

0.01 TAILOR-MADE SYNTHESIS OF BIOME-DICAL POLYMERS targeted^{1 3} HPMA

**JINDŘICH KOPEČEK
and PAVLA KOPEČKOVÁ**

Departments of Bioengineering, and of Pharmaceutics and Pharmaceutical Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, U.S.A.

1. Introduction

The synthesis, analysis, and characterization of biorecognizable polymers offers a great challenge. Energetically favorable interactions of polymer conjugates with recognition systems developed during evolution call for a high level of complementarity of the receptor and ligand structures. The characterization of the structure-property relationship of biorecognizable polymers requires an interdisciplinary approach. In addition to a detailed analysis of polymer structure, and characterization of their properties by physicochemical methods, a repertoire of sophisticated biological assays must be used to evaluate biological properties of the polymer conjugates. It is important to choose biological characterization methods which permit the correlation to be made between the chemical and supramolecular structures of the conjugates and their biological response. The principles of this approach to polymer design, synthesis, and characterization will be demonstrated with several examples including.

2. Targetable polymeric anticancer drugs

We have been systematically evaluating the potential of N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide (HPMA) copolymers as targetable anticancer drug carriers¹⁻⁵. These polymers conjugates have to be biorecognizable on two levels. First, on the cellular level at the plasma membrane to be internalized by a subset of cells by receptor-mediated endocytosis^{6,8}. Second, they have to be recognized intracellularly in the lysosomal compartment by enzymes to release the covalently bound drug^{9,11}. The relationship between their structure and biorecognition was evaluated. It is en-

couraging that clinical trial data with nontargeted¹² and HPMA copolymer conjugates⁴ seem to indicate their potential in human therapy.

Subcellular trafficking of conjugates. HPMA copolymer - anticancer drug (adriamycin (ADR), chlorin e₆) conjugates targeted with the monoclonal OV-TL16 antibody (Ab) or its fragment are studied as potential drugs for the treatment of ovarian carcinoma^{8,14}. The drug is bound to the polymeric carrier via an oligopeptide spacer at side chain termini. The intrinsic fluorescence of ADR allowed the use of confocal fluorescence microscopy to demonstrate the lysosomotropism of the Ab targeted conjugates and the cleavage of the tetrapeptide spacer (GFLG) *in vitro*. Two HPMA copolymer - Ab conjugates containing ADR coupled to polymer chains via a lysosomally degradable tetrapeptide side-chain (GFLG) or a non-degradable dipeptide (GG) were used. After incubation of the P(GFLG)-ADR-Ab conjugate (where P is the copolymer backbone) with ovarian carcinoma OVCAR-3 cells for 24 h, extensive staining of the nuclei was observed. No adriamycin was detected in the nuclei of OVCAR-3 cells after 24 h incubation with the non-degradable spacer containing conjugate, P(GG)-ADR-Ab; however, the lysosomes were stained by the conjugate. These results indicate that the targeted conjugates are taken up by cells and transported into the lysosomal compartment. In this compartment ADR is released from the degradable side-chains of the P(GFLG)-ADR-Ab conjugate and ultimately diffuses via the cytoplasm into the cell's nucleus.

Multidrug resistance. To test the hypothesis that HPMA copolymer bound anticancer drugs will be inaccessible to the ATP driven efflux pump, we have compared the internalization of the HPMA copolymer - ADR conjugates by normal (A2780) and ADR-resistant (A2780/AD) human ovarian cancer cell lines¹⁴. To mimic a therapeutic situation we compared the internalization of free ADR and ADR bound to the HPMA copolymer via a degradable bond (GFLG). The ratio of fluorescence in sensitive and ADR resistant cell lines was compared. The results demonstrated an increased intracellular concentration of polymer bound drugs in MDR cells when compared to free drug. After 2 h, the ratio of fluorescence in sensitive (A2780) and resistant (A2780/AD) cells of free ADR was about 5, whereas for P-(GFLG)-ADR it was only about 1.5. It is worth to mention that the kinetics of accumulation of conjugates in both cell lines were similar. We used the P(GG)-ADR conjugate

where ADR was coupled to the polymer backbone via a non-degradable side-chain to perform the kinetic study.

