ve skleněném zásobníku. Po úplném ztuhnutí měřené látky odčerpáme zbytky vzduchu otevřením kohoutu V3. Postup odvzdušnění měřené kapaliny, popsany v tomto odstavci, můžeme opakovat třikrát, abychom měli jistotu, že měřená kapalina je dokonale odplyněna.

## Vlastní měření

Před začátkem měření je prostor skříně sorpční aparatury termostátován na požadovanou teplotu, 20 °C až 40 °C. Rovněž vyčerpáme prostor měrné nádoby se spirálními vážkami a se vzorkem, stejně jako nerezový zásobník, na tlak menší než 1 Pa. Při tom jsou otevřeny ventily (obr. 1) V2, V3 a V4. Zapneme osvětlení referenčního bodu a na počítači spustíme program pro měření polohy referenčního bodu pomocí kamerového systému. Jakmile se ustálí teplota a poloha referenčního bodu, můžeme začít s měřením.

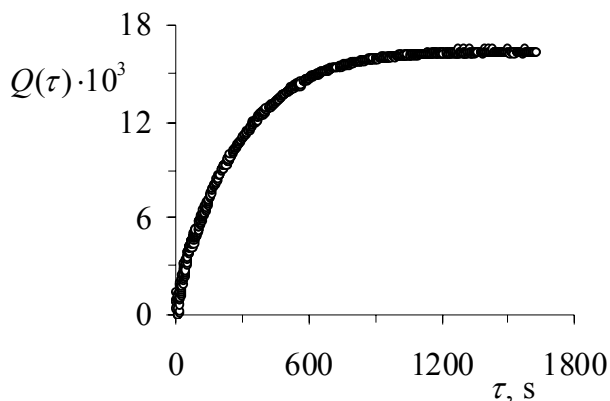
Uzavřeme ventil V4 a V3 a zastavíme rotační vývěvu, aby vibrace nerušily průběh experimentu. Škrticí (dávkovací) ventil pootevřeme tak, abychom zamezili příliš prudkému nárůstu tlaku v měřicí nádobě a tím rozkývání spirálky se vzorkem. Po otevření ventilu V5 napustíme do nerezového zásobníku tlak asi o 16 % vyšší, než je tlak, při kterém chceme měřit. Při expanzi par z nerezového zásobníku do měřicí zkumavky pak dojde ke snížení tlaku na požadovanou hodnotu. Na počítači zastavíme průběh měření základní linie (desorpce), nastavíme krátký interval vzorkování (0,5 s) a spustíme program automatické registrace polohy referenčního bodu. Potom opatrně otvíráme ventil V3 tak, aby pokud možno nedošlo k rozkmitání křemenné spirálky vážek vlivem tlakového rázu, ale zároveň aby byl kohout plně otevřen co nejdříve. Ihned potom nastavíme postupně škrticí (dávkovací) ventil na maximální průtok, aby se zbytečně neprodlužoval nárůst tlaku v měřicí nádobě. V průběhu sorpčního měření postupně prodlužujeme interval vzorkování. Na konci experimentu zastavíme program, který vytvoří tabulku závislosti polohy referenčního bodu a tlaku v měřicí nádobě na čase.

Pak kapalným dusíkem ochladíme skleněný zásobník s kapalinou a otevřením ventilu V5 čerpáme páry do tohoto zásobníku z prostoru měřicí nádoby i nerezového zásobníku. Jakmile tlak v měřicí nádobě klesne pod 100 Pa, zapneme rotační vývěvu a otevřeme ventil V4. Tím dojde k odčerpání zbytků par a zbytků vzduchu, který by se netěsnostmi mohl dostat do vakuového systému aparatury. Po poklesu tlaku pod 15 Pa přerušíme chlazení skleněného zásobníku kapalným dusíkem a uzavřeme ventil V5. Pokud při otevření ventilu V5 spustíme program pro sledování polohy referenčního bodu, můžeme zaznamenávat časový průběh desorpce. Po ustálení polohy referenčního bodu v nulové poloze je aparatura připravena k dalšímu měření.

## Experimentální výsledky

Stanovení sorpční izotermy a koeficientu rozpustnosti (sorpce)

Experimentálně byly stanoveny změny hmotnosti vzorku membrány  $\Delta m$  způsobené sorpcí par v závislosti na čase a z nich byly vypočteny hodnoty sorbovaného množství podle vztahu (1). Na obr. 2 jsou znázorněny naměřené body kinetiky sorpce par *p*-xylen (Aldrich, 99%) v LDPE membráně (nízkohustotní polyethylen BRALEN FB2-30)



Obr. 2. Kinetika sorpce par *p*-xylen v LDPE

tloušťky 100 μm při absolutním tlaku par 0,28 kPa a teplotě 25 °C. Z kinetiky sorpce lze odečíst hodnotu sorbovaného množství po dosažení sorpční rovnováhy, tj.  $Q_{\infty}$ , které odpovídá  $\tau \rightarrow \infty$ .

Sorpční izoterma je vyjádřena závislostí  $Q_{\infty}$  na relativním tlaku (aktivitě) par

$$\alpha = p / p_{\text{sat}} \quad (7)$$

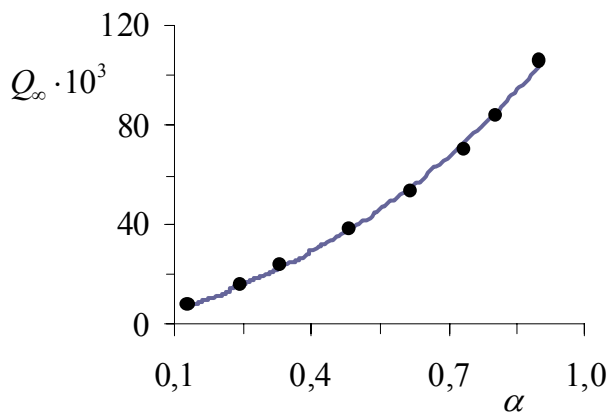
kde  $p$  je tlak par odpovídající sorpční rovnováze a  $p_{\text{sat}}$  je tlak nasycených par měřené látky při experimentální teplotě.

Sorpční izoterma pro systém LDPE-*p*-xylen při 25 °C je znázorněna na obr. 3, kde jsou vyznačeny naměřené body a jejich proložení funkcí

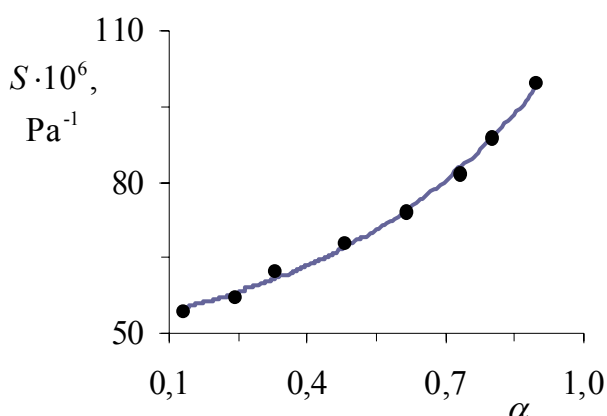
$$K = A\alpha \cdot \exp(B\alpha) + C \quad (8)$$

kde  $K$  je proměnná ( $D, S$  nebo  $Q(\tau)$ ) a  $A, B, C$  jsou nastavitelné parametry.

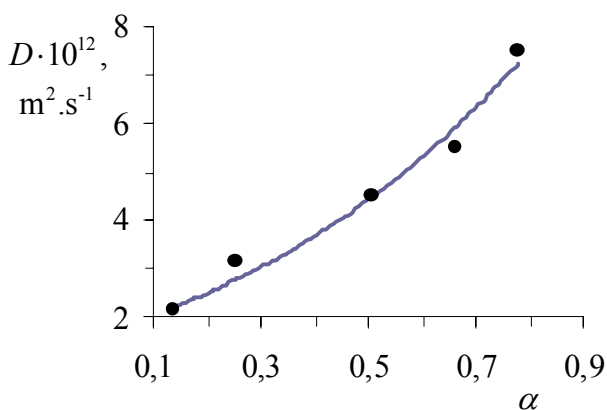
Výsledky sorpčních měření lze vyjádřit také pomocí sorpčního koeficientu, definovaného vztahem (2). Experimentálně zjištěné body závislosti sorpčního koeficientu na



Obr. 3. Sorpční izoterma *p*-xylen v LDPE při 25 °C



Obr. 4. Závislost sorpčního koeficientu *p*-xylynu v LDPE na rovnovážném relativním tlaku při teplotě 25 °C



Obr. 5. Závislost difuzního koeficientu *p*-xylynu v LDPE na rovnovážném relativním tlaku při teplotě 25 °C

rovnovážném tlaku par a jejich proložení funkcí (8) jsou pro systém LDPE-*p*-xylen při 25 °C znázorněny na obr. 4.

#### Stanovení difuzního koeficientu

Difuzní koeficient *p*-xylynu v LDPE při 25 °C byl vypočten ze vztahu (3). Vzhledem k rychlé konvergenci řady byly členy pro  $n > 4$  ve výpočtu zanedbány. Závislost difuzního koeficientu na rovnovážném relativním tlaku  $\alpha$  je ukázána na obr. 5, kde jsou vyznačeny experimentální body a jejich proložení podle vztahu (8).

#### Závěr

Popsaná aparatura pro stanovení sorpce par v polymerních sorbentech je modifikací aparatury, která po dlouhá léta sloužila na Ústavu fyzikální chemie

Tabulka I  
Rozhodující technické parametry sorpční aparatury

Parametr	Hodnota
Konstanta spirálních vážek, $\text{mg mm}^{-1}$	3,888
Citlivost, $\text{mm g}^{-1}$	257
Práh citlivosti, $\mu\text{g}$	10
Přesnost měření hmotnosti, $\mu\text{g}$	40
Váživost, g	0,5
Doporučená hmotnost vzorku membrány, g	0,2 až 0,4
Doporučená velikost vzorku, mm	20 × 50
Rozsah teplot, °C	20–40
Rozsah tlaků, kPa	0,1–100 (atm. tlak)
Doporučený objem sorbátu (kapaliny), ml	8
Objem zásobníku par, l	5,5
Interval vzorkování sorbované hmotnosti, s	min. 0,5

VŠCHT Praha<sup>6,7</sup>. Nejpodstatnější úpravou je nahrazení katetometru, který sloužil k odečítání protažení McBainových spirálních vážek, kamerovým systémem, spojeným s počítačem.

Tím bylo dosaženo hlavně možnosti mnohem častěji vzorkovat sorbované množství, což dovoluje naměřit rychlejší kinetiku sorpce. Dále byl rtuťový U-manometr nahrazen kapacitními tlakovými měrkami, které poskytují údaj o tlaku v celém průběhu měření. Byl podstatně zdokonalen vakuový systém, což umožňuje zvětšit rozsah měření směrem k nižším tlakům měřených par. Teflonové ventily byly nahrazeny spolehlivějšími ventily kovovými, rtuťový uzávěr měrné zkumavky byl vyměněn za modernější bezrtuťový. Technické parametry aparatury jsou uvedeny v tab. I.

I když popsaná aparatura je jen modifikací a modernizací starší aparatury<sup>6,7</sup>, její výkonnost, přesnost, rozsah měřených tlaků a komfort obsluhy jsou vzhledem ke starší aparatuře nesrovnatelně vyšší.

*Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR, výzkumný záměr č. 6046137307 a grantu Grantové agentury ČR č. 203061086.*

#### LITERATURA

1. Ponec V., Knor Z., Černý S.: *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, Praha 1968.
2. Garrett T. A., Park G. S.: *J. Polym. Sci. C 16*, 601 (1966).
3. Ohshima T., Kogami Y., Miyata T., Urugami T.: *J. Membr. Sci.* 260, 156 (1995).
4. Crank J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2. vyd. Clarendon Press, Oxford 1975.

5. Felder R. M., Huvarad G. S.: *Methods of Experimental Physics C 16*, 315 (1980).
6. Hodek J., Šípek M., Šlechta O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 54, 2919 (1989).
7. Friess K., Šípek M., Hýnek V., Sysel P., Bohatá K., Izák P.: *J. Membr. Sci.* 240, 179 (2004).

**O. Vopička<sup>a</sup>, V. Hýnek<sup>a</sup>, K. Friess<sup>a</sup>, M. Šípek<sup>a</sup>, and P. Sysel<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Physical Chemistry, Polymer Department, Institute of Chemical Technology, Prague*): **A Device for Determination of Vapour Sorption in Polymers**

The principle of the device consists in measuring the mass of vapour sorbed in a sample as a function of time using the McBain spiral balance monitored by a camera system. Absolute pressure is monitored by a capacitance pressure gauge. The maximum amount of the sample is limited to 0.5 g and the mass change sensitivity threshold is 10 µg. The device makes it possible to measure sorption kinetics with good accuracy. As an example, the kinetics of sorption of *p*-xylene vapours by low-density polyethylene membrane was measured and the resulting sorption isotherm was determined.

## VLIV PUFRU NA TVORBU MICEL VYBRANÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK

HANA STRNADOVÁ a LIBOR KVÍTEK

*Katedra fyzikální chemie, Univerzita Palackého v Olomouci, Tř. Svobody 8, 771 47 Olomouc  
hana.strnadova@atlas.cz*

Došlo 26.11.07, přepracováno 27.1.08, přijato 22.2.08.

**Klíčová slova:** povrchově aktivní látky, kritická micelární koncentrace, pH, iontová síla

### Úvod

Povrchově aktivní látky (PAL) představují obecnou skupinu látek, které se adsorbují na fázovém rozhraní, a v důsledku této adsorpce dochází ke snížení jeho povrchové energie<sup>1,2</sup>. Organické molekuly difilního charakteru, jinak též tenzidy či surfaktanty, představují aplikačně nejvýznamnější skupinu PAL, zejména díky jejich schopnosti samovolně agregovat ve vodném roztoku do útvarů koloidní velikosti, zvaných micely. Ty vznikají od určité koncentrace PAL v roztoku, tzv. kritické micelární koncentrace (CMC). Rozpustnost mnoha organických PAL silně závisí na teplotě, pro dosažení CMC je tak nutné i dosažení dostatečně vysoké teploty, při níž rozpustnost dosahuje hodnoty CMC (Krafftova teplota). Nad touto teplotou rozpustnost PAL prudce stoupá díky tvorbě micel v roztoku<sup>2</sup>.

Tvorba micelárních agregátů ve vodném roztoku je samovolný proces, a proto Gibbsova energie micelizace musí být záporná. Protože tvorba micel představuje endotermní děj,  $\Delta H \sim 1\text{--}2 \text{ kJ mol}^{-1}$  molekul PAL<sup>3</sup>, musí být změna entropie při tomto ději kladná a dostatečně vysoká, aby v polárním rozpouštědle docházelo ke spontánní asociaci molekul PAL do micel. Entropie soustavy při tvorbě micel skutečně vzrůstá, protože dochází ke změně hydratačních vrstev okolo molekul PAL. Hydratační vrstva okolo micely zahrnuje menší počet molekul vody než okolo jednotlivých molekul PAL, a proto více samostatných molekul vody zůstává volně pohyblivých v roztoku, čímž se zvyšuje neuspořádanost soustavy, potažmo roste její entropie. V důsledku takového chování soustavy se projevuje tzv. „hydrofobní efekt“, který je považován za hlavní hnací sílu samovolného asociativního chování molekul PAL ve vodném prostředí<sup>3</sup>. V případě ionických PAL hrají při tvorbě micel důležitou roli i elektrostatické odpudivé interakce mezi náboji disociovaných polárních skupin molekul PAL asociovaných v micely, které působí naopak proti micelizaci. Zda v roztoku vzniknou micely tak závisí na převaze sil podporujících micelizaci (hydrofobní neboli entropický efekt) nebo působících proti micelizaci

(elektrostatická repulze)<sup>4</sup>. Hodnoty hlavních micelárních parametrů – velikosti, tvaru, struktury, náboje a agregačního čísla závisí jednak na teplotě a tlaku, jednak na chemické struktuře molekul PAL a také na celkovém složení roztoku, ve kterém micely vznikly (pH, iontová síla, typ protiiontu)<sup>5,6</sup>.

Jedinečné vlastnosti micelárních roztoků PAL jsou využívány prakticky ve všech odvětvích průmyslu včetně chemického výzkumu, ale i v našem každodenním životě (mytí a praní). Heterogenní systém, tvořený rozpouštědlem a micelami, resp. jejich nepolárním jádrem, umožňuje tzv. solubilizaci nepolárních látek ve vodném prostředí, ve kterém jsou jinak velmi špatně rozpustné<sup>7–9</sup>.

V posledním období se objevují nové oblasti využití micelárních soustav například jako nosiče léků<sup>10</sup> nebo jako prostředí pro syntézu nanostrukturálních látek<sup>11–13</sup>. Micelární soustavy, představující mikroheterogenní systém se schopností separovat částice s různým stupněm polarit, pronikly i do elektroanalytických metod a přinesly nové možnosti hlavně v oblasti separačních procesů využívaných v kapilární elektroforéze. Za přítomnosti micelárního systému tak lze analyzovat v elektrickém poli i látky bez elektrického náboje<sup>14–16</sup>.

Metoda micelární elektrokinetické kapilární chromatografie (MEKC), prvně zmíněná v roce 1984, je jedním z příkladů využití micelárních roztoků v kapilární elektroforéze. Tato metoda umožňuje separaci zejména elektricky nabitých analytů, které se dělí díky odlišné interakci s micelární pseudofází a díky rozdílným elektroforetickým pohyblivostem ve vodné fázi<sup>17</sup>. Separovat lze ovšem i elektroneutrální analyty díky existenci elektroosmotického toku v kapiláře<sup>14,18</sup>. Separace ve všech případech probíhá díky rozdílné distribuci analytů mezi pseudostacionární micelární fází a mobilní vodnou fází nosného elektrolytu<sup>17</sup>.

Přítomnost elektrolytů, zejména pufrů používaných právě v kapilární elektroforéze, zásadně ovlivňuje proces tvorby micel. Primárně dochází k poklesu hodnoty CMC a ovlivněn je rovněž rozměr micel<sup>19–22</sup>. Vliv elektrolytů je výrazný hlavně u ionických PAL, zanedbatelný naopak bývá u neionických PAL<sup>5,7,8,23</sup>. Se změnou základních micelárních parametrů samozřejmě dochází i ke změnám v separační účinnosti, takže znalost těchto procesů umožňuje cílenou modifikaci účinnosti celého analytického procesu. Pro studium tvorby a současně k charakterizaci micel je k dispozici řada metod (měření změn vodivosti, povrchového napětí, viskozity, rozptylu světla atd.)<sup>24</sup>, z nichž některé lze využít pouze pro studium roztoků ionických PAL (vodivostní měření). Proces tvorby micel a jejich charakterizace jsou doposud dobře prostudovány pro čistě vodné roztoky PAL<sup>25,26</sup> či jejich směsi<sup>27–29</sup>, avšak poměrně málo údajů je k dispozici o vlivu iontové síly roztoku či jeho pH na tvorbu micel<sup>21,30</sup>.

Cílem této práce proto bylo zjistit změny chování micel v roztocích běžně používaných v MEKC a vyhodnotit tak vliv složení roztoku (zejména iontové síly a pH) na hodnotu CMC běžných PAL, která je rozhodující z hlediska separační účinnosti této metody. Ke studiu byla využita vodivostní a tenziometrická měření, která se vhod-

Tabulka I  
Pufry použité pro experimenty

Název	pH	Iontová síla $I$ [mmol dm <sup>-3</sup> ]
Fosfátový pufr (0,05 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	2,5	36,2
Acetátový pufr (0,1 mol dm <sup>-3</sup> CH <sub>3</sub> COOH)	4,0	17,0
Borátový pufr (0,05 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	9,5	34,0

ně doplňují při studiu micelizace v roztocích elektricky nabitých i elektroneutrálních PAL. Měření byla navíc rozšířena o experimenty z oblasti reologického chování těchto roztoků, neboť lze předpokládat nejen změnu viskozity, ale i viskoelastického chování roztoků PAL v kapiláře.

## Experimentální část

V provedených experimentech byly použity následující chemikálie: dodecylsulfát sodný (p.a., Fluka; SDS), hexadecyltrimethylammonium bromid (p.a., Lachema; CTAB), Triton X-100 (< 3 % PEG, Sigma-Aldrich; TX100) a Genapol X-080 (p.a., Sigma-Aldrich; GX080). Pro přípravu pufrů pak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %, p.a., Lachema), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (p.a., Lachema), CH<sub>3</sub>COOH (99 %, p.a., Lachema), 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol (p.a., Sigma-Aldrich; TRIS), NaOH (p.a., Lach-Ner). Tyto látky nebyly před použitím dále nijak upravovány ani čištěny. Pro přípravu roztoků byla použita demineralizovaná voda o vysoké čistotě (18 MΩ cm, Millipore, Bedford, USA). Všechna měření byla provedena za konstantní teploty 20 ± 0,2 °C s výjimkou měření s roztoky CTAB. Krafftova teplota CTAB je přibližně 25 °C, proto bylo nutné provést experimenty s touto látkou při vyšší teplotě (30 ± 0,2 °C). Výběr použitých pufrů se řídil postupy používanými při přípravě roztoků pro metodu MEKC (viz. tab. I).

### Měření elektrické vodivosti

Měření vodivosti ionických PAL je považováno za základní metodu pro studium micelizace. Specifická vodivost ( $\kappa$ ) studovaných roztoků byla měřena konduktometrem ORION 162 po kalibraci roztokem chloridu draselného o koncentraci 0,01 mol dm<sup>-3</sup>. Hodnota CMC byla získána po vynesení naměřených konduktivit do grafu proti koncentraci PAL jako průsečík lineárních úseků získané závislosti<sup>5</sup>.

### Měření povrchového napětí

Tenziometrická měření představují univerzální metodu měření CMC ionických i neionických PAL. Měření bylo provedeno za pomoci tenziometru LAUDA TD1, který využívá metodu odtrhávání Pt-Ir kroužku podle De Noüye. Roztoky byly před měřením vytemperovány na zvolenou teplotu. Pro každou koncentraci bylo měření

opakováno třikrát až čtyřikrát, maximální odchylka mezi jednotlivými měřeními byla 0,2 mN m<sup>-1</sup>. Pro vyhodnocení naměřených závislostí povrchového napětí na koncentraci PAL a zjištění hodnoty CMC byla koncentrace vynesena v logaritmické škále<sup>8</sup>.

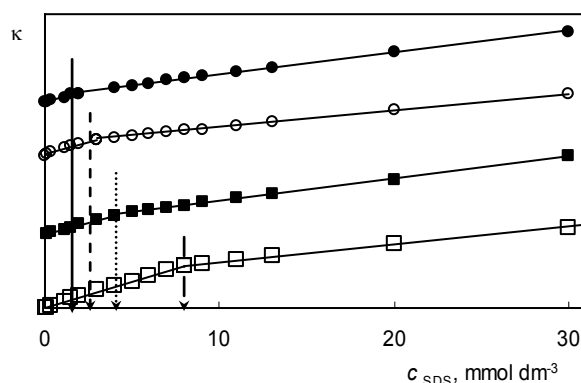
### Měření viskozity

Měření dynamické viskozity bylo provedeno pro posouzení vlivu elektrolytu a koncentrace PAL na změnu viskozity jednotlivých soustav. Viskozita roztoků PAL byla měřena pomocí Ubbelohdeho kapilárního viskozimetru Schott, typ 501-01/0a. Při měření byl viskozimetr temperován v ponorném termostatu Schott CT52. Hustoty nutné pro výpočet dynamické viskozity byly zjištěny pyknometricky. Rotační viskozimetr RotoVisco RV1 (ThermoHaake) v konfiguraci dvou sousedních titanových válců (geometrie „double gap“) byl použit pro studium viskoelastického chování roztoků, které nelze realizovat za použití kapilárních viskozimetrů.

## Výsledky a diskuse

### Stanovení CMC z vodivostních měření

Nejpoužívanější metodu stanovení CMC ionických PAL představuje měření elektrické vodivosti roztoku,



Obr. 1. Závislost specifické vodivosti vodného roztoku SDS na jeho koncentraci v prostředí vybraných pufrů; ● fosfátový pufr, ○ borátový pufr, ■ acetátový pufr, □ voda. Šipkami jsou vyznačena místa odečtu CMC pro jednotlivé roztoky

Tabulka II

Hodnoty CMC [mmol dm<sup>-3</sup>] ionických PAL získané vyhodnocením průsečíku závislosti konduktivity studovaných roztoků na koncentraci PAL a micelární parametry vypočtené na základě vztahů (1) a (2)

	SDS					CTAB				
	<i>I</i>	CMC	$\beta$	<i>n</i>	$\Delta G_{mic}$	CMC	$\beta$	<i>n</i>	$\Delta G_{mic}$	
Voda	0	7,8	0,663	58	-15,8	1,0	0,231	92	-30,8	
pH 2,5	36,2	2,4	0,535	92	-21,5	0,8	0,345	98	-29,7	
pH 4,0	17,0	4,4	0,564	73	-19,0	0,9	0,330	95	-29,5	
pH 9,5	34,0	3,0	0,673	84	-18,8	0,6	0,161	105	-34,4	

v níž se při zvyšování koncentrace PAL v roztoku odráží rozdíl v pohyblivosti monomerů a vznikajících micel PAL. Typický tvar grafické závislosti konduktivity  $\kappa$  na koncentraci PAL představuje dva přímkové úseky s rozdílnými směrnici, jejichž průsečík odpovídá hodnotě CMC (obr. 1). Experimentálně získané hodnoty CMC z konduktometrických měření jsou uvedeny v tab. II společně s dalšími micelárními charakteristikami vypočtenými ze zjištěných hodnot CMC a směrníc lineárních částí závislosti  $\kappa$  na koncentraci PAL ( $S_1$  představuje směrnici v oblasti existence monomerů PAL a  $S_2$  v micelární oblasti) – stupeň vázání protiiontu na micelu  $\beta = 1 - (S_2/S_1)$  a Gibbsova energie micelizace vypočtená podle vztahu (1) (cit.<sup>19,31</sup>):

$$\Delta G_{mic} = (1 + \beta) RT \ln CMC \quad (1)$$

V případě SDS i CTAB je možné z velikostních parametrů monomeru PAL vypočítat i teoretické agregační číslo  $n$ , které vyjadřuje průměrný počet monomerů PAL obsažených v micel. Tu lze v koncentrační oblasti těsně nad hodnotou CMC aproximovat koulí o poloměru, odpovídajícímu délce rozvinuté molekuly PAL. Do Huismanovy rovnice (2) (cit.<sup>32</sup>):

$$\log n = a - b \log CMC - \log M_w \quad (2)$$

byly dosazeny hodnoty  $a$  a  $b$  pro SDS i CTAB získané z literatury<sup>32</sup> a na základě naměřených hodnot CMC byla vypočtena agregační čísla pro tyto PAL. V rovnici (2) veličina  $M_w$  zastupuje molekulovou hmotnost PAL.

Získané výsledky ukazují, že zvýšení iontové síly ( $I$ ) roztoku vede ke snížení CMC, což lze zdůvodnit stínícím účinkem elektrostatické repulze mezi hydrofilními částmi molekul PAL vyvolaným protiionty. Jejich koncentrace v roztoku je dána jak disociací molekul PAL, tak i přidáním elektrolytu do roztoku. S rostoucí iontovou silou se současně zvyšuje agregační číslo  $n$  micel opět jako důsledek snížené elektrostatické repulze. Zde zjištěné hodnoty  $n$  spadají do oblastí hodnot v literatuře uváděných pro čisté vodné roztoky PAL: u SDS<sup>21,33–36</sup>  $n = 49–65$  a u CTAB<sup>37</sup>  $n = 145$  (pro koncentraci 50 mmol dm<sup>-3</sup>), přičemž je zde vidět výrazný vliv pH a iontové síly. U SDS se více než vliv pH projevuje vliv iontové síly – s jejím růstem roste i agregační číslo přesně podle teoretických předpokladů. U CTAB je vliv hodnoty pH a iontové síly na agregační číslo méně výrazný, což souvisí s jeho nižší disociací

v alkalické oblasti. Hodnoty CMC v obou případech klesají s rostoucí iontovou silou, významně zejména u SDS, kde lze předpokládat silnější elektrostatickou repulzi mezi skupinami  $-\text{SO}_3^-$  a tedy i výraznější vliv stínícího efektu protiiontů.

Získané výsledky ukazují na výrazný pokles CMC s rostoucí iontovou silou roztoku PAL a to obzvláště u nejčastěji používané PAL v praxi – SDS. Rovněž velikost micel, resp. jejich agregační číslo je významně ovlivněno iontovou silou, což také ukazuje na závažné změny fázového uspořádání micelárního roztoku PAL v přítomnosti elektrolytů. Změna ve fázovém uspořádání může v oblasti využití těchto systémů v separačních procesech přinášet nezanedbatelné vlivy na separační účinnost takových heterogenních soustav a ovlivnit i celkový výsledek analýzy. Jako významný parametr při vývoji metod MEKC je tedy nutno zařadit mimo jiné i iontovou sílu a pH roztoku elektrolytu, zejména s ohledem na změnu micelárního uspořádání používaného roztoku PAL.

#### Stanovení CMC z tenziometrických měření

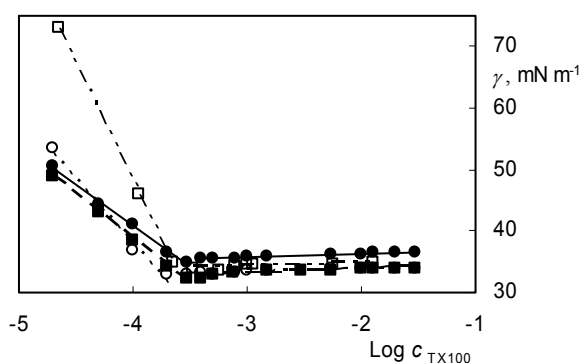
Měření povrchového napětí ( $\gamma$ ) roztoku PAL je vhodné pro studium micelizace u roztoků ionických i neionických PAL. Hodnotu CMC lze v tomto případě získat jako minimum závislosti  $\gamma$  na dekadickém logaritmu koncentrace PAL (obr. 2, cit.<sup>8</sup>).

Hodnoty CMC získané z tenziometrických měření uvedené v tab. III potvrzují u ionických PAL výsledky získané konduktometricky, tedy významnou závislost CMC na iontové síle roztoku. Hodnota CMC i v tomto případě klesá s rostoucí iontovou silou, zatímco u neionických PAL je CMC na iontové síle prakticky nezávislá. Lze rovněž konstatovat, že data získaná měřením povrchového napětí roztoků SDS a CTAB (hodnoty CMC) jsou srovnatelná s hodnotami získanými z vodivostních měření, ačkoliv každá z těchto metod zachycuje kritickou micelární koncentraci na základě jiných fyzikálně chemických procesů probíhajících v oblasti počátku agregace molekul PAL. Získané hodnoty CMC vodných roztoků studovaných PAL jsou v dobré shodě s literárními údaji, výjimku tvoří pouze vodný roztok GX080, pro který jsou v literatuře uváděny hodnoty CMC 0,05 mmol dm<sup>-3</sup> (bez uvedení teploty měření)<sup>38</sup>,

Tabulka III

Hodnoty CMC [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ] pro ionické a neionické PAL získané ze závislosti povrchového napětí na logaritmu koncentrace PAL

	SDS	CTAB	TX100	GX080
Voda	8,0	1,0	0,3	0,2
pH 2,5	1,1	0,3	0,3	0,2
pH 4,0	4,0	0,9	0,3	0,2
pH 9,5	3,0	0,5	0,2	0,2



Obr. 2. Závislost povrchového napětí na koncentraci neionické PAL TX100 v roztoku; ● fosfatový pufr, ○ borátový pufr, ■ acetátový pufr, □ voda

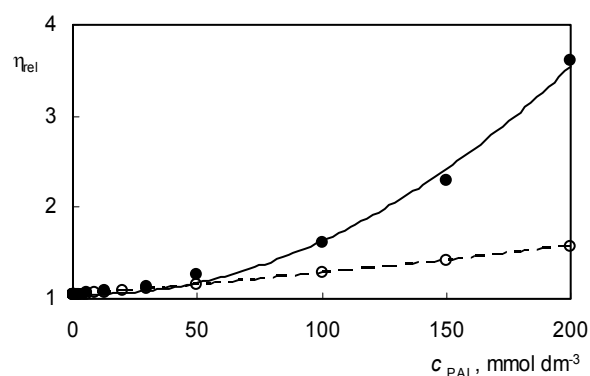
resp. 0,06–0,15  $\text{mmol dm}^{-3}$  pro 20–25 °C (cit.<sup>34</sup>).

#### Reologické studium roztoků PAL

Reologické studium roztoků vybraných PAL bylo zaměřeno zejména na měření jejich viskozity s ohledem na vliv koncentrace PAL v oblasti tvorby micel a rovněž na vliv pH a iontové síly na tuto hodnotu. Dynamická viskozita všech měřených roztoků se pohybovala kolem hodnoty 1 mPa s (viskozita vody). Změny dynamické viskozity roztoků v závislosti na koncentraci PAL se pohybují v řádu  $10^{-5}$ . Rozdíly viskozit roztoků micelární disperze a rozpouštědla ovšem lépe vystihuje relativní viskozita, vyjádřená jako podíl dynamické viskozity roztoku a rozpouštědla  $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0$  (cit.<sup>4</sup>).

Změny relativní viskozity jsou ve zkoumané oblasti nízkých koncentrací PAL (do 30  $\text{mmol dm}^{-3}$ ) zanedbatelné v prostředí čisté vody i za přítomnosti pufrů.

Lze tedy konstatovat, že ani iontová síla ani pH, měnící se díky přidáním elektrolytům, nezpůsobují významnou změnu průběhu závislosti viskozity na koncentraci PAL. V oblasti koncentrací PAL v těsné blízkosti CMC bylo provedeno detailnější studium jejich možného viskoelastického chování za pomoci rotačního viskozimetru



Obr. 3. Průběh závislosti relativní viskozity na koncentraci PAL (● TX100, ○ SDS) v oblasti vyšších koncentrací PAL

v geometrii „double gap“, zabezpečující maximální citlivost měření při tak nízkých hodnotách dynamické viskozity. Ovšem ani v takovém uspořádání nebyla zaznamenána žádná zásadní změna viskozity s rostoucím smykovým napětím (daným rychlostí otáčení rotoru viskozimetru), a tak lze vyloučit vznik složitějších agregátních útvarů, které se projevují právě přechodem roztoků PAL z čisté viskózního chování do oblasti viskoelastické.

Ve vyšší koncentrační oblasti neionické PAL TX100 byl zřetelný nárůst změny viskozity proti čistému rozpouštědlu ve srovnání s ionickými PAL (viz obr. 3). Nebyla pozorována závislost reologického chování roztoků PAL na pH či iontové síle, což je důležité opět z hlediska aplikace v kapilární elektroforéze, kde by tyto komplikace mohly způsobit nelineární změny v pohybu kapalin v kapiláře, ovlivňující nedefinovaně separační účinnost celého analytického postupu.

