

## **Investice v době krize**

Navzdory hospodářské krizi byly nedávno dokončeny nebo dosud probíhají investiční akce do oblasti chemického výzkumu a výuky. Jejich plány jistě vznikaly ještě v době, kdy příchod recese nikdo netušil, přesto však skutečnost, že nebyly zrušeny ani odloženy, je příjemným překvapením. Vybral jsem z těchto akcí dvě, jednu velkou a jednu podstatně menší a domnívám se, že některá fakta a čísla o těchto dvou stavbách by mohla naši odbornou veřejnost zajímat. Snad se Brňáci na mě nebudou zlobit, že nepíši o dokončovaném kampusu Masarykovy univerzity v Brně-Bohunicích, kde najdou svůj domov i chemické a biologické obory Přírodovědecké fakulty, ale ten jsem dosud nenavštívil.

Začneme tou větší investicí. V Pardubicích-Polabinách již od předloňska stojí a od loňska fungují tři nové budovy kampusu Univerzity Pardubice (Fakulty chemicko-technologické) podle návrhu architektů Pilaře a Kuby (a dalších spoluautorů). Stavba byla zahájena r. 2005, stavební práce byly dokončeny v listopadu 2008, do provozu byla uvedena počátkem r. 2009. Musím říci, že při návštěvě tohoto kampusu jsem byl ohromen: jde o opravdu rozmáchlou stavbu, jejíž investiční náklady činily 1,3 mld. Kč. Celkem je v nich 823 místností (!), z toho 168 laboratoří, 24 učeben a 4 velké posluchárny. Kapacita je 1800 studentů, nepočítaje zaměstnance. Jistě by se našly chyby a nedokonalosti (i sami tamní pracovníci mi sdělili určité drobnější výhrady), ale laboratoře jsou vcelku velmi dobře vybaveny a mají technologická i sociální zázemí. Díky spolupráci na grantu budu tento objekt v nejbližších letech pravděpodobně častěji navštěvovat a jsem zvědav, jak se bude vyvíjet názor mých kolegů z týmu na jejich nové pracoviště.

Ta výrazně menší investice se letos začíná realizovat na autorově pracovišti, tj. Ústavu makromolekulární chemie v.v.i. AVČR v Praze, a její výsledek ponese název Centrum polymerních materiálů a technologií Otty Wichterle. Většinou půjde o zásadní rekonstrukce, příp. nevelké rozšíření stávajících objektů. Investiční náklady budou činit necelých 80 mil. Kč, z nichž 65 mil. pochází z dotace z Operačního programu Praha-Konkurenceschopnost, zbytek bude financovat ústav. Z uvedené celkové částky je asi 30 mil. určeno na vybavení. I zde půjde o vytvoření výrazně modernějších laboratoří a jejich technologického zázemí oproti současnému stavu, který – přes mnohé úpravy a vylepšení – přeci jen odpovídá požadavkům počátku šedesátých let, kdy byl ústav dokončován. Tento projekt byl motivován jednak vzrůstajícím významem polymerních materiálů pro technologie a inovace, jednak tím, že zpracovatelský a materiálový výzkum na našem ústavu dosud probíhá v nevyhovujících prostorách, navíc na odloučeném pracovišti v jiné městské části. Zájemce o podrobnosti odkazují na článek F. Rypáčka a Z. Pientky v Bulletinu českých chemických společností v tomto červencovém čísle.

V pamětech pana profesora Wichterle je barvitě a zábavně vylíčeno, jakých úskoků a fint museli otcové-zakladatelé ústavu použít, aby přesvědčili tehdejší stranické a státní vedení, že navrhované investice do makromolekulární vědy se vyplatí. A skutečně se vyplatily. Doufejme, že se vyplatí i investice současné – do pardubického kampusu i do Centra.

Jiří Podešva

## DEKONTAMINAČNÍ TECHNOLOGIE VYUŽÍVAJÍCÍ PÁRY PEROXIDU VODÍKU

JIRÍ ŠVRČEK<sup>a</sup>, PETR KAČER<sup>a</sup>, MAREK KUZMA<sup>b</sup>, ANTONÍN MARHOUL<sup>a</sup>, LIBOR PÁNEK<sup>c</sup> a LIBOR ČERVENÝ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

<sup>b</sup> Laboratoř charakterizace molekulární struktury, Mikrobiologický ústav AV ČR, v.v.i., Videňská 1083, 142 20 Praha 4, <sup>c</sup> BLOCK a.s., Stulíková 1392, 198 00, Praha 9  
cervenyl@vscht.cz, kacerp@vscht.cz

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k jeho 80. narozeninám.

Klíčová slova: páry peroxidu vodíku, dekontaminace, likvidace biologických a chemických kontaminantů

### Obsah

1. Úvod
2. Historie a současný stav dekontaminačních technik
3. Páry peroxidu vodíku – moderní dekontaminační činidlo
4. Dekontaminační cyklus metodou VPHP
5. Technická řešení dekontaminačního procesu VPHP
6. VPHP – biocidní činidlo
7. VPHP – degradace chemických kontaminantů
8. Materiálová kompatibilita s VPHP
9. Závěr

### 1. Úvod

Termín dekontaminace (odmoření, zbavení nečistot včetně choroboplodných zárodků) je obecně používán pro popis ošetřujícího procesu, jenž umožňuje bezpečně používat zařízení, instrumenty, nebo povrchy, a to především ve zdravotnickém, případně potravinářském, farmaceutickém a vojenském prostředí. Dekontaminační procedury v sobě zahrnují širokou škálu metod, počínaje prostým čištěním pomocí mýdla a konče procesy sterilizací či dezinfekcí. Sterilizace spočívá v užití fyzikálních nebo chemických procedur, vedoucích k likvidaci nebo eliminaci veškeré mikrobionální formy života, včetně vysoce odolných bakteriálních endospor. Podobnou, avšak v porovnání se sterilizací méně účinnou, nicméně bezpečnější metodou, je zmíněná dezinfekce, sloužící k eliminaci patogenních mikroorganismů z neživých objektů<sup>1</sup>. Dekon-

taminace však není spjata pouze s odstraňováním biologických kontaminantů, ale je rovněž používána pro popis postupů vedoucích k detoxikaci a deaktivaci nebezpečných chemických látek. Dekontaminaci tak nalezneme všude tam, kde hrozí reálná možnost vzniku či přítomnosti nadlimitního množství nebezpečného nebo potenciálně nebezpečného kontaminantu, který by měl negativní vliv nejen na člověka, ale na živé organismy obecně.

### 2. Historie a současný stav dekontaminačních technik

Ačkoliv se vědecké aplikace dekontaminačních látek a postupů začaly objevovat zhruba před 150 lety, empirické praktikování se objevuje již mnohem dříve, a to ve starověku (prvotní zmínky lze nalézt v Bibli, v dílech řeckého básníka Homéra, filozofa Aristotela aj.). Za klíčový milník v oblasti dekontaminace lze označit rok 1438, kdy byl v Benátkách založen Magistrát zdravotnictví, jehož hlavní funkcí bylo provádění fumigace nákladů přivážených do přístavu. Vznikem této instituce byl položen základ prevence a aktivní ochrany proti nejrůznějším infekčním onemocněním, parazitům a jiným možným znečištěním. V roce 1676 byla poprvé k usmrcení mikroorganismu použita chemická látka (vinný ocet, A. van Leeuwenhoek, objevitel mikroskopu, poprvé pozorující mikroorganismy, které nazýval „animalkuly“), nicméně přelom v této oblasti nastává až v druhé polovině 18. století, a to objevením chloru (1774, C. W. Scheele) a chlornanů (1789, C. L. Berthollet), které velice rychle našly své uplatnění v oblasti dezinfekcí mární, kanálů, nemocničních oddělení, lodí, vězení a především při ošetření pitné vody. V roce 1810 Nicolas Appert vyvinul moderní sterilizační metodu potravin teplem – konzervací. Krátce poté zakladatel mikrobiologie Louis Pasteur objevil sterilizační efektivitu přehřáté vodní páry, jenž inspirovala Charlese Chamberlanda k sestrojení prvního parního autoklávu (1879). Souběžně s vývojem této excelentní dekontaminační techniky objevili v roce 1877 A. Downes a T. P. Blunt antimikrobiální efekt ultrafialového záření. Dalším „velikánem“ v oblasti vývoje dekontaminačních technik byl Robert Koch, jenž v roce 1881 sepsal ucelenou publikaci „On Disinfection“ v níž se zabýval schopností 70 chemikálií v různých koncentracích ve vodném, alkoholovém nebo olejovém roztoku, při různých teplotách, zlikvidovat spory antraxu. V roce 1897 B. Krönig a T. Paul položili základy chemické dezinfekce a jejich principy byly následně převedeny do praxe vytvořením slavné „fenol koeficientové metody“ testování účinnosti dezinfekčních látek. Následující 20. století znamenalo velké pokroky v oblasti chemie, především organické, což vedlo k objevu celé řady nových chemických dezinfekčních látek, směřovaných na nejrůz-

nější odvětví či oblasti lidské činnosti<sup>2,3</sup>.

Do současné doby byla navržena a do praxe zavedena celá řada dekontaminačních technik, sloužících k likvidaci biologických a chemických látek z kontaminovaných povrchů<sup>4–7</sup>. Dekontaminace se provádí několika různými postupy podle toho, co je znečišťující látkou, ale i v závislosti na prostředí a na tom, zda je potřeba ošetřit velké plochy, nástroje, osoby, venkovní nebo vnitřní prostory. Obecně lze dekontaminační metody rozdělit podle principu jejich působení na metody mechanické, chemické, fyzikální a fyzikálně-chemické. Velmi rozšířené jsou především chemické dekontaminační postupy, které lze aplikovat dvěma způsoby, a to mokrou cestou (vodný roztok  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOCl}$ , kapalné detergenty, alkoholy, jodoform, Fentonovo činidlo aj.), nebo využitím plynné resp. parní fáze (oxid chloričitý, ethylenoxid, propylenoxid,  $\beta$ -propiolakton, formaldehyd, peroxid vodíku, methylenbromid, ozón, peroctová kyselina aj.). Neméně významnými a v praxi velice užívanými jsou metody fyzikální (rentgenové, gama, mikrovlnné a UV záření, teplo, zmrazení, plazma, fotochemické reakce) a fyzikálně-chemické (teplo nebo záření v kombinaci s vybraným chemickým činidlem). Aplikace výše uvedených metod však s sebou přináší značná rizika, spočívající jednak v nebezpečnosti samotného účinného činidla (např. toxicita, karcinogenita a potenciální výbušnost ethylenoxidu a formaldehydu, nebezpečnost spočívající v ozáření, popálení), tak v možnosti vzniku toxických reziduí, zatěžujících životní prostředí. Je tedy nezbytné vyvíjet nové technologie pro dekontaminaci, jejichž účinná látka by se svou charakteristikou co nejvíce přibližovala tzv. „ideálnímu dekontaminačnímu činidlu“<sup>8</sup>. Takové činidlo by mělo vykazovat vysoký stupeň účinnosti na širokou škálu biologických, popř. chemických kontaminantů, rychlý nástup účinku, dlouhotrvající výsledek, opakovatelnost použití, cenovou přijatelnost, odolnost vůči organickým materiálům, netoxicitu vůči lidem a životnímu prostředí, snadnou a bezpečnou manipulaci, dlouhodobou skladovatelnost, neomezenost nakládání při likvidaci, materiálovou snášenlivost, snadnou detekovatelnost, mělo by být rovněž nešpinitel (nezanechávající nevratné stopy na ošetřených materiálech) a nezapáchající, příp. příjemně vůně<sup>8</sup>. Zvláštní požadavek pak představuje dekontaminace velkých prostor a budov, a to zejména z důvodu rostoucí hrozby teroristických útoků, využívajících chemické a biologické zbraně. Pro připomenutí této reálné hrozby lze uvést sarinové teroristické útoky v Japonsku, jednak 27. června 1994 ve městě Matsumoto, ale především 20. března 1995 v tokijském metru, jenž představuje největší katastrofu způsobenou nervovým plynem v mírové historii z celosvětové perspektivy<sup>9</sup>. Odstrašující jsou rovněž teroristické útoky sporami antraxu provedené v USA 18. září a 9. října 2001, při nichž došlo uvolněním této látky z tzv. antraxových dopisů k rozsáhlé kontaminaci poštovních budov, redakcí zpravodajských společností a vládních úřadů<sup>10</sup>. Tyto teroristické útoky poukázaly jednak na nepřípravenost složek záchranného systému potýkat se s tak rozsáhlým stupněm kontaminace, ale také na nevhodnost použití standardních de-

kontaminačních metod. V rozsáhlých prostorách totiž mnoho běžných postupů selhává a jediným možným řešením je využití dekontaminačního prostředku v plynné fázi, jenž umožňuje díky snadné disperzi a penetraci dekontaminovat velmi těžko dostupné povrchy (např. praskliny ve zdech, podlaze a ostatních površích, prostory ventilace a klimatizace). Ovšem toxicita, materiálová kompatibilita, požadavky na koncentraci, dobu expozice a dobu aerace velkého množství plynného dekontaminačního činidla jsou nevýhodami doposud užívaných metod<sup>6</sup>.

### 3. Páry peroxidu vodíku – moderní dekontaminační činidlo

Jedním z velmi výhodných postupů pro dekontaminaci, splňujících řadu z výše uvedených požadavků „ideálního dekontaminačního činidla“, se jeví aplikace par peroxidu vodíku – VPHP (zkratka anglického sousloví „Vapour Phase Hydrogen Peroxide“) <sup>11,12</sup>. Jedná se o relativně novou, avšak vysoce progresivní metodu, mezi jejíž hlavní přednosti spadá především její šetrnost k životnímu prostředí (páry peroxidu vodíku se rozkládají na neškodnou vodu a kyslík a nezanechávají tak na površích žádná toxická rezidua), nízkoteplotní proveditelnost a aplikovatelnost na rozsáhlé prostory.

Ačkoliv užití kapalného peroxidu vodíku k likvidaci choroboplodných mikroorganismů je známo již více než 150 let (dezinfekční účinky peroxidu vodíku odhalil v roce 1858 anglický lékař B. W. Richardson, což vedlo k brzkému komerčnímu využití tohoto činidla pod obchodním názvem „Sanitas“<sup>2</sup>) a v literatuře lze nalézt mnoho úspěšných aplikací této látky jakožto dezinfekčního a sterilizačního agens pro chirurgické materiály, tepelně citlivé plasty, jemné hydrofilní kontaktní čočky, vesmírný hardware, in-line sterilizaci při balení kartonů a obalů potravin<sup>5,11,12</sup>, koncepce aplikací VPHP se datuje přibližně od roku 1989, kdy bylo toto činidlo poprvé použito k rychlé sterilizaci těžko dostupných povrchů zubních instrumentů<sup>12</sup>. Od této doby nastal prudký nárůst aplikací tohoto moderního dekontaminačního činidla, směřovaných především do oblasti biodekontaminace. O vhodnosti užití tohoto činidla k biodekontaminaci uzavřených prostor svědčí i jeho schválení americkou Agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA)<sup>13</sup>. Stejně jako v roztoku, tak i v plynné formě vykazuje peroxid vodíku sterilizační účinnost vůči vegetativním bakteriím a vysoce odolným bakteriálním endosporám<sup>6,11,12,14–19</sup>, virům<sup>20</sup>, houbám<sup>21</sup>, plísním<sup>22</sup>, kvasinkám, měňavkám a infekčním bílkovinám<sup>11,23</sup>. Páry peroxidu vodíku tak stále více nacházejí své uplatnění především ve farmaceutickém, zdravotnickém a potravinářském sektoru. Literatura<sup>8,11,12,16,20,24</sup> popisuje využití tohoto činidla k dekontaminaci fermentorů, dialyzátorů, inkubátorů, izolátorů, rukavicových boxů, bezpečnostních kabinetů („hazard boxů“), zvířetníků, nemocničních oddělení, dále pro sterilizaci zařízení umožňujících lyofilizaci, ultracentrifugaci, pro aseptické procesy, sterilizační testy, nejrůznější výrobní zařízení a plnicí linky, rovněž pro ste-

rilizaci stomatologických a jiných zdravotnických nástrojů, hardware vesmírných systémů<sup>25</sup>, ale také k ošetření ovoce a hub<sup>15,22,26</sup>.

#### 4. Dekontaminační cyklus metodou VPHP

Dekontaminace uzavřených prostor pomocí VPHP je obvykle prováděna ve čtyřech následných fázích<sup>20,27,28</sup>. První fáze dekontaminačního cyklu, často označovaná jako „dehumidifikace“, spočívá v nastavení relativní vlhkosti na předem definovanou hodnotu uvnitř uzavřeného prostoru a také ve stabilizaci teploty zařízení (VPHP generátoru). Další stupeň („kondicionace“) spočívá v převedení roztoku peroxidu vodíku do parní fáze, jenž je následně pomocí nosného média (vzduchu) zavedena do prostoru tak, aby došlo ke vzrůstu koncentrace par dekontaminačního činidla (peroxidu vodíku) na požadovanou hodnotu, při které má být dekontaminace vedena. Během třetí fáze (vlastní „dekontaminace“) dochází stále k odpařování roztoku peroxidu vodíku do proudu vzduchu, který však již proudí nižší rychlostí, aby bylo možné udržet požadovanou koncentraci plynu uvnitř zařízení. Čtvrtá a poslední fáze („aerace“) spočívá v zavedení čistého (aseptického) vzduchu do dekontaminovaného prostoru, za účelem odstranění par peroxidu vodíku zředěním na bezpečnou koncentrační úroveň.

V současné době existují dva základní názory na provedení dekontaminace povrchů pomocí par peroxidu vodíku<sup>13,19,27</sup>. Tradiční názor zastává provádět dekontaminaci „suchým“ způsobem, tedy bez kondenzace během dekontaminační fáze cyklu. Podle tohoto názoru se peroxid vodíku rozkládá na základě svého poločasu rozkladu, jenž lze definovat a díky němuž je možné řídit průběh dekontaminace a vyvarovat se tak případnému výskytu nežádoucí kondenzace, která se může vyskytnout pouze z nekontrolovatelných příčin. Kondenzace je nežádoucí, jelikož je příčinou koroze řady materiálů, prodlužuje aeraci fázi dekontaminačního cyklu a nelze ji kontrolovat, tedy v případě jejího výskytu se jedná o nehomogenní dekontaminaci. Druhý názor, jenž se zcela vzdaluje od předešlého, naopak říká, že páry peroxidu vodíku jsou stabilní, a proto je kondenzace za obvyklých pracovních podmínek nevyhnutelná. Tento názor rovněž věří, že právě kondenzace je primární (prvotní) příčinou dekontaminace pomocí par peroxidu vodíku. Tuto teorii rovněž potvrzují teoretické a experimentální analýzy, z nichž rovněž jasně vyplývá, že kondenzace, a to zejména kondenzace v malé míře, tedy „mikrokondenzace“ (okem nepozorovatelná), je klíčovým a kritickým parametrem pro rychlou a reprodukovatelnou inaktivaci mikroorganismů pomocí VPHP<sup>19</sup>.

#### 5. Technická řešení dekontaminačního procesu VPHP

Mezi hlavní obtíže dekontaminačních metod založených na využití par peroxidu vodíku patří obtížná regulovatelnost obsahu par peroxidu vodíku v kontaminovaném prostoru, stanovení koncentrace par peroxidu vodíku a vody v kontaminovaném prostoru, zabránění kondenzace, tedy práce nad rosným bodem směsi par peroxidu vodíku a vody, nebo naopak vytváření tenkého filmu kondenzujících složek na povrchu kontaminovaného materiálu a rychlá a účinná aerace dekontaminovaného prostoru. Je tedy zřejmé, že se jedná o velice problematickou oblast výzkumu, a proto je velká část informací o technickém řešení aparátů a postupů sloužících k dekontaminaci materiálů a prostor pomocí tohoto dekontaminačního činidla součástí patentů.

Většina komerčních generátorů par peroxidu vodíku pracuje jako uzavřené cyklické zařízení (nabízející snadnou manipulaci a vysokou mobilitu), které je propojeno s prostorem (izolátor, místnost), který má být dekontaminován<sup>29</sup>. Propojení je provedeno tak, aby objem vzduchu nebo plynu se vzduchem, který je vehnán do prostoru, byl stejný jako množství, které se navrácí zpět do generátoru. Hnací silou pohybu nosného plynu s dekontaminačním činidlem uvnitř kontaminovaného prostoru bývá většinou výkonný větrák, popř. vývěva, a je-li to možné, tak jsou využívány i ventilační systémy daných prostor. Páry peroxidu vodíku a vody jsou generovány různými způsoby, např. řízeným odpařováním roztoku peroxidu vodíku v odpařovačce do kontinuálně cirkulujícího vzduchu, jenž jej následně dopravuje do kontaminovaného prostoru (jedná se o „suchý“ způsob dekontaminace)<sup>30,31</sup>. Obdobný způsob spočívá v „bleskovém“ odpaření („flash“ destilace) peroxidu vodíku do předem předehřátého a vysušeného vzduchu, jenž se parami zcela nasytí a poté je takto převeden do kontaminovaného prostoru, kde dochází jeho ochlazením k řízené kondenzaci dekontaminačního činidla v tenkém povrchovém filmu („mokrý“ způsob dekontaminace)<sup>32–35</sup>. Převod kapaliny do plynné fáze se rovněž provádí nastříkáváním přesně definovaných infinitezimálních objemů odpařované směsi na vyhřívání povrch odpařovací komory, která je propojena s vakuovou komorou, odkud je vzniklá plynná fáze odváděna do příslušného prostoru. Každá další dávka směsi je nastříknuta až po úplném odpaření té předchozí, čímž je zajištěn homogenní tok par o konstantním složení, stejném jako je složení vstupující kapaliny, a předchází se tak možným komplikacím s nestabilním složením par způsobeným přednostním odpařováním těžavějších komponent (např. vody)<sup>36</sup>. Zajímavé je rovněž využití koaxiálně orientovaných trysek, umožňujících za dostatečně vysokého proudu vzduchu rozpráší kapičky vodného roztoku peroxidu vodíku do plynné fáze a to i při nízké teplotě<sup>37</sup>. Jiný významný po-

stup pro převedení vodného roztoku peroxidu vodíku do plynného stavu využívá ultrazvukové atomizéry. V nich je přiváděný vodný roztok peroxidu vodíku atomizován pomocí ultrazvuku na velmi malé kapičky, které jsou dále převedeny do proudu nosného plynu<sup>38,39</sup>. Takto získané kapičky je pak možné v následující části zařízení působením elektrického napětí nabit a elektrostaticky deponovat na sterilizovaném povrchu. Tento postup nejen dovoluje řízenou depozici peroxidu vodíku na kontaminovaném povrchu, ale rovněž zajišťuje, že kontaminovaný povrch je dostatečně homogenně pokryt peroxidem vodíku, a tak je zajištěna vysoká efektivnost procesu. Rovněž další způsob převedení peroxidu vodíku do plynné fáze spočívá v atomizaci roztoku peroxidu vodíku sprejem, avšak jeho následné odpaření je prováděno pomocí mikrovlnné energie<sup>40</sup>.

Pro zvýšení účinku peroxidu vodíku je možné atmosféru obsahující rozprášený peroxid vodíku ionizovat za tvorby plazmy. Nejčastěji je plazma generována z plynů působením elektrického pulzu, přičemž je možné vytvářet plazmu za atmosférického tlaku, ale vysoké teploty, nebo je možné snížit tlak plynu a pak již postačuje teplota nižší<sup>41–43</sup>. Jiným postupem pro zvýšení účinnosti par peroxidu vodíku je jeho kombinace s ultrafialovým zářením<sup>11</sup>. Ultrafialové záření jako samostatný dekontaminační postup vyžaduje poměrně dlouhou expozici, proto kombinace s dalším agens může vést k zesílení jeho působení. Kombinace UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se řadí mezi tzv. pokročilé oxidační procesy, které jsou vysoce efektivní k degradaci mikroorganismů a těžko odbouratelných organických polutantů<sup>44–46</sup>. V tomto případě spočívá postup dekontaminace v primární expozici kontaminovaného povrchu peroxidem vodíku a jeho následném vystavení působení ultrafialového záření<sup>47,48</sup>.

Další možnost, jak zvýšit efektivnost VPHP dekontaminačního procesu, spočívá buďto v přidavku dalšího oxidačního činidla, např. ozónu<sup>49</sup>, nebo v zakonzentrování roztoku peroxidu vodíku před jeho vaporizací<sup>50</sup>. Druhý z uvedených způsobů naráží na problém přebytku vody, jenž při odpařování roztoku vede ke kondenzaci, v níž je voda určitou bariérou pro peroxid vodíku, a to zejména při jeho penetraci v případě velmi komplikovaných profilů (např. lékařských nástrojů). Je jednoznačné, že tento problém není možné řešit použitím roztoku peroxidu vodíku o vyšší koncentraci, neboť neúměrně roste riziko možné exploze. Peroxid vodíku je však schopen vytvářet bezvodé komplexy s celou řadou organických a anorganických sloučenin (v těchto látkách je obvykle vázán vodíkovou vazbou k elektronegativnímu atomu v molekule druhé části komplexu), jejichž příprava je obecně známá a není příliš složitá. Uvolnění peroxidu vodíku z takového komplexu je poměrně jednoduché a nejčastěji je využíváno tepelného rozkladu nebo vakua, za kterého jsou některé komplexy nestabilní<sup>51–53</sup>. Posledním, avšak rovněž velice zajímavým způsobem poukazujícím na možnost zesílení působení peroxidu vodíku, spočívá v přidavku iontů, a to v kovové formě nebo ve formě oxidů, hydroxidů a popř. jejich směsí. Je však nutné zajistit dostatečně vysoký po-

vrch těchto částic, čehož je možné dosáhnout využitím nanočástic celé řady kovů nebo oxidů kovů (např. Ag, Al, Ca, Ce, Cu, Mg, Sr, Sn, Ti a Zn)<sup>54,55</sup>.

Během VPHP dekontaminačního procesu je nutné neustále monitorovat koncentraci par peroxidu vodíku v daném prostoru, a to z důvodu zajištění optimálního a reprodukovatelného průběhu, jenž spočívá především v udržování efektivní koncentrace par peroxidu vodíku na předem definované hodnotě. Historicky první užívané izolátory, které aplikovaly VPHP, byly založeny na monitorování rychlosti nástřiku kapalného peroxidu vodíku a průtoku vzduchu, kdy na základě znalosti těchto parametrů byla stanovována teoretická koncentrace VPHP. Díky adsorpci, absorpci a rozkladu VPHP na stěnách a na vnitřních komponentách izolátoru však tato teoretická hodnota neodpovídala skutečné koncentraci uvnitř izolátoru. V současné době se jak k prosté detekci, tak ke stanovení přesné hodnoty koncentrace par peroxidu vodíku uvnitř kontaminovaného prostoru využívají různé detekční systémy.

Primární a nejjednodušší způsob detekce par peroxidu vodíku je založen na užití chemických indikátorů, pracujících na principu změny barvy, vyvolané chemickou reakcí par peroxidu vodíku s oxidovatelně redukovatelnými substancemi, jenž jsou v indikátoru obsaženy (např. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> a CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ionty nanesené na porézní matici)<sup>56,57</sup>, nebo užití biologických indikátorů, sloužících k verifikaci této dekontaminační metody (bude diskutováno dále)<sup>58</sup>. Mezi pokročilejší způsoby, umožňující měřit skutečnou koncentraci par peroxidu vodíku v daném prostoru, lze zařadit blíže nepopsané detekční jednotky vydávající elektrický popř. frekvenční signál, korespondující s koncentrací par peroxidu vodíku<sup>59,60</sup>, nebo mikroprocesorové jednotky, vyhodnocující koncentraci par peroxidu vodíku na základě měření známých závislostí rosného bodu při různých relativních vlhkostech vzduchu<sup>61</sup>. On-line měření koncentrace VPHP v přítomnosti vodní páry lze rovněž provádět spektrofotometricky<sup>62</sup>, a to jak v ultrafialové oblasti (v rozsahu 200 až 400 nm)<sup>63</sup>, tak ve střední (7500 až 8400 nm)<sup>64</sup> nebo blízké infračervené oblasti záření (1200 až 1600 nm)<sup>65–67</sup>. Princip stanovení je založen na detekci a následné kvantifikaci absorbovaného elektromagnetického záření příslušné vlnové délky, které je generováno elektromagnetickým zářičem, jenž se nachází v kontaminovaném prostoru. Signál absorbance, jenž generuje detektor, je úměrný koncentraci par dekontaminačního činidla v plynné směsi.

Po úspěšné dekontaminaci daného zařízení či prostoru následuje aerace par peroxidu vodíku, tedy snížení koncentrace par peroxidu vodíku na bezpečnou koncentrační úroveň. Z důvodu relativně vysoké stability tohoto plynného sterilizačního činidla je doba potřebná na aeraci nejdelší fází VPHP sterilizačního procesu. V současné době je rychlé a účinné aerace par peroxidu vodíku z prostoru dosahováno dvěma způsoby. Prvý způsob spočívá v prosté výměně atmosféry v dekontaminovaném prostoru proudícím aseptickým vzduchem (tento způsob je většinou užíván na malé izolátory). Toto „ředění“ probíhá většinou ve dvou stupních, kdy v druhém stupni je používán vzduch s daleko nižší relativní vlhkostí, než ve stupni prvním<sup>29</sup>.

Mnohem efektivnější je však užití katalytických konvertorů, které jsou většinou umístěny v potrubí, jímž vstupuje vzduch z dekontaminovaného prostoru do pumpy, zajišťující dostatečnou cirkulaci vzduchu se sterilizační složkou v daném prostoru, a mezi výstupní částí pumpy a výstupem do atmosféry. Ačkoliv lze v literatuře nalézt hned několik odlišných typů těchto katalytických konvertorů, princip jejich působení je zcela identický – rozklad par peroxidu vodíku na vodu a kyslík. Katalytické konvertory mohou být například vytvořeny z hydrofobního nosiče, na jehož povrch je nanášena tenká katalytická vrstva tvořená z oxidů manganu, železa nebo mědi<sup>68</sup>. V literatuře<sup>69</sup> je, pro výše uvedené účely, rovněž popsáno užití platinových a palladiových katalyzátorů, nicméně jejich aplikaci vylučuje jednak celková ekonomická náročnost daného procesu, ale také značný pokles efektivity těchto katalyzátorů v poměrně krátkém časovém horizontu. Tyto obtíže však lze vyřešit použitím katalyzátoru na bázi uhlíkatých částic s anorganickými katalyticky aktivními substancemi, jimiž jsou většinou vzácné kovy a jejich sloučeniny<sup>70,71</sup>.

## 6. VPHP – biocidní činidlo

Peroxid vodíku je oxidační činidlo, které je známo svým vysokým stupněm biocidního účinku. Tento účinek spočívá v produkci volných hydroxylových radikálů (příp. superoxidových aniontů a jiných reaktivních kyslíkatých druhů), které mohou destruktivně atakovat membránu lipidů, DNA a jiné buněčné komponenty<sup>8</sup>. Inaktivace mikroorganismu je závislá na teplotě daného procesu a na koncentraci oxidačního činidla. Pro antimikrobiální aplikace je lepší účinnosti dosaženo při vyšší koncentraci tohoto činidla, která je velice důležitá zejména pro udržení sporicidní aktivity, nicméně při vysokých koncentracích je kapalný peroxid vodíku značně nestabilní, vysoce reaktivní a může explodovat, nebo se spontánně rozkládat hořením v závislosti na tom, jak je s ním zacházeno. Proto je pro

kapalné preparace především používán zředěný vodný roztok peroxidu vodíku (obvykle o nízké koncentraci od 3 až do 60 hm.%) a velice často v synergickém užití s jiným biocidem (např. peroctová kyselina). Antimikrobiální aktivita peroxidu vodíku dramaticky vzrůstá užitím jeho plynné fáze<sup>11</sup>. Studie<sup>72</sup> zabývající se účinností peroxidu vodíku na likvidaci spor bakterií ukázala, že podobných výsledků bylo dosaženo při užití koncentrace plynného peroxidu 400× nižší než v případě užití jeho kapalného roztoku.

Jako modelový biologický kontaminant, sloužící k validaci účinnosti VPHP procesu, jsou používány bakteriální spory *Bacillus (resp. Geobacillus) stearothermophilus*<sup>11,12,16,19,73–75</sup>. Jedná se o vysoce rezistentní mikroorganismus vůči parám peroxidu vodíku, který lze považovat, z důvodu jeho podobného chování na VPHP, za surogát antraxu (*Bacillus anthracis*).

Rovněž existuje řada dalších komerčních biologických indikátorů designovaných pro VPHP proces (např. spory *Bacillus subtilis*), jenž jsou velice často využívány k verifikaci této dekontaminační metody<sup>6,11,18,21,74</sup>. Tabulka I uvádí souhrn mikroorganismů, na nichž byla testována jejich inaktivace pomocí VPHP<sup>6,11,16,18,20–22</sup>.

## 7. VPHP – degradace chemických kontaminantů

Znečištění chemickými látkami nemusí být nutně spjato s průmyslovou havárií, popř. s již dříve zmiňovanými teroristickými útoky. Během posledních tří desetiletí se významně začíná projevovat dopad znečištění akutně toxickými a karcinogenními pesticidy a průmyslovými intermediiaty, jimiž jsou ve většině případů špatně odbouratelné látky, přetrvávající v životním prostředí po dlouhou dobu. Tato skupina však tvoří pouze malou část široké skupiny rizikových látek. Druhou, z hlediska chemické struktury rozmanitou skupinou bioaktivních chemických substancí,

Tabulka I  
Souhrn testovaných mikroorganismů

Zařazení	Mikroorganismus
Bakterie (+ spory)	<i>Acholeplasma laidlawii</i> ; <i>Actinetobacter baumannii</i> ; <i>Asperigillus spores</i> ; <i>Bacillus anthracis</i> ; <i>Bacillus alvei</i> ; <i>Bacillus cereus</i> ; <i>Bacillus circulans</i> ; <i>Bacillus firmus</i> ; <i>Bacillus licheniformis</i> ; <i>Bacillus megaterium</i> ; <i>Bacillus pumilus</i> ; <i>Bacillus sphaericus</i> ; <i>Bacillus stearothermophilus</i> ; <i>Bacillus subtilis</i> ; <i>Bacillus thuringiensis</i> ; <i>Clostridium botulinum</i> ; <i>Clostridium difficile</i> ; <i>Clostridium piliforme</i> ; <i>Clostridium sporogenes</i> ; <i>Enterobacter cloacae</i> ; <i>Enterococcus faecium/faecalis</i> ; <i>Escherichia coli</i> ; <i>Lactobacillus caesei</i> ; <i>Legionella pneumoniae</i> ; <i>Klebsiella pneumoniae</i> ; <i>Methicillin-resistant Staphylococcus aureus</i> ; <i>Mycobacterium smegmatis</i> ; <i>Mycobacterium tuberculosis</i> ; <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ; <i>Salmonella choleraesuis</i> ; <i>Staphylococcus epidermidis</i> ; <i>Salmonella typhimurium</i> ; <i>Serratia marcescens</i>
Viry	<i>Adenoviridae</i> ; <i>Caliciviridae</i> ; <i>Coronaviridae</i> ; <i>Flaviviridae</i> ; <i>Herpesviridae</i> ; <i>Iridoviridae</i> ; <i>Orthomyxoviridae</i> ; <i>Paramyxoviridae</i> ; <i>Parvoviridae</i> ; <i>Picornaviridae</i> ; <i>Poxviridae</i> ; <i>Reoviridae</i> ; <i>Rhabdoviridae</i>
Houby	<i>Alternaria</i> ; <i>Aspergillus niger</i> ; <i>Blastomyces dermatitidis</i> ; <i>Botrytis cinerea</i> ; <i>Candida albicans</i> ; <i>Candida parapsilosis</i> ; <i>Coccidioides immitis</i> ; <i>Histoplasma capsulatum</i> ; <i>Penicillium</i>
Další	<i>Caenorhabditis elegans</i> ; <i>Cryptosporidium parvum</i> ; <i>Lactococcal bacteriophage</i> ; <i>Syphacia muris</i>

kteřá dosahuje úrovně znečištění dříve uvedených látek, tvoří farmaceutika a aktivní ingredience osobních pečovatelských produktů pro lidi i zvířata, zahrnující nejenom léčiva na lékařský předpis, ale také látky diagnostické, vyživující, vonné a mnoho dalších. Farmaceutické látky jsou chemické substance užívané pro diagnózu, léčbu, prevenci proti onemocnění, pro udržení optimálního zdravotního stavu a správné funkce lidského těla. Definice je rovněž rozšířena na veterinární farmaceutika a může být také aplikována na ilegální drogy<sup>76</sup>. Tyto sloučeniny a jejich bioaktivní metabolity se postupně dostávají do životního prostředí, zejména jako komplexní směsi jak v ošetřených, tak v neošetřených odpadních vodách. Ačkoliv se koncentrace těchto látek v životním prostředí pohybuje v rozmezí  $\text{ng l}^{-1}$  až  $\mu\text{g l}^{-1}$ , tedy nejeví se jako akutně riziková, mohou tyto látky například při jejich nahromadění nebo kombinaci s jinými látkami vyvolat řadu nežádoucích účinků. Většina farmaceutických substancí je navržena cíleně (specifický účinek na určité receptory daného organismu), avšak tyto látky mohou mít často i mnoho neznámých vedlejších účinků, které nelze predikovat<sup>76</sup>. Všechny tyto okolnosti vedou k tomu, že se významně rozvíjí způsoby ochrany proti těmto látkám.

Ideální postup pro odstranění chemických kontaminantů by měl zahrnovat fyzikální odstranění daného kontaminantu z povrchu a jeho následnou přeměnu na méně toxické látky. V současné době však není známo, že by existovalo pouze jedno činidlo, které by bylo schopné degradovat tak širokou škálu chemických struktur, které reprezentují skupinu látek nazývanou farmaceutické substance. Navíc, při degradaci léčiv vznikají rezidua různých forem, jejichž identifikace je velice obtížná, a to nejen z důvodu možného počtu vzniklých rozkladných produktů, ale také proto, že cena některých výchozích látek je na toto studium příliš vysoká. Z tohoto důvodu je dekontaminace těchto biologicky aktivních látek směřována především k užívání povrchů na jedno použití, z nichž jsou následně chemické kontaminanty mechanicky odstraněny např. omytím čistícím činidlem (detergentem).

Přestože atmosféra o vysoké koncentraci par peroxidu vodíku, tedy silné oxidační prostředí, vytváří solidní předpoklad pro možnou aplikaci tohoto činidla k degradaci takovýchto organických kontaminantů, informace z této oblasti využití tohoto činidla jsou zcela nedostatečné a omezují se pouze na několik málo informačních zdrojů, v nichž jsou pomocí par peroxidu vodíku odbourávány vybrané farmaceutické substance (cytostatika)<sup>28</sup> a bojové otravné látky<sup>77</sup>. Přesto z těchto prací jasně vyplývá, že i zde páry peroxidu vodíku vykazují daleko vyšší účinnost k degradaci daných organických kontaminantů než jeho kapalný roztok<sup>28,77,78</sup>.

Páry peroxidu vodíku vykazují vysokou účinnost při likvidaci zpuchýřujících látek (např. sulfidický yperit – HD) a nervově paralytických látek třídy V (např. VX), nicméně jsou inaktivní vůči látkám typu G (např. tabun, sarin, soman). Jednoduchým přidáním plynného amoniaku k tomuto dekontaminačnímu činidlu vzniká reaktivní agens, jenž je schopno degradovat i bojové otravné látky

typu G. Toto kombinované degradační činidlo si zachovává svou účinnost k zpuchýřujícím látkám (HD) a navíc dochází k zvýšení účinnosti pro látky třídy V. Modifikací par peroxidu vodíku amoniakem vzniká fumigační dekontaminační činidlo použitelné pro nejrůznější scénáře, např. fumigace budov, letišť, dopravních interiérů a citlivých materiálů. Rychlá účinnost fumigačního činidla je zejména důležitá pro vojenské účely (např. rychlá očista kontaminovaného bojového vozidla, letiště a zařízení sloužících k ochraně vojáků), ale také pro nečekané události v oblasti civilní (např. již dříve zmíněné teroristické útoky). Je zajímavé, že komerční činidla obsahující jako čistící složku pouze amoniak jsou velice účinné na látky třídy G, nicméně jsou inaktivní pro látky VX a HD (cit.<sup>77</sup>).

## 8. Materiálová kompatibilita s VPHP

Na úspěšnou likvidaci spor organického kontaminantu pomocí VPHP má vliv především koncentrace par peroxidu vodíku, doba expozice, teplota, vlhkost, případně výskyt kondenzace, ale také fyzikální a chemické vlastnosti materiálů, na nichž se spory nacházejí<sup>19,25</sup>. V literatuře lze nalézt řadu prací<sup>6,14,75,79</sup> zabývajících se právě studiem vlivu kontaminovaného povrchu na úspěšnou inaktivaci spor biologického indikátoru (*Bacillus stearothermophilus*) pomocí VPHP. Nejenom chemické složení daného materiálu, tedy jeho případná katalytická nebo adsorpční charakteristika směrem k plynnému peroxidu vodíku, ale také odlišnosti v jeho výrobě a jeho povrchovém ošetření, mají vliv na rezistenci testovaného organismu vůči tomuto dekontaminačnímu činidlu. Z uváděných dat vyplývá, že existuje jistá závislost mezi rychlostí inaktivace modelového mikroorganismu, drsností (pórovitostí) a smáčivostí daného povrchu<sup>75</sup>. VPHP je zejména účinný pro sterilizaci hladkých povrchů, proto se jako standardní testovací materiály pro stanovení účinnosti VPHP na inaktivaci daného mikroorganismu používají různé typy nerez oceli, dále Cr-Ni ocel a sklo<sup>75,79</sup>. V případě dekontaminace pórovitého materiálu, v němž se mohou spory ukrývat v kavitách a tím pádem být chráněny proti sporicidnímu činidlu, hraje významnou roli difuze peroxidu vodíku do daného materiálu<sup>73</sup>. Některé materiály mohou dokonce vykazovat samotný inhibiční efekt na daný mikroorganismus i při absenci dekontaminačního činidla (např. ethylen-propylen-dienové kaučuky). Na výše uvedené poznatky naráží ve své Směrnici pro průmysl Americký Úřad pro léčiva a potraviny (FDA), jenž konstatuje, že: „při navrhování jakéhokoliv aseptického procesu je nutné vybírat vhodné materiály, které vykazují dostatečnou odolnost (kompatibilitu), jsou snadno čistitelné a dekontaminovatelné. Při konstrukci daného aseptického procesu by měla být pozornost zaměřena především na vliv textury a porozity daných konstrukčních materiálů, na validaci daného dekontaminačního cyklu“<sup>75</sup>.

Ačkoliv byly úspěšně aplikace VPHP provedeny pro širokou řadu povrchů, toxikologické vyhodnocení takto ošetřených materiálů je prozatím velice omezené a odka-

zuje se jen na několik málo prací<sup>5,80</sup>. Peroxid vodíku vykazuje silnou cytotoxicitu (látka škodlivá pro buňky), proto reziduální zbytky této látky obsažené v ošetřených materiálech mohou vyvolat podráždění očí, pokožky, sliznice a v případě dlouhodobé inhalace akutní plicní edém. Evropská agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (OSHA) stanovuje expoziční limit pro peroxid vodíku na hodnotu 1 ppm, což odpovídá koncentraci 1,4 mg m<sup>-3</sup>. Právě z důvodu zabránění výše jmenovaným nežádoucím cytotoxickým účinkům peroxidu vodíku by měl být při volbě materiálů rovněž kladen důraz, vedle již výše zmíněné materiálové kompatibility s peroxidem vodíku a inaktivní charakteristiky, na účinnost aerace reziduálního peroxidu vodíku z těchto materiálů. Doposud provedené studie jsou zaměřeny především na polymerní materiály z důvodu jejich masivního užívání ve zdravotnictví. Permeace plynů do plastických materiálů je známa jako dvoukrokový proces, spočívající v rozpuštění plynu v tenkém filmu na povrchu materiálů a jeho následné difuzi skrz tento materiál. Bylo zjištěno, že u polyethylenu a polypropylenu dochází k velice nízké migraci peroxidu vodíku v těchto materiálech a lze tedy tyto materiály snadno aerovat. Naopak polystyren, polyuretan, polymethylmethakrylát (PMMA), poly(2-hydroxyethylmethakrylát) (HEMA), vykazují po standardní aeraci stále silnou cytotoxicitu. Jelikož jsou PMMA a HEMA používány pro výrobu hydrofilních kontaktních čoček a oči jsou velice citlivým orgánem, je nutné dávat při sterilizaci těchto materiálů pomocí VPHP veliký pozor. Kritickým materiálem je rovněž PVC, u nějž dochází k vysoké permeaci VPHP skrz tento materiál. Jelikož jsou jak PVC, tak výše jmenované polyolefiny využívány k výrobě obalů pro infuzní roztoky, které při kontaktu se silným oxidačním činidlem mohou podléhat nežádoucím degradačním (oxidačním) změnám, je nutné při dekontaminaci takovýchto materiálů pomocí VPHP dbát zvýšené opatnosti<sup>5</sup>.

## 9. Závěr

Užití par peroxidu vodíku, jakožto dekontaminačního činidla, je velice žádanou oblastí současného výzkumu. Hlavní orientace většiny aplikací je směřována především na dekontaminace povrchů od biologických agens, kde se VPHP jeví jako velice dobrá náhrada za doposud užívaná karcinogenní fumigační činidla, např. ethylenoxid nebo formaldehyd. V literatuře byla nalezena celá řada technických řešení VPHP dekontaminačního procesu a rovněž také popis již užívaných aplikací tohoto činidla. Informace o dekontaminaci povrchů od organických látek jsou minimální a omezují se pouze na několik málo informačních zdrojů.

Zavedení par peroxidu vodíku do oblasti biodekontaminace povrchů a prostorů ve farmaceutickém, zdravotnickém a potravinářském sektoru však s sebou přináší řadu nových požadavků. Především je nutné zajistit ochranu zdraví a bezpečnosti pro veškerý personál (páry peroxidu vodíku vykazují značnou cytotoxicitu). Kontrola by proto

měla zahrnovat jednak monitorování procesu pomocí senzoru příslušného pro páry peroxidu vodíku, který by byl schopen odhalit případný únik, ale rovněž by měla být přítomna zařízení pro okamžitou aeraci prostoru, pokud by to bylo nezbytné. Předměty, zařízení či prostory, které by měly být tímto činidlem dekontaminovány, by měly vykazovat jednak materiálovou kompatibilitu s peroxidem vodíku, a z důvodu úspěšné a rychlé dekontaminace by rovněž měly mít hladký povrch a jednoduchou strukturu.

*Tento projekt vznikl za podpory GA ČR (Grant 203/08/H032) a MPO ČR (Grant FT-TA 4/071).*

## LITERATURA

1. Favero M. S., Bond W. W., v knize: *Disinfection, Sterilization, and Preservation* (Block S. S., ed.), kap. 35. Lea & Febiger, Philadelphia 1991.
2. Block S. S., v knize: *Disinfection, Sterilization, and Preservation* (Block S. S., ed.), kap. 1. Lea & Febiger, Philadelphia 1991.
3. Fraise A. P., v knize: *Russell, Hugo & Aylliffe's Principles and Practice of Disinfection, Preservation & Sterilization* (Fraise A. P., Lambert P. A., Maillard J. Y., eds.), kap. 1. Blackwell Publishing, Oxford 2004.
4. Russell A. D., v knize: *Disinfection, Sterilization, and Preservation* (Block S. S., ed.), kap. 3. Lea & Febiger, Philadelphia 1991.
5. Ikarashi Y., Tsuchiya T., Nakamura A.: *Biomaterials* 16, 177 (1995).
6. Rogers J. V., Sabourin C. L. K., Choi Y. W., Richter W. R., Rudnicki D. C., Riggs K. B., Taylor M. L., Chang J.: *J. Appl. Microbiol.* 99, 739 (2005).
7. McDonnell G., Russell A. D.: *Clin. Microbiol. Rev.* 12, 147 (1999).
8. Rutala W. A., Weber D. J.: *Infect. Control Hosp. Epidemiol.* 20, 69 (1999).
9. Okumura T., Ninomiya N., Ohta M.: *Prehosp. Disaster Med.* 18, 189 (2003).
10. Jernigan D. B., Raghunathan P. L., Bell B. P., Brechner R., Bresnitz E. A., Butler J. C., Cetron M., Cohen M., Doyle T., Fischer M., Greene C., Griffith K. S., Guarner J., Hadler J. L., Hayslett J. A., Meyer R., Petersen L. R., Phillips M., Pinner R., Popovic T., Quinn C. P., Reefhuis J., Reissman D., Rosenstein N., Schuchat A., Shieh W. J., Siegal L., Swerdlow D. L., Tenover F. C., Traeger M., Ward J. W., Weisfuse I., Wiersma S., Yeskey K., Zaki S., Ashford D. A., Perkins B. A., Ostroff S., Hughes J., Fleming D., Koplan J. P., Gerberding J. L., and the National Anthrax Epidemiologic Investigation Team: *Emerg. Infect. Dis.* 8, 1019 (2002).
11. Klapes N. A., Vesley D.: *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 503 (1990).
12. Block S. S., v knize: *Disinfection, Sterilization, and Preservation* (Block S. S., ed.), kap. 9. Lea & Febiger, Philadelphia 1991.



13. U.S. Environmental Protection Agency: Compilation of Available Data on Building Decontamination Alternatives, EPA Contract No. 68-C-02-067 (U.S. EPA, 2005).
14. Hall L., Otter J. A., Chewins J., Wengenack N. L.: *J. Clin. Microbiol.* 45, 810 (2007).
15. Sappers G. M., Walker P. N., Sites J. E., Annous B. A., Eblen D. R.: *J. Food Sci.* 68, 1003 (2003).
16. Johnston M. D., Lawson S., Otter J. A.: *J. Microbiol. Methods* 60, 403 (2005).
17. French G. L., Otter J. A., Shannon K. P., Adams N. M. T., Watling D., Parks M. J., *J. Hosp. Infect.* 57, 31 (2004).
18. Kokubo M., Inoue T., Akers J.: *PDA J. Pharm. Sci. Technol.* 52, 228 (1998).
19. Unger-Bimczok B., Kottke V., Hertel Ch., Rauschnabel J.: *J. Pharm. Innov.* 3, 123 (2008).
20. Heckert R. A., Best M., Jordan L. T., Dulac G. C., Eddington D. L., Sterritt W. G.: *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 3916 (1997).
21. Bioquell: *Hydrogen Peroxide Vapour Biological Efficacy*. Bioquell, Andover 2003. <http://www.sebsa.org/BIOQUELL%20Biological%20Efficacy.pdf>, staženo 15. července 2009.
22. Forney Ch. F., Rij R. E., Denis-Arrue R., Smilanick J. L.: *HortScience* 26, 1512 (1991).
23. Fichet G., Comoy E., Duval Ch., Antloga K., Dehen C., Charbonnier A., McDonnell G., Brown P., Lasmézas C. I., Deslys J. P.: *Lancet* 364, 521 (2004).
24. Childers R. W., Cockerham C. C., Dixon M. S., Johnson J. W., Mielnik T. J., Steiner M. M. (American Sterilizer Company): US 5837193 (A61L 7/00).
25. Chung S., Kern R., Koukol R., Barengoltz J., Cash H.: *Adv. Space Res.* 42, 1150 (2008).
26. Dalmasso J., Mielnik T. (American Sterilizer Company): US 5460845 (A23B 9/30).
27. Watling D., Ryle C., Parks M., Christopher M.: *PDA J. Pharm. Sci. Technol.* 56, 291 (2002).
28. Roberts S., Khammo N., McDonnell G., Sewell G. J.: *J. Oncol. Pharm. Practice* 12, 95 (2006).
29. Mielnik T. J., Krieger E. W., Eddington D. L., Koss G. C. (Steris Inc.): US 7354551 (A61L 9/00).
30. Hill A. L. (Steris Inc.): US 2007/0253859; *Chem. Abstr.* 147, 491766 (2007).
31. Edwards S. J., Geist S. G., Steen P. A. (Steris Corporation): WO 98/57673 (A61L 2/24).
32. Adams N. M. T., Watling D. (Bioquell UK Limited): WO 03/082355 (A61L 2/18).
33. Watling D. (Microflow Limited): WO 00/74734 (A61L 2/20).
34. Adams N. M. T. (Bioquell UK Limited): WO 2007/012866, *Chem. Abstr.* 146, 190715 (2007).
35. Koubek E. (American Sterilizer Company): US 4512951, *Chem. Abstr.* 101, 43658 (1984).
36. Bier M. E. (American Sterilizer Company): US 4642165, *Chem. Abstr.* 106, 122302 (1987).
37. Khorzad D., Thrash R. J., Fischer J., Cullen T. F. (Pharmaceutical Systems): US 2003007916, *Chem. Abstr.* 138, 92160 (2003).
38. Hoshino M. (Dai Nippon Insatsu Kabushiki Kaisha): US 4296068 (B08B 3/12).
39. Blidschun B., Lierke E. G. (Kolbus GmbH & Co. KG): DE 3414268, *Chem. Abstr.* 104, 50132 (1985).
40. Voyten S. M., Bacik M. A., Adams P. R., Centanni M. A. (Steris Inc.): US 2005/0260096, *Chem. Abstr.* 143, 483276 (2005).
41. Campbell B. A. (Abtox, Inc.): EP 0456135 (A61L 2/14).
42. Penna T. Ch. V., Ferraz C. A. M., Cassola M. Á.: *Infect. Control Hosp. Epidem.* 20, 465 (1999).
43. Johnson & Johnson Medical, Inc.: *Compatibility of Medical Devices and Materials with Low-Temperature Hydrogen Peroxide Gas Plasma*. Johnson & Johnson Medical, Inc., Irvine 1997. <http://www.devicelink.com/mddi/archive/97/12/011.html>, staženo 28. července 2009.
44. Lopez A., Bozzi A., Mascolo G., Kiwi J.: *J. Photochem. Photobiol., A* 156, 121 (2003).
45. Beltrán F. J., Ovejero G., Rivas J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 883 (1996).
46. Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M.: *Water Res.* 36, 1034 (2002).
47. Swank R., Palaniappan S. (Tetra Laval Holdings & Finance, SA): US 6039922 (A61L 2/10).
48. Palaniappan S., Swank R., Erickson T., Lees J., Cicha J., Robertson M. (Tetra Laval Holdings & Finance): US 6056918 *Chem. Abstr.* 132, 307585 (2000).
49. Centanni M. A. (Steris Inc.): US 2005129571, *Chem. Abstr.* 43, 12356 (2005).
50. Cummings A. L., Young J. H., Makinen R. W. (American Sterilizer Company): US 4744951 (A61L 2/20).
51. Merianos J. J., Lieberman H. A., Login R. B. (GAF Chemicals Corporation): US 5008106, *Chem. Abstr.* 115, 142367 (1991).
52. Lin S. M., Swanzy J. A., Jacobs P. T. (Johnson & Johnson Medical, Inc.): US 5674450, *Chem. Abstr.* 127, 322836 (1997).
53. Jacobs P. T., Lin S. M., Chen X. (Ethicon, Inc.): EP 1473044 (A61L 2/20).
54. Carnes C. L., Klabunde K. J., Koper O., Martin L. S., Knappenberger K., Malchesky P. S., Sanford B. R. (United States Air Force): US 2004067159, *Chem. Abstr.* 140, 298882 (2004).
55. Yehuda N. B., Margalit E. (Pimi Marion Holdings, Ltd.): US 7147872 (A01N 37/16).
56. Grack S. J. (American Sterilizer Company): US 5139957, *Chem. Abstr.* 118, 116006 (1992).
57. Read D. M. (3M Innovative Properties Company): US 6790411, *Chem. Abstr.* 135, 37230 (2004).
58. McDonnell G. E., McVey I. F., Geanous M. (Steris Inc.): US 6936434 (C12Q 1/22).
59. Akai T., Shibata M., Nishino H. (Shikoku Kakoki Co., Ltd.): EP 0384535 (A61L 2/20).
60. Centanni M. A., Li Ch. Ch., Zhao D., Yu J. (Steris Inc.): US 7232545 (G01N 29/02).

61. Cummings A. L. (American Sterilizer Company): US 4843867 (A61L 2/00).
62. Thrash R. J., Cullen T. F., Khorzad D., Fischer J. (Pharmaceutical Systems, Inc.): US 6794649 (A61L 2/08).
63. Prieve J. F., Jacobs T. P., Lin S. M., Timmons R. B. (Ethicon, Inc.): US 6269680, Chem. Abstr. 131, 2532 (2001).
64. McVey I. F. (Steris Inc.): US 6875399 (A61L 2/00).
65. Van D. B. R., Zetter M. S., Miller K. L., Todd T. R. (UOP, Inc.): EP 744615, Chem. Abstr. 126, 42040 (1996).
66. Corveleyn S., Vandebossche G. M. R., Remon J. P.: Pharm. Res. 14, 294 (1997).
67. Adams D., Brown G. P., Fritz C., Todd T. R.: Pharm. Eng. 18, 1 (1998).
68. Nobis U. (Dillinger Stahlbau): EP 0882492 (B01D 53/86).
69. Dekato K., Smith D., Coler J., Jacobs P. (Ethicon Inc.): JP 11221443, Chem. Abstr. 131, 148437 (1999).
70. Martin A. (Bioquell UK Limited): US 7132083 (A62B 11/00).
71. Wirling-Niesing R., Cooray R., Durst M. (Schumacher'sche Fabrik GMBH & Co. KG): WO 88/04197 (B01D 53/36).
72. Hultman C., Hill A., McDonnell G.: Pharm. Eng. 27, 22 (2007).
73. Bounoure F., Fiquet H., Arnaud P.: Am. J. Health. Syst. Pharm. 63, 451 (2006).
74. Bässler H.-J., Nieth K. F., Herbig E.: Eur. J. Parenter. Sci. 1, 55 (1996).
75. Unger B., Rauschnabel U., Duthorn B., Kottke V., Hertel Ch., Rauschnabel J.: PDA J. Pharm. Sci. Technol. 61, 255 (2007).
76. Daughton Ch. G., Ternes T. A.: Environ. Health Perspect. 107, 907 (1999).
77. Wagner G. W., Sorrick D. C., Procell L. R., Brickhouse M. D., Mcvey I. F., Schwartz L. I.: Langmuir 23, 1178 (2007).
78. Castegnaro M., De Méo M., Laget M., Michelon J., Garren L., Sportouch M. H., Hansel S.: Int. Arch. Occup. Environ. Health 70, 378 (1997).
79. Sigwarth V., Stärk A.: PDA J. Pharm. Sci. Technol. 57, 3 (2003).
80. Müller H. J., Sommermeyer K., Cech F.: Hosp. Pharm. 10, 84 (2003).