Combination chemotherapy and photodynamic therapy. It is well established that clinical treatment of cancer is performed in many cases by combination therapy^{16,17}. Combination clinical regimens produce clinical response rates of approximately 60-70 % and 5-year survivals of 10-20 %. Our recent experimental data support the hypothesis on the increased efficacy of combination chemotherapy and photodynamic therapy (PDT) in the treatment of cancer. On two cancer models, Neuro 2A neuroblastoma¹⁸ and human ovarian carcinoma heterotransplanted in the nude mouse¹⁴ we have shown that combination therapy with HPMA copolymer - anticancer drug (ADR and chlorin e₆) conjugates showed tumor cures which could not be obtained with either chemotherapy or PDT alone. Recent data with low molecular weight drugs support our hypothesis on the effectiveness of combined chemotherapy and PDT. It was shown that the cytotoxicity of anticancer drugs (including adriamycin) may be enhanced by PDT¹⁹.

Supramolecular structure of polymer-drug conjugates. An important factor influencing the biorecognition of the polymer conjugates are their solution properties²⁰. Formation of aggregates of the expansion of polymer coils influence biorecognition. Introduction of stimuli sensitive moieties, such as azobenzene²¹ or spiropyran²², into the structure of model macromolecules permits the evaluation of the influence of the supramolecular structure of polymer conjugates on their biorecognition. The results obtained correlated well with the biorecognition of HPMA copolymers containing side chains terminated in a leaving group by enzymes²³, as well as with the changes in the quantum yield of singlet oxygen formation of copolymers containing covalently bound photosensitizers at the side chain termini^{18,24}.

Optimization of targeting moieties. Nemerow et al.²⁵ identified a CD21 receptor binding epitope (EDPGFFN VE) corresponding to the N-terminus of the Epstein-Barr virus gp350/220 envelope protein which mediates virus attachment. We have shown that binding the nonapeptide to HPMA copolymer via a tetrapeptide sequence (GFLG) changes the biorecognition of the conjugate from (expected) B cells to T cells²⁶. HPMA copolymer - adriamycin conjugates containing the epitope were active in killing HSB-2 human T-cell leukemia cells in mice as detected by PCR analysis of mouse and human DNA content and by determining the survival time²⁷. It appears that such synthetic receptor binding epitopes have a potential as target-

ing moieties for water soluble polymeric drug delivery systems. An intramolecular antiparallel coiled coil containing a loop segment²⁸ as a recognition site is being used to determine the relationship between the structure of oligopeptides and their recognition by T cells. Histidine tags at the end of α -helices permit a spontaneous organization into supramolecular structures exposing the recognition sites at surfaces containing complexed Ni²⁺ ions. The formation of supramolecular structures exposing recognition sites at the solid - liquid interface will be studied in detail using physicochemical methods and incubation with CD21+ and CD21- cell lines. The results will provide a rationale for the tailor-made synthesis of new targetable drug delivery systems.

3. Biodegradable hydrogels

Oral delivery of protein and peptide drugs is the most desirable route. Barriers that limit the successful oral delivery of protein and peptides include, but are not limited to: a) low pH environment of the stomach, b) high proteolytic activity in the small intestine, and c) low penetration across the intestinal mucosa. In an attempt to circumvent the pH and enzymatic barrier, biodegradable and pH sensitive hydrogels containing both acidic comonomers and enzymatically degradable azoaromatic crosslinks for colon-specific delivery were studied. The hydrogels are based on biocompatible copolymers of N,N-dimethylacrylamide with N-tert.-butylacrylamide (to improve mechanical properties), acrylic acid (to induce pH sensitivity) and a crosslinking agent containing aromatic azo bonds susceptible to cleavage by azoreductase activity in the colon. Hydrogels were synthesized by crosslinking copolymerization²⁹, by crosslinking of polymer precursors³⁰, and by a polymer-polymer reaction³¹. The detailed structure of the networks, i.e., content of crosslinks, unreacted pendent groups, and intramolecular cycles were determined. It was shown that the biodegradation of the hydrogels by gastrointestinal enzymes depends on their detailed structure³².