Provedená studie vlivu pufrů běžně používaných v micelární kapilární elektroforéze (MEKC) na micelární parametry nejčastěji používaných PAL ukázala závažné změny v procesu micelizace těchto PAL. Hodnota pH a zejména hodnota iontové síly použitého pufru mají vliv na tvorbu micel PAL v těchto systémech a mohou tedy významně ovlivnit i separační účinnost kapilární elektroforézy zejména v případě využití ionických PAL. Zde se může hodnota pH resp. hodnota iontové síly stát další proměnnou využitelnou pro vyladění optimální separační účinnosti a tedy i efektivnosti vlastního analytického stanovení. Stejně tak může v případě nekontrolované změny těchto parametrů dojít k výraznému zhoršení separační účinnosti metody a tedy zhoršení její analytické využitelnosti v praxi. Z tohoto pohledu je tak důležité realizovat další studium vlivu pH a iontové síly používaných roztoků PAL přímo v praktických aplikacích MEKC pro kvantitativní posouzení reálného vlivu zde zjištěných změn CMC a agregačních čísel micel na výsledek analytického procesu.



Autoři děkují za finanční podporu projektu MŠMT ČR MSM6198959218.

## LITERATURA

1. a) Vojuckij S. S.: *Kurs koloidní chemie*, str. 316. SNTL, Praha 1984; b) Hiemenz P. C., Rajagopalan R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, str. 301, 3. vyd. Marcel Dekker, New York 1997.
2. a) Evans D. F., Wennerström H.: *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, str. 7, 8. Wiley-VCH, New York 1994; b) Morrison I. D., Ross S.: *Colloidal Dispersions*, str. 230, 264. J. Wiley and Sons, New York 2002; c) Pashley R. M., Karaman M. E.: *Applied Colloid and Surface Chemistry*, str. 61, 68. J. Wiley and Sons, Chichester 2004.
3. Atkins P., Paula J.: *Elements of Physical Chemistry*, str. 471, kapitola 17.7., 4. vyd. Oxford University Press, New York 2005.
4. Bartovská L., Šišková M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, str. 137, 189. 5. vyd. VŠCHT, Praha 2005.
5. Pramauro E., Pelizzetti E. (ed.): *Surfactants in Analytical Chemistry-Applications of Organized Amphiphilic Media*. Elsevier, Amsterdam 1996.
6. Maibaum L., Dinner A. R., Chandler D.: *J. Phys. Chem.*, B 108, 6778 (2004).
7. Blažej A. a kol.: *Tenzidy*. Alfa, Bratislava 1977.
8. Patist A., v knize: *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (Holmberg K., ed.), sv. II, kap. 13. J. Wiley, London 2002.
9. Patist A., Oh S. G., Leung R., Shah D. O.: *Colloid Surfaces*, A 176, 3 (2001).
10. Drummond C. J., Fong C.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 4, 449 (2000).
11. Abbott N. L., MacKay R. A.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 4, 323 (1999).
12. Bognolo G.: *Adv. Colloid Interface Sci.* 106, 169 (2003).
13. John V. T., Simmons B., McPherson G., Bose A.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 288 (2002).
14. Fischer J., Jandera P.: *Využití tenzidů v separačních metodách*, str. 11., *Sborník přednášek z XXXV. semináře o tenzidech a detergentech, Lázně Bohdaneč 2001*.
15. Khaledi M. G.: *Trends Anal. Chem.* 7, 293 (1988).
16. Borgerding M. F., Willams R. L., Hinze W. L., Quina F. H.: *J. Liq. Chromatogr.* 12, 1367 (1989).
17. Terabe S.: *Anal. Chem.* 56, 111 (1984).
18. Kašička V.: *Chem. Listy* 91, 320 (1997).
19. Vojteková M., Kopecký F., Greksáková O., Oremusová J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59, 99 (1994).
20. Klevens H. B.: *J. Phys. Chem.* 52, 130 (1948).
21. Dutkiewicz E., Jakubowska A.: *Colloid. Polym. Sci.* 280, 1009 (2002).
22. Esposito C., Colicchio P., Facchiano A., Ragone R.: *J. Colloid Interface Sci.* 200, 310 (1998).
23. Mukerjee P., Mysels K. J., Kapauan P.: *J. Phys. Chem.* 71, 4166 (1967).
24. Strnadová H., Kvítek L.: *Acta UPOL – Chemica* 44, 7 (2004).
25. Mukerjee P., Mysels K.: *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, National Standards Reference Data Series, Vol. 36, National Bureau of Standards, Washington DC 1971.
26. Van Os N. M.; Haak J. R. & Rupert L. M. (ed.): *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants*. Elsevier, Amsterdam 1993.
27. Moulik S. P., Haque M. E., Jana P. J., Das A. R.: *J. Phys. Chem.* 100, 701 (1996).
28. Sharma K. S., Rodgers Ch., Palepu R. M., Rakshit A. K.: *J. Colloid Interface Sci.* 268, 482 (2003).
29. Muñoz M., Rodríguez A., Del Mar Graciani M., Moya M. L.: *Langmuir* 20, 10858 (2004).
30. Zhang W., Li G., Mu J., Shen Q., Zheng L., Liang H., Wu Ch.: *Chinese Sci Bull.* 45, 1854 (2000).
31. Stodghill S. P., Smith A. E., O'Haver J. H.: *Langmuir* 20, 11387 (2004).
32. Rafati A. A., Gharibi H., Iloukhani H., Safdari L.: *Phys. Chem. Liq.* 41, 227 (2003).
33. Tanford Ch.: *J. Phys. Chem.* 76, 3020 (1972).
34. Bhairi S. M.: *Detergents*. Calbiochem-Novabiochem Corp., 36 (2001).
35. Moroi Y.: *J. Colloid Interface Sci.* 122, 308 (1988).
36. Bockstahl F., Duplâtre G.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2401 (2000).
37. Aswal V. K., Goyal P. S.: *Chem. Phys. Lett.* 368, 59 (2003).
38. Sirimanne S. R., Patterson Jr. D. G., Ma L.: *J. Chromatogr.*, B 716, 129 (1998).

**H. Strnadová and L. Kvítek** (*Department of Physical Chemistry, Palacký University, Olomouc*): **The Influence of Buffer on Self-Assembling Properties of Micelles**

The values of CMC (critical micellar concentration) for buffered surfactant solutions used in separation methods in analytical chemistry, especially in micellar electrokinetic capillary chromatography, were studied by conductivity, surface tension and viscosity measurements. The study involved solutions of representative anionic (SDS), cationic (CTAB), and non-ionic (TX100, GX080) surfactants. The data measured for aqueous solutions were in good agreement with the published data. The data for buffer solutions confirmed theoretical presumptions – the CMC values decreased with increasing ionic strength of the solutions. In contrast, viscoelastic properties of the solutions of surfactants were not significantly influenced by the ionic strength or pH of the solutions.

## VÝUKA CHEMIE

### EFEKTIVITA VÝUKY CHEMIE NA UNIVERZITÁCH S VYUŽITÍM KOMBINACE VÝUKY PREZENČNÍ A ELEKTRONICKÉ (TZV. BLENDED LEARNING)

JANA JAKLOVÁ DYTRTOVÁ,<sup>a</sup> RADMILA DYTRTOVÁ<sup>a</sup>, MICHAL JAKL<sup>b</sup> a PAVEL TLUSTOŠ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut vzdělávání a poradenství, Česká zemědělská univerzita v Praze, V Lázních 3, 159 00 Praha 5, <sup>b</sup>Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21 Praha dytrtovar@ivp.czu.cz, dytrtova@af.czu.cz, jakl@af.czu.cz

Došlo 21.3.08, přijato 17.4.08.

Klíčová slova: blended-learning, motivace, efektivita výuky

#### Úvod

Pro současné vysokoškolské vzdělávání je charakteristická masovost výuky a poměrně značná anonymita studentů. Je prokázáno, že individuální výuka je daleko více efektivní než výuka hromadná<sup>1</sup>. Realizace individuální výuky je však zejména v předmětech společných celému ročníku téměř neproveditelná. Často tedy dochází k tomu, že student je závislý na sebevzdělávání. Samostudium, pokud jej student zvládá a je dostatečně motivován, je v podstatě nejvíce individuálním a tedy nejvíce efektivním způsobem výuky.

Tento příspěvek pojednává o možnostech, jakými může kompetentní vysokoškolský pedagog motivovat a vést své studenty k sebevzdělávání. K tomuto účelu mohou vysokoškolskému pedagogovi sloužit různé prostředky. Velkou podporou efektivní výuky jsou zejména e-learningové a blended-learningové kurzy, obecně programová výuka.

Efektivita je fenoménem současnosti ve všech oblastech lidského konání. Stejně tak i činnost pedagogů na vysokých školách a jim svěřených studentů se dá posuzovat ve vztahu k výslednému vzdělávacímu efektu.

V současné době je finanční rozpočet vysokých škol ovlivňován počtem studentů přijatých do studia. S tím pochopitelně nastává problém s nadměrným množstvím studentů v prvních ročnících, na jejichž kvalitní výuku většinou fakulty nebo jednotlivé katedry nebývají dostatečně vybaveny. Potýkají se s nedostatečným počtem pe-

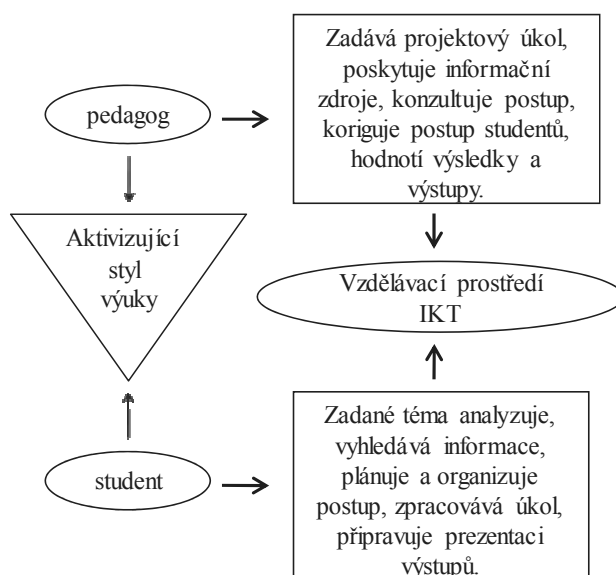
dagogů a malou kapacitou učeben. Pedagog dále musí řešit i to, že je buď zatížen větším počtem vyučovaných hodin nebo také větším počtem studentů v jednotlivých studijních skupinách<sup>2</sup>. Je tedy na místě se zamyslet nad tím, jak efektivně vzdělávat na vysoké škole za uvedených podmínek.

Jedno z možných řešení je naznačeno i v tomto příspěvku. Tímto řešením je využití blended-learningu<sup>3,4</sup>. Aplikaci blended-learningu se v současné době věnuje celá řada institucí, a to nejen vysokoškolských<sup>5-7</sup>. V rámci studia na vysoké škole je výhodnější než dříve používaný e-learning. Blended-learning je kombinací e-learningu a prezenčních konzultací, jedná se tedy o tzv. skill-driven model<sup>8</sup>, tedy vzdělávání zaměřené na rozvoj dovedností<sup>9</sup>. Jeho pedagogická úspěšnost spočívá především v organizaci a kontrole výsledků sebevzdělávání. Blended-learning je založen na pevném časovém harmonogramu konzultací a na kontrole zadaných úkolů.

Specifikem studia dospělých je to, že algoritmus vzdělávání nutně vychází z principu integrace při osvojování vědomostí a dovedností a je realizován pomocí přenosu a mobilizace dříve získaných poznatků a jejich spojením a systemizací s novými poznatky – nejlépe také ve spojení s jejich aplikací a s praktickou činností při řešení zadaného úkolu, tématu práce apod.

Algoritmus vzdělávání dospělých<sup>6</sup>:

1. Informační transfer
2. Porozumění souvislostem
3. Hledání aplikovatelných řešení
4. Tvůrčí výkon



Obr. 1. Popis výukového prostředí spjatého s blended-learningem<sup>10</sup>

### 5. Zpětná vazba – kontrola

Blended-learning (obr. 1) se dá považovat za aktivizující formu studia. Zejména účastníkům vyhovuje existence zpětné vazby při konzultacích jejich tvůrčích výkonů, možnost vlastního tempa a vlastní plánování a úspora času při studiu.

Oblíbenost blended-learningu ve světě stoupá<sup>10,11</sup> vzhledem k jeho snadné přenositelnosti<sup>3</sup> a vysoké efektivitě výuky<sup>2</sup>. S jeho využitím je možné do značné míry sjednotit výuku různých pedagogů a využít jej také v praktických předmětech<sup>12</sup>.

O efektivitě vzdělávání při použití blended-learningu ve výuce jsme se přesvědčili během pedagogického experimentu, který jsme podnikli v průběhu dvou let ve výuce Agrochemie u studentů 1. ročníku Fakulty agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů České zemědělské univerzity v Praze. Ve výuce Agrochemie jsme v akademickém roce 2006/07 (cit.<sup>13</sup>) a 2007/08 testovali blended-learningový program ve spojení s aktivizačními metodami.

Obsahem cvičení z předmětu je anorganické a organické názvosloví, zápis a vyčíslování chemických reakcí, základní chemické výpočty a aplikace v zemědělství. Přednášky jsou svým obsahem zaměřeny na obecnou, anorganickou, organickou a environmentální chemii a biochemii.

## Metody

V komentovaném experimentu byly sledovány výsledky dvou skupin studentů. Kontrolní skupina byla vyučována klasickým způsobem a experimentální skupina byla vyučována s použitím blended-learningového programu a aktivizujících metod výuky. Oběma skupinám byl nejprve zadán test, který měl zjistit jejich úroveň znalostí z chemie ze střední školy<sup>14</sup>. Dále studenti uvedli typ vystudované střední školy, počet hodin z chemie v posledním ročníku (popřípadě, ve kterém ročníku měli chemii naposledy a kolik hodin) a zda měli s chemií na střední škole problémy.

Výsledky všech studentů byly zjišťovány pomocí 3 průběžných testů. V testech byly ověřovány znalosti studentů jak z teorie (z přednášek, které byly pro všechny studenty společné), tak i ze cvičení. Celkem ze tří testů bylo možné získat maximálně 300 bodů. Studenti byli motivováni k soustavnému studiu tím, že již napsáním těchto průběžných testů na odpovídající počet bodů (nad 180) mohli získat zápočet a při vynikajícím výsledku i zkoušku (nad 211).

Pro výuku ve cvičeních z Agrochemie (3 vyučovací jednotky týdně) byly připraveny studijní materiály v rámci blended-learningového programu, které si studenti experimentální skupiny mohli včas před cvičením stáhnout z internetu na <http://moodle.czu.cz>. Do systému Moodle jim také byly zadávány domácí úkoly a doplňková opakování. Vyučování probíhalo tak, že pedagog za pomoci programu seznamoval studenty s novým učivem. Výuka byla doplněna o atraktivní příklady a vhodnou vizualizaci<sup>15</sup>.

Vzdělávacím cílem bylo studentům vysvětlit:

1. nové učivo v návaznosti na učivo předchozí (Jak to vše spolu souvisí?),
2. uplatnění nového učiva v běžném životě (K čemu mi to bude?),
3. nové učivo pomocí modelových příkladů, kde se nevyskytují pro studenta abstraktní chemikálie, ale běžné látky, které student zná (Vždyť já tohle dobře znám a nebojím se toho!).

Důležité tedy bylo umožnit studentům přípravu na hodinu přístupností studijních podkladů na internetových stránkách, vytvořit ucelený pohled na danou problematiku, odstranit strach studentů z obtížného předmětu a vytvořit u studentů pozitivní vztah k probírané látce. Znalosti studentů byly zjišťovány průběžně pomocí problémových příkladů na Moodle a také ve výuce, kdy pracovali buď ve skupinách, nebo i jednotlivě.

Studenti kontrolní skupiny byli vyučováni frontálním způsobem výuky, kdy vyučující učivo vysvětluje a zápis provádí na tabuli, a to včetně výpočtů a rovnic. Aktivní zapojení studenta bylo v tomto případě minimální a sestávalo pouze z toho, že student byl cca 1× během cvičení vyvolán k tabuli, kde měl např. vypočítat příklad.

Evaluace vhodnosti a míry efektivitě výuky byla provedena na základě relativních výsledků jednotlivých studentů, tedy na základě získaného celkového skóre, nebo na základě absolutních výsledků, tedy průměrného zlepšení<sup>15</sup>. Nejdříve byla zjištěna maximální možná progresse u každého studenta (MPP) na základě získaného skóre ze vstupního testu (ET):

$$\text{MPP} = 100 - \text{ET} \quad (1)$$

MPP byla chápána jako maximální možné měřitelné zlepšení, kterého mohl každý student během naší výuky dosáhnout. K této hodnotě bylo vztahováno skutečné zlepšení (RP):

$$\text{RP} = (\text{TS}/\text{MTS} \cdot 100) - \text{ET} \quad (2)$$

kde TS je celkové skóre (SUMA ze 3 průběžných testů), které získal konkrétní student, MTS je maximální celkové skóre, tedy součet možných bodů ze 3 testů tj. 300). Výraz v závorce je v podstatě převedení bodového systému na procentuální, který lze absolutně porovnávat s bodovým skóre vstupního testu (maximum 100 bodů, tj. 100 %). Dalším doplňkovým parametrem hodnotícím progresi studenta je poměrná progresse (EP):

$$\text{EP} = \text{RP}/\text{MPP} \cdot 100 \quad (3)$$

EP je procentickým vyjádřením podílu skutečné progresse na maximální možné progresi. Udává, z jaké části student dosáhl možného zlepšení. Tento parametr je vhodný v hodnocení studentů s rozdílným vstupním potenciálem poznatků. Například student, který ve vstupním testu získal 5 bodů (tj. 5 %) a v závěrečném hodnocení vykazoval celkové skóre 180 bodů, tj. 60 %, se zlepšil více, než student, který ve vstupním testu získal 50 % a v konečném hodnocení vykazoval 70 %.

Pro poskytování studijních materiálů byla využita platforma Moodle ([www.moodle.cz](http://www.moodle.cz)) v kombinaci

s MS Office 2007. K statistickému vyhodnocení výsledků byl použit program STATGRAPHICS Centurion XV, verze 15.2.05.

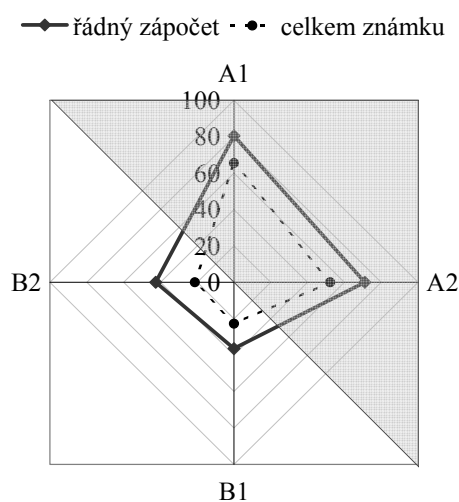
## Výsledky a diskuse

Úspěšnost a vhodnost inovace byla ověřována na celkem 177 studentech (11 skupin) vyučovaných dvěma pedagogy (A1 a A2). Srovnávací skupinu tvořilo 113 studentů (7 skupin) vyučovaných klasickým způsobem výuky dvěma pedagogy (B1 a B2). U všech studentů byly hodnoceny výsledky stejnými průběžnými testy. Všichni studenti byli seznámeni s podmínkami získání zápočtů a zkoušek, které byly pro všechny totožné. Pro získání zápočtu byl nutný bodový zisk více než 180 bodů, známka 3 byla udělena za 211 až 240 bodů, známka 2 za 241 až 270 bodů a známka 1 za více než 271 bodů. Maximální možný počet dosažených bodů byl 300. U všech studentů byla vyžadována minimálně 80% účast na cvičení.

Výsledky, kterých studenti dosáhli, jsou shrnuty v tabulce I. Největšího počtu bodů ze tří průběžných testů (SUMA max. 300 bodů) dosáhli studenti ze skupin „A1“ s průměrným počtem 213 bodů. Druzí v hodnocení byli studenti ze skupin „A2“, dosáhli 197 bodů. Průměrně tedy studenti vyučování blended-learningem získali 205 bodů, což je oproti hodnocení studentů vyučovaných klasickým způsobem o 49 bodů více. Studenti vyučování s využitím blended-learningu tedy dosáhli v průměru o 24 % lepší výsledek.

Graficky je úspěšnost využití blended-learningu pre-

zentována na obr. 2. Počet procent studentů vyučovaných s pomocí blended-learningu, kteří získali zápočet v průběhu průběžných testů, je u skupiny „A1“ 80 % a skupiny „A2“ 71 %. Pouze 36 % studentů z kontrolní skupiny „B1“ a jen 43 % studentů ze skupiny „B2“ získalo zápočet. Z celkového počtu studentů získalo zároveň i známku ve skupinách s blended-learningem 66 % (A1) a 52 % (A2), v kontrolních skupinách jen 23 % (B1)

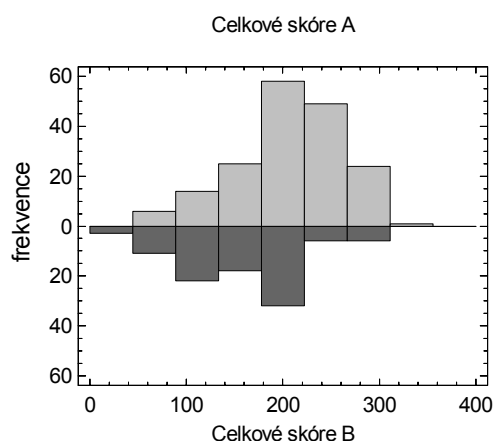


Obr. 2. Procentuální vyjádření počtu studentů, kteří získali zápočet a zkoušku v průběžných testech; oblast grafu, kde je vyjádřena úspěšnost studentů inovativními metodami, je vyjádřena šedě, pedagogové A1 a A2

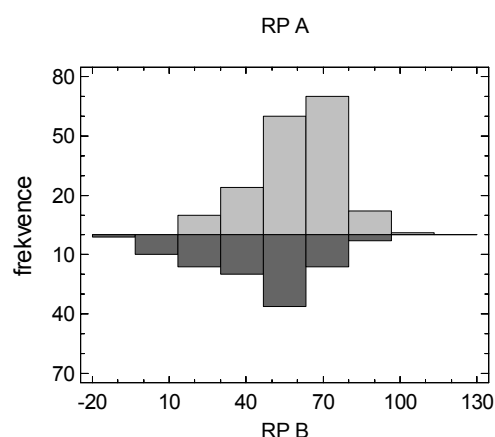
Tabulka I

Porovnání výsledků studentů vyučovaných klasickým způsobem (B1 a B2) se studenty vyučovanými inovativními metodami (A1 a A2)

Metody vyučování		Blended-learning		Klasické metody	
		A1	A2	B1	B2
Vyučující		A1	A2	B1	B2
Počet vyučovaných studentů		87	90	66	47
Počet skupin		5	6	4	3
Zápočet celkem	počet studentů	74	71	29	25
	%	85,06	78,89	43,94	53,19
Řádný zápočet	počet studentů	70	64	24	20
	%	80,46	71,11	36,36	42,55
Známka 3	počet studentů	28	28	8	7
	%	32,18	31,11	12,12	14,89
Známka 2	počet studentů	15	11	4	1
	%	17,24	12,22	6,06	2,13
Známka 1	počet studentů	14	8	3	2
	%	16,09	8,89	4,55	4,26
Celkem známka	počet studentů	57	47	15	10
	%	65,52	52,22	22,73	21,28
Průměrný počet bodů ze 3 testů		212,84	197,13	161,06	150,57



Obr. 3. Gaussovo rozdělení celkového skóre skupiny vyučované s pomocí blended-learningu (A) a skupiny vyučované klasickým způsobem (B); maximální dosažitelné skóre bylo 300 bodů



Obr. 4. Rozdělení skutečné progresy (RP) ve skupině vyučované s pomocí blended-learningu (A) a ve skupině vyučované klasickým způsobem (B)

a 21 % (B2).

Křivky Gaussova rozdělení (obr. 3) celkového bodového skóre v jednotlivých skupinách odpovídají normálnímu rozdělení pouze v kontrolních skupin, což dokládají koeficienty standardizované šikmosti: Stn. skewness =  $-0,54$  a standardizované špičatosti Stn. kurtosis =  $-1,44$ . Ve skupině studentů vyučovaných pomocí blended-learningu není pro Gaussovo rozdělení splněn limit parametru Stn. Skewness, který nabývá hodnoty  $-2,75$ , parametr Stn. kurtosis splněn je  $(-0,05)$ . Jen pro připomenutí, oba parametry by pro Gaussovo rozdělení měly nabývat hodnot od  $-2$  do  $+2$ . Zmíněná odchylka od Gaussova rozdělení je tedy způsobena obecně vyšším celkovým skóre u studentů vyučovaných s pomocí blended-learningu, celá křivka je posunuta směrem k vyššímu bodovému skóre, čemuž odpovídají i intervaly, ve kterých se bodové skóre studentů obou skupin vyskytovalo ( $\alpha = 0,05$ ). Pro skupinu A (blended-learning) to bylo  $207,24 \pm 7,95$  a pro skupinu B (kontrola)  $158,50 \pm 12,50$ . Tento výsledek je v souladu s představou, že výsledky dosažené studenty, jež jsou z velké míry způsobeny pedagogickým působením, není možné rozčlenit podle normálního rozdělení<sup>13,16</sup>.

Také v hodnocení absolutními metodami (tab. II) se

ukázalo využití blended-learningu jako více efektivní a opodstatněné. Vyhodnocené skóre ze vstupního testu (ET) ukázalo, že se jednalo o poměrně homogenní skupinu studentů, jejichž znalosti ze středoškolské chemie byly podprůměrné a neodpovídaly Gaussovu rozdělení (Stn. skewness i kurtosis velmi převyšovaly pro ně stanovený rozsah). Získaný bodový zisk ze vstupního testu v obou skupinách studentů se statisticky významně mezi sebou nelišil ( $\alpha = 0,04$ ). Jednalo se tedy o homogenní skupinu studentů a můžeme s jistotou říci, že studenti byli do testovaných skupin rozdělení náhodně. Rovněž předchozí vliv typu střední školy na vědomosti z chemie prokázán nebyl. Hodnota parametru MPP (maximální možné progresy), pro niž platí stejné statistické závěry jako pro parametr ET (její hodnota byla získána odečtením od maximální možné dosažitelné hodnoty, v tomto případě ze 100), je tedy onou individuální „startovní“ pozicí jednotlivých studentů a dosažené bodové skóre převedené na procenta je možné s ní porovnávat a získat tak absolutní výsledky působení různých výukových stylů na jednotlivé studenty.

Skutečná progresy studentů obou skupin je pak dána hodnotou parametru RP (tab. II). Hodnoty RP dosažené studenty kontrolní skupiny (B, obr. 4) odpovídají Gaussovu

Tabulka II

Absolutní porovnání skupiny kontrolní a vyučované blended-learningem

	ET <sup>a</sup> [body, %]	MPP <sup>b</sup> [%]	RP <sup>c</sup> [%]	EP <sup>d</sup> [%]
Kontrola	6,42	93,58	44,34	47,33
	$\pm 2,42$	$\pm 2,42$	$\pm 4,28$	$\pm 4,60$
Blended-learning	9,27	90,73	59,81	66,77

<sup>a</sup> Skóre ze vstupního testu, <sup>b</sup> maximální možná progresy, <sup>c</sup> skutečná progresy, <sup>d</sup> poměrná progresy

rozdělení (Stn. skewness =  $-1,18$  a Stn. kurtosis =  $-0,83$ ), kdy se nejčastěji jeho hodnota pohybovala v rozmezí od 40,06 do 48,62 ( $\alpha = 0,05$ ). Naproti tomu rozložení hodnot RP u skupiny vyučované s pomocí blended-learningu (A, obr. 4) neodpovídá ( $\alpha = 0,05$ ) Gaussovu rozdělení (Stn. skewness =  $-3,01$  a Stn. kurtosis =  $-0,65$ ), kdy je šikmost rozdělení způsobena lepšími výsledky studentů vyučovaných pomocí blended-learningu. Hodnota faktoru RP se u skupiny A pohybovala v rozmezí 57,50 až 62,12 ( $\alpha = 0,05$ ).

Dalším parametrem hodnotícím výsledky studentů vyučovaných jinými vyučovacími styly je poměrná progresse (EP, tab. II). Opět lze pro tento parametr aplikovat Gaussovo rozdělení jen pro kontrolní skupinu (B, Stn. skewness =  $-1,19$  a Stn. kurtosis =  $-1,14$ ), kdy se hodnoty EP pohybovaly v rozmezí 42,73 až 51,94 ( $\alpha = 0,05$ ). Rozdělení skupiny studentů A (blended-learning) nesplňovalo požadavky na šikmost (Stn. skewness =  $-2,55$  a Stn. kurtosis =  $0,24$ ) a hodnoty EP se pohybovaly v rozmezí 64,06 až 69,49 ( $\alpha = 0,05$ ).

Z hodnoty faktoru RP u skupiny kontrolní (vyučované klasickým způsobem běžným pro celou univerzitu) by se mohlo zdát, že většina taktó vyučovaných studentů zápočet z Agrochemie získat nemůže, a že tedy požadavky na zápočet jsou příliš vysoké. Pravdou však je, že požadavky na zápočet (a ani na zkoušku) nejsou přehnané, ale úroveň průměrné inteligence přijímaných studentů, v důsledku jejich stále většího přijímaného počtu, klesla. Větší úspěšností studentů u zápočtu a zkoušky je tedy možné dosáhnout pouze alternativním přístupem s vynaložením většího úsilí jak pedagogů, tak i studentů.

## Závěr

Použité inovativní metody prezentované zařazením blended-learningu do výuky Agrochemie byly shledány jako velmi vhodné a použitelné. Studenti vyučovaní těmito metodami vykazovali lepší výsledky v průběžných testech než studenti skupin kontrolních.

Zmíněný úspěch inovativních metod lze zejména přičíst motivaci studentů, vzbuzení pocitu odpovědnosti za své vědomosti a dále zejména samostudiu s pomocí materiálů přístupných na Moodle.

*Poděkování grantu MŠMT ČR, projekt č. MSM 604607091.*

## LITERATURA

- Dytrtová R.: *Metody a prezentace výsledků efektivního vzdělávání*. ČZU v Praze, Praha 2007.
- Hejmadi M. V.: *Bioscience Education e-Journal* 9 (2007).
- Garrison D. R., Kanuka H.: *Internet Higher Educ.* 7, 95 (2004).
- Dytrtová R.: *Technológia vzdelávania* 5, 10 (2006).
- Nagura H., Arakawa Y.: *NRI Papers* 69, 1 (2003).
- Dytrtová R.: *Technické vzdelanie ako súčasť všeobecného vzdelania*. Sborník příspěvků, str. 72. UMB, Banská Bystrice, 2005.
- Veřmiřovský J., Vrkočová M.: *Chem. Listy* 102, 152 (2008).
- Valiathan P.: *Learning Circuits – American Society of Training & Development*. ASTD, Alexandria, 2002.
- <http://www.net-university.cz/blended.php>, staženo 14. března 2008.
- Dytrtová R.: *Technické vzdelávania ako súčasť všeobecného vzdelávania*, Sborník příspěvků, str. 210. UMB, Banská Bystrice, 2004.
- Dziuban C. D., Hartman J. L., Moskal P. D.: *Educational Center Appl. Res.* 7, 1 (2004).
- Sancho P., Corral R., Rivas T., González M. J., Chordi A., Tejedor C.: *Am. J. Pharm. Educ.* 70, 120 (2006).
- Dytrtová J., Kulhánek M., Jakl M., Balík J., Tlustoš P.: *Dekáda OSN výchovy a vzdělávání pro udržitelný rozvoj v kontextu terciálního vzdělávání*, Sborník příspěvků, str. 112. UK, Praha, 2007.
- Čtrnáctová H., Banýr J.: *Chem. Listy* 91(1), 59 (1997).
- Dytrtová J., Jakl M., v knize: *Kapitoly z pedagogické praxe* (Dytrtová R., Sandanusová A., ed.), ČZU v Praze, Praha 2004.
- Dytrtová J.: *Rigorosní práce*. Univerzita Karlova, Praha 2004.

**J. Jaklová-Dytrtová<sup>b</sup>, R. Dytrtová<sup>a</sup>, M. Jakl<sup>b</sup>, and P. Tlustoš<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of Education and Communication, Czech University of Life Sciences, Prague*, <sup>b</sup> *Department of Agroenvironmental Chemistry and Plant Nutrition, Czech University of Life Sciences, Prague*): **Efficiency of Chemistry Teaching at Universities Using Blended Learning**

Current university education is characterized by mass education and student anonymity even though individual education is much more effective. The student usually depends on self-education though it is limited. This report deals with the ways and means that can be used by a university teacher for student motivation to self-education, such as e-learning programs and blended learning.

## **PhD studium v oboru „Lékařská chemie a biochemie“ na Ústavu lékařské chemie a biochemie, Lékařská fakulta Univerzita Palackého, Olomouc**

PhD studium je určeno pro absolventy vysokých škol, kteří ukončili magisterské studium v některém z oborů chemie – biochemii, molekulární biologii, farmacii, analytické, organické a potravinářské chemii nebo biofyzice a všeobecném lékařství. Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP je pracoviště s dobrou tradicí ve studiu biologické aktivity přírodních látek a jejich použití v humánním a veterinárním lékařství, k čemuž jsou využívány citlivé detekční techniky (HPLC, fluorescence, chemiluminescence) včetně specializovaných metodik molekulární biologie (detekce mRNA pomocí RT-PCR, reportérové plasmidy a pod.). Úspěšní absolventi nacházejí uplatnění na akademických, výzkumných a špičkových výrobních pracovištích zdravotnického, biotechnologického a farmaceutického zaměření.

### Témata disertací:

1. Biotransformační enzymy trávicího traktu podílející se na metabolických přeměnách vybraných přírodních látek  
Forma studia: prezenční  
Školitelka: Doc. RNDr. Eva Anzenbacherová, CSc.
2. Modulace mitochondriální bioenergetiky v kardiomyocytech  
Forma studia: prezenční  
Školitel: Doc. Mgr. Martin Modrianský, Ph.D.
3. Fytochemické studium a biologická aktivita semen vybraných rostlin čeledi Papaveraceae  
Forma studia: prezenční  
Školitel: RNDr. Pavel Kosina, Ph.D.
4. Diagnostika infekčních onemocnění za pomoci molekulárně biologických metod  
Forma studia: kombinovaná  
Školitel: RNDr. Dalibor Novotný, Ph.D.
5. Využití nových laboratorních parametru v diagnostice nefropatie  
Forma studia: kombinovaná  
Školitel: Doc. MUDr. David Stejskal, Ph.D.
6. Využití nových laboratorních parametru v diagnostice metabolického syndromu  
Forma studia: kombinovaná  
Školitel: Doc. MUDr. David Stejskal, Ph.D.