**J. Švrček<sup>a</sup>, P. Kačer<sup>a</sup>, M. Kuzma<sup>b</sup>, A. Marhou<sup>a</sup>, L. Pánek<sup>c</sup>, and L. Červený<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, <sup>b</sup> Laboratory of Molecular Structure Characterization, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, <sup>c</sup> Block Co., Prague, Czech Republic): **Decontamination Technology Utilizing Hydrogen Peroxide Vapour**

A variety of decontamination techniques are utilized to remove biological and chemical contaminants from surfaces. Nevertheless, new physical and chemical methods and agents are still being developed. The main reason is toxicity of the common used agents. This review summarizes recent findings on a new promising decontamination agent, hydrogen peroxide vapour (VPHP), with almost ideal properties. Decontamination using VPHP has become the method of choice in pharmacy, biomedical applications and health care. The VPHP method is reliable, rapid, leaves no residues (decomposes into water and oxygen) and can be validated. So far only limited information has been published about decontamination of chemical and biologically active compounds using VPHP. The definitive knowledge of its action and the influence of various factors are yet to be discovered.

## METODA DVOUROZMĚRNÉ DIFERENČNÍ GELOVÉ ELEKTROFORÉZY (2-D DIGE) A JEJÍ VYUŽITÍ V PROTEOMICE

PAVEL VÍTÁMVÁS, KLÁRA KOSOVÁ,  
ZBYNĚK ŠKODÁČEK a ILJA TOM PRÁŠIL

*Oddělení genetiky a šlechtitelských metod, Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 06 Praha 6 – Ruzyně  
Prasil@vurv.cz*

Došlo 15.4.09, přijato 24.10.09.

Klíčová slova: 2-D DIGE, fluorescenční barviva CyDyes<sup>TM</sup>, kvantitativní porovnání proteinů, proteomika

### Obsah

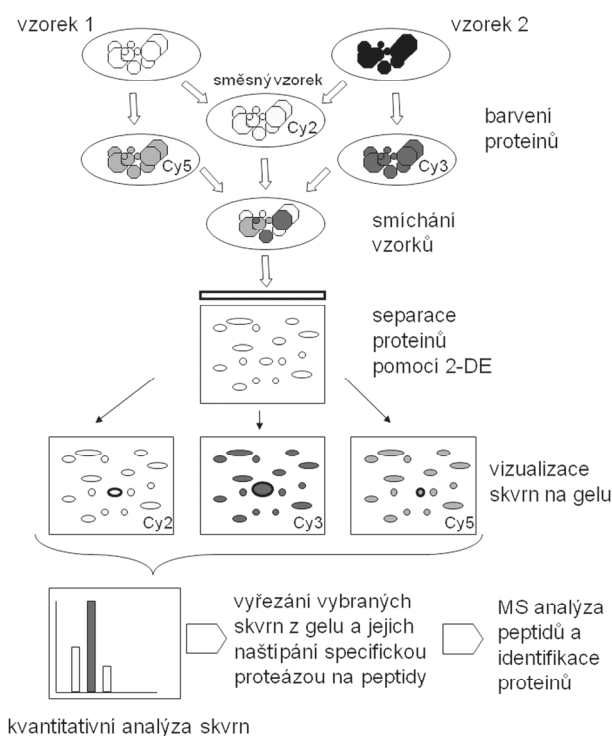
1. Úvod. Stručná charakterizace 2-D DIGE metody
2. Cyaninová fluorescenční barviva CyDyes<sup>TM</sup>
3. Barvení vzorků
4. Analýza DIGE gelů a identifikace proteinů
5. Výhody (a nevýhody) 2-D DIGE

### 1. Úvod. Stručná charakterizace 2-D DIGE metody

Dvourozměrná diferenční gelová elektroforéza (2-D DIGE) je moderní modifikace dvourozměrné gelové elektroforézy (2-DE)<sup>1–3</sup>, která využívá ke značení proteinových vzorků fluorescenčních barviv CyDyes<sup>TM</sup> (GE Healthcare, Little Chalfont, Velká Británie) a která byla vyvinuta v 90. letech 20. století<sup>4</sup>. O srovnání metody 2-D DIGE s jinými variantami 2-DE viz např.<sup>4–7</sup>. Užití až tří barviv CyDyes ke značení proteinových vzorků před jejich dělením umožňuje nanášet na jeden gel, resp. jeden proužek s imobilizovaným pH gradientem (IPG proužek) dva různé vzorky a navíc ještě směsný vzorek (obr. 1). Tento vzorek vznikne smísením všech vzorků, s nimiž pracujeme v daném experimentu, a slouží jako interní standard. Tak je výrazně eliminován problém kvantifikace proteinových skvrn v jednotlivých vzorcích, resp. problém opakovatelnosti dvourozměrných gelů, který je hlavním problémem klasické dvourozměrné elektroforézy. Možnost kvantitativně porovnávat dva vzorky v jednom gelu současně spolu s přítomností interního standardu představuje hlavní výhodu 2-D DIGE oproti 2-DE, kde se na jeden IPG proužek nanáší pouze jeden vzorek. 2-D DIGE tak umožňuje rozvíjet a realizovat strategii expresní a srovnávací proteomiky tím, že daleko precizněji porovnává a kvantifikuje změny v proteinové expresi u dvou rozdílných vzorků na jednom

gelu.

Shodně jako u 2-DE se vybrané proteiny, separované na gelu v tzv. proteinových skvrnách, identifikují hmotnostní spektrometrií (MS). O využití metod MS v proteomice viz např. cit.<sup>8</sup>. Na velkých gelech (24 cm velký IPG proužek) lze detegovat až několik tisíc nejčastějších proteinových skvrn v závislosti na vzorku. To už představuje významnou část proteomu, zvláště pokud se jedná o jeho určitou frakci – subproteom (jaderný, mitochondriální, plastidový, membránový, fosfoproteom apod.). V současnosti je 2-D DIGE jedna z vhodných a dostupných proteomických metod, která umožňuje nejen kvantifikovat a identifikovat tisíce proteinů najednou, ale také kvantifikovat různé post-translační modifikace těchto

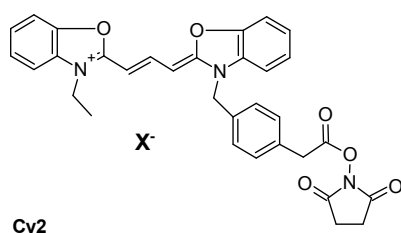


Obr. 1. Celkové schéma uspořádání proteomického experimentu s analýzou proteinů pomocí 2-D DIGE. Před dvourozměrnou elektroforézou se dva vzorky proteinů a jeden směsný vzorek použitý jako interní standard označí rozdílnou fluorescenční značkou pomocí CyDye barviv. Tyto vzorky se společně rozdělí na témže gelu a pak se analyzují při třech rozdílných vlnových délkách. Lze tak zjistit kvalitativní a kvantitativní rozdíly proteinových vzorků mezi sebou při minimalizaci problémů spojených s reprodukovatelností elektroforetických analýz. Vybrané skvrny vykazující rozdílnou kvantitu mezi vzorky se následně vyřezou z gelu a proteiny obsažené v jednotlivých skvrnách se identifikují hmotnostní spektrometrií

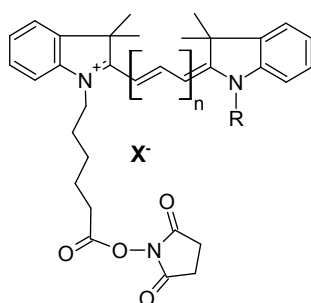
proteinů díky rozdílné pohyblivosti jejich skvrn na dvou-rozměrných gelech. Přehled proteomických metod je uveden např. v cit.<sup>9</sup>.

## 2. Cyaninová fluorescenční barviva CyDyes

Barviva CyDyes jsou nízkomolekulární cyaninová barviva používaná ke značení vzorků nanášených na jeden IPG proužek před isoelektrickou fokusací (IEF; 1. rozměr 2-D DIGE). Cyaninová barviva obsahují fluorofor, který způsobuje fluorescenci barviva. Jedná se o funkční skupinu na bázi aromatických heterocyklických struktur obsahujících vždy jeden či více atomů N, případně ještě atomy O nebo S jako heteroatomy – např. pyrol, indol, imidazol, pyridin, chinolin, thiazol. Tyto struktury jsou spojeny methinovými můstky a dohromady vytváří systém konjugovaných dvojných vazeb<sup>10</sup>. Cyaninová barviva se vyskytují i v přírodě – např. fykobilinová barviva sinic (*Cyanobacteria*), ruduch (*Rhodophyta*) a skrytěnek (*Cryptophyta*), červený fykoerytrin (u ruduch R-fykoerytrin), modrá barviva fykocyanin a allofykocyanin, která slouží jako sběrné fotosyntetické pigmenty<sup>11</sup> anebo bilinová (žlučová) barvi-



Cy2



Cy3

R - CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

n = 1

Cy5

R - CH<sub>3</sub>

n = 2

Obr. 2. Strukturální vzorce barviv Cy2, Cy3 a Cy5 pro minimální barvení podle <sup>4,13</sup> a jejich semisystematické názvy podle <sup>19</sup>: Cy2, (3-(4-karboxymethyl)fenylmethyl)-3'-ethylloxakarbo-cyaninhalid *N*-hydroxysukcinimidylester; Cy3, (1-(5-karboxypentyl)-1'-propylindokarbo-cyaninhalid *N*-hydroxysukcinimidylester; Cy5, (1-(5-karboxypentyl)-1'-methylindodikarbo-cyaninhalid *N*-hydroxysukcinimidylester; X<sup>-</sup> – halogenidový anion

va bilirubin a biliverdin, která vznikají v hepatocytech jako produkty degradace hemoglobinu<sup>12</sup>. Fluoroforem těchto přírodních cyaninových barviv jsou lineární tetrapyrolové struktury spojené methinovými můstky.

Naproti tomu barviva CyDyes byla připravena synteticky: barviva Cy3 a Cy5 byla poprvé připravena skupinou Ůnlü a spol.<sup>4</sup> z Carnegie Mellon University, kteří licenci na syntézu těchto barviv prodali firmě Amersham Biosciences, jež se posléze stala součástí firmy GE Healthcare. Tato firma později (viz např. cit.<sup>13</sup>) připravila třetí barvivo Cy2. V současnosti jsou všechna barviva Cy2, Cy3 a Cy5 registrovanou značkou firmy GE Healthcare. Molekula každého barviva CyDye se skládá ze tří částí – fluoroforu, spojovací části (tzv. linker) a reaktivní části, jež je nezbytná pro navázání barviva na určitý aminokyselinový zbytek v molekule proteinu vzorku (obr. 2).

Fluorofor tvoří u barviv Cy3 a Cy5 dvě indolová jádra spojená třemi (Cy3), resp. pěti (Cy5) methinovými skupinami CH; u barviva Cy2 je u obou indolových jader atom C v pozici β vzhledem k N nahrazen atomem O a obě heterocyklické struktury jsou spojeny rovněž třemi methinovými skupinami. Spojovací část je alifatický řetězec u barviv Cy3 a Cy5 a benzenové jádro u barviva Cy2. Reaktivní část se liší podle typu barviva, resp. cílového aminokyselinového zbytku (viz dále). Různá délka methinového řetězce ve fluoroforu je kompenzována odlišnou délkou postranního alifatického řetězce navázaného na fluorofor (ethyl u Cy2, *n*-propyl u Cy3, methyl u Cy5), díky čemuž je celková relativní molekulová hmotnost (Mr) všech tří barviv velmi podobná. Téměř shodná relativní molekulová hmotnost barviv je důležitá pro značení proteinů. Fluorofor barviva nese jednotkový náboj na N atomu heterocyklu; barviva jsou tedy běžně dostupná ve formě halidových solí.

Fluorescenční barviva CyDyes mají vzájemně se nepřekrývající absorpční a emisní spektra – viz specifikační listy k fluorescenčním barvivům CyDyes (GE Healthcare). Proto lze snímat samostatně jednotlivé vzorky. Barvivo Cy2, které se obvykle používá ke značení směšného vzorku používaného jako interní standard, emituje ve žluté oblasti viditelného spektra (absorpční maximum v dimethylformamidu (DMF) 491±3 nm; emisní maximum v DMF 506±5 nm). Barvivo Cy3 emituje v červené oblasti viditelného spektra (absorpční maximum v DMF 552±3 nm; emisní maximum v DMF 572±5 nm) a barvivo Cy5 má emisní maximum v modré oblasti viditelného spektra (absorpční maximum v DMF 648±3 nm; emisní maximum v DMF 669±5 nm). Barviva jsou citlivá na světlo, proto se uchovávají v tmavých tubách, a i při manipulaci s obarvenými vzorky a gely je třeba se vyvarovat jejich expozice na přímém světle. Další unikátní vlastnosti sady barviv CyDyes (Cy2, Cy3 a Cy5) je jejich téměř shodná relativní molekulová hmotnost Mr: Mr (Cy2 – kation) = 550,59; Mr (Cy3 – kation) = 582,76; Mr (Cy5 – kation) = 580,74. To znamená, že po navázání molekuly fluorescenčního barviva na molekulu proteinu se molekulová hmotnost komplexu protein-barvivo změní pro daný protein vždy o přibližně stejnou hodnotu, ať už se na daný

protein naváže barvivo Cy2, Cy3 nebo Cy5. Tato vlastnost barviv CyDyes je důležitá pro následnou identifikaci separovaných proteinů hmotnostní spektrometrií.

### 3. Barvení vzorků

Příprava vzorku pro 2-D DIGE se významně neliší od přípravy vzorku pro 2-DE (o přípravě vzorku pro 2-DE viz např. cit.<sup>14</sup>). Odlišný je pouze krok obarvení vzorku – označení proteinů ve vzorku fluorescenčním barvivem před smísením vybraných vzorků a jejich nanesením na IPG proužek. Pro správné kvantitativní obarvení vzorku je třeba stanovit koncentraci proteinů ve vzorku. K tomu lze využít některých klasických metod stanovení koncentrace proteinů, např. metody podle Bradfordové<sup>15</sup>, barvení proteinů pomocí amidočerně<sup>16</sup> atd. V naší laboratoři s výhodou používáme stanovení koncentrace proteinů pomocí kitu „2D Quant Kit“ (GE Healthcare, Piscataway, USA). Proteinový vzorek se před barvením rozpustí v tzv. lyzačním pufru, jehož základní složení se výrazně neliší od rehydratačního pufru používaného k rehydrataci IPG proužků před IEF a také k rozpouštění a ředění neznačených proteinových vzorků před 2-DE. Např. v manuálu GE Healthcare<sup>17</sup> je uvedeno doporučené složení lyzačního pufru 30 mM tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris), 7 M močovina, 2 M thiomočovina, 4 % (w/v) 3-[(3-cholamidopropyl)dimethylamonio]propan-1-sulfonát (CHAPS), pH 8,5.

Před barvením je zapotřebí barviva CyDyes nejprve rozpustit v čistém bezvodém DMF. Fluorescenční barviva se na protein váží kovalentní vazbou na určité aminokyseliny zbytky. Podle údajů firmy GE Healthcare jsou fluorescenční barviva CyDyes připravována ve formě reaktivního esteru s *N*-hydroxysukcinimidem (NHS), konjugátu s maleinimidem anebo ve formě hydrazidu, což umožňuje jejich kovalentní vazbu na primární aminoskupiny, thiolové skupiny anebo aldehydové skupiny. Rozlišují se dva způsoby barvení vzorku – tzv. minimální barvení (minimal labelling) a tzv. saturační barvení (saturation labelling)<sup>17–19</sup>. Barviva CyDyes ve formě esteru s *N*-hydroxysukcinimidem mohou vytvořit kovalentní amidovou vazbu s  $\epsilon$ -aminoskupinou lysinu při minimálním barvení anebo taktéž barviva ve formě konjugátu s maleinimidem tvoří kovalentní thioetherovou vazbu s thiolovou skupinou cysteinu při saturačním barvení. Při saturačním barvení je v tomto případě mechanismus vzniku kovalentní vazby mezi barvivem a proteinem odlišný: ke vzniku kovalentní vazby mezi thiolovou skupinou -SH cysteinu a mezi barvivem je využita dvojná vazba maleinimidu a ten se na rozdíl od *N*-hydroxysukcinimidu při reakci neuvolňuje. Při minimálním barvení se v ideálním případě váže jedna molekula fluorescenčního barviva na jednu molekulu proteinu, a to na aminokyselinu lysin. Lysin je poměrně často se vyskytující aminokyselina v proteinech. Při saturačním barvení se v ideálním případě váží molekuly fluorescenčního barviva na všechny zbytky aminokyseliny cysteinu v molekule proteinu, což je poměrně vzácná aminokyselina.

Po vazbě jedné molekuly barviva CyDye na lysin se celkový náboj proteinu (a tím i isoelektrický bod pI proteinu) nemění, neboť jeden kladný náboj lysinu je za podmínek buněčného pH nahrazen jedním kladným nábojem cyaninového fluoroforu barviva. U barviva používaného při saturačním barvení, které se váže na cystein (cysteinový zbytek nese při buněčném pH elektrický náboj), je jednotkový kladný náboj indolového jádra fluoroforu vykompenzován jednotkovým záporným nábojem sulfonové skupiny (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) navázané v poloze 5 na indolové jádro, čímž se celkový elektrický náboj barviva nemění. Proto se po navázání barviva celkový náboj komplexu barvivo-protein, a tedy i jeho isoelektrický bod v případě minimálního i saturačního barvení proteinů nemění. Minimální barvení se obvykle používá pro experimenty, u kterých není problém získat vzorek s dostatečnou koncentrací proteinů, většinou více než 30  $\mu$ g. Saturační barvení se naopak používá pro značení velmi vzácných vzorků, u kterých je problém s koncentrací proteinů, např. vzorky získané laserovou mikrodiskací tkáně (2,7 až 6,6  $\mu$ g/vzorek – viz<sup>20</sup>). Pro minimalizování případného preferenčního navázání jednoho druhu barviva na daný protein je doporučováno během experimentu prohodit Cy3 a Cy5 mezi biologickými opakováními. Spotřeba barviv je při metodě minimálního barvení opravdu velice nízká - na označení 50 mg proteinu je třeba jen 400 pmol barviva, zatímco u saturačního barvení je potřeba 100 nmol barviva na 5 mg proteinu. Komerčně dostupný kit pro saturační barvení od GE Healthcare obsahuje pouze barviva Cy3 a Cy5.

V případě minimálního barvení proteinových vzorků probíhá reakce navázání NHS esteru barviva na primární aminoskupinu mechanismem acylace primární aminoskupiny za uvolnění NHS. Konkurenční reakcí je ve vodných roztocích hydrolyza NHS esteru, jejíž rychlost však značně závisí na pH roztoku. Snížení pH roztoku nežádoucí hydrolyzu NHS esteru barviva značně urychluje. Proto se pro barvení doporučuje změřit pH hydratačního pufru, v němž je proteinový vzorek rozpuštěn, a případně ho zvýšit až na hodnotu 8,5 pomocí opatrného přidávání zředěného roztoku NaOH (50 mM). Je rovněž důležité, aby lyzační pufr, v němž probíhá minimální barvení, obsahoval pouze chaotropní činidla (močovina, thiomočovina) a detergenty nebo surfaktanty (CHAPS), které umožňují solubilizaci špatně rozpustných hydrofobních proteinů a zabraňují jejich precipitaci na IPG proužku. Naopak neměl by obsahovat amfolyty, jejichž primární aminoskupiny by byly konkurenční k primární aminoskupině lysinu při navázání barviva, a rovněž redukční činidla, např. dithiothreitol (DTT). Tato činidla se přidávají až do rehydratačního pufru, což je pufr, který je používán k rehydrataci IPG proužku a který se obvykle přidává ke vzorku rozpuštěnému v lyzačním pufru až po skončení barvení. Přidání rehydratačního pufru umožňuje také vzorek naředit na koncentraci vhodnou pro nanášení na IPG proužek.

Po inaktivaci nenavázaných barviv se jednotlivé vzorky s navázanými barvivy CyDyes smísí a společně se nanášejí na IPG proužek. K inaktivaci barviv stačí přídavek 1  $\mu$ l 10 mM lysinu k reakční směsi, kde dojde

k vyvázávání volného barviva na přidaný lysin. Isoelektrická fokusace a i následný 2. rozměr (separace na SDS-PAGE gelech) se od 2D SDS-PAGE neliší. Odlišná je pak následná detekce separovaných proteinů.

#### 4. Analýza DIGE gelů a identifikace proteinů

K detekci a vyhodnocení separovaných proteinů se využívá laserový fluorescenční scanner nebo fluorescenční CCD-kamera. Speciálním softwarem (např. programy DeCyder od GE Healthcare nebo PDQuest od Bio-Rad, Hercules, USA) se provádí kvalitativní hodnocení na základě hodnot pI a MW a kvantitativní hodnocení proteinových skvrn.

Data získaná densitometrickou analýzou proteinových skvrn představují velice robustní vícedimenzionální soubory dat, kde hodnocená veličina – hustota proteinových skvrn, je proměnnou závisící na větším počtu nezávisle proměnných. K hodnocení tohoto typu dat se používá nejčastěji shluková (klastrová) analýza nebo analýza hlavních komponent. Při metodě hlavních komponent se počet nezávisle proměnných redukuje na menší počet nově konstruovaných proměnných, což někdy může výrazně ovlivnit variabilitu daného souboru dat, a tím i správné klastrování dat<sup>21</sup>.

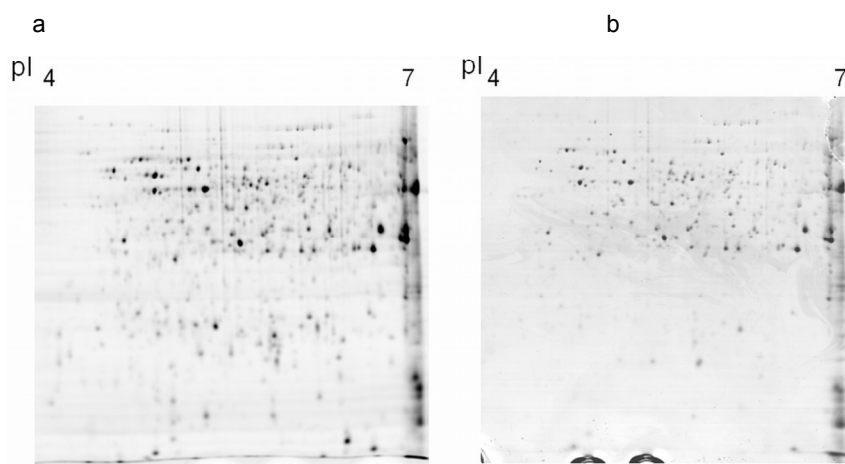
Soubor barviv používaných pro minimální (i saturační) barvení zvyšuje hmotnost značeného proteinu ve všech případech o velmi podobnou hodnotu. V případě minimálního barvení se hmotnost proteinu značeného Cy2 zvyšuje o 434 Da, hmotnost stejného proteinu značeného Cy3 se zvyšuje o 466 Da a v případě značení Cy5 se jedná o 464 Da; v případě saturačního barvení se hmotnost proteinu po označení Cy3 zvyšuje o 686 Da, po označení Cy5 o 684 Da. Tato vlastnost barviv CyDyes je důležitá pro správnou identifikaci stejných proteinů značených různými

barvivy pomocí MS. S využitím MS lze v zásadě vybrat a identifikovat všechny viditelné separované proteinové skvrny na gelu. Avšak pro velké množství skvrn (několik tisíc) a často i kvůli vyšší ceně za identifikaci jednoho proteinu na doporučeném tandemovém MS (MS/MS; např.<sup>22</sup>) je nutné zúžit výběr proteinových skvrn vhodných pro MS/MS identifikaci. Proteinové skvrny vhodné pro identifikaci se většinou selektují na základě analýzy hlavních komponent nebo analýzy rozptylu, kdy se vybírají např. skvrny, které se svou hustotou liší např. minimálně 1,5krát ( $P = 0,05$ ) aspoň v jedné variantě experimentu.

Pro vyřezávání vybraných proteinů je třeba gely dobarvit (tzv. post-staining) např. barvivy Deep Purple Total Protein Stain (GE Healthcare, Little Chalfont, Velká Británie) nebo stříbrem ( $\text{AgNO}_3$ ) či Coomassie Brilliant Blue G-250 proto, aby byly skvrny detegovatelné např. CCD kamerou. Následně se pomocí trypsinu vyřezané proteiny naštipou na peptidy, které se identifikují metodou MS (např. MALDI-TOF/TOF, LC-MS/MS) a prohledáním proteinových a EST (Expressed Sequence Tag) databází vhodným programem (např. MASCOT, www.matrixscience.com). Identifikované proteiny se následně charakterizují dle jejich molekulární a biologické funkce či výskytu pomocí vhodných internetových nástrojů (např. www.geneontology.org, www.genome.jp/kegg; www.uniprot.org) či prohledáním vědecké literatury.

#### 5. Výhody (a nevýhody) 2D-DIGE

Nevýhodou 2-D DIGE, oproti „klasické“ 2-DE, jsou vyšší počáteční náklady na pořízení fluorescenčního scanneru nebo CCD kamery a dále pak na pořízení fluorescenčních barviv CyDyes pro označení proteinových vzorků. Tato investice se vrátí díky tomu, že metoda 2-D DIGE oproti klasické 2-DE umožňuje, při stejném množ-



Obr. 3. Srovnání detekce proteinových skvrn pomocí CyDye a stříbra. Proteiny byly rozděleny na 24 cm IPG proužcích (Bio-Rad) a 12,5 % polyakrylamidových gelech. a) proteiny vizualizované pomocí Cy2, 30  $\mu\text{g}$  proteinů, b) proteiny vizualizované pomocí stříbra, 250  $\mu\text{g}$  proteinů

ství vzorků, provádět daleko menší počet elektroforetických analýz. Tím se výrazně snižuje doba a množství elektroforéz nutných pro daný experiment. Současná analýza dvou vzorků na jednom a tom samém gelu spolu s interním standardem navíc značně usnadňuje kvantitativní porovnávání jednotlivých proteinových vzorků a také do značné míry přispívá k řešení problému reprodukovatelnosti 2-DE gelů. Díky existenci interního standardu je možné vynechat technické opakování biologického vzorku, které je jinak nutné minimálně třikrát opakovat. Pro srovnání, v naší laboratoři bylo nutné pro 6 odrůd pšenice, odebíraných ve čtyřech rozdílných termínech pokusu a po třech biologických opakováních (tj. pro 72 vzorků), provést 36 DIGE, zatímco u klasicky barvených gelů by bylo nutné provést minimálně 216 2-DE (72 × 3) (obr. 3).

Další velkou výhodou je vysoký dynamický rozsah a citlivost 2-D DIGE. Barvení pomocí barviv CyDyes umožňuje detegovat jen 125 pg proteinu a kvantifikovat proteiny, jejichž koncentrace se liší v rozsahu více než 4 řádů. Naproti tomu barvením stříbrem lze detegovat 1 až 60 ng proteinu a to v menším než stonásobném dynamickém rozsahu ([www4.gelifesciences.com](http://www4.gelifesciences.com)).

Jistou nevýhodou 2D-DIGE je závislost značení proteinových vzorků na přítomnosti určitých aminokyselinových zbytků. Je celkem logické, že při použití techniky minimálního barvení nelze detegovat proteiny, které ve svých molekulách neobsahují lysin, a naopak při saturačním barvení nelze detegovat proteiny, které nemají cystein.

#### Seznam použitých zkratk

2-D DIGE	dvourozměrná diferenční gelová elektroforéza
2-DE	dvourozměrná gelová elektroforéza
CHAPS	3-[(3-cholamidopropyl) dimethylamonio]propan-1-sulfonát
DMF	dimethylformamid
DTT	dithiothreitol
IEF	isoelektrická fokusace
IPG proužek	proužek obsahující polyakrylamidový gel s imobilizovaným pH gradientem
LC	kapalinová chromatografie
MALDI-TOF/TOF	tandemový hmotnostní spektrometr (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – tandem Time Of Flight)
MS	hmotnostní spektrometrie
NHS	N-hydroxysukcinimid
pI	isoelektrický bod
SDS-PAGE	polyakrylamidová gelová elektroforéza s využitím dodecylsulfátu sodného
Tris	tris(hydroxymethyl)aminomethan

*Tato práce byla podpořena projekty MŠMT OC08066, MZe 0002700604 a GA ČR GP522/09/P621.*

#### LITERATURA

- Klose J.: *Humangenetik* 26, 231 (1975).
- O'Farrell P.H.: *J. Biol. Chem.* 250, 4007 (1975).
- Scheele G. A.: *J. Biol. Chem.* 250, 5275 (1975).
- Ünlü M., Morgan M. E., Minden J. S.: *Electrophoresis* 18, 2071 (1997).
- Bouchal P., Kučera I.: *Chem. Listy* 97, 29 (2003).
- Kovářová H.: *Chem. Listy* 99, 886 (2005).
- Thelen J.J., v knize: *Plant Proteomics*, (Šamaj J., Thelen J. J., ed.), str. 1. Springer-Verlag, Berlin 2007.
- Řehulka P., Řehulková H., Chmelík J.: *Chem. Listy* 101, 279 (2007).
- Chmelík J.: *Chem. Listy* 99, 883 (2005).
- IUPAC Compendium of chemical terminology. 2nd Edition (1997) – <http://www.iupac.org/goldbook/C01487.pdf> – staženo 10.3. 2009
- Kalina T.: *Systém a vývoj sinic a řas*. Skriptum PřF UK, Karolinum, Praha 1994.
- Murray R. K., v knize: *Harperova biochemie*, (Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W., ed.), str. 354, 2. vydání. Nakladatelství H+H, Praha 1998.
- Tonge R., Shaw J., Middleton B., Rowlinson R., Rayner S., Young J., Pognan F., Hawkins E., Currie I., Davison M.: *Proteomics* 1, 377 (2001).
- Váňa P., Šmarda J.: *Chem. Listy* 98, 1130 (2004).
- Bradford M. M.: *Anal. Biochem.* 72, 248 (1976).
- Schaffner W., Weissman C.: *Anal. Biochem.* 56, 502 (1973).
- GE Healthcare: *Amersham CyDye DIGE flours (minimal dyes) for Ettan DIGE*. Product Booklet, GE Healthcare, Little Chalfont 2009.
- GE Healthcare: *Amersham CyDye DIGE Fluor Labeling Kit for Scarce Samples*. Product Booklet, GE Healthcare, Little Chalfont 2009.
- Marouga R., David S., Hawkins E.: *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 669 (2005).
- Kondo T., Seike M., Mori Y., Fujii K., Yamada T., Hirohashi S.: *Proteomics* 3, 1758 (2003).
- Yeung K. Y., Ruzzo W. L.: *Bioinformatics* 17, 763 (2001).
- Renaut J., Hausman J.-F., Wisniewski M. E.: *Physiol. Plant.* 126, 97 (2006).

**P. Vítámvás, K. Kosová, Z. Škodáček, and I. T. Prášil** (*Department of Genetics and Plant Breeding, Crop Research Institute, Prague*): **The Method of Two-Dimensional Differential Gel Electrophoresis and Its Application in Proteomics**

Two-dimensional differential gel electrophoresis (2-D DIGE) is a modification of the well-known two-dimensional method (2-DE). The new method enables

separation of two protein samples on one 2-D gel thus avoiding problems associated with reproducibility of 2-D gels and makes it possible to compare different samples. The only extra step in 2-D DIGE is sample labelling with cyanine fluorescent dyes (CyDyes<sup>TM</sup>). Two types of labelling are used: with succinimidyl esters and with maleimide derivatives of the dyes to label lysine and cysteine residues, respectively. For detection and quantification of protein spots in gels, a special fluorescent scanner or

a CCD camera are required. From densitometric analysis of 2-D DIGE gels, sets of multidimensional data are obtained, which are then analysed by statistical methods. Protein spots can be cut from 2-D DIGE gels and further analysed by MS. The 2-D DIGE method affords much better quantification of proteins in samples. The separation of two samples at a time leads to a large reduction in the used amount of 2-D gels.



JUBILEJNÍ 20. CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ KONFERENCE S MEZINÁRODNÍ ÚČASTÍ

## APROCHEM 2011

TECHNOLOGIE • ROPA • PETROCHEMIE • POLYMERY • BEZPEČNOST • PROSTŘEDÍ  
11. – 13. DUBEN 2011 • KOUTY NAD DESNOU • JESENÍKY • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ

APROCHEM 2011 • PCHE • Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6  
T/F: 220 518 698, M: 607 671 866 • E: pche@csvts.cz • www.aprochem.cz  
Připravuje PCHE s ČSPCH, ČSCH, ČSCHI, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR.

## ODPADOVÉ FÓRUM 2011

6. ROČNÍK ČESKO-SLOVENSKÉHO SYMPOSIA  
VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

OZE 2011 • 2. ročník konference **ALTERNATIVNÍ ENERGIE**

13. – 15. DUBEN 2011 • KOUTY NAD DESNOU • JESENÍKY • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ

Připravuje CEMC – České ekologické manažerské centrum, Jevanská 12, 100 31 Praha 10  
T: 274 784 448, 723 950 237 • F: 274 775 869 • E: symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz

DOPROVODNÉ TECHNICKÉ VÝSTAVKY. FIREMNÍ PREZENTACE A LOGA  
v tištěných materiálech a na CD ROM

1. Cirkulář v září 2010. Přihlášky přednášek do 15. 1. 2011. Plná znění do 15. 3. 2011.
2. Cirkulář s Programem v únoru 2011. Přihlášky účasti budeme prosit do 31. 3. 2011.

Registrace na jedné akci umožní účast na obou za výhodných podmínek.  
Nepřehlédněte místo konání opět v Koutech nad Desnou, Jeseníky. Sledujte web.

Zveme Vás k účasti a těšíme se na společné setkání.



## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### VYUŽITÍ BIOETHANOLU JAKO POHONNÉ HMOTY VE FORMĚ PALIVA E85

ZLATA MUŽÍKOVÁ, MILAN POSPÍŠIL  
a GUSTAV ŠEBOR

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
zlata.muзикova@vscht.cz*

Došlo 27.6.08, přijato 8.1.10.

Klíčová slova: ethanol, biopalivo, E85, tlak par, fázová stabilita

#### Úvod

##### Využití bioethanolu

Ethanol nachází v současné době využití jako palivo pro spalovací motory. Pokud je vyrobený z biomasy, tedy z obnovitelného zdroje uhlíku, řadí se mezi tzv. biopaliva a jeho využití je legislativně podporováno. Způsobů využití bioethanolu jako paliva pro spalovací motory je několik. Ve směsi s uhlovodíky se používá jako palivo pro zážehové nebo vznětové motory, jejichž označení je uvedeno v tabulce I. Reakcí ethanolu s isobutenem lze vyrobit ETBE (ethyl-*tert*-butylether) a ten použit jako biosložku automobilových benzinů až v množství 15 obj.%. Reesterifikací rostlinných olejů ethanolem lze vyrobit ethylestery těchto olejů, které se mohou mísit s motorovou naftou pro vznětové motory. Je možné se setkat i se směsí ethanolu a nafty (tzv. E-diesel) zejména u těžkých nákladních aut a zemědělské techniky. Ethanol v motorové naftě příznivě ovlivňuje složení emisí. E-diesel obsahuje cca 10 obj.% ethanolu, který může být bezvodý i azeotropický (96%). Další variantou je tzv. palivo E95 pro vznětové motory, kde je ethanol zastoupen z 95 obj.% a zbytek tvoří zlepšující přísady upravující zejména mazivost a cetanové číslo.

Ethanol má totiž řadu nevýhod při použití ve vznětovém motoru a to velmi nízké cetanové číslo, nízkou viskozitu a větší těkavost oproti motorové naftě. Použití směsí ethanolu a motorové nafty je však zatím minimální.

##### Zdroje bioethanolu

V současné době je výroba bioethanolu z potravinářských surovin (bioethanol I. generace), jako je např. obilí nebo cukrová třtina, postupně nahrazována výrobou ze surovin, které nekonkurují jejich potravinářskému využití. Díky moderním technologiím je dnes možné zpracovávat prakticky jakoukoliv biomasu obsahující polysacharidy, včetně různých odpadních produktů ze zemědělství (sláma), z dřevního průmyslu (zbytky dřeva) nebo ze starého papíru. Ethanol vyrobený z nepotravinářských surovin se označuje jako bioethanol II. generace. Cenově výhodným postupem výroby ethanolu z lignocelulosity (dřevní odpad) se např. ukazuje být enzymatická hydrolýza biomasy a následná fermentace sacharidů. Tato technologie je téměř o polovinu levnější než výroba ethanolu kvašením kukuřice nebo cukrové řepy<sup>1</sup>.

##### Odvodnění bioethanolu

Proces výroby bioethanolu zahrnuje kromě úpravy a fermentace vstupní biomasy dále destilaci a sušení (odvodnění) ethanolu. Destilací lze získat přibližně 96% ethanol, který však obsahuje nežádoucí vodu a teprve následným odvodněním na molekulových sítích nebo odvodněním s využitím semipermeabilních membrán dosahuje kvality bezvodého absolutního ethanolu (99,7 obj.%), který je možné používat dále jako složku paliva pro spalovací motory.

Přidávání bioethanolu resp. obecně kyslíkatých látek do benzínu umožňuje, mimo jiné, snížit celkový obsah aromatických uhlovodíků v benzínu a pozitivně ovlivňuje oktanové číslo. Aromáty jsou všeobecně považovány za škodlivé látky, které při spalování v motorech nepříznivě ovlivňují výsledné emise, ale současně představují jednu z vysokooktanových složek benzínu. Ethanol nebo jeho derivát ETBE jakožto látky s vysokým oktanovým číslem tak dovolují výhodně nahrazovat méně žádanou složku benzínů – aromáty.

Tabulka I  
Směsi ethanolu a benzínu používané v zážehových motorech

Označení	E5	E10	E22	E85	E100
Ethanol, obj.%	0–5	10	20–24	70–85	100

### Použití bioethanolu ve světě

Využití bioethanolu jako motorového paliva je ve světě stále frekventovanější. Mimo tradiční země, Brazílii a USA, kde se lze setkat se směsami E10, E22, E85 i E100, se postupně jeho používání rozšiřuje i do zemí EU. V Evropské unii je obsah ethanolu v běžných motorových benzinech omezen legislativou na 5 obj.% a celkový obsah kyslíku pak na 2,7 hm. %. Používání benzínu s max. 5 obj.% ethanolu není upraveno žádnou zvláštní normou a tak se kvalita řídí předpisem EN 228. Ve větším měřítku se biolih využívá pouze ve Švédsku, kde jako první v Evropě zavedli používání automobilů typu FFV (Flexible Fuel Vehicle) schopných spalovat směsi E85 s vysokým podílem ethanolu. Ve Francii, Španělsku, na Slovensku a v Polsku nachází ethanol uplatnění i ve formě ETBE.

### Použití bioethanolu v České republice

V České republice upravuje použití ethanolu jako kyslíkaté složky automobilového benzínu předpis ČSN EN 228 (Motorová paliva-Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení, 2004), který povoluje přídavek bioethanolu v množství do 5 obj.% Vlastnosti paliva E85 upravuje předpis ČSN EN 65 6512 (Motorová paliva – Ethanol E85 – Technické požadavky a metody zkoušení, 2006). Jeho masovějšímu využití však brání především jeho vysoká výrobní cena, která bez dotací není schopná konkurovat klasickým ropným palivům.

### Problém vody v ethanolu

Pro mísení ethanolu do automobilových benzinů je nutno používat bezvodý (absolutní) ethanol, neboť jinak hrozí oddělení vodno-ethanolové fáze<sup>2</sup>. Výjimku tvoří palivo E100, kde lze použít „azeotropický“ ethanol obsahující 4 obj.% vody. Palivo E100 je však možné používat

pouze při teplotách vyšších než 15 °C nebo musí být automobil vybaven přídavným zařízením, neboť ethanol se díky svému vysokému výparnému teplu obtížně vypařuje. Za nižších teplot tak může nastat problém se startováním, a proto se využití tohoto paliva zatím omezuje do zemí s teplejším klimatem, jako je Brazílie a Argentina. Palivářské využití ethanolu v těchto zemích je podmíněno také dostupností levné suroviny (kukuřice, cukrová třtina) na jeho výrobu.

### Optimalizace podmínek spalování

Pro směsi s obsahem ethanolu nad 5 obj.% je nutné při spalování optimalizovat poměr palivo/vzduch, který je ovlivněn obsahem kyslíku v benzínu. Pro směsi s vyšším obsahem ethanolu proto byla vyvinuta technologie Flexi Fuel, která je schopná reagovat na proměnný obsah ethanolu v benzínu. Vozidla označená Flexi Fuel jsou vybavena čidlem, které zaznamenává obsah ethanolu v benzínu a následně upravuje podmínky spalování<sup>3,4</sup>.

### Požadavky na bioethanol a palivo E85

Při použití ethanolu jako složky motorového paliva je nutné se vypořádat s několika problémy, které jsou způsobeny rozdílnou chemickou povahou ethanolu a uhlovodíků. Mezi ty hlavní patří:

- tlak par,
- rozpustnost vody,
- fázová stabilita,
- materiálová kompatibilita,
- korozivita.

Nízký tlak par čistého ethanolu je nutné upravit vhodnou benzinovou frakcí. Zvýšená rozpustnost vody ve směsi E85 v důsledku přítomnosti ethanolu pak může zapříčinit rozpad směsi na dvě nemísitelné fáze, horní čistě uhlovodíkovou a spodní vodno-ethanolovou fázi, a může být

### Tabulka II

Vybrané vlastnosti ethanolového paliva E85 dle ČSN EN 656512

Vlastnost	Meze	
	min.	max.
Oktanové číslo výzkumnou metodou	95,0	--
Obsah vody, obj.%	--	0,3
Obsah etherů s 5 a více C atomy, obj.%	--	5,2
Obsah vyšších alkoholů C3–C8, obj.%	--	2,0
Obsah methanolu, obj.%	--	1,0
Obsah ethanolu + vyšší alkoholy, obj.%	75 (letní) 70 (zimní)	85 85
Obsah benzínu Super 95 dle ČSN EN 228, obj.%	14 (letní) 14 (zimní)	22 (letní) 30 (zimní)
Tlak par RVP, kPa	35 (letní) 50 (zimní)	60 (letní) 100 (zimní)
Konec destilace, °C	--	210

příčinou zvýšené korozivity paliva. Materiálová nekompatibilita pak souvisí s polárním charakterem ethanolu.

Ethanol určený pro mísení s benzinem jako palivo pro zážehové motory musí v ČR splňovat požadavky na kvalitu dle ČSN 65 6511 (Motorová paliva – Ethanol jako složka automobilových benzinů – Technické požadavky a metody zkoušení, 2008). Ethanol musí být bezvodý (max. obsah vody 0,3 obj.%) a musí být denaturován. Jako denaturační prostředek se používá benzin Natural 95 v množství 2–4 obj.% Obsah ethanolu před denaturací je stanoven na min. 99,7 obj.%, po denaturaci pak min. 95,6 obj.% Ethanol musí dále vykazovat minimální požadovanou hustotu  $791 \text{ kg m}^{-3}$ . Požadavky na vlastnosti paliva E85 jsou definovány vlastní technickou normou ČSN EN 65 6512, vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tab. II.

Obsah ethanolu v palivu E85 se v závislosti na ročním období (tj. klimatických podmínkách) pohybuje v intervalu 70–85 obj.%. Důležitou charakteristikou paliva pro zážehový motor je tlak par. V palivářském oboru se používá tlak par dle Reida tzv. RVP (Reid Vapour Pressure), který udává tlak par paliva při teplotě  $37,8 \text{ }^\circ\text{C}$  a při poměru kapalina:pára = 1 : 4 (objemově). V letním období je požadován nižší tlak par RVP paliva (35–60 kPa) než v období zimním (50–100 kPa) a také obsah ethanolu je uzpůsoben těmto podmínkám (viz tab. II). Ethanol jako čistá látka má nízký tlak par (RVP = 17 kPa) a velké výparné teplo (viz

tab. III), a proto se za nízkých okolních teplot jen velmi obtížně odpařuje. V zimním období je proto povoleno přidávat k ethanolu až 30 obj.% benzínu tak, aby byla zajištěna dobrá startovatelnost vozidel za nízkých teplot. Tento problém je naznačen na obr. 1, kde jsou porovnány hodnoty tlaku par paliv za různých teplot a vyznačena mez minimálního tlaku par požadovaného pro dobrou startovatelnost vozidla ( $5 \text{ kPa}$ )<sup>4</sup>. Pro čistý ethanol se tlak par při teplotách okolo  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  pohybuje pod vyznačenou mezí a zážeh paliva se iniciuje jen velmi obtížně. Těkavost methanolu (viz obr. 1) je vyšší než těkavost ethanolu, dostatečný tlak par má ještě okolo teploty  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . V našich klimatických podmínkách je však nutno zajistit dobrou startovatelnost alespoň do  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Experimentální část

### Použité látky

MTBE (98%), ETBE (97%), automobilové benziny Natural 95 a Natural 91 a benzinové frakce z produkce České rafinérské a.s. Benzin Natural 91 neobsahoval žádné kyslíkaté látky. Benzin Natural 95 obsahoval přibližně 11 hm.% MTBE.

Použité čisté chemikály: pentan (Penta a.s., kvalita p.a.), aceton (Penta a.s., kvalita p.a.) a ethanol (Merck, kvalita absolutní).

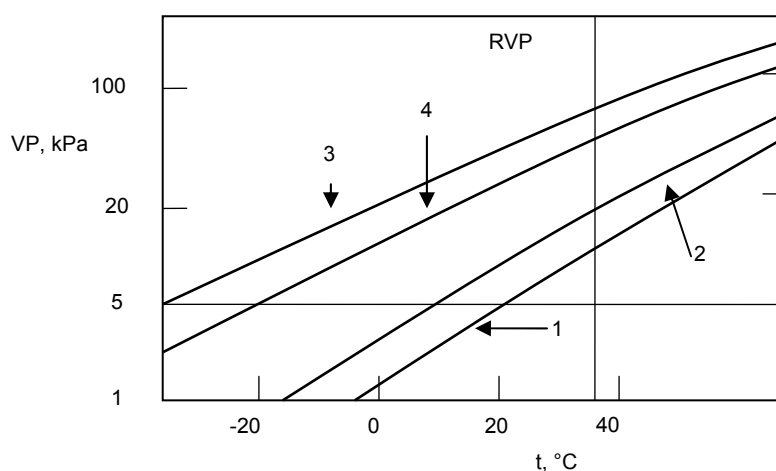
### Postupy měření

Tlak par. Stanoven na automatickém přístroji dle postupu popsaném v ASTM D6378-03 (Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure – VPX of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon-Oxygenate Mixtures – Triple Expansion Method metodou

Tabulka III

Porovnání vybraných vlastností ethanolu a benzínu

Vlastnost	Benzin C <sub>4</sub> –C <sub>12</sub>	Ethanol
Bod varu, $^\circ\text{C}$	30–215	78,3
Tlak par RVP, kPa	45–90	17
Výparné teplo, $\text{kJ kg}^{-1}$	335	855
Výhřevnost, $\text{MJ kg}^{-1}$	44	29



Obr. 1. Tlak par v závislosti na teplotě. Tlak par VP ethanolu (1), methanolu (2), zimního (3) a letního benzínu (4) v závislosti na teplotě s vyznačením limitu startovatelnosti  $5 \text{ kPa}$  (upraveno z cit.<sup>4</sup>). Hodnota RVP se nachází při teplotě  $37,8 \text{ }^\circ\text{C}$  a je vyznačena svislou čarou

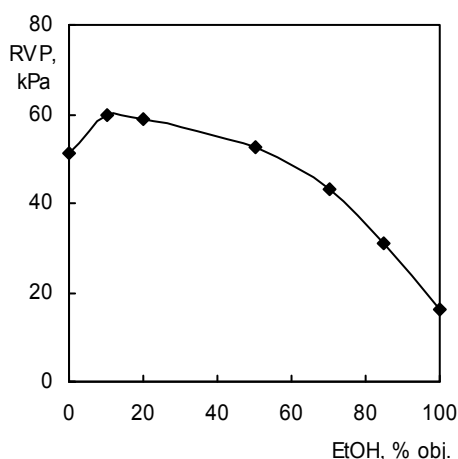
dvojitého nástřiku oproti vakuu a při dodržení objemového poměru kapalina : pára 1 : 4 a teploty 37,8 °C. Tento tlak par je ekvivalentní tlaku par dle Reida.

Rozpustnost vody v liho-benzinových směsích. Stanovena jako bod zákalu resp. separace fází při řízeném ochlazení vzorku dle postupu uvedeném v ASTM D6422-99 (Standard Test Method for Water Tolerance (Phase Separation) of Gasoline-Alcohol Blends).

## Výsledky a diskuse

### Optimalizace tlaku par paliva E85

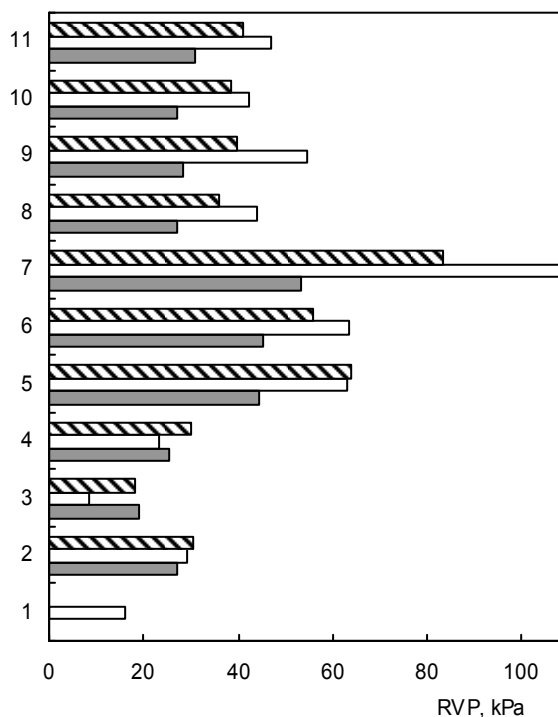
U benzinových směsí s obsahem ethanolu do 20 obj.% dochází vlivem mísení k nežádoucímu nárůstu tlaku par<sup>5</sup> v důsledku tvorby azeotropu mezi ethanolem a uhlovodíky (obr. 2). I když samotný ethanol má velmi nízký tlak par, tak díky tvorbě azeotropu dochází při jeho přidání do benzínu k nárůstu tlaku par, jehož velikost závisí především na množství ethanolu a na uhlovodíkovém složení benzínu, pohybuje se obvykle v rozmezí 3–7 kPa. S tímto nárůstem hodnoty RVP je nutné počítat při přípravě uhlovodíkového základového benzínu určeného pro přípravu směsí s nízkým obsahem ethanolu. U paliva E85 nastává zcela opačná situace s tlakem par. Z obr. 2 je patrné, že v oblasti koncentrací ethanolu v benzínu 60–100 % se tyto směsi chovají prakticky dle Raoultova zákona a výsledný tlak par směsi je dán součtem koncentračních příspěvků obou složek. Nízký tlak par ethanolu (RVP = 17 kPa) je v tomto případě nutno zvyšovat přidávkou uhlovodíkové složky, která má dostatečně velkou těkavost



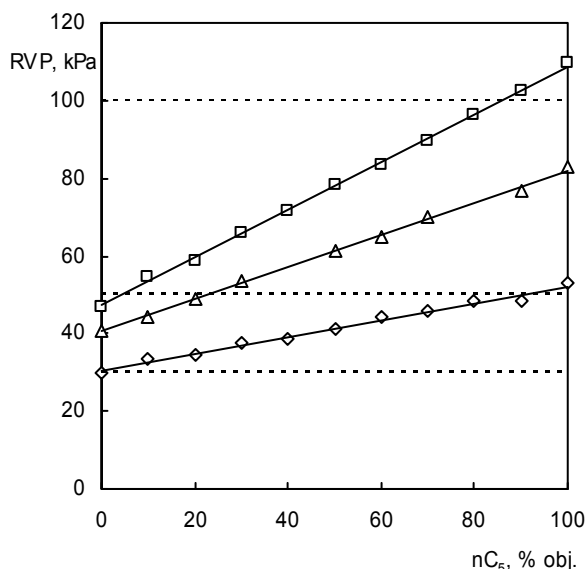
Obr. 2. Tlak par směsí ethanolu a benzínu. Tlak par RVP směsí ethanolu (EtOH) a automobilového benzínu Natural 91

(tlak par) tak, aby byly splněny požadavky na minimální těkavost paliva E85 (viz tab. II). Z obr. 2 je vidět, že při přípravě směsi E85 (85 % ethanolu) z benzínu o tlaku par RVP 51 kPa se dosáhne tlaku par RVP pouze 31 kPa. Minimální požadovaný tlak par RVP paliva E85 je však 35 kPa (viz tab. II). Zvýšením obsahu benzínu ve směsi na 20 obj.% se dosáhne požadované minimální hranice tlaku par RVP 35 kPa, dalším zvýšením obsahu benzínu na 30 obj.% se zvýší tlak par RVP směsi na 43 kPa (obr. 2). Z běžného automobilového benzínu Natural 91 (bez kyslíkatých látek), použitého pro přípravu směsí na obr. 2, lze tedy z hlediska tlaku par RVP připravit pouze palivo E85 pro letní období ve složení 70 obj.% ethanolu a 30 obj.% benzínu Natural 91, viz obr. 2.

Z hlediska dosažení potřebné těkavosti tak pro mísení paliva E85 přicházejí v úvahu nízkovroucí komponenty benzínu, tj. C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> uhlovodíky, jejichž použití v komerčních motorových benzínech je do jisté míry ome-



Obr. 3. Tlak par paliva E85. Tlaky par RVP paliva E85 připraveného z různých benzinových frakcí s ethanolem v množství 70 obj.% (šrafované sloupce) a 85 obj.% (šedé sloupce). Východí tlak par benzinových frakcí znázorňují prázdné sloupce. Tečkovaná čára jsou vyznačeny meze tlaku par pro palivo E85 viz tabulka II. Legenda: 1 – ethanol, 2 – FCC benzin, 3 – reformát, 4 – alkylát, 5 – lehký primární benzin, 6 – izomerát, 7 – n-pentan, 8 – Natural 95 obsahující cca 11 obj.% MTBE, 9 – směs Natural 91 a MTBE v poměru 2:1 obj. pro obsah ethanolu v palivu 85 obj.% a 5:1 pro 70 obj.% ethanolu v palivu, 10 – směs Natural 91 a ETBE v poměru 2:1 obj. pro obsah ethanolu v palivu 85 obj.% a 5:1 pro 70 obj.% ethanolu v palivu, 11 – Natural 91 bez kyslíkatých látek



Obr. 4. Tlaky par paliva E85 v závislosti na obsahu *n*-pentanu. Tlak par RVP paliva E85 připraveného míšením *n*-pentanu ( $nC_5$ ) do benzínu Natural 91 a s ethanolem v množství 70 obj.% ( $\Delta$ ) a 85 obj.% ( $\diamond$ ). Tlaky par výchozích směsí Naturalu 91 a *n*-pentanu jsou označeny ( $\square$ ). Přerušovanou čarou jsou vyznačeny meze tlaku par pro palivo E85 v letní (35–60 kPa) a zimní kvalitě (50–100 kPa)

zováno z důvodu příliš vysokého tlaku par, a to zejména ve spojení s přidávkem ethanolu do 5 obj.% pro letní období<sup>5</sup>. Využití těchto nížeuvrocných benzinových frakcí pro mísení do paliva E85 tak může vylepšit celkovou bilanci rafinérie. Na obr. 3 jsou porovnány hodnoty tlaku par paliva E85 připraveného z různých benzinových frakcí. Z grafu je patrné, že zimní specifikaci paliva E85 (tj. RVP nad 50 kPa) vyhovují tlakem par směsí ze 70 obj.% ethanolu a 30 obj.% pentanu, isomerátu resp. lehkého primárního benzínu nebo směs 85 obj.% ethanolu a 15 obj.% pentanu. Ostatní výševroucí benzinové složky již nejsou pro výrobu paliva E85 v zimní kvalitě zcela vhodné. Pro letní období je možné pro mísení paliva E85 pak již použít běžný základový benzin (benzin Natural 95 před přidáním MTBE = základový benzin), komerční Natural 95 nebo připravené směsi základového benzínu s ethery MTBE/ETBE (viz obr. 3) v množství 30 obj.% v palivu E85. Použitý Natural 95 obsahuje cca 11 obj.% MTBE, což ve výsledné směsi E70 představuje 3,3 obj.% MTBE (max. povolené množství viz tab. I).

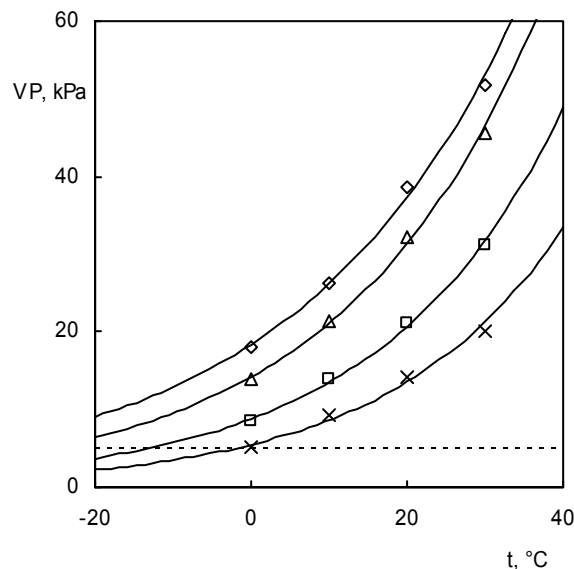
Účinně lze optimalizovat hodnoty tlaku par paliva E85 také přidávkem *n*-pentanu do základového benzínu (viz obr. 4). Jak je z obr. 4 patrné, míšením *n*-pentanu v množství 10–80 obj.% do základového benzínu lze připravit i palivo E85 (se 70 obj.% ethanolu) s tlakem par RVP pro zimní období. Např. při poměru pentanu a základového benzínu 1:1 ve směsi se 70 obj.% ethanolu se při-

praví palivo E85 s tlakem par RVP 61 kPa.

V USA využívají např. pentanovou frakci pro výrobu paliva AGE85 (Aviation Grade Ethanol) pro letecké účely. Tato benzinová frakce je vlastně pentanový isomerát (tipate), jehož hlavní složkou je isopentan (50 obj.%) a isohexany (20 obj.%). Tímto způsobem lze u směsi E85 dosáhnout tlaku par RVP 55 kPa (cit.<sup>6</sup>).