4. Genetically engineered biomaterials

Traditional ways of biomaterials synthesis produced numerous materials with excellent properties. The intrinsic limitations of these synthetic pathways are the formation of materials containing defect structures, and possessing dis-

tribution in size as well as chemical composition. An area of interest is the creation of new protein based biomaterials by taking advantage of their unique chemistry, and our ability to design and control their chemical and physical properties. The rapidly developing genetic engineering technology provides powerful tools for producing tailor-made protein biomaterials with predetermined three-dimensional structures, because exact control of their structure, composition, and chain length can be achieved by manipulating the DNA sequence encoding the protein structure^{33,34}. We are studying the synthesis of new protein based biomaterials with predetermined three-dimensional structures in *E. coli*³⁵. These biomaterials contain the coiled coil peptide motif, one of the folding patterns of native proteins. This motif consists of two or more α -helices winding together and forming a superhelix. Its primary structure is characterized by a heptad repeating sequence in which the first and fourth are usually hydrophobic amino acid residues, while others are polar ones. The distinctive feature of the coiled coils is the specific spatial recognition, association, and dissociation of helices, making it an ideal model of protein biomaterials in which the higher structure may be predetermined by knowing the primary sequence. Consequently, various functional groups may be exactly positioned, allowing specific intermolecular interactions to occur. This approach is used for the synthesis of hybrid hydrogel networks with coiled coil based reversible cross-links and ordered assemblies at the solid-liquid interface exposing biorecognition sites³⁵.

We are indebted to our coworkers and friends at the University of Utah, Academy of Sciences of the Czech Republic, University of Keele, and many other Universities for collaboration, support, and friendship. The research was supported by grants from the National Institutes of Health - CA51578, GM50839, DK39544, University of Utah Research Foundation, Huntsman Research Foundation, Macromed, and Amgen.

REFERENCES

1. Kopeček J., in: *IUPAC Macromolecules* (Benoit H., Rempp P., ed.), p. 305. Pergamon Press, Oxford 1982.
2. Kopeček J., Cífková I., Rejmanová P., Strohalm J., Obereigner B., Ulbrich K.: *Makromol. Chem.* **182**, 1917(1981).
3. Kopeček J., Duncan R.: *J. Controlled Rel.* **6**, 315 (1987).
4. Kopeček J., Rejmanová P., Strohalm J., Ulbrich K., Říhová B., Chytrý V., Lloyd J. B., Duncan R.: *US Pat* 5,037883 (Aug. 6, 1991).
5. Putnam D., Kopeček J.: *Adv. Polym. Sci.* **122**, 55 (1995).
6. Říhová B., Kopečková P., Strohalm J., Rossmann P., Větvička V., Kopeček J.: *Clin. Immunol. Immunopathol.* **46**, 100(1988).
7. Duncan R., Kopeček J., Rejmanová P., Lloyd J. B.: *Biochim. Biophys. Acta* **755**, 518 (1983).
8. Omelyanenko V., Kopečková P., Gentry C., Shiah J.-G., Kopeček J.: *J. Drug. Targeting* **3**, 357 (1996).
9. Kopeček J., Rejmanová P., in: *Controlled Drug Delivery* (Bruck S. D., ed.), Vol. I, p. 81. CRC Press, Boca Raton, Florida 1983.
10. Rejmanová P., Pohl J., Baudyš M., Kostka V., Kopeček J.: *Makromol. Chem.* **184**, 2009 (1983).
11. Kopeček J.: *Biomaterials* **5**, 19 (1984).
12. Vasey P. A., Duncan R., Kaye S. B., Cassidy J.: *Eur. J. Cancer* **31A**, S193 (1995).
13. Seymour L. W., Ferry D. R., Boivin C., Julyan P., Doran J., David M., Anderson D., Christodoulou C., Young A. M., Hesselwood S., Kerr D. J.: *Proc. 8th International Symposium on Recent Advances in Drug Delivery Systems*, p. 132. Salt Lake City, February 24-27, 1997.
14. Peterson C. M., Lu J. M., Sun Y., Peterson C. A., Shiah J.-G., Straight R. C., Kopeček J.: *Cancer Res.* **56**, 3980 (1996).
15. Omelyanenko V., Gentry C., Kopečková P., Kopeček J.: *J. Controlled Rel.*, in press.
16. Lidor Y. J., O'Briant K. C., Xu F. J., Hamilton T. C., Ozols R. F., Bast Jr. R. G.: *J. Clin. Invest.* **92**, 2440(1993).
17. van Putten L. M.: *Cancer Treat. Rev.* **11** (Suppl. A), 19(1984).
18. Krinick N. L., Sun Y., Joyner D., Spikes J. D., Straight R. C., Kopeček J.: *J. Biomat. Sci., Polym. Ed.* **5**, 303 (1994).
19. Lanks K. W., Gao J.-P., Sharma T.: *Cancer Chemother. Pharmacol.* **35**, 17 (1994).
20. Kopeček J., Kopečková P., Koňák Č.: *J. Macromol. Sci., A - Pure Appl. Chem.*, in press.
21. Koňák Č., Kopečková P., Kopeček J.: *Macromolecules* **25**, 5451 (1992).
22. Rath R. C., Kopečková P., Kopeček J.: *Macromol. Chem. Phys.*, in press.