### Ekonomické zajištění:

Ústav vedle stipendia vypláceného podle předpisu LF UP v prvním roce studia v částce 6 000,- Kč za měsíc, 7 000,- Kč ve druhém a 8 000,- Kč ve třetím a čtvrtém roce studia, nabízí PhD studentům:

- Zajištění bydlení v moderním ubytovacím zařízení v ceně cca 3 000,- Kč měsíčně.
- Nejméně půlroční pobyt na zahraničním pracovišti na tématice související s disertací.
- Půlroční odměny vyplácené z finančních prostředků řešených projektů.
- Úvazek ve výši 0,2 po prvním roce úspěšného studia. V případě vynikajících výsledků již po šesti měsících.

### Kontaktní adresa:

Podrobnější informace je možné získat na <http://medchem.upol.cz>, nebo osobní návštěvou ústavu v budově Teoretických ústavů LF, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, tel/fax 585 632 302.

**Podrobnější informace o přijímacím řízení, včetně přihlášky, je na internetové stránce Lékařské fakulty <http://www.upol.cz/fakulty/lf/doktorsky-studijni-program/prijimaci-riteni-do-doktorskych-studijnich-programu/>  
Datum přijímací zkoušky bylo stanoveno na 22. června 2009, pohovor se bude konat na Ústavu lékařské chemie a biochemie LF UP.**

# 61. ZJAZD CHEMIKOV

7. - 11. september 2009

Vysoké Tatry, Tatranské Matliare

## Vážení priatelia,

v mene organizačného a programového výboru, sponzorov a čestného predsedníctva je nám potešením Vás pozvať na náš ďalší spoločný zjazd chemikov a to opäť do Vysokých Tatier. Centrom zjazdu bude opäť ho-telový komplex Hutník situovaný v Tatranských Mat-liaroch. Určite ste si všimli, že postupne budujeme tradíciu našich tatranských zjaz-dov. Popri rôznych pozvaných prednášateľoch (PP) sa môžete tešiť na výber (po dvoch nositeľoch Nobelovej ceny) zaujímavého plenárneho prednášateľa. Novinkou bude tématický večer venovaný 80 rokom SChS a Kurz aplikácií kvantovej chémie.

## Organizačný výbor

Dušan Velič - predseda

Monika Aranyosiová – výkonný tajomník

Miroslav Michalka – technická podpora

Zuzana Hloušková - hospodár

Milan Drábik – vedecký tajomník

Pavel Drašar – vedecký tajomník

## Programový výbor

Prof. Ing. Dr. Jozef Tomko, DrSc. (SChS)

Doc. Ing. Viktor Milata, CSc. (SChS)

Ing. Miloš Revús (SSPCH, BA)

RNDr. Dalma Gyepesová, CSc. (SChS)

Doc. RNDr. Marta Šališová, CSc. (SChS)

Prof. Ing. Vlasta Brezová, DrSc. (SChS)

Ing. Mária Omastová, PhD. (SChS)

Ing. Marián Janek, PhD. (SChS)

RNDr. Jozef Tatierysky, PhD. (SChS)

Mgr. Katarína Javorová (SChS)

Prof. Ing. Ján Labuda, DrSc. (STU, BA)

Ing. Michal Korenko, PhD. (SAV, BA)

Prof. Ing. Stanislav Biskupič, DrSc. (STU, BA)

Prof. RNDr. Jozef Čársky, CSc. (UK, BA)

Ing. Milan Vrška, CSc. (STU, BA)

Prof. RNDr. Dušan Kaniansky, DrSc. (UK, BA)

Doc. RNDr. Jozef Kuruc, PhD. (UK, BA)

Prof. Ing. Milan Remko, DrSc. (UK, BA)

Prof. Ing. Eubor Fišera, DrSc. (STU, BA)

Doc. Ing. Dušan Berek, DrSc. (SAV, BA)

Doc. Ing. Štefan Schmidt, PhD. (STU, BA)

Ing. Ján Hirsch, DrSc. (SAV, BA)

Prof. Ing. Peter Šimon, DrSc. (STU, BA)

Prof. Ing. Vasil Koprda, DrSc. (STU, BA)

Doc. Ing. Ján Reguli, PhD. (TU, TT)

Doc. RNDr. Ján Benko, CSc. (UK, BA)

Doc. RNDr. Martin Putala, PhD. (UK, BA)

Doc. RNDr. Taťána Gondová, CSc. (UPJŠ, KE)

Doc. RNDr. Mária Reháková, CSc. (UPJŠ, KE)

Doc. RNDr. Renáta Oriňáková, CSc. (TU, KE)

Prof. RNDr. Nadežda Številová, PhD. (TU, KE)

RNDr. Slávka Hamuláková, PhD. (UPJŠ, KE)

Doc. RNDr. Mária Ganajová, CSc. (UPJŠ, KE)

Doc. RNDr. Magdaléna Bálintová, PhD. (TU, KE)

Ing. Elena Kulichová (Nováky)

## Sekcie:

1. Analytická a fyzikálna chémia
2. Anorganická a materiálová chémia
3. Organická chémia a polyméry
4. Vyučovanie a história chémie
5. Životné prostredie a biotechnológia
6. CHEMPROGRESS

## Konferenčný poplatok:

účastník, člen*	300 €
študent, doktorand, člen*	200 €
dôchodca, člen*	250 €
příplatok za nečlena	100 €
příplatok za jednolôžkovú izbu	150 €
sprevádzajúca osoba	250 €

\* ASChFS, AČChS, SChS

**Poplatok zahŕňa:** konferenčné materiály, ubytovanie v dvojpostelovej izbe s plnou penziou (od večere 7. 9. po obed 11. 9.), uvítací večierok, vínný a pivný večer, prestávkové občerstvenie, slávnostný večierok, plaváreň, miestny poplatok, poistenie nákladov na zásah Horskej záchrannej služby.

## Termíny:

Registrácia	do 1. júna 2009
Platba	do 1. júla 2009
Abstrakt	do 1. júla 2009

Registrácia po 1. 6. 2009 pri zaplnenej ubytovacej kapacite, bude navýšená o 100 € na zabezpečenie náhradného ubytovania.

## Formy prezentácie:

**Poster** (800 mm šírka × 1 000 mm dĺžka)  
Súťaže formou komentovaných posterov  
študenti, doktorandi (ceny: 150, 100, 50 €)  
vedci do 35 rokov (ceny: 300, 200, 100 €)

## Prednáška

Formát MS Powerpoint  
pozvaná prednáška 40 min. + 10 min. diskusia  
prednáška 20 min. + 5 min. diskusia  
Panelová diskusia ako záver zjazdu

**Abstrakt** v časopise ChemZi 5/9 2009

**Publikácia** v nasledujúcich číslach ChemZi

## Kontakt:

Slovenská chemická spoločnosť,  
Radlinského 9/1111, 812 37 Bratislava,  
fax: +421/2/52495205

**e-mail:** [zjazd.chemikov@gmail.com](mailto:zjazd.chemikov@gmail.com)

**web:** <http://www.schems.sk/61zjazd>



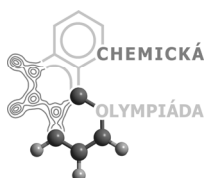
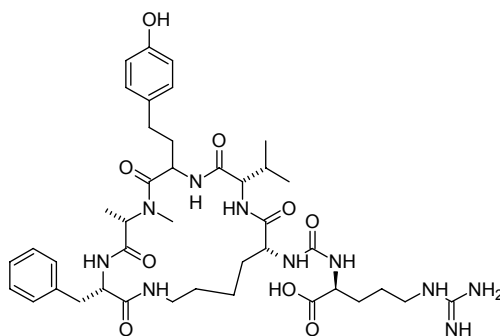


# BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 40

Číslo 2



Český komitét  
ČKCH  
pro chemii



ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING



## Obsah Chemické listy 2009, číslo 2 a 3

### ČÍSLO 2/2009

<b>ÚVODNÍK</b>	123
<b>ZAHRADA</b>	
<b>Fluorescenční korelační spektroskopie</b>	125
L. Beranová, J. Humpolíčková a M. Hof	
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Fyzikální gely v kapilární gelové elektroforéze a jejich uplatnění v analýze bílkovin</b>	130
T. Křížek, P. Coufal, Z. Bosáková, E. Tesařová a J. Sobotníková-Suchánková	
<b>Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší</b>	136
M. Vojtěšek, P. Mikuška a Z. Večeřa	
<b>Palladiové nanočástice v katalýze spojovacích reakcí</b>	145
J. Demel, J. Čejka a P. Štěpnička	
<b>Kolobeh síry vo víne</b>	154
K. Furdíková a F. Malík	
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>	
<b>Využití pasivního vzorkování vod a porézních médií při sledování organických polutantů</b>	159
J. Pulkrabová, M. Suchanová, J. Hajšlová, V. Kocourek a M. Tomaniová	
<b>Stanovení lamotriginu v séru pomocí on-line spojení kapilární izotachoforézy a kapilární zónové elektroforézy</b>	166
L. Budáková, H. Brozmanová, F. Kvasnička, a M. Grundmann	
<b>Využití vícerozměrných statistických metod pro sledování jakostního profilu komerční pšenice</b>	172
I. Švec, M. Hrušková a O. Jirsa	
<b>RECENZE</b>	179

### ČÍSLO 3/2009

<b>ÚVODNÍK</b>	183
<b>ZAHRADA</b>	
<b>Jaké jsou perspektivy elektrochemie?</b>	184
K. Míčka	
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Adipocytokiny – nedávno objevené hormony tukové tkáně</b>	187
V. Škop, K. Kontrová, J. Zídková a V. Zídek	
<b>Využití roztavených anorganických solí jako chladiacích médií v jadrovej energetice – Sol' zeme a svetlo sveta</b>	193
M. Korenko a M. Kucharík	
<b>Mikrobiální degradace endokrinně disruptivních látek</b>	200
Z. Křesinová, K. Svobodová a T. Cajthaml	
<b>Aplikácia biosenzorov pri Monitorovaní fermentačných procesov</b>	208
M. Valach a E. Šturdík	
<b>CENA MERCK</b>	
<b>Voltametrické stanovení acifluorfenu, nitrofluorofenu a oxyfluorofenu na stříbrné tuhé amalgámové elektrody a uhlíkové pastové elektrody</b>	217
V. Novotný a J. Barek	
<b>Vývoj neinvazivní diagnostiky <i>Asthma bronchiale</i></b>	224
K. Syslová, J. Přeč, J. Lebedová, D. Pelclová a P. Kačer	
<b>Analýza antioxidantů v chmelu a pivu</b>	232
M. Fidler a L. Kolářová	
<b>Voltametrické stanovení herbicidu Bifenoxu na stříbrné pevné amalgámové elektrody modifikované rtuťovým meniskem</b>	236
D. Cabalková, J. Barek, J. Fischer, T. Navrátil, K. Pecková a B. Yosypchuk	
<b>Nově identifikované fenolické látky v parazitických rostlinách <i>Cuscuta europaea</i> a <i>Cuscuta campestris</i></b>	243
P. Hřibová, M. Zemlička, T. Bartl a E. Švajdlenka	
<b>Příprava SERS-aktivních měděných substrátů katodickou redukcí a vyhodnocení jejich struktury pomocí mikroskopie atomárních sil</b>	246
A. Kokaislová, S. Brázdová, V. Prokopec, M. Člupek, J. Čejková a P. Matějka	
<b>Optimalizace HPLC stanovení klotrimazolu</b>	251
P. Žáková, H. Sklenářová, L. Havlíková, L. Matysová a D. Šatínský	
<b>ERRATA</b>	255

## Lyžování na dusíku a veřejná chemie aneb kde ty loňské sněhy jsou...

Náš dlouholetý přítel a bývalý kolega-redaktor František Švec z univerzity v Berkeley nás upozornil na článek, který vyšel v Lidových novinách 30. prosince 2008 s tím, abychom uvažovali o zařazení do rubriky Aprilový klub:

*„Lyžování musí jít za lidmi, hájí pořádání závodů ve městech jejich organizátoři. Jeden takový podnik série Tour de Ski včera zažilo i pražské Výstaviště. Byl to bizarní pohled: vedle vyhořelého křídla Průmyslového paláce se proháněli lyžaři na umělém sněhu z kapalného dusíku, jehož výroba stála zhruba dva miliony korun. Většina z nich na městské závody nadává právě kvůli nekvalitnímu „sněhu“, ale co mají dělat? Bafuňáři to prostě vidí jinak.“*

*Adam Nenadál*

Zaujalo nás to. Jednak proto, že jsme rekreační běžkaři a potom je třeba věci uvést na pravou míru. Nelze přece akceptovat zkreslený výklad chemie veřejnosti i na elementární úrovni. Samozřejmě, že lyžujeme na zmrzlé vodě, ať vyrobené přírodou nebo za přispění technologií, a ne na zmrzlém dusíku. To snad ví i pan redaktor Nenadál, i když se vyjadřuje poněkud nepřesně a zjednodušeně. Nicméně část laické veřejnosti mohl svým článkem zmást a chemici jen zakroutili hlavou.... Jak to tedy s principem výroby „umělého“ sněhu je?

Celá záležitost teoreticky mohla být velmi aktuální v případě teplého počasí na mistrovství světa v klasickém lyžování v Liberci. Tak jsme začali shánět informace. Víme, že tento článek vyjde až po mistrovství, ale na zajímavosti technické informace to snad neubere. Popovídali jsme si na toto téma s několika kolegy a obrátili se na našeho někdejšího reprezentanta v běžeckém lyžování Stanislava Henycha a dalšího lyžařského experta Ing. Romana Kumpošta. Výsledek Vám předkládáme:

### Přírodní sních

Sněhové vločky přírodního sněhu jsou velmi nadýchané a porézní, protože hexagonální ledové krystalky jsou vyplněné materiálem pouze ve třech dvojitých osách a jejich bezprostředním okolí. To proto, že krystalizační rychlost ve vyšších hladinách atmosféry převyšuje rychlost přísunu stavebního materiálu. Je zajímavé, že hexagonální sních poprvé popsal v roce 1611 Johann Kepler ve spisku *Strena seu de nive sexangula* (Novoroční dárek čili o hexagonálním sněhu).

### Technický sních

Obvyklý způsob jak se vyrábí sních na sjezdovkách je, že se tlakově rozprašuje užitková voda jemnými tryskami sněhových děl do mrazivého vzduchu a než dopadne na zem tak zmrzne ve formě mikrokrystallků ledu. Potřebná teplota okolního vzduchu musí být minimálně minus 6 °C a níže, aby přechlazená kapalina spontánně nukleovala. Při tom také záleží na relativní vlhkosti vzduchu. V případě, že teplota stoupne na -5 °C, je třeba k rozprašované vodě

přidávat očka (nukleační centra). V úvahu přichází např. jodid stříbrný (to by ale bylo velmi drahé), kaolin (ten zase špatně klouže), různé detergenty atd. Dnes je komerčně používaným aditivem lyofilizovaný protein Snomax (firma Ancecy) a vyvíjí se další na bázi substituovaných trisiloxanů. Technický sních díky vyšší hustotě vyžaduje větší množství tepla na roztátí a ve srovnání s přírodním sněhem tak vydrží delší dobu.

Pokud teplota okolního vzduchu stoupne na 0 °C a výše, potom se k přípravě lokálního mrazu použije kapalný dusík (normální bod varu dusíku je -195,8 °C). Ten se společně s vodou tlakově rozprašuje tryskami sněhových děl, přičemž sních se vytvoří do minuty (pokud je teplota okolního vzduchu cca 20 °C). Takto vyrobený sních vydrží v létě i celý den. Důvodem je zřejmě fakt, že mikrokrystalky ledu jsou velmi dobře upěchované. Vůči slunečnímu záření mají velkou odrazivost a malou absorpční schopnost, a proto tají velmi pomalu. Sních vyrobený za použití kapalného dusíku je drahý, a proto přichází v úvahu jen pro závody a nikoliv pro masový sport. Již jenom zásobník s kapalným dusíkem má rozměry vagónu, protože zhruba platí, že na výrobu jedné tuny sněhu je potřeba jedna tuna kapalného dusíku. Tato technologie byla použita právě na zasněžení běžeckého okruhu okolo Průmyslového paláce.

Další varianta přípravy technického sněhu vyžaduje dosažení velmi nízkého tlaku ve výrobní jednotce. Tato technologie nově nachází uplatnění ve známých střediscích zimních sportů v Zermattu (Švýcarsko) či Pitztalu (Rakousko). Matterhornský lyžařský ráj v Zermattu je jediný v resortu Alp, který je provozován celé léto, a tak zde trénují lyžařské týmy mnoha zemí. Nicméně v souvislosti s ústupem ledovce nastal problém v komfortu využívání místní sjezdové trati – na podzim hranice sněhu končí asi 500 metrů nad nástupní stanicí lanovky a nutí tak lyžaře poslední část sjezdovky zvládnout „pěšky“. Pro příští sezónu by však již toto nepohodlí mělo být minulostí. Bylo využito technologie izraelské firmy IDE, která zde instalovala malou továrnu na sních. Jedná se o lokální velkokapacitní výrobní umělého sněhu, kdy vodě přeměňované na sních odebírá teplo ta část vody, která se vypařuje. Systém, do kterého vstupuje voda (typicky o teplotě 2–6 °C), se evakuuje na tlak menší než je tlak nasycených par vody (při teplotě 5 °C je to 870 Pa). Za těchto podmínek část vody přejde do parní fáze a teplo potřebné na její vypaření se odebírá zbylému podílu vody. Tím dojde ke snížení teploty vody pod 0 °C a přeměně z kapalné fáze do tuhé. Směs kapalné vody a „sněhu“ (tuhé fáze) se vede do separátoru, kde se oddělí sních a voda se vrací do části zařízení sních produkující. Vyrobený sních je pak jakýsi „jarní firm“ s částicemi o velikosti 0,5–1 mm a hustotě 500–600 kg m<sup>-3</sup>. Pro srovnání – hustota přírodního nového sněhu se pohybuje nejčastěji okolo 80 kg m<sup>-3</sup>. Typická spotřeba elektric-

ké energie zařízení schopného produkovat až 960 tun sněhu denně je 0,379 MW. Tímto způsobem je pak možno vyrábět sněh i při venkovních teplotách okolo 30 °C a zalyžovat si tak mohou i v arabských emirátech. Samozřejmě zde ale ještě výrazněji stoupnou výrobní náklady, neboť vodu vstupující do zařízení je nutno chladit na oněch „optimálních“ 2–6 °C, na které je nastaven výrobní cyklus sněhu.

Co říci závěrem? Technologie výroby umělého sněhu jsou energeticky náročné a tudíž drahé. Ovšem lidé se chtějí bavit, ať to stojí co to stojí. Globální oteplování dělá ze sněhu významný a výnosný byznys, ale to zde nebudeme rozebírat. Fyzikální resp. fyzikálně chemické principy přípravy umělého sněhu jsou bezesporu zajímavé a ať již další vývoj přinese technologie zdokonalené nebo nové, čeští chemici by o tom měli být alespoň minimálně informováni. A laická veřejnost nematena.

*Bohumil Kratochvíl a Pavel Chuchvalec*

## NEW MOLECULAR SYSTEMS FOR ADVANCED ENVIRONMENT-FRIENDLY APPLICATIONS BENEFICIAL FOR HUMAN HEALTH

JIRÍ BAREK<sup>a</sup>, ALEŠ DANHEL<sup>a</sup>, ANETA KADLČÍKOVÁ<sup>b</sup>, ZUZANA KOTKOVÁ<sup>c</sup>, TOMÁŠ OBŠIL<sup>d</sup>, and JAN ŠILHÁN<sup>d</sup>

Charles University in Prague, Faculty of Science, Albertov 6, 128 43 Prague 2, <sup>a</sup> Department of Analytical Chemistry, <sup>b</sup> Department of Organic Chemistry, <sup>c</sup> Department of Inorganic Chemistry, <sup>d</sup> Department of Physical and Macromolecular Chemistry  
barek@natur.cuni.cz

Received 19.12.08, accepted 16.2.09.

Keywords: Estron, Fluorene Based Copolymers, Amalgam Electrodes, Quanidine derivatives, Thermal Effects in Electrophoresis, New Bipyridine *N,N'*-Dioxides, MRI Contrast Agents, Chiral Stationary Phases, Fluorinated Cyclodextrins, Forkhead Transcription Factor Foxo4, Phosphinoferrrocene Amides

### 1. Introduction

On October 23, 2008, a conference of PhD students of chemistry departments of Faculty of science of Charles University in Prague took place. It was focused on the participation of PhD students in the research program “New molecular systems for advanced environment-friendly applications beneficial for human health” (funded by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, project MSM 0021620857) and it was organized in cooperation with the Division of Analytical Chemistry of the Czech Chemical Society. High quality of contributions presented in English language, friendly atmosphere and usefulness of this conference as a suitable model for similar conferences promoting the participation of young generation on activities of Czech Chemical Society prompted us to prepare this paper summarizing the results of participants in this interesting and promising field.

### 2. The Aim of the Project

The contemporary world trends in chemical research emphasize chemical aspects of the sound development of human society and the environment. The natural limits for successful development are stability of the ecosystem on one hand and the exhausting of both unrecoverable and

recoverable resources of raw materials and energy on the other hand. Specific complex tasks in this area are aimed at sustainability. The most important challenges are: (a) design and elaboration of non-waste technologies and complex processes that secure total recycling of wastes and by-products, (b) design and development of new “intelligent” (stimuli-responsive) materials that can simultaneously fulfill several functions and meet conditions for minimization and enhanced efficiency of technical devices and consumer goods, (c) implementation of new means for treatment of serious civilization diseases (efficient side-effects-free drugs and other medical materials) and means for alleviating consequences of natural and human-caused catastrophes and for prevention and suppression of epidemics and (d) satisfaction of basic human needs for nourishment, health care and hygiene. The above mentioned research plan “New molecular systems for advanced environment-friendly applications beneficial for human health” is focused on the first two areas, but it concerns and partially implements all the above items. It is a multidisciplinary, however compact project of closely related research activities, which form a logical sequence of steps of any purposeful chemical research: (a) elaboration of environment-friendly methods for preparation of new compounds and molecular systems for advanced applications and technologies beneficial for human health and life, (b) design, development and optimization of methods for their analysis and characterization and (c) study of the structure, dynamics and function of molecular systems. The following examples can demonstrate these approaches and their results. The full versions of presentations in MS PowerPoint are available on web pages quoted in references.

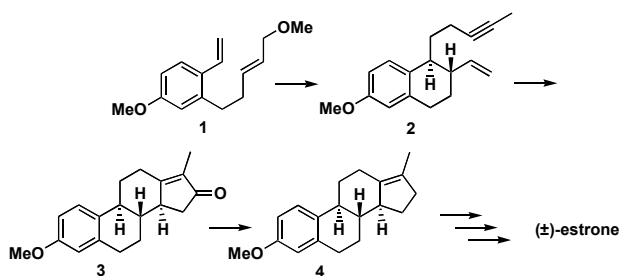
### 3. Overview of the Results

The following selection of presented results of PhD students are based on abstracts of those presentations. Individual paragraphs and their titles correspond to individual presentations available on web pages of our journal. The great variety of addressed problems within this project is reflected in great variety of the following paragraphs. We are fully aware that this is rather unusual paper but we are convinced it can be useful as a model for future activities of young members of the Czech Chemical Society.

#### 3.1. New Formal Total Synthesis of Estrone

Efficient total synthesis of natural compounds is one of the goals of organic synthesis. One of the aims of the above mentioned project is development of a new synthesis of *ent*-derivatives of steroids based on transition metal reactions. This approach was used for preparation of de-

rivatives of 16-ketoestrone based on the repetitive cyclization of  $\alpha,\omega$ -dienes with  $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$ , followed by reactions with allylhalogenides. A similar principle was used also for formal total synthesis of estrone. However, because of synthetic problems in certain steps, it was necessary to modify this approach by using other reactions. The new strategy described in the contribution of Robert Betik and Martin Kotora<sup>1</sup> is based on cyclization of diene **1** with  $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$  followed by CuCl-catalyzed reaction with 2-bromobuta-2,3-diene leading to one step formation of enyne **2**. Crucial step, in which C and D steroid ring is formed, is  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -mediated Pauson-Khand reaction of enyne **2**, which yields almost quantitatively 16-keto-17-methyl estratetraene derivative **3**. Finally, the reduction of the keto group gave known intermediate **4** that can be converted into estrone in 2 steps. The overall synthesis of intermediate **4** was accomplished in 7 steps from commercially available material.



### 3.2. Fluorene Based Copolymers with Electron Transporting Moieties and Enhanced Stability

This contribution<sup>2</sup> was devoted to fluorene based polymers and copolymers, which represent promising group of blue emitting materials, due to their high fluorescence efficiency, comparatively high chemical stability of polymer backbone, facile functionalization of fluorene at C-9 position and high quantum yields also in the solid state. Nevertheless, fluorene based polymers and copolymers have some disadvantages. They suffer from undesired red shifted emission, which is caused by formation of keto defects and/or excimer formation. This disadvantage could be overcome by two strategies. a) by using 9,9-diaryl substituted fluorenes, b) by copolymerization with stabilizing co-monomers. One of the monomers with stabilizing effect is anthracene<sup>3</sup>. Oxadiazole as an electron transporting group is also electron withdrawing and should decrease LUMO level and increase HOMO level of the polymer<sup>4</sup>. Polyfluorene was found to have LUMO and HOMO level 2.12 eV and 5.8 eV, respectively. Value for electron injection (2.12 eV) is comparatively distant from the value of applicable cathodes. Incorporation of electron withdrawing group will shift both the energy levels but practically do not affect the energy gap and thus the blue emitting properties are preserved. Bondarev et al.<sup>2</sup> synthesized and characterized series of fluorene based copolymers. Enhanced thermal stability of materials was

achieved by replacing alkyl side chains with aryl ones or introduction of anthracene units into the main chain. All the polymer samples are soluble and processable materials with strong fluorescence in blue to cyan blue region.

### 3.3. Voltammetric and Amperometric Determination of Selected Agrochemicals on Amalgam Electrodes

The environmentally-friendly working electrodes based on silver solid amalgam can successfully substitute hanging mercury drop electrode (HMDE). The wide potential window comparable with HMDE, practically non-toxic electrode material, good mechanical stability, simple handling and regeneration are main advantages of silver solid amalgam electrodes (AgSAEs). The AgSAE can be used both in voltammetric batch methods and in flow systems for amperometric detection (HPLC, FIA or CZE). Daňhel et al.<sup>5</sup> designed, constructed and employed AgSAE for a thin-layer flow cell and wall-jet detector for HPLC. This newly designed HPLC-ED system was used for the determination of 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2,4-nitrophenol, 2-methoxy-5-nitrophenol (or more precisely their sodium salts) contained in mixture in the world-wide applied plant growth regulators (for example Atonic, Chaperone, N-fenol MIX). The optimal conditions of the separation by RP-HPLC at a column Nova-Pack C18 (150 × 3.9 mm) and of the detection by the flow cell based on AgSAE working electrode were found [mobile phase: 0.05M phosphate buffer pH 6.0 in mixture with methanol (7:3, v/v), flow rate 1.3 mL min<sup>-1</sup>, respective 1.0 mL min<sup>-1</sup> (using wall-jet detector) and working electrode potential -1.0 V vs. Ag/AgCl (resp. -1.5 V)]. Under these conditions, the above given nitrophenols can be separated in 10 min and determined in concentration range 5–2500 μmol L<sup>-1</sup>. Wide negative potential range, simple preparation and easy electrochemical pretreatment are main advantages of AgSAE. Relatively low limits of detection of reducible organic compounds as well as its low price are to be mentioned as well.

The silver solid amalgam paste electrode (AgSA-PE) is similar to carbon paste electrode with the advantage of wider negative potential window and possibility to renew the electrode surface which solves the problem in the case of passivation of electrode surface. The pastes can be made from fine powder of the silver solid amalgam mixed with a suitable organic pasting liquid. These pastes can be stuffed into a Teflon body of the electrode and there is a possibility to easily renew the electrode surface by pushing the paste out and wiping off the surface of the paste. In combination with an electrochemical pretreatment of the electrode, it provides a good stability and reproducibility of voltammetric signals. Various types of silver amalgams with various pasting liquids were successfully tested and applied for the determination of trace amounts of 4-nitrophenol as a model electrochemically reducible environmental pollutant<sup>5</sup>.

### 3.4. Novel Materials for Second Harmonic Generation

Systematic search for new materials exhibiting non-linear optical properties (e.g. second harmonic generation, SHG) and desirable chemical and physical properties is an important research goal in non-linear optics. These materials serve as optical elements in devices for optical signal processing, optical communication and data processing and storage. Very promising is the group of salts of polarizable organic cations with delocalized  $\pi$ -electrons. Fridrichová et al.<sup>6</sup> paid attention to materials in which the cationic part, mainly responsible for the non-linear optical properties of the material, is a guanidine derivative (scale of derivatives from guanylurea to substituted phenylbiguanides), connected with the anionic part by hydrogen bonds. To be capable of non-linear optical properties, the crystal structure of the material must be assembled non-centrosymmetrically. The anionic part can be inorganic or organic. Generally, the inorganic anion can notably contribute to favorable chemical, mechanical and thermal properties and the organic anion, if chiral, can even prevent the centrosymmetric structure assembly at all. The authors prepared 18 new guanidine derivative salts and characterized them (if possible, also X-Ray structures were determined); the SHG efficiency was measured by the Kurtz and Perry powder method. Four of compounds prepared exhibited high efficiency of SHG. One of these four promising materials proved, due to its easy crystallization and its chemical and physical stability, as suitable for further testing for potential applications. Full assignment of vibrational spectra of this interesting material (employing quantum-chemical computational methods) and more detailed study of SHG efficiency of powdered samples with different particle size (phase matching) were performed. The systematic „scanning“ of groups of novel materials with detailed study focused on interesting ones is an effective method of this branch of materials research.

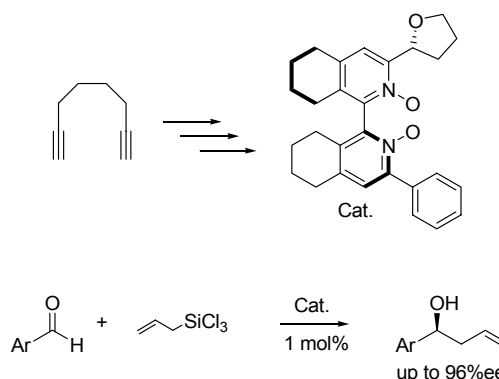
### 3.5. Thermal Effects in Electrophoresis

All electrophoretic techniques are driven by electric field that inevitably generates Joule heating, which causes an increase of temperature in a capillary. A magnitude of the temperature increase is a result of amount of generated heat, which is driven by applied power, and efficiency of the cooling. In practice CE instruments always have a certain part of the capillary, which is out of the cooled space (10–60 % of length). It implies that axial distribution of temperature along capillary is heterogeneous, which can complicate evaluation of experimental data by creation of one or more disturbing effects (e.g. oscillations of concentrations or current instability in time). The change of the temperature has a strong influence on electric conductivity of a solution (increase around 1.5–2.5 % per 1 °C) therefore it is a key quantity for examination of temperature changes and the efficiency of the cooling system. Since

high speed of analysis is usually required for routine applications the applied electric field is high (high voltage and a short length of the capillary) and therefore the temperature increase can be significant (even several tens of °C). Hruška and Gaš<sup>7</sup> derived a set of fitting functions for experimental plots of conductivity vs. voltage, current or power for characterization of actual cooling efficiency of a given instrument. This provides numerical information about the efficiency of cooling and the conductivity of an electrolyte (BGE) free of Joule heating. These data are input parameters for electrophoretic simulations of thermal effects in a modified version program Simul 5, which has been developed in Gaš laboratory. It is a numerical simulator of electrophoretic processes based on a set of continuity equations for each constituent in the system. Such modification enables dynamic simulation of two or more differently cooled parts of the capillary and it visualizes changes in the temperature profile and concentration profiles. Program also calculates actual electric current and the profile of the intensity of the electric field.

### 3.6. New Bipyridine *N,N'*-Dioxides as a Catalyst in Allylation of Aldehydes

Bipyridine *N,N'*-dioxides serve as very useful catalysts in enantioselective allylations of substituted aromatic aldehydes<sup>8</sup>. Kadlčíková a Kotora<sup>9</sup> developed a short and attractive route for the preparation of new unsymmetric bipyridine *N,N'*-dioxides starting from 1,7-octadiyne. The bipyridine framework built-up is based on „one-pot“ cyclootrimerization of a tetrayne with benzonitrile and chiral tetrahydrofurancarbonitrile catalyzed by  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  under microwave irradiation<sup>10,11</sup>. The obtained bipyridine was oxidized with *m*-CPBA affording two diastereomeric bipyridine *N,N'*-dioxides that were readily separated by a simple column chromatography on alumina. These new chiral bipyridine *N,N'*-dioxides appeared to be very efficient catalyst (1 mol.%) in enantioselective allylation of variously substituted benzaldehydes. *Ee*'s of the obtained homoallyl alcohols were up to 96 %.