#### Závislost tlaku par na teplotě

Teplota významně ovlivňuje hodnotu stanoveného tlaku par. U benzinů se standardně měří tlak par při teplotě 37,8 °C a hodnota se nazývá tlak par dle Reida (RVP = Reid Vapour Pressure). Tato hodnota RVP však nepostihuje chování benzínu např. za nízkých teplot z pohledu startovatelnosti. Pro studené starty (než dojde k ohřátí motoru) je důležité, aby tlak par paliva byl dostatečný pro jeho snadné odpaření a zapálení. Kromě nízkého tlaku par má ethanol také velké výparné teplo viz tab. III. (oproti benzínu asi 2,5krát větší), které přispívá k horšímu vypařování za nižších teplot. Limitní hodnota tlaku par, pod níž už nelze nastartovat, se udává 5 kPa (cit.<sup>4</sup>). Z obr. 5 je vidět, že vhodnou volbou uhlovodíkové frakce paliva E85 je možné zlepšit jeho použitelnost až do mínusových teplot. Palivo E85 připravené ze základového benzínu v množství 15 obj.% má vyhovující tlak par pouze nad 0 °C a je tak použitelné pouze v letním období. Zvýšením obsahu základového benzínu v palivu E85 na 30 obj.% nebo použitím lehkého primárního benzínu ve stejném množství rozšíří



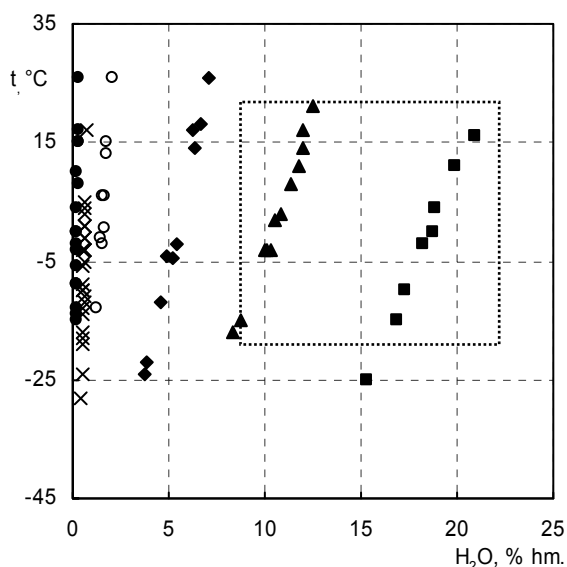
Obr. 5. Vliv teploty na tlak par VP směsí základového benzínu a ethanolu. Základový benzin Natural 91 bez kyslíkatých látek ( $\diamond$ ), palivo E85 připraveného ze základového benzínu v množství 15 obj.% ( $\times$ ), palivo E85 připraveného ze základového benzínu v množství 30 obj.% ( $\square$ ) a palivo E85 připraveného z lehkého primárního benzínu v množství 30 obj.% ( $\Delta$ ). Přerušovanou čarou je vymezen tlak par 5 kPa jako limit startovatelnosti

použití paliva do minusových teplot. Nejlépe si z hodnocených benzinových frakcí stojí klasický uhlovodíkový základový benzin (před přidáním kyslíkatých látek), který je použitelný až do  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Zlepšení startovatelnosti za nízkých teplot je možné dosáhnout také použitím přídavného zařízení na ohřev paliva v automobilu při startování podobně jako je tomu u vznětových motorů<sup>4</sup>.

#### Rozpustnost vody v palivu E85

Vzhledem k tomu, že palivo E85 se z převážné části skládá z ethanolu, který je zcela mísitelný s vodou, je nutno počítat s tím, že může být během cesty ke konečnému zákazníkovi kontaminováno vodou. Podobně jako u směsi s nízkým obsahem ethanolu do 10 obj.%, hrozí při styku s vodou separace fází na dvě nemísitelné vrstvy – benzinovou a vodno/ethanolovou<sup>2</sup>. Riziko oddělení dvou fází však hrozí až při velmi vysokém obsahu vody ve směsi. Zatímco benzinové směsi s obsahem ethanolu do 10 obj.% pojmu maximálně 1 hm.% vody při  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a jsou extrémně citlivé na změnu teploty<sup>2</sup>, s rostoucím obsahem ethanolu v benzínu se rozpustnost vody zvyšuje (nelineárně) a u paliva E85 dosahuje hodnot v rozmezí 13–20 hm.% (v závislosti na obsahu ethanolu) vody při  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (viz obr. 6). Současně s rostoucím obsahem ethanolu se snižuje citlivost směsi obsahujících rozpuštěnou vodu na změnu teploty (viz směrnice přímek na obr. 6). Změnou teploty o stejnou hodnotu dochází u paliva E85 k méně výrazné



Obr. 6. Vliv obsahu vody v palivu na teplotu separace fází. Obsah ethanolu ve směsích: ethanol 5 obj.% (●), ethanol 10 obj.% (×), ethanol 20 obj.% (○), ethanol 50 obj.% (◇), ethanol 70 obj.% (▲) a ethanol 85 obj.% (■). Tečkovaným obdélníkem je vymezena oblast rizika separace fází pro palivo E85 (70–85 obj.% ethanolu) v rozmezí teplot  $-20$  až  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$

změně rozpustnosti vody (separace fází) než u směsi s obsahem ethanolu do 10 obj.%. Na obr. 6 je obdélníkem vyznačena oblast s rizikem separace fází pro palivo E85 v teplotním rozmezí  $-20$  až  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , která odpovídá obsahu vody ve směsi 8–21 hm. %.

Technická norma ČSN 65 6512 připouští v palivu E85 maximální obsah vody pouze 0,3 hm.%. Případný vyšší obsah vody v palivu může svědčit o technologické nekázní přepravce nebo prodejce pohonných hmot nebo také o úmyslu prodávat nekvalitní palivo E85. Překročení povoleného obsahu vody v palivu E85, které běžný spotřebitel není schopen zjistit, však může činit značné problémy. Zvýšená korozivita paliva E85, snížení jeho výhřevnosti a zvýšení výparného tepla směsi v důsledku přidání většího množství vody se může neblaze projevit na chodu motoru a jeho větší spotřebě<sup>2,3</sup>.

#### Závěr

Zavedením směsných motorových paliv s obsahem ethanolu na trh lze částečně omezit spotřebu strategické ropné suroviny. Lze doporučit použití především směsi s vysokým obsahem ethanolu – paliva E85, u kterého je možné se vyhnout značným problémům s tlakem par a stabilitou směsi v přítomnosti vody, ke kterým dochází u směsi s nízkým obsahem ethanolu (do 20 obj.%). Přídavek ethanolu v množství 0–20 obj.% do benzínu totiž vede k poměrně špatně odhadnutelnému nárůstu tlaku par až o 7 kPa (tvorba azeotropů). U směsného paliva E85 lze snadněji regulovat těkavost paliva přidávkou vhodných nízkovroucích uhlovodíků tak, aby bylo dosaženo požadovaného tlaku par. Mohou tak nacházet uplatnění i lehké benzinové frakce s vysokým tlakem par, které jsou v případě klasického automobilového benzínu spíše nežádoucí. Směs E85 je schopna udržet velké množství vody (řádově jednotky hm.% vody). V porovnání s benzinem s nízkým obsahem ethanolu, kdy i velmi malé zvýšení obsahu vody může vést k oddělování vodno/ethanolové vrstvy, je tento problém u paliva E85 výrazně eliminován. Spalování paliva E85 však vyžaduje mimo jiné úpravu podmínek spalování a výměnu materiálů nekompatibilních s ethanolem.

*Tato práce byla podporována Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy v rámci projektu MSM 6046137304.*

#### Seznam použitých zkratk

RVP	Reid vapour pressure, tlak par dle Reida
VP	vapour pressure, tlak par
EtOH	ethanol
E5	palivo s obsahem 5 obj.% ethanolu
E10	palivo s obsahem 10 obj.% ethanolu
E22	palivo s obsahem 20–24 obj.% ethanolu
E85	označení ethanolového paliva, které obsahuje 70–85 obj.% ethanolu

E95	označení ethanolového paliva, které obsahuje min. 95 obj.% ethanolu
E100	označení ethanolového paliva, které obsahuje min. 96 obj.% ethanolu
AGE85	aviation grade ethanol, palivo E85 určené pro letecké motory
MTBE	methyl- <i>tert</i> -butylether
ETBE	ethyl- <i>tert</i> -butylether
FFV	flexible fuel technology, technologie umožňující spalování benzínu s proměnným obsahem ethanolu
ČSN (EN)	označení českých technických norem (převzatých z Evropské unie)
ASTM	označení amerických národních norem
FCC	fluid catalytic cracking, technologie fluidního katalytického krakování

- Agarwal A.: Prog. En. Comb. Sci. 33, 233 (2007).
- Thshiteya R. M., Vermiglio E. N., Tice S.: www.hawaii.gov/dbedt/ert/afw.html, staženo 10.6.2008.
- Mužiková Z., Kohoutová M.: 12. konference Reotrib 2006, Sborník přednášek (Černý J., ed.), str. 151.
- Helder D.: www.age85.org, staženo 10.6.2008.
- Claydon B., Marko E.:39. Stručno-znanstveni skup GORIVA 2006, 11.-13.10. Zadar, Chorvatsko, Zbornik sažetaka (Symposium abstracts), sekce B8 str. 1, www.goma.hr.

**Z. Mužiková, M. Pospíšil, and G. Šebor** (*Institute of Chemical Technology, Prague*): **Utilization of Bioethanol in E85 Fuel**

The E85 fuel containing 70–85 vol. % of ethanol is intended for flexible fuel vehicles which consume ethanol – gasoline mixtures. Due to very different properties of ethanol and hydrocarbons, special requirements for preparation of the mixtures must be met. In the mixtures, highly volatile hydrocarbons can be used. The problems of vapour pressure and phase stability of the E85 fuel are described and discussed.

#### LITERATURA

- www.arb.ca.gov/fuels/gasoline/premodel/carbob.pdf, staženo 10.6.2008.
- Pospíšil M., Mužiková Z., Šebor G., Zadražil I.: 12. konference Reotrib 2006, Sborník přednášek (Černý J., ed.), str. 25.

## Nový impaktový faktor Chemických listů trhá rekordy !

Společnost Thomson Reuters vyhlásila nové impaktové faktory časopisů (za rok 2009).

IF Chemických listů stoupl na hodnotu

**0,717**

a tím časopis Chemické listy opět zvýšil svou prestiž.

*redakce*

## ENZYMOVÁ A FLUORESCENČNÍ ANALÝZA POLYSACHARIDŮ IZOLOVANÝCH Z JEČMENU: VLIV PLÍŠŇOVÉ INFEKCE A ROZDÍLY ODRŮD

ANDRIY SYNITSYA<sup>a</sup>, EVA LHOTÁKOVÁ<sup>a</sup>, JANA ČOPÍKOVÁ<sup>a</sup> a FRANTIŠEK KVASNIČKA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemie a technologie sacharidů, <sup>b</sup> Ústav technologie masa a konzervárenství, Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 1905, 166 28 Praha 6 andrej.sinica@vscht.cz

Došlo 9.1.09, přepracováno 8.7.09, přijato 29.10.09.

Klíčová slova: ječmen, plíšňová infekce, polysacharidy, stanovení  $\beta$ -glukanů, FTIR spektroskopie, fluorescenční analýza přímého nástřiku

### Úvod

Ječmen patří mezi nejstarší zemědělské plodiny z čeledi lipnicovitých trav. Zahrnuje 25 druhů planého ječmene a jeden druh kulturní nazývaný ječmen setý (*Hordeum vulgare*), který patří k hospodářsky nejvýznamnějším rostlinám<sup>1</sup>. Zrno ječmene obsahuje řadu polysacharidů, z nichž hlavní podíl tvoří škrob. Je uložen ve vejčitých zrnech velikosti 2 až 30  $\mu\text{m}$ . Obsah škrobu v zrnu sladovnických ječmenů činí průměrně 62–65 %. Z ostatních polysacharidových složek je v zrnu ječmene zastoupena celulóza (obsah 3,5 až 7,0 %), která je hlavní stavební složkou pluchy (až 50 %), a hemicelulosa, které tvoří hlavní podíl mezibuněčných stěn škrobových zrn endospermu<sup>1,2</sup>. Hemicelulosa v obilce i v rostlině napomáhá vázání vody a udržování rovnováhy buněčného obsahu. Buněčné stěny endospermu jsou tvořeny asi ze 75 %  $\beta$ -glukany a z 20 % arabinoxylany (pentosany – starší název); v pluchách je naopak více arabinoxylanů<sup>3</sup>. Neškrobové polysacharidy ječmenného zrna lze izolovat extrakcí vodou a roztokem 2 mol  $\text{l}^{-1}$  NaOH (cit.<sup>4,5</sup>).

Cereální  $\beta$ -glukany a arabinoxylany obalových vrstev jsou důležité z hlediska ochrany celého zrna. Při napadení plísněmi se na zrnu objevují i  $\beta$ -glukany mikrobiálního původu, které mají jinou strukturu než  $\beta$ -glukany cereální<sup>6,7</sup>. Takto napadená zrna je vhodné sledovat oproti zrnům zdravým na základě porovnání obsahů jednotlivých polysacharidů, zejména glukanů různého původu. Analýzou polysacharidů lze prokázat mikrobiální napadení ječmenů.

Cílem práce bylo (a) stanovit obsah  $\beta$ -glukanů v infikovaném a neinfikovaném zrnu ječmenů tří odrůd

pomocí enzymového setu, (b) porovnat citlivost a selektivitu komplexace fluorescenčního barviva Fluorochrom s polysacharidy a s vlastnostmi běžně dostupné anilínové modři, (c) stanovit fluorescenci anilínové modři a Fluorochromu s polysacharidy izolovanými z infikovaného a neinfikovaného zrna ječmenů tří odrůd.

### Experimentální část

#### Vzorky ječmenu

Seznam vzorků ječmene je uvedený v tab. I. Vzorky ječmene pro enzymovou analýzu byly rozemlety v odstředivém mlýnu Retsch Z 1000 a byla získána frakce s velikostí částic 0,5 mm. Z důvodu zmenšení částic na 0,1 mm byl vzorek dále zjemněn kulovým laboratorním mlýnkem MM301 firmy Retsch. Pro fluorescenční metodu byly použity extrakty z celých zrn ječmene do vody či do 2 mol  $\text{l}^{-1}$  NaOH, neboť byl předpokládán výskyt infikujících plísní na povrchu a vnitřní složky zrna by rušily fluorescenční stanovení. Použití rozemletých vzorků místo celých zrn by mohlo vést k výskytu dalších polysacharidových složek zrna a korekce jejich vlivu by byla náročnější. Extrakty byly následně přečišťovány pomocí enzymů z cílem odstranit nežádoucí polysacharidy.

#### Tabulka I

Seznam vzorků ječmene (sklizeň 2006)

Označení	Odrůda	Stav
J-n	Jersey	neinfikované neošetřené
M-n	Malz	neinfikované neošetřené
P-n	Prestige	neinfikované neošetřené
J-i	Jersey	infikované neošetřené
M-i	Malz	infikované neošetřené
P-i	Prestige	infikované neošetřené

#### Příprava extraktů

##### Extrakce vodou

Bylo naváženo 10 g celých zrn, přidáno 100 ml destilované vody a udržováno za varu pod zpětným chladičem 3 h, poté se horký obsah zfiltraval přes buničinu. Filtrát se srážel přidáním trojnásobného množství ethanolu, sraženina se nechala usadit. Následovala filtrace a promytí sraženiny ethanolem. Sraženina byla vysušena, ze sraženiny byl navážen 1 g, přidáno 100 ml destilované vody, pH roztoku bylo upraveno 1 mol  $\text{l}^{-1}$  roztokem NaOH na 8, následovalo zahřátí na 45 °C. Bylo přidáno cca 0,35 g amylasy Dura-mylu na rozštěpení škrobu, roztok byl míchán na magnetické míchačce 1,5 h při 45 °C. Následovalo opět srážení trojnásobným množstvím ethanolu, sraženina byla zfiltrována, promyta roztokem 0,2 mol  $\text{l}^{-1}$  HCl ve směsi etha-



noI–voda (3:1), poté samotnou směsí a 96% ethanolem. Sraženina se vysušila a v tomto stavu byla použita pro analýzy.

#### Extrakce roztokem hydroxidu sodného

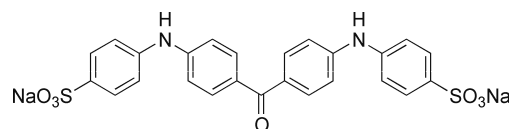
Bylo naváženo 10 g zrn, přidáno 100 ml 2 mol l<sup>-1</sup> NaOH a vzniklá směs byla míchána na magnetické míchače 1 h. Roztok byl zfiltrován přes buničinu a filtrát byl vysrážen trojnásobným množstvím ethanolu (srážení probíhalo alespoň jednu noc při teplotě 5 °C). Následovala filtrace sraženiny, její promytí postupně 0,2 mol l<sup>-1</sup> HCl ve směsi ethanol–voda (3:1), samotnou směsí a 96% ethanolem. Sraženina byla poté vysušena a rozpuštěna ve 20 ml destilované vody, pH bylo upraveno na 8 a roztok byl zahřát na 45 °C. V dalším kroku byl přidána amylasa Duramyl (cca 0,07 g) a při těchto podmínkách probíhalo míchání na magnetické míchače 1,5 h. Poté bylo přidáno trojnásobné množství ethanolu, vzniklá sraženina byla zfiltrována a opět promyta 0,2 mol l<sup>-1</sup> HCl ve směsi ethanol–voda (3:1), samotnou směsí a 96% ethanolem a vysušena. Sraženina obsahovala hodně arabinoxylanů, proto byl dále použit krok pro odstranění těchto polysacharidů pomocí enzymu. Sraženina byla rozpuštěna v 10 ml destilované vody. Roztok byl zahřát na 50 °C, pH upraveno na 4,5–5, poté byl k roztoku přidán enzym β-xylanasa MI (70 μl na 100 mg vzorku). Inkubace probíhala 1 h za míchání na magnetické míchače. Poté bylo pH upraveno na 1, teplota snížena na 40 °C a přidán pepsin (cca 0,1 g) a mícháno 1 h. Následovalo vysrážení ethanolem, filtrace, promytí a sušení jako v předešlém kroku.

#### Analytické metody

V rozemletých vzorcích byl stanoven obsah sušiny vážkovou metodou a obsah β-glukanů enzymovou metodou pomocí soupravy K-BGLU (Megazyme, Irsko)<sup>8</sup>. Infračervená spektra vzorků ve formě KBr tablet byla zaznamenána pomocí FT-IR spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA) ve spektrálním rozsahu 4000 až 400 cm<sup>-1</sup> při rozlišení 2 cm<sup>-1</sup> a s počtem skenů 64. Získaná

spektra byla zpracována programem Omnic 7.3 (Thermo Scientific, USA), exportována v tabulkovém formátu do programu Microcal Origin 6.1, v němž byly připraveny grafy. Maxima překrytých pásů byla zjišťovaná algoritmem 2. derivace. Primární složení izolovaných polysacharidů po kyselé hydrolyze (3 ml l<sup>-1</sup> trifluoroctová kyselina, 1 h, 100 °C) alkalického nebo vodného extraktu po odstranění škrobu bylo stanoveno vysokoúčinnou aniontovou chromatografií s pulsní amperometrickou detekcí. Dělení probíhalo na koloně CarboPac PA1 (Dionex Corporation, USA), mobilní fáze byla 16 mmol l<sup>-1</sup> NaOH za isokratických podmínek. Nastříkovaný objem vzorku byl 10 μl, analýza probíhala při 25 °C a průtoku mobilní fáze 0,25 ml min<sup>-1</sup>.

Fluorescenční testování vodných a alkalických extraktů vzorků po příslušném přečištění a standardních polysacharidů (tab. II) bylo provedeno dvěma postupy: se syntetickým barvivem anilinovou modří a s fluorescenčním činidlem Fluorochromem (Biosupplies, Austrálie) izolovaným z tohoto barviva<sup>9,10</sup>. Vzorec činidla Fluorochrom je uvedený na obr. 1. Do 2ml nádoby se navázilo 5 mg vzorku a přidalo se 0,5 ml 1 mol l<sup>-1</sup> NaOH a 0,05 ml 6 mol l<sup>-1</sup> NaOH. Obsah se promíchal a nádobka se umístila na 30 min do termostatu při 80 °C, kde došlo k denuraci a rozpuštění polysacharidů. Následovalo zchlazení na laboratorní teplotu a přidání 1 ml roztoku činidla obsahujícího anilinovou modř (směs 0,1 % anilinové modří, 1 mol l<sup>-1</sup> HCl a 1 mol l<sup>-1</sup> glycinového pufru pH 9,5 v poměru 40:21:59) nebo Fluorochrom (směs roztoků 1 mol l<sup>-1</sup> HCl, glycinového pufru pH 9,5 a destilované vody v poměru 21:59:40 a 20 μl ředěného Fluorochro-



Obr. 1. Vzorec Fluoroforu (Biosupplies, Austrálie)<sup>10</sup>

#### Tabulka II

Seznam polysacharidů použitých pro fluorescenční stanovení

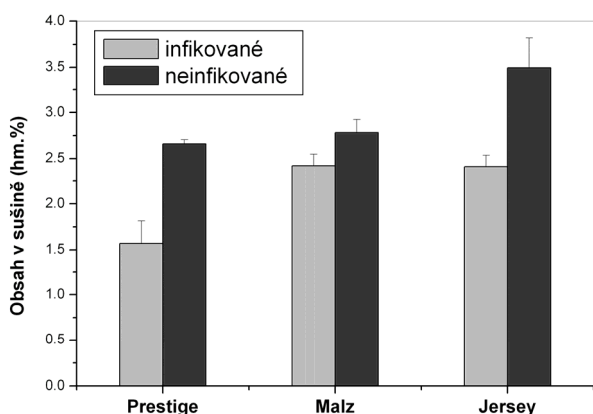
Název	Struktura	Větvení	Výrobce
Škrob	α(1→4),(1→6)-glukan	větvený	Sigma
Pšeničný arabinoxylan	α(1→3)-arabino-β(1→4)-xylan	větvený	Megazyme, Irsko
Kvasnicový β-glukan	β(1→3),(1→6)-glukan	větvený	Megazyme, Irsko
Ječmenný β-glukan	β(1→3),(1→4)-glukan	lineární	Megazyme, Irsko
Pullulan	α(1→6)-glukan	lineární	Megazyme, Irsko
Kurdlan	β(1→3)-glukan	lineární	Megazyme, Irsko
Pachyman	β(1→3)-glukan	lineární	Biosupplies, Austrálie
Amylosa	α(1→4)-glukan	lineární	Fluka
Oxidovaná celulóza	β(1→4)-glukuronan	lineární	Bioster a. s., ČR

mu v destilované vodě). Vzniklý roztok s anilinovou modří se umístil na 30 min do termostatu při 50 °C, tím vznikl komplex polysacharidů s fluorescenčním činidlem; poté se roztok nechal stát při 25 °C 30 min k odbarvení nespotebované anilinové modře. Připravené roztoky byly dávkovány přímo do fluorescenčního detektoru RF 2000 (Dionex Corporation, USA). Dávkovaný objem činil 50  $\mu$ l. Analýza probíhala při průtoku mobilní fáze (destilovaná voda) 0,5 ml/1,5 min. Měření roztoků s anilinovou modří probíhalo při  $\lambda_{\text{ex}} = 398$  a  $\lambda_{\text{em}} = 502$ ; s Flourochromem při  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  a  $\lambda_{\text{em}} = 480$ . Výsledky měření byly zpracovány v programu Chromeleon (Dionex Corporation, USA).

## Výsledky a diskuse

### Obsah $\beta$ -glukanů v zrnech

Výsledky enzymového stanovení  $\beta$ -glukanů jsou prezentovány na obr. 2, obsah a směrodatné odchylky jsou uvedené v tab. III. Vzorky ječmenů obsahovaly 1,57 až 3,49 %  $\beta$ -glukanů v sušině. Průměrný obsah činil 2,56 %; nejmenší hodnota byla zaznamenána u vzorku P-i (1,57 %) a největší u vzorku J-p (3,49 %). Odrůda ječmene Prestige obsahovala nejméně  $\beta$ -glukanů, a to jak u infikovaných, tak i u neinfikovaných zrn. U odrůd Malz a Jersey byl obsah  $\beta$ -glukanů vyrovnán u infikovaných zrn, u neinfikovaných zrn měla větší obsah odrůda Jersey. U infikovaných vzorků činil průměrný obsah  $\beta$ -glukanů v sušině 2,13 %, u neinfikovaných 2,99 %. Všechny infikované vzorky měly statisticky menší obsah  $\beta$ -glukanů než neinfikované. Tyto výsledky ukazují na to, že  $\beta$ -glukany ubývají v zrnech ječmene působením mikrobiální infekce. Rozdíly obsahů  $\beta$ -glukanů u různých odrůd lze vysvětlit vlivem genetických vlastností a případně podmínek pěstování.



Obr. 2. Obsah  $\beta(1\rightarrow3),(1\rightarrow4)$ -glukanů v sušině ve vzorcích zrn neinfikovaného a infikovaného ječmene odrůd Prestige, Malz a Jersey

Tabulka III  
Obsah  $\beta$ -glukanů ve vzorcích ječmene

Vzorek	Sušina [%]	Obsah $\beta$ -glukanů	
		[hm. %]	[hm. % v sušině]
J-n	90,18	3,15	3,49 $\pm$ 0,32
M-n	90,17	2,65	2,79 $\pm$ 0,14
P-n	90,13	2,41	2,68 $\pm$ 0,05
J-i	89,19	2,15	2,41 $\pm$ 0,13
M-i	89,18	2,28	2,42 $\pm$ 0,13
P-i	90,32	1,41	1,57 $\pm$ 0,25

### Obsahy neutrálních cukrů

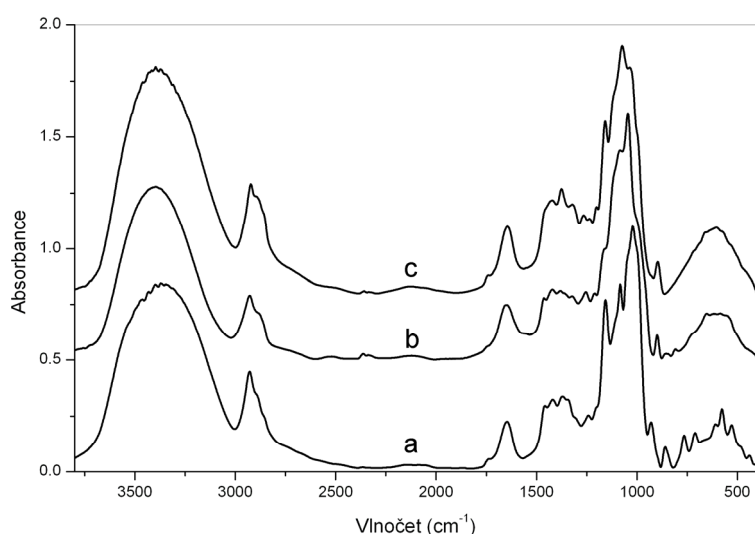
Výsledky analýzy neutrálních cukrů u vybraných extraktů, u kterých byl předem odstraněn škrob enzymovou hydrolyzou, jsou uvedeny v tab. IV. Ve vodném extraktu P-n je glukosa nejvíce zastoupeným cukrem, což ukazuje na vysoký obsah  $\beta$ -glukanů. V alkalickém extraktu stejného vzorku je nejvíce xylosy a arabinosy a málo glukosy, což ukazuje na velký obsah arabinoxylanů a nízký obsah  $\beta$ -glukanů. Vodné extrakty obsahují xylosu a arabinosu, ale skoro v polovičním množství než u alkalických extraktů. Z toho vyplývá, že extrakce vodou by mohla být vhodnější pro následující fluorescenční testování. Galaktosa byla přítomná jak u alkalických, tak u vodných extraktů, což naznačuje výskyt arabinogalaktanu. Mannosa se ve všech extraktech vyskytovala jen ve stopových množstvích, proto není v tabulce uváděna.

Tabulka IV  
Obsahy monosacharidů ve vybraných extraktech

Vzorek	Extrakt	Obsah [%]			
		Ara	Gal	Glc	Xyl
P-n	vodný	6,75	0,98	52,34	39,92
P-n	alkalický	11,22	0,10	0,42	88,26
M-i	alkalický	10,32	0,21	0,04	89,43

### FTIR spektroskopie

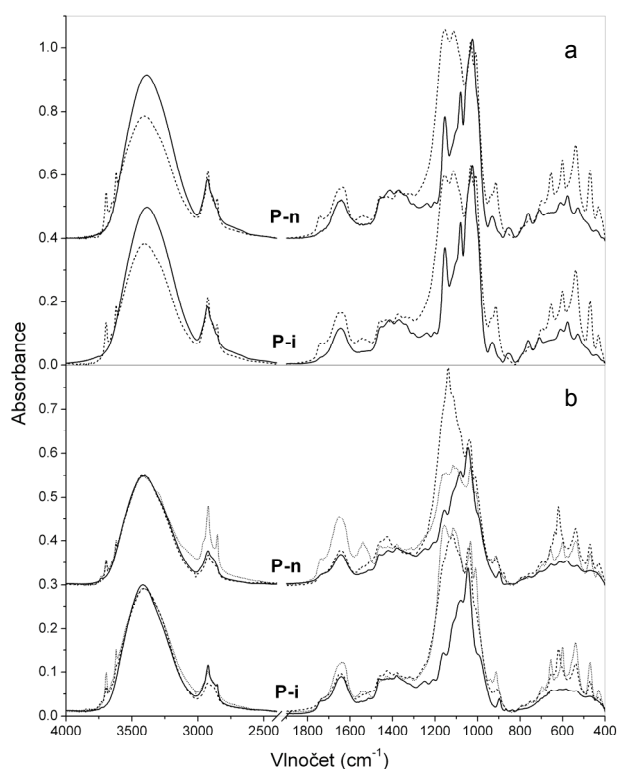
FTIR spektra vzorků byla porovnána se spektry čistých cereálních polysacharidů – škrobu,  $\beta$ -glukanu a arabinoxylanu (obr. 3). Vlnočty charakteristických pásů a jejich přiřazení jsou uvedeny v tab. V. FT-IR spektra vodných a alkalických extraktů z infikovaných a neinfikovaných ječmenů odrůdy Prestige jsou zobrazena na obr. 4. Na základě přítomnosti charakteristických IČ pásů při vlnočtech 1157, 1021, 991, 930 a 859  $\text{cm}^{-1}$  byl zjištěn vysoký obsah škrobu ve všech extraktech<sup>11</sup>, přičemž ve vodných extraktech byl tento polysacharid zřejmě nejvýraznější složkou. U alkalických extraktů bylo mnohem více arabinoxylanu, což je zřetelné podle intenzivních pásů 1171, 1045, 985 a 899  $\text{cm}^{-1}$ .

Obr. 3. FTIR spektra cereálních polysacharidů: škrob (a), pšeničný arabinoxylan (b) a ječmenný  $\beta$ -glukan (c)

Tabulka V

Charakteristické vlnočty IČ pásů cereálních polysacharidů a jejich přiřazení<sup>9,13–18</sup>

Vlnocet [ $\text{cm}^{-1}$ ]			Přiřazení
škrob	arabinoxylan	$\beta$ -glukan	
3397	3396	3416	$\nu(\text{OH}) - \text{ROH}$ , voda
2929	2928	2924	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{CH}) - \text{CH}_2\text{OH}$ , pyranosový kruh
1647	1649	1645	$\delta(\text{H}_2\text{O}) - \text{voda}$
1459	1463		$\delta(\text{CH}_2) - \text{CH}_2\text{OH}$
1419	1420	1421	$\delta(\text{CCH})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CCO}) - \text{pyranosový kruh}$
1370	1381	1376	$\delta(\text{CCH})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CCO}) - \text{pyranosový kruh}$
	1322	1321	$\delta(\text{CCH})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CCO}) - \text{pyranosový kruh}$
	1254	1264	$\delta(\text{CCH})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CCO}) - \text{pyranosový kruh}$
1241		1236	$\delta(\text{CCH})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CCO}) - \text{pyranosový kruh}$
	1210	1201	$\delta(\text{CCH})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CCO}) - \text{pyranosový kruh}$
1157		1158	$\nu_{\text{as}}(\text{COC}) - \text{glykosidová vazba}$
1082	1083	1073	$\nu(\text{CO})$ , $\nu(\text{CC}) - \text{pyranosový kruh}$
1021	1045	1036	$\nu(\text{CO})$ , $\nu(\text{CC}) - \text{pyranosový kruh}$
930			$\delta(\text{C}_1\text{-H}) - \alpha\text{-anomer}$
	899	896	$\delta(\text{C}_1\text{-H}) - \beta\text{-anomer}$
859	855		$\delta(\text{C}_1\text{-H}) - \alpha\text{-anomer}$
	808		skeletní – pyranosový kruh
765			skeletní – pyranosový kruh
710	725		skeletní – pyranosový kruh
	651		skeletní – pyranosový kruh
608		604	skeletní – pyranosový kruh
576	584		skeletní – pyranosový kruh
529			skeletní – pyranosový kruh
440			skeletní – pyranosový kruh



Obr. 4. FTIR spektra vodných (a) a alkalických (b) extraktů zrn ječmenů Prestiže; původní extrakty (—), po použití amylasy (---) a po použití amylasy a xylanasy (.....)

Podle literatury<sup>9,12</sup> a výsledků v této práci škrob a jeho součást amylosa poskytují slabou fluorescenci v přítomnosti anilínové modři a fluorescenčního činidla Fluorochrom. Malé množství těchto polysacharidů by měření rušit nemělo, avšak velký přebytek škrobu výrazně zvýší celkovou fluorescenci. Škrob lze efektivně odstraňo-

vat pomocí specifických enzymů – amylas<sup>13</sup>. Proto byly všechny původní extrakty podrobeny inkubaci s  $\alpha$ -amylasou Duramyl. Snížení charakteristických pásů škrobu a vzrůst píků ostatních složek potvrdilo úplné odstranění tohoto polysacharidu nebo výrazné snížení jeho obsahu. U alkalických extraktů po odstranění škrobu se zvýraznily píky arabinoxylanu, které byly prokázány charakteristickými pásy kolem 1171, 1045, 985 a 899  $\text{cm}^{-1}$  (cit.<sup>14–17</sup>). Tento polysacharid poskytuje relativně velkou fluorescenci (asi 1/3 fluorescence pachymanu). Jeho přítomnost by rušila fluorimetrické stanovení, proto byl použit enzym  $\beta$ -xylanasa MI na jeho odstranění. Tímto postupem velmi výrazně ubyla hmotnost vzorku, což naznačuje výrazný obsah arabinoxylanů v alkalických extraktech. FT-IR spektra prokázala úbytek arabinoxylanů podle snížení jejich charakteristických pásů, vzrostly však charakteristické pásy bílkovin při vlnočtech 1660  $\text{cm}^{-1}$  (amid I) a 1540  $\text{cm}^{-1}$  (amid II) a jiných neidentifikovaných látek. Vodné extrakty byly také podrobeny enzymatickému odstranění arabinoxylanů, což nevedlo k výraznému snížení hmotnosti a FT-IR spektra se výrazně nezměnila. Z toho vyplývá, že ve vodných extraktech je nízký obsah arabinoxylanů. Jednotlivé IČ pásy přečištěných extraktů se nepodařilo určit. Jejich vlnočty se neshodovaly s žádným spektrem polysacharidových standardů. Tyto pásy zřejmě ukazují na látky vysoko- či nízkomolekulární, nerozpustné ve směsi ethanol–voda používané při promývání.

#### Selektivita fluorescenčních barviv vůči polysacharidům

Pro určení selektivity fluorescenčních barviv k  $\beta(1\rightarrow3)$  glykosidovým vazbám byla proměřena fluorescence komplexů vybraných polysacharidů s anilínovou modří a s Fluorochromem a vypočteny příslušné výšky a plochy píků podle záznamů z fluorescenčního detektoru. Bylo zjištěno, že výška píku je lepší z hlediska selektivity obou fluorescenčních činidel než jeho plocha, proto se dále porovnávala jen výška píku.

Tabulka VI

Fluorescenční signály polysacharidů s anilínovou modří (AM) a Fluorochromem (F)

Polysacharid	Výška				Plocha			
	[mV]		[%]		[mV min]		[%]	
	AM	F	AM	F	AM	F	AM	F
Škrob	13,0	52,9	8	10	3,1	5,7	8	13
Kvasnicový $\beta$ -glukan	88,4	559,4	56	111	19,0	41,7	49	96
Kurdlan	84,6	625,8	53	125	14,1	40,3	36	93
Ječmenný $\beta$ -glukan	7,7	2,9	5	1	1,7	0,7	4	2
Pšeničný arabinoxylan	39,2	73,8	25	15	8,3	10,3	21	24
<i>Pachyman</i>	158,7	502,7	100	100	38,9	43,2	100	100
Amylosa	10,2	13,3	6	3	2,4	2,9	6	7
Pullulan	15,9	10,6	10	2	3,3	2,4	9	5
Oxidovaná celulóza	570,4	614,3	359	122	92,6	105,0	238	243

Tabulka VII  
Statistické vyhodnocení fluorescenční analýzy na příkladě vodného extraktu P-i

Hodnota	Anilinová modř		Fluorochrom	
	plocha [mV min]	výška [mV]	plocha [mV min]	výška [mV]
Průměr ( $n = 12$ )	15,1	50,3	19,1	66,5
Směrodatná odchylka, %	1,32	2,25	1,16	3,14

Anilinová modř prokázala určitou selektivitu vůči  $\beta(1\rightarrow3)$  glykosidovým vazbám, což je znázorněno v tab. VI. Pachyman, který je lineárním  $\beta(1\rightarrow3)$ -glukanem, byl zvolen jako polysacharid obsahující pouze tyto vazby a byla mu přiřazena výška 100 %.  $\alpha$ -Polysacharidy (škrob, amyloza a pullulan) měly výšky v rozmezí 6,4–10,0 %. Z toho vyplývá, že anilinová modř slabě reaguje s vazbami  $\alpha(1\rightarrow4)$  a  $\alpha(1\rightarrow6)$ .  $\beta$ -Glukan z ječmene měl také nízkou odezvu (4,8 %), což lze vysvětlit střídáním úseků  $\beta(1\rightarrow3)$  a  $\beta(1\rightarrow4)$ . Je možné, že tyto úseky jsou příliš krátké, aby vytvořily komplex s barvivem. Kurdlan a kvasnicový  $\beta$ -glukan mají více než poloviční odezvu ve srovnání s pachymanem, což ukazuje na vznik komplexů díky přítomnosti  $\beta(1\rightarrow3)$  glykosidových vazeb. Větvení na C6 může ovlivňovat strukturu komplexů a vést ke snížení fluorescence, avšak tento efekt není tak výrazný jak u střídání vazeb. Výška 24,68 % odpovídající arabinoxylanu naznačuje vznik komplexu na základě  $\beta(1\rightarrow4)$ -xylanové struk-

tury hlavního řetězce. Oxidovaná celulóza tvořila komplex o velmi intenzivní fluorescenci (výška 359 % oproti pachymanu). To znamená, že lineární  $\beta(1\rightarrow4)$ -glukuronan tvoří komplex a barvivo není specifické jen vůči glykosidovým vazbám  $\beta(1\rightarrow3)$ .

Měření fluorescence směsi polysacharid–barvivo prokázalo větší selektivitu Fluorochromu vůči glykosidovým vazbám  $\beta(1\rightarrow3)$  oproti anilinové modři (tab. VI). Signál pachymanu byl opět zvolen jako 100 %. Signál amylozy a pullulanu klesl na 2,10–2,65 %, signál škrobu však mírně vzrostl na 10,38 %. Tato odezva znázorňuje nepatrnou vazbu barviva na  $\alpha(1\rightarrow4)$ - a  $\alpha(1\rightarrow6)$ -glukany. Naopak fluorescence kurdlanu a kvasnicového  $\beta$ -glukanu výrazně vzrostla na 111–125 %.  $\beta$ -Glukan z ječmene vykazuje nepatrnou fluorescenci danou neschopností barviva vázat se na střídavě řetězce  $\beta(1\rightarrow3)$ ,  $(1\rightarrow4)$  vázané glukosy. Opět se jako u anilinové modři vyskytuje fluorescence arabinoxylanu a oxidované celulózy, ale v menším měřítku. Z porovnání anilinové modři a Fluorochromu vyplývá, že Fluorochrom je specifičtější než anilinová modř v souladu z literaturou<sup>9,12</sup>, avšak ani u jednoho barviva se neprokázala 100 % selektivita vůči glykosidovým vazbám  $\beta(1\rightarrow3)$ . Tento fakt je dán především vysokou fluorescenční oxidované celulózy. Analytický postup s využitím roztoku hydroxidu sodného pro rozpuštění polysacharidů a následnou neutralizací kyselinou chlorovodíkovou vedl ke zvýšení iontové síly, což by mohlo způsobit pokles selektivity fluorescenčního činidla<sup>9</sup>. Použití destilované vody jako prostředí pro tvorbu komplexů polysacharid–fluorescenční činidlo je omezeno rozpustností jednotlivých polysacharidů.

Tabulka VIII  
Fluorescence ječmenných extraktů

Vzorek	Anilinová modř		Fluorochrom	
	plocha, [mV min]	výška, [mV]	plocha, [mV min]	výška, [mV]
<i>Vodné extrakty</i> <sup>a</sup>				
P-n	5,4	30,1	8,9	48,4
P-i	7,4	39,2	13,3	73,0
J-n	4,7	25,9	11,1	62,7
J-i	4,3	23,1	9,3	52,0
M-n	6,0	33,5	13,6	76,6
M-i	8,0	44,6	16,9	95,2
<i>Alkalické extrakty</i> <sup>a, b</sup>				
P-n	17,7	99,8	37,1 (26,7)	212,3 (106,5)
P-i	26,7	148,5	60,8 (37,6)	347,6 (154,4)
J-n	18,5	104,5	38,7 (47,1)	222,1 (158,9)
J-i	22,9	128,8	49,5 (36,8)	286,9 (122,9)
M-n	16,5	93,4	12,6 (22,0)	160,6 (77,3)
M-i	21,0	119,3	48,3 (34,7)	278,1 (114,5)

<sup>a</sup> Po přečištění amylasou Duramyl; <sup>b</sup> po přečištění  $\beta$ -xylanasou MI (v závorkách)

## Fluorescenční analýza extraktů

K měření fluorescence s anilinovou modří a Fluorochromem byly použity alkalické a vodné extrakty po odstranění škrobu pomocí  $\alpha$ -amylasy Duramylu; u alkalických extraktů se navíc měřila fluorescence s Fluorochromem po následném odstranění arabinoxylanu pomocí  $\beta$ -xylanasy. Pro vyhodnocení byla použita výška fluorescenčních pík. Na příkladě opakovaného měření fluorescence vodného extraktu P-i bylo zjištěno, že výsledky fluorescenčního stanovení jsou dobře reprodukovatelné pro obě metody (tab. VII). Ukázka záznamu fluorescenčního detektoru je na obr. 5. Při použití barviva Fluorochrom byly odpovídající absolutní hodnoty výšek obvykle větší než použití anilinové modří (tab. VIII), což ukazuje na lepší účinnost Fluorochromu. Alkalické a vodné extrakty z infikovaných ječmenů měly větší odezvu než vzorky z neinfikovaných odrůd. Výjimku tvořil vodný extrakt z odrůdy Jersey, kde byl tento poměr obrácený. Plísňová infekce může mít za následek zvýšení fluorescence u infikovaných zrn oproti zrnům neinfikovaným v důsledku hromadění plísňových  $\beta(1\rightarrow3)$ -glukanů. U alkalických extraktů je fluorescence výrazně větší než u vodných extraktů díky přítomnosti arabinoxylanu, který k fluorescenci přispívá. Proto byly alkalické extrakty dále analyzovány po enzymovém odstranění těchto polysacharidů. To vedlo ke snížení fluorescence na polovinu (tab. VIII). U odrůdy Jersey se poměr fluorescence obrátil: menší fluorescenci měl vzorek z infikovaných zrn, stejně jako v případě vodných extraktů. Tento výsledek lze považovat za specifickou vlastnost této odrůdy. Vzhledem k tomu, že různé polysacharidy ječmene mohou neurčitým způsobem přispívat do celkové fluorescence vzorku a jejich odstranění je náročné, bylo by zajímavé vyzkoušet jiný postup: změřit fluorescenci vodné nebo alkalické frakce a poté použít kombinaci enzymů vhodných pro štěpení plísňových  $\beta(1\rightarrow3)$ -glukanů. Z rozdílu fluorescence by šlo vypočítat příspěvek těchto polysacharidů, což by mohlo ukazovat na projev infekce.

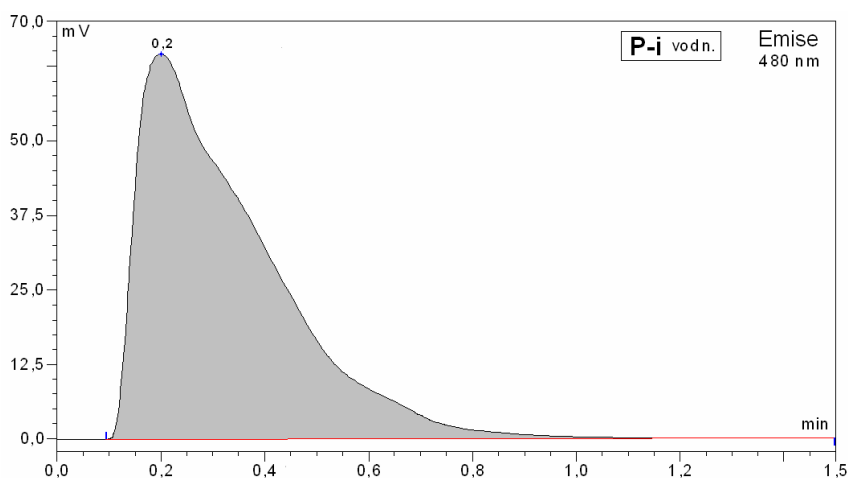
## Závěr

Cílem této práce bylo stanovit obsah  $\beta$ -glukanů v zrnech ječmenů a ověřit selektivitu speciálního a běžně dostupného fluorescenčního činidla při identifikaci plísňové infekce zrn ječmene různých odrůd. Obsah cereálních  $\beta$ -glukanů byl výrazně nižší u infikovaných vzorků než u neinfikovaných vzorků stejných odrůd. Plísňová infekce může ovlivnit složení obalu zrna a potlačit aktivitu enzymů, které syntetizují obalové polysacharidy zrna. Tím může vznikat méně  $\beta$ -glukanů v infikovaných zrnech než ve zdravých, což výsledky prokázaly. Proto je obsah  $\beta$ -glukanů v zrnech ječmene podstatný pro stanovení infekce. Avšak další faktory, např. genetické (odrůdové) vlastnosti zrn a klimatické podmínky pěstování, mohou také ovlivňovat obsah  $\beta$ -glukanů.

Stanovení neutrálních cukrů a FT-IR spektra potvrdila, že ve vodných extraktech převažuje škrob a je v menším množství přítomen arabinoxylan. U alkalických extraktů byl tento poměr obrácený. Působením vhodných enzymů byly tyto polysacharidy odstraněny. FT-IR spektra extraktů po působení enzymů prokázala výskyt bílkovin a dalších složek. Příspěvek  $\beta$ -glukanů byl výrazný jen v případě vodných extraktů, ze kterých byl škrob odstraněn enzymovou hydrolyzou.

Fluorescenční analýza polysacharidů pomocí anilinové modře a Fluorochromu měla pouze částečnou selektivitu vůči glykosidovým vazbám  $\beta(1\rightarrow3)$ . Fluorochrom byl účinnější než anilinová modř. Za podmínek analýzy poskytovala obě činidla velkou fluorescenční odezvu s xylosovými nebo glukuronovými jednotkami spojenými  $\beta(1\rightarrow4)$  vazbami (arabinoxylan a oxycelulosa). Proto zvolený postup fluorescenční analýzy není vhodný pro rozlišování  $\beta(1\rightarrow3)$  a  $\beta(1\rightarrow4)$  polysacharidů.

U vodných i alkalických extraktů byla předpokládána větší fluorescence u infikovaných odrůd, což bylo prokázáno proměřením fluorescence extraktů po odstranění škrobu a arabinoxylanu. Nelze to však říct jednoznačně,



Obr. 5. Záznam z fluorescenčního detektoru pro vodný extrakt P-i

protože odrůda Jersey se chovala anomálně, extrakty z infikovaných zrn měly nižší fluorescenci než z neinfikovaných. Proto je vliv odrůdy důležitý. U extraktů z neinfikovaných zrn byla větší fluorescence, než bylo předpokládáno, což může být způsobeno dalšími složkami, zejména bílkovinami. Nicméně je možné fluorescenční analýzou rozlišovat vzorky infikovaných a neinfikovaných zrn, což by mohlo mít význam pro určování plísňové infekce u různých odrůd ječmenů.

*Práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky, projekt č. 525/06/0663 a Výzkumního záměru MŠMT, MSM 6046137305.*

#### LITERATURA

1. Lekeš J.: *Ječmen*. Státní zemědělské nakladatelství, Praha 1985.
2. Mussatto S. I., Dragone G., Roberto I. C.: *J. Cereal Sci.* 43, 1 (2006).
3. Izydorczyk M. S., Dexter J. E.: *Food Res. Int.* 41, 850 (2008).
4. Izydorczyk M. S., Macri L. J., MacGregor A. W.: *Carbohydr. Polym.* 35, 249 (1998).
5. Izydorczyk M. S., Macri L. J., MacGregor A. W.: *Carbohydr. Polym.* 35, 259 (1998).
6. Lu G. X., Hu D. W., Zhao S. F., Xu Y.: *Acta Phytopathologica Sinica* 33, 220 (2003).
7. Novák M.: *Chem. Listy* 101, 872 (2007).
8. Carr J. M., Glatter S., Jeraci J. L., Lewis B. A.: *Cereal Chem.* 67, 226 (1990).
9. Ko. Y.-T., Lin Y.-L.: *J. Agric. Food Chem.* 52, 3313 (2004).
10. Evans N. A., Hoyene P.A., *Austr. J. Chem.* 35, 2571 (1982).
11. Galat A.: *Acta Biochim. Polonica* 27, 135 (1980).
12. Evans N. A., Hoyene P.A., Stone B. A.: *Carbohydr. Polym.* 4, 215 (1984).
13. Zajoncová L., Sebela M. *Chem. Listy* 101, 36 (2007).
14. Robert P., Marquis M., Barron C., Guillon F., Saulnier L.: *J. Agric. Food Chem.* 53, 7014 (2005).
15. Kačuráková M., Capek P., Sasinková V., Wellner N., Ebringerová A.: *Carbohydr. Polym.* 43, 195 (2000).
16. Kačuráková M., Kellner N., Ebringerová A., Hromádková Z., Wilson R. H., Belton P. S.: *Food Hydrocolloids* 13, 35 (1999).
17. Kačuráková M., Ebringerová A., Hirsch J., Hromádková Z.: *J. Sci. Food Agric.* 66, 423 (1994).
18. Kizil R., Irudayaraj J., Seetharaman K.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 3912 (2002).

**A. Synytsya<sup>a</sup>, E. Lhotáková<sup>a</sup>, J. Čopíková<sup>a</sup>, and F. Kvasnička<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Carbohydrate Chemistry and Technology*, <sup>b</sup> *Department of Meat and Canning Preservation, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Enzymatic and Fluorescence Analysis of Polysaccharides Isolated from Barley Grains: The Influence of Mould Infection and Differences of Varieties**

The aim of this work is detection of specific glucans extracted from barley grains of three varieties by the flow injection method of fluorescence analysis. The extract composition is monitored by HPLC of neutral sugars and FTIR spectrometry and improved by enzyme treatment (amylase and xylanase). The content of cereal  $\beta$ -glucans in grains was determined using an enzyme set. The Aniline Blue dye and Fluorochrom (Biosupplies, Australia) were used as fluorescence agents. Both the agents show high sensitivity to  $\beta(1\rightarrow4)$  glycosidic bonds. Cereal  $\beta$ -glucan and also  $\alpha$ -glucan did not form complexes. A statistically significant decrease in cereal  $\beta$ -glucans was observed in infected grains. Purified extracts from infected grains showed more intense fluorescence than those from corresponding uninfected grains. This difference could be explained by the presence of mould  $\beta$ -glucans. The flow injection fluorescence analysis is able to detect mould-infected barley grains.

## ENZYMOVÁ PŘÍPRAVA DERIVÁTŮ MASTNÝCH KYSELIN S ANTIMIKROBIÁLNÍ AKTIVITOU A JEJICH VYUŽITÍ

LENKA POLÁKOVÁ, TEREZA KARLOVÁ, JAN  
ŠMIDRKAL a VLADIMÍR FILIP

*Ústav technologie mléka a tuků, Fakulta potravinářské  
a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-  
technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
jan.smidrkal@vscht.cz*

Došlo 16.7.09, přijato 25.8.09.

Klíčová slova: enzymová syntéza, deriváty mastných kyselín, acylfruktosy, antimikrobiální aktivita, kosmetické emulze

### Úvod

Potravinářské a kosmetické výrobky podléhají mikrobiální zkáze. Z hlediska bezpečnosti a kvality je použití konzervačních látek nevyhnutelné. Spotřebitelé však požadují, aby tyto výrobky obsahovaly co nejméně syntetických aditiv. Současným trendem je snaha co nejvíce snížit obsah syntetických aditiv a nahradit je látkami přírodními. Jedním z možných řešení je nahrazení konzervantů sloučeninami na bázi mastných kyselin a jejich derivátů. Estery mastných kyselin s polyoly patří mezi neionické tenzidy a jsou běžně používány v potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. Mají vysoké emulgační, stabilizační a detergenční účinky a zároveň projevují antimikrobiální aktivitu vůči širokému spektru mikroorganismů<sup>1,2</sup>. Tyto estery se běžně vyskytují v přírodních produktech a v lidském těle se působením hydrolas rozkládají na stejné látky jako běžně konzumované potraviny<sup>1</sup>. Možnostem jejich využití je nyní věnována velká pozornost.

Antimikrobiální vlastnosti mastných kyselin a jejich derivátů jsou již dlouho známé. Mechanismus inhibičních účinků těchto látek na mikroorganismy není dosud přesně objasněn. Studie pomocí elektronové mikroskopie ukazují, že dochází k rozrušení buněčných membrán. Povrchově aktivní látky ve vyšších koncentracích způsobují poškození cytoplazmatických membrán, které mohou vést k usmrcení buňky<sup>3</sup>. K inhibici růstu mikroorganismů dochází důsledkem změny buněčné permeability<sup>4</sup>. Antimikrobiální efekt je způsoben inkorporací mastných kyselin a jejich esterů do buněčných membrán, což způsobuje neuspořádanost okolních lipidů a vede ke zvýšení membránové fluidity<sup>5</sup>. Lipidová dvojvrstva membrán mikroorganismů je tedy primárním cílem účinku mastných kyselin a jejich derivátů<sup>5,6</sup>.

Estery mastných kyselin jsou běžně připravovány chemickou syntézou. Méně náročnou alternativou, z hlediska ekologického i z hlediska použitých podmínek, je jejich enzymová příprava. Tento způsob umožňuje získat chemicky čisté produkty. Enzymová katalýza probíhá za mírných podmínek (teplota, tlak), které minimalizují konkurenční reakce probíhající při chemické syntéze esterů<sup>7</sup>. Kromě toho enzymová syntéza umožňuje použití méně toxických, případně netoxických rozpouštědel<sup>8,9</sup>. Použití lipas umožňuje přípravu široké řady esterů mastných kyselin. Enzymovou syntézou je možné připravit chemicky čisté látky za jednoduchých podmínek přípravy a izolace.

Využití derivátů mastných kyselin je potenciálně velmi výhodné, jelikož při jejich použití jako emulgátorů lze zároveň uplatnit jejich antimikrobiální vlastnosti. Tyto látky je proto s úspěchem možné využít jako konzervanty v potravinářském i kosmetickém průmyslu.

### Experimentální část

Příprava a izolace esterů mastných kyselin s fruktosou

Fruktosa (90 mmol) a mastná kyselina – C10, C12, C14 a C16 (45 mmol) byly rozpuštěny ve 2-methyl-2-buthanolu (100 ml). Směs dále obsahovala 12,1 % (w/w reaktantů; Fru+MK) molekulových sít (3 Å). Jako katalyzátor byl použit imobilizovaný enzym, NOVOZYM 435 z *Candida antarctica* B, (10 % w/w reaktantů; Fru+MK). Reakce probíhala na vodní lázni při teplotě 60 °C za stálého míchání na magnetickém míchadle. Po 90 min byl odfiltrován imobilizovaný enzym, čím byla reakce ukončena. Rozpouštědlo bylo odpařeno na vakuové rotační odparce. Produkt byl přečištěn chromatografií na koloně (60 g silikagelu; 3,7×35 cm). Byla použita eluční směs – ethylacetát:methanol:voda (86:10:4) Celkový objem eluční směsi byl 1,2 l. Tímto způsobem byl získán čistý bílý krystalický prášek – ester dané mastné kyseliny s fruktosou.

Průběh reakce byl sledován metodou TLC (Kieselgel 60F<sub>254</sub>, Merck ) za použití eluční směsi – ethylacetát:methanol:voda (86:10:4). Jako detekční činidlo byl použit 5% roztok kyseliny sírové v methanolu. Destička byla po namočení vysušena proudem horkého vzduchu.

Z důvodu zvýšení celkového výtěžku reakcí byly použity následující modifikace postupu přípravy esterů cukrů.

Opětovné použití enzymu

Tuhý podíl po filtraci (směs imobilizovaného enzymu, molekulových sít a nerozpuštěné fruktosy) je možné opětovně použít k reakci. K filtračnímu koláči bylo opět přidáno rozpouštědlo a mastná kyselina. Reakce pokračovala za stejných podmínek (teplota, čas) a produkt byl zpracován obdobným způsobem.



## Postupný přidávek mastných kyselin

Zvýšit výtěžek reakce je možné i postupným přidáním mastné kyseliny. Mastná kyselina byla přidávána do reakční směsi postupně, a to v čase 0, 15, 30, 45 a 60 min. Celkový čas reakce byl opět 90 min. Reakce probíhala za stejných podmínek (teplota, čas) a produkt byl zpracován obdobným způsobem.

## Stanovení antimikrobiální aktivity acylfruktos

Ke stanovení antimikrobiální aktivity byly použity enzymově připravené acylfruktosy C10, C12, C14 a C16 o koncentracích 0,31; 0,62; 1,25; 2,5 a 5,0 mmol l<sup>-1</sup>. Jako rozpouštědlo inhibičních látek byl použit ethanol, který měl výslednou koncentraci v médiu 2 %, což neovlivnilo růst mikroorganismů.

Antimikrobiální vlastnosti použitých látek byly zkoumány na čtyřech kmenech mikroorganismů: *Bacillus cereus* DMF 2001, *Escherichia coli* DMF 7503, *Saccharomyces cerevisiae* DMF 2880 a *Fusarium culmorum* DMF 0103; u bakterií a kvasinky byla absorbance inokula upravena na 0,1; u plísně byla koncentrace spor v inokulu 1·10<sup>5</sup> ml<sup>-1</sup>.

Ke stanovení antimikrobiální aktivity testovaných látek byla použita spektrofotometrická metoda. Inokulum, resp. suspenze spor, bylo zaočkováno do sady zkumavek obsahujících médium (Nutrient broth – bakterie, Malt extract broth – kvasinka a plíseň) s danou koncentrací testovaných látek. Z těchto zkumavek byly naplněny sterilní mikrotitrační destičky (96 jamek), ve kterých probíhala kultivace i měření absorbance. Po určitých časových intervalech byla proměřována absorbance na přístroji PowerWave XS (650 nm – bakterie, 630 nm – kvasinka a plíseň). Ke zvýšení přesnosti měření byla absorbance v každé jamce měřena 25× a výsledná absorbance byla vyjádřena jako průměr. Výsledky byly poté statisticky zpracovány. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Dixonův test s hladinou významnosti 0,05 (cit.<sup>10</sup>). Data byla vyhodnocena počítačovým programem Microsoft Excel. Výstupem byly křivky závislosti absorbance na čase (72 h – bakterie, 240 h – kvasinka a plíseň).