23. Ulbrich K., Koňák Č., Tuzar Z., Kopeček J.: *Makromol. Chem.* **188**, 1261 (1987).
24. Spikes J. D., Krinick N. L., Kopeček J.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **70**, 163 (1993).
25. Nemerow G. R., Houghten R. A., Moore M. D., Cooper N. R.: *Cell* **56**, 369 (1989).
26. Omelyanenko V., Kopečková P., Prakash R. K., Clemmens C., Ebert C. D., Kopeček J.: *Proc. 24th Int. Symp. on Controlled Release of Bioactive Materials*, Stockholm, June 15-19, 1997.
27. Prakash R. K., Kopeček I., Kopečková P., Omelyanenko V.: US Pat. Appl. 616,693 (March 15, 1996).
28. Myszka D. G., Chaiken I. M.: *Biochemistry* **33**, 2363 (1994).
29. Bröndsted H., Kopeček J.: *Biomaterials* **12**, 584 (1991).
30. Yeh P.-Y., Kopečková P., Kopeček J.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **32**, 1627 (1994).
31. Ghandehari H., Yeh P.-Y., Kopečková P., Kopeček J.: *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 965 (1996).
32. Yeh P.-Y., Kopečková P., Kopeček J.: *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 2183 (1995).
33. Capello J.: *Trends Biotechnol.* **8**, 309 (1990).
34. Tirrell J. G., Fournier M. J., Mason T. L., Tirrell D. A.: *Chem. Eng. News*, December 19, 1994, p. 40.
35. Wang C., Stewart R., Kopeček J.: unpublished data.

J. Kopeček and P. Kopečková (*Departments of Bioengineering, and Pharmaceutsand Pharmaceutical Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah, U.S.A.*): **Tailor-Made Synthesis of Biomedical Polymers**

The principles of the interdisciplinary approach to polymer design, synthesis and characterization are discussed. Selected examples such as targetable polymeric drugs, biodegradable hydrogels, and genetically engineered biomaterials are demonstrated.

0.02 SUBSTITUČNÍ EFEKTY V IZOLOVANÝCH MOLEKULÁCH¹

OTTO EXNER

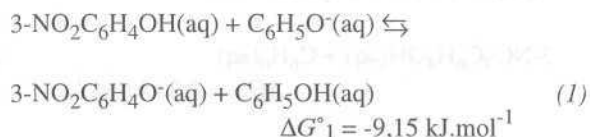
Ústav organické chemie a biochemie, Akademie věd České republiky, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6

V knihách anglické školy dnes klasických² patří substituční efekt mezi základní pojmy. Podle novějšího, poněkud přesnějšího rozboru³ je podstatou srovnání dvou molekul podobné struktury, obvykle se dá jedna odvodit od druhé náhradou vodíkového atomu substituentem. Za substituční efekt se pak považuje rozdíl hodnot nějaké pozorovatelné vlastnosti u obou látek, nejčastěji jde o rychlostní nebo rovnovážnou konstantu. Podle struktury substituentu i skeletu se pak rozlišuje, jde-li o efekt indukivní, mesomerní (resonance) nebo sterický, s případnou podrobnější klasifikací jako sterická zábrana resonance nebo hyperkonjugace. Tak se považuje například silnější kyselost chloroctové kyseliny ve srovnání s kyselinou octovou za projev indukivního efektu chloru, nebo vyšší rychlost nitrace fenolu ve srovnání s benzenem za důkaz mesomerního efektu hydroxyly. Nověji byla podána⁴ i daleko podrobnější klasifikace na nejméně sedm různých efektů. Z teoretického hlediska nemá detailní klasifikace valný význam: jednotlivé termíny zůstávají spíše slovním označením a zejména se nedá vysvětlit jak mohou jednotlivé efekty existovat v jedné molekule vedle sebe. Úspěšnější byla snaha vyčíslit tyto efekty kvantitativně bez ohledu na případný fyzikální smysl. Nejznámější jsou schemata se dvěma⁵ (Dual Substituent Parameter Treatment) popřípadě třemi^{6,7} parametry. Současná existence více efektů je při tom formální, rozhodující je možnost předpovědět pozorovatelné veličiny s určitou aproximací.