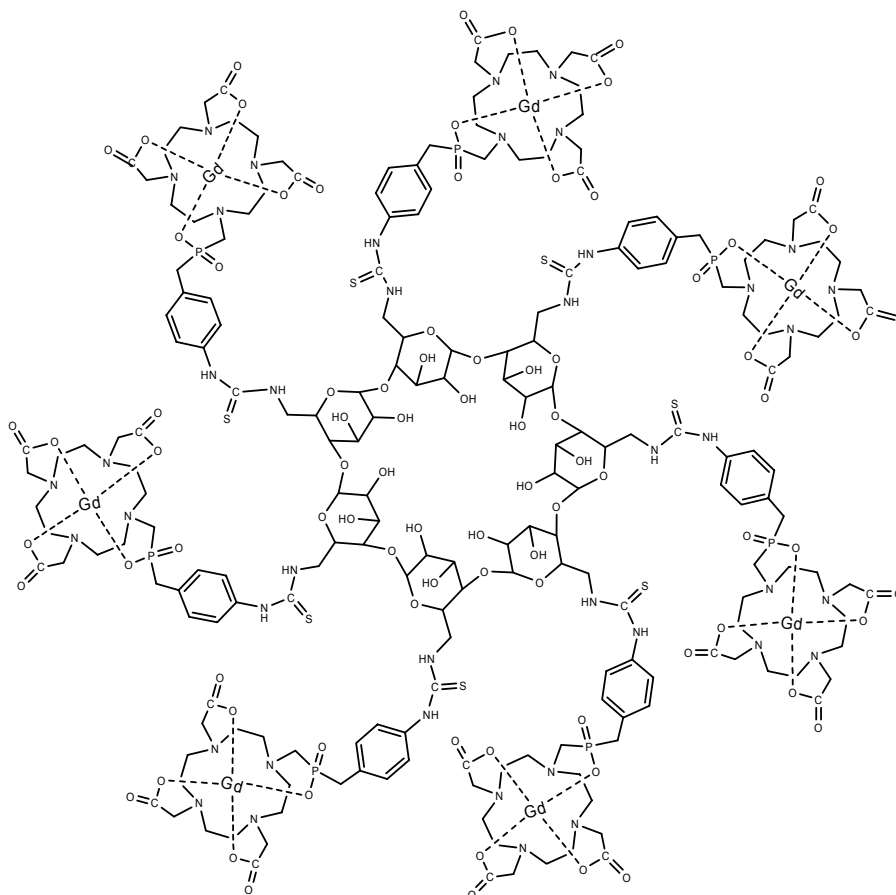
### 3.7. Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents Based on Cyclodextrins

Over the last two decades, magnetic resonance imaging (MRI) has grown into one of the most useful diagnostic method in medicine. The quality of the images is increased by using of contrast agents (CA) which are based on Gd(III) complexes of polydentate ligands. As the efficiency of clinically used CA, expressed by its relaxivity, is very low, there is a continuous interest in the development of more efficient contrast agents. The relaxivity of CA is governed by several parameters, mainly residence time of water molecule coordinated to Gd(III) ion ( $\tau_M$ ), and rotational correlation time of the molecule ( $\tau_R$ ). Kotková, Kotek and Herman<sup>12</sup> have paid attention to the design of complexes allowing a simultaneous optimization of both these parameters. Optimal  $\tau_M$  was guaranteed by using of macrocyclic ligand with one phosphorus acid pendant arm, 1,4,7,10-tetraazacyclododecane-4,7,10-triacetic-1-{methyl [(4-aminophenyl)-methyl]phosphonic acid}) and optimal  $\tau_R$  by conjugation of the 6 (7 or 8) ligand molecules to a rigid per-6-amino- $\alpha$  ( $\beta$  or  $\gamma$ )-cyclodextrin core through a thiourea bridge. These conjugates were characterised by size exclusion HPLC and <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. Structures of the conjugates were estimated by means of NMR spectroscopy and molecular modelling in Hy-

perchem. The Y(III), resp. La(III) complexes of the conjugates were characterized by MS, and Eu(III) complexes by NMR spectroscopy and luminescence measurements. Relaxometric properties were tested on Gd(III) complexes. It was confirmed that the parameters  $\tau_M$  and  $\tau_R$  are in optimal ranges which results in unexpectedly high relaxivity and, therefore, a high efficiency of these compounds as potential CAs. The presence of several efficiently relaxing Gd(III) centers within one molecule of a moderate size leads also to a high relaxivity confined to a small molecular space (high density of relaxivity). This is useful especially in the field of cell imaging. In spite of the high charge of the complexes, these agents are not cytotoxic and are easily internalized in cells.

### 3.8. Cyclodextrin- and Cellulose-based Chiral Stationary Phases for Enantioseparation of Substituted Binaphthyls

Loukotková et al.<sup>13</sup> studied retention and enantioseparation behavior of 2,2'-disubstituted or 3,2,2'-trisubstituted 1,1'-binaphthyls and 8,3'-disubstituted 1,2'-binaphthyls (10 analytes in total) on two types of chiral stationary phases (CSP): (i) CSPs based on  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) and hydroxypropylether- $\beta$ -cyclodextrin (HP- $\beta$ -CD), and





(ii) *tris*(3,5-dimethylphenylcarbamate) cellulose-based CSP. The effects of the mobile phase composition in normal- (NP) and reversed-phase (RP) separation modes were investigated.

The NP mobile phases contained *n*-hexane and propane-2-ol at various volume ratios on both studied types of CSPs. Reversed-phase separation mode was created by mixing of methanol (MeOH) and water or 0.5% triethylamine acetate buffer (TEAA), pH 3.0 and 6.0, on CD-based CSPs. On cellulose-based CSP the RP mobile phases were composed of acetonitrile (ACN) and water or 20 mM phosphate buffer of pH 3.0 or 6.0. The RP separation mode has been found more suitable for enantioresolution of the majority of analytes. (No enantioseparation was observed on CD CSP while NP was employed). With the respect to the enantioseparation, better results (better peak symmetry, higher resolution values) were obtained on the HP- $\beta$ -CD CSP with MeOH/water mobile phases containing lower portion of the organic modifier (10–40 % of MeOH). Three analytes were partially enantioseparated in MeOH/water 30/70 (v/v) mobile phase on CD CSPs. On *tris*(3,5-dimethylphenylcarbamate) cellulose-based CSP, lower content of acetonitrile (40 vol. %) in the ACN/water mobile phase provided sufficient retention of the binaphthyl derivatives to enable enantioseparation of the majority of these analytes with resolution values higher than 1.2. Application of phosphate buffer instead of water also influenced the retention and slightly chiral separation. The best enantioseparation of the bulk of analytes (7 from total number of 10) was observed in the mobile phase composed of ACN/20 mM phosphate buffer, pH 3.0, 40/60 (v/v).

Cellulose-based CSPs are in comparison with cyclodextrin-based ones much more convenient for enantioseparation of the set of studied analytes either in normal-, or in reversed-phase separation mode. Even semi-preparative separation mode could be employed on the cellulose-based CSP. Cyclodextrin-based columns could be useful for separations of mixtures of binaphthyls formed during the process of synthesis in reaction mixture.

### 3.9. 14-3-3 Protein Masks the DNA Binding Interface of Forkhead Transcription Factor Foxo4

This topic was investigated by Šilhán and co-workers<sup>14</sup>. The forkhead family of transcription factors shares a highly conserved 100-amino-acid large DNA binding (DBD) Forkhead box domain. These proteins display large functional diversity and play a wide range of roles in a number of physiological and pathological processes. Among the forkhead family, the FOXO class consists of four members that play a central role in cell-cycle control, differentiation, metabolism control, stress response and apoptosis<sup>15</sup>. Transcriptional activity of FOXO proteins is regulated through insulin-PI3K-AKT/PKB signaling pathway. The AKT/PKB-dependent phosphorylation of FOXO proteins generates two 14-3-3 binding sites.

These two motifs border the DBD, raising the possibility that the 14-3-3 proteins could participate in the disruption of FOXO binding to DNA. Such 14-3-3 protein-dependent inhibition of DNA binding has been suggested for DAF-16 (*C. elegans* FOXO homologue) and FOXO4 (ref.<sup>16</sup>). However, the exact mechanism of this 14-3-3-dependent inhibition of DNA binding is still unclear. Since the second AKT/PKB motif is embedded in the C-terminal part of forkhead DBD the 14-3-3 protein could interfere with the binding of this region to the DNA, mask other parts of FOXO DNA-binding interface or change the conformation of forkhead domain core. To better understand the mechanism of 14-3-3-dependent regulation of FOXO function, Šilhán et al.<sup>14</sup> investigated which regions of forkhead DBD of FOXO4 transcription factor, apart from the C-terminal phosphorylated motif, physically interact with 14-3-3 protein. Four single cysteine-containing mutants of FOXO4 (human FOXO4, sequence 11-213) suitable for site-specific labeling of DBD with thiol-reactive fluorescence dye 1,5-IAEDANS were prepared. To map the interaction between the 14-3-3 protein and FOXO4-DBD, the time-resolved fluorescence intensity and anisotropy decay measurements of all four AEDANS-labeled Cys mutants of FOXO4 have been performed. It has been found that the mean lifetime  $\bar{\tau}$  of all phosphorylated FOXO4 mutants significantly increases upon binding of the 14-3-3 protein. The authors suggest that the observed increase in  $\bar{\tau}$  is a binding-induced decrease of polarity around the AEDANS moieties. The effects of 14-3-3 binding on segmental dynamics of the AEDANS-labeled FOXO4 mutants was also examined and it was found that 14-3-3 binding to any of the FOXO4 changes mode of AEDANS motion. Fluorescence anisotropy experiments strongly indicate that interaction of FOXO4 with 14-3-3 causes restriction of the AEDANS motion at all tested locations. The effects are likely caused by combination of the sterical hindrance and the binding-induced decrease of the protein segmental mobility. In conclusion, presented data indicate that 14-3-3 protein masks the DNA-binding interface of FOXO4 DBD.

*This work was financially supported by the Czech Ministry of Education, Youth and Sports (projects MSM 0021620857 and LC 06035).*

### REFERENCES

1. Betik J., Katora M.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s01.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s01.pdf)
2. Bondarev D., Zedník J., Vohlídál J.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s02.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s02.pdf)
3. Klärner G., Davey M. H., Chen W. D., Scott C., Miller R. D.: *Adv.Mater.* 10, 993 (1998).
4. Kulkarni A.P., Tonzola C.J., Babel A., Jenekhe S.A.: *Chem. Mater.* 16, 4556 (2004).
5. Daňhel A., Kwok Keung Shiu, Yosypchuk B., Vyskočil V., Pecková K., Barek J.: <http://www.chemicke->

- listy.cz/docs/supplements/2009\_04\_331-336\_s03.pdf
6. Fridrichová M., Němec I., Císařová I., Němec P.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s04.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s04.pdf)
  7. Hruška V., Gaš B.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s05.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s05.pdf)
  8. Chelucci G., Murineddu G., Pinna A.: *Tetrahedron: Asymmetry* 15, 1373 (2004).
  9. Kadlčíková A., Katora M.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s06.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s06.pdf)
  10. Hrdina R., Kadlčíková A., Valterová I., Hodačová J., Katora M.: *Tetrahedron: Asymmetry* 17, 3185 (2006).
  11. Hrdina R., Valterová I., Hodačová J., Císařová I., Katora M.: *Adv. Synth. Catal.* 349, 822 (2007).
  12. Kotková Z., Kotek J., Hermann P.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s07.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s07.pdf)
  13. Loukotková L., Bosáková Z., Tesařová E.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s08.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s08.pdf)
  14. Šilhán J., Vácha P., Věčeř J., Heřman P., Šulc M., Obšil T.: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009\\_04\\_331-336\\_s09.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/supplements/2009_04_331-336_s09.pdf)
  15. Van der Horst A., Burgering B.M.: *Nat. Rev. Cell Biol.* 8, 440 (2007).
  16. Obsilova V., Vecer J., Herman P., Pabianova A., Sulc M., Teisinger J., Boura E., Obsil T.: *Biochemistry* 44, 11608 (2005).

## Ze života chemických společností

### Volby do Hlavního výboru České společnosti chemické a revizní komise na období listopad 2009 – listopad 2013

Vážení, členky a členové,

volební komise se na Vás obrací s výzvou o podání návrhů na kandidáty pro volby Hlavního výboru Společnosti a revizní komise. Zvoleno bude 16 členů HV, 4 náhradníci a tři členové revizní skupiny. Návrh na jednoho a/nebo více kandidátů může podat fyzická osoba, odborná skupina a/nebo regionální pobočka ČSCH. Kandidátka a/nebo kandidát musí být členem ČSCH a občanem České republiky. Návrhy je možné poslat buď elektronicky na e-mail: chem.spol@csvts.cz (předmět Volby 2009) nebo poštou na adresu: Sekretariát České společnosti chemické, volební komise, Novotného lávka 5, 110 00 Praha 1.

Časový harmonogram voleb je:

Zaslání návrhů na kandidáty do HV a členy kontrolní skupiny. **Termín poslání návrhů: 25.4.2009.**

Vyžádání souhlasu navržených kandidátů a jejich stručné CV. **Termín: 30.4.2009.**

Uvedení navržených kandidátů na internetových stránkách www.csch.cz a schválení doby pro provedení voleb HV na jarním zasedání **21.5.2009.** Volební lístek pro korespondenční hlasování bude otištěn v Chemických listech č.7/2009, v elektronické formě bude k dispozici na webových stránkách ČSCH.

**Čas pro provedení volby (elektronicky/korespondenčně): 1.6. až 28.8.2009.**

Oznámení výsledků voleb na internetových stránkách ČSCH. **Termín: 1.9.2009.**

Svolání schůze nového HV a volba předsedy/předsedkyně a členů předsednictva ČSCH. Termín: září nebo říjen 2009.

Předem Vám děkujeme jak za Vaše návrhy, tak i vlastní hlasování. Na nás všech závisí, jaké bude příští vedení ČSCH, jeho kontinuita a snaha o další úspěšné období rozvoje a růstu.

Při elektronickém hlasování adresujte svoji volbu na e-mail chem.spol@csvts.cz s předmětem: Volby 2009 a s připojeným souborem „volební lístek“.

Při korespondenční formě volební lístek zašlete na adresu: Sekretariát České společnosti chemické, volební komise, Novotného lávka 5, 110 00 Praha 1.

V Praze 1.3.2009

*Volební komise  
(Helena Pokorná, Milan Potáček, Vilém Šimánek)*

### Prosincové setkání s dlouholetými členy naší Společnosti

Předsednictvo ČSCH se v loňském roce rozhodlo zavést tradiční setkávání s dlouholetými členy ČSCH. Byli pozváni členové narození v letech 1918–1923, mimo-pražští členové byli zváni prostřednictvím místních poboček. V závěru loňského roku zorganizovalo předsednictvo setkání se seniory z Prahy a okolí. Z pozvaných 25 členů jsme měli to potěšení přivítat čtyři, jmenovitě, RNDr. Věru Blumovou, (nar. 29.4.1918), Ing. Viktora Mansfelda, CSc., (nar. 4.2.1918), Miroslava Zahradníka, (nar. 18.8.1921), PhMr. RNDr. Ladislava Novotného, DrSc. (nar. 26.12.1922).



Foto: zleva V. Mansfeld, L. Novotný, M. Zahradník, V. Blumová

Od vedení Společnosti dostali drobný dárek a potom pobesedovali s prof. Ulrichovou, prof. Kratochvílem a RNDr. Pokornou o minulosti i současnosti. Uznale se vyjádřili o současných aktivitách Společnosti a zodpověděli zvědavé dotazy nás mladších, jak se udržet v kondici i v tak vysokém věku. Samozřejmě univerzální recept neexistuje, Dr. Novotný užívá pravidelně lecithin, zatímco Ing. Mansfeld (mimočodem někdejší učitel prof. Zahradníka) si celý život dopřává kachnu s knedlíkem a zelím. Bylo to příjemné a pro nás v mnoha směrech inspirující setkání; přítomným byla nabídnuta možnost publikovat vzpomínky na chemii doby jejich mládí v Bulletinu. Vedení Společnosti hodlá pokračovat v těchto besedách, které jsou vzájemně obohacující, a nabízí na nich účast kterémukoliv zájemci z řad členů Společnosti. Bližší informace o termínech u RNDr. Pokorné na sekretariátě.

*Bohumil Kratochvíl a Jitka Ulrichová*

### Jak jsem studoval chemii v první republice

#### Úvod

Výměna generací vždy přináší změny ve společnosti i v soukromí. Jsou-li pak tyto změny potenciovány válkou,

germanizací a bolševismem na jedné straně a nehorázným pokrokem techniky na straně druhé, nemůžeme se divit, že lidé a zvláště mladí, se chovají jinak než naše generace před osmdesáti lety. Prostě byly jiné priority pro potěšení a potřeby. Nechci mentorovat. Nás spíše ovlivňoval jemný romantismus na rozdíl od dnešního oblíbeného pragmatismu. Morálka byla ve své podstatě jiná. Musím to říci proto, aby mne laskavý čtenář pochopil a nepokládal za snílka. Možná také, že na mých vzpomínkách zařadovala cenzura času.

### Rozhodnutí

Už je to dávno. Dne 18.6.1936 jsem se stal dospělým. Tvrdil to alespoň dokument „Vysvědčení dospělosti“, který jsem slavnostně obdržel po úspěšné maturitě na reálce v Táboře. Zřejmě se předpokládala dospělost duševní, neboť podle tehdejších zákonů dospělost právní, plnoletost, nastávala až ve věku 21 let.

Bylo mi osmnáct a otec usoudil, že o svém osudu musím rozhodnout sám. Romantickou představu, pěstovat lesy vyzbrojen vědomostmi, puškou a psem, jsem zavrhl již dříve. Ovšem na „vysokou“ jsem jít chtěl. „Vejška“ jsme tenkrát neřikali. Protože se mi již dříve podařilo vyrobit několik nekontrolovaných výbuchů a chemikáři na škole dělat úspěšně při pokusech asistenta, bylo jasné, že favoritem bude chemie. Bylo rozhodnuto. Kola osudu se roztočila. Tatínek mi dal pět stovek, maminka pověsila zlatý křížek na krk, zabalila sebou husí játra v sádle, vlepila psu a já odjel do Prahy studovat.

### Praha a škola

Mne, venkovského kluka, Praha fascinovala a pocit byl ještě podporován naprostou svobodou vlastního rozhodování, které jsem dosud nepoznal. Dopravil jsem se do Dejvic, kde se dnes pyšní řadou fakult ČVUT, tvořící technické město. Tenkrát, před 72 roky tam stály dvě osamělé budovy a v pozadí dominoval Seminář a Masarykova, kolej. Ta, která mne zajímala, měla nad portálem napsáno „České vysoké učení technické v Praze, Vysoká škola chemicko-technologického inženýrství“. Byla krásná, pevná a důstojná. Dnes je to budova A. Budova B byla určena pro fakultu zemědělskou, lesnickou a ústav Kloknerův. Na základní kámen klepali (nevím kdo), v roce 1925. Pak se stavělo a zařizovalo a začátkem třicátých let se postupně z bývalého pracoviště v Praze 2 ulice Trojanovy přestěhoval živý i mrtvý inventář, včetně Genia Loci, do nynějších prostor. Já jsem budovu zastihl již v plném provozu.

Ještě stojí zato popsat okolí mé Alma Mater. Ulice Zikova vypadala jako dnes. Byla tu rozestavěna kolej Benešova, později přejmenovaná na Sinkulovu. Ulice Technická byla jednosměrná, takřka periferní, na straně odvrácené od hlavního vchodu uzavřená plotem. Velké parcely za ním byly určeny pro budoucí techniky. Zatím tam rostlo křoví a mačkaly se různé boudy a sklady. Říkali jsme tomu Pampy. Jednou za rok vše oživila Matějská pout.

### Zápis a finance

Nastal den D a šel jsem k zápisu. Dokládalo se maturitní vysvědčení, křestní list a potvrzení o státním občanství. Ovšem se ještě muselo zaplatit zápisné (školné). Ti, kteří chtěli získat úlevy při školném a dalších taxách, museli mít potvrzení z finančního úřadu o majetkových poměrech. Kde byla hranice, vyjádřena číselně, mezi vrstvou chudou, střední a bohatou již nevím, ale pokusím se o názorné příklady pro orientaci. Studování za mé éry nebylo právě levné, nicméně některé sociální úpravy umožnily studovat i členům chudých rodin.

Plné zápisné bylo 400 Kč. Jeden kolega a přítel, jehož tatínek byl domkář v Tučapech, byl zcela osvobozen od všech plateb. Já, můj otec byl středoškolský profesor, jsem platil polovic a druhý kolega z rodiny stavebního podnikatele hradil všechny taxy plně. V následujících studijních letech toto pravidlo platilo stejně, ale pro toho kdo neměl požadovaný studijní prospěch, doložený indexem, neplatila žádná finanční úleva.

### Zkoušky

Další finanční zátěž byla zkušební taxa. Při každé zkoušce se předalo examinátorovi potvrzení o složení 30ti resp. 20ti Kčs. Třicet korun bylo za zkoušku velkou a dvacet za malou. Zkouška „velká“ zahrnovala organiku, anorganiku, fyziku, analytiku, fyzikální chemii a některé technologie. Zkoušky menšího rozsahu jako mineralogie, botanika a další byly „malé“. Mezi ně patřila i matematika, ač byla kamenem úrazu a dělala se v průměru třikrát. Bylo to velmi ohledné.

### Vložené

A to nebylo vše. S těmi nutnými studijními výdaji jsme my chemici na tom byli oproti druhým fakultám nejhůře. Platilo se vložené do laboratoří za spotřebované chemikálie a energii. Podle typu experimentů se pohybovalo od 50ti do 100Kčs. V každém semestru jsme si odpracovali alespoň jeden turnus pokusů. Stálo to také hodně času a děravých pláštů. Začalo to preparačkou, analytikou 1 a 2, fyzikou, fyzikální chemií a organikou. Ta poslední byla odstrašující nejen pro svou obtížnost, ale i pro hromadu rozbitých aparatur, které se musely nahradit. Z uvedeného je vidět že, chemie nebyla právě levné studium. Říkali jsme o sobě, že jsme kvalifikovaní řemeslníci, medicí měli poslání a právníci zlaté doly.

### Imatrikulace

Na dveřích přednáškové síně byla cedule, kde byl uveden den a hodina imatrikulace. Bylo to tak trochu slavnostní, když nás důstojný pedagog vyvolával jménem, abychom se jemu a kolegům představili a aby nám předal index. V ročníku nás bylo 102 a z toho osm dívek. Prý jsme byli ročník silný, vloni bylo posluchačů jen 70. Z těch osmi slečen se v druhém ročníku objevilo šest a studium dokončily tři. Jedna z nich byla má pozdější žena. Válka nás rozmetala na všechny strany a po válce nás šest kolegů pracovalo ve Výzkumném ústavu pro far-

macii a biochemii v Praze (dva z ročníku předcházejícího), ale kromě mne nežije již žádný.

### Bydlení

Bydleli jsme převážně v kolejích. Bydlelo se levněji pro vlastní studium výhodněji a společensky veseleji. Studentských kolejí bylo dost, ale ne tak velké celky jako dnes. Zřizovaly je různé instituce a nadace a stát. Příspěvek na částečnou úhradu bydlení se získal formou stipendií na základě studijních výsledků nebo sociálního postavení.

Svou historickou minulost měla kolej Hlávkova, největší byla Masarykova a pro dívky byla určena Budeč. Společně se nebydlelo a obě pohlaví byla rozdělena. Vzájemné návštěvy končily v devět a nad morálkou bděl vždy vrátný, ne vždy s úspěchem.

Já se nastěhoval do Masarykovy koleje. Budova to byla rozsáhlá a k dispozici jsme měli jedno až třílůžkové pokoje, zařízené vším i úklidem. Nájemné se pohybovalo dle situace od 150tí do 250tí Kčs. Panovala tam určitá hierarchie. Nováčci, jako já, dostali „troják“ a na „ajnclík“ měl nárok jen mazák.

K vybavení také patřila menza, ale za stravování se platilo zvlášť. Kdo měl po obědě ještě hlad, šel si pro „nášup“ a dostal dva knedlíky s omáčkou. Často to snědl kamarád, který byl v platební neschopnosti. Oproti dnešku jsme opravdu byli nenároční. O sobotách odpoledne se sál proměnil v taneční parket a pražské maminky předváděly své dcerušky budoucím inženýrům.

Na poslední tři měsíce letního semestru 1937 jsem přesídlil na „Starou kolonku“. Byl to pojem. Kdo nežil alespoň pár týdnů na Staré kolonce, nepoznal kouzlo študáckého života. Stála na Letenské pláni poblíže Špejcharu v místech, kde v šedesátých letech vznikla točna pro tramvaje a autobusy. Nyní tam zeje jáma pro budoucí tunel Blanka. Toto ubytovací zařízení mělo neopakovatelného ducha epochy. Zpěvy žáků darebáků nebo Carmina Burana. Sestávala se ze čtyř jednopatrových traktů. Každý měl šestnáct dvoulůžkových pokojů. Jeden obývaly ženy a tři muži. Hygiena byla zabezpečena centrálně v každém pavilonu. Někdy tam přespávali kolegové „načerno“ ve spacácích odkázání na milosrdenství. Nájem obnášel 50Kčs. Každý pokoj měl svá kamna a zájemci o teplo si uhlí museli koupit nebo sbírat klacky po pláni. Na dívčím pavilonu byl nápis „ZANECHTE VŠÍ NADĚJE“. Žilo se kolektivně a vesele, ale bez orgií a „paření“. Peněz bylo málo a studium čekalo na dokončení.

Po prázdninách jsem se odstěhoval do právě dostavěné a otevřené koleje Benešovy. Stojí tam dodnes, ulice Zikova proti rektorátu ČVUT, ale jmenuje se Sinkulova. Říkali jsme jí Nová kolonka. V té době to byla nejmodernější kolej hotelového typu. Postaráno bylo o všechno, jen ložní prádlo a úklid byl vlastní. Jakékoliv omezení chybělo a pokoje obývali chlapci nebo dívky. Ovšem na toto bydlení se nedostávala žádná stipendia.

Žil jsem zde do listopadu 1939, než školy a koleje zabrali Němci. Můj soused skončil v lágru, já měl štěstí, přišel jsem jen o dokumenty a studentský majetek. V té

době jsem v Praze nebyl a vydělával si peníze na kampani v cukrovaru.

### Strakovka

Ještě se musím zmínit o Strakově akademii. Říkali jsme jí Strakovka a patřila všem studentům. Byla tam menza, knihovna, čítárna, tělocvična a sídlo vysokoškolského sportu (VS). Na zahradě se na několika kurtech hrál volejbal a basketbal. Má budoucí žena tu prožívala svá studentská léta.

### SPICH

Většina fakult měla svůj stavovský spolek. Měli jsme jej tedy i my. Jmenoval se SPICH „Spolek posluchačů inženýrství chemie“. Sídliil ve dvou místnostech na fakultě. Nebyl samoučelný, příspěvky byly minimální a členství se vyplatilo. Posluchači byla vydána legitimace s fotografií a po jejím předložení získával podstatné slevy na nejrůznější společenské podniky, kulturní události a kina. Také to byl průkaz do knihoven a. vůbec to, že jsme vysokoškolská studenti. Náležitě jsme na to byli hrdí. Brzo po imatrikulaci se mi stala humorná příhoda. Z pivovaru u Sv. Tomáše se po uzavření vyhrmula unavená společnost a usnula na popelnicích na Klárově. Dva policajti nás k ránu nešetřně probudili a legitimovali. Mému kolegovi a mně doporučili „pánové jděte se raději učit“ a druhé tři sebrali a někam odvedli. Takový byl náš kredit.

Další činností SPICHu bylo vydávání skript, informace o prázdninových odborných praxích a pomoc při shánění učebnic. Na vývěsce byla upozornění na studijní aktivity a možnost výdělečných kondic. Doučování žáků středních škol bývala častá řešení peněžních těžkostí. Každoročně byl také uspořádán reprezentační ples chemiků, finančně jej dotovali průmyslníci a instituce. Získal popularitu a velký zájem i ohlas. Sešli se na něm profesoři i pražská elita.

Ve SPICHu se také utvářelo politické zranění. Strany byly dvě, levice a pravice. Debat bylo hodně, emocí málo. Určitě nás nerozdělovaly. Když jsem se stal členem spolku, voleným předsedou byl Otto Wichterle, řečený Vikov. Ač syn továrníka, kandidoval za levici. Právě dokončil školu a pracoval na doktorátu. Již tehdy vynikal temperamentem a chytrostí.

### Profesoři a předměty

Přede mnou leží „Vysvědčení o druhé státní zkoušce“ ze dne 21. listopadu 1945. Přesně šest let studijního volna. Je na něm devět podpisů slavných pedagogů a osobností, kteří formovali naše intelektuální vědomí. Jako předseda komise ho podepsal prof. Emil Votoček, světově uznávaný badatel a lidský velikán. Nám přednášel organickou chemii. Znali jsme ho jako starého pána mírně nerudného. Dělal, ale neudělal jsem u něj zkoušku. Podařilo se mi to, až u jeho nástupce.

### Organika

Kvalifikovaným nástupcem byl pan prof. Rudolf Lukeš. Byl to výborný pedagog s dokonalým přístupem ke studentům. Zkoušel velice dotěrně a adept musel dopodrobna vysvětlit, proč a jak syntézy probíhají a to třeba

i tři hodiny. Sám na něčem pracoval a nás nechal malovat. Dopltil i se svými spolupracovníky na komunistickou hydru. Za války jsem s ním jezdil posázavským Pacifikem do Krhanic, odkud pocházel a kde odpočívá na hřbitově.

### Anorganika

První velkou zkoušku jsme dělali z anorganiky. Přednášel a zkoušel ji za asistence doc. Malachty pan prof. O. Qadrát. Vyznačoval se strohou přísností a miloval foto grafování. Já s ním měl nevídanou příhodu. Po zkoušce, kterou jsem obstojně zvládl, přišla na řadu Mendělejevova tabulka a já plaval. Podal mi index a lakonicky prohlásil: za týden. Kolegové tvrdili, že bude všechno zkoušet znova – chyba, byl jen Mendělejev a já dostal dvojku. Přece jen byl pašák.

### Analytika

Analytika nás stála spoustu času a peněz. Život jsme marnili u laboratorních stolů, ničili bílé pláště a skleněnou výbavu, pálili si prsty a platili vložné. Katedru vedl pan prof. J. Hanuš, milý pán, který se proslavil v odborném světě „jodovým číslem“. V laboratoři jsem ho nikdy nepotkal, jen u zkoušky. S vlastní vědou nás v oboru analýzy odměrné seznamoval vážný pan doc. F. Čůta a Ing. Kámen, kteří sestavili barevnou škálu indikátorů na měření pH (směšné že? pH metry ještě nebyly). Analýzu vázkovou pak objasňoval a kontroloval doc. Hovorka. Příjemný, korektní pán se smyslem pro humor a žáky oblíbený. Další pedagog byl Ing. Vříšek, otecký typ a pravý učitel. Po zavření vysokých škol učil na průmyslovce a velmi zvýšil úroveň školy i žáků.

### Fyzikální chemie

Katedru fyzikální chemie vedl prof. R. Hac. Vzpomínky na tohoto pedagoga mi zastínily události kolem mobilizace při obsazení pohraničí Němci. Jak mi později vyprávěl doc. A. Vlček, o rozvoj této disciplíny se zasazoval zesnulý předchůdce prof. Wald. Byl prý skvělý člověk a dokonale odborník. S prof. Votočkem, mimo jiné, založili kantorský houslový kvartet. My jsme si často se studijní látkou nevěděli rady. Kombinace fyziky a matematiky a špatná orientace v neucelené literatuře nám dělala potíže. Navíc asistentem byl Ing. Daneš, který nám nejen nepomáhal, ale zato se vyznačoval značnou arogancí. Zkouška byla nepřijemná nicméně jsme ji zvládali.

### Fyzika

Fyziku přednášel a zkoušel prof. Nachtikal na staré technice na Karlově náměstí. Také jsme tam absolvovali laboratorní práce. Pracovalo se ve skupinách po dvou, jeden měřil a druhý zapisoval nebo se ulil. Práce zadával, kontroloval a známkoval doc. Horák a Ing. Hrdlička. Protokoly musely být obsažné a s teorií. Znamenaly podstatnou část zkoušky. Učební osnova se opírala o klasické rozdělení fyziky. Ten, kdo měl o látce přehled a literatury bylo mnoho, neměl při zkoušce potíže.

### Matematika

Něco jiného to bylo s matematikou. Již při vyslovení toho jména na nás padala hrůza. Rozdíl od středoškolského pojetí byl propastný. Přednášel ji prof. Svoboda. Katedra byla také detašována na Karlově náměstí vedle Černého pivovaru ve třetím poschodí činžáku. Skládala se z takové komorní posluchárny a kabinetu pana profesora. Výkladu jsme často neporozuměli, asi to bylo v nás. Oficiální učebnice neexistovala a ke studijním pramenům se muselo do knihovny. Jako pomůcka kolovala asi padesátka příkladů, které se již při zkouškách vyskytly. Úspěch se slavil bohatýrsky.

### Závěr

Složením zkoušek z uvedených teoretických předmětů a laboratoří do konce pátého semestru, byl splněn požadavek uzavřít studium první státní zkouškou.

Do druhé státnice se zapisovaly předměty technologické. Všichni museli zapsat souhrnnou technologii anorganickou a organickou. Byla to látka mnohotvářá a obsáhla. Přednášel ji populární pedagog malé postavy a veselé letory prof. Jar. Milbauer. Zavedl také kurzy technické fotografie a to nejen po stránce výrobní, ale i umělecké, s výhodou portrétování dívek.

Student si pak zvolil obor a směr studia a zapsal si hlavní a doplňující předměty. Přednášela se Chemie kvasná, Cukrovarnictví, Silikáty, Paliva, Barvy, Výbušniny, Hutnictví, Kovy, Tuky a Voda. Po složení předepsaných zkoušek a obhájení diplomové práce z oboru, studia končila vydáním vysvědčení o druhé státní zkoušce.

Já jsem měl kromě technologií zapsanou kvasnou chemii, (prof. Šatlava), potravinářství (doc. Vlček) a vodu (prof. Bulíř).

Diplomová práce a některé technologické zkoušky mi byly odpuštěny, protože po celou dobu uzavření vysokých škol jsem pracoval ve vývojové biochemické laboratoři ve společnosti vysokoškolských pedagogů. Kromě mé ženy tu s námi byl neposedný učeň Ruda Zahradník, který právě začal svou úspěšnou vědeckou kariéru.

Tak sedím a vzpomínám, přede mnou vysvědčení druhé státní zkoušky a říkám si s paní profesorkou Helenou Raškovou: „Co není napsáno, jakoby se ani nestalo!“

*Viktor Mansfeld*

### Heyrovsky Ilkovic Nernst – Lecture 2008

In 2002 Czech, Slovak and German Chemical societies concluded an agreement upon the installation of the named Heyrovský-Ilkovič-Nernst lecture which should serve to initiate or improve the interactions between research institutions in the Czech Republic and Slovakia on one side and Germany on the other side. This year, Prof. RNDr. Jiří Barek CSc., head of the Department of Analytical Chemistry and Scientific Secretary of UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry at Faculty of Science of the Charles University in Prague was entrusted with the delivering this honorary lecture in recognition of



Foto: Prof. Otto S. Wolfbeis, Director of the Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors at the University of Regensburg presents Heyrovský-Ilkovič-Nernst lecture certificate to Prof. Jiří Barek, head of the Department of Analytical Chemistry at Charles University in Prague

his contribution to the field of environmental electroanalytical chemistry and to the international cooperation between Czech, German, and Slovak chemists in this field.

He visited three German institutions where he delivered his lectures. First lecture entitled “New Electrode Materials for Environmental Electroanalysis” was presented at the Institute of Analytical Chemistry, Chemo- and Biosensors at the Faculty of Chemistry and Pharmacy of the University of Regensburg, followed by the lecture “Voltammetric and Amperometric Determination of Chemical Carcinogens” at the University of Rostock, Department of Chemistry. The tour ended in Dresden where Prof. Barek delivered the lecture “Possibilities and Limitations of Modern Electroanalytical Techniques” at the Department Electrochemistry and Conducting Polymers of the Leibniz Institute for Solid State and Materials Research. Useful discussions in all above mentioned German institutions resulted in suggestions to further broaden and strengthen existing cooperation in the field of electroanalytical chemistry, namely by signing ERASMUS exchange program agreement both for students and staff members of involved Czech and German institutions. It is appropriate to thank to Prof. Dr. Wolfram Koch, Executive Director the German Chemical Society (GDCh) and to Barbara Koehler from GDCh headquarters in Frankfurt am Main for their kind help in arranging this year Heyrovsky-Ilkovic-Nernsts tour and for their continuous interest in this useful project.

Pavel Drašar

## Odborná setkání

### Zpráva ze setkání – CECE2008

Ve dnech 24.–25. listopadu 2008 se konala v Brně pátá mezinárodní konference CECE 2008. Tuto konferenci, zaměřenou na bioanalytickou technologii a její aplikace, pořádal Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i. v Brně.