## Příprava modelové kosmetické emulze (o/v)

Antimikrobiální aktivita kaprinoylfruktosy byla ověřena v reálném prostředí – modelové kosmetické emulzi. Byly připraveny dvě sady emulzí: I – s přidavkem kaprinoylfruktosy místo konzervační látky, II – bez přidavku konzervační látky (viz tabulka I).

Do dvou kádinek byla navážena příslušná množství složek vodné a olejové fáze. Obě kádinky byly zahřáty na teplotu 80 °C. Kádinka s vodnou fází byla umístěna pod míchadlo. Do již míchané vodné fáze (otáčky míchadla st. 8, motor typu LM III; Dioptra u. p. Turnov) byla přidána fáze olejová. Po dosažení teploty 65 °C byla směs homogenizována za použití homogenizačního míchadla (otáčky 17 000 min<sup>-1</sup>; typ T 25 basic, IKA LABORTECHNIK) po dobu 1 min. Následně byla směs míchána na st. 1 (ot. 180 min<sup>-1</sup>) do zchlazení na teplotu 28 °C. Poté bylo do poloviny emulze přidáno inokulum bakterie *Bacillus cereus* DMF 2001 a emulze byla naplněna do sterilních plastových zkumavek a kultivována při 30 °C.

## Stanovení růstu mikroorganismů v modelové emulzi

Ke stanovení růstu *B. cereus* v modelové emulzi byla použita plotnová metoda s detekcí nárůstu kolonií na pevné půdě. Pro stanovení počtu mikroorganismů byla použita technika počítání kolonií. Po 3, 5, 7, 14 a 30 dnech kultivace byl odebrán 1 ml emulze, naředěn desítkovým ředěním a přelit agarem. Výstupem byla závislost log JTK na čase.

## Stanovení počtu mikroorganismů

Počty *B. cereus* byly stanoveny na půdě Nutrient agar pH 7,2 při teplotě 30 °C, aerobně, 24 h.

Počet mikroorganismů *N* přítomných ve zkoumaném vzorku byl spočten jako vážený průměr dvou po sobě následujících ředění v 1 ml vzorku. U stanovení počtu mikroorganismů byly zařazeny do výpočtu všechny plotny s koloniemi od počtu 10 až do 300 JTK ml<sup>-1</sup>.

$$N = \frac{\sum C}{(n_1 + 0,1 \cdot n_2) \cdot d}$$

kde  $\sum C$  je součet kolonií na všech plotnách použitých pro výpočet;  $n_1$  počet ploten použitých pro výpočet z prvního zvoleného ředění;  $n_2$  počet ploten použitých pro výpočet

Tabulka I  
Receptura emulze o/v

	Složení [%]				
	olejová fáze			vodná fáze	
	I	II		I	II
Cetiol LC	12	12	glycerin	3	3
Cetylalkohol	2	2	kaprinoylfruktosa	0,5	–
Brij 72	3	3	sterilní destilovaná voda	77,5	78
Brij 721	2	2			

z druhého zvoleného ředění; *d* ředění odpovídající pro první zvolené ředění.

## Výsledky a diskuse

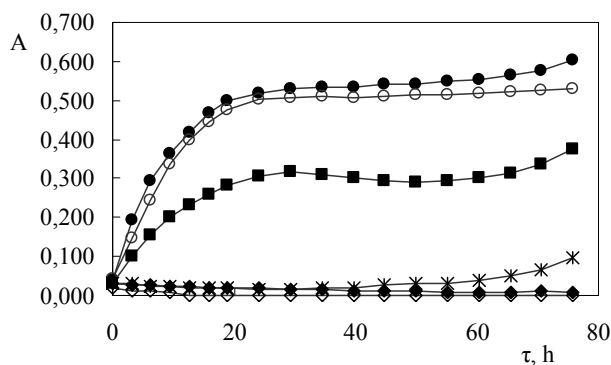
Byly připraveny estery mastných kyselin (C10, C12, C14 a C16) s fruktosou. V tab. II jsou uvedeny výtěžky jednotlivých reakcí. Pomocí TLC analýzy byly připravené estery porovnány se standardem. Podle TLC analýzy se jedná o monoestery. Jelikož obě hydroxylové skupiny (v poloze 1 i 6) jsou primární, a tedy stejně reaktivní a použitý enzym specificky esterifikuje primární hydroxylovou skupinu, jedná se o směs 1-monoacylfruktosy a 6-monoacylfruktosy. Oba estery mají podobné vlastnosti, a proto lze na testování antimikrobiálních vlastností použít jejich směs.

Vznik diesterů je podmíněn časem (čím delší čas, tím vyšší produkce diesterů) a molárním poměrem reaktantů (čím vyšší poměr kyseliny k frukose, tím vyšší tvorba diesterů). Aby se v případě esterifikace fruktosy kyselinou zabránilo vzniku diesterů, byl molární poměr reaktantů 2:1 (fruktosa:MK) a čas reakce byl 1,5 hodiny. Jelikož voda vznikající po dobu reakce by vedla k hydrolyze produktu a z důvodu posunu reakční rovnováhy, byla do reakční směsi k jejímu odstranění přidána molekulová síta (3 Å). Možnost zvýšení celkového výtěžku reakce byla ověřena modifikací postupu, a to opětovným použitím imobilizovaného enzymu (tuhého podílu po filtraci) a pomocí postupného přidavku mastné kyseliny. Tato metoda se příliš neosvědčila a celkové množství produktu se nezvýšilo podle očekávání.

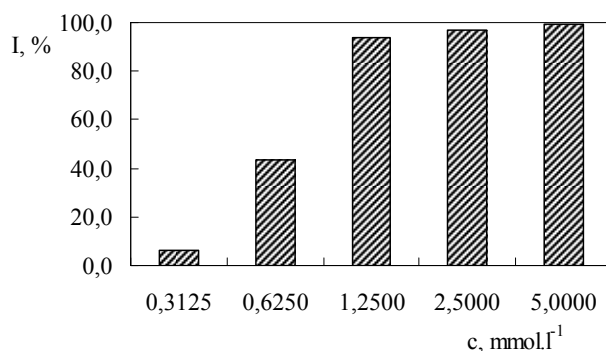
Z výsledků je zřejmé, že enzymovou syntézou je možné připravit estery fruktosy jako čisté látky za jednoduchých podmínek přípravy a izolace.

Byly změřeny růstové křivky testovaných kmenů kultivovaných v tekutém médiu v mikrotitračních destičkách s přidavkem inhibičních látek po dobu 3 dnů (72 h), resp. 10 dnů (240 h). Výsledky měření byly graficky vyjádřeny jako růstové křivky *B. cereus* a *E. coli*, resp. *S. cerevisiae* a *F. culmorum*.

Z obr. 1 je patrné, že v přítomnosti kaprinoylfruktosy dochází k prodloužení lag fáze růstu *B. cereus* a ke snížení nárůstu kultury. Při použití vyšších koncentrací byl růst kultury prakticky potlačen. Při použití nejvyšší koncentrace nebyl zaznamenán žádný nárůst kultury. Obdobné křiv-



Obr. 1. Růstové křivky *B. cereus* v přítomnosti různých koncentrací kaprinoylfruktosy; ○ 0,3, ■ 0,6, × 1,3, ◆ 2,5 a ◇ 5,0 mmol l<sup>-1</sup>, ● K – kontrola bez inhibiční látky a rozpouštědla



Obr. 2. Inhibice růstu *B. cereus* v přítomnosti různých koncentrací kaprinoylfruktosy; I – procentuální inhibice nárůstu kultury

ky byly získány i pro ostatní kmeny použitých mikroorganismů.

Pro srovnání inhibičních účinků testovaných látek byly vypočteny plochy pod jednotlivými inhibičními křivkami pro jednotlivé koncentrace inhibičních látek a pro srovnání s kontrolou byly vypočteny procentuální inhibice růstu kultury. Z obr. 2 je zřejmé, že nejvyšší koncentrace kaprinoylfruktosy způsobila 100% inhibici, tedy nebyl zaznamenán žádný růst *B. cereus*.

Tabulka II

Přehled vzniklých produktů jednotlivých reakcí

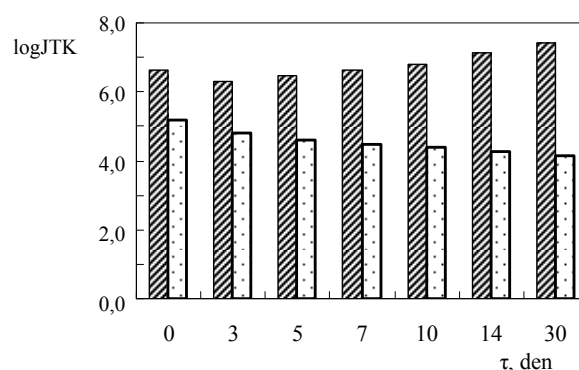
Použitá kyselina (MK)	Výtěžek reakce [%]	Celkový výtěžek reakce (opětovně použ. enzymu) [%]	Celkový výtěžek reakce (MK přidána postupně) [%]
Kyselina kaprinová	9,5	11,9	9,6
Kyselina laurová	8,5	–	–
Kyselina myristová	10,3	12,8	10,5
Kyselina palmitová	8,1	–	–

<i>Bacillus cereus</i> DMF 2001					
	c [mmol/l]				
Sloučenina	0,3	0,6	1,3	2,5	5,0
Fru C10					
Fru C12					
Fru C14					
Fru C16					
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> DMF 2880					
	c [mmol/l]				
Sloučenina	0,3	0,6	1,3	2,5	5,0
Fru C10					
Fru C12					
Fru C14					
Fru C16					
<i>Escherichia coli</i> DMF 7503					
	c [mmol/l]				
Sloučenina	0,3	0,6	1,3	2,5	5,0
Fru C10					
Fru C12					
Fru C14					
Fru C16					
<i>Fusarium culmorum</i> DMF 0103					
	c [mmol/l]				
Sloučenina	0,3	0,6	1,3	2,5	5,0
Fru C10					
Fru C12					
Fru C14					
Fru C16					
Vyšší nárůst, %	Inhibice, %				
	0 - 10	10 - 25	25 - 50	50 - 90	> 90

Obr. 3. Inhibiční působení jednotlivých koncentrací testovaných látek na použité mikroorganismy; Fru – acylfruktosa dané mastné kyseliny

Pro vzájemné porovnání působení jednotlivých koncentrací testovaných látek byly výsledky zpracovány do formy přehledných map (viz obr. 3). Je patrné, že zvýšení koncentrace vede k vyššímu inhibičnímu efektu. Některé použité látky mohou při nízkých koncentracích podporovat růst mikroorganismů. Nejvyšší antimikrobiální účinek vykazovala kaprinoylfruktosa. Palmitoylfruktosa růst některých mikroorganismů podporovala.

Byla připravena modelová kosmetická emulze typu olej ve vodě, ve které byl sledován růst *B. cereus* a ověřena inhibiční aktivita kaprinoylfruktosy. Byly změřeny růstové křivky testovaného kmene kultivovaného v emulzi s přidavkem inhibiční látky po dobu 30 dní. Výsledky měření byly graficky vyjádřeny jako růstové křivky *B. cereus*. Byly vypočteny plochy pod křivkami a po srovnání s kontrolou byla vypočtena procentuální inhibice růstu kultury. V emulzi byl inhibiční účinek kaprinoylfruktosy 37%. Na obr. 4 jsou znázorněny počty bakterie *B. cereus*, kultivované v kosmetické emulzi s přidavkem kaprinoylfruktosy, v jednotlivých dnech.



Obr. 4. Růst *B. cereus* v přítomnosti 0,5 % kaprinoylfruktosy v modelové emulzi; ■ K – kontrola bez inhibiční látky a rozpuštědla, □ Fru C10 - kaprinoylfruktosa

## Závěr

Cílem této práce byla enzymová příprava acylfruktos, testování jejich antimikrobiálních vlastností na vybraných kmenech mikroorganismů a ověření jejich aktivity v připravené kosmetické emulzi. Bylo zjištěno, že enzymovou syntézou lze připravit estery fruktosy s antimikrobiálními vlastnostmi, které je možno použít i v reálném prostředí.

## Seznam symbolů

JTK	jednotky tvořící kolonie
MK	mastná kyselina
C10	kyselina kaprinová
C12	kyselina laurová
C14	kyselina myristová
C16	kyselina palmitová
o/v	olej ve vodě

## LITERATURA

- Bergsson G., Arnfinnsson J., Steingrímsson Ó., Thormar H.: Agents Chemother. 45, 3209 (2001).
- Šabeder S., Habulin M., Knez Ž.: J. Food Eng. 77, 880 (2006).
- Šilhánková L.: Mikrobiologie pro potravináře a biotechnologii. Victoria Publishing, Praha 1995.
- Kabara J. J., v knize: Antimicrobials in Food (Branen A. R., Davidson P. M., ed.), Marcel Dekker, New York 1993.
- Gray S. N., Robinson P., Wilding N., Markham P.: FEMS Microbiol. Lett. 68, 131 (1990).
- Avis T. J., Bélanger R. R.: Appl. Environ. Microbiol. 67, 956 (2001).
- Yamamoto T., Morishita S., Kinami K., Nakamura S., Hotta H.: UK Patent Application GB, 2.081.266A (1982).
- Fregapane G., Sarney D. B., Greenberg S. G., Knight

- D. J., Vulfson E. N.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, 87 (1994).
9. Tarahomjoo S., Alemzadeh I.: *Enzym. Mikrob. Technik.* 33, 33 (2003).
10. Jaroš J., Pavlík J., Turzík D.: *Pravděpodobnost a statistika*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1998.

**T. Karlová, L. Poláková, J. Šmidrkal, and V. Filip**  
(*Department of Dairy and Fat Technology, Faculty of Food and Biochemical Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Enzymatic Synthesis of Fatty Acid Derivatives with Antimicrobial Activity and Their Use**

A possibility of decreasing the amount of synthetic preservatives in cosmetic products and foodstuffs is their replacement with fatty acids and their derivatives, which

have shown a broad spectrum of antimicrobial activity. The fatty acid derivatives are biodegradable, odourless and tasteless. These surface-active compounds kill microorganisms by disrupting cell membranes. The aim of the project was to prepare fatty acid esters of fructose using enzymatic catalysis and to investigate their antimicrobial properties and activity in cosmetic products. *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae* and *Fusarium culmorum* strains as well as fructose caprate, laurate, myristate and palmitate esters were used in testing. The obtained results indicate that the tested compounds strongly reduce the number of viable microorganisms or show a microbiocidal effect. The inhibitory activity decreased rapidly as their carbon chain length increased; fructose caprate proved to be the most active. The antibacterial effect of fructose caprate was investigated in a cosmetic oil in water emulsion. The obtained results also indicate that enzymatic synthesis is a potential alternative method for preparing fatty acid esters of sugars.

# ANALÝZA VYSOKOPECNÍCH STRUSEK OPTICKOU EMISNÍ SPEKTROMETRIÍ S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM S LASEROVOU ABLACÍ

MARIE PIŠTĚKOVÁ<sup>a</sup>, VÍTĚZSLAV OTRUBA<sup>b,d</sup>  
a VIKTOR KANICKÝ<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemie, Stavební fakulta Vysokého učení technického v Brně, Žižkova 17, 602 00 Brno, <sup>b</sup> Plazmochemická laboratoř, Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno, <sup>c</sup> Výzkumné centrum pro environmentální chemii a ekotoxiologii, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kamenice 126/3, 625 00 Brno, <sup>d</sup> Laboratoř atomové spektrochemie, Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno  
viktork@chemi.muni.cz, otruba@chemi.muni.cz

Došlo 20.5.08, přepracováno 9.10.09, přijato 6.11.09.

Klíčová slova: vysokopecní struska, laserová ablace, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

## Úvod

Vysokopecní struska (VPS) vzniká jako vedlejší produkt při výrobě surového železa.

Hlavními složkami vysokopecní strusky jsou SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe v různých formách, dále může obsahovat P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S v různých formách, TiO<sub>2</sub>, MnO, Cr a další těžké kovy. Obsah těžkých kovů ve vysokopecní strusce závisí na jejich obsahu ve vsázce (železné rudě) a na provozu pece. Kovy jako As, Cu, Ni, Co, Sb, Sn se ve vysoké peci úplně vyredukuje a přecházejí do surového železa. Chrom přechází ze vsázky do surového železa z 50–80 %. Zinek se redukuje a odpařuje. Většina olova se vzhledem ke své hustotě po vyredukování soustřeďuje pod taveninou surového železa, část se odpařuje<sup>1,2</sup>.

Vysokopecní struska je díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem využívána jako surovina v některých oborech lidské činnosti a její využití se stále rozšiřuje.

Vysokopecní struska se používá jako surovina pro výrobu některých typů cementu (portlandské struskové cementy), stavební výrobek pro výplně, zásypy, pro stavbu silničních a železničních těles, popř. svršků, strusková drť se využívá jako kamenivo, izolační materiál (hutní pemza, strusková vlna), zemina při rekultivacích či zemědělské hnojivo (jemně mletá, při obsahu CaO a MgO > 42 %).

Pro výrobu cementů jsou nejvýznamnější obsahy SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO a MgO ve strusce a jejich vzájemné po-

měry<sup>3</sup>. Předmětem zájmu je v poslední době také aplikace VPS jako sorbentu fosforu z odpadních vod ve vegetačních kořenových čistírnách odpadních vod. Bylo zjištěno, že fosfor je vázán ve vysokopecní strusce hlavně jako hydroxyapatit a jeho sorpce probíhá nad pH 7,7 (cit.<sup>4–10</sup>). V ČR je vysokopecní struska vedena jako odpad s kódovým číslem 1002 (cit.<sup>11,12</sup>). Využívání odpadů z chemických a hutních výroby jako druhotných surovin vede k potřebě analyzovat je i na obsah dalších skupin chemických látek (stopových prvků, organických látek), které byly původně přítomny v používané výchozí surovině.

## Teoretická část

Analýza materiálů na bázi silikátů představuje komplex problémů, který určuje chemická odolnost vůči kyselinám. Pro potřeby dalšího využití je nutno rutinně stanovovat makrosložky daného materiálu, na důležitosti nabývají stopové prvky<sup>13</sup>. V české normě<sup>14</sup> pro analýzu VPS jsou doporučené postupy analýzy na mokré cestě, po rozkladu a převedení do roztoku. Následují stanovení jednotlivých složek postupy klasické analýzy (gravimetrie a volumetrie) a AAS. Výsledky analýz jsou uváděny jako hmotnostní procenta oxidů stanovovaných prvků, v případě síry a železa jako celková síra a celkové železo. V praxi se běžně uplatňuje při chemické analýze VPS kromě AAS<sup>15</sup> také spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP) s optickou (ICP OES)<sup>16–19</sup> nebo hmotnostní (ICP MS) detekcí, pro analýzu VPS v pevném stavu především RTG fluorescence<sup>20</sup>.

Příprava vzorků k analýze převedením do roztoku (s předběžným rozpouštěním, tavením) vede k prodloužení doby analýzy, použité chemikálie a nádoby jsou často zdrojem kontaminace, dochází ke ztrátám těkavých stopových prvků. Zvyšuje se také pravděpodobnost výskytu možných interferencí. V ICP OES i MS jsou nejběžnější interference snadno ionizovatelných prvků a minerálních kyselin<sup>21</sup>. Jejich vliv při následné analýze lze omezit shodnou přípravou vzorků a kalibračních standardů.

V klasických (odměrných, vázkových a spektrofotometrických metodách) je odstranění rušivých vlivů zahrnuto v pracovním postupu<sup>22</sup>.

Vzorky se silikátovou maticí jsou převáděny do roztoku odkuřováním s kyselinami po předchozím tavení nebo vyluhováním. Používá se odkuřování se směsí kyselin HF – HClO<sub>4</sub>, HF – HNO<sub>3</sub>, HF – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tavení vzorku s přísádkem vhodného množství tavicí soli nebo směsi solí<sup>23,24</sup>.

Běžné je převádění do roztoku vícestupňovou mikrovlnnou digescí s kyselinami dusičnou, chlorovodíkovou, fluorovodíkovou a boritou. I tento postup je ale časově náročný.

S rozvojem nových excitačních zdrojů pro atomovou spektrometrii se rozšířily i možnosti přímé analýzy pevných látek a jsou již rozsáhle využívány v technické praxi. Jedním ze směrů využívaných k analýze pevných látek je ICP spektrometrie ve spojení s laserovou ablací (LA). Spojení LA-ICP se používá především pro analýzu skel,

geologických vzorků, environmentálních vzorků, biologických materiálů, čistých oxidů a kovů. Vzorkovat lze vodiče, polovodiče i izolanty, výhodou je nízká spotřeba vzorku a možnost získat informace o hloubkovém a plošném rozdělení prvků ve vzorku.

Z pracovního postupu je vyloučen rozklad a převedení do roztoku a přidavky dalších chemikálií v kapalném stavu k analyzovanému vzorku. Laserová ablace dovoluje použití malého množství vzorku, nevnaší do ICP vodu, proto jsou intenzity analytických čar vyšší a molekulové emisní pozadí slabší.

Podle matrice vzorku se používají různé druhy přípravy pro laserovou ablaci. Práškové materiály je nutné upravit do kompaktního vzorku, vhodného pro ablaci, např.:

- promíchání s různými pojivy (polyetylen, celulóza, grafit, teflon, práškové kovy) a lisování tablet<sup>25</sup>,
- lisování prášků analyzovaného materiálu do tablet bez pojiva,
- „uzavření“ vzorků pomocí laku (pro polévaté částice),
- tavení vzorků s tetraboritanem disodným na sklo<sup>17,26,27</sup>.

Tato práce je zaměřena na možnosti analýzy hlavních složek VPS metodou LA ICP OES a srovnání s roztokovou ICP OES a klasickými metodami analýzy VPS. Byly stanovovány především CaO, SiO<sub>2</sub> (max. do 40 %), MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (max. do 12 %), Fe<sub>celk.</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub> a Cr (max. v jednotkách %).

Tabulka I  
Instrumentace LA ICP OES

Parametry	Vlastnosti
ICP spektrometr	Jobin Yvon 170 Ultrace, laterální pozorování
Generátor	krystalem řízený 40,68 MHz
Výkon	1000 W
Průtok Ar	vnější plyn 12 l min <sup>-1</sup> střední plazmový plyn 0,2 l min <sup>-1</sup> vnitřní nosný plyn 0,6 l min <sup>-1</sup>
Výška pozorování	15
Polychromátor	Paschen Runge FWHM 25 pm, simultánní, detekce fotonásobiči
Monochromátor	Czerny – Turner s ohniskovou vzdáleností 1 m a se dvěma holografickými mřížkami
Spektrální čary	Al 308,220 nm, Ca 315,887 nm, Cr 267,72 nm, Fe 259,944 nm, Mg 280,274 nm, Mn 257,614 nm, Sc 361,383 nm, Si 251,611 nm, Ti 334,941 nm
Integrační doba	1,0 s
Laser	v režimu aktivního klíčování rezonátoru (Q-switch), opakovací frekvence 10 Hz, délka trvání pulsu 4,4 ns
Zaostření	skleněné čočky, ohnisková vzdálenost 170 mm, zaostřeno 25 mm pod povrch
Ablační cela	vyrobena v laboratorních podmínkách, objem 14 cm <sup>3</sup>
translátor	OWIS XY (Německo),
Přenos vzorku	teflonová hadička vnitřního průměru 2 mm a délky cca 1,5 m
Profilometr	Talysurf, Rank Taylor Hobson
Skenovací elektronová mikroskopie	BS 340, Tesla Brno, ČR

## Experimentální část

### Použité přístroje a zařízení

Ablační systém, který byl využíván v této práci, byl sestaven v laboratoři atomové spektrochemie Přírodovědecké fakulty MU z laseru, ablační komory a translátoru. Instrumentace LA ICP OES je uvedena v tab. I.

### Chemikálie a materiály

#### Kalibrační vzorky

Pro kalibraci v roztokové analýze byly použity jednodrvkové referenční materiály (RM) firmy Analytika (ČR) zpracované shodným postupem jako analyzované vzorky.

Pro laserovou ablaci byla kalibrace provedena pomocí certifikovaných referenčních materiálů (CRM) VPS ze SMÚ Bratislava (SR) a RM VPS firmy Mittal Steel Ostrava (ČR). CRM a RM byly zpracovány stejným postupem jako analyzované vzorky. Jako reálné vzorky strusek byly použity vysokopeční strusky z archivu ústavu chemie VUT FAST v Brně z výzkumného úkolu CEZ: VVZ MSM 261100008.

#### Příprava VPS pro roztokovou analýzu

VPS byly vysušeny při 110 °C a homogenizovány 20 min v kulovém mlýnku Pulverisette 7 (Fritsch, Němec-

ko) v nádobkách z nitridu křemíku s mlecími kuličkami z téhož materiálu.

Pro přípravu roztoků vzorků VPS byly použity dva postupy:

#### Rozklad směsí HF a HNO<sub>3</sub>

0,25 g vzorku bylo rozloženo několikanásobným odpařováním se směsí kyseliny fluorovodíkové a dusičné v Teflon<sup>®</sup>ových nádobkách. Odparek byl vyjmut 5% kyselinou dusičnou a převeden do objemu 100 ml. Tento roztok byl použit ke stanovení makrosložek bez SiO<sub>2</sub>.

#### Rozklad tavením s LiBO<sub>2</sub> a rozpuštěním v zředěné HNO<sub>3</sub>

0,25 g vzorku bylo smícháno s 1,0 g LiBO<sub>2</sub> a taveno v platinovém kelímku při 950 °C v muflové peci, případně nad kahanem. Ochlazená tavenina byla rozpuštěna ve 100 ml 5% kyseliny dusičné. Roztok byl kvantitativně převeden do odměrné baňky objemu 250 ml a doplněn 5% kyselinou dusičnou po rysku.

#### Příprava pevných vzorků

##### Příprava pojiva

Jako pojivo bylo použito práškové stříbro, čistoty 99,99%, s velikostí částic < 15 μm; (Safina Vestec, ČR) a směs práškového stříbra a boritanu lithného (Merck, Německo) v hmotnostním poměru 4+1, vždy homogениzovány 10 min při 420 otáčkách za minutu.

##### Příprava VPS s vnitřním standardem

Vysušené VPS byly odváženy a k této navážce bylo přidáno 0,2 % skandia jako oxidu skanditého. Směs byla

zhomogenizována a následně používána k přípravě práškových vzorků pro lisování tablet.

#### Zvolení vhodného poměru VPS a pojiva pro LA ICP OES

Byly zkoumány poměry VPS a pojiva 1+2, 1+3, 1+4 a 1+5. Bylo zjištěno, že závislost intenzity emise prvků (vztahená na vnitřní standard skandium –  $I_{M/Sc}$ ) na poměru VPS a pojiva je lineární. Proto bylo zvoleno složení tablet VPS-pojivo 1+4, pro které je kalibrační závislost v rozsahu předpokládaných koncentrací stanovovaných oxidů prvků lineární.

#### Příprava tablet

Do nádoby mlýnku Pulverisette byl navážen 1 g VPS s vnitřním standardem a 4 g pojiva. Směs byla homogениzována 10 min a dále používána na lisování tablet pro laserovou ablací. Tablety průměru 12 mm a tloušťky 2 mm byly připraveny na hydraulickém lisu SP-1 (Mobiko Pty. Ltd., ČR) lisováním při tlaku 6,5 MPa po dobu 1 min. Průměrná hmotnost takto připravených tablet byla 1,7 g.

## Výsledky a diskuse

Roztoková analýza optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

Vzorky vysokopecních strusek byly měřeny po rozkladu oběma způsoby na ICP OES spektrometru Jobin-Yvon 170 Ultrace. Jako kalibrační roztoky byly použity

Tabulka II

Kalibrační charakteristiky analýzy vysokopecních strusek optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací

Pojivo	Analyt	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>celk</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Rozsah kalibrace, % m/m)	0,73–12,0	0,5–10,0	1,12–20,3	4,88–39,1	15,2–49,6	0,15–2,26	0,26–5,52	0,26–0,97
	Průměr kalibračních hodnot, % m/m	5,59	5,96	11,59	23,96	34,87	0,77	3,38	0,644
	Počet vzorků ke kalibraci, n	5	6	5	6	5	5	5	5
Ag	Koeficient determinace, R <sup>2</sup>	0,9992	0,9975	0,999	0,9968	0,9957	0,9998	0,9976	0,9999
a LiBO <sub>2</sub>	Nejistota na průměru kalibračních hodnot, % rel	6,6	13,46	8,9	6,6	7,7	6,26	7,7	6,4
	Mez stanovení, % m/m	0,47	1,08	1,65	2,63	3,0	0,06	0,29	0,08
Ag	Koeficient determinace, R <sup>2</sup>	0,9915	0,985	0,999	0,9899	–	0,996	0,9894	0,9916
	Nejistota na průměru kalibračních hodnot, % rel	21,2	31,9	9,4	12,9	–	16,4	10,9	10,9
	Mez stanovení, % m/m	1,53	2,9	1,99	4,7	–	0,72	0,09	0,09

roztoky připravené z jednoprvkových standardů, zpracované stejným způsobem jako vzorky VPS. Stabilita vzorků VPS připravených tavením s  $\text{LiBO}_2$  a rozpuštěním vzniklého skla byla ověřována opakovaným měřením po 30 dnech. Rozdíl mezi oběma měřeními byl nižší než RSD stanovení jednotlivých prvků, tj. 1 %. Kalibrační křivky byly měřeny v rozsahu předpokládaného maximálního obsahu ve VPS a byly lineární.

Byly porovnávány výhody postupů rozkladu VPS pomocí směsi kyselin a tavením s  $\text{LiBO}_2$  a následným rozpouštěním. Postup rozkladu směsi kyseliny fluorovodíkové a dusičné za normálních podmínek byl časově náročnější než postup tavením s  $\text{LiBO}_2$  a následným rozpouštěním boritanové taveniny ve zředěné kyselině dusičné. Oxid křemičitý byl během rozkladu odstraněn jako plynný  $\text{SiF}_4$ . Dále byl proto používán jen postup s tavením a rozpouštěním v kyselině, umožňující stanovení všech hlavních složek VPS.

Laserová ablace s optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

Laserová ablace byla použita pro analýzu ICP OES vysokopevních strusek jako prášků lisovaných se stříbrem a se směsí stříbra a boritanu lithného jako pojivy v poměru

1 díl VPS + 4 díly pojiva a skandium ve formě oxidu skanditého jako vnitřní standard. Ablace byla provedena po přímkové dráze délky 3,5 mm za čas 230 sekund. K vyhodnocení byla použita část ablační závislosti na intenzitě mezi 50–230 sekundami.

Kalibrační křivky byly vypočteny programem WinStat<sup>28</sup>, který testuje linearitu kalibrace pomocí F-testu a automaticky vybírá kalibrační model. Kalibrace byla vyhodnocena a používána pro signál prvku korigovaný na skandium jako vnitřní standard. Rozsah kalibračních závislostí, charakteristika kalibrační přímky jsou uvedeny v tab. II.

Použití stříbra a boritanu lithného jako směšného pojiva je vhodný postup. Při ablaci byl materiál tablet účinněji převáděn do plazmatu a ve většině případů měly kalibrační křivky nižší nejistotu na průměru kalibrační křivky a vyšší korelační koeficient. V případě  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  vedlo použití směšného pojiva ke snížení RSD, nejistoty na průměru kalibrační křivky a zvýšení korelačního koeficientu. Kalibrační charakteristiky pro  $\text{MnO}$  a  $\text{TiO}_2$  byly podobné pro obě použité pojiva.

Analýza reálných vzorků laserovou ablací ICP OES byla v dobré shodě s výsledky klasické analýzy VPS, roztokové analýzy ICP OES po rozkladu tavením s  $\text{LiBO}_2$  a rozpouštěním ve zředěné kyselině dusičné. Každá analýza

Tabulka III  
Srovnání výsledků analýz VPS různými postupy

		CaO [% m/m]						
Metoda	volumetrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD	
Vzorek		Ag	Ag + $\text{LiBO}_2$	tavení $\text{LiBO}_2$				
VPS 1	35,0	–	34,8	34,3	34,7	0,3	0,9	
VPS 2	37,8	–	39,4	39,0	38,7	0,7	1,7	
VPS 3	37,2	–	35,5	33,2	35,3	1,6	4,6	
VPS 4	37,6	–	37,3	35,3	36,7	1,0	2,8	
		MgO [% m/m]						
Metoda	volumetrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD	
Vzorek		Ag	Ag + $\text{LiBO}_2$	tavení $\text{LiBO}_2$				
VPS 1	14,8	14,1	14,4	15,3	14,7	0,5	3,2	
VPS 2	13,4	11,5	12,9	12,8	12,6	0,7	5,6	
VPS 3	11,2	10,6	11,3	11,5	11,1	0,3	3,0	
VPS 4	11,85	12,2	12,7	12,9	12,4	0,4	3,3	
		SiO <sub>2</sub> [% m/m]						
Metoda	gravimetrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD	
Vzorek		Ag	Ag + $\text{LiBO}_2$	tavení $\text{LiBO}_2$				
VPS 1	39,4	37,9	39,7	39,8	39,2	0,8	1,9	
VPS 2	38,5	38,1	39,2	39,3	38,8	0,5	1,3	
VPS 3	32,9	31,1	33,6	32,6	32,6	0,9	2,8	
VPS 4	40,1	41,3	39,9	42,5	40,9	1,0	2,5	



Tabulka III  
Pokračování

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% m/m]							
Metoda	volumetrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD
Vzorek		Ag	Ag + LiBO <sub>2</sub>	tavení LiBO <sub>2</sub>			
VPS 1	6,93	5,23	7,73	6,73	6,7	0,9	13,6
VPS 2	6,85	5,75	6,44	6,4	6,4	0,4	6,2
VPS 3	6,8	5,60	6,41	6,26	6,3	0,4	7,0
VPS 4	8,6	6,37	6,98	7,67	7,4	0,8	11,2

Fe <sub>celk</sub> [% m/m]							
Metoda	spektrofotometrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD
Vzorek		Ag	Ag + LiBO <sub>2</sub>	tavení LiBO <sub>2</sub>			
VPS 1	0,39	0,40	0,41	0,39	0,40	0,01	2,1
VPS 2	0,17	0,20	0,17	0,20	0,18	0,02	7,8
VPS 3	0,67	0,68	0,70	0,82	0,71	0,1	8,3
VPS 4	0,63	0,45	0,45	0,54	0,52	0,1	13,9

MnO [% m/m]							
Metoda	spektrofotometrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD
Vzorek		Ag	Ag + LiBO <sub>2</sub>	tavení LiBO <sub>2</sub>			
VPS 1	0,21	0,20	0,22	0,21	0,21	0,01	3,4
VPS 2	0,34	0,34	0,32	0,35	0,34	0,01	3,2
VPS 3	0,38	0,39	0,38	0,36	0,38	0,01	2,9
VPS 4	0,33	0,37	0,35	0,37	0,36	0,02	4,7

TiO <sub>2</sub> [% m/m]							
Metoda	spektrofotometrie	LA ICP OES		ICP OES po	Průměr	SD	RSD
Vzorek		Ag	Ag + LiBO <sub>2</sub>	tavení LiBO <sub>2</sub>			
VPS 1	0,62	0,58	0,65	0,65	0,63	0,03	4,6
VPS 2	0,52	0,53	0,55	0,55	0,54	0,01	2,4
VPS 3	0,21	0,29	0,23	0,21	0,24	0,03	14,0
VPS 4	0,31	0,32	0,22	0,29	0,29	0,04	13,7

Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% m/m]							
Metoda	spektrofotometrie	ICP OES LA		ICP OES po	Průměr	Průměr	SD
Vzorek		Ag	Ag + LiBO <sub>2</sub>	tavení LiBO <sub>2</sub>			
VPS 1	0,15	0,13	0,16	0,14	0,15	0,15	0,01
VPS 2	0,17	0,16	0,18	0,16	0,17	0,17	0,01
VPS 3	0,16	0,14	0,16	0,18	0,16	0,16	0,01
VPS 4	0,34	0,27	0,36	0,35	0,33	0,33	0,04

byla opakována 3× a výsledky získané různými metodami byly použity k výpočtu průměru, směrodatné odchylky průměru (SD) a relativní směrodatné odchylky průměru (RSD). RSD stanovená pro MnO, MgO, SiO<sub>2</sub> a CaO byla

do 5 %, RSD Fe<sub>celk</sub> a TiO<sub>2</sub> závisela na koncentraci složky ve VPS a byla do 10 %. Použití práškového stříbra jako pojiva je pro stanovení Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nejméně vhodný postup, projevuje se to na RSD průměru. Koncentrace Cr

v analyzovaných vzorcích jsou nízké a RSD průměru do 10 % je přijatelný výsledek. Výsledky analýz VPS jednotlivými postupy jsou uvedeny v tab. III.

## Závěr

Předmětem zkoumání byla možnost stanovení majoritních (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, SiO<sub>2</sub>) a minoritních složek (MnO, TiO<sub>2</sub>, Cr) vysokopečnicích strusek laserovou ablací s ICP OES. K měření byly používány tablety lisované ze směsi strusky a pojiva se skandiem jako vnitřním standardem. Jako pojivo bylo použito práškové stříbro a směs boritanu lithného a stříbra ve složení 1+4. Příklad boritanu lithného k pojivu se projevil ve zlepšení parametrů kalibračních křivek (mezi stanovení, nejistotě na průměru kalibračních hodnot, koeficientu determinace (R<sup>2</sup>)). Metoda analýzy laserovou ablací s ICP OES byla porovnána s roztokovou ICP OES a „klasickými“ metodami analýzy VPS a byla zjištěna shoda ve srovnávaných parametrech (SD, RSD). Výhodou je nižší počet úprav před analýzou (není nutno převádět do roztoku, případně ředit).

Laserovou ablací ve spojení s ICP OES lze stanovit celou škálu oxidů kovů a nekovů, obsažených ve VPS v rozsahu do desítek procent u majoritních složek, u minoritních složek od desetin do jednotek procent.

*Tato práce vznikla díky podpoře výzkumného záměru MŠMT ČR: MSM0021622411: Studium a aplikace plazmochemických reakcí v neizotermickém nízkoteplotním plazmatu a jeho interakcí s povrchem pevných látek.*

## Seznam zkratk

LA	laserová ablace
OES	optická emisní spektrometrie
ICP	indukčně vázané plazma
VPS	vysokopeční struska
CRM	certifikovaný referenční materiál
RM	referenční materiál

## LITERATURA

- Makarius M.: *Výroba surového železa*. Díl II. SNTL, Praha 1962.
- Krumnikl E., Makarius M., Šefl L.: *Výroba oceli*. SNTL, Praha 1969.
- Blažej A., Tölgyessy J., Hal'ama D., Bátora V., Rosival L., Rak J.: *Chemické aspekty životního prostředí*. ALFA, Bratislava 1981.
- Korkusuz E. A., Beklioglu M., Demirer G. N.: *Bioreour. Technol.* 98, 2089 (2007).
- Hylander L. D., Kietlińska A., Renman G., Simán G.: *Bioreour. Technol.* 97, 914 (2006).
- Johansson Westholm L.: *Water Res.* 40, 23 (2006).
- Johansson L., Gustafsson J. P.: *Water Res.* 34, 259 (2000).
- Johansson L.: *Sci. Total Environment* 229, 89 (1999).
- Kostura B., Kulveitová H., Leško J.: *Water Res.* 39, 1795 (2005).
- Sakadevan K., Bavor H. J.: *Water Res.* 32, 393 (1998).
- Vyhláška 294/2005 Sb. *o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky 383/2001Sb. o podrobnostech nakládání s odpady*. Sbírka zákonů 2005, částka 105, str. 5411.
- Vyhláška 381/2001Sb. *Katalog odpadů*. Sbírka zákonů 2001, částka 145, str. 8238.
- Farinas J. C., Ortega P.: *Analisis* 20, 221 (1992).
- ČSN 722030 *Analýza vysokopečnicí strusky* (část 1–15).
- Lau O. W., Lam L., Luk S. F.: *Talanta* 51, 1009 (2000)
- Chen Z. X., Doherty W., Gregoire D. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 653 (1997).
- Kanický V., Mermet J. M.: *Appl. Spectrosc.* 51, 332 (1997).
- Liu K. L., Tan H. B., Huang Z.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1R (1998).
- Marjanovic L., McCrindle R. I., Botha B. M., Potgieter J. H.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 983 (2000).
- Nikitina O. I., Antipenko L. L., Ivanova N. K.: *Zavod. Lab.* 49, 389 (1983).
- Otruba V., Kanický V. (ed.): *Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Spektroskopická společnost Jana Marci Marci a Katedra analytické chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně, Brno 1997.
- Jambor J.: *Chemické rozbory ve stavebnictví*. Vydavatelstvo Slovenskej akadémie vied, Bratislava 1953.
- Brenner I. B., Vats S., Zander A. T.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1231 (1999).
- Mao X., Russo R. E.: *J. At. Anal. Spectrom.* 12, 177 (1997).
- Van Heuzen A. A.: *Spectrochim. Acta, Part B* 46, 1803 (1991).
- Van Heuzen A. A., Morsink J. W. B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 46, 1819 (1991).
- Kanický V., Mermet J. M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 35, 887 (1996).
- Mestek O.: *WinStat*. QM-Service Pty Ltd, Prague 1997.

**M. Pištěková<sup>a</sup>, V. Otruba<sup>b,d</sup>, and V. Kanický<sup>c,d</sup>**  
<sup>a</sup> Institute of Chemistry, University of Technology, Brno,  
<sup>b</sup> Plasmachemical Laboratory, Department of Physical  
 Electronics, Masaryk University, Brno, <sup>c</sup> Research Centre  
 for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Labora-  
 tory of Atomic Spectrochemistry, Department of Chemis-  
 try, Masaryk University, Brno, <sup>d</sup> Laboratory of Atomic  
 Spectrochemistry, Department of Chemistry, Masaryk  
 University, Brno): **Analysis of Blast Furnace Slags by  
 Laser-Ablation Optical Emission Spectrometry with  
 Inductively Coupled Plasma**

Laser ablation (LA) has been used as a direct solid-  
 sample introduction technique in analysis of blast-furnace  
 slags by inductively coupled plasma optical emission spec-  
 trometry (ICP-OES). Pressed pellets containing slag and  
 a binder, powdered Ag or a LiBO<sub>2</sub> – Ag mixture and an  
 internal standard are used. The LiBO<sub>2</sub> mixture was found  
 optimal. A linear calibration curve was obtained up to  
 specified contents of metal oxides. As follows from com-  
 parison of different methods of analysis of blast-furnace  
 slags, using reference materials and real samples, the LA  
 ICP-OES is a suitable method for the purpose.

## 11. Škola hmotnostní spektrometrie, Pec pod Sněžkou, 20.–24.9.2010

Po dvou ročnících pořádaných na Sečské přehradě se cyklus Škol hmotnostní spektrometrie letos přesouvá do Krkonoš, kde se v Peci pod Sněžkou uskuteční ve dnech 20. až 24.9.2010 již 11. ročník této akce pořádané Katedrou analytické chemie Univerzity Pardubice a Spektroskopickou společností Jana Marka Marci. On-line registrace probíhá na webových stránkách konference:

<http://holcapek.upce.cz/conferences.htm>

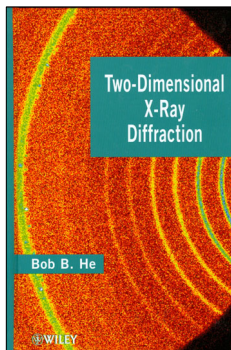
Místem konání bude hotel Horizont v Peci pod Sněžkou (<http://www.hotelhorizont.cz>), který nabízí široký sortiment služeb za přijatelnou cenu (700 Kč/noc/osoba na dvoulůžkovém pokoji, 1100 Kč na jednolůžkovém pokoji), přičemž řada služeb (bazén, vířivka, sauna, fitness) je pro ubytované zdarma (ubytování na jiných hotelech hradí plnou výši ceny). Výše účastnického poplatku je již několik let stejná. Při včasné platbě účastnického poplatku do 20.6.2010 (rozhoduje datum odeslání platby) je snižené vložné 2900 Kč + 20% DPH pro studenty a členy Spektroskopické společnosti J.M.M., pro ostatní účastníky ve výši 3900 Kč + 20% DPH. Při pozdější platbě jsou oba uvedené poplatky o 1000 Kč + DPH vyšší.

Tématem letošního ročníku jsou "Novinky a trendy v hmotnostní spektrometrii". Připravili jsme zcela nový program s celou řadou špičkových domácích i zahraničních lektorů, jako např. prof. František Tureček (University of Seattle, USA) patřící mezi světovou extratřídou se širokým záběrem přes různé MS techniky; mladý maďarský vynálezce nových ionizačních technik dr. Zoltan Takáts (vynálezce DESI a nově také techniky Rapid evaporative ionization, v současné době působí v Německu na University of Giessen); dr. Aleš Svatoš (University of Jena v Německu) zabývající se širokým spektrem chromatografických technik spojených s hmotnostní spektrometrií i různými zobrazovacími MS technikami, dr. Robert Mistrík (HighChem, Bratislava) jako hlavní autor programu pro počítačovou interpretaci spekter a popisem fragmentačních cest, atd. Kromě těchto vážených zahraničních hostů budou zastoupeni tradiční i noví domácí lektori, jak lze vidět v předběžné verzi programu na webových stránkách akce.

Kromě hlavního zaměření na novinky zůstanou i letos zachovány 2 bloky oblíbených paralelních sekcí interpretačních a aplikačních přednášek: A/ cvičení interpretace EI spekter, B/ analýza malých molekul, C/ analýza biomolekul, kde budou mít účastníci možnost zvolit sekce podle svého zájmu a také přihlásit vlastní krátké příspěvky k prezentaci. Bohatý odborný program bude tradičně doplněn každodenním společenským programem díky sponzorské podpoře klíčových firem v oboru hmotnostní spektrometrie (v abecedním pořadí): Applied Biosystems, Bruker Daltonics, HPST (české zastoupení firmy Agilent) a Thermo Fisher Scientific. Krkonoše jsou oblíbenou destinací pro turistiku i jiné sportovní aktivity, na což bude příležitost i v rámci středního sportovně-kulturního dopoledne sponzorovaného firmou Waters, kdy je plánována celá řada alternativních aktivit podle volby účastníků – výstup na Sněžku, cyklovýlet, exkurze do dělostřelecké pevnosti a vojenského muzea Stachelberg nebo exkurze s ochutnávkou do pivovaru Krakonoš v Trutnově.

*Michal Holčapek, Miroslav Lisa, Robert Jirásko*

## RECENZE



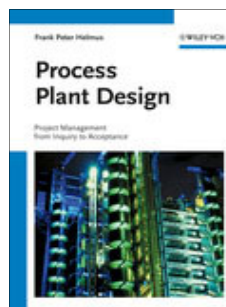
Bob Baoping He:  
**Two-Dimensional  
X-Ray Diffraction**

John Wiley & Sons, Inc., 2009  
426 stran, pevná vazba  
ISBN 978-0-470-22722-0

Rentgenová difrakce je bezmála stoletá dáma (Laue, Friedrich, Knipping, 1912) a za dobu její existence bylo vydáno bezpočet jejích učebnic a monografií. Šíře oboru již neumožňuje vše vyváženě vměstnat do jedné středně rozsáhlé knihy, a tak je nutné na obsah nahlížet především přes odborný profil autora. Dr. He je profesí ředitelem oddělení R&D and Engineering firmy Bruker AXS, která je největším výrobcem RTG difrakční techniky a zaměřením materiálový chemik. Tomu odpovídá i obsah zmíněné Dvoudimenzionální RTG difrakce (což volně chápáno znamená práškovou difrakci). Ten je zaměřen především na podrobný popis současné přístrojové instrumentace, sběr, zpracování a interpretaci difrakčních dat z polykrystalických materiálů. Více napoví názvy příslušných kapitol (následující po nezbytném uvedení základních krystalografických pojmů): X-Ray Source and Optics, X-Ray Detectors, Goniometer and Sample Stages, Data Treatment, Phase Identification, Texture Analysis, Stress Measurement, Quantitative Analysis. Tyto „standardní“ kapitoly RTG práškové difrakce jsou zpracovány velmi podrobně a zachycují současný stav oboru. Poučení v nich naleznou především ti, kteří RTG difrakční experiment měří a zpracovávají, ale také početná plejáda materiálových specialistů, pracovníků farmaceutického vývoje a kontroly, forenzních analytiků, archeologů a dalších. Nadstandardně jsou zařazeny kapitoly: Small-Angle X-Ray Scattering, Combinatorial Screening a Innovation and Future Development. Maloúhlový RTG rozptyl je dnes již samostatným oborem, jehož rozmach vyvolalo především studium nanostrukturovaných materiálů. Kapitola o kombinatoriálním skríninku popisuje automatizovanou RTG práškovou analýzu prováděnou *in situ* na velkém počtu vzorků (např. krystalizační skrínik na polymorfismus farmaceutické substance). Velmi zajímavá je vizionářská kapitola Innovation and Future Development, kde autor předkládá koncepci tří projektů, které zřejmě budou realizovány a povedou k rozvoji oboru. Dva se týkají inovace instrumentace a jeden nové strategie sběru difrakčních dat. Inovace instrumentace popisuje koncepci 1D a 3D detektorů difraktovaného záření a sběr dat technikou PDD (Pixel Direct Diffraction analysis).

Závěrem lze konstatovat, že Heova monografie je zdařilá a určitě si najde mnoho svých čtenářů, především jako cenná pomůcka v RTG difrakčních laboratořích.

Bohumil Kratochvíl



Frank Peter Helmus:  
**Process Plant Design**

Vydal WILEY-VCH Verlag,  
Weinheim 2008.  
197 stran  
ISBN 978-3-527-31313-6

Pojem „process plant“ označuje podnik, který zpracovává vstupní materiály (plynné, kapalně, tuhé) na materiály jiné. Tento pojem odlišuje daný závod od typu „product plant“, v němž se vyrábějí jednotlivé výrobky. Pro procesní závody jsou tedy typické zásobníky kapalin a plynů, potrubní sítě a jiné dopravní systémy. Do této skupiny spadá petrochemický a chemický průmysl, ale i spalovny odpadu a čistírny odpadních vod. Kniha podává systematický přehled zkušeností s projektováním tohoto typu závodů.

Autor knihy uvádí, že snaha některých projekčních organizací pensionovat starší zaměstnance někdy omezuje přenos zkušeností z projekční činnosti, což omezuje přenos zkušeností mezi starší generací projektantů a nově nastupujícími mladými inženýry. Důsledkem může pak být opakování chyb z nezkoušenosti. Cílem textu je shrnout životní zkušenosti do formy obecněji využitelné. Kniha vznikla v souvislosti s výukou studentů chemického inženýrství a procesního inženýrství na německé vysoké škole. Autor klade vysoký důraz na ekonomickou stránku projektování. Uvádí, že mladší inženýři se někdy neuvědomují, že náklady na úvodní projekt, s nímž vstupuje projekční kancelář do soutěže o zakázku, musí být natolik přijatelné, aby nepředstavovaly vážnou ztrátu v případě, kdy projekční kancelář zakázku nezíská.

Text je zpracován velice systematicky. Vedle úvodu má tři nosné části. Pro ilustraci jejich obsahu uvádím vybrané příklady hesel.

**Plánování projektu:** provozovatel, typ výroby, kapacita, doba životnosti, stupeň automatizace, právní požadavky, náklady (investiční a provozní), analýza finančního rizika vstupu do soutěže, základní inženýrské výpočty, bilance, základní proudový diagram, hlavní aparát, návrh, předběžný rozpočet a jeho schválení, jednání o kontraktu.

**Kontrakt:** základ objednávky, legislativa, subdodávky, dokumentace, technická část (požadavky na dodávky

a služby), komerční část (termíny a pokuty, záruky, ceny a doba splatnosti), pojištění, utajení, postup schválení.

**Zpracování projektu a realizace.** Organizace projektu a jeho struktura, kontrola a sledování nákladů, harmonogram a jeho sledování, dodávky zařízení, diagramy potrubních sítí, elektroinstalace a měření, regulace, budovy. Výstavba, stavební práce, montáž, izolace, značení potrubí, ventilů a aparátů, výcvik obsluhy, tlakové testy. „Studené“ a „horké“ najetí, garanční najetí.

Kniha může být užitečná mladším inženýrům, kteří nastupují k projekčním firmám, ale může být zajímavým textem pro zkušené projektanty, aby porovnal obsah knihy se svými životními zkušenostmi.

*Josef Horák*



John E. McMurry:  
**Organic Chemistry  
With Biological Applications**

International Edition, Cengage Learning, Published by BrooksCole, ©2011, 1152 stran, brožovaná. Druhé vydání. Cena £48.99.

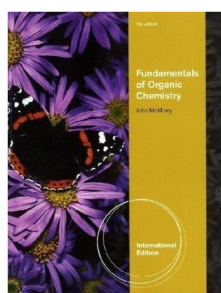
ISBN-13: 9780495391470 /

ISBN-10: 0495391476

Autor, John E. McMurry (Získal bakalářský titul na Harvardově universitě a Ph.D. na Columbia University. Je poctěn „fellowship“ v American Association for the Advancement of Science a Alfred P. Sloan Research Foundation. Napsal řadu knih o organické chemii.) je znám svým stylem, jenž si studenti oblíbili. Jeho nové vydání učebnice organické chemie s použitím v biologii je ještě lepším počinem, než vydání první (2006/2007). Čtenář se seznámí se základy organické chemie doplněné o řadu příkladů z biologie. Na základě připomínek čtenářů jsou nyní vysvětleny též organicko-chemické děje v metabolismu, je doplněno na třicet témat, nové problémy k řešení, nové ilustrace, nové eseje. Integrace s internetovým systémem OWL for Organic Chemistry asi pro naše čtenáře nemá podstatný význam. Kniha se vyznačuje vertikálním formátem schémat mechanismů, novým pojetím vizualizace biologických reakcí, pozvánkou ke studiu každé kapitoly s vysvětlením „PROC ?“, série příkladů a „něco extra“ za každou kapitolou.

Přesto, že (američtí) autoři a vydavatelé úpěnlivě trvají na nedodržování grafických předpisů IUPAC pro znázorňování chiralit, jde o dobrou knihu, kterou lze doporučit jak studentům, tak učitelům.

*Pavel Drašar*



John E. McMurry:  
**Fundamentals of Organic  
Chemistry**

International Edition (Paperback), Cengage Learning, Published by BrooksCole, ©2011, 672 stran, brožovaná. Sedmé vydání. Cena £42.99.

ISBN-13: 9781439049730 /

ISBN-10: 1439049734

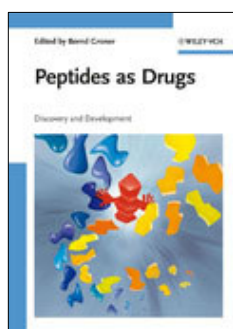
Autor, John E. McMurry (Získal bakalářský titul na Harvardově universitě a Ph.D. na Columbia University. Je poctěn „fellowship“ v American Association for the Advancement of Science a Alfred P. Sloan Research Foundation. Napsal řadu knih o organické chemii.) je znám svým stylem, jenž si studenti oblíbili. Jeho nové vydání učebnice organické chemie s použitím v biologii je reedicí oblíbené stručné učebnice organické chemie, připomínající stručností a účelností učebnice Josefa Pacáka.

Čtenář se seznámí se stručným a kvalitním výkladem organické chemie, nicméně, s podrobným výkladem důležitých základů této moderní vědy. Student není veden k memorování, ale k přemýšlení o chemii a souvislostech a k jejich uvědomění a pochopení. Sedmé vydání přináší inovovaný obsah zaměřený na krásu této disciplíny i její použití v každodenním životě. Doplněné a překreslené chemické vzorce a doplňující obrázky zdůrazňují důležité koncepty a zaměřují se na odraz organické chemie ve vědách o živé přírodě. Integrace s internetovým systémem OWL for Organic Chemistry asi pro naše čtenáře nemá podstatný význam.

Přepracované vydání je mnohem více příjemné na čtení, soudobější a motivující, jako žádné vydání předtím. Jasný výklad, příklady vedoucí k přemýšlení, inovativní vertikální formát výkladu chemických reakcí, motivující úvody kapitol s vhodným obrázkem, plnobarevný text, počítačem generované trojrozměrné reprezentace molekul, 100 elektrostatických potenciálových map sloučenin zdůrazňujících rozložení elektronů a polaritu molekul, klíčových pro pochopení chemických reakcí a podobně jsou aspekty knihy, která je bezesporu kvalitní a užitečná.

Přesto že (američtí) autoři a vydavatelé úpěnlivě trvají na nedodržování grafických předpisů IUPAC pro znázorňování chiralit, jde o dobrou knihu, kterou lze doporučit jak studentům, tak učitelům.

*Pavel Drašar*

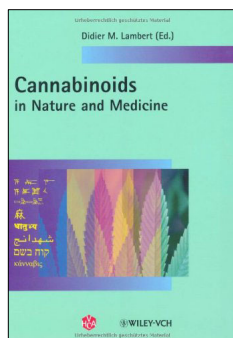


Groner Bernd (ed.):  
**Peptides as Drugs, Discovery  
 and Development**

1. vydání 2009, 226 stran, pevná vazba, 38 obrázků, 8 tabulek, Wiley-VCH, Weinheim; cena 119.- Euro.  
 ISBN-10: 3-527-32205-1,  
 ISBN-13: 978-3-527-32205-3

Přednosti a výzvy spojené s používáním léčiv na bázi peptidů jsou ve sborníku diskutovány 25 předními odborníky z oboru a to od objevu, přes vývoj a targeting. Kniha obsahuje několik studií případů klinického a farmaceutického použití peptidů v terapii rakoviny a AIDS. Pokrývá celé spektrum témat relevantních k problematice peptidových léků a jako taková může sloužit i jako prvoplánová rukověť jak pro vývojáře léků, tak pro výzkumníky v biomedicině z této oblasti. Prvá část knihy probírá souboré přístupy k vývoji farmaceuticky zajímavých peptidů, ve druhé pak jsou shrnuty strategie pro jejich vývoj a targeting. Zmíněnou integrací biochemického, farmaceutického a klinického výzkumu poskytuje kniha ucelený obrázek moderního světa výzkumu peptidových léčiv. Subtilní knížka pak může být vítanou příručkou pro mnoho specialistů a laboratoří jak z výzkumu, tak z průmyslu.

*Pavel Drašar*



Lambert Didier M. (ed.):  
**Cannabinoids in Nature  
 and Medicine**

1. vydání, Verlag Helvetica Chimica Acta/ Wiley-VCH, Zürich 2009.  
 332 stran, pevná vazba, 98 vyobrazení, cena 132.- Euro  
 ISBN-10: 3-906390-56-X;  
 ISBN-13: 978-3-906390-56-7

Kniha, která byla původně zvláštním číslem časopisu Chemistry & Biodiversity, je rozdělena na dvě části, prvá se soustřeďuje na fytoKANABINOIDY a samotnou rostlinu *Cannabis sativa*, její aktivní součásti, terapeutické aplikace, toxikologii a konopnou prohibici, kdežto druhá část se soustřeďuje na endokanabinoidy, metabolické aspekty jejich syntézy a aktivitu. Kniha vhodně doplňuje klasickou studii Iversenovu The Science of Marijuana (ISBN-13: 978-0195131239) a mnoho dalších z tohoto bezesporu populárního oboru. Na 40 autorů, v to počítaje i některé „bardy“ z oboru studia kanabinoidů, představilo historii i soudobý pohled jak na vlastní studium konopí a kanabinoidů, tak na problematiku jejich pou-

žití v medicíně. Příručka je vybavena rozsáhlými citacemi literatury a kvalitním rejstříkem. Knihu lze doporučit všem, kteří se snaží pronášet moudra o povolení či zákazu konopných drog, aniž však sami o celé věci cokoliv ví.