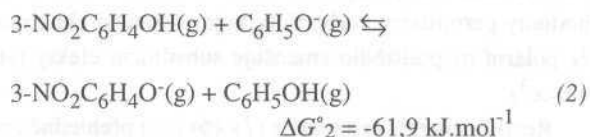
V naší práci jsme se soustředili spíše na termodynamickou stránku problému. Experimentální doklady pocházejí sice z různých oblastí, rozhodující význam však měly a mají rovnovážné a rychlostní konstanty stanovené ve vodě, vodných směsích a jiných silně polárních rozpouštědlech. Vznikají pak dvě zásadní otázky: 1) Do jaké míry je za jmenované efekty zodpovědné rozpouštědlo? 2) Jak se projevuje efekt ve výchozím a konečném, popřípadě ve výchozím a transitním stavu? Prvému problému byla již věnována pozornost (například byla zjištěna sterická zábrana solvatace⁸), druhý je v podstatě nový.

Obecný způsob řešení byl již naznačen a potřebné experimentální veličiny byly specifikovány a diskutovány z hlediska jejich spolehlivosti, přesnosti a dostupnosti⁹.

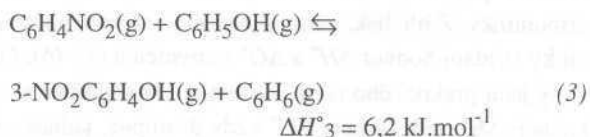
Zásadní význam mají rovnovážné konstanty, popřípadě příslušné reakční Gibbsovy energie AG° nebo reakční enthalpie AH° . U těchto veličin je možno dát substitučnímu efektu fyzikální smysl jasně definované termodynamické veličiny. Například u 3-nitrofenolu a fenolu je rozdíl jejich acidity vyjádřen isodesmickou rovnicí:



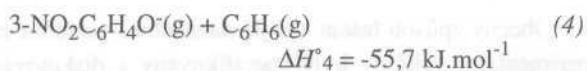
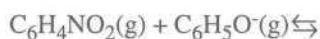
AG° této rovnice můžeme pokládat definičně za substituční efekt nitroskupiny. Otázku, jde-li o efekt čistě indukivní¹⁰ nebo uplatňuje-li se v malé míře i efekt mesomerní, můžeme přitom ponechat stranou; v souvislosti s rovnicí (1) je to otázka spíše nomenklaturní. Ionizační rovnováhy mohou být měřeny i v plynné fázi¹¹⁻¹³ (metoda Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance⁶). Porovnáním AG° rovnice (2) a (7) se pak zjistí, do jaké míry je efekt způsoben rozpouštědlem.



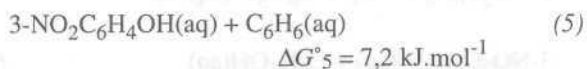
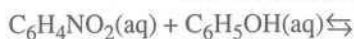
Pro řešení druhé otázky je nutné porovnat slučovací enthalpie dvou molekul, které nejsou isomerní. Zvolili jsme například reakci (3), která je rovněž isodesmická:



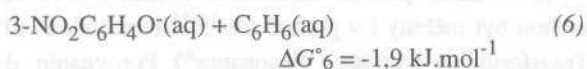
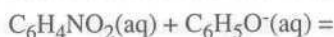
AH° této rovnice získáme ze slučovacích enthalpií $\Delta_f H^\circ$ všech zúčastněných látek a můžeme je pak pokládat za míru vzájemné interakce obou funkčních skupin v molekule nitrofenolu. V tomto případě jde o efekt destabilizující, nepřilíš výrazný. Sečtením rovnic (2) a (3) dostaneme rovnici (4), která ukazuje silný stabilizující efekt v aniontu v soulase s běžnými představami o indukivním efektu¹⁴.



Od rovnice (3) je možné přejít znovu do vodného prostředí, jsou-li známy solvatační enthalpie nebo Gibbsovy energie všech čtyř látek. Dostaneme rovnici (5). Srovnáním s rovnicí (3) vidíme, že vliv rozpouštědla na rovnováhu mezi nenabíjími molekulami je nepatrný.