Foto: Přednášející na konferenci CECE 2008 (zleva): F. Kilar, D. Knapp, S. Preuss, J. Kutter, M. Polčík, E. Klodzinska, J. Křenková, A. Cifuentes, W. Lindner, H. Becker, P. Nežžil, F. Foret, J. Homola, M. Macka. Na obrázku chybí: D. Kaniansky, A. Guttman, S. Nilsson, V. Havlíček

Mezi pozvanými řečníky bylo sedmáct významných vědců z České republiky, Dánska, Irska, Německa, Polska, Rakouska, Singapuru, Slovenska, Španělska, Švédska a USA. Letošní setkání v kongresovém sále hotelu Continental bylo sponzorováno domácími i zahraničními společnostmi: Applied Biosystems, Ecom, Genomac, Heidelberg Instruments, Merci, Microfluidic ChipShop, Siemens, Villa Labeco, Waters a Watrex. Přednášky a postery obsahly důležitá témata jako kapilární separace, hmotnostní spektrometrie, mikrofluidika, analýza DNA, bílkovin a cukrů, surface plasmon resonance a nanotechnologie. Konference se zúčastnilo přes 100 účastníků včetně početné skupiny z nedalekých univerzit v Bratislavě a Innsbrucku. Odborný i společenský program s tradiční cimbálovou muzikou pomohl navodit neformální atmosféru při vědeckých i osobních diskuzích. Příští setkání CECE se uskuteční v roce 2009 v Maďarsku. Organizace konference se ujal prof. Ferenc Kilar z University v Pécsi. Bližší informace poskytne František Foret z Ústavu analytické chemie v Brně – foret@iach.cz, www.iach.cz a Ferenc Kilar – University of Pécs, ferenc.kilar@aok.pte.hu, www.ttk.pte.hu/analitika/e-index.html.

František Foret

## Ostravský seminář termické analýzy – OSTA 09

Ve dnech 21.1.–23.1.2009 se v Ostravě uskutečnilo setkání příznivců termické analýzy, které pořádala Odborná skupina termické analýzy ČSCH. Seminář se konal pod záštitou děkanky Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity paní doc. PaedDr. Dany Kričfaluši, CSc.

Po slavnostním zahájení semináře 21.1.2009 v 17:00 v Aule Pedagogické fakulty Ostravské univerzity se uskutečnila plenární přednáška prof. Jaroslava Šestáka (Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i.) na aktuální téma „Energetická budoucnost – člověk a energetické zdroje“. V odborné části semináře pak byly předneseny další plenární přednášky významných odborníků z oblasti termické analýzy, mezi kterými nechyběl prof. Jiří Málek (Univerzita Pardubice), Dr. Jerry Czarnecki a pozvání přijal také prof. Peter Šimon (STU v Bratislavě, SR), který je předsedou sesterské pracovní skupiny pro termickou analýzu a kalorimetrii na Slovensku. Dále bylo předneseno 10 odborných přednášek a vystaveno 11 plakátových sdělení, které byly zaměřeny na využití metod termické analýzy pro nejrůznější oblasti výzkumu, který se týkal studia materiálů anorganické i organické povahy. Právě pestrost těchto příspěvků dokumentuje široké možnosti využití metod termické analýzy, neboť účastníci semináře měli příležitost posoudit využití těchto metod pro charakterizaci různých polymerních materiálů, pro sledování teplot fázových transformací mikrolegovaných ocelí, využití termomechanické analýzy pro studium krystalizace sklovitých materiálů či příspěvky z oblasti nízkoteplotní oxidace uhlí.

Vedle odborných přednášek a plakátových sdělení byla součástí semináře také prezentace firem, které nabízejí přístrojové vybavení pro termickou analýzu a kalorimetrii. Někteří zástupci předních světových výrobců informovali také formou přednášek o nejnovějších technických trendech z této oblasti, současně byly některé přístroje představeny i fyzicky a účastníci semináře měli skvělou příležitost získat nejen zajímavé informace, ale také praktické ukázky měření.

Semináře se účastnili zástupci z vysokých škol, ústavů akademie věd i odborníci z praxe, přičemž do Ostravy přijeli nejen příznivci termické analýzy z Čech, ale také ze Slovenska (Bratislava a Košice) a Polska (Kedzierzyn-Koźle, Szczecin a Wrocław). Všechny příspěvky prezentované autory byly publikovány ve sborníku semináře (ISBN: 978-80-86238-63-0).

Vedle odborné části semináře byly součástí také neformální diskuse po celou dobu semináře a dále společenská část, kterou v den zahájení semináře byla společná večeře v Radniční restauraci, na které účastníci mohli navázat přátelské kontakty, které, jak se ukázalo následující den, byly nezbytné pro druhý společenský večer, kdy organizátoři zajistili prohlídku Hornického muzea OKD. Ta se nejdříve jevila velice nevinně. V první části účastníci navštívili expozici důlního záchranářství, která je největší svého druhu na světě a představuje návštěvníkům vysoce



Foto: Společný večer v Radniční restauraci

náročnou a rizikovou činnost, bez níž by práce v podzemí nebyla možná. Pak „odvážná“ skupina sfárala v těžní kleci do dolu Anselm. Po sfáraní pod zem a vystoupení z klece je čekala prohlídka čtvrt kilometru chodeb, které ukazují průřez historií zdejší těžby uhlí od konce 18. století do současnosti. Prohlídka štol byla doplněná poutavým odborným výkladem, některé stroje byly předvedeny v chodu a figuríny horníků v životní velikosti zde názorně dokumentují, za jakých podmínek lidé v dolech pracovali. Poslední částí večera pak bylo posezení v hornické restauraci, během kterého byli vyvoleni jedinci (Jaroslav Šesták, Peter Šimon, Jerry Czarnecki a Petra Šulcová) přijati do stavovské obce hornické, a to skokem přes kůži.

Na závěr lze konstatovat, že Ostravský seminář termické analýzy byl odborným přínosem pro všechny účastníky, protože umožnil nejen vzájemnou výměnu poznatků a zkušeností z oblasti termické analýzy, ale přispěl také k prohloubení kontaktů a navázání nové spolupráce mezi účastníky a tím samozřejmě k rozvíjení zájmu o termickou analýzu.

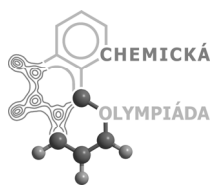
Na úspěšném průběhu semináře má velkou zásluhu doc. RNDr. Václav Slovák, Ph.D. z Katedry chemie Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity, který seminář organizačně zajišťoval za vydatné podpory svých studentů.

Poděkování za finanční podporu semináře patří firmám AMEDIS spol. s r.o., ANAMET s.r.o., Bochemie a.s., Labimex s.r.o., NETZSCH-Geraetebau GmbH, PE Systems s.r.o., Uni-Export Instruments s.r.o., Ostravskému informačnímu servisu s.r.o. a také Přírodovědecké fakultě Ostravské univerzity v Ostravě za poskytnutí prostor pro konání semináře.

Věříme, že seminář byl úspěšný nejen po stránce organizační, ale i obsahové, a že všichni účastníci semináře budou vzpomínat na přátelskou atmosféru. Bohatá fotodokumentace ze semináře je k nahlédnutí na webových stránkách OSTA ([www.vscht.cz/ach/osta](http://www.vscht.cz/ach/osta)).

*Petra Šulcová,  
předsedkyně Odborné skupiny termické analýzy ČSCH*





## Ústřední kolo 45. ročníku Chemické olympiády

Tak jako každoročně i letos koncem ledna proběhlo Ústřední kolo Chemické olympiády. Po třech letech se nejvyšší kolo nejvyšší kategorie vrátilo do Prahy. Tentokrát se v době 26. 1. – 29. 1. akce konala na půdě Přírodovědecké fakulty UK v Praze pod záštitou MUDr. Pavla Béma, primátora hlavního města Prahy, prof. Václava Hampla, rektora Univerzity Karlovy v Praze a prof. Pavla Kováře, děkana Přírodovědecké fakulty.

Na Ústřední kolo byli pozváni studenti, kteří se umístili na předních místech v krajských kolech kategorií A a E. Kategorie A je určena pro studenty třetích a čtvrtých ročníků gymnázií (a odpovídajících stupňů víceletých gymnázií), kategorie E pro stejně staré studenty průmyslových škol s chemickým zaměřením.

Slavnostní zahájení proběhlo první večer v pět hodin odpoledne v nádherných prostorách Vlasteneckého sálu pražského Karolina. Na zahájení vystoupili s krátkými projevy zástupci Univerzity Karlovy a Přírodovědecké fakulty, NIDM MŠMT, města Prahy a České společnosti chemické. Po oficiálním zahájení proběhla exkurze v prostorách Karolina spolu s historickým výkladem. Pak se všichni účastníci přesunuli na Novotného lávku, kde je v Klubu techniků čekala večeře.

Druhý den ráno byli studenti z důvodu anonymity rozlosováni a začala první část soutěže – teoretický test. Ten prověřuje znalosti studentů z anorganické, organické a fyzikální chemie a biochemie a trvá 3 hodiny. Po obědě se studenti odebrali na exkurzi do podolské vodárny a porota se vrhla na opravování studentských řešení.

Ve středu dopoledne na studenty čekala druhá, praktická část soutěže. Tentokrát, poněkud netradičně, měli studenti pomoci sérii redoxních titrací a následného zpracování získaných dat stanovit Michaelisovu konstantu katalasy.

Po obědě měli studenti kategorií A a E odlišný program. Gymnazisté měli už odsoutěženo a na odpoledne pro



Foto: Martin Vařeka, vítěz kategorie E, při stanovování Michaelisovy konstanty katalasy



Foto: Rektor UK v Praze prof. Václav Hampl předává diplom vítězovi kategorie A Martinu Zábranskému

ně byla připravena návštěva expozic PřF – Botanické zahrady a Hrdličkova muzea. Studenti z průmyslovek museli odpoledne absolvovat ještě jednu praktickou úlohu, identifikovali pevně vzorky na základě důkazových reakcí kationtů a aniontů. V podvečer proběhla beseda mezi autory úloh a účastníky. Studenti tak mohli sdělit svoje dojmy a připomínky k letošním úlohám a autorům se tak dostane tolik potřebné zpětné vazby. Ústřední komise během dne opravovala řešení praktických úloh a na večerním zasedání definitivně schválila výsledky a připravila diplomy a ceny pro vítěze. Večer strávili všichni účastníci v neformálním a o to příjemnějším prostředí studentského klubu Chladič. Atmosféra však nebyla vůbec chladná, ba právě naopak. Dostatek dobrého jídla a pití udělal pomyslnou tečku za letošním soutěžením.

Ve čtvrtek ráno nastal pro studenty neočekávanější okamžik – totiž vyhlášení výsledků. Slavnostní zakončení proběhlo v Braunerově posluchárně za přítomnosti rektora UK prof. Václava Hampla. První místo v kategorii A získal Martin Zábranský z gymnázia Litoměřická v Praze se ziskem 98 bodů. Vítězem v kategorii E se stal Martin Vařeka ze SPŠCh v Pardubicích, který získal 85 bodů. Zadáni i řešení úloh, výsledková listina a další informace o ChO jsou k dispozici na [www.chemicka-olympiada.cz](http://www.chemicka-olympiada.cz).

PřF UK je našim tradičním partnerem a díky spolupráci na mnoha místech funguje organizace ChO tak jak má. Ústřední kolo se díky rozsáhlé rekonstrukci budovy na Albertov vrátilo až po mnoha letech. Nicméně jsem ani na minutu nepochyboval o tom, že nás bude čekat vřelé přijetí, příjemní lidé a perfektní organizace. To se také splnilo a proto bych rád jménem svým, jménem Ústřední komise a hlavně jménem těch nejdůležitějších – účastníků soutěže – rád poděkoval Přírodovědecké fakultě UK a celému organizačnímu týmu v čele s Honzou Kotkem, za to, jak výtečně celou akci připravili.

Nejlepší studenti obou kategorií však ještě nemají vyhráno. V létě budou probíhat mezinárodní nadstavby pro obě kategorie, Mezinárodní chemická olympiáda (IChO) a Grand Prix Chimique (GPCH). Letošní 41. ročník IChO se bude konat 18. – 27. 7. 2009 v Cambridge. Prvních 14

studentů z Ústředního kola bylo pozváno na teoretické výběrové soustředění, které se konalo koncem března na VŠCHT Praha. Nejlepších 8 účastníků se na PřF vrátí ještě jednou v dubnu na praktické výběrové soustředění. Teprve nejlepší čtyři pak pojedou reprezentovat naši republiku na IChO. Podobně mají v září nejlepší studenti průmyslových škol výběrové soustředění na SPŠCH v Brně. Jubilejního 10. ročníku GPCH v německém Ellwangu se zúčastní nejlepší dva studenti v době 4. – 9. října 2009.

*Petr Holzhauser*  
předseda ÚK ChO

### **Znovuzrození studené fúze? Nové důkazy pro existenci kontroverzního zdroje energie**

Na tiskové konferenci monitorované místním Channel-5, vedené Judahem Ginsbergem a uspořádané v Salt Lake City dne 23.3 2009, dvacet let po oznámení objevu studené fúze, u příležitosti minisymposia v rámci 237. Kongresu ACS s 30 sděleními k tomuto tématu, byly diskutovány jak společensko-ekonomické aspekty tohoto výzkumu, tak významné důkazy o existenci tzv. nízkoe-nergetické jaderné reakce, či krystalovou strukturou umožněnou atomové reakce (obě LENR). Bez ohledu na fakt, zda LENR bude nebo nebude zdrojem energie pro příští dobu, je zřejmé, že jde o jev, který vzbuzuje pozitivní i negativní emoce. První oznámení o studené fúzi pány Fleischmannem a Ponssem v roce 1989 bylo senzací. Když se ale poté nepodařilo jejich pokus reprodukovat, vyhlásily agentury v USA takový výzkum tabu a přestaly jej financovat.

I přesto však dr. Pamela Mosier –Boss z US Navy's Space and Naval Warfare Systems Center v San Diegu mohla referovat, že „... může oznámit, podle svého mínění, prvou zprávu o detekci vysoce energetických neutronů vyzařovaných ze zařízení pro LENR“. Odborníci cítují i další důkazy o jaderné reakci, jako detekci rentgenového záření, tritia a bilanci neodpovídajícího tepelného záření. Americké námořnictvo tak bude jednou z mála institucí, které podpoří tento výzkum. Jinou organizací je firma Dr. Marwan Chemie, Berlin, jejíž vlastníkem dr. Jan Marwan je organizátorem symposií o LENR. Novinář Steve Krivit, který publikoval rozsáhlou rešerši o LENR péčí ACS (The Rebirth of Cold Fusion) připouští, že mnoho experimentálních důkazů o průběhu zatím obtížně vysvětlitelných reakcí není podpořeno dostatečnou teoretickou základnou,



dr. De Ninno z Agency for New Technologies Energy and Environment v Římě to plně podpořila. Účastníci diskuse se shodli na tom, že v stigmatizované oblasti výzkumu, kde nepracuje mladá generace a který není finančně dostatečně podpořen, to ani jinak zatím být nemůže.

Zajímavé experimentální důkazy, získané minimálně pěti různými pracovními skupinami na světě, diskutovali dr. Srinivasan z Bhabha Atomic Centre v Bombaji a dr. Dash z Low Energy Nuclear Laboratory z Portlandské univerzity: viditelné „díry“ do povrchu palladiové destičky, její ohýbání, detekci „nových“ prvků (Ag). Diskutován byl též fakt, že zatím nikdo nedetegoval gama záření, i když rentgenové záření a neutrony detegovány byly. Experimenty jsou o to složitější, že často se stane (dr. Dash), že pokud rozstříháme palladiovou destičku na dvě poloviny, každá z nich může dát odlišný výsledek.

Dr. Srinivasan doplnil závěr diskuse tvrzením, že by bylo hezké mít malý stolní přístroj, který by produkoval energii, neboť, jak řekl „bohatství vědy je v jednoduchých experimentech“.

Tisková konference byla podpořena i tím, že dr. Scott Chubb, technický redaktor časopisu Infinite Energy podpořil přátele LENR faktem, že časopis věnoval této problematice celé číslo (Infinite Energy 14, 1–72 (2009)).

Tak, jak byl tento jev z počátku spojován s elektrochemií, je možné, že za novým názvem pro zkratku LENR – krystalovou strukturou umožněnou jadernou reakcí – je skryt fakt, že podobně jako elektrony v molekulárním orbitálu mohou pomocí svých nekorpulárních vlastností přispívat k zajímavým reakcím, dozvíme se možná v budoucnu mnoho zajímavého o podobných reakcích nukleonů, zejména ve strukturách, kde těsně uspořádání takové reakce podpoří. Jako bychom znovu otevírali knížku francouzských spisovatelů Jacquese Bergiera a Louise Pauwelse „Jitro kouzelníků“.

*Jiří Berek a Pavel Drašar*

---

## Členská oznámení a služby

---

### Docenti jmenovaní od května 2008 do ledna 2009

Doc. Ing. Pavel Čapek, CSc.  
pro obor organická technologie, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
pro obor chemie a technologie ochrany životního prostředí, VUT Brno

Doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
pro obor technologie makromolekulárních látek, UTB Zlín

Doc. RNDr. Jitka Frébortová, Ph.D.  
pro obor biochemie, Univerzita Palackého, Olomouc

Doc. RNDr. Jan Hrbáč, Ph.D.  
pro obor fyzikální chemie, Univerzita Palackého, Olomouc

Doc. Ing. Radovan Hynek, Dr.  
pro obor potravinářské a biochemické technologie, VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Bruno Kostura, Ph.D.  
pro obor chemická metalurgie, VŠB-TUO Ostrava

Doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.  
pro obor fyzikální chemie, VUT Brno

Doc. Ing. Tomáš Lošák, Ph.D.  
pro obor agrochemie a výživa rostlin, MZLU Brno

Doc. RNDr. Miroslav Macka, Ph.D.  
pro obor analytická chemie, MU Brno

Doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.  
pro obor chemická metalurgie, VŠB-TUO Ostrava

Doc. Ing. Bc. Pavel Mokrejš, Ph.D.  
pro obor technologie makromolekulárních látek, UTB Zlín

Doc. Mgr. Marek Nečas, Ph.D.  
pro obor anorganická chemie, MU Brno

Doc. Dr. Ing. Kateřina Ridellová  
pro obor chemie a analýza potravin, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Lenka Řeháčková, Ph.D.  
pro obor chemická metalurgie, VŠB-TUO Ostrava

Doc. Ing. Jozef Vlček, Ph.D.  
pro obor chemická metalurgie, VŠB-TUO Ostrava

### Profesoři jmenovaní s účinností od 1. listopadu 2008

Prof. Ing. Josef Krýsa, Dr.  
pro obor anorganická technologie  
na návrh Vědecké rady VŠCHT Praha

Prof. RNDr. Pavel Matějka, Dr.  
pro obor analytická chemie  
na návrh Vědecké rady VŠCHT Praha

Prof. Ing. Ivo Šafařík, DrSc.  
pro obor biochemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Palackého v Olomouci

Prof. MUDr. Libor Vítek, Ph.D., MBA  
pro obor lékařská chemie a biochemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. RNDr. Jiří Vlček, CSc.  
pro obor klinická a sociální farmacie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. RNDr. Blanka Vlčková, CSc.  
pro obor fyzikální chemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. Ing. Vladimír Wsól, Ph.D.  
pro obor biochemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

### Jmenování profesoři s účinností od 2. března 2009

Prof. Ing. Michal Holčapek, Ph.D.  
pro obor analytická chemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Pardubice

Prof. RNDr. Libuše Kolářová, CSc.  
pro obor lékařská mikrobiologie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. Jiří Kozelka, Ph.D.  
pro obor anorganická chemie  
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity

Prof. RNDr. Eva Samcová, CSc.  
pro obor lékařská chemie a biochemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. RNDr. Jiří Šponer, DrSc.  
pro obor biomolekulární chemie  
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity

Prof. RNDr. Helena Štěpánková, CSc.  
pro obor fyzika-fyzika kondenzovaných látek  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

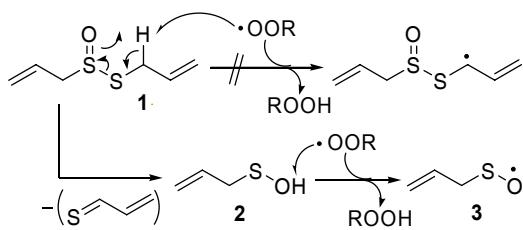
Prof. RNDr. Jiří Zima, CSc.  
pro obor analytická chemie  
na návrh Vědecké rady Univerzity Karlovy v Praze

Prof. Ing. Zdeněk Wimmer, DrSc.  
pro obor organická chemie  
na návrh Vědecké rady Masarykovy univerzity

## Anglické okénko, horké novinky z chemie

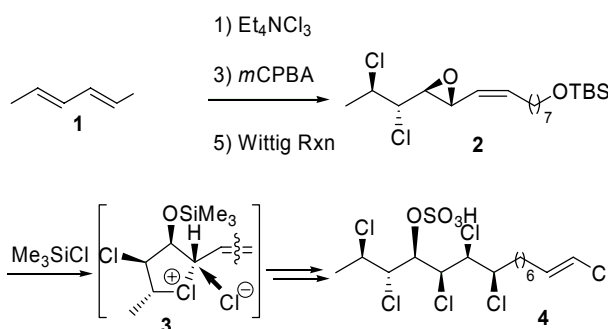
### The Extraordinary Antioxidant Action of Garlic Unraveled

That the efficient action of garlic and other *allium* species as efficient antioxidants is based on the thiosulfinate allicin **1** is well known. The proposed mechanism for its action was however hardly to reconcile with the experimental evidence. Kinetic investigations by Pratt, Ingold and Vaidya demonstrated now that a direct hydrogen abstraction from **1** is not responsible for its action [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 121, 157]. Much better in accordance is a Cope elimination of **1**, which provides allylsulfenic acid **2** and thioacrolein. The sulfenic acid **2** is an extraordinary efficient hydrogen donor. It traps peroxy radicals giving the stabilized radical **3** with a high rate.



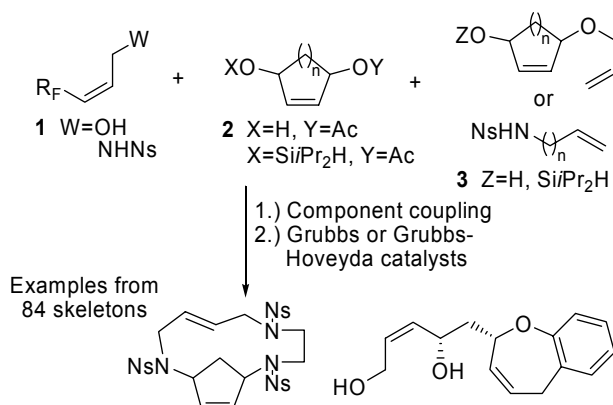
### Marine Polychlorinated Cytotoxins – a Challenge for Total Synthesis

Polychlorosulfolipids such as **4** produced by microalgae are natural toxins, which are the cause of seafood poisoning. Their structural elucidation as well as their total synthesis represent a challenge, since classical methods of configuration analysis and stereochemical reaction control fail. Carreira and coworkers mastered the first stereoselective total synthesis of **4** starting from ethyl sorbate **1** using chlorination, epoxidation, nucleophilic epoxide opening and Wittig reactions as the keysteps [*Nature*, **2009**, 457, 573]. Surprisingly, the chlorine atoms exert a strong neighboring group effect. The ring opening of the epoxide occurs therefore via **3** with overall retention of configuration. The unequivocal configuration assignment succeeded with the help of X-ray crystallography and the elucidation of NMR coupling constants.



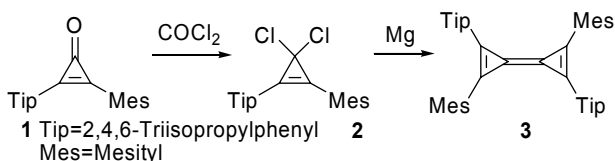
### Fast Lane to an Unsurpassed Diversity of Natural Product-Like Skeletons

Diversity-oriented synthesis is a valuable tool for the discovery of new potential lead structures. Current approaches cover, however, only a very limited part of the biological relevant structural space of organic molecules. Morton et al. present now a metathesis-based strategy, which allows the parallel preparation of a large number of heterocyclic and carbocyclic skeletons [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 121, 104]. To reach their goal, two fluorinated linkers **1** were coupled in parallel with 13 different allylic alcohols or their corresponding silyl ethers **2**. They are subsequently reacted with 18 alkene-, diene- or enyne-containing components **3**. The final ring closing metathesis enabled the construction of 84 cyclic skeletons and the cleavage from the linker in a single step.



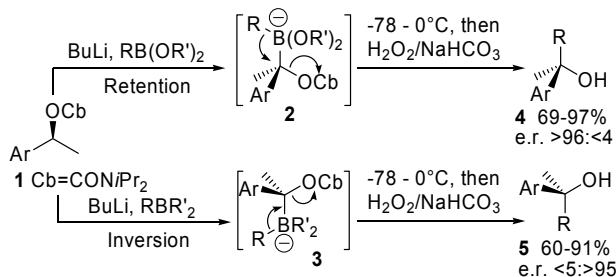
### Bicyclopropenyliđene Mastered

The smallest member of the fulvalene family, the highly strained, cross-conjugated triafulvalene resisted so far all attempts to its synthesis. This can be traced in part to the fact that the apparently simplest monomer precursor – the free carbene cyclopropenyliđene – possesses a high dimerization barrier. Bertrand and coworkers circumvented this problem by starting from diarylcyclopropenone **1** using a Grignard-type coupling/elimination sequence [Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 121, 517]. The synthesis gave 94% of the tetraaryl-substituted triafulvalene **3** as an *E,Z*-mixture and allowed its characterization by X-ray crystallography. The compound is stable under inert conditions, but highly reactive toward water or oxygen.



### Direct Enantiodivergent Synthesis of Chiral Tertiary Alcohols from Secondary

The direct asymmetric conversion of secondary alcohol derivatives **1** to tertiary alcohols **4** or **5** was considered



impossible so far. Aggarwal et al. combined Hoppe's carbamate lithiation of **1** and a 1,2-metallate rearrangement of different borates to an unprecedented highly enantiodivergent method for tertiary alcohols [Nature 2008, 456, 778]. The lithium carbenoid of **1** generated by deprotonation with retention adds alkylboranes or alkylboronates to the corresponding borate intermediates **2** or **3**, respectively, which provide the alcohols **4** or **5** on oxidative workup in excellent yields and enantioselectivities.

Ulrich Jahn

## Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL <http://www.konference.wz.cz/> a <http://www.csch.cz/akce9909.htm>. Pokud má některý čtenář

potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

## Diskuse

Vážení kolegové,

zaregistroval jsem v Chemických listech č. 7/2008 vaše příspěvky k termínům tuhý – pevný. Pro používání spojení pevné látky je třeba uvést ještě jeden argument. V mechanice existuje přesně definovaný termín tuhost – tuhý (konstrukce, pružina, lano atd.), v angličtině je to rigidity – rigid. Tak se to najde většinou i v jazykových a zvláště odborných slovnících. Slovo tuhý bude tedy

překladatel neznalý věci překládat jako rigid. Tím může vzniknout zmatení pojmů při překladech. Snad by se významově dalo tolerovat spojení tuhý stav (skupenství), ale i tam je nebezpečí zmíněného jazykového nedorozumění. Přimlouvám se za to, aby se i nadále používal termín pevné látky (solids, Feststoffe). U fyziků je to takto běžné.

S pozdravem

J. Hlaváč

## Střípky a klípky o světových chemících

### Albert Ladenburg

Německý chemik Albert Ladenburg<sup>1</sup> pocházel z bohatého židovského bankéřského rodu. Narodil se 2. 7. 1842 v Mannheimu, kde byl jeho otec Dr. Leopold Ladenburg právníkem. Albert absolvoval technickou školu v Karlsruhe. Roku 1860 začal na univerzitě v Heidelbergu studovat matematiku a fyziku, ale brzy se pod vlivem přednášek profesora R. W. Bunsena přeorientoval na chemii a po třech letech absolvoval s výsledkem *Summa cum laude*. Vedle Bunsena byli jeho učiteli G. R. Kirchhoff, G. L. Carius a E. Erlenmeyer. Roku 1865 Ladenburg odešel do Gentu ke Kekuléovi a intenzivně pracoval v aromatické chemii. Pak se přesunul do Paříže k profesoru A. Wurtzovi. Zde získával zkušenosti o organokřemičitých sloučeninách od Charlese Friedela. Spolu publikovali několik prací, např. o hexaethylsiloxanu  $\text{Et}_3\text{Si-O-SiEt}_3$ . Ladenburg popsal syntézu triethylsilanolu  $\text{Et}_3\text{SiOH}$  a první aromatický silan – fenyltrichlorsilan. Na základě deseti publikací, z nichž dvě byly samostatné, byl Ladenburg roku 1867 jmenován docentem na univerzitě v Heidelbergu. Z počátku přednášel historii chemie, kterou uplatnil v knižní publikaci „Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten 100 Jahren“ (1869 a v dalších reedcích). Kniha byla velmi ceněna a i překládána. Roku 1872 se Ladenburg stává mimořádným profesorem, ale v příštím roce je už jmenován na univerzitě v Kielu profesorem řádným.

Rozsáhlé vědecké Ladenburgovo dílo (přes 250 publikací) pokračovalo od organokřemičitých sloučenin řešením témat z aromatické chemie. Ladenburg m.j. dokázal, že uhlovodík mesitylen – produkt cyklokondenzace tří molekul acetonu účinkem kyseliny sírové – má konstituci 1,3,5-trimethylbenzenu. Roku 1869 přišel s originálním návrhem struktury benzenu ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) – prismatickou, stříškovitou – tedy bez dvojných vazeb. Později Adolf von Bayer experimentálně dokázal, že Ladenburgův vzorec odporuje některým faktům. Uhlovodík prisman jako takový, systematickým názvem tetracyklo[2,2,0,0,<sup>2,6</sup>0<sup>3,5</sup>]hexan, byl připraven až po více než sto letech<sup>2</sup>, je velmi nestálý a přechází v benzen. Největší úsilí věnoval Ladenburg výzkumu nasycených dusíkatých heterocyklů: syntézám pyrrolidinu, piperazinu a piperidinu.

Mimo jiné také propracoval redukcí pyridinu a jeho homologů na hexahydropyridiny (piperidiny) pomocí sodíku ve vroucím absolutním ethylalkoholu. Získaných zkušeností využil Ladenburg roku 1886 k syntéze 2-propylpiperidinu, alkaloidu koniinu (z bolehlavu). V této první syntéze alkaloidu vůbec šlo o následující sled přeměn: 2-methylpyridin → 2-propenylpyridin → 2-propylpiperidin, tedy racemický koniin, který byl rozštěpen v přírodní op-

ticky aktivní alkaloid. Stojí za zmínku, že syntézu koniinu a *N*-methylkoniinu provedl i R. Lukeš a spol.<sup>3,4</sup>. V obou případech se jedná o reakci propylmagnesiumbromidu s 2-piperidonem resp. s 1-methyl-2-piperidonem, následované katalytickou hydrogenací a štěpením racemického produktu pomocí kyseliny pravovinné.

Roku 1889 přechází profesor Ladenburg na univerzitu v dolnoslezském Breslau (Wrocław), kde si v posluchárně nechal instalovat jeden z prvních přístrojů na zkvalnění vzduchu. Při tom dokázal dost přesně stanovit molekulovou hmotnost ozonu a potvrdit formuli  $\text{O}_3$  (1898). Pomocí ozonu pak C. D. Harries v Kielu (1904) rozložil benzen na tři molekuly ethandialu (glyoxalu), což podpořilo Kekulého strukturu benzenu jako cyklohexatrienu.

Jako 33 letý se Ladenburg roku 1875 oženil s dvacetiletou Margarethou Pringsheimovou, dcerou profesora botaniky Nathanaela Pringsheima. Ladenburgovi měli tři syny. V jejich domě v Kielu bylo středisko hudebního života. Sám Ladenburg velmi dobře hrál na klavír, zajímal se o literaturu a v mladších letech horoval dokonce honitbě. Klidný rodinný život byl vážně narušen roku 1901 smrtí nejmladšího sedmnáctiletého syna, roku 1905 nutnou amputací pravé nohy profesora a roku 1908 utonutím nejstaršího syna Ericha, docenta fyziky v Berlíně. V příštím roce zemřela paní Ladenburgová, manžel se pro srdeční potíže nemohl účastnit pohřbu. Brzy nato, 15. srpna 1911 končí v Breslau i život profesora Ladenburga.

Prostřední syn Walter Rudolf Ladenburg (1882 až 1952)(cit.<sup>5,6</sup>) vystudoval fyziku v Breslau (Wrocław) a po doktorátu v Mnichově působil krátce na své *Alma mater*, pak v Berlíně a od roku 1931 na univerzitě v americkém Princetonu (New Jersey). Za války Ladenburg spolupracoval s National Defense Research Committee.

### LITERATURA

1. Herz W.: Ber.Dtsch. Chem. Ges. 45, 3597 (1913).
2. Katz T. J., Acton N.: J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973).
3. Lukeš R., Smetáčková M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 6, 231 (1934).
4. Lukeš R., Šorm F., Arnold Z.: Chem. Listy 41, 250 (1947).
5. Nachmansohn D.: *German-Jewish Pioneers in Science 1900 -1933*, str. 69,72,182,183. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1979.
6. [http://de.wikipedia.org/wiki/Rudolf\\_Ladenburg](http://de.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Ladenburg), staženo 9.1.2008.

Miloslav Ferles, Eva Mašková

## Zprávy

### Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd České republiky, v.v.i. je 50 let

Počátky ústavu spadají do roku 1959, kdy rozhodnutím tehdejšího prezidia ČSAV vznikl z asi 50 zaměstnanců Výzkumného ústavu vakuové elektrotechniky (VÚVET, zejména Oddělení urychlovačů) Ústav vakuové elektroniky ČSAV, zaměřený tehdy – ve spolupráci s n.p. Chirana – na vývoj lékařského betatronu. V roce 1963 se stalo hlavním výzkumným směrem vzájemné působení plazmatu a vysokofrekvenčního elektromagnetického pole a pracoviště bylo přejmenováno na Ústav fyziky plazmatu (ÚFP) ČSAV.

Na tiskové konferenci uspořádané dne 17. března 2009 k jubileu ústavu referoval ředitel ústavu prof. Ing. Dr. Pavel Chráska, DrSc. jak o historii ústavu, tak o současných cílech výzkumu a pracovní náplni jednotlivých výzkumných oddělení. Přes jistou „výlučnost“ řešené problematiky a její primární specifickou orientaci na horké plazma ve vztahu k jaderné fúzi jsou však některé výsledky získané v posledních letech využitelné též ve zcela jiných oblastech a zařízeních a jsou i předmětem patentové ochrany a ty prezentovali další pracovníci ústavu.