*Pavel Drašar*

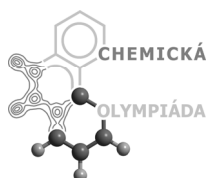
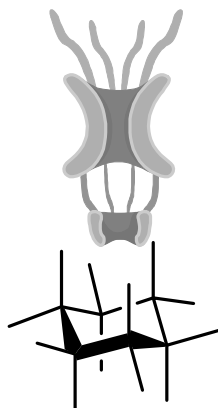


# BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 41

Číslo 3



Český komitét  
ČKCH  
pro chemii

**ČSCHI**

ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ  
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING





## Obsah Chemické listy 2010, číslo 5 a 6

### ČÍSLO 5/2010

ÚVODNÍK 301

#### REFERÁTY

**Biosenzory k včasné detekci otravných látek** 302  
Š. Bidmanová, M. Pohanka, J. Cabal, Z. Prokop  
a J. Damborský

**Unikátné štruktúrne a funkčné vlastnosti** 309  
**A<sub>1</sub>A<sub>0</sub> ATPáz/syntáz z archaea**  
M. Vidová a P. Šmigáň

**Morfologie, chemická struktura, vlastnosti** 318  
**a možnost využití pšeničného B-škrobu**  
E. Šárka a Z. Bubník

**Flaviny – perspektivní katalyzátory oxidací** 326  
**a redukci**  
R. Cibulka

#### LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

**Využití moderních reverzních stacionárních fází** 334  
**na bázi oxidu zirkoničitého pro analýzu**  
**bioaktivních peptidů**  
L. Janečková, J. Sobotníková, E. Tesařová  
a Z. Bosáková

**Testování vlivu vybraných faktorů na průběh** 343  
**nitrifikace kalové vody**  
P. Švehla, P. Jeníček, J. Habart, A. Hanč a J. Balík

**Hodnocení možného vlivu rizikových prvků** 349  
**obsažených v půdě na organismus člověka**  
J. Tremlová, J. Száková a P. Tlustoš

**Agarová pracovní elektróda ako podklad** 353  
**pre dvojvrstvovú lipidovú membránu: Účinky**  
**jednosmerného napätia**  
G. Laputková, M. Legiň a J. Sabo

**X KONFERENCE SIGMA-ALDRICH** 361

### ČÍSLO 6/2010

**62. SJEZD ASOCIACÍ ČESKÝCH**  
**A SLOVENSKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ**

Úvodník 397

Plenární přednášky 401

Sekce 1 403

Sekce 2 421

Sekce 3 441

Sekce 4 469

Sekce 5 498

Sekce 6 537

Sekce 7 543

Sekce 8 556

Sekce 9 570

Sekce 10 582

Sekce 11 603

Sekce 12 618

Seznam příspěvků 632

Autorský rejstřík 653



## MECHANISMUS HETEROGENNĚ KATALYZOVANÉ HYDROGENACE NITRILŮ

**JIRÍ KRUPKA**

*Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
Jiri.Krupka@vscht.cz*

**věnováno Prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k jeho 80. narozeninám**

**Klíčová slova:** hydrogenace nitrilů, heterogenní katalýza, povrchové komplexy, nitreny, karbeny, iminy, enaminy, transaminace, adsorpce

### Obsah

1. Úvod
2. Reakční kroky hydrogenace nitrilů
3. Základní charakteristika hydrogenace nitrilů
4. Lokalizace kondenzačních reakcí při heterogenně katalyzované hydrogenaci nitrilů
5. Mechanismus povrchových reakcí
6. Mechanistický model jako prostředek k vysvětlení rozdílů v katalytických vlastnostech kovů
  - 6.1. Co je příčinou rozdílných selektivit kovů?
  - 6.2. Návrh komplexního mechanistického modelu heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů
  - 6.3. Kompatibilita navrženého modelu s dalšími experimentálními fakty

### 1. Úvod

Hydrogenace nitrilů patří k základním metodám průmyslové produkce řady důležitých aminů s širokým uplatněním ve výrobě plastů, léčiv, tenzidů, textilních aditiv, flotačních a antistatických přípravků, desinfekčních prostředků nebo zemědělských chemikálií. Je využívána zvláště tam, kde je výchozí nitril snadno dostupný a levný. Ve větším měřítku se např. z nitrilů mastných kyselin (laurové a stearové) vyrábějí tzv. „mastné“ aminy: dodecylamin a oktadecylamin. Průmyslově nejvýznamnějším uplatněním hydrogenace nitrilů je výroba hexamethylendiaminu (hexan-1,6-diaminu) z dinitrilu kyseliny adipové. Hexamethylendiamin je výchozí látkou pro výrobu polyamidů (zejména nylonu 66) a jeho světová produkce dosahuje zhruba 1,5 mil. ročně<sup>1</sup>. Hydrogenace nitrilů jsou obvykle realizovány v kapalně fázi při zvýšeném tlaku vodíku a za přítomnosti heterogenních kovových katalyzátorů.

Obecně vede hydrogenace nitrilů ke směsi primárního, sekundárního a terciárního aminu. V závislosti na zvoleném katalyzátoru a reakčních podmínkách může

v produktu hydrogenace převažovat amin primární, sekundární nebo terciární. Vhodnou volbou reakčních podmínek lze např. zcela zamezit tvorbě sekundárního a terciárního aminu a dosáhnout téměř 100% selektivity na primární amin.

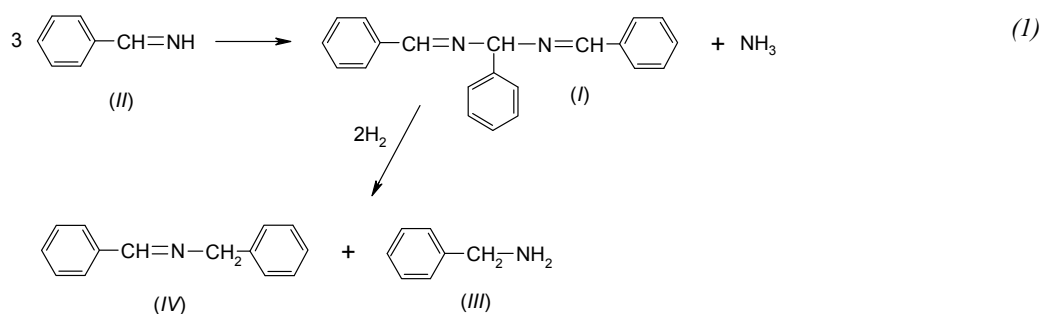
V roce 1986 byla v knižní edici *Studies in Surface Science and Catalysis*, ve svazku *Catalytic Hydrogenation* (Vol. 27), publikována přehledná studie<sup>2</sup> autorů Volfa a Paška shrnující a diskutující všechny do té doby známé poznatky o hydrogenaci nitrilů. Studie vycházela nejenom z literárních informací, ale též z výsledků vlastního intenzivního výzkumu zmíněné problematiky, který v té době probíhal na Ústavu organické technologie VŠCHT Praha pod vedením prof. J. Paška. Do současnosti byla studie více jak sedmdesátkrát citována a stala se základem k diskusím ve většině pozdějších prací věnovaných chemickým, technologickým nebo katalytickým aspektům hydrogenace nitrilů a prací zabývajících se mechanismem této reakce.

Současná studie si klade za cíl ukázat, k jakým posunům v představách o mechanismu heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů došlo od uveřejnění práce<sup>2</sup> Volfa a Paška. V posledním desetiletí lze v literatuře pozorovat nárůst prací, které se s využitím moderních technik intenzivně věnují detailnímu mechanismu povrchových reakcí heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů a studiu povrchových meziproductů. Na jedné straně výsledky těchto studií vnášejí trochu světla do této problematiky, na druhé straně však s novými poznatky vyvstávají zcela nové nezodpovězené otázky. Intimní mechanismus povrchových reakcí zůstává i nadále předmětem spekulací. V závěru této studie je představen nový mechanistický model heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů, který umožňuje racionalizovat některá doposud neuspokojivě vysvětlená experimentální fakta.

### 2. Reakční kroky hydrogenace nitrilů

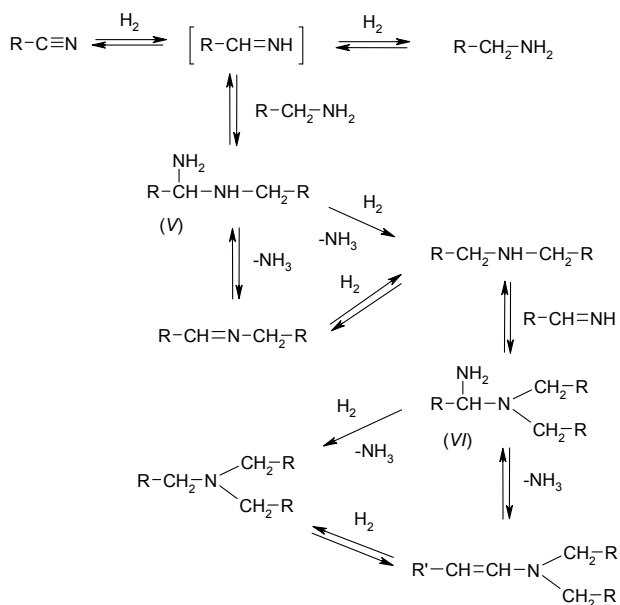
Reakční chemismus a mechanismus hydrogenace nitrilů byl studován mnoha autory počínaje Sabatierem a Senderensem<sup>3</sup>, kteří v roce 1905 navrhli, že je primární amin tvořen ve dvou krocích přes stadium primárního aldiminu  $RCH=NH$ . Mignonac<sup>4</sup> studoval hydrogenaci aromatických nitrilů, v reakčních směsích identifikoval Schiffovy báze  $RCH=NCH_2R$  a označil je za meziproducty při tvorbě sekundárních aminů. Při hydrogenaci benzonitrilu předpokládal vznik hydrobenzamidů (*I*) ze 3 molekul benzaldehydiminu (*II*) a jeho následný hydrogenolytický rozklad za tvorby benzylaminu (*III*) a Schiffovy báze (*IV*) (rovnice 1).

Odpovídající ekvimolární poměr primárního a sekundárního aminu v produktu však Mignonac nezaznamenal



ani ve svých vlastních pokusech. V roce 1923 navrhli von Braun, Blessing a Zobel<sup>5</sup> na základě výsledků hydrogenace rozsáhlé řady nitrilů prováděné v kapalně fázi za přítomnosti Raneyova niklu, že sekundární aminy jsou tvořeny následovně. Nukleofilní adicí primárního aminu na  $\alpha$ -uhlík aldiminu nejprve vzniká 1-(alkylamino)alkan-1-amin (V), pro který se v literatuře vžil zjednodušený název 1-amino-dialkylamin (obr. 1). Z 1-amino-dialkylaminu může podle autorů vzniknout sekundární amin dvěma způsoby: hydrogenolytickým rozkladem nebo alternativně, odštěpením amoniaku za vzniku sekundárního iminu (Schiffovy báze, alkylidenalkylaminu), který je dále hydrogenován na sekundární amin. Winans a Adkins<sup>6</sup> studovali hydrogenaci hydrobenzamidů a výsledky jejich experimentů byly v souladu s von Braunovým mechanismem. Juday a Adkins<sup>7</sup> se zabývali hydrogenací alifatických i aromatických nitrilů a zjistili, že pro hydrogenaci alifatických nitrilů jsou jejich výsledky konzistentní s von Braunovým mechanismem, zatímco při hydrogenaci aromatických nitrilů vzniká podle autorů Schiffovy báze hydrogenolýzou dimeru aldi-

minu. Kindler a Hesse<sup>8</sup> v roce 1933 navrhli, že terciární aminy jsou tvořeny adicí sekundárního aminu na aldimin a následnou hydrogenolýzou vzniklého 1,1-bis(alkylamino)alkan-1-aminu (VI) (zkráceně označovaného jako 1-amino-trialkylamin). To však nevystihuje skutečnost, že celý proces tvorby terciárních aminů je vratný. Z terciárních aminů a amoniaku vzniká na povrchu kovových katalyzátorů zpětně nitril<sup>9</sup>. Hydrogenolytická reakce 1-amino-trialkylaminu je ale evidentně nevratná. Greenfield<sup>10</sup> navrhl, že z 1-amino-trialkylaminu se odštěpí amoniak za vzniku enamínu, obsahujícího dvojnou vazbu mezi  $\alpha$ - a  $\beta$ -uhlíkem k dusíku, a jeho hydrogenací vznikne terciární amin. Vzhledem k vratnosti této reakce je pak vysvětlena vratnost celého procesu vzniku terciárních aminů z nitrilů. Enaminy jsou dobře známé meziproducty v organické chemii a jsou též považovány za meziproducty při hydrogenační aminaci karbonylových sloučenin dialkylaminu na trialkylaminy. Volf a Pašek<sup>2</sup> studiem hydrogenace lauronitrilu v přítomnosti kobaltového katalyzátoru zjistili, že sekundární amin nevznikal hydrogenolýzou 1-amino-dialkylaminu, tj. *N*-dodecyldodekan-1,1-diaminu, a podali důkaz, že sekundární amin vzniká hydrogenací sekundárního iminu. Během hydrogenace se v reakční směsi hromadil sekundární imin (sledováno chromatograficky a spektroskopicky), který se teprve po spotřebování veškerého nitrilu v závěru reakce hydrogenoval na sekundární amin. V souladu s tím se přikládá menší význam hydrogenolytické reakci v Braunově mechanismu vedoucí k sekundárnímu aminu. Argumentem ve prospěch enamínové teorie vzniku terciárních aminů byly experimentální výsledky Rylandera a spol.<sup>11</sup> Hydrogenace benzonitrilu na Pd a Pt vedla k sekundárnímu aminu, vznik tribenzylaminu nebyl pozorován. Adicí dibenzylaminu na benzaldehydimin může vzniknout geminální diaminosloučenina, avšak eliminace amoniaku na enamín není možná z důvodu absence atomů vodíku na  $\beta$ -uhlíkovém atomu vzhledem k dusíku. V tomto kontextu může být namítáno, že tribenzylamin nevznikal ze sterických důvodů, ale ani v případě hydrogenace směsi benzonitrilu s diethylaminem nebyl vznik terciárního aminu pozorován<sup>11</sup>. V roce 1999 byla účast enamínů na tvorbě terciárních aminů potvrzena analyticky, tj. identifikací enamínu v reakční směsi a jeho koncentrační křivkou s maximem typickým pro reakční meziproducty<sup>11</sup>. Podle Gomezové a spol.<sup>12</sup> však ani přímou hydrogenolýzou 1-amino-trialkylaminů na terciární aminy nelze vyloučit, jelikož bylo experimentálně zjiště-



Obr. 1. Reakční schéma hydrogenace nitrilů podle von Brauna<sup>5</sup> v Greenfieldově<sup>10</sup> modifikaci

no<sup>13</sup>, že při hydrogenační aminaci benzaldehydu amoniakem v přítomnosti Pd katalyzátoru obsahoval produkt 8 % tribenzylaminu, na jehož tvorbu se enamin nemohl podílet.

Braunův mechanismus v Greenfieldově modifikaci je znázorněn na obr. 1. Jelikož bylo vyšetřeno<sup>2</sup>, že vyjma hydrogenolytických kroků jsou všechny ostatní reakční kroky vratnými reakcemi, je v moderní verzi reakčního schématu užíván symbol vratnosti reakcí  $\rightleftharpoons$ . Za běžných pracovních podmínek hydrogenace nitrilů se ale hydrogenační kroky chovají zpravidla jako nevratné; dehydrogenace a disproportionační reakce vznikajících aminů neprobíhají<sup>14,15</sup>. Přestože je schéma ve výše uvedené podobě formální a nevystihuje skutečnost, že se jedná o katalytický proces, zůstává do současnosti nejčastěji citovaným reakčním schématem pro tvorbu vyšších aminů (tj. sekundárních a terciárních) hydrogenací nitrilů<sup>8,12,16–21</sup>. Je evidentní, že zmíněný reakční formalismus je společný jak pro heterogenní, tak pro homogenní katalýzu. Diskuse k mechanismu povrchových reakcí heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů je uvedena v dalších kapitolách.

Zatímco sekundární iminy a enaminy byly v reakčních směsích hydrogenací nitrilů jednoznačně identifikovány, klíčový meziprodukt – (primární) aldimin doposud nebyl v reakčních směsích spolehlivě analyticky prokázán. To však neznamená, že nemůže být reakčním meziproduktem. Experimentální fakt lze vysvětlit několika způsoby:

- meziprodukt reaguje tak rychle, že ho není možné zachytit,
- meziprodukt je na povrchu katalyzátoru silně sorbován a v této formě dále reaguje,
- je nestálý a analyticky ho nelze stanovit.

Analogii je možno nalézt u podobné katalytické reakce<sup>22</sup>. Při reakci anilinu s alkoholy na kovových katalyzátorech vznikají *N*-alkylaniliny, přičemž reakce probíhá přes stadium meziproduktu – karbonylové sloučeniny. Při reakci s 2-propanolem v kapalně fázi je po celou dobu vsádkového pokusu koncentrace acetonu jako meziproduktu rovnovážná (předřazená rovnováha) a analyticky měřitelná, zatímco při reakci s ethanolem nebyl acetaldehyd detegován, ačkoliv je bezesporu meziproduktem. Nepřímo byla účast primárního aldiminu v reakčním sledu hydrogenace nitrilů prokázána hydrogenací benzonitrilu v přebytku vodní páry, kdy v průběhu reakce vznikal benzaldehyd<sup>23</sup> (reakce 2).

Dalším nepřímým důkazem jsou experimentální výsledky Volfa a Paška z hydrogenace benzonitrilu na Ni katalyzátorech v kapalně fázi<sup>24,25</sup>. Koncentrace *N*-benzylidenbenzylaminu v reakční směsi v průběhu hydro-

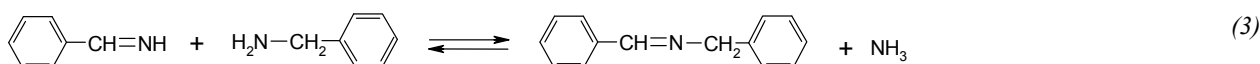
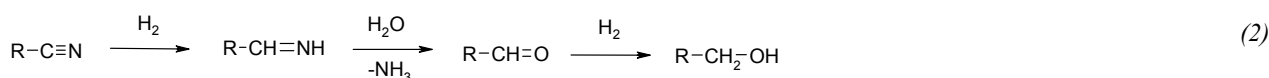
genace dosahuje v maximu 55–60 % a s postupující konverzí klesne nakonec na nulu. Přitom konečná koncentrace dibenzylaminu je pouze 10 %. Tento průběh koncentrace reaktantů s konverzí (časem) vysvětluje vratná reakce (3).

Dokud je v reakční směsi přítomný nitril, a tedy i primární aldimin (adsorbovaný na povrchu katalyzátoru), tvoří se sekundární imin, který desorbuje do roztoku. Po vymizení nitrilu reaguje sekundární imin s amoniakem a silněji sorbovaný primární aldimin se hydrogenuje na primární amin. Vratnost zapsané reakce je nesporná. Nejistota přítomnosti primárního aldiminu v objemové fázi je nejčastěji připisována jeho vysoké reaktivitě<sup>2,12,16</sup>. Gomezová a spol.<sup>12</sup> sledovali metodou <sup>1</sup>H NMR reakci benzaldehydu s amoniakem (bez přítomnosti katalyzátoru) a zjistili, že benzaldehydimin nelze v reakční směsi detegovat, ačkoliv bezesporu vzniká. Analyticky byl stanoven až následný produkt – hydrobenzamid.

### 3. Základní charakteristika hydrogenace nitrilů

Selektivita hydrogenace nitrilů závisí na struktuře substrátu, druhu a množství katalyzátoru, bazicitě či aciditě přísad, reakčním prostředí a reakčních podmínkách<sup>2,12</sup>. Na složení produktu má rozhodující vliv druh kovu užitého v katalyzátoru. Vliv ostatních reakčních parametrů se uplatňuje méně. Empiricky bylo zjištěno, že selektivita vůči sekundárním a terciárním aminům zhruba roste v pořadí  $\text{Co} < \text{Ni} \leq \text{Rh} \leq \text{Ru} < \text{Cu} \ll \text{Pt} \leq \text{Pd}$ . Zatímco s využitím kobaltu a niklu lze připravit z alifatických nitrilů ve vysokém výtěžku primární amin, produktem hydrogenace na platině a palladiu je často jen terciární amin. Kovy ležící uprostřed této řady (Cu, Ru) jsou vhodnými katalyzátory pro přípravu sekundárních aminů. Dramatické rozdíly v selektivitě Ni a Co na jedné straně a Pd a Pt na straně druhé jsou ilustrovány v tab. I na příkladu hydrogenace butyronitrilu v kapalně fázi. Typ katalyzátoru, přesněji řečeno druh kovu užitého v katalyzátoru, ovlivňuje nejenom selektivitu procesu, ale též vlastní průběh hydrogenace, zejména reakční rychlost, tvar konverzní křivky a případně též způsob a rychlost deaktivace katalyzátoru. Například rychlost hydrogenace katalyzovaná niklem a kobaltem je ve většině případů téměř konstantní až do vysokých konverzí výchozího nitrilu, kdežto rychlost hydrogenace na palladiu a platině progresivně klesá s rostoucím stupněm přeměny a reakce se často zastavuje před dosažením 100% konverze nitrilu<sup>26</sup>.

V technických aplikacích jsou nitrily využívány zejména k přípravě primárních aminů. Přídavek amoniaku



Tabulka I

Poměrné zastoupení<sup>a</sup> primárního, sekundárního a terciárního aminu v produktu hydrogenace butyronitrilu (Severa<sup>28</sup>)

Kov	Co	Ni	Ni	Pt	Pd
Typ katalyzátoru	Raney-Co	Raney-Ni	65% Ni/SiO <sub>2</sub>	5% Pt/C	5% Pd/C
Butylamin	94,5	84,8	85,8	2,8	1,4
Dibutylamin	5,5	15,1	14,1	17,9	16,2
Tributylamin	0,0	0,1	0,1	79,3	82,4

<sup>a</sup> mol.%; hydrogenace v kapalně fázi bez přítomnosti rozpouštědla, reakční teplota 100 °C, tlak H<sub>2</sub> 5 MPa

je jednou z nejběžnějších technik zvyšování selektivity tvorby primárního aminu. Působení amoniaku může být vysvětleno posouváním rovnováhy kondenzačních reakcí v Braunově mechanismu v neprospěch tvorby sekundárního iminu a enamínu (a tedy i sekundárního a terciárního aminu). Podle Volfa a Paška<sup>2</sup> je též za sníženou tvorbu sekundárních aminů v přítomnosti amoniaku odpovědná kompetitivní reakce primárního aldiminu s amoniakem na 1-amino-alkylamin, která snižuje koncentraci primárního aldiminu pro jeho reakci s primárním aminem.

Významného snížení obsahu sekundárních a terciárních aminů v produktech hydrogenace nitrilů lze dosáhnout přidávkou malého množství alkálií, zejména NaOH, LiOH, KOH a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, resp. jejich vodných roztoků. Tento způsob se čím dál tím více uplatňuje v průmyslových procesech, zejména na úkor technologií využívajících amoniak, jelikož účinek alkálií na selektivitu je větší a použití amoniaku s sebou nese řadu nevýhod. Optimální množství alkálie, které je pro proces zásadní, je zpravidla předmětem firemních know-how. Větší množství alkálie může způsobit pokles reakční rychlosti<sup>12,16</sup>. Ačkoliv je z alkálií účinek LiOH na selektivitu patrně nejvyšší<sup>29</sup>, z ekonomických důvodů se častěji používá NaOH. Účinek přidávky alkálií je tak výrazný, že umožňuje dosáhnout téměř stoprocentní selektivity na primární amin i při záměně selektivnějšího kobaltového katalyzátoru za významně levnější a aktivnější niklový katalyzátor, a současně pracovat za nízkého tlaku vodíku pod 5 MPa. Např. při výrobě hexamethyldiaminu hydrogenací adiponitrilu na Ni katalyzátoru v kapalně fázi v přítomnosti určitého množství vodného roztoku NaOH je při tlaku 3 MPa a teplotě 75 až 100 °C dosahováno 99% selektivity<sup>1</sup>. Mechanismus působení báží na aktivitu a selektivitu není zatím zcela objasněn, podle některých studií souvisí se změnou množství

aminu adsorbovaného na povrch Ni a Co katalyzátorů Raneyova typu<sup>29–31</sup>.

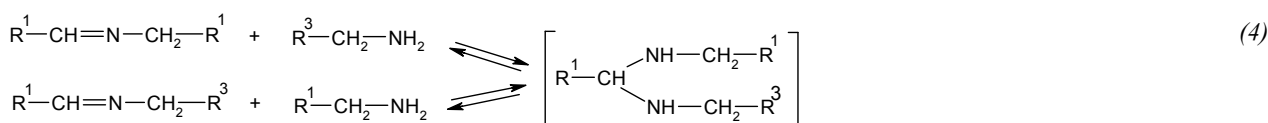
Detailní přehled a rozbor poznatků o vlivu teploty, tlaku, reakčního prostředí, struktury substrátu či typu katalytického nosiče a dalších aspektů hydrogenace nitrilů je součástí rozsáhlého referátu Gomezové a spol.<sup>12</sup> z roku 2002 nebo starší práce<sup>2</sup> Volfa a Paška. Obecně lze konstatovat, že literatura nabízí v mnoha případech rozporné informace o hydrogenaci nitrilů a závěry o vlivu reakčních podmínek na průběh reakce není tudíž možné generalizovat. Rovněž o vlivu nosiče katalyzátoru na selektivitu hydrogenace nitrilů lze v literatuře najít zcela protichůdné experimentální výsledky. Ve většině případů nebyl pozorován prakticky žádný vliv nosiče na selektivitu, v některých případech však byl zaznamenán nárůst selektivity tvorby primárního aminu se snižující se kyselostí nosiče<sup>32–34</sup>, v jiném případě byl trend zcela opačný<sup>35</sup>. Ovlivnění selektivity nosičem bylo nejčastěji pozorováno u Ni a Co katalyzátorů při hydrogenaci v plynné fázi, nebylo pozorováno u Pd katalyzátorů, které silně preferují tvorbu vyšších aminů (sekundárních a terciárních).

#### 4. Lokalizace kondenzačních reakcí při heterogenně katalyzované hydrogenaci nitrilů

Pro diskusi o mechanismu heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů je důležité určení reakčního místa, kde jednotlivé reakční kroky probíhají. Obecně je kondenzace aminu s karbonylovou sloučeninou nebo iminem kyselé katalyzovanou reakcí. Avšak např. adice primárního aminu na aldehyd za vzniku iminu probíhá velmi rychle i bez přítomnosti kyselého katalyzátoru. Stejně tak se při reakci sekundárního iminu s „cizím“ primárním aminem rychle ustavuje rovnováha i bez přítomnosti kyselého katalyzátoru<sup>15</sup> (reakce 4).

Je ale známo, že kondenzace aromatického aminu s ketonem, který je v porovnání s aldehydem méně reaktivní pro adici nukleofilní částice, může být urychlena přidávkou heterogenního kyselého katalyzátoru (např. alumosilikátu) do reakční směsi<sup>22</sup>. Kondenzační reakce v reakčním schématu tvorby sekundárních a terciárních aminů hydrogenací nitrilů mohou teoreticky probíhat v objemové fázi, na povrchu kovu, na povrchu kyselého nosiče katalyzátoru nebo současně na více místech.

Již v roce 1955 pozorovali Juday a Adkins<sup>7</sup> při studiu hydrogenace nitrilu v přítomnosti primárního aminu s odlišným alkylem, že vedle nesymetrického sekundárního aminu vzniká ve značné míře i symetrický sekundární amin. Podle mechanismu von Brauna, který předpokládal, že kondenzační reakce vedoucí k tvorbě sekundárního iminu probíhá v kapalně fázi, by však měl vznikat před-



nostně nesymetrický sekundární amin. Juday a Adkins navíc zjistili, že při přidavcích aminu nad poměr amin/nitril = 1, nedocházelo k výraznému zvýšení tvorby nesymetrického sekundárního aminu. Tento fakt považují autoři za důkaz toho, že hydrogenační a kondenzační reakce v reakčním schématu hydrogenace nitrilů jsou konkurenčními povrchovými reakcemi a že povrch katalyzátoru je při molárním poměru primární amin/nitril = 1 vzhledem k adsorpci primárního aminu nasycen.

Volf a Pašek<sup>2</sup> dospěli ke stejnému závěru. Pozorovali, že během hydrogenace lauronitrilu na kobaltu v kapalně fázi nezávisí selektivita na koncentraci katalyzátoru v reakční směsi. Dále pozorovali, že při použití Ni katalyzátorů s různou velikostí specifického povrchu není selektivita ovlivněna aktivitou katalyzátoru. Pokud by kondenzační reakce probíhaly v objemové fázi, množství katalyzátoru a jeho aktivita by ovlivňovaly selektivitu procesu. Z pozorování, že selektivita nezávisí na těchto parametrech, autoři vyvozují, že kondenzační reakce probíhají zcela nebo převážně na povrchu katalyzátoru a nikoliv v objemové fázi. Vzhledem k tomu, že jsou známy výrazné rozdíly v selektivitě jednotlivých kovů, autoři dále předpokládají, že kondenzačních reakcí se účastní kovová složka katalyzátoru. Severa<sup>28</sup> experimentálně testoval, zda může primární aldimin desorbovat z povrchu katalyzátoru do objemové fáze a tam reagovat s primárním nebo sekundárním aminem. Porovnával hydrogenaci butyronitrilu v kapalně fázi (100 °C, 5 MPa) na Raneyově niklu s hydrogenací, při níž byl navíc přidán heterogenní kyselý katalyzátor. Jako zástupce pevné kyseliny s Brønstedovými kyselými centry zvolil zeolit HZSM-5 a jako zástupce pevné kyseliny s Lewisovými kyselými centry  $\gamma$ -aluminu. Ani v jednom případě nedošlo ke změně složení hydrogenačního produktu, z čehož autor usoudil, že primární aldimin nedesorbuje z povrchu katalyzátoru a kondenzační reakce neprobíhají v objemové fázi.

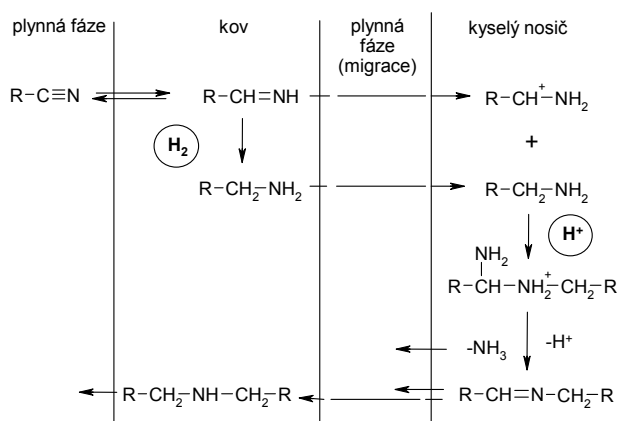
Z tohoto hlediska se tedy hydrogenace nitrilů liší od hydrogenační aminace karbonylových sloučenin, při které kondenzační reakce karbonylové sloučeniny s aminem probíhají i v objemové fázi a mohou být urychleny kyselým charakterem nosiče nebo přidávkou kyselého katalyzátoru do reakční směsi. Hydrogenace nitrilů je naopak výhradně heterogenní proces, který probíhá zcela na povrchu katalyzátoru. Příčinou je patrně vysoká reaktivita primárního aldiminu ve srovnání s aldehydem a ketonem, jejímž následkem aldimin vznikající na povrchu katalyzátoru reaguje dále v adsorbovaném stavu a nedesorbuje do objemové fáze.

Koubek a spol.<sup>26</sup> v roce 1981 zjistili, že při hydrogenaci alifatických nitrilů v kapalně fázi na palladiových katalyzátorech vznikají nezávisle na reakčních podmínkách ve vysokém výtěžku terciární aminy a typ nosiče neovlivňuje selektivitu procesu. Z toho usoudili, že aktivní centra pro hydrogenaci a kondenzaci jsou u nosičových Pd katalyzátorů lokalizována na povrchu kovu. Ke stejnému závěru dospěli Pašek a spol.<sup>36</sup> a Severa<sup>28</sup> v případě Ni katalyzátorů. Severa<sup>28</sup> pozoroval, že při hydrogenaci butyronitrilu v kapalně fázi je obsah primárního aminu

v hydrogenačním produktu nezávislý na formě niklového katalyzátoru (Ra-Ni, Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ZSM-5, Ni/Beta-zeolit, Ni/Mordenit).

Verhaak a spol.<sup>32</sup> naopak zjistili, že v případě hydrogenace acetonitrilu v plynné fázi na Ni katalyzátorech je selektivita významně ovlivněna typem nosiče. Testovány byly katalyzátory Ni/SiO<sub>2</sub> s různým stupněm redukce během jejich přípravy. Více redukováne katalyzátory obsahovaly méně hydrokřemičitanu nikelnatého a byly proto méně kyselé. S rostoucí teplotou redukce se zvyšovala jejich selektivita k ethylaminu. Ve stejné reakci byly testovány Ni katalyzátory na nosičích Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kyselost těchto nosičů byla snižována přidávkou KOH. Vyšší obsah K<sup>+</sup> iontů měl za následek vyšší selektivitu katalyzátoru k ethylaminu. Na základě těchto výsledků navrhli Verhaak a spol. duální mechanismus, ve kterém hydrogenační funkci katalyzátoru zajišťuje kovová složka a kyselá složka katalyzátoru (kyselý nosič) je odpovědná za kondenzační reakce vedoucí k vyšším aminům (obr. 2). Hydrogenace na primární aldimin a amin probíhají na kovové složce. Zmíněné látky následně migrují, pravděpodobně přes plynnou fázi, ke kyselým centrům nosiče, kde je aldimin protonizován a reaguje s primárním aminem. Výsledné 1-amino-dialkylamoniové ionty jsou deprotonizovány, ztrácejí NH<sub>3</sub> za vzniku sekundárního iminu, který desorbuje z povrchu a migruje zpět na kov, kde je hydrogenován na sekundární amin. V souladu s touto hypotézou vykazovaly hydrogenační katalyzátory s kyselejším nosičem vyšší selektivitu k tvorbě vyšších aminů a katalyzátory se zásaditějším nosičem vysokou selektivitu k primárnímu aminu, dokonce při absenci amoniaku<sup>32</sup>. Nutno podotknout, že Dallons a spol.<sup>35</sup> získali při studiu vlivu nosiče Rh katalyzátoru na selektivitu hydrogenace propionitrilu v kapalně fázi zcela opačné výsledky. Kyselejší nosič potlačoval tvorbu sekundárního aminu.

Bifunkční mechanismus navržený Verhaakem a spol. byl v roce 1999 kriticky rozebrán Huangem a Sachtlerem<sup>37</sup>. Ti dokázali, že zmíněný mechanismus je nepravděpodobný, protože: a) sekundární aminy jsou tvořeny i za



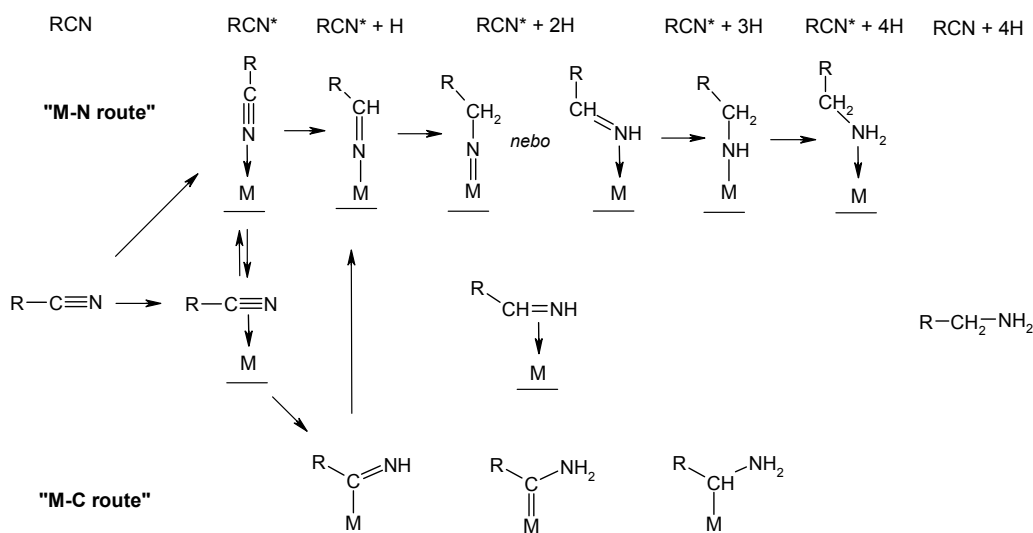
Obr. 2. Bifunkční mechanismus hydrogenace nitrilů navržený Verhaakem a spol.<sup>32</sup>

použití nenosičových kovů nebo kovových katalyzátorů, jejichž nosič má neutrální charakter, b) kyselá místa v katalyzátoru jsou okamžitě neutralizována v bazickém prostředí aminů, c) pokud by na povrchu kovu probíhaly pouze hydrogenace, pak by selektivita k vyšším aminům neměla záviset na vlastnostech kovu, a při hydrogenacích v plynné fázi by neměly být tvořeny sekundární a terciární aminy. Autoři porovnali hydrogenaci butyronitrilu v plynné a kapalně fázi na různých M/NaY katalyzátorech se zeolitovým nosičem (M = Ru, Rh, Ni, Pd, Pt). Při hydrogenacích v kapalně a v plynné fázi vznikalo srovnatelné množství sekundárních a terciárních aminů, což indikuje, že kondenzační reakce probíhají pouze v adsorbované vrstvě a nikoliv v kapalně fázi. Jedinou funkcí kapalně fáze by tak mělo být usnadnění desorpce a tedy i snížení deaktivace katalyzátoru. Jelikož záměnou druhu kovu v katalyzátoru se stejným nosičem bylo dosaženo zcela rozdílných selektivit, dospěli autoři k závěru, že nejenom hydrogenační, ale i kondenzační reakce probíhají na povrchu kovu a že selektivita k primárnímu aminu závisí pouze na kovu, bez ohledu na typ nosiče, jeho kyselost a bez ohledu na reakční médium<sup>37</sup>. Autoři tak znovu potvrdili závěry, ke kterým dospěli Volf a Pašek<sup>2</sup> a Koubek a spol.<sup>26</sup> již v dřívějších pracích. Ačkoliv skeptický pohled na Verhaakův duální mechanismus je správný, s argumentem Huanga a Sachtlera<sup>37</sup>, že kyselá místa nosičového katalyzátoru jsou neutralizována aminy a nemají proto katalytickou aktivitu, lze polemizovat. Heterogenní kyselé katalyzátory jsou v průmyslové praxi běžně používány i v kyselé katalyzovaných reakcích, kterých se účastní aminy (např. výroba aminů z alkenů a amoniaku na zeolitech, nebo výroba methylaminů z methanolu a amoniaku na zeolitech). Při reakci aminů s ketony a vodíkem na kovových katalyzátorech (hydrogenační aminace) se pomalý vznik ketiminu urychluje přidávkou aluminosilikátu.

Závěrem lze shrnout, že při hydrogenaci nitrilů v kapalně fázi probíhají kondenzační reakce vedoucí k sekundárním a terciárním aminům na povrchu kovů, kyselý nosič se na nich nepodílí. V případě hydrogenace v plynné fázi na Ni a Co katalyzátorech má nosič určitý vliv na selektivitu procesu, což však nutně nemusí znamenat bifunkční mechanismus tvorby vyšších aminů. Tento jev může souviset např. se změnou elektronové hustoty na kovových Ni částicích<sup>38</sup>.

## 5. Mechanismus povrchových reakcí

V literatuře je publikováno několik mechanistických návrhů pro sled povrchových reakcí heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů<sup>16,31,35,39–45</sup>. Ve všech případech se však jedná o více či méně spekulativní návrhy. V dosud publikovaných chemických a fyzikálně-chemických studiích zatím není dostatek informací, na základě kterých by bylo možné detailní reakční mechanismus povrchové hydrogenace nitrilů jednoznačně stanovit, definovat a potvrdit. První ucelený mechanistický model povrchových reakčních kroků a povrchových meziproductů byl publikován v roce 1994 De Bellefontem a Fouillouxem<sup>16</sup>, a vycházel z poznatků organokovové koordinační chemie a homogenní katalýzy. Model je znázorněn na obr. 3. Struktura povrchových komplexů byla navržena na základě předpokladu podobnosti s homogenními organokovovými komplexy. V souladu s tím se autoři domnívají, že meziproducty hydrogenace nitrilů mohou být vázány na povrch kovového katalyzátoru atomem dusíku nebo atomem  $\alpha$ -uhlíku (vzhledem k dusíku). Např. primární aldimin, vzniklý postupnou adicí dvou atomů vodíku na molekulu nitrilu, tak nemusí být přítomen na povrchu katalyzátoru striktně ve formě aldiminu koordinovaného s aktivními místy pomocí  $\pi$ -



Obr. 3. Mechanistický návrh elementárních kroků povrchové hydrogenace nitrilů podle De Bellefonta a Fouilloux<sup>16</sup>; M značí katalytické místo obsahující jeden nebo více atomů kovu

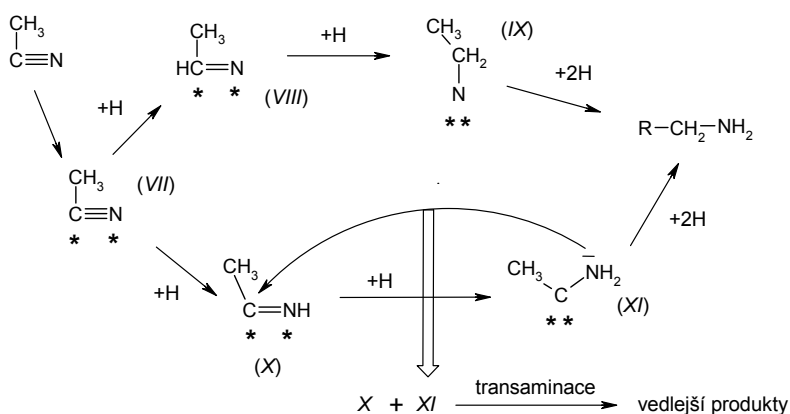
elektronů dvojně vazby C=N a/nebo volným elektronovým párem na dusíku, ale může existovat též ve formě povrchového nitrenu  $R-CH_2-N=M$  nebo povrchového aminoalkylkarbenu  $R(NH_2)C=M$ . Podle autorů probíhá hydrogenace nitrilu přes parciálně hydrogenované meziproducty vázané na povrch kovu vazbou M–N (nazváno „M–N route“), nebo přes parciálně hydrogenované meziproducty vázané na povrch kovu vazbou M–C (tzv. „M–C route“). Autoři ve své studii dále podrobně diskutují koordinační mód a geometrii ogranokovových komplexů.

V literatuře lze nalézt mnoho studií vibračních spekter adsorbovaných nitrilů a aminů, které ukazují, jaké povrchové komplexy se objevují na povrchu různých kovů, např. cit.<sup>46–56</sup>. Vzhledem k tomu, že ani současné mechanistické návrhy heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů nezahrnují spekulace o detailní adsorpční geometrii povrchových meziproductů, vycházíme ze zjednodušených modelů na úrovni schémat na obr. 3–7. Ze studií vibračních spekter adsorbovaných nitrilů a aminů obecně vyplývá, že za různých podmínek mohou být povrchové komplexy obsahující dusíkový atom vázány na povrch kovu jak přes atom dusíku, tak přes atom uhlíku. Podmínky, za kterých jsou taková spektra měřena, jsou však často dosti vzdálené od běžných pracovních podmínek hydrogenací nitrilů.

Dvě alternativní reakční cesty „M–N route“ a „M–C route“ jsou zahrnuty i v dalších mechanistických návrzích. Na obr. 4 je uveden návrh elementárních kroků pro hydrogenaci acetonitrilu na Ni povrchu prezentovaný Coqem a spol.<sup>39</sup> v experimentální studii zabývající se hydrogenací acetonitrilu na katalyzátorech připravených kalcinací a redukcí sloučenin hydroxalcytového typu (LDH) s kationty  $Ni^{2+}/Co^{2+}/Mg^{2+}/Al^{3+}$ . Existence povrchových komplexů vystupujících v tomto mechanismu je podpořena fyzikálně-chemickými studiemi z literatury, sled jednotlivých elementárních reakčních kroků je však pouhou spekulací, což také autoři uvádějí. Pouze návrh reakčního kroku kondenzace aldiminu s aminem („transaminace“) v navrženém sledu elementárních kroků je nepřímou podporou experimentálními kinetickými daty – distribucí reakčních pro-

duktů pozorovaných v přítomnosti Ni/Mg(Al)O a NiCo/Mg(Al)O katalyzátorů.

Coq a spol.<sup>39</sup> diskutují a obhajují svůj návrh reakčních meziproductů a mechanismu následovně. Spektroskopie neelastického rozptylu neutronů (INS) ukázala, že adsorpce  $CH_3CN$  na Raneyově Ni je asociativní, bez štěpení vazby C–H, a že CN vazba je vůči povrchu paralelní, acetonitril je adsorbován ve formě  $\eta_2$  komplexu<sup>57</sup>. Stejně výsledky byly zjištěny i v případě adsorpce  $CH_3CN$  na evakuovaných Ni filmech<sup>58</sup> a na Pt (111) (cit.<sup>48</sup>). Naopak Friend a spol.<sup>59</sup> navrhuji  $\eta_1$  komplex koordinovaný na povrch Ni kolmo, volným elektronovým párem N atomu. Výsledky molekulárního modelování<sup>60</sup> s využitím rozšířené Hückelovy metody (EHT) naznačují, že na Ni (111) je možná soutěž mezi  $\eta_1$  a  $\eta_2$  formami, ale na Ni (100) a Ni (110) převažuje  $\eta_1$  forma<sup>61</sup>. Komplexy *X* a *XI*, které obsahuje mechanistický návrh Coqa a spol. (obr. 4), byly pozorovány elektronovou spektroskopií charakteristických ztrát (HR-EELS) při termálním rozkladu ethylaminu na Ni (111). Dominantně adsorbovaný aminomethylkarbovený komplex *XI* může při 330 K přednostně poskytnout acimidoylový komplex *X* (cit.<sup>62</sup>). Komplex *X* je též predikován molekulárním modelováním (EHT) jako produkt adice prvního atomu vodíku na aktivovaný komplex acetonitrilu *VII* na povrchu Ni (111) (cit.<sup>63</sup>). Prvním krokem kondenzační reakce mezi aldiminem a aminem je nukleofilní adice primárního aminu (prostřednictvím volného elektronového páru na dusíkovém atomu) na nenasycený uhlíkový atom v molekule aldiminu za vzniku 1-aminoalkylaminu. Jelikož bylo již dříve prokázáno, že kondenzační reakce probíhá na povrchu katalyzátoru, dochází k nukleofilní adici mezi dvěma adsorbovanými sloučeninami (Langmuirův-Hinshelwoodův mechanismus) nebo mezi adsorbovanou nenasycenou sloučeninou a aminem z objemové fáze (Eleyův-Ridealův mechanismus). Podle Coqa a spol.<sup>39</sup> výsledky jejich kinetických experimentů s hydrogenací acetonitrilu v plynné fázi na katalyzátorech Ni/Mg(Al)O a NiCo/Mg(Al)O naznačují, že uvedená nukleofilní adice probíhá na povrchu niklu LH mechanis-



Obr. 4. Mechanistický návrh elementárních kroků pro hydrogenaci acetonitrilu na povrchu Ni podle Coqa a spol.<sup>39</sup>

mem. Za důkaz (který je však poněkud problematický) autoři považují, že při „naředění“ povrchu niklu méně aktivním kobaltem se zvýšila selektivita k tvorbě primárního aminu v porovnání s katalyzátorem Ni/Mg(Al)O a současně se zvýšila hydrogenační aktivita vyjádřená počtem CH<sub>3</sub>CN molekul přeměněných za jednotku času na jednotkovém množství Ni+Co povrchových atomů (byl pozorován synergický efekt mezi Ni a Co, které jsou ve společných bimetalických agregátech). Podle hypotézy autorů není ER mechanismus nukleofilní adice aminu prostorově náročnější než je aktivní místo pro hydrogenaci acetonitrilu na ethylamin; a tedy reakce by neměla být velmi senzitivní k „naředění“ povrchu niklu méně aktivním kobaltem. Na druhou stranu, reakce adsorbovaného aminu s adsorbovaným nenasyceným meziproductem (LH mechanismus) vyžaduje větší velikost souvislých souborů Ni atomů a se zvyšujícím se „ředěním“ Ni povrchu se musí zvyšovat selektivita na primární amin, tak jak bylo také pozorováno. Na tomto místě je nutno podotknout, že Ostgard<sup>64</sup> dospěl na základě obdobných kinetických pozorování při studiu hydrogenace benzonitrilu na Raneyově Ni v kapalně fázi ke zcela opačnému závěru; podle jeho hypotézy probíhá kondenzace aldiminu s aminem ER mechanismem. Coq a spol.<sup>39</sup> navrhuji, že ke kondenzaci (podle LM mechanismu) dochází mezi povrchovými komplexy XI a X nukleofilním atakem volného elektronového páru na dusíku komplexu XI na nevysycený elektrofilní  $\alpha$ -uhlík komplexu X. Na rozdíl od komplexů VII, X a XI má nitrenový komplex IX  $\alpha$ -uhlík vysycen a není tedy reaktivní pro atak nukleofily. Coq a spol.<sup>39</sup> předpokládají, že tzv. „M-N route“ vedoucí přes nitrenový komplex bude proto v hydrogenaci acetonitrilu selektivnější pro tvorbu ethylaminu než „M-C route“ vedoucí přes aminomethylkarbenový komplex. Podle molekulárního modelování s využitím rozšířené Hückelovy metody (EHT) jsou na povrchu Ni (100) možné oba zmíněné komplexy, nitrenový komplex převažuje<sup>61</sup>, zatímco na Ni (111) by měla být privilegována druhá reakční cesta<sup>63</sup>.

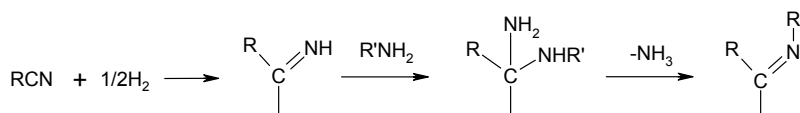
Velice podobný mechanismus pro povrchovou kondenzaci vedoucí k tvorbě sekundárního aminu navrhli Dallons a spol.<sup>35</sup> (viz obr. 5). Semi-hydrogenovaný adsorbovaný nitril, odpovídající v Coqově návrhu komplexu X, reaguje s vicinálně adsorbovaným primárním aminem za vzniku 1-amino-dialkylaminu vázaného na povrch katalyzátoru  $\sigma$ -vazbou přes  $\alpha$ -uhlík. Po odštěpení amoniaku a adici vodíkového atomu vzniká sekundární imin, který desorbuje do objemové fáze, nebo může být na povrchu katalyzátoru dále hydrogenován na sekundární amin.

Je zajímavé, že jak Dallons a spol.<sup>35</sup>, tak Coq a spol.<sup>39</sup>

předpokládají, že k nukleofilní adici dochází u adsorbované sloučeniny odpovídající semi-hydrogenovanému nitrilu (tj. RCN + 1H) a nikoliv u adsorbované sloučeniny aldiminového typu (tj. RCN + 2H).

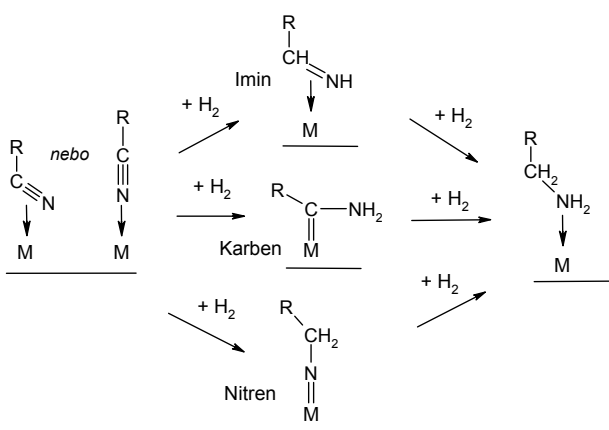
Podle Coqa a spol.<sup>39</sup> není atakujícím nukleofilem amin adsorbovaný na povrch katalyzátoru volným elektronovým párem na dusíku, ale aminomethylkarbenový komplex XI. To je velmi diskutabilní hypotéza. Je obecně známo, že při hydrogenaci nitrilu v přítomnosti „cizího“ primárního aminu jsou v produktu reakce přítomny nesymetrické sekundární aminy, což znamená, že nukleofilní adice na nenasycený adsorbovaný meziproduct se účastní i přidaný „cizí“ amin. Je také známo, že za běžných podmínek hydrogenace nitrilů (< 150 °C, zvýšený tlak vodíku) aminy nepodléhají disproporcionačním reakcím<sup>14,15,65</sup>, jejichž prvním krokem je dehydrogenace na nenasycenou sloučeninu aldiminového typu. Komplex XI je právě sloučeninou tohoto typu. Podle mechanismu Coqa a spol. by se tak přidaný „cizí“ amin nemohl podílet na kondenzačních reakcích, což je v rozporu s experimentálními pozorováními.

Mechanistický koncept založený na tom, že heterogenně katalyzovaná hydrogenace nitrilů může probíhat dvěma odlišnými mezními způsoby, přes parciálně hydrogenované meziproducty vázané na povrch kovu buď atomem dusíku, nebo atomem  $\alpha$ -uhlíku, je prezentován i ve studii Chojeckeho a spol.<sup>40</sup> a v dalších pracích<sup>31,41,42</sup> autorů výzkumné skupiny J. A. Lerchera. Schéma tohoto konceptu je uvedeno na obr. 6. V tomto i ve schématech na obr. 3 až 9 se předpokládá, že aktivní místo M může odpovídat jednomu nebo více povrchovým atomům kovu. Výsledky molekulárního modelování<sup>61</sup> naznačují, že např. pro adsorpci molekuly acetonitrilu na Ni je zapotřebí více jak jeden atom Ni (2 až 4). Podle Shärringera a spol.<sup>41</sup> může teoreticky docházet ke kondenzačním reakcím nejenom při reakční cestě vedoucí přes aminoalkylkarbeny („M-C route“) nebo přes adsorbovaný aldimin, ale též při reakční cestě vedoucí přes nitreny („M-N route“). V prvním případě se jedná o nukleofilní atak volného elektronového páru N-atomu v molekule aminu na  $\alpha$ -uhlík karbenu nebo iminu. V druhém a méně pravděpodobném případě bude nasyčený  $\alpha$ -uhlík aminu adsorbovaného v sousedství atakovaným volným elektronovým párem N-atomu v molekule nitrenu (nukleofilní substituce). Oba způsoby principiálně vedou k sekundárnímu iminu. Shärringer a spol.<sup>41</sup> provedli kinetické experimenty, na jejichž základě usoudili, že sekundární iminy vznikají prvně jmenovaným způsobem. Společně hydrogenovali acetonitril a butyronitril na Raneyově kobaltu v kapalně fázi a na základě distribuce reakčních produktů zjistili, že *n*-butylamin reaguje s parciálně hydro-



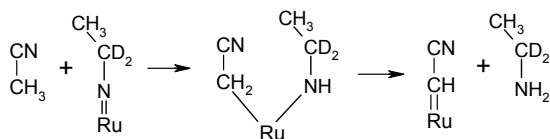
Obr. 5. Mechanistický návrh vzniku sekundárního aminu navržený Dallonsem a spol.<sup>35</sup>



Obr. 6. Povrchové reakce hydrogenace nitrilů podle cit.<sup>31,40–42</sup>

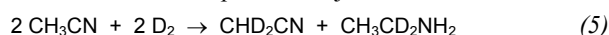
genovaným povrchovým meziproductem mnohem rychleji než ethylamin. Jelikož silnější indukční efekt butylového řetězce usnadňuje nukleofilní ataku aminu na  $\alpha$ -uhlík nenasyceného povrchového meziproductu, což je v souladu s experimentálním pozorováním, kondenzace probíhá podle autorů tímto způsobem. „M-N route“ reakční cesta vedoucí přes nitreny tak směřuje k selektivní tvorbě primárního aminu. Podle Chojeckého a spol.<sup>40</sup> může silná vazba přes N-atom stimulovat rychlou hydrogenaci uhlíkového atomu v nitrilové skupině na amin a zamezit tak sekundárním kondenzačním reakcím.

Velmi významné výsledky o chemii nitrilů a aminů na povrchu kovů a o mechanismu hydrogenace nitrilů byly získány v experimentálních studiích Huang a Sachtlera<sup>43–45,66,67</sup>. Výsledky těchto studií ukazují, že vodíkový atom adující se na nenasycenou vazbu CN nemusí pocházet z „atomární vodíkové vrstvy“ na povrchu katalyzátoru, ale že může být poskytnut některými povrchovými komplexy působícími jako vodíkové donory. Autoři prováděli deuterizaci acetonitrilu ( $\text{CH}_3\text{CN} + \text{D}_2$ ) na M/NaY katalyzátorech (M= Ni, Rh, Ru, Pd, Pt) a sledovali distribuci isotopu D v molekulách produktu<sup>45</sup>. Prostá stechiometrie předpokládá vysycení trojné vazby deuteriem. Překvapivě však bylo pozorováno, že pouze terciární aminy, které nemají žádný vodíkový atom vázaný na dusík, odpovídají předpokladům. Isotopové zastoupení D a H atomů v molekulách primárních a sekundárních aminů bylo odlišné od předpokládané stechiometrie. Překvapením bylo nalezení určitého množství aminu bez deuteria. V největší míře byly zastoupeny isotopomery ethylaminu

Obr. 7. Mechanismus deuterizace acetonitrilu navržený Huangem a Sachtlerem<sup>43–45</sup>

se dvěma atomy deuteria  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2$  a pěti atomy deuteria  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{NH}_2$ , a v případě diethylaminu isotopomery se sedmi atomy deuteria  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{NHCD}_2\text{CH}_3$ , a čtyřmi atomy deuteria  $(\text{CH}_3\text{CD}_2)_2\text{NH}_2$ . To ukazuje na preferování adice vodíkového atomu na dusíkový atom a deuteria na uhlíkový atom methylenové skupiny. Autoři provedli „deuterizaci“ katalyzátoru Ru/SiO<sub>2</sub>, aby transformovali OH skupiny nosiče na OD skupiny a tím vyloučili OH skupiny nosiče jako zdroj vodíku. Produkty deuterizace acetonitrilu měly stejnou isotopovou distribuci bez ohledu na úpravu nosiče katalyzátoru transformací OH skupin. Autoři předpokládají, že vodík pochází z methylových skupin acetonitrilu či z povrchově vázaných meziproductů typu  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$ , které vznikly adsorpcí nitrilu CN skupinou. Konsistentního výsledku bylo dosaženo při srovnání deuterizace acetonitrilu s hydrogenací deuterovaného acetonitrilu  $\text{CD}_3\text{CN}$  na Ru/SiO<sub>2</sub>, kdy v prvním případě byl dominantním produktem  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2$  a v druhém případě  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$ . Tento fakt podle autorů potvrzuje, že dochází k přesunu atomů z methylové skupiny acetonitrilu na dusíkový atom, resp. že methylová skupina acetonitrilu působí jako donor atomů vodíku/deuteria. Tvorba aminu tedy není pouze jednoduchou adicí chemisorbovaných atomů vodíku/deuteria na nitrilovou skupinu. Na základě těchto výsledků a na základě výsledků své experimentální studie<sup>67</sup> H/D výměny u aminů a acetonitrilu na kovových katalyzátorech navrhli Huang a Sachtler zvláštní mechanismus deuterizace acetonitrilu, jehož zjednodušené schéma je uvedeno na obr. 7. Jako příklad kovu je ve schématu uvedeno Ru, jehož sklon tvořit silnou M–N vazbu lze odvodit z jeho schopnosti katalyzovat syntézu amoniaku z prvků ( $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ).