RNDr. Vladimír Kopecký, DrSc. (Oddělení termického plazmatu) hovořil o zdrojích termického plazmatu s kapalinovou stabilizací elektrického oblouku. Ačkoliv je princip znám již asi 90 let, byl pouze v ÚFP podrobněji experimentálně i teoreticky studován a popsán a byl zde vyvinut světově unikátní generátor – plazmatron WSP® (*Water Stabilized Plasma*, plazma se vytváří z vody při jejím styku s elektrickým výbojem) a nověji hybridní plazmatron WSP®H, generující plazma skládající se z vodíku a kyslíku a malého množství argonu. Na základě výzkumu interakce tohoto plazmatu s materiály vnášenými do jeho proudu vznikly v posledním období tři patentové přihlášky, včetně mezinárodní. Jejich předmětem je využití termického plazmatu vytvářeného z vody jednak k rozkladu různých typů odpadů, tam kde se dosud užívalo plazma produkované z plynů, jednak k pyrolýze a zplyňování biomasy s cílem získání syntetického plynu (směsi vodíku a kyslíčnicku uhelnatého), tam kde doposud nebylo plazma používáno. Jako perspektivní se jeví např. plazmová likvidace menších množství nebezpečných a obtížně rozložitelných látek a obtížně rozložitelných zbytků zpracování odpadů jinými technologiemi, zplyňování plastů aj. Každá jednotlivá aplikace však bude vyžadovat speciální konstrukční řešení jak reaktoru, tak plazmatronu.

Ing. Petr Lukeš, PhD. (Oddělení impulsních plazmových systémů) se zabýval fyzikálními procesy (vyzařování ultrafialového světla, vznik vysokotlakých rázových vln, elektrického pole) a chemickými procesy (vznik radikálových a molekulárních produktů) indukovanými elektrickými výboji ve vodě a jejich možným využitím: plazmochemickým rozkladem těžko odstranitelných látek (fenoly,

organická barviva, chlorované látky) a plazmochemickou inaktivací zdraví škodlivých mikroorganismů (bakterie, řasy, sinice) ve vodě. Popsal jednak válcový reaktor s patentově chráněnou kompozitní elektrodou pokrytou tenkou vrstvou porézní keramiky, jednak dvoukomorový reaktor s dielektrickou přepážkou, který je předmětem patentové přihlášky domácí i mezinárodní. Pro provoz druhého zařízení postačuje stejnosměrný zdroj vysokého napětí, z čehož plynou výrazně nižší pořizovací náklady. Zařízení pracuje v pulsním režimu i při napájení ze stejnosměrného zdroje a umožňuje přitom deponování relativně velkého výkonu (~kW) ve výboji.

Ing. Tomáš Chráska, PhD. (Oddělení materiálového inženýrství) popsal nanokrystalický kompozitní materiál na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  a způsob jeho přípravy, který je rovněž předmětem patentové přihlášky jak domácí, tak evropské. K plazmovému stříkání jsou s výhodou využívány unikátní plazmatrony vyvinuté v ústavu. Stříkáním běžného hrubého prášku směsi o vhodném složení se připraví amorfní (skelný) nástřik bez krystalické struktury; ten se sejme z kopyta a podrobí žihání při vhodné teplotě (920–960 °C), které vede k vytvoření nanokrystalické či nanokompozitní struktury (průměrná velikost zrn je 13 nm). Výsledný nanokrystalický kompozitní materiál vykazuje mikrotvrdost zvýšenou proti odlévaným výrobkům o 30–40 % a odolnost vůči abrazivnímu opotřebení zvýšenou o 60–80 %. Takovéto materiály mohou sloužit jako obklady dlaždic či výstelky potrubí.

Igor Janovský



### Projekt METPOPULI

Projekt METPOPULI, řešený Univerzitou Palackého v Olomouci ve spolupráci s Českou společností chemickou, je zaměřen na analýzu stávající situace v oblasti popularizace výsledků vědy, výzkumu a vývoje na vysokých školách a výzkumných institucích v České republice a ve vybraných státech EU (Velká Británie, Německo, Itálie, Francie, Belgie, Španělsko, Rakousko), srovnání výsledků a návrh metodiky popularizace vědy, výzkumu a vývoje na vysokých školách v ČR. Jedním z výstupů projektu je také webový portál [www.metpopuli.cz](http://www.metpopuli.cz), který informuje nejen o projektu, ale je zde možné najít řadu zajímavostí a odkazů na popularizační akce u nás i ve světě.

V rámci prvního roku řešení projektu bylo uskutečněno dotazníkové šetření, akční výzkum a vyhledání případových studií s cílem zmapovat situaci v oblasti popularizace vědy na vysokých školách a výzkumných institucích u nás a v zahraničí.

Respondenti byli rozděleni do čtyř skupin dle svého



Tabulka  
Využívané prostředky popularizace

ČR	Zahraníčí
odborná publikace (80 %)	webové stránky (78 %)
přednáška na národní odborné konferenci (76 %)	odborné publikace (75 %)
přednáška na mezinárodní odborné konferenci (74 %)	přednáška na národní odborné konferenci (75 %)
dny otevřených dveří (72 %)	přednáška na mezinárodní konferenci (75 %)
přednáška pro studenty (71 %)	článek/rozhovor v odborném časopise (69 %)
webové stránky (64 %)	přednáška pro studenty (69 %)

Tabulka  
Účinným prostředkem popularizace byly shodně uváděny sdělovací prostředky

ČR	Zahraníčí
Pořad v celostátní televizi	Pořad v celostátní televizi
Rozhovor v celostátní televizi	Rozhovor v celostátní televizi
Článek/rozhovor v celostátním tisku	Pořad v regionální televizi
Článek/rozhovor v populárně-vědeckém časopise	

odborného zaměření – zdraví, přírodní vědy, společenské vědy, nové technologie a materiály. Na průzkumu v ČR bylo pozitivní množství získaných odpovědí na dotazníky, silnou stránkou zahraničního šetření je počet institucí zapojených do šetření a také velké množství získaných případových studií. Ty nám napomohou dotvořit si celkový pohled na aspekty popularizace v zahraničí a následně je srovnat s poznatky získanými v ČR. V České republice se do šetření zapojily zejména vysoké školy, v zahraničí pak stejným dílem vysoké školy a výzkumné instituce.

#### Shrnutí výsledků průzkumu

- kvalitativní úroveň popularizace byla hodnocena lépe v zahraničních institucích, jako vyšší ji zde uvádělo 85 % respondentů, v ČR pouze 61 %,
- v zahraničí převládá také názor, že na popularizaci je vynakládáno dostatečné množství prostředků (50 % dotazovaných), v ČR hodnotí prostředky jako dostatečné pouze třetina dotázaných,
- více osobních zkušeností s popularizací mají v zahraničí, kde je také kladen větší důraz na důležitost a přínos popularizace pro vlastní vědeckou práci,
- ve více než polovině sledovaných zahraničních institucí existuje oddělení, které se zabývá popularizací vědy, v ČR je to necelá třetina institucí.

Ve všech sledovaných státech je kladen důraz na popularizaci výsledků vědecké a výzkumné práce a tendenci přivést mladé lidi k vědě. Volené metody popularizace jsou prakticky shodné. Uvedení webových stránek jako prostředku popularizace na první příčce v zahraničních institucích můžeme považovat za snahu k většímu zaměření na širokou veřejnost, zatímco instituce v ČR jsou více orientovány směrem k odborné veřejnosti (odborné publi-

kace a konference).

V zahraničí je možno pozorovat mírný nárůst oproti ČR. Osvědčila se zde centra popularizace, jako např. belgické popularizační centrum Technopolis, francouzské Cité des Science et de l'Industrie, německé Universum či britské Live Science Centrum – Sensation Dundee. Tato centra jsou elegantní a velice efektivní formou popularizace vědy směrem k široké veřejnosti. U nás se však vyskytují zřídka (např. muzeum Techmania v Plzni).

*Projekt je realizován díky finanční podpoře MŠMT – projekt NPVII 2E08023.*

*Jana Lukešová  
Projektový servis, Univerzita Palackého v Olomouci*



**Česká  
membránová platforma o.s.**

Česká membránová platforma o.s. (CZEMP) sdružuje odborníky a významné instituce zaměřené na výzkum, vývoj, realizaci a využití membránových operací v technologických procesech širokého spektra výrobních odvětví.

CZEMP navazuje na činnost Membránové sekce České společnosti chemického inženýrství (MS ČSCH), která od poloviny 90. let minulého století vyvíjela iniciativu v oblasti popularizace membránového oboru v tuzemsku. Membránová sekce se stala profesním sdružením specializovaných odborníků, slučujícím osobnosti vědy, výzkumu i praxe, jejichž spolupráce byla podložena značnou odborností a zaručovala vysokou úroveň řešeních problematik.



Činnost MS byla zaměřena jak na zmapování úrovně výuky membránové problematiky na vysokých školách, stavu aplikované praxe, tak na organizování odborných seminářů, symposií a mikrosymposií v rámci tematicky zaměřených konferencí. V roce 2008 na tyto aktivity navázala Česká membránová platforma o.s.

#### Základní poslání

- CZEMP propojuje aktivity odborné veřejnosti, akademické sféry a průmyslových výrobců, resp. uživatelů produktů a technologií v oblasti membránové problematiky,
- CZEMP zajišťuje přenos informací a stabilizaci a aktualizaci informační báze membránové problematiky a podporuje vzdělávání v oboru,
- CZEMP napomáhá koordinaci aktivit subjektů působících v oblasti výzkumu a vývoje membránových procesů v návaznosti na výzkumné programy a finanční zdroje jak domácí, tak zahraniční,
- CZEMP podporuje a prosazuje společné zájmy svých členů s cílem popularizace membránové problematiky a vytváření vhodného prostředí pro její stabilizaci a další rozvoj.

#### Vize do budoucna

Membránové aplikace dosud nejsou v českém průmyslu dostatečně propagovány a ani využívány. Rozvoj založené platformy je proto základním předpokladem propojení výzkumných a vzdělávacích subjektů s výrobní sférou a dalšími institucemi, zabývajících se vývojem a využitím technologií pro trvale udržitelný rozvoj společnosti. Propojení zmíněných subjektů umožní jejich vzájemnou odbornou spolupráci založenou na dokonalé informovanosti jak na národní, tak na evropské i celosvětové úrovni. Urychlené zavádění výsledků výzkumu do aplikační sféry prostřednictvím průmyslových subjektů, které jsou členy platformy, bude hnacím momentem rozvoje této problematiky a tím i všech souvisejících odvětví.

Nemalou pozornost věnuje CZEMP podpoře vzdělávání a propagaci tohoto odvětví, a to nejen na národní úrovni v rámci spravované kontaktní databáze, ale zejména na úrovni mezinárodní. Spolupráce na evropské úrovni s partnerskou organizací EMH (European Membrane House) v rámci aktivit ERA (European Research Area) zajišťuje kontakty a kooperace poskytující možnost zapojení českých subjektů do mezinárodních projektů výzkumných, vývojových i vzdělávacích. Účast členů CZEMP na mezinárodních konferencích a workshopech vede k prezentaci výsledků odborné a popularizační činnosti i v mezinárodním měřítku.

#### Členství

CZEMP je otevřenou organizací, která má v současnosti 14 řádných členů, a předpokládá vstup dalších subjektů. Členem platformy se mohou stát fyzické i právnické osoby se zájmem o membránovou problematiku. Členská základna CZEMP zahrnuje jak vysoké školy a výzkumné ústavy AV ČR, tak průmyslové podniky různého zaměření a velikosti.

Rozsah zaměření sahá od vývoje a výroby membrán a zařízení pro membránové technologie až po jejich využití ve výrobních postupech či výrobcích.

Více informací o CZEMP, stejně tak jako kontaktní údaje či přihlášku pro případné zájemce o členství naleznete na internetové adrese [www.czemp.cz](http://www.czemp.cz). Členové i zaměstnanci CZEMP rovněž ocení všechny podněty, připomínky a návrhy adresované k práci platformy.

*Darina Bouzková*

## Ochrana před následky chemického terorismu – nový studijní a výzkumný program Chemické fakulty Vysokého učení technického v Brně

### Úvod

V posledních několika letech je věnována velká pozornost boji proti terorismu, zejména chemickému terorismu a ochraně před ním a to jak v mezinárodní, tak i národní úrovni. O vážnosti tohoto celospolečensky významného problému a jeho řešení vypovídají nejen politické, vojenské a další aktivity jednotlivých vlád na celém světě, ale dokazuje to i široká publikační aktivita jak zahraniční, tak i domácí.

Poněkud překvapivé je zjištění, že např. ve Spojených státech amerických, Velké Británii a v Evropské unii je věnována větší pozornost biologickému terorismu. Naproti tomu autoři tohoto příspěvku spolu s dalšími tuzemskými odborníky uvádějí, že pravděpodobnost chemického terorismu v podmínkách České republiky je větší než terorismu biologického. V této souvislosti je vhodné připomenout uskutečněné útoky s použitím vysoce toxických organofosforových látek v Japonsku v roce 1994 ve městě Matsumoto a především pak chemický teroristický útok sarinem na cestující tokijského metra v březnu 1995.

Není sporu o tom, že především zneužití sarinu v tokijském metru se stalo určitým „modelem“ pro další použití vysoce toxických látek teroristy (především nervově paralytických bojových chemických látek). Rozborem těchto událostí je dnes také naprosto zřejmé, jaké zásadní „chyby“ při přípravě útoku a následně při jeho provedení udělali teroristé v podzemní dráze. Z pohledu profesionálních chemiků se jednalo o diletantské chyby, které se již v budoucnu opakovat pravděpodobně nebudou. Po chemickém teroristickém útoku sarinem v Japonsku 1995 byl zásadně revidován pohled na ochranu obyvatelstva před bojovými chemickými látkami.

### Ochrana před chemickým terorismem

V rámci přijatého grantu Fondu rozvoje vysokých škol bylo na Vysokém učení technickém v Brně na Chemické fakultě v roce 2007 zpracováno a následně počátkem roku 2008 i obhájeno řešení grantu s názvem „Ochrana před chemickým terorismem“. Uvedený grant zpracoval autorský tým ve složení: doc. Ing. Ivan Mašek, CSc., Ing. Otakar J. Mika, CSc., Ing. Jana Victoria Martin-

ová, Ing. Michal Kapoun a Mgr. Ekatěrina Andrejeva. Celý projekt byl rozčleněn do 9 tématických bloků obsahující zpracované materiály v textovém editoru a power pointové prezentaci. Tyto přednášky jsou k dispozici na webové stránce Fakulty chemické, Vysokého učení technického v Brně, adresa: (<http://www.fch.vutbr.cz/media/vav/76480.pdf>).

#### PROGRAM PŘEDNÁŠEK

**Názvosloví chemického terorismu.** Logickým úvodem do problematiky je názvosloví chemického terorismu. Kapitola se zabývá definicí chemického terorismu a základními pojmy, se kterými se můžeme v tomto oboru setkat.

**Historické zkušenosti s používáním chemických zbraní.** V části o historii používání chemických látek jako zbraní je mapován vývoj těchto zbraní hromadného ničení od první světové války (která byla v podstatě válkou chemickou), přes válečný konflikt ve Vietnamu, irácko-iránskou válku až k použití sarinu v tokijském metru.

**Legislativní nástroje pro boj s chemickým terorismem.** Tato kapitola se věnuje hlavním legislativním mezinárodním i národním nástrojům pro boj s chemickým terorismem. Kapitola pojednává i o problematice národní legislativy, která z mezinárodních smluv a konvencí vychází a v podstatě zavádí povinná ustanovení mezinárodních dohod do českého právního řádu. V této části je uveden také Národní akční plán boje proti terorismu (NAP) postihující aktuální vývoj situace v zemi a ve světě.

**Prostředky chemického terorismu I.** V této kapitole jsou uvedeny základní pojmy z oblasti chemických zbraní, definice a klasifikace otravných látek (podle norem NATO nyní nazývaných bojové chemické látky), včetně jejich vybraných vlastností, jejich vliv na organismus a zásady první pomoci.

**Prostředky chemického terorismu II.** Rozdělení nebezpečných chemických látek na toxické látky, hořlavé látky a výbušniny a jejich příklady. Jsou ukázány možnosti zneužití průmyslových chemických látek a ochrana objektů a zařízení proti jejich působení.

**Závažné průmyslové chemické havárie.** V této kapitole jsou popsány možné mimořádné události (požár, výbuch, únik toxické látky), a také základní vstupní parametry pro jejich vyhodnocení. Jsou uvedeny možnosti zneužití průmyslových toxických látek a příklady scénářů chemického terorismu.

**Ochrana před chemickým terorismem.** Kapitola se věnuje systému závazných opatření, kde jsou základní opatření koncepce ochrany před terorismem členěna do jednotlivých obecných podkapitol (preventivní opatření, represivní a ochranná opatření, záchranná a likvidační opatření). Stručně je zmíněna i role Bezpečnostní informační služby při mimořádných událostech.

**Přípravenost obyvatelstva na chemický terorismus.** V této kapitole jsou popsány oblasti v přípravě obyvatelstva na chemický terorismus a ochranu před ním. Jsou popsány doporučené způsoby chování osob při mimořádné události, je uvedena stručná charakteristika nebo vysvětle-

ní chování ohrožených anebo zasažených osob. Je navržen obsah možné jednoduché informační pomůcky pro obyvatelstvo pro případy chemického terorismu.

**Materiální a technické zabezpečení ochrany.** Poslední část pojednává o různých druzích materiálu k zabezpečení ochrany před chemickým terorismem v řadě opatření: detekce a monitorování, ochrana, odmoření, první pomoc, apod.

#### Závěr

Chemický terorismus představuje v současné době závažnou bezpečnostní hrozbu. Za zranitelná místa z hlediska teroristického útoku je možné označit podzemní dráhu, autobusová a vlaková nádraží, supermarkety, velké haly a koncertní sály. K ochraně před následky chemického terorismu je třeba realizovat řadu preventivních, represivních, záchranných, ochranných a likvidačních opatření. Přitom významnou roli sehrává osvěta a soustavné vzdělávání jednotlivých kategorií obyvatelstva a profesionálních pracovníků.

Soubor přednášek na toto téma byl zpracován pouze na základě otevřených domácích a zahraničních informačních zdrojů se zaměřením na poslední dekádu, kdy je těmto otázkám věnována zvýšená pozornost. Výše uvedený grant a jeho výstupy mají napomoci v dobré přípravě na možné negativní dopady chemického terorismu nejen u profesionálních záchranářů, ale také u ohroženého nebo již zasaženého obyvatelstva. Autoři grantu uvítají jakékoli připomínky a náměty ke zlepšení prezentovaného díla. Kontakty na autory jsou k dispozici na uvedené e-mailové adrese.

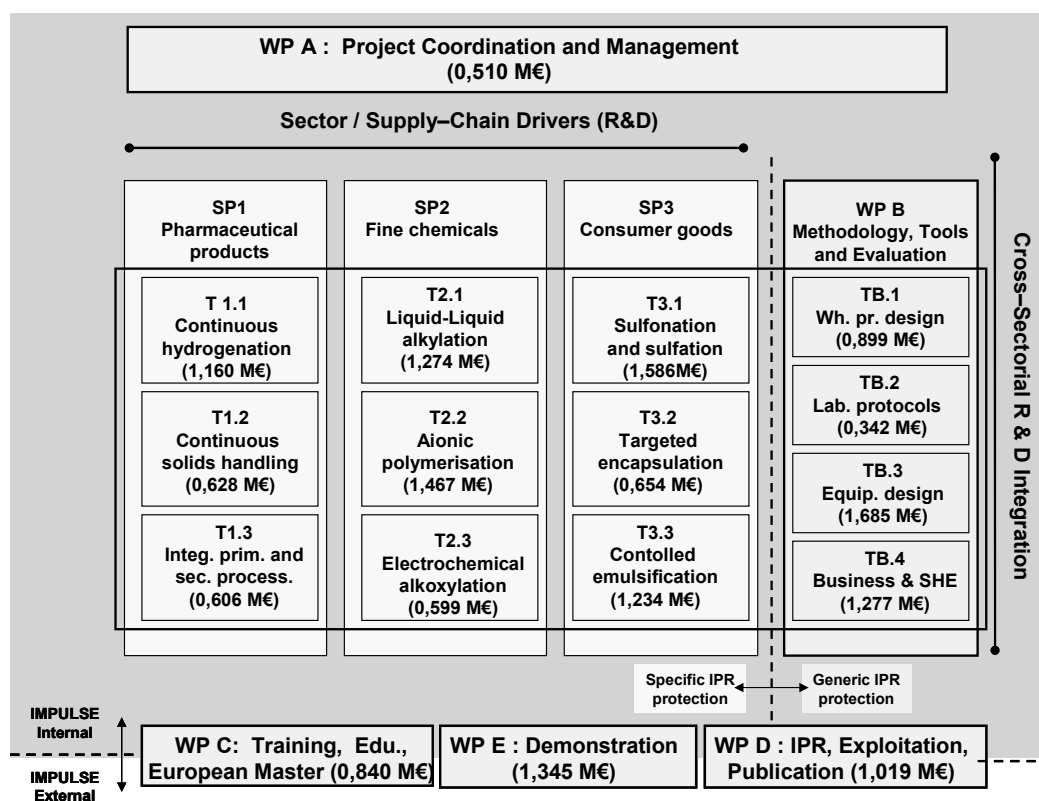
*Ivan Mašek, Otakar J. Mika*

*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vysoké učení technické v Brně  
mika@fch.vutbr.cz*

#### Integrovaný EU projekt IMPULSE přinesl zajímavé výsledky

V minulých čtyřech letech se vědci z Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. a VŠCHT Praha účastnili velkého evropského projektu, který byl „vlajkovou lodí“ evropského výzkumu a vývoje v oblasti nových chemických procesů, řešeného v rámci 7. Rámcového programu výzkumu EU. Projekt „IMPULSE – Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements“ se věnoval výzkumu mikrotechnologie jako vhodného nástroje pro příští inovace v chemickém průmyslu zejména se zaměřením na bezpečnější a čistší výrobní procesy. Význam této evropské iniciativy podtrhuje skutečnost, že chemický průmysl v Evropě nabízí dva miliony bezprostředních pracovních příležitostí a zajišťuje 25 procent celosvětové produkce chemických výrobků.

Evropské konsorcium řešitelů projektu bylo sestaveno jednak z vedoucích výzkumných a univerzitních center Evropy v oblasti chemického inženýrství, mikrotechnolo-



Obr. 1. Struktura projektu IMPULSE distribuce finanční podpory ze 7. Rámcového programu EU

gií a inovace procesů (Nancy, Toulouse, Lyon, Paříž, Manchester, Aachen, Mainz, Karlsruhe, Apeldoorn, Tarragona, Varšava a Praha) a dále se ho účastnili čtyři průmysloví giganti:

- GlaxoSmithKline – druhý největší producent farmaceutik na světě,
- Degussa – největší výrobce chemických specialit na světě,
- Procter & Gamble – vedoucí dodavatel produktů spotřební chemie,
- Siemens – vedoucí firma v oblasti automatických systémů řízení procesů.

Zbývajícími partnery v konsorciu byly servisní společnosti Britest (UK), Dechema (D) a Arttic (F).

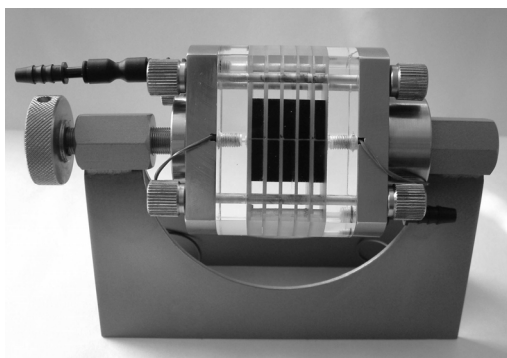
Celý projekt byl rozdělen do několika částí. Vzájemné propojení jednotlivých částí projektu ukazuje obr. 1. Celý chod projektu je zajišťován managementem v čele s ředitelem projektu prof. Matlozsem z Univerzity v Nancy. Vlastní výzkum se soustředí na tři aktuální chemická odvětví a to farmaceutické produkty, speciální chemikálie a spotřební chemii. V každém z těchto sub-projektů (SP) byly řešeny tři samostatné úkoly, které tvořily vertikální strukturu projektu. Současně existovala i horizontální propojení jednotlivých úkolů shromažďující výsledky podobného charakteru napříč různými problematikami. Jedná se především o metodiky práce, laboratorní protokoly, vy-

hodnocovací postupy, apod.

Popularizace výsledků projektu byla náplní dalších tří pracovních aktivit, zaměřených na výuku, (Training&Education), demonstrační projekty, prezentace výsledků v časopisech, na konferencích a patentech. Právě demonstrační projekty jednotlivých úkolů byly důležitou součástí projektu, protože jejich cílem bylo začlenění laboratorních výsledků do poloprovozní průmyslové praxe.

Společný vědecký tým ÚCHP AV ČR a VŠCHT Praha se podílel především na vývoji nových elektrochemických mikroreaktorů pro přípravu speciálních chemikálií (subprojekt T2.3 Elektrochemická alkoxylace). Hlavním cílem bylo vyvinout mikroreaktor umožňující dosažení vysoké konverze a selektivity při pouze jednom průchodu reakční směsi reaktorem. Tím se odstraní nutnost recyklu nezreagovaných reakčních složek v současném výrobním postupu při výrazném snížení nákladů na čištění a separaci výsledných produktů. Hlavní myšlenkou nového návrhu bylo použití štěrbinového elektrochemického reaktoru s 0,1mm štěrbinou spolu se segmentovanou elektrodou.

Během výzkumu tématiky v tomto subprojektu byla studována kinetika vybraných elektrochemických reakcí i hydrodynamika dvoufázového toku uvnitř mikroreaktoru a to jak experimentálně tak pomocí matematických simulací. Současně byla zkoumána možnost paralelizace celého procesu. Tento způsob umožní jednoduché, ale účinné



Obr. 2. Nový bipolární mikroreaktor pro elektrochemickou alkoxylationi

zvýšení výrobní kapacity mikroreaktorů (scale-up), které je v případě komplexních procesů prováděných v tradičních reaktorech poměrně náročné.

Výsledkem intenzivní spolupráce několika mezinárodních pracovišť (VŠCHT Praha, ÚCHP AV ČR, CNRS Nancy Francie, IMM Německo) je zcela nový elektrochemický mikroreaktor pro methoxylation 4-methylanisolu. Nově navržený reaktor kombinuje využití bipolárních elektrod a paralelního uspořádání štěrbin (obr. 2). Tento mikroreaktor tvoří jednotkový modul pro případné zvětšování kapacity výroby pomocí výše zmíněné paralelizace.

Dalším výsledkem je návrh průmyslového mikroreaktoru, který umožní výrobu 3500 tun produktu za rok. Takový mikroreaktor bude obsahovat elektrody s řádově větší plochou při zachování stejné tloušťky štěrbin.

Tým ÚCHP AV ČR byl také zapojen v demonstračním projektu TE.3 v oboru spotřební chemie. Tato část projektu byla zaměřena na aplikaci mikroreaktorů pro výrobu meziproductů pro mycí prostředky a aviváže. Cílem demonstrace bylo implementovat laboratorní výsledky do poloprovozní praxe. V podstatě šlo o paralelizaci statických mikromišičů použitých pro výrobu newtonských kapalin s komplexní vnitřní strukturou.

Poloprovozní výsledky ukazují, že navržený postup je vhodný pro zvětšování výrobní kapacity mikroreaktorů a přináší řadu dalších výhod. Jedná se především o udržení identických procesních podmínek a tím o zaručení identických vlastností výsledných produktů. Další výhodou je kompaktnější velikost zařízení nebo kratší doba potřebná na rozběhnutí aparatury spojené se sníženými provozními náklady.

Konečné hodnocení výsledků projektu je právě posuzováno Evropskou komisí. Z již zveřejněných hodnocení vyplývá, že ambiciózní cíle projektu byly naplněny a některé výsledky dokonce předčily očekávání. S jistotou můžeme říci, že mikrotechnologie je slibnou cestou k vytvoření nových, bezpečnějších a čistších výrobních procesů.

Více informací o projektu a výsledcích lze získat na web portalu projektu IMPULSE:

<http://impulse.inpl-nancy.fr/>

*J. Křišťál, V. Jiříčný,  
ÚCHP AV ČR*

## Osobní zprávy

### Prof. RNDr. Bohumil Kratochvíl, DSc. šedesátníkem

Čas měří všem stejně a tak se přihodilo, že 16. dubna tohoto roku se dožil v poměrně duševní i tělesné svěžesti šedesátí let i ctěný šéfredaktor časopisu Chemické listy. Vzhledem k aprílovému datu narození se v některých pasážích tohoto článku pokusím o lehce netradiční přístup. Narodil se sice v Praze, ale kdyby si mohl vybrat, jistě by se narodil na Moravě, což dokumentuje jeho až extrémně obdivný vztah k lidovým písním z této oblasti, který na vlastní ušní bubínky pocítila i řada účastníků chemických sjezdů a dalších akcí České společnosti chemické. V letech 1968–1972 vystudoval chemii na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze a v roce 1977 zde obhájil svou kandidátskou práci, ve které se pod vedením profesora Jenšovského již zaměřil na problematiku rentgenové strukturní analýzy, které zůstal věrný až do dneška. V roce 1985 přešel na Vysokou školu chemicko-technologickou v Praze, kde se v roce 1986 habilitoval v oblasti krystalochemie. V roce 1999 získal na VŠCHT Praha titul profesora



v oboru chemie a technologie anorganických materiálů a v roce 2004 mu byl Akademií věd ČR udělen vědecký titul doktor chemických věd (DSc.), na základě předepsaného řízení a obhajoby disertační práce: „Příspěvek k poznání polymorfie farmaceutických substancí“. Od roku 1985 je vedoucím Ústavu chemie pevných látek a od roku 2006 proděkanem pro vědu a výzkum Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha. Redaktorem našeho časopisu je od roku 1986 a od roku 1996 je jeho šéfredaktorem.

Prof. Kratochvíl vzal do svých rukou osud našeho časopisu v ekonomicky složitém období, kdy zmizela ochranná ruka státu a časopis se musel zcela postarat sám o sebe, což v té době rozhodně nebylo zcela jednoduché. Navíc se množily pochybnosti o potřebě českého chemického časopisu, objevily se zcela nové trendy ve vydávání časopisů (internet), a vznikla i konkurence podobně zaměřených soukromých časopisů. Zůstává nehynoucí zásluhou Prof. Kratochvíla že si všechny tyto trendy včas uvědomil, přizpůsobil jim taktiku i strategii vydávání našeho časopisu a na svých bedrech přenesl náš časopis přes turbulentní devadesátá léta a zajistil jeho prosperitu a rostoucí impakťový faktor i v první dekádě nového tisíciletí. I kdyby neudělal nic jiného, patří mu za to vděk naší chemické veřejnosti.

Vzhledem k výše uvedenému imponujícímu výčtu aktivit Prof. Kratochvíla je s podivem, že mu zbude část i na široké spektrum aktivit mimochemických. Kromě již výše okomentovaného postižení moravskými písněmi zůstává překvapivě aktivním sportovcem. Po atletice, divoké vodě, běžkách a rekreační kopané se věnuje cyklistice, kolečkovým bruslím, plavání a dalším aktivitám. Obdivuhodně si dokáže poručit i v restauraci, dopít poslední pivo a odebrat se do tělocvičny na všemožné tréninky, nám laikům mnoho neříkající. Jeho mimořádná řemeslná zručnost, kterou sám s oblibou zneužívám při různých technických úpravách v domácnosti, je příslovečná a slouží mu úspěšně při neustálém zdokonalování jeho chalupy. No a když k tomu přidáme, že – alespoň podle jeho vlastního tvrzení – neustále a rád doma luxuje, uklízí, vaří a snad i pere – začíná se nám rýsovat postava téměř ideálního muže. V zájmu objektivitě a abych nebyl považován za patolizala, musím přiznat, že tato tvrzení, která jsou zejména často pronášena v přítomnosti mé vlastní ženy, jsou velmi často zpochybňována jeho vlastní ženou. To však jeho odborné, sportovní ani lidské kvality rozhodně nijak nesnižuje.

Takže si dovoluji pozdvihnout pomyslnou sklenku jeho milovaného moravského vína a popřát mu, aby nám ještě co nejdéle vydržel takový jaký je ( i s tím knírkem, který je údajně v nebezpečí).

*Jiří Barek*

V aktech vídeňského Válečného archivu je uschován posudek na slavného maršála Radeckého. Parafráze na současného „maršála“ Chemických listů by mohla znít asi následovně:

Muž duchaplný a podnikavý, ve všech ohledech dokonalý šéfredaktor, čínorodý ve své kanceláři i v redakci,



statečný a neohrožený, přitom velmi přívětivý, čímž získal si lásku celé redakce, a jakkoli neprojevuje pronikavý rozum ostatních pánů redaktorů, zevnějšek jeho přece byl doporučením a povahou více je šéfredaktorem. Možno-li vytknouti mu něco, tedy právě to, že mnoha lidem sluchu dopřává a s každým se přátelí.

*Zdeněk Bělohla*

Náš pan šéfredaktor je skutečně *pan* a *šéf*. Jeho přirozená autorita se projevuje například v tom, že ani při jeho hlášené nepřítomnosti si nikdo (včetně zasluhujících redaktorů) netroufne usednout do jeho křesla. Nicméně shovívavě snáší naše neobratné pokusy připravit ho o část jeho autority různými vtípkami na jeho osobu. Dokonce také dovoluje vést část pracovního zasedání redakčního kruhu v humorném duchu. Přitom ale dbá na to, aby se jednání nevymklo jeho kontrole a tak příliš uvolněné pány redaktory vždy včas usměrní. A je to tak dobře, protože schůze redakčního kruhu jsou pro všechny vždy příjemnou událostí navíc doprovázenou dobrým pocitem z kusu odvedené práce.

*Petr Holý*

Poblahopřát milému šéfredaktorovi je jistě povinnost každého věrného (a funkčně podřízeného) redaktora, čímž toto ponížně činím.

Avšak bez jakýchkoliv postranních úmyslů musím vyzvednout jak jeho kvality odborné, kdy kromě špičkové práce vědecké spolupracuje s průmyslem a stále přemýšlí o tom, jak by svůj obor přiblížil jak laikům tak studentům, tak jeho kvality kulturní. V těch druhých kvalitách rád vídám, i když zde nejsem úplně odborník, že se neomezuje na poslouchání a nadšený zpěv sprostónárodních písní s typickou moravskou dechovkou, ale že vychutná i nejednu Blodkovsky načechranou árii operní, odmítá jednoduchost přízemních afroamerických ať již venkovských tak vězeňských jazzově orientovaných rytmů, holduje obecně múzám; dokáže po právu ocenit jemným jazýčkem vybranou krmí špičkové francouzské kuchyně či subtilní chuťové podtóny gurmánské porce japonských nudlí servírovaných s drceným ledem, rozliší harmonické tóny rýnských ryzlinků ale i nicotné rozdíly v kvalitě mnoha degustovaných grietek a jiných lepidel. Jeho kvalita kulturní se projevuje i v životě každodenním, kdy se jeví jako pravý gentleman s jemností až s úctou zacházející s *gentil sesso* a dalšími objekty společenskými a přírodovědeckými.

Je mužem železným, jezdí na kole v mrznoucím dešti, hraje fotbal s pedagogy, zasedá v odborných radách, učí a zkouší mraky studentů, proděkanuje, řídí úspěšný časopis, který pod jeho vedením vospěl ve vlajkovou loď České společnosti chemické, a nad to, světe, drž se, vědecky pracuje, jak dokazuje titul DSc. (se zdůrazněným chybějícím „r“). Přestože se mu, ani na jeho vlastní žádost, nedostalo posvěcení jeho technicky orientovaného myšlení, nezatrpl a pro svoji *Almu Mater* je jedním z těch, kteří vysoko třímají vlající praporec se znakem červené křivule.

Takové OSOBNOSTI, které nakonec, jak říkával

Dersu Uzala, jsou i lidmi, jsou solí Země a já mám tu čest nechat na sebe občas dopadat kousek jeho stínu. A to mne těší. Po východním zvyku mu tímto přeji „tisíc let“ a nejen to, přeji mu, aby se nezměnil, udržel si svůj pel, individualitu a svěžest a byl nám všem vzpruhou a oporou tak, jak to právem podědil po svém skvělém předchůdci, doktoru Jiřím Gutovi.

A tak mi nezbyvá, než zapět na notečku rýmů Egona Bondyho:

### Vysoko ve věži

Vysoko ve věži na Lávce Novotného, sedají redaktori ve čtvercovém kruhu. Tam jejich náčelník jen vousem přísně práská ať při práci redakční tak při žlutém, co jde jim k duhu; onť ví, že všichni redaktori jsou jen divá cháska.

*Pavel Drašar*



### Ing. Petr Holý, CSc. vstupuje do klubu šedesátníků

Petr Holý se narodil v roce 1949 v Praze a v té žije i působí dodnes. Jako věrný dejvičák vystudoval VŠCHT Praha, kde pod vedením doc. Jandy v roce 1973 obhájil diplomovou a v roce 1979 i disertační práci. Poté pracoval do roku 1985 s prof. Vodrážkou v oddělení biochemie Ústavu hematologie a krevní transfuze v Praze a od roku 1985 pracuje v Ústavu organické chemie a biochemie Akademie věd, v letech 1994–2006 jako vedoucí skupiny supramolekulární chemie a dnes jako vedoucí projektu. Léta 1989–1990 pracoval jako postdok u prof. W. Simona na ETH Zürich ve Švýcarsku. Od roku 2002 pracuje jako vážený redaktor časopisu Chemické listy. Kromě jiného se účastnil a účastní výuky v několika předmětech na VŠCHT Praha. Ve své vědecké práci se věnuje převážně organické syntéze, rozvoji supramolekulární chemie a krystalového inženýrství.

Je obtížné popsat bohatý život Petra Holého málo slovy na stránkách tohoto časopisu. Velmi vážený a nápaditý chemik, pečlivý a citlivý redaktor, odpovědný recenzent a posuzovatel, na prvý pohled nesmělý člověk, v sobě skrývá košatou další přehršlí charakterů: skromného člověka, pracovitého zahrádkáře, odolného turistu, pečujícího otce rodiny, vtipkujícího plukovního proviantního náčelníka, barvitého vykladače neuvěřitelných historek, šířitele pozitivního životního názoru, úporného sportovce, tvořícího kuchaře atd atd. Jeho osobní založení mu ale nedovolí nebýt tím nejdůležitějším, čím je pro své okolí, neochvějným kamarádem ke svým vrstevníkům, oporou pro ty starší a vlídným učitelem pro mladší. Je snad těžké uvěřit, že takový čiperný mužiček již vstoupil do klubu kmetů, kterým, jak praví citát „táhne na sedmdesátku“.

Za redakční kruh i za sebe mu tedy za jeho práci děkuji a přeji mu, po té šedesátce, po čínsku: „tisíc let“.

*Pavel Drašar*

Jsou čtyři kategorie vědců: dobří a vědí, že jsou dobří (takové je třeba následovat), dobří a nevědí, že jsou dobří (skromní, ale pozor na ně), slabí a myslí si, že jsou dobří (takovým je třeba se vyhnout), slabí a vědí, že jsou slabí (takovým je třeba pomáhat). Petr Holý patří do druhé kategorie.

*Bohumil Kratochvíl*



### Prof. Ing. Jiří Drahoš, DrSc., dr.h.c. – nový předseda Akademie věd ČR oslavil krásné životní jubileum

Profesor Jiří Drahoš se narodil v roce 1949 v Českém Těšíně. Vystudoval fyzikální chemii na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze, ve stejném oboru získal na tehdejších

Ústavu teoretických základů chemické techniky ČSAV (nyní Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.) hodnost CSc. V letech 1985–1986 pracoval v rámci stipendia nadace Alexandra von Humboldta na Univerzitě Hannover ve Spolkové republice Německo; působí rovněž jako hostující profesor na Univerzitě Sao Paulo, Brazílie. Na VŠCHT Praha se habilitoval v oboru chemické inženýrství (1994), obhájil zde doktorát věd (1999) a v roce 2003 byl jmenován profesorem chemického inženýrství.

Profesor Drahoš pracuje od roku 1973 v Ústavu chemických procesů AV ČR, v období 1992–1995 a 2004 až 2005 byl zástupcem ředitele, v letech 1996–2003 zastával funkci ředitele ústavu. Za přínos rozvoji svého oboru získal v roce 1977 cenu ČSAV a v roce 2006 obdržel pak čestný doktorát Slovenské technické univerzity v Bratislavě. Od roku 2005 byl místopředsedou Akademie věd České republiky a od letošního března je pro příští čtyřleté období jmenován prezidentem republiky novým předsedou AV ČR.

Hlavním předmětem odborného zájmu jubilanta jsou vícefázové chemické reaktory. Publikoval mnoho původních vědeckých prací v impaktovaných mezinárodních časopisech, je spoluautorem řady zahraničních a tuzemských patentů, přednesl velké množství zvaných přednášek na mezinárodních konferencích. Podle SCI byly jeho práce více než 600krát citovány.

Profesor Jiří Drahoš se velkou měrou věnuje také významným organizačním aktivitám na poli vědy a výzkumu. Mezinárodní uznání jeho mimořádných schopností spolu s perfektní znalostí řady cizích jazyků přispělo k tomu, že byl opakovaně zvolen do prestižní funkce prezidenta Evropské federace chemického inženýrství pro období let 2006–2009. Těto pocty se mu dostalo jako vůbec prvnímu kandidátovi ze zemí střední a východní Evropy.

V současnosti působí Jiří Drahoš rovněž jako člen exekutivy World Chemical Engineering Council. V roce 2005 byl také zvolen čestným členem Institution of Chemical Engineers UK. Od roku 2002 pravidelně předsedá Mezinárodnímu kongresu chemického a procesního inženýrství CHISA.

V současnosti zastává Jiří Drahoš významná postavení také v mnoha tuzemských grémiích. Je předsedou sekce Chemické inženýrství a biotechnologie Inženýrské akademie ČR, předsedou České společnosti chemického inženýrství, místopředsedou správní rady VŠCHT Praha a členem představenstva Svazu chemického průmyslu ČR. Je rovněž předsedou komise pro udělení hodnosti DSc. v oboru chemické inženýrství, dále členem vědeckých rad VŠCHT Praha, Fakulty chemického inženýrství VŠCHT Praha a Fakulty strojního inženýrství VUT Brno.

Laudatio k 60-tinám Jiřího Drahoše a k jeho jmenování předsedou AV ČR by nebylo úplně bez zmínky o jeho osobních zálibách. Desítky let se aktivně věnuje klasické hudbě jako člen amatérského komorního sboru *Canticorum iubilo*. Zajímá se o literaturu, výtvarné umění a volné chvíle rád tráví se svými blízkými na své chatě v Povltaví nebo ve svém rodišti v krásných Beskydách. Popřejme Jiřímu Drahošovi do dalších let pevné zdraví, mnoho tvůrčích sil pro rozvoj vědy a výzkumu v naší zemi a samozřejmě také nezbytné uspokojení nad úspěchy v profesním i osobním životě.

*Jiří Hanika  
za všechny přátele, kolegyně  
a kolegy z ÚCHP AV ČR*



### **Jubileum prof. Ing. Jaroslava Janáka, DrSc., dr.h.c.**

Dne 27. května 2009 oslaví 85 let prof. Ing. Jaroslav Janák, DrSc., dr.h.c., iniciátor vzniku a dlouholetý ředitel Ústavu analytické chemie Akademie věd v Brně, zakladatel a průkopník české i slovenské školy plynové chromatografie.

Po absolvování Vysoké školy chemicko-technologické v Praze (1947) vedl analytickou laboratoř Chemických závodů v Litvínově, odkud přešel do vznikajícího Ústavu pro naftový výzkum v Brně (1951). Originální Janákova myšlenka analýzy plynů na chromatografické koloně s oxidem uhlíčitým jako mobilní fází, která vznikla ještě za jeho působení v Litvínově, vedla záhy k sestrojení přístroje vlastní konstrukce. Přístroj byl patentován v Československu v roce 1952 a s odstupem času se ukázal být prvním patentem plynového chromatografu uděleným na světě. Na základě raných vědeckých úspěchů byl v roce 1956 Jaroslav Janák vedením Československé Akademie věd pověřen založit Laboratoř pro analýzu plynů ČSAV v Brně, z níž se vyvinul dnešní Ústav analytické chemie AV ČR.

Za dobu svého dlouholetého vedení ústavu Jaroslav Janák shromáždil a vychoval řadu výrazných vědeckých osobností a z ústavu učinil prestižní středisko výzkumu a vědecké výchovy. I v politicky nesnadných letech se významnou měrou zasloužil o to, že ústav prošel úskalími bez ztráty vnitřní svobody a důvěry mezi pracovníky.

Jaroslav Janák stál při vzniku a profilování mezinárodních oborových časopisů, kde byl po několik desetiletí členem edičních rad, editorem bibliografické sekce a speciálních tematických čísel časopisu. Byl účasten zrodu několika zahraničních vědeckých společností a s tím byly spojené i jeho studijní pobyty v Itálii, USA, Anglii a přednáškové stáže v Německu, Holandsku, Polsku, Rusku, Číně, Kubě. Jeho vědecká činnost byla oceněna řadou akademických a univerzitních organizací u nás (ČSAV, MU, VUT, AV ČR) i v zahraničí (Polsko, Estonsko, Německo, Rusko, Itálie, USA, Slovensko).

Bohatou publikační činnost Jaroslava Janáka dokumentuje přes 300 původních prací a přehledových článků a spoluautorství 7 knih, např. *Liquid Column Chromatography* (Amsterdam 1975) a kompendia *Encyclopedia of Separation Science* (London 1996).

Pedagogicky působil prof. Janák na Masarykově univerzitě a v postgraduální výchově na ústavu. Zasadil se o obnovení Chemické fakulty Vysokého učení technického v Brně (1992), kde obdržel vědeckou hodnost doktor honoris causa (1996). Je nositelem Hanušovy medaile, medailí M. S. Tswetta a J. Heyrovského a Bauerovy ceny.

J. Janák byl dlouhá léta aktivním členem Československé chemické společnosti a předsedou její brněnské pobočky (1980–1993). Je čestným členem České i Slovenské chemické společnosti. Angažoval se ve výboru brněnské pobočky Společnosti pro dějiny věd a techniky a společně s Dr. A. G. Pokorným zpracoval kapitolu *Chemie v edici SDVT (R. Květ) „Hledání kontinuity vědy a techniky na Moravě a ve Slezsku“*. V letech 1968–1971 byl zvolen členem hlavního výboru Svazu vědeckých pracovníků, který se snažil o udržení svobodné výměny názorů. Svaz byl po 3 letech existence zrušen.

Pan profesor Janák se těší dobrému zdraví, udržuje si velmi dobrý přehled vývoje nejen v odborné oblasti, ale i na poli kulturním, politickém a společenském. Denně dochází do své pracovny na Ústavu analytické chemie a sleduje dění na ústavu, účastní se přednášek i seminářů a jeho mladší kolegové rádi přijímají jeho rady a postřehy. Jménem všech pracovníků ústavu si dovoluji panu profesoru Janákovi poděkovat za jeho celoživotní dílo a popřát mu stále zdraví, hodně radosti v soukromém životě a neuchtající aktivity v jeho konání.

*Ludmila Křivánková*

### **Prof. Ing. Jaroslav Janák, DrSc. – pozdřavení k životnímu jubileu**

Osobu, lépe osobnost, Jaroslava Janáka není třeba naší chemické veřejnosti představovat. Jeho působení,

vědecká činnost a rozsáhlé aktivity byly již několikrát hodnoceny jak v našem odborném tisku (např. i pisatelkou těchto řádků v Chemických Listech), tak v zahraničních publikacích. Proto místo výčtu činnosti a popisu běhu života jubilanta několik vzpomínek.

Milý Jaroslave, je tomu už přes půl století (!), rovných 57 let, kdy jsi v uniformě vojáka prezenční služby přednášel na I. Analytické konferenci s mezinárodní účastí konané v Praze o plynové chromatografii resp. přístroji pro plynovou chromatografii, jehož jsi byl autorem. Snad jen připomínku pro mladší generaci lučebníků – chromatografistů, z nichž mnozí dnes pracují s přístroji řízenými počítači, bych připomněla – popsala zařízení, které bylo svým způsobem revolucí v analýze plynů.

Celoskleněný přístroj se skládal ze zásobníku oxidu uhličitého, kolony s adsorbentem, byrety typu azotometru s roztokem KOH a nivelační nádoby, umejšňující odečítání objemu. Vzorek byl vpravován do proudu nosného plynu (CO<sub>2</sub>) z dávkovací byrety. Nosný plyn se v měrné byretě v roztoku KOH absorboval a vytvářel jen mikrobubliny. Na koloně docházelo k separaci složek analyzované směsi a jednotlivé složky byly stanovovány z objemových změn nad hladinou roztoku. Časový údaj průniku plynu do byrety umožňoval jejich identifikaci.

Toto až geniálně jednoduché zařízení představovalo ve své době „revoluci“ v analýze běžných směsí plynů a nelze se proto divit, že v 50. letech minulého století se rychle šířilo nejen na akademická a výzkumná pracoviště, ale po příslušných adaptacích i do provozních laboratoří. V našich tehdejších poměrech a možnostech bylo podstatné, že přístroj nebylo obtížné si vyrobit v každé laboratoři a snadno ho přizpůsobit pro řešení daného problému. Přístroj se spontánně začal nazývat Janákostrój a rychle se rozšířil nejen u nás, ale i v zahraničí a začal vytěšňovat klasické metody analýzy plynů.

Pro mě osobně bylo vystoupení Jaroslava Janáka na konferenci v Praze zjevením. Krátce po absolvování chemie na PŘF UK v Praze a obhájení diplomové práce z oblasti polarografie jsem byla pověřena prof. Oldřichem Tomíčkem, tehdejší vedoucím katedry analytické chemie, abych realizovala jeho „sen“, znovuzavedení analýzy plynů. Do začátku jsem měla k dispozici několik stránek textu v Tomíčkově věhlasné učebnici analytické chemie, věnovaných klasické analýze plynů. Nastalo údobí, ve kterém bylo třeba získat rozsáhlejší znalosti a pokusit se shromáždit instrumentaci, která byla uložena někde ve sklepních prostorách a zapomenuta přežila válečné období, zrezivělá, nepochopená. A ve chvíli, kdy klasické Hemplovy byrety, pipety a jako nejmodernější Orsatův přístroj byly uváděny do provozu, objevil se Jaroslav Janák a plynová chromatografie. Jeho přednáška iniciovala u nás vytvoření pracovní skupiny separačních metod, která ve svých začátcích byla zaměřena především na plynovou chromatografii. Ještě dnes říkám : „ Díky Ti, Jaroslave.“

Samozřejmě, že Jaroslav Janák se svými odbornými i organizačními schopnostmi nastroval velmi rychle rozvoj plynové chromatografie. Původní brněnské působiště Ústav pro naftový výzkum opustil, založil Laboratoř pro

analýzu plynů ČSAV. Následně vybuoval Ústav analytické chemie ČSAV, jehož byl po dlouhá léta ředitelem. (Později dal této instituci, po vzoru ústavu na TH Eindhoven, vedeném prof. Keulemansem, název Ústav instrumentální analytické chemie.)

Na tomto místě by měl následovat rozsáhlý výčet všech aktivit Jaroslava Janáka. Alespoň tedy namátkou:

Jeho zásluhou se plynová chromatografie u nás velice rychle rozšířila. V laboratořích vyráběné přístroje se stále zdokonalovaly. Spolupráce Janáka a jeho týmu na vývoji a realizaci komerčně vyráběných přístrojů řady CHROM s podnikem Laboratorní přístroje vytvářela instrumentální základnu pro naše instituce i zahraniční pracoviště.

Organizačně vytvořil již v ranném stadiu (začátkem 50. let ) pracovní skupinu ze zástupců různých pracovišť, která se zabývala dalším rozvojem a možnostmi plynové chromatografie. Organizoval odborné semináře a sympozia s mezinárodní účastí.

Vybuoval renomované pracoviště s rozsáhlými mezinárodními kontakty, které se věnovalo nejmodernějším separačním metodám a v tomto trendu pokračuje až do dnešních dnů.

Zveřejnil nesčetné množství odborných prací a je autorem resp. spoluautorem řady knižních publikací.

Jaroslav Janák se stal celosvětově uznávanou osobností a jeho aktivity s přibývajícím lety neustaly. Jeho zásluhy o rozvoj chromatografie byly oceněny řadou mezinárodních uznání (např. udělení Cvětovy medaile americkou odbornou institucí a Cvětovy medaile udělené Sovětskou akademií věd).

Milý Jaroslave, Čínané prý při podobných příležitostech, jakým je tvé krásné výročí narozenin, přejí „10.000 let“. Číselně třeba o nějaký rád méně, ale stejně srdečně Ti přejí ještě mnoho let ve zdraví a činnosti, která Tě bude těšit a uspokojovat.

*Eva Smolková – Keulemansová*

## Polokulatiny redaktorky Evy

Nepatří sice k dobrému tónu bavit se o tom, kolik je které dáme let , avšak lednový Bulletin Chemických listů již stejně potvrdil, že RNDr. Eva Juláková, CSc se narodila dne 4. června 1944. Stalo se to v Praze, na Vinohradech. Eva absolvovala jedenáctiletku na náměstí, které se již opět jmenuje po Jiřím z Lobkovic a vystudovala chemii na Přírodovědecké fakultě UK. Specializovala se v analytické chemii, graduovala v roce 1966 a na stejné škole získala v roce 1969 i vědeckou hodnost CSc. Vzápětí odcestovala do USA, kde absolvovala jednoroční postdoktorový pobyt u prof. Guibaulta v New Orleans. S prof. Guibaultem publikovala v r. 1970 velmi podnětnou práci o enzymových elektrodách, která je citována dodnes.

Tím se uzavřelo její odborné formativní období a Eva se postarala o potomstvo – dvě dcery. V mezidobí pracovala v laboratořích Státního ústavu pro kontrolu léčiv. Konečně v roce 1975 se potkala se svým posláním – stala



se redaktorkou chemické redakce SNTL, kam ji na žádost vedoucího redakce, Dr. A. Schütze, doporučil prof. J. Zýka. Zde setrvala až do zániku nakladatelství v roce 1991. Po určitou dobu se účastnila práce v soukromém nakladatelství Informatorium a nyní, na volné noze, pracuje především pro nakladatelství VŠCHT Praha. Od vzniku GA ČR až donedávna se rovněž velmi účinně starala o informační záležitosti této instituce.

Eva je rozená redaktorka – má hluboké vzdělání, široký odborný přehled, smysl pro obsahovou i formální jednotu, je systematická, pečlivá a skvěle profesionálně komunikuje jak s autory, tak s nakladatelskými a tiskařskými pracovníky. Redigovala a rediguje dlouhý zástup odborných knih (u jedné z nich je rovněž spoluautorkou). Podstatně přispívá jak k formální, tak i k odborné kvalitě publikací a vznáší i podněty a náměty autorům pro budoucí publikační činnost. Vedle své odborné práce je Eva i zaujatou zahrádkářkou a neobyčejně výkonnou babičkou pěti vnoučat.

My všichni kamarádi (a "zakazníci") Evě přejeme do dalších let co největší radost ze života, z vnoučat i z práce.

*Karel Štulík*

### Prof. Ing. Jan Káš, DrSc., jubilující

Přední český biochemik prof. Jan Káš se 26. května dožívá v pilné práci sedmdesáti pěti let. Po absolvování VŠCHT v r. 1957 pracoval v různých řídicích funkcích v Mrazínách, n.p. v Táboře a později v Praze.

V roce 1964 zahájil kariéru vysokoškolského učitele a stal se duší vznikající katedry biochemie na VŠCHT. V letech 1994 až 2000 pak byl jejím vedoucím. Jeho iniciativa byla a stále je velmi široká a sahá od pedagogické práce, přes vědecko-výzkumnou činnost až po rozsáhlé aktivity organizační. Přednášel biochemii, biotechnologie a řadu specializovaných přednášek z oblastí enzymologie a imunochemie. Je školitelem studentů doktorského studia, předsedou oborové rady v oboru biochemie na FPBT VŠCHT v Praze a členem oborových rad na PřF UK v Praze a PU v Olomouci. Jeho mnohaleté zkušenosti vysokoškolského učitele byly zúročeny při koordinování 5 mezinárodních projektů TEMPUS, které umožnily pracovníkům ústavu navázání řady plodných mezinárodních spoluprací i dopomohly ke zlepšení instrumentálního vybavení ústavu. V současnosti je členem Rady nově vytvořeného Biotechnologického ústavu AV ČR i členem Kordinačního výboru projektu UNEP/GEF „Implementation of the Draft NBF for the Czech Republic“, na jehož realizaci spolupracuje s Ministerstvem životního prostředí a řadou dalších státních institucí i nevládních organizací. Úkolem projektu je především udržování regulačních opatření v oblasti genetických modifikací i objektivní informace veřejnosti o této problematice formou publikací, přednášek i dalšími sdělovacími prostředky.

Prof. Káš se významným způsobem podílel na budování a vzniku Katedry biochemie PřF UP v Olomouci a jeho činnost byla oceněna rektorem univerzity pamětní

medailí UP. Byla mu však udělena i další ocenění: Čestné uznání České rady ČSVTS, Plaketa Výzkumného ústavu potravinářského průmyslu, Pamětní medaile FPBT VŠCHT, Ballingova i Votočková medaile či Medaile Italské zemědělské společnosti. Získal též několik stipendií, včetně prestižního Fulbrightova, které mu umožnily dlouhodobé působení v Dánsku (Carlsberg Laboratory), v Holandsku (University of Amsterdam) a v USA (City College of the New York University). Byl rovněž hostujícím profesorem University of Luton (U.K.).

V oblasti vědecko-výzkumné se věnoval zejména enzymologii, imunochemii a biosensorům. Publikoval více než 200 původních sdělení, převážně v zahraničních časopisech, více jak 70 přehledných článků a je spoluautorem 12 patentů i řady učebních textů a kapitol v monografiích. V posledních letech koordinoval dva projekty USA (USIA a CZ/US program), 2 granty EU (Copernicus) a řadu projektů GAČR i FRVŠ i mezinárodní projekt UNEP/GEF „National Biosafety Framework for the Czech Republic“ (Opatření k biologické bezpečnosti v České republice).

Prof. Káš byl a dosud je členem a funkcionářem renomovaných domácích a zahraničních společností a organizací. Jmenujme alespoň ty nejvýznamnější: sekretář komise pro biotechnologie IUPAC, předseda Biotechnologické společnosti ČR a zástupce v European Federation of Biotechnology, člen redakční rady Food and Agricultural Immunology (Karger), Biotechnology Advances (Elsevier), Chemických listů a bulletinu Bioprospect. Je dlouholetým členem České společnosti chemické, Komitétu pro biochemii a molekulární biologii, České společnosti pro biochemii a molekulární biologii, Americké chemické společnosti a byl členem vědeckých rad VŠCHT, FPBT VŠCHT, 1. LF UK v Praze, Chemické fakulty Slovenské technické univerzity v Bratislavě a Ústavu genetiky a fyziologie AV ČR. Po několik období pracoval též jako proděkan FPBT VŠCHT, aj. Zúčastnil se jako člen organizačních výborů řady mezinárodních kongresů a symposií v oblasti biochemie a biotechnologie, a to jak v tuzemsku, tak v zahraničí. V současnosti se zúčastní přípravy Evropského kongresu FEBS, který se bude konat 4.–9.7.2009 v Praze, kde připravuje jedno symposium (Biochemical Prospects for Better Food and Feed), konferenci mladých biochemiků. Nelze ani opomenout, že je spolu s Dr. Hans-Peter Meyerem z Lonzy zakladatelem Česko-švýcarských biotechnologických symposií. V současnosti se podílí na přípravě již pátého symposia, které se uskuteční v r. 2011 v Praze.

Tento suchý výčet aktivit jubilanta by mohl na první pohled připomínat jiné obdobné životopisy jubilantů. Nic není tak pravdě vzdálené. Prof. Káš se stal klíčovou a nezaměnitelnou osobností dějin Ústavu biochemie a mikrobiologie na VŠCHT. Veškerou svoji aktivitu vložil do budování katedry a později ústavu. Organizoval již v šedesátých letech minulého století kurzy s účastí zahraničních expertů, vybudoval laboratoře posluchačů, rozvíjel výzkum v oblasti enzymologie a později imunochemie, vyškolil řadu pracovníků, kteří se uplatnili na ústavech nejen doma, ale i v zahraničí a byl tak připraven převzít počát-

kem devadesátých let odpovědnost za ústav a vyvést ho na mezinárodní úroveň. Jeho zkušenosti mu umožnily se uplatnit i v mezinárodním kontextu.

Kolegové a přátelé přejí panu profesorovi stálou životní aktivitu, kterou udivuje své okolí a přejí si ještě dlouhou spolupráci pro rozvoj jeho milovaného ústavu.

*Pavel Rauch.*

## Za Janem Trojánkem

S velkým zármutkem jsem v předvánočním čase přijal zprávu o úmrtí pana Dr. Ing. Jana Trojánka, DrSc. Když jsem psal gratulaci k jeho osmdesátinám, netušil jsem, že za necelé tři roky budu na něho s pohnutím vzpomínat a psát, co pro nás znamenal, již bohužel v minulém čase. Dne 24. března by se dožil 83 let. Všichni jeho přátelé a kolegové věděli, že se poslední roky potýkal se zákeřnou nemocí, ale soudě podle jeho psychických aktivit až do posledních dnů nikdo tak smutný a rychlý konec neočekával. Odešel člověk, kterého k minulosti i k budoucnosti váže dlouhá doba vytrvalé práce.

Dr. Trojánek byl a zůstane velikánem naší organické chemie a chemie přírodních látek. Jeho odborný start ovlivnil prof. Rudolf Lukeš, se kterým publikoval řadu prací o methylačním štěpení kvartérních zásad a solí s nenasycenými alkyly. Od poloviny padesátých let naplnily jeho vědecký život přírodní látky, především alkaloidy rostlin z čeledi Apocynaceae a Papaveraceae. Popsal absolutní konfiguraci vinkaminu a přispěl k jeho využití v terapii. Zabýval se izolací morfinu z makové slámy pomocí iontoměníčů. Během svého působení v USA (Illinois State University) studoval látky s cytotoxickým účinkem. Při své práci měl možnost postupně využít všechny existující a postupně se vyvíjející techniky izolace a identifikace, včetně metod spektrálních a rtg analýzy. Jeho podíl na svazcích Preparativní reakce v organické chemii a práce týkající se totální syntézy řady alkaloidů, mu zajistily světový ohlas.

Všichni kteří ho znali, obdivovali jeho životní filozofii, jeho neúnavnou píli a houževnatost. Mnohým mladším kolegům a studentům byl nedostižným vzorem pro šíři a hloubku odborného záběru, nonšalantnost, jiskřivý vtip a skromnost. Z paměti nikdy nevyjmí jeho brilantní přednášky na chemických sjezdech a seminářích konaných v Liblicích či Smolenicích, originalita jeho rétoriky s chytrými a humornými průpovědkami. Dr. Trojánek se podílel jako školitel, konzultant či oponent na výchově těch, kteří dále rozvíjeli organickou chemii a chemii přírodních látek. Jeho zájem o dění v organické chemii neopadl ani po odchodu do penze, což dokazují jeho pravidelné návštěvy na přednáškách Odborné skupiny organické, bioorganické a farmaceutické chemie ČSCH, tradičně konané na VŠCHT Praha.

Janu Trojánkovi se dostalo mnohých poct a vyznamenání od chemických i akademických institucí. V roce 2000 se stal čestným členem České společnosti chemické,

v jejíž řadách aktivně pracoval od roku 1948. Jeho vědecká činnost byla oceněna Hanušovou medailí v roce 1982.

Pan doktor Trojánek naplnil bohatý a plodný život. Žil a pracoval pro komunitu organických chemiků a pro rodinu. Byl mnohým z nás spolupracovníkem, učitelem, přítelem a všem vzorem člověka oddaného své práci a své zemi. Za vše mu za sebe, jeho kolegy a přátele děkuji. Nezapomeneme.

*Václav Suchý*



## Zemřel prof. RNDr. Antonín Berka, DrSc.

V pátek 19. prosince 2008 zemřel po dlouhé těžké nemoci dlouholetý člen České společnosti chemické, bývalý vedoucí katedry analytické chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze, prof. RNDr. Antonín Berka, DrSc.

Profesor Berka zanechal výraznou stopu nejen v životech svých nejbližších, ale i v životě nás, jeho žáků, diplomantů, aspirantů a spolupracovníků. Není možné na pár řádcích minut postihnout celý lidský život, přesto mi dovoluji pár vzpomínek na člověka, který byl naším učitelem, spolupracovníkem i přítelem.

Profesor Berka se narodil se 8. listopadu 1931 v Praze, dětství i mládí však prožil v příjemné atmosféře Kutné Hory. Vystudoval chemii na tehdejší Matematicko-fyzikální fakultě Karlovy univerzity a od roku 1954 působil na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy nejprve jako aspirant, od r. 1957 jako odborný asistent, od r. 1966 jako docent a od roku 1983 jako profesor analytické chemie.

Svou vědeckou práci zaměřil na analytické využití redox reakcí a v této oblasti publikoval více než dvě stovky prací v domácích i zahraničních časopisech.

Své vědecké zkušenosti z této oblasti i své pedagogické schopnosti v plné míře uplatnil při sepisování monografie věnované novějším redoxním činidlům, ve které se svými dlouholetými spolupracovníky a přáteli prof. J. Zýkou a prof. J. Vulterinem detailně a přehledně zpracoval tuto problematiku. Systematičnost, pečlivost a koncepčnost prof. Berky jistě významnou měrou přispěla k tomu, že tato monografie, která se dočkala překladu do angličtiny, němčiny i ruštiny, patří k základním a dodnes často citovaným dílům z oblasti analytického využití redox reakcí.

Na rozsáhlou publikační i vědeckou aktivitu prof. Berky spojitě navazovala i jeho neméně bohatá činnost vysokoškolského pedagoga. Během více než čtyřiceti let vedl desítky diplomantů, doktorantů a aspirantů a sepsal sedm skript zaměřených na výuku analytické chemie. Byl členem řady odborných komisí s fakultní i celorepublikovou působností, vykonával funkci proděkana Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a vedoucího katedry

analytické chemie této fakulty.

Všem těmto činnostem, vyžadujícím obrovské množství času i energie, se mohl intenzivně věnovat i díky mimořádně dobrému rodinnému zázemí, zejména trpělivosti, porozumění a podpoře jeho ženy. I po svém odchodu na zasloužený odpočinek se dokázal radovat ze života v kruhu svých nejbližších a prožívat s nimi krásné chvíle na jeho milovaném Zbýšově.

Budeme na něho vzpomínat nejen jako na vysokoškolského pedagoga a vědce, ale i jako na příjemného společníka, který se ochotně a rád zapojil do společenských akcí na naší katedře i fakultě v dobách méně úspěšných, než je ta dnešní. Budeme na něho vzpomínat jako na člověka, který nám pomáhal najít místo v analytické chemii i v životě.

*Jiří Barek*

### **K nedožitým 85. narozeninám profesora Zdeňka Bardoděje**

Opustil nás prof. Ing. RNDr. PhMr Zdeněk Bardoděj, DrSc. Zemřel 16. prosince 2008 v Praze po krátké nemoci. Uzavřel se tak jeden pestrý a plodný život.

Narodil se 20. května 1924 v Holešově, kde získal základní a středoškolské vzdělání. V letech 1945 až 1949 vystudoval Vysokou školu chemicko-technologického inženýrství v Praze, v letech 1946 až 1950 Přírodovědeckou fakultu Masarykovy univerzity v Brně.

Od roku 1951 byl zaměstnán na Ústavu pracovního lékařství v Brně jako vedoucí laboratoře biochemické toxikologie. Po jejím zrušení odešel do Krajské hygienické stanice v Brně, kde pracoval na odboru hygieny práce. V roce 1953 se přestěhoval do Prahy. Na vznikající katedře hygieny práce a chorob z povolání Lékařské fakulty hygienické Univerzity Karlovy v Praze získal místo odborného asistenta. V letech 1967 až 1968 působil jako hostující docent na univerzitě v Tübingenu. V roce 1970 se stal vedoucím Ústavu lékařské chemie a toxikologie na Lékařské fakultě hygienické (dnes 3. Lékařská fakulta) Univerzity Karlovy v Praze, vedoucím katedry toxikologie a členem vědecké rady Institutu pro další vzdělávání lékařů a farmaceutů v Praze. Později pracoval na Škole veřejného zdravotnictví Institutu postgraduálního vzdělávání ve zdravotnictví. O jeho kurzy na toxikologická témata byl vždy zájem. Současně externě přednášel toxikologii a bezpečnost práce na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze.

Kandidátskou disertační práci na téma „Vstřebávání, metabolismus a účinek trichloretylenu“, za kterou obdržel hodnost kandidáta věd, obhájil v roce 1963. V roce 1964 byl habilitován na docenta Lékařské fakulty hygienické Univerzity Karlovy v Praze po úspěšné obhajobě habilitační práce „Studie o účincích a metabolismu styrenu“. V roce 1980 úspěšně obhájil studii pojednávající

o biologických expozičních testech, o osudu chemických škodlivin v organismu a o hodnocení zdravotního rizika lidí a obdržel hodnost doktora věd. Profesorem toxikologie se stal na 3. Lékařské fakultě Univerzity Karlovy v Praze v roce 1990.

Důležitou součástí jeho činnosti byla problematika nejvýše přípustných koncentrací v pracovním prostředí. Zde uplatňoval své široké vzdělání a dlouholeté zkušenosti z toxikologie. Od roku 1974 vedl Národní referenční laboratoř pro biologické expoziční testy a pracovní skupinu pro NPK-P chemických škodlivin v ovzduší a pro chemické karcinogeny. Účastnil se přípravy vládního nařízení o jedech a některých jiných látkách škodlivých zdraví, směrnice o hygienických zásadách pro práci s chemickými karcinogeny a souboru jednotných metod pro vyšetřování biologického materiálu v průmyslové toxikologii.