Během hydrogenace nitrilu se povrch kovu postupně hustě pokrývá N-vázanými adsorbáty. Za reakčních podmínek  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{D}_2$  interaguje povrchový komplex  $\text{CH}_3\text{—CD}_2\text{—N=Ru}$  s molekulou  $\text{CH}_3\text{CN}$  a následný transfer vodíku vede ke vzniku komplexu  $\text{Ru=CH—CN}$  a uvolnění aminu  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{NH}_2$ . Skupina  $\text{=CH—CN}$  poté reaguje s dvěma adsorbovanými D atomy za vzniku  $\text{CHD}_2\text{CN}$ , takže sumárně lze zapsat reakci jako:



Nelze vyloučit, že zmíněný mechanismus je specifický jen pro případ acetonitrilu, kde štěpení vazby C–H v methylové skupině usnadňuje rezonanční stabilizace adsorbovaného komplexu  $\text{Ru=CH—C}\equiv\text{N}$ . Huang a Sachtler totiž v další studii<sup>43</sup> společně hydrogenovali butyronitril a deuterovaný acetonitril  $\text{CD}_3\text{CN}$  (na R/SiO<sub>2</sub> a Pt/SiO<sub>2</sub>) a zjistili, že všechny vznikající aminy obsahují v aminové skupině převážně D atomy. Kdyby byla donorem vodíku propylová skupina butyronitrilu, obsahovaly by aminové skupiny též ve významném množství H atomy.

Nutno dodat, že v roce 2008 Shärringer a spol.<sup>41</sup> studovali hydrogenaci  $\text{CD}_3\text{CN}$  v kapalně fázi v přítomnosti Raneyova Co, přičemž nepozorovali prakticky žádnou H/D výměnu a vyloučili, že by probíhal transfer D atomů z methylové skupiny na CN trojnou vazbu.

## 6. Mechanistický model jako prostředek k vysvětlení rozdílů v katalytických vlastnostech kovů

### 6.1. Co je příčinou rozdílných selektivit kovů?

Přestože lze v literatuře nalézt více jak sto prací zabývajících se hydrogenacemi nitrilů na heterogenních kovových katalyzátorech, nebyly dosud uspokojivě objasněny příčiny rozdílů v selektivitě hydrogenace v závislosti na užitém kovu. Co se týče vztahu mezi typem kovu a kinetickým průběhem hydrogenace (tvarem konverzní křivky, reakčním řádem vzhledem k nitrilu) panuje všeobecný názor, že příčinou pozorovaných rozdílů je odlišná síla sorpce reakčních komponent na různé kovy<sup>11,27,28</sup>. Slabinou závěrů založených na relativní síle sorpce reakčních komponent na kovech je však skutečnost, že jsou zpravidla dovozovány pouze na základě kinetických experimentů, tj. nepřímou. Je otázkou, zda odlišná síla sorpce reaktantů může být zodpovědná také za dramatické rozdíly v selektivitě hydrogenací katalyzovaných různými kovy. Zdá se pravděpodobnější, že příčinou rozdílů v selektivitě je schopnost jednotlivých kovů vést hydrogenaci určitým směrem, tj. preferovat jen určitou reakční cestu v možném reakčním systému.

Reakce aldehydu s aminy je velice rychlá i bez kyselých katalýz a lze očekávat, že i kondenzační reakce jeho dusíkatého analogu – primárního aldiminu s aminy budou při hydrogenacích nitrilů řízeny rovnováhou. Rozdíly ve specifické selektivitě katalyzátorů tak patrně nesouvisí s „kyselostí“ jejich povrchu, ale příčinou by mohl být např. právě zmiňovaný rozdílný mechanismus povrchových reakcí. Bodis a spol.<sup>68</sup> přičítají tendenci tvořit vyšší aminy při reduktivní amoniaci aldehydů amoniakem hydrogenolytickým vlastnostem kovů. Platinové kovy, které vykazují určité hydrogenolytické vlastnosti, jako Rh nebo Ru, jsou selektivní pro tvorbu primárního aminu, zatímco platinové kovy, které jsou dobrými hydrogenačními katalyzátory, jako Pt a Pd, katalyzují přednostně tvorbu sekundárního a terciárního aminu. S poněkud odlišným návrhem přicházejí Huang a Sachtler ve studii zabývající se vztahem mezi specifickou katalytickou selektivitou jednotlivých kovů a jejich vlastnostmi<sup>44,45</sup>. Na základě výsledků kinetických experimentů s deuterizací acetonitrilu autoři navrhli, že selektivita kovu souvisí se sklonem kovu k tvorbě násobných vazeb. Ru je kov s nejvyšším sklonem k tvorbě násobných „adsorpčních“ vazeb a zároveň vykazuje nejvyšší selektivitu k primárním aminům. Tvorba sekundárních a terciárních aminů vyžaduje podle autorů mobilitu adsorbovaných skupin, a protože je vazba Ru=N velmi silná, je  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{N}=\text{Ru}$  nemobilním adsorbovaným komplexem. Autoři dále uvádějí, že selektivita může být korelována též s jiným katalytickým parametrem charakterizujícím přechodné kovy, konkrétně s chováním kovů při H/D výměně alkanů<sup>67</sup>.

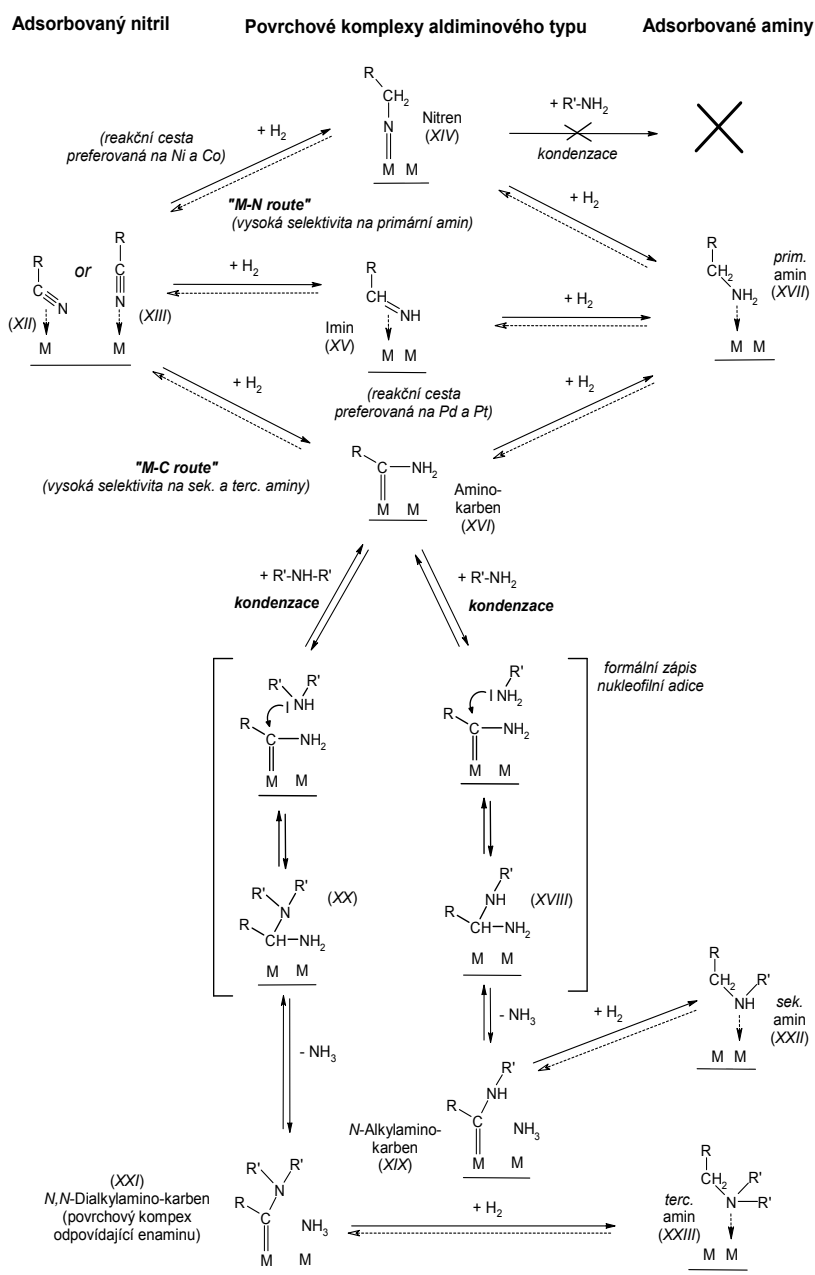
Na základě literárních poznatků prezentovaných v kapitole 5. se nabízí idea, že by rozdíly v selektivitě hyd-

rogenace nitrilů katalyzované různými kovy mohly být způsobeny odlišným způsobem vazby reaktivních meziproductů na povrch kovu. Výsledky předchozích studií naznačují, že s vysokou pravděpodobností je tzv. „M–N route“ vedoucí přes povrchový nitren selektivní k tvorbě primárních aminů, zatímco reakční cesta procházející přes povrchový karben nebo  $\pi$ -koordinovaný aldimin umožňuje kondenzaci s nukleofilními aminy a ve svém důsledku tak vede k tvorbě vyšších aminů. Zdá se, že Co, Ni a další kovy vykazující vysokou selektivitu k tvorbě primárních aminů preferují při hydrogenaci nitrilů tvorbu reakčních meziproductů vázaných na povrch kovu přednostně přes atom dusíku, zatímco Pd a Pt, s vysokou selektivitou na vyšší aminy, preferují tvorbu meziproductů vázaných na povrch přednostně přes atom  $\alpha$ -uhlíku. V případě hydrogenace katalyzované kovy se selektivitou mezi Co a Pd jsou patrně na povrchu katalyzátoru přítomny oba typy meziproductů. Představa, že hydrogenace nitrilu může sledovat „M–N route“ nebo „M–C route“ samozřejmě není původní a objevuje se v mnoha předchozích studiích, zatím však nebyla použita v tomto kontextu, tj. k vysvětlení dramatických rozdílů v selektivitě mezi Co a Ni na jedné straně, a Pt a Pd na straně druhé. Nutno doplnit, že Chojecki a spol.<sup>40</sup> použili tuto úvahu k vysvětlení rozdílů ve specifické selektivitě Raneyova kobaltu a stejného katalyzátoru dopovaného LiOH u hydrogenace butyronitrilu.

### 6.2. Návrh komplexního mechanistického modelu heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů

Při současném stavu poznatků o heterogenně katalyzované hydrogenaci nitrilů již není dostačující diskutovat experimentální fakta pouze na základě reakčního formalismu typu von Brauna a Greenfielda, který nijak nezohledňuje, že k reakci dochází na povrchu katalyzátoru. V souladu s dosavadními poznatky a na základě rozboru doposud publikovaných mechanistických návrhů je v této práci nově navržen komplexní mechanistický model heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů, zahrnující i tvorbu sekundárních a terciárních aminů. Model umožňuje uspokojivě vysvětlit rozdíly jednotlivých kovů v selektivitě na vyšší aminy, a jak bude ukázáno dále, dokáže racionalizovat i některá další, doposud neuspokojivě vysvětlená experimentální fakta. Navržený mechanistický model je v grafické podobě znázorněn na obr. 8 a v dalším textu bude zdůvodněn a diskutován.

Předložený koncept vychází ze zjednodušené představy mechanismu postupné adice vodíkových atomů na dvojnou vazbu, známou z hydrogenací dvojných vazeb C=C (krokový mechanismus). Předložená spekulativní představa mechanismu heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů je následující. Po adsorpci nitrilu na povrch katalyzátoru (povrchové komplexy *XII*, resp. *XIII* na obr. 8), dochází k postupné adici vodíkových atomů za tvorby nenasycených povrchových komplexů. Nikl a kobalt za reakčních podmínek relevantních pro hydrogenace nitrilů (< 150 °C, zvýšený tlak vodíku) preferují tvorbu reakčních meziproductů vázaných na povrch kovu před-



Obr. 8. Zjednodušený mechanistický model povrchových reakcí navržený pro tvorbu prim., sek. a terc. aminů heterogenní hydrogenací nitrilů; M – aktivní místo odpovídající jednomu nebo více povrchovým atomům kovu, R' = R–CH<sub>2</sub>–

nostně přes atom dusíku, zatímco Pd a Pt preferují tvorbu meziproduktů vázaných na povrch přednostně přes atom  $\alpha$ -uhlíku. Pro zjednodušení nejsou ve schématu na obr. 8 zakresleny polohydrogenované povrchové meziprodukty typu (RCN + 1H) a (RCN + 3H), ale jen meziprodukty aldiminového typu (tj. RCN + 2H). Nicméně z kontextu je zřejmé, že např. na Co a Ni bude povrchovému komplexu typu (RCN + 3H) odpovídat komplex R–CH<sub>2</sub>–NH–M. Při

hydrogenaci na Co a Ni bude převažovat mezi povrchovými komplexy aldiminového typu nitren XIV, který má  $\alpha$ -uhlík vysycen a je neaktivní pro kondenzační reakce vedoucí ke tvorbě vyšších aminů. Tím lze vysvětlit vysokou selektivitu Ni a Co na primární aminy. Postupná adice dvou atomů na nitrenový komplex XIV vede ke vzniku primárního aminu XVII adsorbovaného na povrch katalyzátoru volným elektronovým párem na dusíku. Naproti

tomu, při hydrogenaci na Pd a Pt bude převažovat mezi povrchovými komplexy aldiminového typu aminokarben *XVI*, nebo aldimin koordinovaný s povrchem kovu  $\pi$ -elektrony vazby C=N, případně  $\pi$ -elektrony a volným elektronovým párem *N*-atomu (komplex *XV*). Oba komplexy *XV* a *XVI* jsou vzhledem k přítomnosti nevysyceného elektrofilního  $\alpha$ -uhlíkového atomu vysoce reaktivní pro adici dusíkatého nukleofilu za tvorby nové vazby C–N. Pro zjednodušení je ve schématu na obr. 8. zakreslena pouze nukleofilní adice na aminokarbenový komplex *XVI*. Alternativně ke kondenzaci mohou být oba komplexy hydrogenovány na primární amin (*XVII*), který může desorbovat do objemové fáze. V souladu se známým poznatkem, že za běžných podmínek hydrogenací nitrilů (< 150 °C, zvýšený tlak vodíku) aminy nedisproporcinují ani nedehydrogenují, je v předloženém konceptu považována hydrogenace povrchových komplexů aldiminového typu na amin za nevratný krok. Jeví se jako pravděpodobné, že rychlost určujícím krokem při disproporcionačních a dehydrogenačních reakcích aminů je abstrakce atomu vodíku z adsorbovaného aminu.

Vzhledem k experimentálnímu faktu, že při hydrogenaci nitrilu participuje na tvorbě vyšších aminů i „cizí“ amin přidáný do reakční směsi, předpokládá mechanistický návrh, že atakujícím nukleofilem není nenasycený povrchový komplex, jak uvažuje Coq a spol.<sup>39</sup>, ale nasycený amin. Jelikož doposud nepanuje shoda v tom, zda kondenzační reakce při hydrogenaci nitrilů probíhají LH mechanismem nebo ER mechanismem, není proto ani v předloženém návrhu specifikováno, zda atakujícím nukleofilem je amin z objemové fáze či amin adsorbovaný volným elektronovým párem *N*-atomu na povrchu katalyzátoru. Ve schématu na obr. 8 je průběh nukleofilní adice znázorněn pouze formálně, a je proto uveden v závorkách. Detailní mechanismus této povrchové nukleofilní adice patrně ještě dlouho nebude znám. Přesuny H-atomů, resp. protonů během této adice by v budoucnu mohly objasnit experimenty s izotopově značenými atomy. Jak bylo uvedeno v kap. 4, probíhají kondenzační reakce při hydrogenacích nitrilů na povrchu kovu bez přítomnosti kyselého katalyzátoru. V literatuře<sup>2,12</sup> lze najít mnoho experimentálních výsledků získaných při studiu vlivu struktury substrátu na selektivitu heterogenní hydrogenace nitrilů, které dokládají, že snížení nukleofility primárního aminu vede ke snížení tvorby vyšších aminů, tudíž kondenzační reakce na povrchu katalyzátoru probíhají nesporně mechanismem nukleofilní adice. Zde prezentovaný mechanistický model předpokládá, že produktem nukleofilní adice primárního aminu na aminokarben (celým názvem aminoalkylkarben) je po odštěpení amoniaku *N*-alkylaminokarben *XIX* (celým názvem *N*-alkylaminoalkylkarben). Tento komplex je formou povrchově vázaného sekundárního iminu. Analogicky, produktem nukleofilní adice sekundárního aminu na aminokarben je *N,N*-dialkylaminokarben *XXI* (celým názvem *N,N*-dialkylaminoalkylkarben), který je formou povrchově vázaného enamínu. Povrchové komplexy *XIX* a *XXI* mohou desorbovat do objemové fáze jako sekundární imin a enamín, nebo jsou dále hydrogenovány na sekun-

dární a terciární amin (*XXII* a *XXIII*).

V souladu s Huangovým-Sachtlerovým konceptem tzv. „overlayer catalysis“ (cit.<sup>43,44,66</sup>) se v předloženém mechanistickém návrhu předpokládá, že vodíkový atom adující se na nenasycené povrchové meziproducty nemusí výlučně pocházet z „atomární vodíkové vrstvy“ na povrchu katalyzátoru, ale může být poskytnut některými povrchovými komplexy působícími jako vodíkové donory. Struktura povrchových komplexů *XII* – *XVII*, jakož i sled povrchových reakcí vedoucích přes tyto komplexy k tvorbě primárního aminu, byla převzata z mechanistického návrhu<sup>31,40-42</sup> autorů výzkumné skupiny J. A. Lerchera.

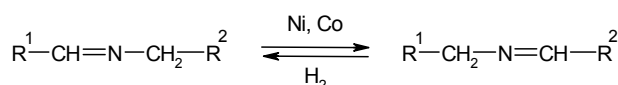
Podporou pro předložený mechanistický koncept uvažující, že Co a Ni preferují při hydrogenaci nitrilů tvorbu nitrenových komplexů, zatímco Pd a Pt tvorbu karbenových nebo aldiminových komplexů, jsou studie Shärringera a spol.<sup>42</sup> a Ortizové-Hernandezové a spol.<sup>18</sup> Shärringer a spol.<sup>42</sup> sledovali hydrogenaci CD<sub>3</sub>CN na Raneyově kobaltu spektroskopii neelastického neutronového rozptylu (INS). Na základě porovnání INS spekter reakčních meziproductů s referenčními spektry H<sub>2</sub>, CD<sub>3</sub>CN a CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> a se spektry vypočtenými *ab initio* teoretickými metodami dospěli autoři k závěru, že v případě Raneyova kobaltu je reakčním meziproductem nitren. Autoři dodávají, že jsou známy stabilní organokovové nitrenové komplexy kobaltu, ale již ne karbenové komplexy kobaltu, což naznačuje, že povrchové nitreny jsou relativně stabilní a mohou převažovat při hydrogenaci na Raneyově Co. Ortizová-Hernandezová a spol.<sup>18</sup> sledovali adsorpci a hydrogenaci butyronitrilu na Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> infračervenou spektroskopii technikou zesílené totální reflektance (ATR-IR) a zjišťovali, zda nitreny jsou mezi povrchovými meziproducty na Pd. Jejich výsledky neprokázaly na povrchu Pd přítomnost žádných čelně *N*-vázaných adsorbovaných meziproductů (tj. včetně nitrenů), naopak dominantním meziproductem na povrchu Pd byl adsorbovaný aldimin se silnou  $\pi$ -interakcí s povrchem a se šikmou konfigurací C=N skupiny vzhledem k povrchu.

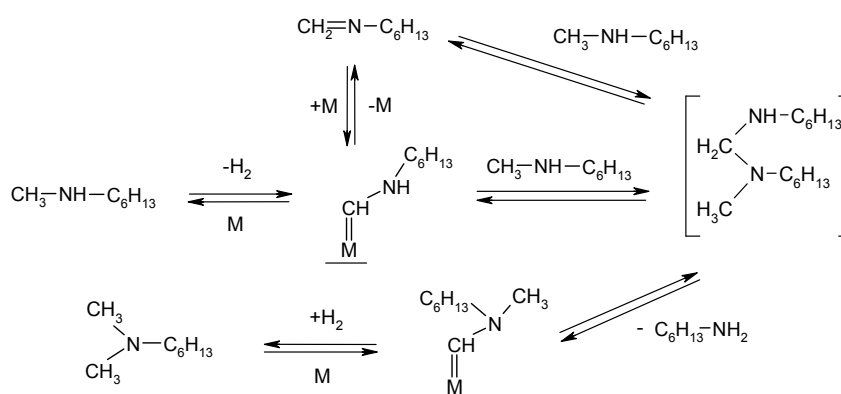
### 6.3. Kompatibilita navrženého modelu s dalšími experimentálními fakty

Představa, že Ni a Co preferují při hydrogenacích násobných vazeb uhlík-dusík „M–N route“, kdežto Pd a Pt preferují „M–C route“, umožňuje vysvětlit, proč při hydrogenacích aminací aldehydů R<sup>1</sup>–CHO aminy R<sup>2</sup>–CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub> dochází na povrchu Co a Ni katalyzátoru k přesmyku iminového meziproductu, zatímco na Pd a Pt katalyzátoru nikoliv<sup>15,69</sup> (reakce 6).

Zmíněný přesmyk je při hydrogenacích aminací katalyzovaných Ni a Co zodpovědný za vznik celé řady nežádoucích vedlejších produktů. Podle Krupky a Patery<sup>15</sup> probíhá přesmyk jen za přítomnosti vodíku adičně-

(6)



Obr. 9. Mechanismus navržený pro vznik *N,N*-dimethylhexylaminu disproporcionací *N*-methylhexylaminu

abstrakčním mechanismem přes semi-hydrogenovaný imin vázaný na povrch přes atom dusíku. Neschopnost Pd a Pt katalyzovat tento přesmyk je dána absencí *N*-vázaných povrchových komplexů na těchto kovech při hydrogenaci násobných vazeb uhlík-dusík. Detailněji je tato problematika diskutována ve zmíněné studii<sup>15</sup>.

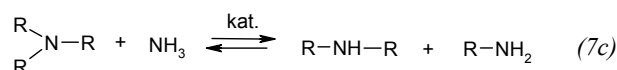
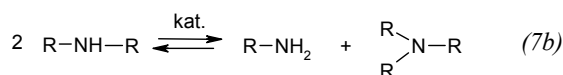
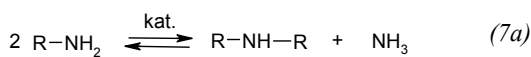
Předložený mechanistický koncept předpokládá, že schopnost Ni a Co na straně jedné a Pd a Pt na straně druhé preferovat pouze určitou reakční cestu platí jen za běžných podmínek hydrogenací nitrilů. S rostoucí teplotou přestanou být postupně jednotlivé reakční kroky řízeny kineticky. Za teplot, které jsou charakteristické pro dehydrogenační procesy, bude patrně na povrchu katalyzátoru více druhů povrchových komplexů v rovnováze.

Jak je patrné ze schématu na obr. 8, v předloženém mechanistickém návrhu se předpokládá, že chemicky odlišné sloučeniny, sekundární imin a enamin, jsou v adsorbované podobě na povrchu kovového katalyzátoru látkami z chemického hlediska konzistentními (karbeny). Proces tvorby terciárního aminu je tedy analogický procesu tvorby sekundárního aminu. Jak bylo uvedeno v kapitole 2, podle Gomezové a spol.<sup>12</sup> mohou terciární aminy vznikat i při hydrogenaci nitrilů, jejichž molekuly nemají dostupný vodík na β-uhlíkovém atomu vzhledem k dusíku. Od takových nitrilů nelze odvodit příslušný enamin, a proto se předpokládalo, že v tomto případě terciární aminy vznikají přímou hydrogenolýzou 1-aminotrialkylaminu. Tento výklad však nevystihuje skutečnost, že celý proces tvorby vyšších aminů je vratný. Podle zde prezentovaného mechanistického návrhu je zachována vratnost celého procesu tvorby terciárních aminů i v případě hydrogenace nitrilů bez β-H-atomu. Příslušný 1-aminotrialkylamin sice nemůže eliminací amoniaku

poskytnout „volný“ enamin, může však poskytnout *N,N*-dialkylaminokarben, který je povrchovým analogem enamínu.

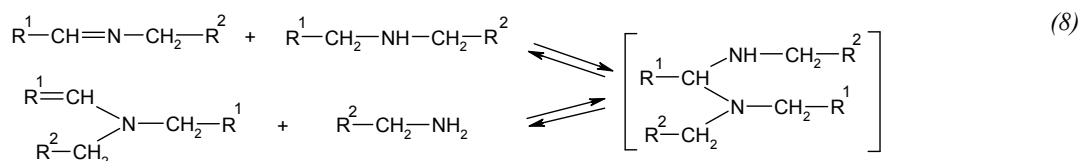
Další předností předloženého konceptu je, že umožňuje racionálně vysvětlit i přenos methylových skupin mezi aminy při disproporcionaci smíšených dialkyl- a trialkylaminů na kovových katalyzátorech, který pozorovali ve své studii Sivasankar a Prins<sup>70</sup>. Obecně lze disproporcionální reakce aminů, ke kterým dochází v přítomnosti kovových katalyzátorů při teplotách nad 200 °C, vyjádřit sumárními rovnicemi (7a–c).

Předpokládá se, že meziproduktem při těchto reakcích



je imin, resp. enamin. Tak např. při disproporcionaci sekundárního aminu dochází nejprve ke katalytické dehydrogenaci na příslušný sekundární imin. Ten reaguje s přítomným sekundárním aminem přes stádium geminální diaminosloučeniny na primární amin a enamin (rov. 8).

Posledním krokem je hydrogenace enamínu na příslušný terciární amin. Sivasankar a Prins<sup>70</sup> zjistili, že při disproporcionaci smíšeného sekundárního aminu, *N*-methylhexylaminu, katalyzované Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vznikají od počátku reakce stejnou rychlostí nejen *N,N*-di-hexylmethylamin a methylamin, ale též *N,N*-dimethylhexylamin a hexylamin. Na rozdíl od *N,N*-dihexyl-



methylaminu však tvorbu *N,N*-dimethylhexylaminu nelze vysvětlit imino-enaminovým mechanismem, jelikož k *N,N*-dimethylhexylaminu nelze odvodit příslušný enamin s dvojnou vazbou na straně methylové skupiny. Transfer methylových skupin autoři pozorovali i v případě disproportionace dalších smíšených dialkyl- a trialkylaminů. Na základě toho autoři usuzují, že enaminy nejsou jedinými možnými meziprodukty při těchto reakcích.

Podle zde předloženého mechanistického modelu hydrogenace nitrilů existuje povrchový komplex enamino-vého typu i v případě enaminů s methylovými skupinami. Pro výše uvedený *N,N*-dimethylhexylamin je příslušným „povrchovým enaminem“, s dvojnou vazbou na straně methylové skupiny, *N,N*-hexylmethylaminomethylkarben. Celý mechanismus vzniku *N,N*-dimethylhexylaminu je znázorněn na obr. 9. Sivasankar a Prins ve své další studii<sup>71</sup> navrhují jiné vysvětlení, podle autorů je hledaným meziproduktem iminiový kationt. Takový výklad se jeví méně pravděpodobným, jelikož předpokládá transfer protonu v hydrogenačně-dehydrogenačním procesu.

Na závěr lze uvést, že předložený mechanistický koncept si neklade za cíl detailně popsat fyzikálně-chemické děje a elementární pochody, ke kterým v procesu hydrogenace nitrilů na povrchu kovových katalyzátorů skutečně dochází. V současné době zatím nejsou k dispozici fyzikálně-chemické studie, na jejichž základě by bylo možné intimní reakční mechanismus povrchových reakcí potvrdit přímým způsobem. V této práci je pouze představen zjednodušený mechanistický model, který umožňuje kvalitativně popsat rozdíly v chování různých katalyzátorů v hydrogenaci nitrilů a racionalizovat některá další experimentální fakta. Model vychází z dosavadních poznatků o kinetice reakce, ze současných poznatků o adsorpci dusíkatých látek na kovy, a opírá se o dosavadní představy o mechanismu povrchově katalyzovaných hydrogenací nitrilů<sup>16,31,40–42</sup>.

*Autor děkuje prof. J. Paškovi za mnoho podnětných diskuzí k problematice hydrogenace nitrilů. Práce vznikla za finanční podpory projektu P106/10/P441 Grantové agentury České republiky a projektu CEZ: MSM 6046137301 Ministerstva školství.*

## LITERATURA

- Weissermel K., Arpe H. J.: *Industrial Organic Chemistry*, 4. vyd., Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- Volf J., Pašek J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 27, 105 (1986).
- Sabatier P., Senderens J. B.: *Compt. Rend.* 140, 482 (1905).
- Mignonac G.: *Compt. Rend.* 171, 114 (1920).
- Von Braun J., Blessing G., Zobel F.: *Chem. Ber.* 36, 1988 (1923).
- Winans C. F., Adkins H.: *J. Am. Chem. Soc.* 54, 306 (1932).
- Juday R., Adkins H.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4559 (1955).
- Kindler K., Hesse F.: *Arch. Pharm.* 27, 439 (1933).
- Aonuma T.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 65, 1819 (1962).
- Greenfield H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6, 142 (1967).
- Rylander P. N., Hasbrouck L.: *Engelhard Ind. Tech. Bull.* 11, 19 (1970).
- Gomez S., Peters J. A., Maschmeyer T.: *Adv. Synth. Catal.* 344, 1037 (2002).
- Heinen A. W., Peters J. A., Bekkum H.: *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 2501 (2000).
- Volf J., Pašek J., Duraj M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 1038 (1973).
- Krupka J., Patera J.: *Appl. Catal., A* 330, 96 (2007).
- De Bellefon C., Fouilloux P.: *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36, 459 (1994).
- Barrault J., Pouilloux Y.: *Catal. Today* 37, 137 (1997).
- Ortiz-Hernandez I., Williams C. T.: *Langmuir* 23, 3172 (2007).
- Cabello F. M., Tichit D., Coq C., Vaccari, Dung N. T.: *J. Catal.* 167, 142 (1997).
- Nishimura S.: *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, str. 245, J. Wiley, New York 2001.
- Yang P., Jiang Z., Ying P., Li C.: *J. Catal.* 253, 66 (2008).
- Dlouhý J., Pašek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 54, 326 (1989).
- Chatterjee A., Shaikh R. A., Raj A., Singh A. P.: *Catal. Lett.* 31, 301 (1995).
- Volf J., Pašek J.: nepublikované výsledky.
- Bělohav Z., Zámotný P., Klusoň P., Volf J.: *Can. J. Chem. Eng.* 75, 735 (1997).
- Koubek J., Pašek J., Horyna J.: *Chem. Prum.* 31, 349 (1981).
- Rylander P. N.: *Catalytic Hydrogenations over Platinum Metals*, Academic Press, New York 1967.
- Severa Z.: *Doktorská dizertační práce*, VŠCHT Praha 2007.
- Johnson T. A., Freyberger D. P.: *Chem. Ind. (Dekker)* 82, 201 (2001).
- Thomas-Pryor S. N., Manz T. A., Liu Z., Koch T. A., Sengupta S. K., Delgass W. N.: *Catalysis of Organic Reactions*, str. 195. Dekker, New York 1998.
- Chojecki A., Veprek-Heijman M., Müller T. E., Schäringer P., Veprek S., Lercher J. A.: *J. Catal.* 245, 237 (2007).
- Verhaak M. J. F. M., van Dillen A. J., Geus J. W.: *Catal. Lett.* 26, 37 (1994).
- Blanchard M., Barrault J., Derouault A.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63, 687 (1991).
- Gluhoi A. C., Mărginean P., Stănescu U.: *Appl. Catal., A* 294, 208 (2005).
- Dallons J. L., Van Gysel A.: *Chem. Ind. (Dekker)* 47, 93 (1992).
- Pašek J., Kostová N., Dvořák B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 46, 1011 (1981).
- Huang Y., Sachtler W. M. H.: *Appl. Catal., A* 182, 365 (1999).
- Tichit D., Medina F., Durand R., Mateo C., Coq B.,

- Sueiras J. E., Salagre P.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108, 297 (1997).
39. Coq B., Tichit D., Ribet S.: *J. Catal.* 189, 117 (2000).
  40. Chojecki A., Jobic H., Jentys A., Müller T. E., Lercher J. A.: *Catal. Lett.* 97, 155 (2004).
  41. Schäringer P., Müller T. E., Lercher J. A.: *J. Catal.* 253, 167 (2008).
  42. Schäringer P., Müller T. E., Jentys A., Lercher J. A.: *J. Catal.* 263, 34 (2009).
  43. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *J. Catal.* 190, 69 (2000).
  44. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, 527 (2000).
  45. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *J. Catal.* 184, 247 (1999).
  46. Klostermann K., Baldamus G., Hobert H., Rudakoff G.: *Math.-Naturwiss. Reihe* 29, 825 (1980).
  47. Kishi K., Okino Y., Fujimoto Y.: *Surf. Sci.* 176, 23 (1986).
  48. Sexton B. A., Avery N. R.: *Surf. Sci.* 129, 21 (1983).
  49. Kang D., Chatterjee B., Herceg E., Trenary M.: *Surf. Sci.* 540, 23 (2003).
  50. Inamura K., Inoue Y., Ikeda S., Kishi K.: *Surf. Sci.* 155, 173 (1985).
  51. Herceg E., Trenary M.: *J. Phys. Chem., B* 109, 17560 (2005).
  52. Chatterjee B., Kang D., Herceg E., Trenary M.: *J. Chem. Phys.* 119, 10930 (2003).
  53. Sheets R. W., Blyholder G.: *J. Catal.* 67, 308 (1981).
  54. Gleason N. R., Jenks C. J., French C. R., Bent B. E., Zaera F.: *Surf. Sci.* 405, 238 (1998).
  55. Nakayama T., Inamura K., Inoue Y., Ikeda S., Kishi K.: *Surf. Sci.* 179, 47 (1987).
  56. Raskó J., Kiss J.: *Appl. Catal., A* 298, 115 (2006).
  57. Hochard F., Jobic H., Clugnet G., Renouprez A., Tomkinson J.: *Catal. Lett.* 21, 381 (1993).
  58. Kishi K., Ikeda S.: *Surf. Sci.* 107, 405 (1981).
  59. Friend C. M., Muettterties E. L., Gland J. L.: *J. Phys. Chem.* 85, 3256 (1981).
  60. Bigot B., Delbecq F., Peuch V. H.: *Langmuir* 11, 3828 (1995).
  61. Bigot B., Delbecq F., Milet A., Peuch V. H.: *J. Catal.* 159, 383 (1996).
  62. Gardin D. E., Somorjai G. A.: *J. Phys. Chem.* 96, 9424 (1992).
  63. Ditlevsen P. D., Gardin D. E., Van Hove M. A., Somorjai G. A.: *Langmuir* 9, 1500 (1993).
  64. Ostgard D. J.: *Spec. Chem.* 28, 28 (2008).
  65. Volf J., Pašek J., Beneš B.: *Chem. Prum.* 52, 623 (1977).
  66. Sachtler W. M. H., Huang Y.: *Appl. Catal., A* 191, 35 (2000).
  67. Huang Y., Sachtler W. M. H.: *J. Phys. Chem., B* 102, 6558 (1998).
  68. Bodis J., Lefferts L., Müller T. E., Pestman R., Lercher J. A.: *Catal. Lett.* 104, 23 (2005).
  69. Petrisko M., Krupka J.: *Res. Chem. Intermed.* 31, 769 (2005).
  70. Sivasankar N., Prins R.: *J. Catal.* 241, 342 (2006).
  71. Sivasankar N., Prins R.: *Catal. Today* 116, 542 (2006).

**J. Krupka** (*Institute of Chemical Technology, Department of Organic Technology, Prague, Czech Republic*): **Mechanism of The Heterogenously Catalyzed Hydrogenation of Nitriles**

Review article. Mechanistic aspects of the heterogeneously catalyzed hydrogenation of nitriles are discussed in detail. This paper suggests, considering current knowledge, a complete mechanistic model of the heterogeneously catalyzed hydrogenation of nitriles, including the formation of corresponding primary, secondary, and tertiary amines. The model is based on those mechanistic proposals presented in literature, according to which the reaction can proceed in two different limit paths: *a*) through surface nitrenes and other partially hydrogenated intermediates bound to the metal surface via the nitrogen atom, or, *b*) through surface amino-carbenes and other partially hydrogenated intermediates bound to the metal surface via the  $\alpha$ -carbon atom in respect to the nitrogen one. The first path, so called „the M-C route“, is considered a selective path to the primary amines formation, as the  $\alpha$ -carbon centre of the surface nitrene is saturated and therefore it is inactive for condensation reactions leading to the formation of secondary and tertiary amines. It is generally known, that the composition of the nitrile hydrogenation product is primarily affected by the type of metal used in the catalyst. Whilst Co and Ni are very selective to the primary amines, Pt and Pd prefer the formation of secondary and tertiary amines. In the proposed mechanistic model these significant differences in selectivity are rationalized by the assumption that, under reaction conditions relevant for the nitrile hydrogenation ( $< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , elevated hydrogen pressure), Ni and Co favour the formation of reaction intermediates bound to the metal surface via the nitrogen atom, while Pd and Pt favour the formation of intermediates bound to the surface via the  $\alpha$ -carbon atom. This is supported by results of some surface studies in literature. According to the proposed model, a secondary imine exists on the catalyst surface in the form of *N*-alkylamino-carbene and an enamine-like surface species corresponds to *N,N*-dialkylamino-carbene. The presented mechanistic model also enables to rationalize some other, so far insufficiently explained, experimental data from literature, such as, for example, the transfer of methyl groups between amines during disproportionation of mixed dialkylamines.

## MIKROREAKTORY A VÝVOJ NOVÝCH TECHNOLOGIÍ

**JIŘÍ HANIKA**

*Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135,  
165 02 Praha 6  
hanika@icpf.cas.cz*

### Úvod

Chemické inženýrství jako samostatná disciplína vzniklo z nutnosti zvětšování měřítka (scale-up) chemických aparátů a výrobních procesů. K tomu bylo zapotřebí pochopit nejen přenosové jevy, tedy poznat podstatu sdílení hmoty, tepla a hybnosti v homogenních i heterogenních systémech, ale zvláště pak jejich interakci s probíhající chemickou reakcí, doprovázenou ve většině případů změnou entalpie. Ne vždy bylo k dispozici dostatek fyzikálně chemických dat o daném systému a tedy bylo nezbytné, kvůli bezpečnému provozu zařízení a celého výrobního procesu budovat čtvrtprovozní a poloprovozní aparatury pro úspěšné převedení laboratorních poznatků do průmyslového měřítka. Je samozřejmě evidentní, že např. zvětšením charakteristického rozměru baňky či vsádkového aparátu bez vnitřních vestaveb o jeden řád se zvětší jeho objem o 3 řády, zatímco jeho teplosměnná plocha se zvětší jen o 2 řády. Uvážíme-li, poměr teplosměnného povrchu 100 ml baňky k jejímu objemu za jednotkový, pak u promíchávaného reaktoru (kotle) objemu 1 m<sup>3</sup> dosahuje uvedený poměr hodnoty pouze 0,06. Je tedy jasné, že v případě rychlé reakce a silně exotermního procesu může dojít ve větším reaktoru ke značnému přehřátí reakční směsi, spojené se snížením selektivity reakce (tvorba vedlejších produktů při vyšší teplotě) a v některých případech až s havárií reaktoru s fatálními důsledky.

V poslední době byly hledány způsoby, jak přesně stanovit kinetiku chemické přeměny za definovaných podmínek, a hlavně, jak bezpečně provozovat chemický proces. Jednou z cest představuje postup zmenšování měřítka (scale-down), který současně předpokládá přeměnu vsádkového procesu na kontinuální režim. Je evidentní, že řízení kontinuálního procesu v ustáleném stavu je jednodušší a současně zajišťuje časově konstantní, přesně definovanou kvalitu produktu. Výhodné řešení takového uspořádání představují mikrotechnologie, mikroreaktory a další aparáty malých rozměrů, provozované v průtočném, kontinuálním režimu s intenzivním přenosem hmoty, tepla a hybnosti. Předností je evidentně velmi vysoký poměr povrchu individuálního kanálku k jeho objemu, který dosahuje až 200krát větší hodnoty než má např. baňka objemu 100 ml.

### Vývoj procesu

V případě rychle probíhající reakce, která je navíc silně tepelně zabarvena, není možné v nedokonalé promíchávané baňce, či reaktorovém kotli dosáhnout homogenního teplotního pole. V důsledku toho se reakční směs přeměňuje v různých místech různě rychle, reakční produkty mohou reagovat s výchozí surovinou a dá se v případě existence následných reakcí očekávat nižší selektivita procesu, která značně komplikuje vyvíjenou technologii (nároky na čištění/separaci produktu, recyklace nezreagovaných komponent, problémy s odpady, atd.).

V poslední době se vývoj chemických procesů soustřeďuje na výrobu chemikálií s vysokou přidanou hodnotou za současného zvýšení jejich čistoty. Tento trend představuje velkou výzvu pro chemické inženýry, přičemž mikroaparáty představují slibné řešení, jak tomuto trendu vyhovět. Tomu odpovídá velká pozornost věnovaná v současnosti tomuto tématu na řadě významných pracovišť, viz např.<sup>1–7</sup>.

Mikroreaktorové technologie jsou založeny na aparátech, jejichž typická šířka či výška je menší než 1 mm a délka dosahuje od několika centimetrů do rozměru cca 1 m. Chemické reakce se tak kontinuálně odehrávají v těchto malých mikrostrukturách, reaktory takových rozměrů, kombinovaných paralelně ve velkém počtu (numbering-up) mohou produkovat až tisíce kilogramů za hodinu, takže se hodí rovněž pro komerční výrobu chemických specialit ve velkém měřítku. Eliminace gradientů koncentrace a teploty v reakčním prostoru usnadňuje přesné stanovení kinetiky reakce. Je příznačné, že firma Sigma-Aldrich přišla na trh s atraktivní novinkou – sadou mikroreaktoru s čerpadly a příslušnými tlakovými čidly pro laboratorní syntézu a výzkum kinetiky náročných reakcí<sup>6</sup>. Je ovšem evidentní, že „bezhlavé“ použití mikroreaktorové techniky bez termodynamického rozboru a kinetického posouzení dané reakce nemusí být vždy výhodné.

### Intenzifikace procesů a jejich bezpečné řízení

Intenzifikace procesů, založená na mikroaparátech, představuje nový koncept v oboru chemického inženýrství. Co je ale podstatné, je to, že mikroaparáty se hodí zvláště pro vysoce hořlavé, explosivní či toxické reaktanty, lze v nich provozovat problémové reakce (oxidace, nitrace, fluorace, syntézy s organokovovými činidly, epoxidace, cyklizační reakce, adice azidů či diazo-reagentů, Grignardovy reakce, syntézy iontových kapalin, apod.) za netradičních podmínek, např. bez rozpouštědla, s vyloučením vlivu přenosových jevů na průběh procesu.

Zmenšení rozměru zařízení o několik řádů má vedle ekonomických výhod také výhodu v podstatném zvýšení



vnitřní bezpečnosti procesu, neboť se sníží riziko expozice toxickými či nebezpečnými látkami při případném selhání/havárii procesu. Hlavním cílem je snížení investičních a energetických nákladů spolu s podstatnou redukcí rozměru chemické jednotky, což má rovněž významný dopad na ochranu životního prostředí. Přitom lze snadno využít výhod kontinualizace procesu v porovnání s tradičním vsádkovým uspořádáním, neboť mikroreaktorové technologie jsou typické značnými rychlostmi promíchání reakční směsi a sdílení tepla. Jsou také flexibilní, což je velká výhoda v případě multi-produktových výrob. Významné aktivity v tomto směru vyvíjí v současné době např. Centre for Process Innovation UK<sup>9</sup>.

### Mikroreaktory pro syntézu chemických specialit

Technologie mikroreaktorů byla nedávno představena jako slibná varianta také pro kontinuální výrobu farmaceutických produktů v komerčním měřítku<sup>3</sup>. Přestože mikroreaktorové technologie mají mnoho předností ve srovnání se vsádkovými operacemi, bude nutné změnit myšlení a zvyklosti producentů, aby byly všeobecně akceptovány. Americký úřad pro kontrolu léčiv FDA (cit.<sup>10</sup>), který je příkladnou autoritou pro většinu národních úřadů, např. v Evropě i u nás (Státní úřad pro kontrolu léčiv), vyjádřil před několika lety podporu inovacím a zvyšování efektivity farmaceutického vývoje, výroby a řízení kvality výrobků cestou „návrhu a vývoje procesů, které umožní trvale zajistit předem definovanou kvalitu na konci farmaceutického procesu“. Výrobci léčiv bylo doporučeno:

- snížit dobu produkčního cyklu s použitím nepřetržitého měření a kontroly výroby,
- potlačit produkci zmetků a/nebo nutnost přepracování produktů,
- posílit využití automatizace výroby pro zlepšení její bezpečnosti a snížení možných chyb operátora,
- snížit spotřební normy materiálu a energie a posílit nárůst výrobní kapacity,
- zajistit kontinualizaci procesu pro zvýšení efektivity s použitím zařízení malého měřítka,
- usnadnit variabilitu výrobní linky,
- potlačit nejistotu při zvětšování měřítka.

Dobrým příkladem průmyslové aplikace mikroreaktorové techniky je selektivní nitrace farmaceutického meziproduktu (za podmínek GMP – správné výrobní praxe) čistou kyselinou dusičnou s navazující neutralizací a zpracováním konečného produktu, vyvinuté společným úsilím firem DSM a Corning (producent mikroreaktorové techniky)<sup>3,8</sup>. Na zařízení se zpracovávají várky v objemu 25 tun, přičemž je dosahováno vysoké chemické selektivity, minimum odpadů při krátké době zdržení reakční směsi v zařízení.

### Integrovaný EU projekt IMPULSE

V letech 2005–2009 se týmy z Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i. a VŠCHT Praha účastnili integrovaného evropského projektu, který byl „vlajkovou lodí“ evropského výzkumu a vývoje v oblasti nových chemických procesů, řešeného v rámci 7. Rámcového programu výzkumu EU (cit.<sup>6,7</sup>). 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 Evropy nabízí 2 miliony bezprostředních pracovních příležitostí a zajišťuje 25 % celosvětové produkce chemických výrobků.

Evropské konsorcium řešitelů projektu bylo sestaveno jednak z vedoucích výzkumných a univerzitních center Evropy v oblasti chemického inženýrství, mikrotechnologie a inovace procesů (Nancy, Toulouse, Lyon, Paříž, Manchester, Aachen, Mainz, Karlsruhe, Apeldoorn, Tarragona, Varšava a Praha), servisních společností Britest (UK), Dechema (D) a Arttic (F) a dále se ho účastnili čtyři průmyslové koncerny, které projekt spolufinancovaly:

- 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.

Výsledkem intenzivní spolupráce několika mezinárodních pracovišť (VŠCHT Praha, ÚCHP AV ČR, CNRS Nancy Francie, IMM Německo) je zcela nový elektrochemický mikroreaktor, navržený pro elektrochemickou methoxylaci 4-methylanisolu, který umožňuje dosažení vysoké konverze a selektivity při 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. Nově navržený štěrbinový elektrochemický reaktor s úzkou štěrbinou (0,1 mm) spolu se segmentovanou elektrodou kombinuje využití bipolárních elektrod a paralelního uspořádání štěrbin. Tento způsob umožňuje jednoduché, ale účinné zvýšení výrobní kapacity mikroreaktorů (scale-up), které je v případě komplexních procesů prováděných v tradičních reaktorech poměrně náročné.

Tým ÚCHP AV ČR byl dále také zapojen v dílčím demonstračním projektu zaměřeném na aplikaci mikroreaktorů pro výrobu meziproduktů pro mycí prostředky a aviváže. Cílem bylo aplikovat laboratorní výsledky do poloprovozní praxe s využitím paralelizace statických mikromísíčů použitých pro výrobu newtonských kapalin s komplexní vnitřní strukturou.

Poloprovodní výsledky ukázaly, že navržený postup je vhodný pro zvětšování výrobní kapacity mikroreaktorů a přináší řadu dalších výhod. Jedná se především o dlouhodobé udržení identických procesních podmínek a tím o zaručení konstantních vlastností výsledných produktů. Další výhodou je kompaktnější velikost zařízení a také kratší doba potřebná na spuštění a odstavení zařízení, které snižují výrobní náklady. S jistotou lze říci, že mikrotechnologie jsou slibnou cestou k vytvoření nových, bezpečnějších a čistších výrobních procesů. Více informací o projektu a výsledcích lze získat na web portálu projektu IMPULSE<sup>7</sup>.

## Závěr

Trendem poslední doby se tedy stávají mikroreaktorové technologie, které představují překonávání paradigmatu o tom, že pro laboratorní experimenty se hodí hlavně vsádkové reaktory a další aparáty. Významnou roli ve vývoji a výrobě mikroelementů v evropském teritoriu představují Institut fuer Mikrotechnik Mainz, Forschungs Zentrum Karlsruhe a koncern Siemens. Velkou výzvou pro chemické inženýrství a chemickou technologii je v dané chvíli hledání způsobů, jak integrovat nově navrhované mikroelementy s mimořádnými parametry do stávajících chemických, či biochemických výrob. K tomu účelu bude samozřejmě nezbytné využít interdisciplinární výměnu zkušeností a kooperaci se synergetickým efektem na ekonomický profit syntézy či výroby. Přitom se očekává, že aplikace mikroreaktorové techniky usnadní a urychlí přenos výzkumných výsledků do výrobního měřítko.

Mikroreaktorové technologie lze aplikovat nejen na reakce, probíhající v homogenní kapalně fázi. Pro reakce mezi plynnou a kapalnou komponentou lze volbou pracovního tlaku potlačit komplikovaný dvoufázový tok mobilních fází úzkým kanálem mikroreaktoru. Podobně, zvýšením tlaku v reaktoru lze snadno nastavit objemový průtok obou fází, pokud je jedním z produktů reakce plynná komponenta. V této souvislosti je zajímavé, že firma Applikon Biotechnology vyvíjí dokonce mikro-bioreaktory pro aerobní fermentace<sup>3</sup>.

Otevřenou otázkou však zůstává, zda je současný chemický průmysl připraven přijmout popisované koncepční změny. Na uvedenou otázku se snaží odpovědět konsorcium řešitelů projektu „F<sup>3</sup> Factory, (Flexible, Fast and Future Factory)“, v rámci 7. Rámcového programu EU. Projekt, jehož řešení bylo zahájeno v polovině roku 2009, koordinuje firma Bayer Technology Services GmbH (Leverkusen, Německo) a mezi 25 týmy z 9 zemí EU (B, CZ, DK, F, D, NL, PL, S, UK) z průmyslu (15) i z akademických pracovišť (10) je také ÚCHP AV ČR.

*Text článku vznikl při formulaci části „Nové typy reakcí a procesů“ Strategické výzkumné agendy České technologické platformy pro udržitelnou chemii – SusChem, (projekt OPPI), ustavené při Svazu chemického průmyslu ČR.*

## LITERATURA

1. Charpentier J.C.: Chem. Eng. Technol. 28, 255 (2005).
2. Van Gerven T., Mul G., Moulijn J., Stankiewicz A.: Chem. Eng. Process. 46, 781 (2007).
3. Pavlou F.: Pharmaceutical Technology EUROPE 21, 22 (2009).
4. Pohar A., Plazl I.: Chem. Biochem. Eng. Q. 23, 537 (2009).
5. Sigma-Aldrich Co.: *Microreactor Technology*, Chem-Files 9, 2 (2009).
6. Matlosz M.: Project 6th FP EU: Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements, <http://impulse.inpl-nancy.fr/>; staženo 16.9.2008.
7. Kříšťál J., Jiříčný V.: Chem. Listy 103, 352 (2009).
8. Braune S., Pöchlauer P., Reintjens R., Steinhof S., Winter M., Lobet O., Guidat R., Woehl P., Guermeur C.: Chemistry Today 27, 26 (2009), [http://chemistry-today.teknoscienze.com/testata.asp?id\\_testata=157&folder=backissue#MICROREACTORS](http://chemistry-today.teknoscienze.com/testata.asp?id_testata=157&folder=backissue#MICROREACTORS); staženo 28.5.2010.
9. <http://www.pharmtech.com/cpi>; staženo 31.10.2009.
10. <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/UCM070305.pdf>; staženo 28.5.2010.

## Ze života chemických společností

### Desátá soutěž o cenu Sigma-Aldrich má své vítěze

Desátý ročník soutěže mladých vědců o cenu Sigma-Aldrich byl zahájen ředitelkou firmy Ing. Danielou Dornorovou s tím, že byl vzdán kredit doc. Ing. Martinu Fuskovi, CSc. za to, že jako jeden z manažerů firmy před 10 lety akci vymyslel a spustil. Původně jako akci českou, která byla před čtyřmi roky rozšířena rozhodnutím paní ředitelky na československou. Odborná komise měla těžký úkol vybrat ze 130 přihlášených příspěvků 60 nejlepších, které pak na tří denní konferenci (25. – 28. května 2010) soutěžily o ceny a granty.

Jako autor nejlepšího posteru byl komisí vybrán Jan Švec – PřF MU Brno; pěti nominovanými finalisty v oboru biochemie/biologie byli: Kateřina Cetkovská – LF MU Brno, Zdeněk Franta – Parazitologický ústav BC AV ČR Č. Budějovice, Eva Chovancová – PřF MU Brno, Jitka Malčíková – FN+LF MU Brno, Lucie Piterková – LF UP Olomouc; pěti nominovanými finalisty v oboru organická chemie byli: Filip Hessler – PřF UK Praha, Petr Jansa – ÚOCHB AV ČR Praha, Michal Řezanka – PřF UK Praha, Jiří Tauchman – PřF UK Praha, Jan Veselý – PřF UK Praha.

Absolutními vítězi pro rok 2010 se pak stali (odměnění granty v hodnotě 50 000 Kč) Lucie Piterková – LF UP Olomouc za práci: NEGATIVNÍ VLIV RETRO-TRANSPONU LINE-1 NA LIDSKÝ GENOM: NOVÁ



MOLEKULÁRNÍ PŘÍČINA VZNIKU  $\beta$ -TALASÉMIE a Petr Jansa – ÚOCHB AV ČR Praha za práci: „MAGICKÉ“ PYRIMIDINY MIMIKUJÍCÍ PURINOVÁ ANALOGA S BIOLOGICKOU AKTIVITOU.

Všechna vybraná sdělení byla publikována v letošním čísle 5 Chemických listů, jak je tradicí již od samého počátku.

*Pavel Drašar*

## Odborná setkání

### Symposium k 60. narozeninám Františka Turečka

Ve středu 24. 3. 2010 proběhlo v krčském areálu Akademie věd symposium o české hmotnostní spektrometrii u příležitosti šedesátých narozenin významného českého hmotnostního spektrometristy Františka Turečka. Absolvent chemie PřF UK v Praze je dnes profesorem na University of Washington v Seattlu a patří k nejlepším žijícím chemikům českého původu. Společnými organizátory byly Laboratoř charakterizace molekulární struktury Mikrobiologického ústavu v.v.i. (ms.biomed.cas.cz), a Spektroskopická společnost Jana Marka Marci (www.spektroskopie.cz) za sponzorské podpory firem Bruker a Thermo Fisher Scientific. Po úvodní gratulaci Václava Hořejšího a strhující přednášce oslavence následoval vlastní program symposia. Odborným přednáškám předcházela vzpomínková část. Té se ujali Zdeněk Herman (Hmotnostní spektrometrie na Heyrovského ústavu), Vladimír Havlíček (Spektrometrie na území biologů...malé ohlédnutí) a Michal Holčápek

(Hmotnostní spektrometrie v Pardubicích a v ČR – historie, současnost a světlé zítřky). Před odpolední přestávkou bylo Františku Turečkovi předáno významné ocenění – Medaile Jana Marka Marci z Kronlandu, kterou Spektroskopická společnost uděluje za významný celoživotní přínos v oboru spektrálních metod. Nositelem medaile, kterou mimo jiné obdrželo i několik nositelů Nobelovy ceny (Kroto, Curl, Zewail, Hansch, Herzberg), se v roce 1984 stal i Vladimír Hanuš, školitel Františka Turečka na ÚFCHJH. Předání medaile provedli zástupci společnosti Štěpán Urban a Michal Holčápek. V odborné části bylo předneseno pět příspěvků a prezentující (Jana Roithová, Petr Novák, Miroslav Polášek, Michael Volný a Karel Lemr) ukázali, že moderní hmotnostní spektrometrie má v naší zemi kvalitní zastoupení. Mezi zhruba šedesáti účastníky z celé České republiky bylo velké procento studentů a mladých spektrometrů, ale nechyběli ani pamětníci z Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského (Rudolf Zahradník, Zdeněk Dolejšek a Zdeněk Herman). V průběhu symposia také došlo k ohlášení plánovaného



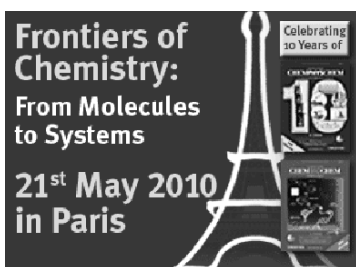
Foto: Galerie pamětníků ÚFCHJH. Zleva: Zdeněk Herman, František Tureček, Rudolf Zahradník a Zdeněk Dolejšek

vzniku Hanušovy-Sedmerovy ceny, pojmenované po zakladateli české hmotnostní spektrometrie Vladimíru Hanušovi a vůdčí osobnosti domácí nukleární magnetické rezonance Petru Sedmerovi, kteří nás bohužel oba nedávno opustili. Tato cena se bude od příštího roku udílet za nejlepší publikovanou českou práci (to znamená s korespondujícím pracovištěm v České republice), ve které budou spektrální metody použity k vyřešení molekulární struktury. František Tureček ochotně slíbil stát se prvním předsedou hodnotící komise.

Michal Holčápek  
Michael Volný

## Frontiers of Chemistry

V Paříži se v the Maison de la Chimie 21. května 2010 konalo jednodenní symposium k připomenutí 10. výročí založení časopisů ChemBioChem a ChemPhysChem, evropských časopisů pro chemickou biologii a fyzikální chemii/chemickou fyziku vydávaných konsorciem ChemPubSoc Europe (jehož je ČSCH zakládajícím členem). Deset noblesních řečníků, včetně čtyř laureátů Nobelovy ceny (Gerhard Ertl, Fritz-Haber-Institut, Berlin; Jean-Marie Lehn, Collège de France U Strasbourg; Roger Y. Tsien, UCSD, La Jolla; Ada Yonath, Weizmann Institute, Rehovot; Luisa de Cola, U Münster; Alan R. Fersht, U Cambridge; Marc Fontecave, Collège de France; Michael Grätzel, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne; Michel Orrit, U Leiden; Nicolas Winssinger, U Strasbourg) prezentovalo současnou hranici pokroku



v chemii ve strhujícím tempu a za užaslé pozornosti 700 účastníků v sále a několika tisíc on-line na Internetu po celé zeměkouli.

Vydavatelské konsorcium ChemPubSoc Europe se sešlo na své výroční schůzi den před tím a m.j. přijalo za nové členy konsorcia chemické společnosti ze Slovenska a Švýcarska. Jako každoročně konsorcium hodnotilo, vedle jiného, i autorskou aktivitu z jednotlivých členských zemí (která přináší členským organizacím podíl ze zisku na vydávaných časopisech). Dlužno poznamenat, že autorský podíl z ČR je plně srovnatelný s autorským podílem menších evropských zemí a že se tudíž naši chemici nemají za co stydět.

Pavel Drašar

## Velký úspěch našich mladých vědeckých nadějí



Ve švédském Goteborgu právě skončil 8. ročník soutěže EUSO (European Union Science Olympiad, 11.–17.4. 2010), které se za každou zemi účastní nejvýše dva tříčlenné týmy složené ze sedmáctiletých a mladších fyziků, chemiků a biologů. Jedná se o soutěž založenou v roce 2002 Michaellem Cotterem z Irsku na podporu vzdělávání v přírodních vědách s cílem oslovit co nejvíc mladých vědeckých nadějí, podpořit jejich odborný růst a vytvořit platformu pro jejich setkávání spojených se srovnáním znalostí a praktických dovedností. V letošním roce se soutěže zúčastnilo 21 zemí, které vyslaly celkem rekordní počet 42 týmů. Česká republika se zúčastnila soutěže počtvrté. V prvním roce své účasti získala dvě bronzové medaile, ve druhém roce dvě stříbrné, vloni se české výpravě podařilo dosáhnout mimořádného úspěchu – celkového absolutního vítězství (a tedy samozřejmě zlaté medaile) a další stříbrné medaile. V letošním roce se podařilo loňský fantastický úspěch obhájit – což se zatím žádnému týmu v krátké historii EUSO nepodařilo. Mimořádné je na letošním úspěchu to, že absolutního vítězství dosáhl tým ve zcela odlišném složení než v loňském roce – Česká republika se tak v posledních dvou letech může pochlubit šesti mimořádnými vědeckými nadějemi, které se mohou pyšnit absolutním vítězstvím v této prestižní evropské soutěži.

Většina zúčastněných zemí vysílá na EUSO studenty nejvyššího možného věku, v České republice probíhá výběr účastníků na základě úspěšnosti v předmětových olympiádách (fyzikální, chemické a biologické). Během přípravného a výběrového kursu, který se uskutečnil měsíc před soutěží na půdě Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze, nejlepších výsledků dosáhli a byli nominováni: Stanislav Fořt, Ondřej Hák a Lenka Čurnová (tým A, stříbrná medaile), Eva Vojáčková, Lubomír Grund a František Petrouš (tým B – absolutní vítězství, zlatá medaile). Vybraní studenti se poté zúčastnili ještě jednodenního fyzikálního soustředění na Katedře fyziky Pedagogické fakulty Univerzity Hradec Králové.



Foto: Vítězný tým České republiky na mezinárodní soutěži mladých vědců EUSO - zleva František Petrouš, Eva Vojáčková, Lubomír Grund

Jako vedoucí týmu České republiky, překladatelé soutěžních úloh a členové mezinárodní jury se soutěže zúčastnili doc. RNDr. Jan Černý, PhD. (UK v Praze, Přírodovědecká fakulta), RNDr. Jan Kříž, PhD. (Univerzita Hradec Králové, Pedagogická fakulta), prof. Ing. Karel Ventura, CSc. (Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická) a Ing. Jan Ševcová (NIDM MŠMT). Náplní letošního ročníku soutěže EUSO byly dvě komplexní úlohy zaměřené na témata související se Švédskem jako hostitelskou zemí. Švédsko je přímořská země oplývající množstvím sladké vody ve všech skupenstvích a čistotě – to však není typické pro všechna místa na naší planetě o to méně pro různé vesmírné objekty. První komplexní téma tematizované v širokém slova smyslu vodou se ukázalo být poměrně náročné, studenti měřili povrchové napětí, viskozitu vody, experimentálně stanovovali rosný bod a relativní vlhkost vzduchu. V chemické analýze stanovovali obsah vápenatých a hořečnatých iontů ve vodě chelatometrickou titrací. Druhá úloha byla inspirována světovým úspěchem detektivního románové trilogie „Milénium“ Stiega Larssona. V úloze, kterou řešili studenti, se inspektorka Karin Larssonová snaží různými forenzními přístupy odhalit vraha oběti otrávené modrou skalicí. Studenti si zde sami zahráli na forenzní experty a dle různých typů stop měli za úkol identifikovat nejpravděpodobnějšího vraha. Použili k tomu pylovou mikroskopickou analýzu, stanovení doby smrti na základě chlazení mrtvého těla, důležité pro vyloučení některých podezřelých bylo stanovit obsah měďnatých iontů v krvi oběti jodometrickou titrací. Přestože naši studenti podobné úlohy nikdy předtím neřešili, prokázali výborné improvizáční schopnosti, experimentální zručnost a hlavně (a to zřejmě rozhodlo o jejich mimořádném umístění) excelentní analýzu získaných dat, včetně vnesení do ukázkových grafů a následné exaktní matematické analýzy.

#### Tým A:

Stanislav Fořt (Gymnázium P.de Coubertena, Tábor)

Ondřej Hák (Gymnázium a SOŠ Horice v Podkrkonoší)

Lenka Čurnová (Gymnázium Jírovceva, České Budějovice)

#### Tým B:

Lubomír Grund (Gymnázium Zábřeh)

František Petrouš (Gymnázium Jírovceva, České Budějovice)

Eva Vojáčková (Městské víceleté gymnázium Klobouky u Brna)

Z pohledu podílu regionů a jednotlivých škol je na letošním úspěchu mimořádná dvojnásobná účast studentů z Gymnázia Jírovceva (Lenka Čurnová a František Petrouš), což prokazuje velice vysokou kvalitu této školy, dlouhodobě úspěšně rozvíjející přírodovědné talenty a pravidelně dosahující skvělých výsledků na mezinárodní úrovni.

Vzhledem k mimořádnému úspěchu v loňském roce a aktuálnímu předsednictví EU Českou republikou jsme byli v roce 2009 požádáni předsedou a zakladatelem soutěže Michaellem Cotterem o pořádání EUSO v roce 2011. Tuto nabídku jsme přijali jako výzvu uspořádat v České republice unikátní akci podporující přírodovědné vzdělání, kritické myšlení a obecně povědomí o důležitosti vědy pro rozvoj společnosti. V loňském a letošním roce se nám podařilo získat pro uskutečnění této akce formální záštitu MŠMT (důležitou podporu ze strany tří zúčastněných univerzit (UK v Praze, UHK v Hradci Králové a UPA v Pardubicích) a Královéhradeckého a Pardubického kraje. Teď je před námi to nejdůležitější – připravit kvalitní úlohy, celou akci zorganizovat a zajistit její financování. Snad bude letošní obhájení absolutního vítězství v této soutěži dobrým argumentem pro všechny zúčastněné, že prostředky věnované do rozvoje mimořádných talentů jsou návratnou investicí, která v dlouhodobém časovém horizontu zvýší konkurenceschopnost naší země i celého evropského regionu. Zde je totiž podpora přírodovědných a technických oborů obecně velice podhodnocena, hlavně ve srovnání s některými asijskými zeměmi (např. Čína, Singapur, Jižní Korea, Japonsko, Indie), kde se jedná o součást státní strategické podpory s dlouhodobou vizí. Při celosvětových soutěžích mladých přírodovědců výše vyjmenované země dokazují svou mimořádnou úspěšností vysoce kvalitní práci při rozvoji talentované mládeže, což se zcela jistě odráží na kreditu přírodovědných a technických oborů v těchto zemích s přímým dopadem na technologický a vědecký pokrok. Soutěž EUSO je jedním z mála příkladů zvednout hrozenou rukavici rozevírání nůžek ve strategické podpoře přírodovědných a technických oborů mezi Evropou a některými hlavně jihoasijskými zeměmi, vzniklou ze zdola aktivitou jednoho z nejlepších evropských expertů v didaktice přírodovědných předmětů Michaela Cottera z Trinity College, Dublin. Byli bychom rádi, aby se příští rok v České republice soutěži EUSO dostalo vřelého přijetí od všech subjektů nezbytných pro její úspěch – MŠMT

ČR, Rady pro výzkum, vývoj a inovace, Akademie Věd ČR, Univerzity a v neposlední řadě firem vyžadujících pro svou celosvětovou úspěšnost mimořádně přírodovědně a technicky vzdělané odborníky. Rádi bychom Českou republiku představili jako zemi, které na svých talentech záleží, která dosáhla v minulosti mimořádných vědeckých

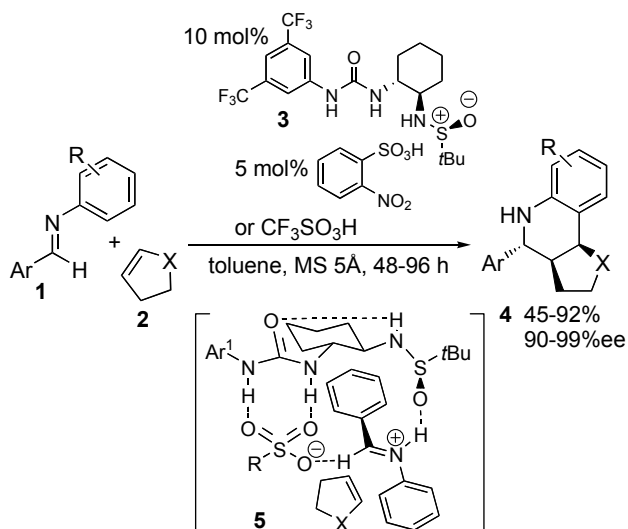
a technologických výsledků a která v současnosti hledí do budoucnosti – má vizi, jak se stát vzdělanostní ekonomikou se všemi výhodami z ní vyplývajícími...

Jan Černý, Jan Kříž,  
Karel Ventura, Jan Ševcová

## Anglické okénko, horké novinky z chemie

### Cooperative Asymmetric Brønsted Acid and Organocatalysis

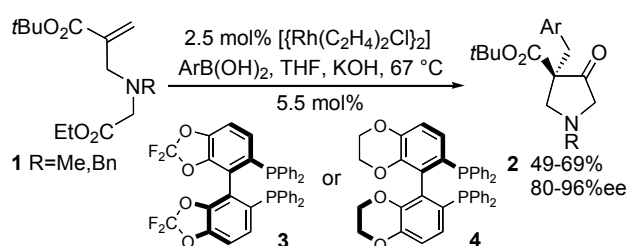
Chiral urea catalyst **3** controls the Povarov reaction of iminium ions, which form by protonation of imines **1** with triflic acid or *ortho*-nitrobenzenesulfonic acid, and enol ethers or enamides **2** to quinoline ring systems **4** in moderate to high yields with excellent enantiomeric excess. Jacobsen and coworkers found that the chiral urea catalyst **3** forms a hydrogen bond network involving the protonated imine, the urea and sulfonamide unit of the catalyst and the sulfonate anion. This forces the imine into a defined transition state **5**, which directs the attack of the nucleophile to the  $\alpha$ -face. [Science 327, 986 (2010)]



### Pyrrolidines by Asymmetric Catalytic Dieckmann Condensation

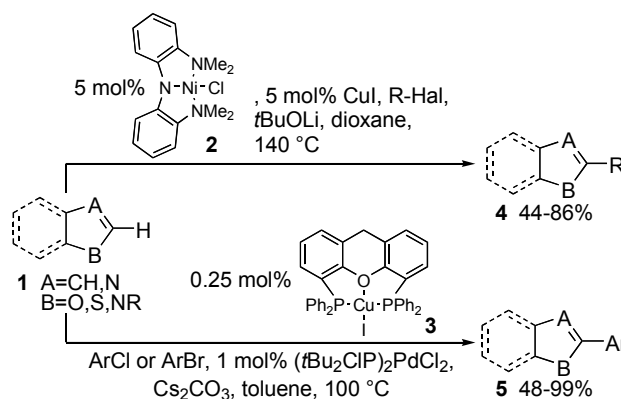
Frost's group succeeded for the first time to approach pyrrolidines **2** with asymmetric quaternary carbon atoms in a domino process consisting of rhodium-catalyzed conjugate addition of arylboronic acids to *N*-glyciny acrylates **1** and subsequent asymmetric Dieckmann condensation. The initial carborhodation leads to a chelated rhodium enolate,

which cyclizes with high enantiomeric excess induced by the chiral difluorophos or synphos ligands **3** or **4**. The nitrogen atom in the chain as an additional coordinating functionality proved to be essential for the success of the domino reactions. [Angew. Chem. Int. Ed. 49, 1825 (2010)]



### Direct C-H Functionalization of Five-Membered Heterocycles

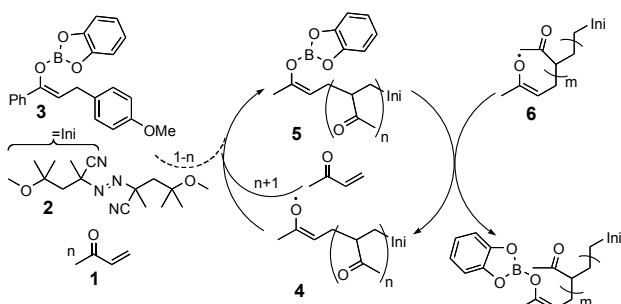
The transition metal-catalyzed C-H insertion becomes more and more attractive, since the approach to appropriately functionalized derivatives proceeds with much better time and step efficiency. Moreover, simple and cheap heterocyclic starting materials could be used. Up to now, however, such reactions were difficult to perform for pharmaceutically interesting five-membered heterocycles, such as thiazoles, oxazoles or their benzo analogs **1**. Hu's and Huang's groups reported independently solutions to this problem. The alkylation as well as the arylation of a broad repertoire of such heterocycles to 2-substituted derivatives



**4** or **5** is possible in good yields and with good selectivity by use of bimetallic nickel-copper catalysts **2** or palladium-copper catalysts **3**. [J. Am. Chem. Soc. 132, 3674 (2010); Angew. Chem. Int. Ed. 49, 3061 (2010)]

### Boron in Group Transfer Polymerisations

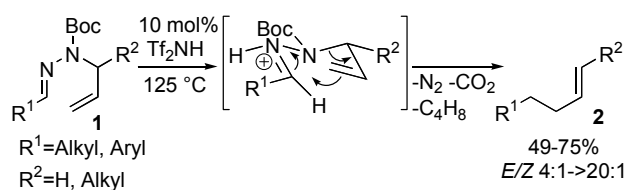
Polymer syntheses, which give products with low polydispersity under mild conditions, are very interesting for applications in material science. Studer's group developed now a controlled radical polymerization of vinyl ketones such as methyl vinyl ketone **1** on the basis of easily accessible catechol enol borates **3** as regulators. Key to success after initiation by V-70 **2** is the transfer of the catechol boryl unit from **3** to the oxygen atom of the adduct radical **4**. This step competes well with uncontrolled polymerization of the vinyl ketone. Subsequently, the controlled transfer of the boryl unit from polymeric chain radicals such as **6** enables the widely uniform growth of the polymer chains and thus polymers with polydispersities as low as 1.27. [Angew. Chem. Int. Ed. 49, 3073 (2010)]



### Traceless C-C Coupling with *N*-Allyl Hydrazones

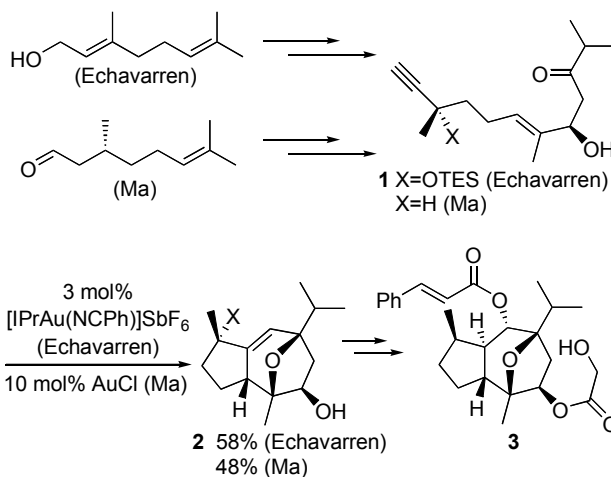
The formation of C-C single bonds occurs normally by substitution or addition reactions. Thomson and co-workers reported now a traceless thermal C-C single bond formation starting from carbonyl compounds and allylic hydrazines. Their condensation to the corresponding hydrazones **1** proceeds in high yields. Heating **1** in the presence of catalytic amounts of triflimide gives olefins **2** in good yields and (*E*)-selectivities through a diaza-Cope

rearrangement with extrusion of nitrogen, carbon dioxide and isobutene. [Nature Chem. 2, 294 (2010)]



### Antitumor-Active Englerin A Twice by Gold Catalysis

The guaiane sesquiterpene Englerin A **3** displays nanomolar antitumor activity against kidney tumor cell lines, but only very moderate activity against other cell types, what makes it an interesting target molecule. The Ma and Echavarren groups reported independently similar first total syntheses of Englerin A. Both use a gold-catalyzed tandem cyclization process of appropriately functionalized 1,6-enynes **1** as a key step to access the tricyclic core structures **2**. The total syntheses were finally completed in 18 steps and 7% overall yield (Echavarren)



and 15 steps and 8% yield (Ma), respectively. Christmann published the total synthesis of the inactive enantiomer of **3** in the end of 2009 using a different route. [Angew. Chem. Int. Ed. 49, 3513, 3517 (2010); Angew. Chem. Int. Ed. 49, 9105 (2009)]

Ullrich 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 adrese <http://konference.drasar.com>. 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.

---

## Členská oznámení a služby

---

### Profesoři jmenovaní s účinností od 1.5.2010

Prof. Ing. Jana Dostálová, CSc.  
pro obor chemie a analýza potravin  
na návrh Vědecké rady VŠCHT Praha

Prof. RNDr. Zdeněk Dvořák, Ph.D.  
pro obor biochemie  
na návrh Vědecké rady UP Olomouc

Prof. RNDr. Petr Hodek, CSc.  
pro obor biochemie  
na návrh Vědecké rady UK Praha

Prof. MUDr. Marta Kalousová, Ph.D.  
pro obor chemie a biochemie  
na návrh Vědecké rady UK Praha

Prof. Ing. Vladimír Lapčík, CSc.  
pro obor ochrana životního prostředí  
na návrh Vědecké rady VŠB-TUO Ostrava

Prof. Ing. Daniela Pavlíková, CSc.  
pro obor agrochemie a výživa rostlin  
na návrh Vědecké rady ČZU Praha

Prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.  
pro obor chemická metalurgie  
na návrh Vědecké rady VŠB-TUO Ostrava

Prof. RNDr. Eva Tesařová, CSc.  
pro obor analytická chemie  
na návrh Vědecké rady UK Praha

### Docenti jmenovaní od října 2009 do března 2010

Doc. PharmDr. Petr Babula, Ph.D.  
pro obor farmakognosie, VFU Brno

Doc. Ing. Jan Budka, Ph.D.  
pro obor organická chemie, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Libor Čapek, Ph.D.  
pro obor fyzikální chemie, Univerzita Pardubice

Doc. RNDr. Radovan Fiala, CSc.  
pro obor biomolekulární chemie, MU Brno

Doc. Ing. Tomáš Herink, Ph.D.  
pro obor chemické a energetické zpracování paliv,  
VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Jiří Klimeš, CSc.  
pro obor farmaceutická chemie, VFU Brno

Doc. RNDr. Vladimír Kryštof, Ph.D.  
pro obor biochemie, Univerzita Palackého, Olomouc

Doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
pro obor fyzikální chemie, VUT Brno

Doc. Ing. Eva Nezbedová, CSc.  
pro obor makromolekulární chemie, VUT Brno

Doc. Ing. Vladimír Setnička, Ph.D.  
pro obor analytická chemie, VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Petr Slaviček, Ph.D.  
pro obor fyzikální chemie, VŠCHT Praha

Doc. Ing. Miroslav Svoboda, Ph.D.  
pro obor ekologie, ČZU Praha

Doc. Ing. Jiří Štětina, CSc.  
pro obor technologie potravin, VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Ludmila Zajoncová, Ph.D.  
pro obor biochemie, Univerzita Palackého, Olomouc



## Střípky a klípky o světových chemících

### Jöns Jacob Berzelius (20.8.1779 – 7.8.1848) – chemik světového významu

Věnováno památce prof. Ing. Dr. Miloslava Ferlese, DrSc. (7.2.1922 – 7.8.2009)

V roce 2008 uplynulo 160 let od Berzeliova narození a v roce 2009 pak 230 let od jeho úmrtí. Českým rozhlasem Leonardo jsem byl požádán o příspěvek, který byl k příslušnému výročí odvysílán. Měl jsem v úmyslu odpovídající článek uveřejnit v Chemických listech, ale stále jsem to odkládal. Když mi po úmrtí profesora Ferlese byla laskavostí rodiny věnována řada písemných materiálů z pozůstalosti a když jsem se těmito materiály probíral, uvědomil jsem si, že úmrtí den profesora Ferlese je shodný s úmrtím dnem J. J. Berzelia (7. srpen). Rozhodl jsem se proto materiály, doplněné poznámkami z pozůstalosti prof. Ferlese, publikovat jako vzpomínku na pana profesora, který léta pravidelně přispíval, v poslední době i se svojí dcerou, Ing. Maškovou, do Chemických listů (Bulletinu ČSCH) články z historie chemie („Střípky a klípky“). Požádal jsem dceru pana profesora o spolupráci a připravili jsme tento článek.

#### Je Berzelius opravdu tak významný?

Když jsem připravoval materiály k rozhlasovému pořadu, pátral jsem ve svém okolí, do jaké míry je osobnost J. J. Berzelia známa a zjistil jsem, že ani mezi chemiky nepatří k nejznámějším. Přitom Berzelius je jedním ze zakladatelů moderní chemie.

Prvním, na kom dnešní chemie staví, je Lavoisier, který svou oxidační teorií hoření vyvrátil flogistonovou teorii a tím vlastně ukončil prehistorii chemie – dobu alchymie, iatrochemie a nauky o všeprostopující flogistonu. Druhý ze zakladatelů novodobé chemie je Dalton se svou atomovou teorií, ke které se ještě vrátíme. A za třetí zakladatelskou osobnost moderní chemie je možno považovat právě Berzelia. Jeho jméno není tak známo jako ta dvě předchozí nebo i některá další. Že však byl Berzelius opravdu významnou osobností, podpořím citátem z knihy dr. Matuly<sup>1</sup>: *Boj o tajemství hmoty – cesta chemie. Publikace je 70 let stará, ale je velmi pěkná a užitečná i dnes: Kapitola VII, Rozvoj atomové teorie: „Vystoupení Daltonovo zahajuje velmi plodné období v dějinách chemie, období, v němž byly vytvořeny základní práce, na kterých spočívá dnešní chemická věda. Vůdčí hvězdou období byl geniální Berzelius, k němuž se druží Davy, Gay-Lussac, Avogadro, později Faraday a Mitscherlich, mimo to řada badatelů, jejichž jména jsou sice méně zvučná, avšak zásluhy o vědu nejsou o tolik menší.“*

#### Proč tedy není Berzelius tolik znám?

Zamýšlel jsem se nad tím a uvědomil jsem si, že většina významných chemiků je spojena s nějakým pojmem v chemii – zákonem, jednotkou, zařízením atd.: např. Gay-Lussacův zákon stálých poměrů objemových, Daltonův zákon stálých poměrů slučovacích, Daltonova atomová teorie, Avogadrovo číslo, Faradayův náboj, elektrické jednotky ampér a volt, galvanická elektřina, galvanoměr, Faradayova klíčka, Bunsenův kahan atd., takže se tato jména dostala hluboko až do chemického podvědomí. Neříkáme ale Berzeliovy chemické značky, Berzeliova vodní lázeň, Berzeliova pojmy katalýzy, isomerie atd., ani žádný prvek nenese jeho jméno. A tak se Berzeliovo jméno do širšího povědomí nedostalo. Také jeho život nebyl tak rušný jako např. život Lavoisierův, který skončil pod gilotinou za Francouzské revoluce a stal se i románovou postavou. Berzelius žil usudým životem, i když jako schopný organizátor byl v čele mnoha aktivit a dosáhl významného postavení. Možná, že přispělo také to, že si ke konci života svým konzervatismem a lpěním na některých překonaných teoriích znepřátelil řadu chemiků.

#### Jaký byl Berzeliova život?

Berzelius se narodil r. 1779 na jihovýchodě Švédska, studoval na univerzitě v Uppsale medicínu, ale od mládí tíhl k chemii. Po kratším působení jako asistent a profesor medicíny a farmacie na stockholmském „Colegiu medicu“ se stal na nově zřízeném lékařském ústavu „Karolinska institut“ ve Stockholmu v r. 1810 profesorem chemie a působil zde až do své smrti v r. 1848. Byl dobrým organizátorem, stal se stálým tajemníkem švédské královské akademie věd, za zásluhy byl povýšen do šlechtického stavu. Na jeho paměť švédská akademie věd uděluje Berzeliovu medaili.

Berzelius jako vysokoškolský profesor vydal (1818) výbornou učebnici chemie (Lörbok i Kemien), která se dočkala do jeho smrti pěti vydání a byla přeložena do němčiny (Lehrbuch der Chemie). Po 27 let vydával roční zprávy „Berichte über die Fortschritte in der Physik und Chemie“, které byly v podstatě předchůdcem dnešních Chemical Abstracts. Jako dobrý učitel vychoval řadu dalších chemiků zvučných jmen. Berzelius byl však také zručný a pečlivý experimentátor.

Ke konci života, když byl sužován těžkou dnou a byl téměř nepohyblivý, se stal značně konzervativním a neustoupil od některých již překonaných teorií, především od své dualistické teorie sloučenin a od přesvědčení o existenci životní síly („vis vitalis“) nutné ke vzniku organických sloučenin.

Berzelius zemřel v roce 1848 ve věku 69 let.

## Co byl tedy největší Berzeliovův přínos pro chemii?

### 1. Relativní atomové hmotnosti

Berzelius brzy pochopil význam a dosah Daltonovy atomové teorie a stejně jako Dalton se dal do stanovování atomových vah (relativních atomových hmotností). Za základ však nevzal vodík, jako Dalton, ale kyslík, který tvoří mnohem více sloučenin (oxidů). Jak Berzelius říkal, „kyslík je střed, kolem kterého se točí celá chemie“. Podarilo se mu postupně určit relativní atomové hmotnosti všech známých prvků (r. 1814 – 42 prvků, r. 1829 – 53 prvků). To vyžadovalo ohromné množství analýz, přičemž řadu postupů sám vymyslel nebo zdokonalil a je považován za „otce gravimetrie“. Berzelius byl první, kdo byl schopen vážit s přesností na 0,1 mg, což je přesnost dnes užívaná při práci na digitálních analytických vahách. I většinu čistých chemikálií si musel sám připravit.

Problémem při stanovování atomových hmotností byla nejasnost v počtu atomů ve sloučeninách. Tak např. původní představa o složení oxidu železa byla  $\text{FeO}_3$  místo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , takže jeho relativní atomová hmotnost vycházela dvojnásobná. Podobná situace byla u řady dalších prvků, např. NaO místo  $\text{Na}_2\text{O}$  atd. Tyto omyly byly postupně opravovány s rozšiřováním chemických znalostí. Jednou z účinných metod byla podobnost prvků, kterou objevil Mitscherlich (1819) na směsných krystalech fosforečnanů a arseničnanů. Berzelius velmi prozíravě pochopil význam tohoto objevu, nazval jej isomorfismem a využil jej pro opravu některých chybných atomových hmotností. Tak na základě isomorfismu chromanů a síranů opravil chybný vzorec  $\text{CrO}_6$  na  $\text{CrO}_3$  podle analogie s  $\text{SO}_3$ , a podobně využil analogii  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{MgO}$  a  $\text{ZnO}$ .

### 2. Elektrochemie

Berzelius již znal Galvaniho pokusy s elektřinou i zdroj elektrického proudu – Voltův sloup. Berzelius a Wollaston však, na rozdíl od Volty, správně usuzovali, že elektřina nevzniká pouhým dotykem kovů, ale probíhajícími chemickými reakcemi mezi oběma kovy (elektrodami) a elektrolytem, který byl realizován papírem navlhčeným nějakým roztokem – např. NaOH, NaCl apod. Tyto skutečnosti vedly Berzelia ke studiu elektrolýzy (v čemž později pokračoval Faraday) a k sestavení řady prvků podle jejich klesající elektropozitivity od neelektropozitivnějšího draslíku k nejelektronegativnějšímu kyslíku. To Berzelia přivedlo k vytvoření elektrochemické teorie slučování: čím větší je rozdíl v polaritě prvků, tím větší je jejich snaha se slučovat. Dnes to připadá samozřejmé, ale musíme si uvědomit, že v tehdejší době ještě nebylo známo nic o stavbě atomu, elektronech, iontech, iontových či kovalentních vazbách. Z uvedených elektrochemických poznatků vytvořil Berzelius tzv. „dualistickou nauku“ (1819): Prvky jsou elektropozitivní a elektronegativní, vodík je přechodný. Slučováním atomů vznikají binární sloučeniny (např.  $\text{Ca}^+\text{O}^-$ ), které mohou mít ještě zbytkový kladný nebo záporný náboj a mohou proto reagovat s dalšími částicemi s opačným nábojem, a tak tvořit další sloučeniny, např.  $\text{CaO}^+\text{SO}_3^-$ , síran vápenatý. Dualistická teorie

byl první pokus o důsledné uspořádání všech známých chemických skutečností, ale brzy proti této teorii vyvstaly námítky. Vznikla tzv. unitární teorie poukazující na to, že molekula je jednotný celek. Berzelius však od své dualistické teorie do konce života neustoupil a trval na ní.

Dnes se znalostmi elektronové struktury víme, že situace je složitější – je rozdílná v čistých látkách a v roztocích, ve kterých mohou nabitě části molekuly existovat, i když struktura těchto iontů nemusí být totožná s představami Berzeliovými (např.  $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ ).

### Jaké byly další Berzeliovy zásluhy o rozvoj chemie?

Berzelius objevil, popsal a pojmenoval řadu nových prvků a jejich sloučenin. Mezi jím objevené prvky patří křemík, selen, thorium a cer, s žáky a spolupracovníky má podíl na objevu lithia a vanadu.

Berzelius zdokonalil analýzu organických sloučenin a prokázal, že i pro ně platí zákon stálých poměrů slučovacích.

I v oblasti chemie živých organismů svoji dobu v některých představách značně předběhl. Existenci biokatalyzátorů – enzymů – tušil Berzelius již v roce 1834, když napsal, že v živočišných a rostlinných probíhají tisíce katalyzovaných reakcí. Přitom důkaz proteinové povahy enzymů byl učiněn až po sto letech.

### Berzeliovův přínos v terminologii a chemické symbolice

Berzelius zavedl řadu termínů pro jevy, které sám objevil nebo jevy, se kterými se seznámil z prací jiných autorů a jejichž podstatu a význam rozpoznal. Tak je např. Berzelius původcem termínů isomorfie, alotropie, isomer, polymer, katalýza, bílkovina, halogen nebo elektronegativita.

Také zdokonalil Lavoisierovo chemické názvosloví – zavedl různé koncovky, tvořili-li jeden prvek více oxidů (využito především v českém chemickém názvosloví).

Významný je Berzeliovův přínos ve značení prvků. Namísto Daltonových obrázkových značek pro prvky (kolečka s různými čárkami, tečkami, křížky apod.) zavedl značení prvku počátečním písmenem jeho latinského názvu. Tato počáteční písmena, jsou-li shodná pro více prvků, doplnil dalším písmenem tak, jak to používáme dodnes (např. C – Ca – Cu). Pro počet atomů prvku v molekule zavedl značení horním číselným indexem (např.  $\text{H}^2\text{O}$ ), což jsme dnes upravili na psaní spodního indexu (např.  $\text{H}_2\text{O}$ ), ale podstata zůstala shodná. Tím se zapisování sloučenin a rovnic velmi zjednodušilo a chemické texty se staly přehlednějšími.

### Berzelius a čeští přírodovědci

Berzelius také provedl mnoho analýz minerálních vod a zasloužil se o rozvoj balneologie. Dvakrát – v r. 1822 a 1845 – navštívil (jako pacient i vědec) proslulé západočeské lázně Karlovy Vary, ale také Mariánské a Františkovy Lázně, Teplice, Jáchymov, Bílinu a Kynžvart. Publiko-

val 37 prací o analýze českých minerálních vod a jednu obsáhlou monografií. V roce 1822 podnikl společně s J. W. Goethem a hrabětem Kašparem ze Šternberka (Sternberg) – vůdčí zakladatelskou osobností Vlasteneckého (později Národního) muzea – výlet na Komorní Hůrku, kde studovali její původ. Goethe zastával starší tzv. neptunistickou, tj. sedimentární teorii jejího vzniku, zatímco Berzelius prosazoval dnes uznávaný názor jejího vulkanického původu.

Berzelius navázal v Čechách řadu kontaktů, které udržoval i po návratu do Švédska. Dopisoval si s řadou lékařů a přírodovědců a hraběti Šternberkovi posílal výměnou pro muzeum švédské a norské zkameněliny a nerosty. V r. 1824 obdržel „Čestný diplom Vlasteneckého muzea“.

### Závěr

Závěrem bych chtěl citovat ještě jednou, tentokrát z Ottova slovníku naučného (1908): „*Veškeré zjevy chemické shrnul Berzelius teorií svou elektrochemickou, kteráž pěkně i nadlouho seřídila stavbu chemie minerální, ale v boj krutý zavedla Berzelia s chemiky francouzskými, jimž na poli chemie organické podlehl*“.

Shrneme-li tedy význam Berzeliiův, můžeme říci, že bezesporu patří, přes některé své mylné názory, k vůdčím osobnostem počátků moderní chemie a nesporně by si zasloužil, aby jeho jméno vstoupilo do širšího povědomí nejen mezi chemiky, ale mezi všechny přírodovědce.

### LITERATURA

1. Matula V.H.: *Boj o tajemství hmoty – cesta chemie*. Nakladatelství E. Beaufort, Praha 1938.
2. [http://en.wikipedia.org/wiki/Jöns\\_Jacob\\_Berzelius](http://en.wikipedia.org/wiki/Jöns_Jacob_Berzelius).
3. [http://www.hamelika.cz/slavnihoste/S\\_BERZELIUS.HTM](http://www.hamelika.cz/slavnihoste/S_BERZELIUS.HTM), Křížek V.: Hamelika, internetový časopis o historii Mariánských Lázní.
4. V knize: *Ottův slovník naučný, Ilustrovaná Encyklopedie obecných znalostí* (1890), třetí díl, str. 880. Vydavatel a nakladatel J. Otto v Praze, tiskem vlastní knihtiskárny.
5. Prof. Dr. Ing. Miloslav FERLES, DrSc.: *Poznámky k přednáškám z historie chemie*, VŠCHT Praha.

Pavel Zachař a Eva Mašková

## Zprávy

### Co vyllynulo z podpisu Lisabonské smlouvy Českou republikou pro oblast výzkumu, vývoje a inovací



„Rámec Společenství pro státní podporu výzkumu, vývoje a inovací a jeho aplikace v českém prostředí s ohledem na výzkumné organizace“, tak zněl název semináře, který na pozvání Ing. Mittnerové a Ing. Macháňové uspořádali zástupci advokátní kanceláře HOLEC, ZUSKA & partneři, dne 7. dubna v zasedací místnosti Rektorátu ČVUT v Praze Dejvicích. Seminář byl přístupný nejen posluchačům z VŠCHT Praha a ČVUT, ale zúčastnili se ho i zástupci z AV ČR, Úřadu vlády, TA ČR a dalších organizací zabývajících se financování VaVaI.

„Rámec“, jak se tomuto Sdělení Evropské komise (vydanému 30. 12. 2006 v Úředním věstníku pod číslem C 323/1) zkráceně říká, je dokument, který straší mnohé české poskytovatele a příjemce veřejné podpory VaVaI.

Co se za tímto Sdělením Komise skrývá a proč je pro oblast VaVaI tak důležité, dokázali Mgr. M. Kliman a Mgr. H. Beková účastníkům semináře srozumitelně vyložit.

Posluchače ve své prezentaci nejdříve seznámili s přehledem základních dokumentů evropského a národního právního rámce podpory VaVaI, podali výklad práva veřejné podpory, které je základním mantinelem jak pro samotné poskytování podpory VaVaI, tak i pro nakládání s hodnotami pořízenými z této podpory.

Objasnili 4 znaky, jež vychází z ustanovení článku 107 (bývalý článek 87) Smlouvy o ES, při jejichž kumulativním naplnění je podpora považována za veřejnou podporu, která je obecně neslučitelná s vnitřním trhem Společenství. Pro informaci čtenáře uvádíme tyto 4 znaky:

- podpora je poskytována z prostředků členského státu,
- podpora zvýhodňuje určité podniky (podnikatele) nebo odvětví výroby,
- podpora narušuje nebo hrozí narušením soutěže,
- podpora má dopad na obchod mezi členskými státy.

Vysvětlili, za jakých podmínek je podpora VaVaI poskytovaná členským státem „slučitelná s vnitřním trhem“ tudíž povolená a podali informaci o výjimkách, které se k této slučitelnosti vážou a seznámili nás s předpisy soutěžního práva.

Objasnili definici výzkumné organizace (VO) dle bodu 2.2 a 3.1.1 Rámce a vysvětlili, jaké podmínky musí VO, což je třeba daná vysoká škola či výzkumný ústav splňovat, aby mohl být považován za „výzkumnou organizaci“ ve smyslu definice Rámce a podpora VaVaI tomuto subjektu nebyla považována za veřejnou podporu.

Upozornili na důležitý aspekt, který může být samotnými příjemci podpory z neznalosti opomíjen, a důsledkem tohoto opominutí poskytuje výzkumná organizace nepřímou veřejnou podporu třetímu subjektu např. tím, že příjemce podpory:

- zadá subdodávku za vyšší než tržní cenu,
- prodá výsledky podpořené aktivity za nižší než tržní

cenu,

- neochrání z podporované aktivity vzniklé duševní vlastnictví, čímž dojde k obohacení třetího subjektu.

Jelikož byl seminář adresován především příjemcům z VŠ a VVI, zaměřili se přednášející na osvětlení zásadního významu Rámce pro tyto subjekty, které jsou v terminologii Rámce nazvanými VO – výzkumné organizace. Zdůraznili, že Rámec vymezuje za určitých podmínek možnosti podpory výzkumných organizací, tudíž jejich financování, mimo režim veřejné podpory. Připomenuli nám, že se to v ČR týká převážně většiny výzkumných organizací, tedy vysokých škol a výzkumných institucí Akademie věd a případně i dalších subjektů.

Upozornili nás na problematický aspekt definice výzkumné organizace a podmínek umožňující její financování mimo režim veřejné podpory, a na jednoznačné stanovení těch VO, které naplňují tuto definici, jež je oprávněna autoritativně vykládat jen Komise. Opět pro informaci čtenáře uvádíme co musí výzkumná organizace dle definice Rámce splňovat:

- hlavním účelem výzkumné organizace je výzkum a vývoj a jeho šíření prostřednictvím transferu technologií, publikování a výuky,
- veškerý zisk je reinvestován do hlavní činnosti,
- zřizovatel nemá přednostní přístup k výsledkům VaV,
- poskytnutí podpory do nevýdělečných aktivit nezakládá veřejnou podporu, pokud příjemce nevýdělečné aktivity zcela jasně oddělí od výdělečných aktivit.

U tohoto posledního bodu musíme upozornět, protože VO může v důsledku nedokonalosti svých vnitřních směrnic a účetních systémů neúmyslně poskytnout nepřímou veřejnou podporu třetímu subjektu, které už jsou považovány z hlediska Rámce za podniky a to v situaci, kdy se ve výzkumné organizaci realizuje třeba:

- smluvní VaV (například v rámci doplňkové činnosti),
- kolaborativní VaV (např. v 7.RP),
- či jiné výzkumné aktivity výdělečné povahy financované jak z přímých tak i nepřímých (režijních) nákladů VO.

V důsledku stále větší podpory spolupráce VO s průmyslem např. v projektech typu Public-Private-Partnership (PPP) či v projektech kolaborativního výzkumu 7. RP, rámcového programu CIP (Competitiveness and Innovation Programme) nebo v projektech programu EU-REKA, Eurostars atd., už výzkumná organizace musí přijmout vnitřní opatření k zamezení poskytnutí nepřímé veřejné podpory třetímu subjektu, jinak čelí riziku vrácení či krácení podpory, případně dalším sankcím ze strany poskytovatele.

Co se týká oddělení podpory nevýdělečných činností od výdělečných (také nazývaných hospodářských a nehospodářských), dokážou VO dobře oddělit přímé náklady jednotlivých projektů, či zakázek, problém však nastává u nepřímých nákladů (režii), které jsou u většiny VO účtovány paušálně a neexistují rozvrhové základny, které by dokázaly alokovat nepřímé náklady spojené s danou činností přímo na daný projekt či zakázku. Zde je

nutné přejít postupně na Full cost finanční model VO, což je úkol nelehký.

Další slabé místo VO se jeví při komercializaci výsledků výzkumu, ve smluvním výzkumu (např. v doplňkové činnosti), kdy nemusíme správně vykalkulovat tržní cenu, protože neznáme přesně výši osobních nákladů tvůrčí činnosti a režijních nákladů, vztahujících se k dané zakázce a dále je velmi těžké odhadnout správnou míru zisku.

Velký pozor si musí výzkumné organizace dát též na ošetření práv k duševnímu vlastnictví, které vzniká řešením jednotlivých projektů. Výzkumná organizace musí zajistit, aby třetí subjekt (podnik) neprofitoval na znalostech, které by mu výzkumná organizace poskytla bezúplatně či za nižší než tržní cenu.

Ze semináře jasně zazněl signál, že je nutné důsledně se této problematice věnovat, že jde o problematiku značně komplikovanou, kterou musí řešit specializovaní poradci či zaměstnanci organizace.

Prezentace ze semináře si můžete stáhnout z webových stránek

[http://www.vscht.cz/homepage/veda/index/Profil\\_vav/kampus/kampus\\_akce](http://www.vscht.cz/homepage/veda/index/Profil_vav/kampus/kampus_akce)

Můžete si též přečíst dokument „Analýza dopadů změn právního prostředí a dopadů reformy systému výzkumu, vývoje a inovací na vnitřní předpisy veřejných vysokých škol a veřejných výzkumných institucí a na jejich aktivity“, kterou vypracovala advokátní kancelář HOLEC, ZUSKA & partneři v rámci projektu EF-TRANS (Efektivní transfer znalostí), zadaného Ministerstvem školství. Analýzu najdete na webu pod titulkem Analýza A – „právní“ <http://www.msmt.cz/strukturalni-fondy/ipn-problast-terciarniho-vzdelavani-vyzkumu-a-vyvoje/efektivni-transfer-znalosti/analzy>

*Článek je publikován na základě laskavého přispění grantu MŠMT programu EUPRO, projektu OK 09003, KAMPUŠ+.*

*Anna Mittnerová*

## Centrum polymerních materiálů a technologií Otty Wichterle

Polymerní materiály a systémy založené na cíleně navržených makromolekulárních látkách patří k nejprogresivnějším odvětvím výzkumu v technických a přírodních vědách a jsou součástí všech moderních trendů v inovacích. Cíleně připravené polymerní materiály se uplatňují ve všech pokročilých technologiích a ve většině z nich jsou zcela nezastupitelné. Uplatnění polymerů a makromolekulárních systémů zahrnuje aplikace v biomedicině, farmacii a biotechnologiích na jedné straně spektra až po aplikace v optoelektronice a informatice na straně druhé. Moderní materiály vysokých užitných vlastností v kosmonautice nebo letectví, ale i v odvětvích běžné spotřeby, jako je textilní nebo automobilový průmysl, se neobejdou bez speciálních polymerních materiálů. Projekty nových energetických zdrojů a technologií pro uchová-

vání energie, např. pro palivové články, spoléhají na polymerní materiály unikátních vlastností. Z uvedeného vyplývá, že posílení výzkumu pokročilých polymerních materiálů lze účinně promítnout do inovačních aktivit v řadě odvětví.

ÚMCH představuje špičku a tradici ve výzkumu makromolekulárních látek a polymerních materiálů v ČR. Směry výzkumu, v kterých je ÚMCH úspěšný jak na poli čisté vědy, tak v realizovaných či rozpracovaných aplikacích, pokrývají současné hlavní směry vývoje moderních polymerních materiálů. ÚMCH má proto zájem využít tohoto svého výzkumného potenciálu k podpoře inovací, založených na výsadním postavení polymerních materiálů v moderních technologiích.

V současné situaci ÚMCH využívá pro výzkum v oblasti pokročilých polymerních materiálů všechny své dosavadní zdroje, jak personální, tak i v technickém vybavení. Možnosti dalšího rozvíjení materiálového výzkumu, a zejména rozšíření aktivit na výzkum cílený, zaměřený na hlubší spolupráci s partnery v podnikatelské sféře, jsou omezeny několika faktory:

**Prostorové omezení** – Dvě z osmnácti oddělení ústavu, zaměřená na důležité směry výzkumu v oblasti polymerních materiálů, tj. materiálový výzkum, zpracování polymerů a výzkum polymerů pro fotoelektrické aplikace, jsou umístěna mimo hlavní budovu ÚMCH na odloučeném pracovišti v bývalém obytném domě v Máchově ulici, Praha 2. Objekt, jehož převážně suterénní části ústav využívá, je po restituci v majetku České katolické charity a umístění našich laboratoří v něm je pouze přechodné, zajištěné dočasným věcným břemenem vlastníka. Prostory nejsou vhodné pro experimentální práci v oblasti zpracování a výzkumu polymerních materiálů a jejich modernizace a úpravy pro zařízení potřebným přístrojovým vybavením nejsou možné vzhledem k vlastnickým vztahům a obecné nevhodnosti objektu jak z hlediska jeho lokalizace (uprostřed obytné čtvrti), tak z hlediska jeho dispozice. Toto uspořádání není perspektivní a neumožňuje rozšíření aktivit.

**Technologická roztržitost** – Dalším nedostatkem současného uspořádání je odtrženost týmů na odloučeném pracovišti od prostředků lokalizovaných v hlavní budově ÚMCH na Petřínách, což ztěžuje jak spolupráci s ostatními týmy v hlavní budově, tak i efektivní využívání všech instrumentálních technik.

**Omezený potenciál pro vzdělávání a publicitu** – Podmínkou dalšího rozvoje výzkumu a jeho kontinuity je zajištění přílivu mladých talentovaných odborníků, které je možné získat vyškolením studentů VŠ a doktorandů. I když ÚMCH disponuje významnou školicí kapacitou v oborech makromolekulárních věd a polymerních materiálů, současné možnosti prostorové a technologické na odloučeném pracovišti neumožňují tento potenciál plně využít.

Rozvoj materiálového výzkumu a překonání výše uvedených omezení bylo důvodem k přípravě projektu, jehož předmětem je vytvoření inovačního centra polymerních materiálů a technologií prostřednictvím rekonstrukce a modernizace části objektu v sídle ÚMCH a nákup dopl-

ňujícího přístrojového a technického vybavení. Tyto investice umožní soustředit a konsolidovat výzkumné a experimentální kapacity ÚMCH v oblasti polymerních materiálů a technologií do nové organizační jednotky – Centra polymerních materiálů a technologií (CPMT) – zaměřené na výzkum, inovace a transfer poznatků v oblasti polymerních materiálů pro pokročilé technologie.

Do Centra budou začleněny čtyři vědecké útvary:

- Nanostrukturované polymery a kompozity (příprava a studium kompozitních a nanokompozitních materiálů, studium mechanického chování, vliv složení a struktury na vývoj mechanických parametrů).
- Morfologie a reologie polymerních materiálů (využití a rozvoj metodik charakterizace morfologie a struktury polymerních materiálů, popis vývoje fázové struktury vícesložkových materiálů, vliv složení a podmínek zpracování na reologické vlastnosti tavenin a materiálů, aplikace technik světelné a elektronové mikroskopie na různorodé polymerní systémy).
- Zpracování polymerních materiálů (technologické aspekty přípravy polymerních materiálů, příprava polymerních směsí, technologie formování materiálů, recyklace polymerů).
- Optoelektronické jevy a materiály (výzkum elektrických, optických a optoelektronických vlastností polymerů a makromolekulárních systémů, jevy generace a transportu nosičů náboje v polymerech a na rozhraních, plasmonické jevy, studium polymerních a organických optoelektronických prvků pro vývoj fotovoltaických článků, senzorů organických transistorů). Laboratoř soustředí znalostní a přístrojové kapacity potřebné pro studium speciálních polymerů a materiálů pro „high-tech“ aplikace.

Tato oddělení vytvoří vzájemně provázaný celek, zajišťující komplexní pohled na přípravu polymerních materiálů a charakterizaci jejich klíčových vlastností – struktury a morfologii vícesložkových systémů, mechanické chování a chemické přeměny, stabilitu a termické chování.

Pro nové Centrum bylo zvoleno jméno „**Centrum polymerních materiálů a technologií Otty Wichterle**“, s úmyslem navázat na odkaz prof. Otty Wichterle, zakladatele ÚMCH a celosvětově proslulého polymerního chemika a vynálezce.

V březnu loňského roku byla podána žádost o dotaci z Operačního programu *Praha konkurenceschopnost*. Usnesením Zastupitelstva hlavního města Prahy ze dne 22. 10. 2009 byl projekt schválen k financování a byla mu vymezena dotace ve výši necelých 65 mil. Kč. Dalšími 15 mil. Kč bude projekt spolufinancovat ústav.

Od začátku letošního roku probíhá investiční fáze projektu, v rámci které budou realizovány tyto kroky:

- Celková rekonstrukce 1. a 2. podlaží hlavní budovy ÚMCH umožňující přebudování provozních prostor na laboratoře. Laboratoře budou vybaveny novou vzduchotechnikou zajišťující vhodné pracovní prostředí a díky zabudovaným výměníkům pro rekuperaci tepla bude provoz i ekonomický. Zcela bude inovová-

na elektroinstalace – nově s jištěným a UPS zálohovaným okruhem pro napájení klíčových přístrojů. Chladicí okruh technologické vody bude odvádět teplo z přístrojů, což je ekologicky šetrnější, než jejich chlazení pitnou vodou. Bude vybudována serverovna, kde budou soustředěny výpočetní kapacity ústavu. Součástí rekonstrukce je i zlepšení bezpečnosti a ochrany zdraví při práci, jako jsou chemické bezpečnostní a oční sprchy.

- Nádvorní objekt bude rekonstruován a soustředí se v něm provoz zásobování a mechanických dílen.
- Nově zřízené i rekonstruované laboratorní prostory budou vybaveny digestořemi, laboratorními a fyzikálními stoly a dalším laboratorním nábytkem.
- V závěru roku 2010 bude do nových prostor hlavní budovy na Petřínách přestěhován provoz dislokovaného pracoviště.
- Technologické a přístrojové vybavení nového Centra bude doplněno o přístroje v celkové hodnotě 30 mil. Kč. K nejdůležitějším budou patřit např. laditelný femtosekundový laserový systém, širokopásmový dielektrický spektrometr, dynamická mechanická analýza, světelný mikroskop s mikrotvrdoměrem.

Začátkem roku 2011 zahájí provozní fáze projektu. V této fázi bude nutné prokázat, že Centrum je vědecky produktivní, přitahuje mladé odborníky a naplňuje vytčené cíle. Jsme přesvědčeni, že kolegové z Centra využijí nabízené jedinečné příležitosti a centrum přinese novou kvalitu výzkumu a nové inovační podněty.

*František Rypáček, Zbyněk Pientka*

## 50. výročí založení Ústavu chemických procesů AV ČR, v.v.i

V letošním roce Ústav završuje padesátileté období své činnosti. Ústav (s původním názvem "Ústav teoretických základů chemické techniky – ÚTZCHT") vznikl v Československé akademii věd v r. 1960 a byl od samého počátku budován jako multi-disciplinární vědecké pracoviště.



*Prof. Vladimír Bažant (1920-1973)*

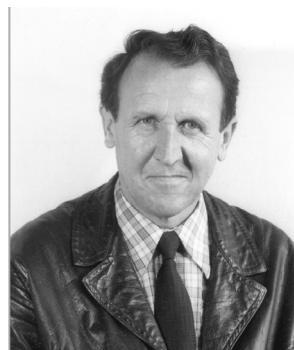
viště.

Jeho zakladatel a první ředitel prof. Vladimír Bažant byl chemický technolog s širokým rozhledem a ctil moderní koncepci, bez které by se vývoj nových procesů nemohl úspěšně uskutečňovat. U vědomí toho přizval ke spolupráci excelentního chemického inženýra prof. George L. Standarta, rodáka z USA, který v 50. a 60. letech minulého století položil základní kámen k mimořádně úspěšnému vývoji oboru chemického inženýrství u nás. Vědecký výzkum chemických procesů se samozřejmě nemohl obejít i bez solidního fyzikálně chemického základu. Neobyčejně šťastnou okolností pro ústav byl proto příchod prof. Eduarda Hála a jeho týmu fyzikálních chemiků do nově budovaného areálu v severozápadním předměstí Prahy v Suchbátě-Lysolajích, který byl otevřen v roce 1964. Postupně byly v ústavu nově rozvíjeny další obory chemického inženýrství a chemické technologie, jako např. reaktorové inženýrství, homogenní a heterogenní katalýza, studium chování newtonských tekutin, sublimace, separační procesy, dynamika a řízení chemických systémů a jiné. Většina těchto nových podoborů byla zavedena jako logicky potřebná podpora rozsáhlého a víceletého projektu pro vývoj kompletní technologie kyseliny tereftalové a polyesterů.

Historii uvedených oborů zajímavě doplňují vzpomínky pracovníků, kteří se na jejich rozvoji rozhodující měrou podíleli, shrnuté v „Almanachu 1960–2010“ vydaném k tomuto jubileu.

Po r. 1989 proběhlo několik reorganizací pracovišť ústavu, které vedly k postupnému snížení stavu pracovníků o 50 %. Výzkum byl racionálně integrován, což se odrazilo v nynější struktuře ústavu. Jeho název byl v roce 1993 změněn na "Ústav chemických procesů". Ten lépe vystihuje charakter dnešního pracoviště, které se 1. 1. 2007 stalo veřejnou výzkumnou institucí (v. v. i.). Tradiční anglický název – "Institute of Chemical Process Fundamentals" přitom zůstal zachován.

V současné době je Ústav významným centrem výzkumu v oblasti chemie, biochemie, katalýzy a životního prostředí. Studují se zde vícefázové reagující systémy pro návrh chemických procesů v oblastech syntézy a přípravy nových materiálů, energetiky a ochrany životního prostředí. Týmy vědeckých pracovníků ÚCHP řeší v současnosti



*Prof. Eduard Hála (1919-1989)*

desítky zajímavých projektů základního i aplikovaného výzkumu, financovaných jak ze zahraničí, tak z tuzemských zdrojů, které dokumentují šíří a multidisciplinaritu výzkumu, řešeného v laboratorních ústavu. Mezi nová témata, rozvíjená v posledních létech, patří mimo jiné také výzkum chemie a fyziky aerosolů, chemických procesů iniciovaných a urychlovaných laserovým resp. mikrovlnným zářením i vývoj recyklačních technologií pro zpracování odpadů.

Ústav se aktivně podílí i na výchově nových vědeckých pracovníků v rámci společné akreditace udělené pro postgraduální doktorské studium nejen se všemi fakultami VŠCHT v Praze, ale i s dalšími českými univerzitami. Doktorandi z tuzemska i ze zahraničí mají tak příležitost využít mimo odborných zkušeností školitelů také unikátní aparatury a špičkové přístrojové vybavení při práci na svých disertacích v oborech: Chemické inženýrství, Fyzikální chemie, Organická technologie, Organická chemie, Anorganická chemie, Biotechnologie, Chemie a technologie ochrany prostředí.

Řada absolventů doktorandského studia každoročně rozšiřuje počet mladých vědeckých pracovníků ústavu. Ti nepochybně svou invencí a schopnostmi přispějí k vysoké úrovni výzkumu.

Závěrem nezbyvá než popřát ústavu mnoho vědeckých úspěchů, realizovaných nápadů, a také dostatek finančních prostředků na řešení zajímavých projektů, aby respekt, který si ústav doma i v zahraničí získal, ho provázal i v dalších letech.

*Jiří Hanika*

### ChemistryViews.org, nová éra ChemPubSoc Europe a Wiley

ChemPubSoc Europe a jeho vydavatel Wiley-VCH spustili novou službu online – „ChemistryViews.org“. ChemistryViews je široce pojatý, zdarma prohlížitelný „free-to-view“ webový prostor se zprávami, informacemi a připojeným magazínem, ChemViews. Nová webová URL, která nicméně nezapomíná na prezentování ChemPubSoc Europe (konsorcia, jehož je ČSCH zakládajícím členem, a jenž vlastní časopisy Chemistry – A European Journal, European Journal of Organic Chemistry, European Journal of Inorganic Chemistry, ChemBioChem, ChemPhysChem, ChemMedChem, ChemSusChem, ChemCatChem, a nyní i ChemViews – „The ChemPubSoc Europe Magazine“) a vydavatelství Wiley-VCH jako dvojici, která na „trhu“ chemických informací zaujímá pozici na špičce pelotonu jako vydavatel špičkových recenzovaných časopisů, ke kterým teď přidává zprávy, novinky, názory a další materiál od významných autorů tak, aby obecná chemická komunita získala kompletní informační servis.

ChemPubSoc Europe je konsorciem 16 Evropských chemických společností (včetně ČSCH) sdružujících ca.



85 tisíc členů, jenž v partnerství s vydavatelstvím Wiley-VCH vydává řadu chemických časopisů, patřících do 1. ligy.