Jeho zkušenosti byly využívány i v zahraničí. V roce 1972 byl vyslán do Iráku v souvislosti s hromadnou otravou lidí i zvířat, kterou způsobila methyrltuť. V roce 1986 byl expertem Mezinárodní organizace práce v Iránu. Podílel se na přípravě dokumentů pro Světovou zdravotnickou organizaci a opakovaně pro ni pracoval jako dočasný poradce. Byl členem redakční rady časopisu Biological Monitoring (USA).

Profesor Bardoděj byl dlouholetým předsedou Odborné skupiny toxikologické chemie při České společnosti chemické. Pod jeho vedením Odborná skupina pořádala pravidelné toxikologické semináře, z nichž jarní toxikologické semináře se širokým tématickým spektrem se staly pojmem. Ze všech jarních seminářů byly publikovány sborníky.

Je třeba ocenit celoživotní práci profesora Bardoděje, kterou věnoval jak výchově studentů, tak výzkumu i ČSCH. Vědecké a pedagogické práci věnoval celý život své nadání, schopnosti a zkušenosti. Právem je řazen mezi naše přední odborníky v oboru průmyslové toxikologie. Dokladem toho je i jeho bohatá publikační činnost: přes 130 časopisecky publikovaných prací, přes 10 učebnic, monografií a skript. Četná pozvání a účast na mezinárodních kongresech svědčí o tom, že patřil mezi odborníky, kteří jsou známi i ve světě.

Jeho práce byla oceněna řadou uznání. V roce 1971 byl obdržel cenu Společnosti pracovního lékařství při České lékařské společnosti JEP, v roce 1984 se stal čestným členem Československé společnosti pracovního lékařství, v roce 1989 mu byla udělena Hanušova medaile Československé společnosti chemické a Purkyňova medaile České lékařské společnosti JEP.

V osobě profesora Zdeňka Bardoděje odešla výrazná osobnost v oboru toxikologie. Jeho studenti a spolupracovníci na něj budou právem s respektem vzpomínat. Čest jeho památce!

*Miloň Tichý, Zdeňka Čábelková,  
Bohumil Turek  
za toxikologické skupiny České společnosti chemické*

## Výročí a jubilea

### Jubilanti v 3. čtvrtletí 2009

#### 85 let

**Ing. Dušan Liska**, (25.8.), VVUÚ Ostrava

#### 80 let

**Doc. RNDr. Adolf Zeman, CSc.**, (13.7.), ČVUT Praha

**Doc. Ing. Budimír Veruovič, CSc.**, (27.7.), VŠCHT Praha

**Ing. Vladimír Veverka, CSc.**, (30.7.), VÚANCH Ústí nad Labem

**Ing. František Šmirous**, (7.8.), VŠCHT Praha

**Ing. Jiří Čejka, CSc.**, (2.9.), Národní muzeum Praha

**Ing. Antonín Maštálka, CSc.**, (19.9.), ÚJV AV ČR Řež u Prahy

**Prof. RNDr. Miloslav Černý, DrSc.**, (21.9.), PřF UK Praha

#### 75 let

**Ing. Jiří Baše, CSc.**, (21.7.), IKEM Praha

**Prof. Ing. Josef Horák, DrSc.**, (28.9.), VŠCHT Praha

**Prof. RNDr. Václav Stuzka, CSc.**, (29.9.), PřF UP Olomouc

#### 70 let

**Prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.**, (14.7.), ZČU FEL Plzeň

**RNDr. Jana Zachová, CSc.**, (26.7.), MFF UK Praha

**Ing. Zdeňka Kučerová, CSc.**, (7.8.), FVL UK Praha

**Doc. RNDr. Václav Všečeka, CSc.**, (17.8.), PřF UK Praha

**Ing. Ivan Wichterle, DrSc.**, (9.9.), ÚCHP AV ČR Praha

**Mgr. Josef Frdlík**, (16.9.), Hotelová škola a SOU Plzeň

**RNDr. Jaroslav Holoubek, CSc.**, (26.9.), ÚMCH AV ČR Praha

#### 65 let

**Doc. Ing. Jan Šavel, CSc.**, (6.7.), Budějovický Budvar, České Budějovice

**RNDr. Jan Hlaváček, CSc.**, (6.7.), ÚOCHB AV ČR Praha

**Doc. Ing. Jan Tříška, CSc.**, (12.7.), Ústav syst. biologie a ekologie AV ČR České Budějovice

**Prof. Ing. Karel Vytřas, DrSc.**, (14.7.), Univerzita Pardubice

**Prof. RNDr. Tomáš Trnka, CSc.**, (20.7.), PřF UK

**RNDr. Miloš Buděšínský, CSc.**, (20.7.), ÚOCHB AV ČR Praha

**Ing. Jan Kysela, CSc.**, (21.7.), ÚJV Řež u Prahy

**Ing. Jan Krátký**, (7.8.), Budějovický Budvar, České Budějovice

**Doc. Ing. František Straka, CSc.**, (12.8.), ÚVP Praha

**RNDr. Hana Malaníková**, (15.8.), Gymnázium Praha

**Doc. Mgr. Václav Richtr, CSc.**, (19.8.), ZČU FPE Plzeň

**Prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc.**, (27.8.), MZLU Brno

**Doc. RNDr. Jaroslav Julák, CSc.**, (3.9.), LF UK Praha

**Prof. RNDr. Milan Potáček, CSc.**, (4.9.), PřF MU Brno

**Ing. Zdenka Vdovcová**, (5.9.), Silon Planá nad Lužnicí

**RNDr. Eva Tvrzická, CSc.**, (9.9.), LF UK Praha

**RNDr. Ivan Hladík**, (10.9.), MFF UK Praha

**Ing. Petr Mamula, CSc.**, (10.9.), Praha

**MUDr. Oldřich Sojka**, (20.9.), KHS Plzeň

**Prof. Ing. Ladislav Tichý, DrSc.**, (25.9.), SLCHPL, Univerzita Pardubice

#### 60 let

**RNDr. Miloslav Macíček**, (22.7.), ZÚ Ostrava

**Doc. Ing. Bohumil Bernauer, CSc.**, (24.7.), VŠCHT Praha

**Doc. Ing. Josef Hájiček, CSc.**, (2.8.), Zentiva Praha

**RNDr. Jan Klepetář**, (12.8.), NSP Tábor

**Doc. Ing. Vladimír Tomášek, CSc.**, (13.9.), VŠB Ostrava

**Doc. RNDr. Tomáš Elbert, CSc.**, (20.9.), ÚOCHB AV ČR Praha

**Věra Poláková**, (30.9.), VŠCHT Praha

#### Blahopřejeme

#### Zemřelí členové Společnosti

**Doc. Ing. Gabriela Kalousková, CSc.**, zemřela 13. července 2007 ve věku 67 let.

**Ing. Jindřich Zahálka**, ÚVVVR Praha, zemřel 30. července 2008 ve věku 84 let.

**Prof. Ing. Jiří Zajíc, DrSc.**, VŠCHT Praha, zemřel 8. října 2008 ve věku 83 let.

**Doc. RNDr. Milan Calábek, CSc.**, VUT Brno, zemřel 14. října 2008 ve věku 72 let.

**Prof. RNDr. Ing. PhMr. Zdeněk Bardoděj, DrSc.**, 3. LF UK Praha, zemřel 16. prosince 2008 ve věku 84 let.

**Dr. Ing. Jan Trojánek, DrSc.**, Národní technické muzeum, zemřel 21. prosince 2008 ve věku nedožitých 83 let.

**Ing. Dr. Tech. Josef Jizba, CSc.**, SVÚOM Praha, zemřel 30. prosince 2008 ve věku 89 let.

#### Čest jejich památce

## General Assembly in Norway

The 2008 EuCheMS General Assembly took place in Stavanger, Norway, from 9 to 10 October. The General Assembly is the annual meeting of Presidents and other representatives of the EuCheMS member societies and delegates from the scientific Divisions. Representatives of the Federation of Asian Chemical Societies (Treasurer San H. Thang), of IUPAC (President Elect Nicole Moreau), CHEMRAWN (Chairman Leiv Sydnes), the American Chemical Society (President Bruce Bursten) and Associated Organisations of EuCheMS – CEFIC, the European Chemistry Thematic Network and the European Physical Society – played active roles.

In particular, Nicole Moreau spoke about the IUPAC initiative to ask UNESCO and the UN to declare 2011 as the International Year of Chemistry. 2001 will be the centenary of the Nobel prize awarded to Marie Curie, the first woman to receive such an award.

San Thang and Bruce Bursten expressed their enthusiasm in identifying opportunities for their organisations to work with EuCheMS. Giovanni Natile concluded the session devoted to presentations from the partner organisations by emphasizing that although its primary focus is Europe, EuCheMS wishes to be engaged with partner organisations across the world in addressing global issues.

The General Assembly was also the occasion for formally welcoming Annabel Holroyd from the Brussels office of IFOK, the consultancy which will take responsibility to further extend the established reputation of EuCheMS in Brussels.

The significant achievements of the European Young Chemist Network (EYCN), in particular the European Young Chemist Award celebrated during the EuCheMS Congress in Torino, were presented by Helena Laavi, representing the EYCN.

Topical issues were debated during the four Breakout Discussion Groups on “The future face of chemical research and related

funding” led by Dave Garner, “The European Chemist designation: what do member societies want and how can EuCheMS deliver?” led by Pavel Drasar and Sergio Facchetti, “Chemistry and energy: how to effectively follow up the EuCheMS report” led by Richard Pike, and finally “The EuCheMS networking scheme: how can national societies become better integrated within EuCheMS?” led by Franco De Angelis and Gerhard Karger.

At the conclusion of the General Assembly meeting, Giovanni Natile recalled some of the EuCheMS achievements during the three years of his Presidency. After obtaining its legal status and establishing an office in Brussels, EuCheMS appointed a policy consultant to promote its role as provider of chemical science information and policy views at the European level. Several policy issues have been addressed during this three year period, ranging from the energy challenge to the European Research Area.

Progress has also been made in developing science initiatives with the establishment of five new Divisions and Working Parties and the EuCheMS European Young Chemist Network.

In handing over the Presidency, Giovanni Natile recalled Luis Oro’s vision of “Creating a European identity among chemical societies” as a new challenge for the forthcoming three years.

*Evelyn McEwan, McEwanE@rsc.org*



*Reto Battaglia, San Thang, Nicole Moreau, Giovanni Natile, Evelyn McEwan, Luis Oro, Bruce Bursten (from left).*



## Young chemists meet in Essen

Forging links between young chemists and others (either young or more experienced chemists from various fields, countries, academia or industry) is one important activity of the European Young Chemists Network (EYCN). EYCN aims to organise more events for young chemists. In keeping with this objective, a new project has been introduced to the EYCN agenda: a conference for young chemists where they present their work and learn from their fellow chemists more easily without the boundaries and communication difficulties that a regular conference can induce. The EYCN Conference is designed to take place together with a well established conference for young chemists organised by one of the member young chemist divisions. The 1st EYCN Conference will take place in Essen, Germany, on 11 to 14 March 2009, together with the 11th Spring Symposium of the GDCh Young Chemists Forum.

In addition to the scientific program of the conference, EYCN presents a four hour special satellite event on Saturday, March 14, which focuses on “Science meets business”, and contains topics like: how to write a good CV, how to apply for research or mobility grants, tips regarding preparation for an interview, and how to find the right employer. The presentations will be given by experienced lecturers from public organisations and industry. EYCN aims at expanding its network to new member societies of EuCheMS. The 4th EYCN Delegate Assembly will take place immediately before the conference on 10 to 11 March in Essen. We are looking forward to meeting all young chemists in Essen!

*Cristina Todasca, omcris@yahoo.com*  
*Csaba Janáky, janakycsaba@yahoo.com*  
[www.jcf-fruehjahrssymposium.de](http://www.jcf-fruehjahrssymposium.de)  
[www.eycn.eu](http://www.eycn.eu)





## Jirí Barek gave the Heyrovsky-Ilkovic-Nernst-Lecture 2008

Jirí Barek from Charles University in Prague was chosen to deliver the Heyrovsky-Ilkovic-Nernst-Lecture 2008. Barek is head of the Department of Analytical Chemistry and Scientific Secretary of UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry at Charles University. The Czech, Slovak and German chemical societies initiated the Lecture in 2002 to encourage and foster interaction between research institutions in the Czech Republic, Slovakia and Germany.

Jirí Barek gave three lectures at German universities. The first one on new electrode materials for environmental electroanalysis was presented in Regensburg, followed by a lecture in Rostock on voltammetric and amperometric determination of chemical carcinogens, and a lecture in Dresden on possibilities and limitations of modern electroanalytical techniques.

Discussions followed all three talks and resulted in suggestions to further strengthen existing cooperation in electroanalytical chemistry, namely by signing ERASMUS exchange program agreements for students and staff members of involved Czech and German institutions.

Wolfram Koch and Barbara Koehler from the GDCh headquarter in Frankfurt, Germany, are thanked for their kind support.

*Pavel Drašar  
Pavel.Drasar@vscht.cz*



*Otto S. Wolfbeis (right), University of Regensburg, presents the lecture certificate to Jirí Barek from Charles University in Prague.*

## Science on Stage: Spectacular science lessons

For a few days, Berlin's Urania transformed into a spectacular fair of science teaching and learning that clearly countered the impression of many students that science lessons are generally dull and abstract. From 23 to 26 October 2008, 230 teachers and teacher educators from 21 European countries participated in the Science on Stage Festival under the auspices of the European Commission. The visitors enjoyed science shows, lectures, workshops and tried out experiments themselves.

Many presenters used the combination of daily-life materials with modern research techniques to show the fascination of sciences for all age groups, including some surprising new "technologies" such as the "latex engine", which finally received the audience award. A jury awarded three additional prizes to each of the categories chemistry, physics and biology, donated by the European associations of chemistry (EuCheMS), biology (ECBA) and physics (EPS).

The prize for the best chemistry project, the Special Award of EuCheMS, was



*Chemistry lesson with Harry Potter.  
(Photo: W. Gollup, Science on stage)*

awarded to Franz Steiger from Kantonschule Luzern in Switzerland. His project "Metals in motion" can be highly recommended to chemistry teachers. The other highlighted projects in chemistry were entitled "Hands-on' experiments to boost motivation and cognition" and "Are non-formal education initiatives always beneficial?".

*Ilka Parchmann  
ilka.parchmann@uni-oldenburg.de  
www.science-on-stage.de*

## Lectures and lab work: Bristol chemists worked with students

A team of four Bristol chemists worked with over 300 French students in Bobigny and Paris in October 2008. The Bristol ChemLabS Outreach engagement was co-sponsored by the British Council. The students in four schools ranged in age from primary to pre-university, and attended lecture demonstrations and practical workshops appropriate to their age. Lecture demonstrations centred on the chemistry of the atmosphere were given in each of the four schools.

In July 2008, the Bristol-Trinity College Dublin organised a chemistry summer school for more than 60 students from the UK, Malta and Ireland. The 16- and 17-year-old students were engaged in a very full schedule of practical work and lectures. The practical work during two and a half days of lab work included the extraction of caffeine from tea leaves, the

preparation of paracetamol and benzocaine and the analysis of aspirin.

The students had the opportunity to practice a number of techniques such as suction filtration, vacuum distillation and reflux, and also to run infrared spectra, thin layer chromatography plates and melting points. They had the chance to work closely with a large number of postgraduate chemists during the week.

A wide range of lectures were given during the summer school, for example on scanning electron microscopy, the chemistry of toothpaste or extremophile chemistry. Mike Davies-Coleman, the Head of Chemistry at Rhodes University, South Africa, gave a lecture entitled "Sponges, sea squirts and other strange places to look for new medicines".

*Tim G. Harrison, t.g.harrison@bristol.ac.uk*

## Division portrait: Chemistry in Life Sciences

The Division of Chemistry in Life Sciences was established in October 2005, after a few years of preliminary activity as a Discussion Group. The Division currently has delegates from 22 national member societies of EuCheMS, and is chaired by Ivano Bertini, University of Florence. Henryk Kozłowski, University of Wrocław, will take office on 1 January 2009.

The Division aims at inspiring and coordinating the scientific activities in Life Sciences. It has established a tradition in conference and school organisation, in particular giving rise to the biennial meetings of the Division, the European Conferences on Chemistry for Life Sciences.

The 3rd European Conference on Chemistry for Life Sciences (ECCLS) will be held in Frankfurt, Germany, on 2 to 5 September 2009 following the GDCh conference "Chemistry for a better life" from 30 August to 2 September in Frankfurt. This conference is an activity of the EuCheMS Discussion Group in Chemistry for Life Sciences



and the Biochemistry Division of the GDCh. With the motto "Linking chemistry with biological activity" it will focus on understanding and exploiting the molecular mechanisms of life. The conference is the third in a series – after Rimini (2005) and Wrocław (2007) – and intends to bring together scientists in biochemistry and other related disciplines from Europe and all over the world. Today, biochemistry is a highly interdisciplinary field with links to physics, biology, medicine and analytical chemistry and the conference programme will reflect the scientific progress in a wide area.

*Paola Turano, Arne Skerra*

<http://clsc.stud.wchuwr.pl>

[www.gdch.de/3ecccls](http://www.gdch.de/3ecccls)

[www.euchems.org/Divisions](http://www.euchems.org/Divisions)

### Organic chemistry events

In September 2008, the EuCheMS Division of Organic Chemistry convened a popular Organic Catalysis symposium at the EuCheMS Chemistry Congress in Torino. Under the sponsorship of the RSC journal *Organic and Biomolecular Chemistry*, poster prizes were awarded to Lee Challinor of Imperial College London and Matthias Welker of the University of Nottingham. The Division is already involved in preparations for the 2010 Congress in Nuremberg and anticipates Prague in 2012.

Organic chemistry in Europe has a long tradition of conferences, workshops, and schools, which predates the Division and EuCheMS in general. The Division sponsors a select subset of these events and thereby expands the scope of EuCheMS associated events on organic chemistry. Events in 2009 include:

- Winter School on Physical Organic Chemistry (WISPOC), 1 to 9 February in Bressanone, Italy
  - EuCheMS Conference on Stereochemistry (Buergerstock Meeting), 17 to 22 May in Brunnen, Switzerland
  - European Symposium on Organic Chemistry (ESOC), 12 to 16 July in Prague, Czech Republic
  - European Symposium on Organic Reactivity (ESOR), 6 to 11 September in Haifa, Israel
- Broad participation by young Europeans is important. To bolster this, the Organic Division plans a special workshop for young independent investigators in Liblice, Czech Republic, in association with ESOC 2009.

*Jay Siegel, [jss@oci.uzh.ch](mailto:jss@oci.uzh.ch)*

[www.euchems.org/Divisions](http://www.euchems.org/Divisions)

### Summit of central Europe chemical societies

The presidents of seven chemical societies (Austria, Czech Republic, Germany, Hungary, Poland, Slovakia, and Slovenia) met at the Palacky University Olomouc, Czech Republic, on 31 August to 1 September 2008. This second meeting followed the first summit three years ago and was aimed at evaluating the chemical societies' activities and to discuss the further expansion of cooperation in Central Europe.

The presidents stressed that chemical societies are the place to combine science, education, industry and governmental bodies to lead through cooperation to renovation. All societies focus on the support of student exchange, lectures for younger chemists, bilateral cooperation, membership in international organisations (EuCheMS, ECTN, IUPAC), organising of conferences etc.

It was further pointed out that activities in science, R&D and education might benefit by close cooperation with industry. An excellent example was presented by Klaus R. Bischoff from Merck, Germany, who showed his company's collaboration with universities world-wide as a very efficient win-win situation.

The national chemical journals are fundamental to the flow of information, both within societies and for the external public. There was general acceptance for using the national language for publication. Financial resources are a severe problem for these journals, and these require both more sponsorship and adoption of E-versions.

The presidents also discussed the role of national chemical societies in the European quality labels Eurobachelor, Euromaster, and EurChem. All three were regarded as aiming to retain and standardize the education level and further development in the face of a general decline in knowledge levels. Discussion also touched on the popularization of chemistry. Major tasks for the International Year of Chemistry in 2011 would be involvement of government in primary and secondary education, popularization of chemistry, training of school teachers and Chemistry Olympics.

*Františka Pavlíková*

[frantiska.pavlikova@caymanpharma.cz](mailto:frantiska.pavlikova@caymanpharma.cz)



Stockholm

photo: Friedberg, fotolia

## EuCheMS ICCE 2009

The 12th EuCheMS International Conference on Chemicals and the Environment (ICCE) will be held in Stockholm on 14 to 17 June 2009 with particular emphasis on emerging issues in all areas of science related to chemicals and the environment. The topics will be addressed in a set of separate sessions covering specific chemical issues with an interdisciplinary approach.

Pre-sessions will be held on 14 June, prior to the opening of conference. ICCE 2009 will include sessions on analytical methodology, atmospheric chemistry, sustainable chemistry, inorganic environmental chemistry and organic environmental chemistry, all represented with sessions each day of the conference. In addition single sessions are devoted to chemical environmental toxicology, chemistry in art and monument conservation and in-silico tools in chemical risk assessment.

The ICCE 2009 venue is Stockholm University and the conference will take place just prior to the Swedish Midsummer – the best time in Sweden.

*Ulrika Örn, [ulrika@chemsoc.se](mailto:ulrika@chemsoc.se)*

*Åke Bergman, [ake.bergman@mk.su.se](mailto:ake.bergman@mk.su.se)*

*[www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm](http://www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm)*

## History of Chemistry Conference

The EuCheMS Working Party on the History of Chemistry will hold its biennial History of Chemistry Conference in Sopron (Hungary) on 2 to 5 August 2009. The conference will focus on the uses of chemistry (and alchemy), which covers both the practical uses and the cultural consumption of chemistry. The conference is organised by the Working Party and the Hungarian Chemical Society. It is aimed at facilitating communication between historically interested chemists and historians of chemistry from all over Europe.

*Agota Toth, [atoh@chem.u-szeged.hu](mailto:atoh@chem.u-szeged.hu)*

## Events

### 11 – 14 March 2009, Essen, Germany

JCF Spring Symposium 2009 and EYCN Satellite Event  
[www.jcf-fruehjahrssymposium.de/2009](http://www.jcf-fruehjahrssymposium.de/2009)

### 13 – 15 May 2009, Prague, Czech Republic

6th Chemical Reactions in Foods,  
[www.carolina.cz/crfvi](http://www.carolina.cz/crfvi)

### 17 – 22 May 2009, Brunnen, Switzerland

EUCHEM Conference on Stereochemistry (Buergenstock Conference)  
[www.stereochemistry-buergenstock.ch](http://www.stereochemistry-buergenstock.ch)

### 14 – 17 June 2009, Stockholm, Sweden

12th International Conference on Chemistry and the Environment  
[www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm](http://www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm)

### 22 – 25 June 2009, Göteborg, Sweden

XVIII EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry  
[www.chemsoc.se/sidor/KK/comc18/index.htm](http://www.chemsoc.se/sidor/KK/comc18/index.htm)

### 5 – 8 July 2009, Copenhagen, Denmark

EuroFoodChem XV: Food for the Future  
[www.eurofoodchemxv.life.ku.dk](http://www.eurofoodchemxv.life.ku.dk)

### 12 – 16 July 2009, Prague, Czech Republic

European Symposium on Organic Chemistry (ESOC)  
[www.esoc2009.com](http://www.esoc2009.com)

### 2 – 5 August 2009, Sopron, Hungary

7th International Conference on the History of Chemistry, [www.chemhist2009.mke.org.hu/](http://www.chemhist2009.mke.org.hu/)

### 2 – 7 August 2009, Glasgow, UK

IUPAC Congress – Chemistry Solutions  
[www.iupac2009.org](http://www.iupac2009.org)

### 1 – 4 September 2009, Como, Italy

Italic 5 – Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges from forest and agricultural biomasses to high added value products processes and materials.

### 3 – 5 September 2009, Frankfurt am Main, Germany

3rd European Conference on Chemistry in Life Sciences, [www.gdch.de/3eccisc](http://www.gdch.de/3eccisc)

### 6 – 10 September 2009, Innsbruck, Austria

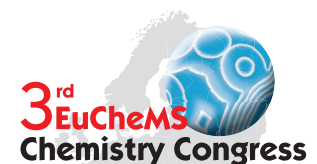
EuroAnalysis 2009, [www.euroanalysis2009.at](http://www.euroanalysis2009.at)

### 6 – 11 September 2009, Haifa, Israel

European Symposium on Organic Reactivity (ESOR)  
[www.congress.co.il/esor09](http://www.congress.co.il/esor09)

## See you in Nuremberg!

While the 2nd EuCheMS Chemistry Congress in Torino was still in full swing, marketing activities for the consecutive Congress in Nuremberg 2010 were already well under way: GDCh staff and members of the GDCh Young Chemists Forum were busily distributing leaflets and cards for a prize draw with the chance to win one of five free tickets for Nuremberg. In the course of the closing ceremony, GDCh's Holger Bengs put the audience in the right mood for the 3rd EuCheMS Chemistry Con-



29.08. – 02.09.2010 · Nürnberg · Germany

[www.euchems-congress2010.org](http://www.euchems-congress2010.org)

gress by giving an outline of the scientific programme and presenting touristic highlights in Nuremberg and the Nuremberg area.

*Gerhard Karger, [g.karger@gdch.de](mailto:g.karger@gdch.de)*

*[www.euchems-congress2010.org](http://www.euchems-congress2010.org)*

## EuCheMS Newsletter

### Newsletter coordinator: Karin Schmitz

Please send all correspondence and manuscripts to [k.schmitz@gdch.de](mailto:k.schmitz@gdch.de)

**Editors:** Wolfram Koch (responsible), Uta Neubauer, Frankfurt am Main

**Advisory board:** Reto Battaglia (Switzerland), Claudine Buess Herman (Belgium), Pavel Drasar (Czech Republic), Roger Fenwick (UK), Philippe Garrigues (France), Wolfram Koch (Germany), Minos Leontidis (Cyprus), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat) and Giovanni Natile (Italy).

**Layout:** Jürgen Bugler, Frankfurt am Main

**Production:** *Nachrichten aus der Chemie*

### Publisher: Gesellschaft Deutscher

Chemiker on behalf of EuCheMS  
Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main  
[euchems@gdch.de](mailto:euchems@gdch.de)

### EuCheMS General Secretary:

Evelyn McEwan, c/o RSC, Burlington House, Piccadilly, London W1J 0BA, UK  
[secretariat@euchems.org](mailto:secretariat@euchems.org)  
[www.euchems.org](http://www.euchems.org)

EuCheMS is registered as "Association internationale sans but lucratif" (AISBL, international non-profit association)

AISBL-Registered office: Avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, B-1160 Brussels







**ASAC**



# EURO ANALYSIS 2009

6 – 10 Sep 2009, Innsbruck, Austria  
The Impact of Analytical Chemistry on Quality of Life



Chairs Wolfgang Buchberger (Linz) and Wolfgang Lindner (Vienna)

## Organisers

DIVISION OF ANALYTICAL CHEMISTRY of the  
EUROPEAN ASSOCIATION OF CHEMICAL AND MOLECULAR SCIENCES (EuCheMS)

AUSTRIAN SOCIETY OF ANALYTICAL CHEMISTRY (ASAC)

in cooperation with

AUSTRIAN COUNCIL FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT  
represented by Günther Bonn (Innsbruck)

INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS (Geel, Belgium)

Venue Congress Innsbruck

[www.euroanalysis2009.at](http://www.euroanalysis2009.at)

# Where Chemistry Meets Life Science

14 national  
chemical  
societies of  
EUChemSoc



are co-owners of  
**ChemBioChem**



Austria



Belgium



Czech Republic



France



Germany



Greece



Hungary



Italy



Netherlands



Poland



Portugal



Spain



Sweden

**Subscribe now!**

For further information  
and to subscribe please  
send an E-mail to:

[cs-journals@wiley.com](mailto:cs-journals@wiley.com)  
(North and South America)

[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)

[cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)  
(all other areas)

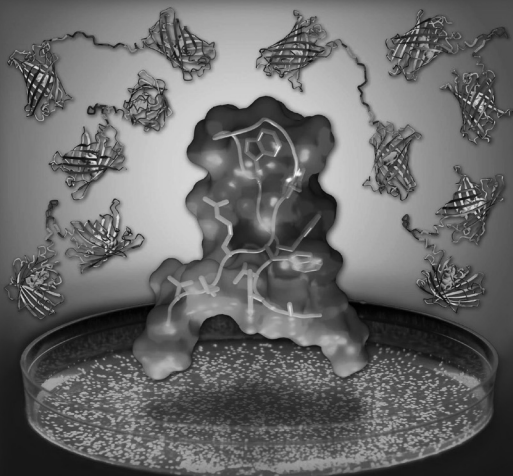
CBCHPX 8 (8) 833 - 960 (2007) - ISSN 1439-4227

D55712

A EUROPEAN JOURNAL

## CHEM BIOCHEM

OF CHEMICAL BIOLOGY



**ISI Impact  
Factor (2006):  
4.100**



EUChemSoc



Minireview: Molecular Mechanisms of *agr* Quorum Sensing  
in Virulent *Staphylococci*

Highlight: Light-Stimulated Patterning of Cells  
Plus Original Contributions

Chemistry & Life Sciences

WILEY-VCH

an attractive mixture of:

- Short communications
- Full papers
- Reviews & Minireviews
- Highlights & Concepts
- News & Comments
- Book and Multimedia  
Reviews

Chairmen of the Editorial Board:

Alan R. Fersht (UK)

Jean-Marie Lehn (France)

Editor:

Peter Göllitz

Managing Editor:

Lisa Abel

New in 2007: 18 issues per year



Visit **ChemBioChem** online  
[www.chembiochem.org](http://www.chembiochem.org)

WILEY  
**InterScience**<sup>®</sup>  
DISCOVER SOMETHING GREAT

WILEY-VCH

OBSAH		CONTENTS	
<b>ÚVODNÍK</b>	259	<b>EDITORIAL</b>	259
<b>ZAHRADA</b>		<b>GARDEN</b>	
<b>Sláva (a bída) supramolekulární chemie</b>	260	<b>The Glory and Pitfalls of Supramolecular Chemistry</b>	260
I. Stibor		I. Stibor	
<b>Co dnes hýbe kapalinovou chromatografií?</b>	266	<b>What Is Going on in Today's Liquid Chromatography?</b>	266
F. Švec		F. Švec	
<b>REFERÁTY</b>		<b>REVIEW ARTICLES</b>	
<b>Chemie Criegeeého intermediátů</b>	271	<b>Chemistry of Criegee Intermediates</b>	271
J. Prousek		J. Prousek	
<b>Zdroje, výskyt a analýza karboxylových kyselin v ovzduší</b>	277	<b>Sources, Occurrence and Analysis of Carboxylic Acids in Atmosphere</b>	277
K. Křůmal, P. Mikuška a Z. Večeřa		K. Křůmal, P. Mikuška, and Z. Večeřa	
<b>Vlastnosti pevných a pastových amalgámových pracovních elektrod odlišné od elektrod z kovové rtuťi</b>	284	<b>Properties of Solid and Paste Amalgam Electrodes Different from Metal Mercury Electrodes</b>	284
B. Yosypchuk a J. Barek		B. Yosypchuk and J. Barek	
<b>Membrány pro amperometrické biosenzory</b>	291	<b>Membranes for Amperometric Biosensors</b>	291
L. Zajoncová a K. Pospíšková		L. Zajoncová and K. Pospíšková	
<b>RNA interference a praktické aspekty jejího využití</b>	302	<b>RNA Interference and Practical Aspects of Its Application</b>	302
K. Kontrová, V. Škop, J. Sajdok a J. Zídková		K. Kontrová, V. Škop, J. Sajdok, and J. Zídková	
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>		<b>LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS</b>	
<b>Aparatura pro stanovení sorpce par v polymerech</b>	310	<b>Device for Determination of Vapour Sorption in Polymers</b>	310
O. Vopička, V. Hynek, K. Friess, M. Šípek a P. Sysel		O. Vopička, V. Hynek, K. Friess, M. Šípek, and P. Sysel	
<b>Vliv pufru na tvorbu micel vybraných povrchově aktivních látek</b>	315	<b>The Influence of Buffer on Self-Assembling Properties of Micelles</b>	315
H. Strnadová a L. Kvítek		H. Strnadová and L. Kvítek	
<b>VÝUKA CHEMIE</b>		<b>EDUCATION IN CHEMISTRY</b>	
<b>Efektivita výuky chemie na univerzitách s využitím kombinace výuky prezenční a elektronické (tzv. blended learning)</b>	320	<b>Efficiency of Chemistry Teaching at Universities Using Blended Learning</b>	320
J. Jaklová Dyrtrtová, R. Dyrtrtová, M. Jakl a P. Tlustoš		J. Jaklová Dyrtrtová, R. Dyrtrtová, M. Jakl, and P. Tlustoš	

## BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

<b>Lyžování na dusíku a veřejná chemie aneb kde ty loňské sněhy jsou...</b>	329
B. Kratochvíl a P. Chuchvalec	
<b>New Molecular Systems for Advanced Environment-Friendly Applications Beneficial for Human Health</b>	331
J. Barek, A. Danhel, A. Kadlčíková, Z. Kotková, T. Obšil a J. Šilhán	

<b>Ze života chemických společností</b>	337
<b>Odborná setkání</b>	341
<b>Členská oznámení a služby</b>	345
<b>Anglické okénko, horké novinky z chemie</b>	346
<b>Akce v ČR a v zahraničí</b>	347
<b>Diskuse</b>	347
<b>Střípky a klípky o světových chemících</b>	348
<b>Zprávy</b>	349
<b>Osobní zprávy</b>	354
<b>Výročí a jubilea</b>	362

## BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

<b>Skiing on Nitrogen and Public Chemistry or Else - Where Are the Snows of Yesteryear</b>	329
B. Kratochvíl and P. Chuchvalec	
<b>New Molecular Systems for Advanced Environment-Friendly Applications Beneficial for Human Health</b>	331
J. Barek, A. Danhel, A. Kadlčíková, Z. Kotková, T. Obšil, and J. Šilhán	

<b>From the Chemical Societies</b>	337
<b>Meetings and Conferences</b>	341
<b>Member Services and Announcements</b>	345
<b>English Column, Hot News from Chemistry</b>	346
<b>Meetings Calendar</b>	347
<b>Discussion</b>	347
<b>Biographical Sketches of World Chemists</b>	348
<b>News</b>	349
<b>Personal News</b>	354
<b>Anniversaries and Jubilees</b>	362

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 103 (2009), čís./no. 4 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 133, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 119 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hefljejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámotný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc), Z. Kolská (Ústí nad Labem) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Generála Svobody 335, 533 51 Pardubice - Rosice nad Labem; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2009 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plně předplatné 2009 (12 čísel) 1730 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 865 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 92 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 70 EUR (doručování via SCHS), 258 EUR (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2008 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: D. Hnyk • Dáno do tisku 31.3.2009.