ChemistryViews.org je designován tak, aby odpověděl na informační potřeby této komunity. V současné době jedinečný projekt, který prezentuje svůj obsah jak odborně utříděným přístupem, tak podle použitých zdrojů a umožňuje čtenáři rychle dospět k informaci, kterou potřebuje. Logický způsob navigace tímto hyperprostorem je považován za klíčový aspekt aplikace. Je potěšující, že ve vedení této akce je Doc. Ing. Petr Zámostný, PhD., jako zástupce ČSCH v „Society Advisory Board“.

*Pavel Drašar*

### Mezinárodní rok chemie 2011

*Chemie od jara do zimy*



Rok 2011 vyhlásilo UNESCO mezinárodním rokem chemie.

Koordinační komise pro Českou republiku, složená z pracovníků Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Akademie věd ČR, České společnosti chemické, Svazu chemického průmyslu a dalších partnerů připravila řadu aktivit pod hlavičkou Mezinárodního roku chemie, a to na téma „12 měsíců s chemií“. A bude se na co těšit!

#### Proč zrovna chemie?

Chemie a její aplikace nás obklopují, aniž je vnímáme – ať už jsou to pohonné hmoty, barviva či běžné čisticí prostředky. Jako samozřejmost užíváme nové materiály, samozřejmostí je také stále se rozšiřující spektrum a zvyšující se účinnost nových léčiv – bylo by to vše možné bez chemie?

Cílem této celosvětové aktivity je ukázat lidem, kde všude je chemie, jaké vymoženosti lidstvu poskytuje, ale také kde škodí a zároveň kde poskytuje obrovský prostor pro nápravu a další využití.

#### Máte nápady???

Vstupte do týmu osobně či aktivitou, kterou plánujete. Zveme ke spolupráci jednotlivce, média, státní instituce i soukromé firmy.

Ať je český rok chemie rokem, který bude vidět a na který budou vzpomínat nejen chemici!

Informace:

<http://www.chemistry2011.org>,

<http://www.rokchemie.cz>

Kontakt: Václav Slovák, [vaclav.slovak@osu.cz](mailto:vaclav.slovak@osu.cz)

## Osobní zprávy



**Osmdesátiny?**  
**Prof. Ing. Josef Pašek, DrSc.**  
**oslaví 11.7. 2010 osmdesátiny!**

Co to je za nesmysl(!) řekne většina nezasvěcených, copak může být člověk v osmdesátí tak svěží, neuvěřitelně výkonný a mladistvý tělem i duchem jako pan profesor Pašek? Zasvěcenější vědí, že je mu to prostě dáno a on tohoto daru dokázal a stále dokazuje využívat naprosto vyčerpávajícím způsobem. „Žiji a pracuji a o tok času se příliš nestarám“ – touto záviděníhodnou filozofií mě dnešní jubilat počastoval již několikrát. V době, kdy většina jeho vrstevníků už spíše jen odpočívá, někteří, bohužel, již navěky, je profesor Pašek nadále nesmírně aktivní a naplno se věnuje svému celoživotnímu koníčku, vývoji chemicko-technologických procesů a jejich realizaci. Víkendy-nevíkendy, svátky-nesvátky....! Milovaná manželka se s tím již smířila a občas se jí podaří (obvykle ovšem pouze na krátké dovolené v zahraničí), že Josef některý večer vysadí (však on to druhý den dožene!). Je náročný k sobě, je náročný ke svým spolupracovníkům, z nichž řada je i z jiných institucí než z jeho mateřského pracoviště, Ústavu organické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, kde nepřetržitě působí od roku 1952. S oblibou říká: „mne příliš nezajímá, co dotyčný ve své dosavadní kariéře všechno dělal, ale to, co udělal!“ Že to není totéž, netřeba diskutovat.

Co jsi tedy udělal Ty, milý Josefe Pašku? To, co jsi stihl do svých sedmdesátých narozenin (shodou okolností byly právě deset let před těmi letošními), jsem se pokusil u příležitosti Tvého jubilea přiblížit čtenářům Chemických listů v příspěvku z té doby. Již tehdy jsem měl problém s redaktory CHL, zoufale vyžadujícími podstatné zkrácení článku! K jistému kompromisu jsme tehdy dospěli, ač to nebylo jednoduché. Prof. Pašek se z toho ovšem nepoučil a svojí další desetiletou pilnou prací problém jen prohloubil.

Pojďme se tedy na období oněch posledních deseti let podívat.

Na prvním místě je třeba zmínit realizaci výroby anilinu u japonské firmy Tosoh. BC-MCHZ Ostrava prodaly licenci a know-how „Paškova procesu“, přičemž prof. Pašek zpracoval know-how pro japonskou projekční organizaci. Japonská jednotka není prostou kopií výroby anilinu v BC-MCHZ. Hydrogenační linky mají dvojnásobnou kapacitu a jsou tam uplatněny další technické vymoženosti. V r. 2005 byla spuštěna výroba anilinu s kapacitou 150 kt /rok a hned nato Japonci postavili její zrcadlový obraz a tak dnešní kapacita 300 kt/rok je pravděpodobně největší na světě. Z Čech do Japonska nebylo před tím v celých průmyslových dějinách žádné know-how v chemii prodáno.

Zkušenosti z japonského projektu využil prof. Pašek také pro rozšíření výroby anilinu v BC-MCHZ v r. 2006 až

2007. Světová kapacita byla rozšířena celkem asi o 380 kt/rok, proces BC-MCHZ dnes představuje asi 13 % světové výroby anilinu.

Po r. 2000 prof. Pašek významně rozšířil spolupráci s firmou Taminco Gent (Belgie). Hloubka jeho angažovanosti v nových projektech fy Taminco je proces od procesu různá. Některé procesy jsou vyloženy autorské, jako např. syntéza dimethylaminopropylaminu. Kontinuální hydrogenace meziprojektu je prováděna v tzv. gas-lift reaktoru, v ČR zatím nepoužitým. Výroba DMAPA byla spuštěna v r. 2004 a v současné době je připravována stejná kapacita v jedné americké filiálce Taminco. Jinou technologií je kontinuální proces výroby pyrrolidonu. V Taminco Leuna (Německo) byl realizován jeho proces hydrogenační rafinace destilačního zbytku z výroby methylnaminů, který umožnil tento dříve spalovaný odpad recyklovat.

U dalších projektů není sice prof. Pašek autorem jejich principu, avšak zpracovává podklady pro projekci nebo na přípravě know-how spolupracuje. Např. v současné době připravuje pro jinou americkou filiálku Taminco projekt procesu, který byl již dříve realizován v Gentu. Navrhl úplně změnit jeho strukturu a navržené řešení bylo přijato.

Třetí skupinou spolupráce s firmou Taminco jsou konzultace různých investičních záměrů a různých provozních problémů.

Počátkem nového tisíciletí připravil prof. Pašek pro RPA Unipetrol Litvínov izolaci naftalenového koncentráту z pyrolyzního oleje. Pod jeho vedením vznikl simulační model rektifikace směsi obsahující asi 200 látek. Výroba naftalenového koncentráту byla úspěšně realizována.

Pro RPA Unipetrol dále zpracoval know-how na výrobu technického dicyklopentadienu. Proces je vyprojektován, avšak realizace je pozastavena pro nedostatek investičních prostředků. S ohledem na situaci na trhu DCPD to prof. Paška mrzí dvojnásob – nejspíše promarněná šance! Sám ale říká: „Ne všechny procesy, kterými jsem se zabýval, byly realizovány. Někdy je účelné věnovat úsilí vývoji i takového procesu, ze kterého nekouká nic jiného, než uspokojení, že se podařilo něco nového. Letitá zkušenost mě poučila, že zájem o dobře vykonanou práci se někdy objeví až se zpožděním“.

V posledních letech je prof. Pašek klíčovou osobou v realizaci velké ekologické akce – sanace podzemních kyselých roztoků po těžbě uranu v DIAMO Stráž pod Ralskem. V září 2009 byl spuštěn nový závod DIAMO s investičními náklady asi 1,5 mld Kč. Nyní se projektuje další etapa sanace zředěných kyselých roztoků z okraje ložiska.

Prof. Pašek pracuje v současnosti najednou na více než deseti akcích. Některé představují jen laboratorní aplikovaný výzkum, u dalších je vývoj reálného procesu na samém počátku, u jiných se připravují podklady pro projekci, jiné se projektují, nebo již staví. Akce, na nichž měl prof. Pašek v posledních 10 letech významný podíl, před-



stavují realizaci nových procesů v investiční hodnotě asi 4,5 mld Kč, z toho asi polovina v ČR, druhá polovina v zahraničí.

Co všechno tomuto fantastickému výčtu aktivit prof. Paška v uvedeném desetiletém období předcházelo? O tom už jen stručně, s odkazem na články k jubilantovým šedesátinám (Chemický průmysl 6/1990) a sedmdesátinám (Chemické listy 7/2000).

V bývalém Československu bylo jen několik chemických procesů s větší než průměrnou světovou kapacitou, vybudovaných na bázi vlastního domácího výzkumu. Prof. Pašek je hlavním autorem tří z nich: anilin 100 kt/r v MCHZ Ostrava, antiozonanty na bázi 4-amino-difenylaminu v Duslo Šála a cyklohexylamin 25 kt/r v MCHZ Ostrava. Jeho technologickou invencí a produktivitou dokreslují další realizovaná technická díla: cyklohexylamin (MCHZ Ostrava 1962, 1977, 1987), anilin (MCHZ Ostrava 1968, 1975, 1985), isopropylamin (MCHZ Ostrava 1967, 1985), furfurylalkohol (Spolek Ústí 1964), mastné polyaminy (Spolek Ústí 1979), chlordodekan (Petrochema Dubová 1974), dodecylbenzen (Petrochema Dubová 1980), acetanilid (Chemopharma Ústí 1986), 2-aminothiazol (Chemopharma Ústí 1986), Antioxidant CD (Duslo Šála 1980, 1985), Antioxidant 13 (Duslo Šála 1990), tetramethylpiperidinol (Chemko Strážske 1991), *N*-ethylanilin (MCHZ Ostrava 1991), methylisobutylketon (MCHZ Ostrava 1991) – další časové údaje u některých procesů znamenají jejich podstatnou inovaci nebo zvětšení kapacity.

V 90. letech prof. Pašek nadále navrhuje, vyvíjí a realizuje další a další procesy: *N,N*-dimethylcyklohexylamin, benzylamin, dibenzylamin, di-*sec.* butylamin (MCHZ Ostrava), rektifikační linka rozpouštědel pro výrobu kapalných kaučuků (Kaučuk Kralupy), rekonstrukce rektifikační linky cyklohexanonu (Chemko Strážske), rekonstrukce rektifikační linky benzenu (DEZA Valašské Meziříčí), návrh úpravy technologie a zařízení pro výrobu dicyklopentadienu polymerační čistoty (Chemopetrol Litvínov), *N*-ethyl-1-aminonaftalen (VÚOS Rybitví).

Zkušenosti prof. Paška využívají mnohé zahraniční společnosti. Vyvíjí procesy (smluvně utajené) pro belgickou firmu UCB Chemicals a je jejím konzultantem pro různé otázky technického rozvoje. Firmě Sulzer konzultuje technické otázky jejích aktivit na území ČR, kooperuje s americkou firmou Chemtech Management při nabídkách vlastních procesů i procesů, vyvinutých u českých a slovenských firem, konzultoval rozvoj brazilské firmy Quimica da Bahia. Nepřerušil spolupráci se slovenskými firmami VUCHT Bratislava a Duslo Šála, pro něho ovšem v těchto případech nejde o zahraničí. V rámci různých procesů navrhl více než sto rektifikačních kolon, z nichž bylo asi osmdesát postaveno. Bylo toho opravdu hodně!

Kvalita a množství výsledků, kterých dosáhl prof. Pašek v oblasti aplikovaného výzkumu, jsou nedostižným snem řady celých výzkumných a vývojových pracovišť. Je samozřejmé, že se na vývoji uvedených procesů podílelo mnoho dalších lidí, ať již z VŠCHT, kooperujících závodů a výzkumných ústavů nebo projekčních kanceláří.

Není mezi nimi ale nikdo, kdo by neuznával výsadní postavení prof. Paška, bez něhož by to prostě nešlo!!

Je vůbec možné, aby vysokoškolský učitel, tak silně angažovaný v práci pro průmysl, zvládal svoje pedagogické povinnosti? Odpovězme ihned: není pochyb o tom, že podíl jubilanta na charakteru výuky na Ústavu (dříve katedře) organické technologie VŠCHT v Praze je zásadní. Předměty, které postupně na škole přednášel, vycházely z jeho vlastní koncepce: v 60. letech Heterogenní katalýza, v 70. letech Základní operace organické technologie, v 80. letech Uhlíkaté suroviny, v 90. letech Syntéza procesu, dnes Navrhování procesů. Promítaly a promítají se do nich jeho hluboké znalosti a posléze vlastní tvůrčí činnosti nabyté obrovské zkušenosti s navrhováním a simulací procesů chemického průmyslu u nás i ve světě. Jeho pedagogická činnost, výzkumná práce a účast na realizaci procesů jedno jsou. Prof. Pašek je autorem pěti skript a spoluautorem (s prof. Horákem) knihy „Navrhování chemických reaktorů z laboratorních dat“ (1980), která vyšla též v anglickém (1978) a ve francouzském (1981) překladu. Jak nicotné je opětovně nastolené počítání „pedagogických výkonů“, vyjadřovaných ve „studentohodinách“, jimiž se intenzivně zabývá řada „spravedlivých“ v kontextu s pedagogikou profesora Paška. On je vysokoškolský učitel par excellence.

Plní profesor Pašek své vědecké povinnosti vysokoškolského učitele? Má vůbec dostatečný počet publikací v impaktovaných časopisech? Opět vzrušující otázky pro osvěcené vyhodnocovače výkonů vědeckých! Ani tady jubilanta nedostanou! Je autorem asi 140 původních vědeckých prací a 160 patentů, z nichž velká část byla realizována. Vedle toho je řešitelem několika stovek nejrůznějších koncepčních i detailních problémů řady technologií a původcem mnoha rozborů, návrhů, námětů, opatření, poznámek, jejichž „vědeckost“ je přinejmenším srovnatelná (často větší) s výsledky scientometristy výlučně uznávaných, mnohdy však zcela samoučelných vědeckých prezentací. Teoretický výzkum býval vždy spíše doplňkem vědecké činnosti prof. Paška, orientované především na vývoj konkrétních technologií. I tak ovšem teoreticky zaměřené práce z oblasti studia mechanismu katalytických přeměn aminů, získávání a zpracování neizotermních kinetických dat, hydrogenační aminace, nestacionární kinetiky heterogenně katalyzovaných reakcí a další dosáhly světového ohlasu.

Připomeňme ještě, že se prof. Paškovi za jeho práci dostalo několika významných ocenění:

- *Státní cena* – za vývoj skupiny technologií (1969)
- *Státní cena* – za vývoj a realizace technologie antiozonantů v Duslo Šála (1983)
- *Medaile Josefa Hlávky* – jako výraz ocenění celoživotního díla (2001)
- *Česká hlava* – Cena Sazky, a.s. – za mimořádný počín v oblasti aplikovaného výzkumu a technologických inovací (2004)
- *Cena rektora VŠCHT* – za mimořádné výsledky ve výzkumu a vývoji (2005)

– *Cena Viktora Ettela* – za celoživotní příkladný přínos k chemicko-technologickému vzdělávání a k rozvoji chemického průmyslu v České republice (2007).

– *Medaile Emila Votočka* – za zásluhy o rozvoj oboru organická technologie na VŠCHT Praha a rozvoj spolupráce s průmyslem (2010).

Josef Pašek není hrdý na to, že tato ocenění dostal, může být ale právem hrdý na práci, za kterou je dostal. Na to, že mu ta ocenění patří právem! Vysokoškolský učitel, který zásadním způsobem ovlivnil výukový proces na svojí škole a vývoj chemického průmyslu ve své zemi je rozhodně ojedinělou osobností světového formátu. Profesor Josef Pašek je prostě jednička!!!

Čtenář necht' laskavě dovoli na závěr jednu historku z nedávné doby. V jedné nejmenované společnosti se vyjádřili nejmenovaní manažeři k možnosti pověření jednoho nejmenovaného spolupracovníka vedením nejmenovaného projektu: „S ním už nemůžeme počítat, to už je starý pán...“. Přítomný profesor Pašek si nahlas posteskl: „Hm, hm, to je můj žák!“ Následně přijal takové množství úkolů, z něhož by se mnohem mladší kolegové zhroutili.

Milý Josefe, dovol, abych Ti za všechny kolegy a přátele popřál, aby těch žáků bylo ještě hodně a hodně moc!

*Libor Červený*

### **Prof. Ing. Pavlu Kratochvílovi, DrSc., k osmdesátinám**

Když jsem na podzim roku 1969 před komisí na Ústavu makromolekulární chemie absolvoval přijímací pohovor, jeden ze zkoušejících (mladší, ještě ne čtyřicetiletý) mi pak oznámil, že mohu nastoupit v jeho oddělení. Vyzařovala z něj taková autorita, že i když jsem se snažil o klid, moc mi to nešlo a z trémy jsem se vyjadřoval asi nepřilíš inteligentně, což jsem maskoval hraným sebevědomím. Byl to Ing. Pavel Kratochvíl, DrSc. (ano, již tehdy doktor věd!), pod jehož vedením jsem po několika letech vypracoval a obhájil svou kandidátskou disertační práci. Jelikož měl tehdy na starosti i vědeckou výchovu aspirantů, tak spoluvytvářel obsah i formu zkoušky k aspirantskému minimu, kterou jsem na počátku aspirantury musel absolvovat a která byla pravděpodobně inspirována pověstnými písečkami prof. Wichterleho na VŠCHT v padesátých letech. Písemná část našeho minima trvala celý půlden, v rychlém sledu se střídaly nové a nové papíry s otázkami z celého oboru makromolekulární vědy. Těžší zkoušku jsem v životě neskládal a dodnes s hrůzou vzpomínám na asi šestitýdenní, velmi intenzivní přípravu k ní, kdy jsem pod náporom učiva začal mít problémy s insomnií.

Náročnost k sobě i k druhým je tedy výrazným rysem jubilanta, který letos v únoru dovršil osmdesátku. Mnozí mi kolegové se obávají jeho pověstného sarkasmu, s nímž někdy komentuje dění kolem sebe, ať již v oblasti odborné či jiné. Ale i oni musí přiznat, že je to téměř vždy sarkas-

mus oprávněný, který směřuje spíše k nápravě věci samé než proti původci této věci. Navíc bývá doprovázen suchým humorem, takže kritizovaný se mnohdy sám zasměje.

Odkazují čtenáře na článek Dr. Bohdaneckého<sup>1</sup>, který v tomto časopise před deseti lety publikoval při příležitosti jubilentových sedmdesátin, a v němž mnohé z jeho vlastností a schopností vystihl zasvěceněji, než bych mohl já. Omezím se zde už jen na srdečnou gratulaci a přání, aby si jubilant uchoval do dalších let dobré zdraví, své důsledné kritické myšlení a vědeckou výkonnost. A abych vyhověl případným zájemcům o fakta spojená s jubilentem, připojuji převzaté CV:

Prof. Kratochvíl absolvoval v r. 1949 na Vančurově reálném gymnáziu v Praze-Smíchově; v letech 1949–1953 studoval na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze (VŠCHT); vědeckou hodnost CSc. získal v r. 1960 na Ústavu makromolekulární chemie ČSAV (ÚMCH); v r. 1968 mu byla udělena vědecká hodnost DrSc. (ÚMCH); v r. 1991 se habilitoval pro obor makromolekulární chemie na VŠCHT a roku 1992 byl jmenován profesorem makromolekulární chemie.

Pracovat začal v roce 1953 jako technolog ve Východočeských chemických závodech v Pardubicích-Rybitví. V letech 1953–1957 působil jako asistent a odborný asistent na Vysoké škole chemicko-technologické v Pardubicích. V roce 1957 nastoupil do Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV; od r. 1959 pracuje v Ústavu makromolekulární chemie AV ČR; v letech 1990–1998 byl jeho ředitelem.

Je zakládajícím členem Učené společnosti ČR, členem České komise pro UNESCO, Stálé pracovní skupiny pro chemii, Akreditační komise, vědeckých rad vysokých škol a mnoha dalších grémií; dále je členem (Fellow) The Royal Society of Chemistry (London), je nebo byl členem velkého počtu výborů a komisí, International Union of Pure and Applied Chemistry, UNESCO, All European Academies, European Science Foundation a dalších organizací, jakož i mnoha edičních rad mezinárodních časopisů. Členem Komise pro etiku vědecké práce AV ČR je od r. 2002, do r. 2005 byl jejím předsedou.

Je nositelem řady ocenění, např. Čestné oborové medaile J. Heyrovského za zásluhy v chemických vědách AV ČR, Zlaté medaile Vysokého učení technického v Brně, Zlaté pamětní medaile Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně. V roce 2002 mu byl udělen čestný doktorát Univerzity Pardubice, v roce 2006 medaile Emila Votočka za zásluhy o rozvoj vědy a techniky a v roce 2007 čestná medaile za zásluhy o rozvoj vědy *De scientia et humanitate optime meritis*.

### LITERATURA

1. Bohdanecký M.: Chem. Listy 94, 144 (2000).

*Jiří Podešva*



### Za Ing. Miroslavem Bábkem

Dne 21. listopadu 2010 by se pan inženýr Miroslav Bábek dožil 90 let. V kondicionálu jsem si začátek letošního medailonu o naší gumárenské legendě nepředstavoval. Leč, co nikdo nečekal, stalo se. V neděli 28. března 2010 dotlouklo srdce neúnavného gumárenského chemika a technologa hned po poslední konzultaci, kterou jeho mozek, ač stížen nepříznivou příhodou, ještě udělil.

Ve svých 19 letech prošel prostějovský rodák po absolvování zemského vyšší reálného gymnázia pracovním tábořem firmy Baťa v Lutoníně. Odtud přešel k výrobě chloroprenového kaučuku a později se stal gumárenským laborantem v technologické laboratoři Baťova výzkumného ústavu. Tato problematika mu natolik učarovala, že ho po válce přivedla k vysokoškolskému studiu na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně.

Jako inženýr prošel funkcemi gumárenského chemika, vedoucího oddělení a odboru ve Výzkumném ústavu gumárenské a plastikářské technologie. Zavádění výroby chloroprenového kaučuku v Československu ho vyprovokovalo k jeho první knižní publikaci v tehdejší Státní nakladatelství technické literatury – Svitpren, která byla tehdy velmi kladně přijata. V dalších letech se ve spolupráci s kolektivem Výzkumného ústavu syntetického kaučuku podílel na vývoji butadien-styrenového kaučuku Kralex, jehož výroba byla realizována podnikem Kaučuk v Kralupech nad Vltavou, a jeho zavádění do technické praxe. Později se věnoval problematice výroby technické pryže v oblastech gumárenských surovin, skladby kaučukových směsí, klasifikace a normalizace pryže i zavádění nových technologických postupů do výroby.

Získané zkušenosti velmi ochotně předával širší gumárenské veřejnosti velmi zajímavými přednáškami na nejrůznějších setkáních podnikových, národních i mezinárodních, vlastními publikacemi v odborných časopisech a posuzováním prací svých kolegů ve funkcích recenzenta nebo lektora. Stal se také spoluautorem dalších monografií, především v tématické řadě Gumárenské technologie. V knižní publikaci *Pryž jako konstrukční materiál* zhodnotil své mnohaleté úsilí při vytváření materiálových listů pryže v rámci tvorby ČSN i norem ISO, a to jako dlouholetý předseda jednak Stálé komise pro standardizaci gumárenských surovin a technické pryže při Ústavu pro normalizaci a měření, jednak pracovní skupiny Klasifikace pryže při technické komisi č. 45 International Standard Organization (ISO). Dlouhou dobu byl členem státní zkušební komise pro státní závěrečné zkoušky na katedře technologie kaučuku a plastických hmot Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Výčet do slova a do písmene celoživotních odborných aktivit Ing. Bábka by mnohonásobně překročil obvyklý rozsah nekrologu. V této souvislosti však nemohu nepřipomenout, že ještě před pěti léty inicioval výzkum účinku slunečního (resp. ultrafialového) světla

na barevnou stabilitu pryže, což byla problematika do té doby prakticky nefešená jak v tuzemsku, tak v zahraničí, a stal se spoluautorem přednášky, která vzbudila značný zájem na prestižní světové gumárenské konferenci – International Rubber Conference 2005 – v holandském Maasrichtu.

Ing. Bábek byl více než půlstoletí aktivně činný také v České společnosti průmyslové chemie. Stál u zrodu její Odborné skupiny pro kaučuk a pryž, jejímž se stal jednatelem a později předsedou, po úpadku její činnosti po roce 1989 stál stejně vehementně u jejího znovuzrození pod hlavičkou Gumárenské skupiny Zlín jakožto místní pobočky ČSPCH. Byl opět jejím prvním jednatelem, zanedlouho ještě garantem vzdělávacích kurzů a do konce svého života šéfredaktorem Gumárenských listů a vlastně jediným jejím skutečným „spiritus agens“. Za jeho celoživotní dílo mu představenstvo České společnosti průmyslové chemie udělilo v roce 2008 Cenu Viktora Ettela. Za panem inženýrem Miroslavem Bábkem zůstane v české i slovenské gumárenské obci ještě dlouhou dobu bílé místo. Čest jeho památce.

Vratislav Ducháček



### Vzpomínka na prof. RNDr. Josefa Pacáka, DrSc.

S hlubokou lítostí jsme přijali zprávu, že dne 2. 6. 2010 zemřel prof. RNDr. Josef Pacák, DrSc., profesor organické chemie a emeritní profesor Univerzity Karlovy v Praze.

Prof. Pacák se narodil 16. 7. 1927 ve Slaném, kde stále patří mezi ty osobnosti, na které se nezapomíná. Vysokoškolské studium absolvoval na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy, kde od roku 1950 pracoval jako asistent a od roku 1964 jako docent. Hodnost doktora věd získal obhajobou práce z oboru fluorovaných sacharidů v roce 1987, profesorem organické chemie byl jmenován v roce 1990.

V oblasti vědy významně přispěl, společně se svými kolegy z Katedry organické chemie PŘF UK, k vývoji pozitronové emisní tomografie (PET) první syntézou 2-deoxy-2-fluor-D-glukosy. Za tuto činnost mu bylo v roce 2003 uděleno Společností nukleární medicíny čestné členství České lékařské společnosti JEP. Redakcí časopisu Chemické listy byla prof. Pacákovi udělena v roce 2002 Cena Karla Preise za práci „Deoxyfluorglukosa, mezník ve vývoji pozitronové emisní tomografie (historie jednoho výzkumu)“.

Kromě odborných úspěchů prof. Pacáka je nutné ocenit jeho mnohaletou pedagogickou činnost, nejprve na Katedře organické chemie Přírodovědecké fakulty UK v Praze, od roku 1988 pak na Katedře učitelství a didaktiky chemie tamtéž. Jeho učebnice a skripta patří pro svou přehlednost a srozumitelnost mezi nejžádanější a nejoblí-

benější, stejně tak se s velkým ohlasem setkávaly přednášky z organické chemie. Na fakultě zavedl středoškolskými učiteli velmi oblíbené kurzy dalšího vzdělávání učitelů chemie a tradici pravidelných seminářů k problematice výuky organické chemie na středních školách. S pedagogickou činností souvisí i jeho roční přednáškový pobyt na Universidad de Oriente v Santiagu de Cuba a vyznamenání kolumbijským řádem „Al Merito“ za příspěvní k založení celostátní soutěže „Premio Iberoamericano“ pro studenty španělštiny a portugalštiny (2004).

Prof. Pacák byl v letech 1965–1967 vedoucím Katedry chemie na Pedagogické fakultě Univerzity Karlovy v Praze, v letech 1990–1994 vedoucím Katedry učitelství a didaktiky chemie na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze, vrcholem jeho manažerské činnosti byla funkce prorektora Univerzity Karlovy (1990–1994).

Nemůžeme zde vyjmenovat všechny aktivity prof. Pacáka a jejich význam pro širokou odbornou i laickou veřejnost. S jistotou však můžeme říci, že prof. Pacák byl vždy ctěn, uznáván a obdivován a navždy zůstane v našich vzpomínkách nejen jako pedagog a vědec, ale též jako vynikající člověk s jistým jemu vlastním humorem, s darem slova mluveného i psaného a mimořádného hudebního nadání. Ve smutečním oznámení jsme četli slova „Kdo uměl radost rozdávat, nežil zbytečně“. Pro prof. Pacáka to platí v plné míře a tato jeho osobní vlastnost mu pomáhala i v posledních několika letech života, kdy byl sužován vážnými zdravotními problémy.

Vše, co prof. Pacák zvládal, by nemohl vykonat bez přispění své milované ženy Alexandry, se kterou žil dlouhá léta a která byla jeho nepostradatelnou oporou až do posledních chvil jeho života.

Sbohem pane profesore, budete nám chybět.

*František Zemánek, Helena Klímová  
Katedra učitelství a didaktiky chemie  
Přírodovědecká fakulta UK v Praze*

## Odešel Josef Pacák, „učitel organických chemiků“

Můj staříčkový učitel (termín, který sám o sobě často používal) míval na „chemáku“ na dveřích za starých časů výstřižek z novin: „Pacák je našim nejlepším beatovým bubeníkem“. Nebyla to pravda, byl našim nejlepším učitelem, ať již se jednalo o organickou chemii, pedagogiku, přednášení, práci v laboratoři, ale i šprýmy, psaní básniček, písniček, hru na nejjeden hudební nástroj ale i starost o studenty a spolupracovníky a život sám.

Jakkoliv se na něm podepsala doba a politika, kdy mu nebylo dlouho dovoleno stát se profesorem (ačkoli si titul

„profesor“ přivezl už ze svého působení na Kubě) ani doktorem vědem, byl podle tehdejších ukazatelů na to odborně měl, nezahořkl. Chyběla mu však vhodná legitimace a on se za to nejen nestyděl, ale dokázal to občas říci i nahlas. „NPD“ (Náš Pan Docent) nezahořkl, pracoval a již v roce 1969 publikoval, kromě mnoha jiných syntéz tehdy i onehdy, první syntézu 2-fluor-2-deoxy-D-glukosu, (kterou v podobě s [<sup>18</sup>F] nazývají lékaři dnes „molekulou století“ a váží si jej za to), dále pak skládal muziku; z nejpoblárnějších opusů vybírám namátkou dílo „Medvídku medvídku milý“, které zaznělo i v naší televizi anebo „Ave Maria“, které se vedle (často mezi chemiky méně) známějších autorů hrálo koncem šedesátých let o vánocích v jednom pražském kostele, proděkanoval, přednášel, psal knížky, staral se o studenty, své diplomanty a jím založené a „opiřávané“ dámské oddělení laboratoře atd. atd. Po plyšovém převratu se mu, našťastí, dostalo, alespoň částečného zadostičinění a to ho jistě těšilo.

Když jsem zmínil „psal knížky“, musím říci, že Pacák patřil k lidem, kteří měli shůry dáno, neboť ještě v dobách, kdy organické chemii vládla „Zelená příšera“ (jejíž nadvláda nebyla narušena ani nesmělým pokusem prof. Wichterleho, ani barevným Cramem Hamondem), psal skripta, které byly svou koncepcí tak jiná, že bych je směle přirovnal k dnešním bestsellerům, jako Mc Murry's Fundamentals of Organic Chemistry. Skripta, ze kterých se postupem doby staly knížky, které učily studenty ne několik set pojmenovaných reakcí a několik tisíc sloučenin ale skutečné základy, kvintesenci organické chemie, s porozuměním pro věc, často s pohrdáním klasiky, přinášeje vlastní novátorské pohledy, ale hlavně ukazující „k čemu to všechno je a jak to slouží člověku“.

O Pacákovi se psalo mnoho, když dostal, jako prvý na zeměkouli Bauerovu cenu za přínos chemické pedagogice; když byl jmenován čestným členem lékařské společnosti, když měl kulatiny, atd. atd. a máloco ještě nebylo napsáno. Co by ale mělo být psáno ba omíáno (či tesáno), že Pacák byl jeden z lidí, kteří odcházejí (pravděpodobně přímo za Ladislavem Smoljakem do českého nebe) způsobil české chemii, jako takové, velikou ztrátu. Politujme a polkajme, neboť takové osobnosti jako Pacák se vyskytují poskrovnu, ale nedělejme to dlouho a přes míru, protože srandista Pacák z toho nebe rád uvidí, že tím lkaním nezastíráme nechut' k práci a že s úsměvem na rtech projevujeme jeho hezké památce náležitou úctu. Hned zítra po funuse ti Josefe připijeme a tak úlitbou poděkujeme za tvoji záslužnou a ne vždy docenovanou práci. Prof. RNDr. Josef Pacák, DrSc. zůstane mezi námi jako vynikající chemik, symbol českého učitelství a dobrý člověk.

*Pavel Drašar, Pacákův učedník*

---

 Výročí a jubilea
 

---

**Jubilanti ve 4. čtvrtletí 2010****85 let**

**RNDr. Leopold Zemene**, (11.10.), Technické muzeum Brno

**Ing. Miroslav Janík, CSc.**, (30.11.), VÚ pro koksochemii Valašské Meziříčí

**Prof. RNDr. Oldřich Fischer, DrSc.**, (5.12.), PřF MU Brno

**Prof. Ing. Jan Škoda, DrSc.**, (10.12.), ÚOCHB AV ČR Praha

**Doc. Ing. Dr. tech. František Vlácil, CSc.**, (13.12.), VŠCHT Praha

**80 let**

**Ing. Jaroslav Sluka**, (3.1.), VÚFB Praha

**Prof. Ing. Jiří Šesták, DrSc.**, (4.10.), ČVUT Praha

**Prof. MUDr. Emanuel Zelníček, CSc.**, (14.12.), LF MU Brno

**Ing. Vlastimil Kúdela, CSc.**, (23.12.), ÚMCH AV ČR Praha

**Ing. Zeno Šimůnek, CSc.**, (26.12.), VÚPP Praha

**75 let**

**RNDr. Bohuslav Poljak, CSc.**, (1.10.), NHKG Ostrava

**Prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.**, (15.10.), ÚACH AV ČR Řež

**Mgr. Jaroslav Šarhan, CSc.**, (18.10.), Centrum staveb. inženýrství Praha

**Ing. Karel Janeš, CSc.**, (18.11.), JKC s.r.o. Praha

**Dipl. tech. Jiří Kroupa**, (30.11.), Spolchemie Ústí nad Labem

**Ing. Dušan Thomes**, (17.12.), SVÚ Český Brod

**RNDr. Ivana Kunzlová, CSc.**, (23.12.), FÚ AV ČR Praha

**70 let**

**Ing. Jiří Mareček, CSc.**, (24.10.), OÚ Ústí nad Labem

**Prof. RNDr. Richard Pastorek, CSc.**, (11.11.), PřF UP Olomouc

**Doc. Ing. Jiří Čmolík, CSc.**, (21.11.), Setuza Ústí nad Labem

**65 let**

**Ing. Magda Nová**, (25.10.), SODB Pardubice

**Ing. Karel Kaufman**, (4.11.), Rakovník

**Ing. Jaroslav Kučera**, (18.11.), Spofa Praha

**60 let**

**Ing. Igor Brežný**, (10.10.), Povodí Ohře Teplice

**RNDr. Jan Eisler**, (13.10.), ChemPlant Technology Ústí nad Labem

**RNDr. Marie Vasileská, CSc.**, (17.10.), Krajský pedagogický ústav Praha

**Prof. RNDr. Jozef Csöllei, CSc.**, (2.11.), FAF VFU Brno

**Ing. Jitka Režábková**, (9.11.), Pražské pivovary Praha

**Ing. Viktor Mejstřík, CSc.**, (10.11.), VÚOS Pardubice

**Doc. Ing. Petr Pánek, CSc.**, (11.11.), PedF Ostrava

**Ing. Jiří Schöngut, CSc.**, (14.11.), Česká rafinérská Litvínov

**Prof. Ing. Jitka Moravcová, CSc.**, (26.11.), VŠCHT Praha

**Prof. Ing. Oldřich Pytela, DrSc.**, (25.12.), Univerzita Pardubice

*Blahopřejeme*

**Zemřelí členové Společnosti**

**Doc. Dr. Ing. Jaromír Plešek, CSc.**, ÚACH AV ČR Praha, zemřel 2. dubna 2010 ve věku nedožitých 83 let.

**Prof. RNDr. Josef Pacák, DrSc.**, PřF UK Praha, zemřel 2. června 2010 ve věku nedožitých 83 let.

**Doc. Ing. Věra Křížová, DrSc.**, VŠCHT Praha, zemřela 5. června 2010 ve věku 70 let.

*Čest jejich památce*



Česká společnost chemická  
 Sekretariát a redakce Chemických listů  
 Novotného lávka 5  
 116 68 Praha 1  
 tel./fax: 222 220 184, redakce tel. 222 221 778  
 e-mail: chem.spol@csvts.cz  
<http://www.csch.cz>

## Proč se stát členem České společnosti chemické

Zapojení v České společnosti chemické, členu Asociace českých chemických společností, přináší individuálním chemikům kromě vlastního členství v největší a nejstarší profesní organizaci chemiků:

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCH,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění...
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCH,
- možnost dostávat 4× ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů,
- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- možnost objednání „osobního balíku předplatného“ Chemických listů a časopisů konsorcia EUChemSoc,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě, informace o dění v evropských chemických strukturách
- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu Eurchem, platného v celé EU,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCH,
- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- vedle individuálního členství je možné kolektivní členství firem,
- a řadu dalších služeb.

### Jak se stát členem ČSCH

Členská přihláška je k dispozici na internetových stránkách ČSCH nebo na sekretariátu ČSCH. Členství je přístupné pro všechny zájemce o chemii a přijetí nového člena doporučí dva členové ČSCH (doporučení je možné nahradit odborných životopisem), členství nabývá platnosti po schválení hlavním výborem ČSCH.

Výši členských příspěvků a možné slevy schvaluje na návrh předsednictva hlavní výbor ČSCH.



# EuCheMS

## NEWSLETTER

July 2010

Special Issue  
3<sup>rd</sup> EuCheMS  
Chemistry Congress

## See you soon in Nürnberg!

On behalf of the European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) and myself personally, I invite you most warmly to participate in the 3rd EuCheMS Chemistry Congress, to be held in Nürnberg, Germany, from 29 August to 2 September 2010.

Like the highly successful Congresses in Budapest in 2006 and Turin in 2008, this event will bring together scientists from industry, academia and government institutions from across Europe and around the world, making it *the* European showcase for chemical and molecular sciences.

The Congress will present the latest research in the core areas of chemistry, feature multidisciplinary programming, and highlight the impact of chemistry on society. The focus will be on major global challenges and the important contributions the chemical sciences make toward addressing these challenges. The scientific programme features seven main themes, each with sev-

eral contributing symposia, and will include plenary, keynote, and guest lecturers, talks and poster sessions. The Congress is being organised by the Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, German Chemical Society), which will also provide local support.

Young scientists, in particular graduate students and post-doctoral fellows, are very much encouraged to participate in the Congress and seize this unique opportunity for networking and cooperation.

The 3rd EuCheMS Chemistry Congress is Europe's chemistry highlight in 2010. I encourage you all to join in this unique event and look forward to welcoming you in Nürnberg!



Luis Oro  
EuCheMS President

It is our privilege and pleasure to cordially invite you to the 3rd EuCheMS Chemistry Congress. With Budapest in 2006 and Turin in 2008, these biennial Congresses are now well established as Europe's largest and most prominent chemistry showcase. With the slogan "Chemistry – The Creative Force" we emphasise the central role of basic and applied chemical research. We stress the impact of chemical research on the innovations and technologies that serve economic growth in a healthy global society.

Seven main themes, with three or four symposia each, form the core of the Congress: Innovative Materials; Resources and Environment; Supramolecular Systems; Catalysis; Molecular Life Sciences; Analysis, Manipulation, and Simulation; Advances in Organic and Inorganic Chemistry. The Congress constitutes an excellent opportunity to learn about trends and future prospects for the chemical sciences. It includes an exhi-

bition at which companies, research institutions, and scientific organisations present their activities – networking at its best.

Nürnberg, at the heart of Europe, is the economic and cultural centre of northern Bavaria, one of the leading high-tech regions in Europe. The city with its medieval flair is simply a joy to visit.

We are delighted to extend a warm welcome to all of you and look forward to seeing you at Nürnberg 2010!



François Diederich  
Chair of the  
Scientific Committee



Andreas Hirsch  
Co-Chair of the  
Scientific Committee

## From experiment to successful tradition

The idea of a large European chemistry conference was under discussion for many years. The concept was a congress to cover all aspects of chemistry, serve as a showcase for European chemistry and provide a central meeting place for colleagues throughout Europe and overseas. This concept began to be realised when the Federation of European Chemical Societies (FECS) was transformed into EuCheMS, with strategic goals for strengthening European chemistry included on the agenda of the new organisation.

Hosting the first Congress was an experiment with the unknown, and as with all experiments, the outcome was unforeseeable. In the end, the Hungarian Chemical Society volunteered and hosted the first Congress in Budapest in 2006. The success of this first event surprised even the optimists: more than 2500 participants showed clearly that the time was long since ripe for a genuine European Chemistry Congress. Two years later the second Congress was hosted by the Società Chimica Italiana in Turin. Under the slogan „Chemistry: The Global Science“, more than 2000 chemists gathered at the Lingotto Conference Center, proving the Budapest success not to be a mere one-time phenomenon.

The 3rd EuCheMS Chemistry Congress in Nürnberg, "Chemistry: The Creative Force", the theme of this Newsletter, is soon to take place, and we have every reason to believe that the Congress success story will continue. In the beginning it was not easy to find EuCheMS member organisations willing to host the Congress, but this has completely changed. Several chemical societies bid to host the next two Congresses in 2012 and 2014, and only after presentations and a vote in the EuCheMS Executive Committee were Prague (2012) and Istanbul (2014) selected as future venues. And thus an ambitious experiment evolves into a successful tradition in European chemistry!

Wolfram Koch  
Executive Director GDCh





## Join in the Career Days

Young chemists, companies and research institutes are all invited to join in the EuCheMS Career Days. The Career Days are organised by the European Young Chemists Network (EYCN) and the Career Service of the Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh, German Chemical Society). They are open to all registered participants in the EuCheMS Congress. The Career Days begin Monday afternoon with an information event about research grants. Several funding organisations will present their programmes to support young scientists.

On Tuesday, potential employers and employees will have a chance to meet at the JobFair. Big name companies and distinguished research institutes will be at hand to answer questions about getting started and pursuing a career. Representatives of firms will give brief presentations of their companies and the career prospects they have to offer. Current job offerings at various companies and research institutes will be posted on bulletin boards. Several talks will take up the subject of employment and career. The CV clinic gives applicants a chance to have their English CVs checked by native speakers.

In order to prepare for career networking at the Congress, participating companies and research institutes can access the applications-in-brief of participants who have listed their profiles in a database in advance of the Congress. Representatives from companies and institutes can then schedule meetings with applicants to take place during the EuCheMS Chemistry Congress.

Karin Schmitz

[www.gdch.de/careerdays](http://www.gdch.de/careerdays)



Venue of the Career Days: the Nürnberg Congress Center. (photo: NürnbergMesse)

## Top speakers when your appetite

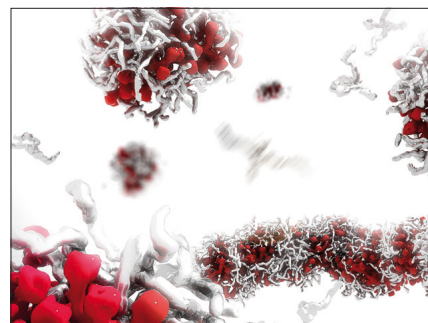
Thanks to positive resonance to the 2006 and 2008 Congresses in Budapest and Turin and the distinguished curriculum vitae of the scientific committee, we shall be enjoying an impressive panel of top speakers in Nürnberg. While the seven main topics give us a general idea of what to expect, a closer look at the Congress schedule will reveal high-level events throughout the entire four days, with special symposia organised by the EuCheMS divisions to delve even deeper into various sub-disciplines. Each of the seven main topics will be introduced by an eminent plenary speaker. Every main topic will host three or four symposia, with a total of 486 oral presentations, plus the special symposia plus an extensive poster session. Thus the plenary lectures represent only a small part of the overall programme, which will read like a virtual “who's who” of current-day chemistry.

For **Innovative Materials**, Klaus Müllen, director of the department for synthetic chemistry at the Max Planck Institute for Polymer Research in Mainz, will present new functional nanoparticles – based, for instance, on proteins or graphene molecules – that offer a broad range of applications such as gene transfection, catalysis, energy storage or sensing technologies.

Barbara Imperiali from the department of Chemistry and Biology at MIT will set the stage for **Molecular Life Sciences**. She will introduce multidisciplinary initiatives focusing on the development of probes for the study of complex biological systems.

**Supramolecular Chemistry** is headed by Bert Meijer from the Department for Molecular Science & Technology at the Eindhoven University of Technology. In his plenary lecture, he will discuss such questions as how far synthetic chemists can push self-assembly and how to gain control over the kinetic instabilities of the non-covalent structures made.

**Advances in Organic and Inorganic Chemistry**: Plenary speaker Lechoslaw Latos-Grazynski, head of Porphyrin Chemistry Re-



Picture: TU Eindhoven

*Supramolecular chemistry and self-assembly are headed by plenary speaker Bert Meijer.*

search at the University of Wrocław, will touch on aromaticity. By altering porphyrinoids, he creates structures that exhibit controlled switching between Möbius and Hückel p-delocalization modes.

**Analysis, Manipulation and Simulation**: Joshua Jortner of Tel Aviv University will focus on finite systems under extreme energetic and temporal conditions, thus transcending chemical dynamics in the direction of a driving of nuclear reactions in the form of table-top nuclear fusion and nucleosynthesis that is of astrophysical interest.

**Catalysis**, a key technology for the 21st century, is introduced by Hans-Joachim Freund, head of the chemical physics department at Fritz Haber Institute in Berlin. In an effort to understand the principles of the acceleration of chemical processes, he has increased the complexity of model systems towards supported nanoparticles resembling a real disperse metal catalyst.

**Resources and Environment** will be the forum for debate of scientific developments to cope with problems such as climate change and food supply. Michael Grätzel, head of the Laboratory of Photonics and Interfaces of the École Polytechnique Fédérale de Lausanne, will speak about his low-cost thin-film solar cell. These Grätzel cells will promote the acceptance of renewable energy technologies.

Gerhard Karger

[www.euchems-congress2010.org/scientific.htm](http://www.euchems-congress2010.org/scientific.htm)



## Congress Concert and Party

The gala opening of the Congress takes place on Sunday 29 August. On Monday 30 August the scientific programme itself begins. By the end of that first exciting day, you will surely have discovered much that is new to you. Let it all sink in while you enjoy an evening on Sebaldler Platz in downtown Nürnberg, where the Congress Concert will be held at St. Sebald, the unusually beautiful 750-year-old cathedral with its splendid organ. The event starts at 20:00 and lasts about an hour. Tickets cost only 10 Euro.

On Wednesday 1 September, the conference will move to an unusual setting: the VIP area of the easyCredit-Stadion (stadium) in Nürnberg, formerly the Frankenstadion, one of the Fifa world cup 2006 venues. The players' entrance of the stadium is open to Congress party-goers for the "C<sub>60</sub>-Party: Chemistry meets Soccer" starting at 19:00. There will be a champagne reception and, later on, a buffet with typical Franconian cuisine and international food.

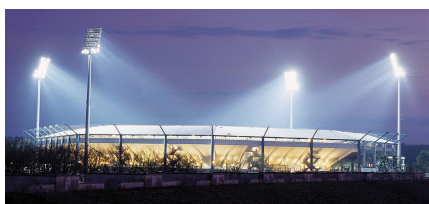


photo: Stadion Nürnberg

The easyCredit stadium.



Logo: Benjamin Gebhardt

Entertainment will include "human tabletop football" and goal-shooting. Music lovers will appreciate the acoustic trio Red Pack (saxophone, guitar, bass, vocals), which will explore the history of pop and jazz music and will also play requests à la carte. Then there are the chemical experiments transmitted to the stadium video screen. And a special chemical late-night surprise! (Hint... it has to do with molecules... wait and see!)

At the all-inclusive price for the whole evening of only 48 Euro for students or 58 Euro for regular participants, this is a real bargain in pleasure and entertainment!

Barbara Köhler, Gerhard Karger

[www.euchems-congress2010.org/social.htm](http://www.euchems-congress2010.org/social.htm)

## Notable sponsors and supporters

At the end of 2008, when financial markets collapsed, a new ghost emerged to haunt Europe: financial crisis. Now, a year-and-a-half later, we still feel the impact of the crisis and its aftermath. Nevertheless, it was this crisis that convinced industry of the value of scientific congresses like the 3rd EuCheMS Chemistry Congress – especially in times of crisis. A proven sponsoring concept and the flexibility for tailor-made solutions have resulted in a list of notable sponsors, such as BASF, Wiley-VCH, Evonik and Roche (for a full list, please visit web-

site). The Congress also enjoys the support of companies like Bayer and Wacker and institutions like the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Fonds der Chemischen Industrie (FCI). Finally, the media – *Nachrichten aus der Chemie*, *academics.de*, *CHEManager*, among others – have successfully convinced both familiar and new partners of the benefits of the 3rd EuCheMS Chemistry Congress.

David Eckensberger

[www.euchems-congress2010.org/sponsexhib.htm](http://www.euchems-congress2010.org/sponsexhib.htm)

## Awards to be presented in Nürnberg

The **European Sustainable Chemistry Award**, endowed to the amount of 10 000 Euro, was recently launched by EuCheMS to raise the profile of sustainable chemistry and spur innovation and competitiveness. It will be presented at the opening ceremony of the 3rd EuCheMS Chemistry Congress on 29 August.

[www.euchems.org/ESCA/index.asp](http://www.euchems.org/ESCA/index.asp)

For the first time in its history the GDCh **August Wilhelm von Hofmann Denkmünze**, a medal of gold, has been awarded to an Asian scientist. In Nürnberg C. N. R. Rao, professor at the Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research in Bangalore, India, will receive this award, which the GDCh has created to recognize foreign outstanding scientists.

[www.gdch.de/gdch/eps/preise/awvh\\_dm.htm](http://www.gdch.de/gdch/eps/preise/awvh_dm.htm)

For the third time, the **European Young Chemist Awards** – one gold and two silver medals – will be bestowed upon the prize winners at the Congress closing ceremony on 2 September. These awards, sponsored by the Italian Chemical Society, are intended to highlight the excellent research being conducted by young scientists in the chemical sciences.

[www.scigiovani.it/](http://www.scigiovani.it/modules.php?name=EuYoungChemAward2010)

[modules.php?name=EuYoungChemAward2010](http://modules.php?name=EuYoungChemAward2010)

The **Heinrich Emanuel Merck Award**, in the amount of 15 000 Euro, was donated by Merck, Darmstadt, to promote analytical science. The 10th Heinrich Emanuel Merck Award ceremony will be held in the course of the 3rd EuCheMS Chemistry Congress.

[www.merck.de/en/](http://www.merck.de/en/)

[company/innovation/HEM\\_Award.html](http://company/innovation/HEM_Award.html)

The **Reaxys PhD Prize**, donated by the makers of the Reaxys Database, Elsevier, will be awarded for original and innovative research in organic, organometallic and inorganic chemistry. Three prize winners will receive a check for 2000 US-Dollar each and will be invited to present their research at the Winners' Symposium during the EuCheMS Chemistry Congress.

<http://prize.reaxys.com>



## View the Congress Blog

To keep informed on recent research and news regarding the Congress (travel grants, updates on registration, etc.) please visit our blog. Have a look and leave a comment!

[www.euchems2010.wordpress.com](http://www.euchems2010.wordpress.com)

## Read the Congress Newsletter

A newsletter keeps you informed about the EuCheMS Congress – facts, news and updates. To register for the newsletter please go to [www.euchems-congress2010.org/downloads.htm](http://www.euchems-congress2010.org/downloads.htm)

## Accommodation

Whether you prefer the historic Old Town or the trade fair / airport vicinity, Nürnberg has a hotel to suit your taste and budget. Nürnberg Convention and Tourist Office offers accommodation in a variety of hotels.

[www.euchems-congress2010.org/accommod.htm](http://www.euchems-congress2010.org/accommod.htm)

## Registration

You can register online 24 hours a day. Up to 20 July, standard fees apply: 500 Euro for members of EuCheMS societies, 230 Euro for student members or PhD-candidate members of EuCheMS societies (age limit 35), or 250 Euro for a one-day ticket (members of EuCheMS societies).

[www.euchems-congress2010.org/registration.htm](http://www.euchems-congress2010.org/registration.htm)

## Latest News

Concerning the participation, the congress organisers have reached their first interim target: As of 25 May more than 1450 scientists already registered for the 3rd EuCheMS Chemistry Congress. About 1700 abstracts have been submitted, which are to be evaluated by the Scientific Committee, chaired by François Diederich and Andreas Hirsch.



Old Town of Nürnberg. (photo: NürnbergMesse)

# Informing the public: the Congress and chemistry's social impact

Normally a scientific congress about chemistry is of little interest to the general public. But in the case of the EuCheMS Congress not only chemists from all over Europe but the German – and especially the Bavarian – person in the street is to be made aware of this most important European chemistry congress. The public is generally coming to view chemistry more as a trouble-shooter than a trouble-maker. The GDCh is encouraging this trend by informing the media in a series of advance press releases and a press conference at the opening of the Congress not only about scientific highlights but also about the impact of chemistry on human society.

Two special events are to attract public attention in Nürnberg. A barge called the MS Wissenschaft (MV Science) will proceed up the Rhine-Main-Danube Canal to Nürnberg, where it will moor from 1 to 5 September. The ship contains an exhibition and experiments on scientific energy research. That energy research calls for considerable chemical knowledge and expertise is no news to chemists but often comes as a surprise to the public. The ship will offer a good opportunity especially for younger people to learn about the close connection between energy and chemistry. Another mobile source of information for the public will be the Fraunhofer-Truck. On two levels 25 Fraunhofer In-



Inside the ship MS Wissenschaft: experiments on energy research. (photo: Ilja C. Hendel/Wissenschaft im Dialog)

stitutes will present exciting innovations in energy research and a number of interesting exhibits. You may ask why both barge and truck will highlight energy topics. One reason is that the German Minister of Education and Research has declared the "Future of Energy" to be the theme of the Year of Science 2010.

Renate Hoer

[www.wissenschaft-im-dialog.de/projekte/ms-wissenschaft.html](http://www.wissenschaft-im-dialog.de/projekte/ms-wissenschaft.html) (in German)  
[www.fraunhofer.de/en/index.jsp](http://www.fraunhofer.de/en/index.jsp)

### 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:** Wolfram Koch (Chair, Germany), Luis Oro (Spain), Giovanni Natile (Italy), Evelyn McEwan (EuCheMS Secretariat), Marie-Claude Vitorge (France), Paola Turano (Italy), Viktor Milata (Slovakia).  
**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 Nieuwenhuyse 4, B-1160 Brussels

<b>OBSAH</b>		<b>CONTENTS</b>	
<b>ÚVODNÍK</b>	661	<b>EDITORIAL</b>	661
<b>REFERÁTY</b>		<b>REVIEW ARTICLES</b>	
<b>Dekontaminační technologie využívající páry peroxidu vodíku</b>	662	<b>Decontamination Technology Utilizing Hydrogen Peroxide Vapour</b>	662
J. Švrček, P. Kačer, M. Kuzma, A. Marhoul, L. Pánek a L. Červený		J. Švrček, P. Kačer, M. Kuzma, A. Marhoul, L. Pánek, and L. Červený	
<b>Metoda dvourozměrné diferenční gelové elektroforézy (2-D DIGE) a její využití v proteomice</b>	671	<b>The Method of Two-Dimensional Differential Gel Electrophoresis and Its Application in Proteomics</b>	671
P. Vítámvás, K. Kosová, Z. Škodáček a I. T. Prášil		P. Vítámvás, K. Kosová, Z. Škodáček, and I. T. Prášil	
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>		<b>LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS</b>	
<b>Využití bioethanolu jako pohonné hmoty ve formě paliva E85</b>	677	<b>Utilization of Bioethanol in E85 Fuel</b>	677
Z. Mužíková, M. Pospíšil a G. Šebor		Z. Mužíková, M. Pospíšil, and G. Šebor	
<b>Enzymová a fluorescenční analýza polysacharidů izolovaných z ječmenu: vliv plísňové infekce a rozdíly odrůd</b>	684	<b>Enzymatic and Fluorescence Analysis of Polysaccharides Isolated from Barley Grains: The Influence of Mould Infection and Differences of Varieties</b>	684
A. Synytsya, E. Lhotáková, J. Čopíková a F. Kvasnička		A. Synytsya, E. Lhotáková, J. Čopíková, and F. Kvasnička	
<b>Enzymová příprava derivátů mastných kyselin s antimikrobiální aktivitou a jejich využití</b>	692	<b>Enzymatic Synthesis of Fatty Acid Derivatives with Antimicrobial Activity and Their Use</b>	692
T. Karlová, L. Poláková, J. Šmidrkal a V. Filip		T. Karlová, L. Poláková, J. Šmidrkal, and V. Filip	
<b>Analýza vysokopecních strusek optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací</b>	697	<b>Analysis of Blast Furnace Slags by Laser-Ablation Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma</b>	697
M. Pištěková, V. Otruba a V. Kanický		M. Pištěková, V. Otruba, and V. Kanický	
<b>RECENZE</b>	704	<b>BOOK REVIEWS</b>	704

**BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH  
SPOLEČNOSTÍ**

<b>Mechanismus heterogenně katalyzované hydrogenace nitrilů</b> Jiří Krupka	709
<b>Mikroreaktory a vývoj nových technologií</b> Jiří Hanika	724
<b>Ze života chemických společností</b>	727
<b>Odborná setkání</b>	727
<b>Anglické okénko, horké novinky z chemie</b>	730
<b>Akce v ČR a v zahraničí</b>	731
<b>Členská oznámení a služby</b>	732
<b>Střípky a klípky o světových chemících</b>	733
<b>Zprávy</b>	735
<b>Osobní zprávy</b>	740
<b>Výročí a jubilea</b>	745

**BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL  
SOCIETIES**

<b>Mechanism of The Heterogenously Catalyzed Hydrogenation of Nitriles</b> Jiří Krupka	709
<b>Microreactors and Development of New Technologies</b> Jiří Hanika	724
<b>From the Chemical Societies</b>	727
<b>Meetings and Conferences</b>	727
<b>English Column, Hot News from Chemistry</b>	730
<b>Meetings Calendar</b>	731
<b>Member Services and Announcements</b>	732
<b>Biographical Sketches of World Chemists</b>	733
<b>News</b>	735
<b>Personal News</b>	740
<b>Anniversaries and Jubilees</b>	745

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 104 (2010), čís./no. 7 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 134, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 120 • 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. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • 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: M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, M. Koman, J. Koubek, T. Míšek, 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: Rodomax s.r.o., Rezecká 1164, 549 01 Nové Město nad Metují; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2010 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 170 Kč, roční plně předplatné 2010 (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 CSCH 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: P. Holý • Dáno do tisku 23.6.2010.