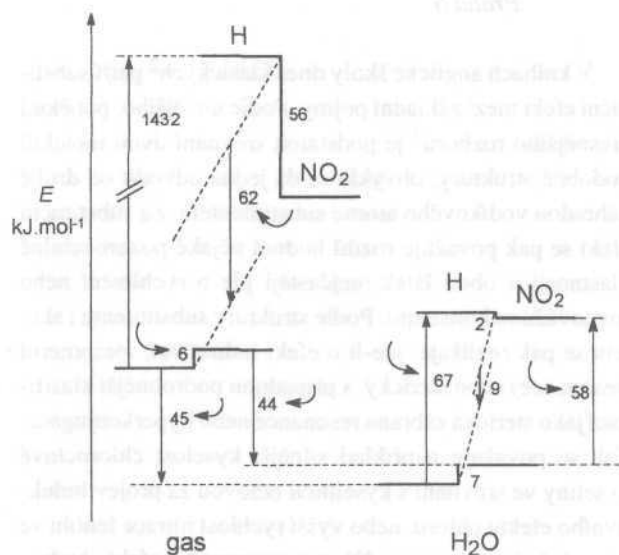
Konečně dosazením hodnot AG° pro ionizaci ve vodě (z příslušných pK) dostaneme pro interakci aniontu ve vodném prostředí:



Hodnoty ΔG° v rovnicích (6) a (4) liší se dramaticky, jak to kvalitativně předpovídá elektrostatická teorie¹⁴ podle hodnoty permitivity vody. Potvrzuje se známá zkušenost, že polární rozpouštědlo zmenšuje substituční efekty (atenuace³).

Rozdíly energií pro reakce (1)–(6) jsou přehledně znázorněny na obr. 1. Jednotlivé kroky celého postupu nejsou nové: ani použití isodesmických reakcí k vyhodnocení interakcí funkčních skupin^{12–15,17}, ani srovnání substitučních efektů v plynné fázi a ve vodě^{11,12,15}. V naší práci byly tyto kroky využity systematicky. Důležité jsou ještě dvě připomínky. Z hlediska termodynamiky může vzbudit námitky střídání hodnot AH° a AG° v rovnicích (1)–(6). Důvody jsou praktického rázu. V rovnici (3) používáme výhodněji ΔH° : jednak není ΔG° vždy dostupné, jednak přináší také složku entropie určenou pouze symetrií, která nemá s elektronickým či sterickým vlivem substituce nic společného. V korelační analýze se tato složka běžně odečítá pod názvem korekce na symetrické faktory¹⁵, avšak postup není vždy jednoznačný¹⁸. Hodnota ΔH° je jednoznačná vždycky. U ionizace v plynné fázi se experimentálně určuje AG° , ATT se počítá obvykle jen přibližnými metodami^{11,13,19}. U rovnic typu (3) pak obvykle vyjde $A77^\circ$

a AG° stejné nebo se jen nepatrně liší. Proto dáváme přednost AH° i u rovnice (4), ale předpokládáme, že by ΔG° bylo stejné, pokud by byla do něho zahrnuta korekce na symetrické faktory. Pro rovnici (6) je kritickou veličinou acidita ve vodě. Zatímco pK a tím i ΔG° se určují poměrně přesně, jsou hodnoty AH° zatíženy daleko větší chybou a často vůbec nespolehlivé¹⁵. Dáváme proto přednost AG° u rovnice (6) i u rovnice (5).



Obr. 1. Schematický energetický diagram k substitučnímu efektu nitroskupiny v 3-nitrofenolu, v plynné fázi a ve vodě, odpovídající rovnicím (1)–(6). Udané rozdíly energií v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ představují buď AH° nebo AG° . Zakřivené šipky označují experimentální vstupy, ostatní veličiny jsou z nich odvozeny

Druhá připomínka se týká dostupnosti potřebných experimentálních veličin a jejich chyb. Slučovací enthalpie $\Delta_f H^\circ$ byly brány ze dvou kritických sbírek^{20,21}, ale jsou k dispozici poměrně zřídka pro bifunkční deriváty. Udávaná chyba bývá pod $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ale ve starší literatuře může být ve skutečnosti daleko větší²⁰. S poměrně dobrými výsledky může být $\Delta_f H^\circ$ nahrazeno kvantově chemickými výpočty^{22,24}. Acidita v plynné fázi, ΔH_{acid} a $\Delta H_{\text{base}} = PA$, jsou obsaženy v referátech^{25–26} a byly systematicky zkoumány i u bisderivátů vhodných pro model substituent-funkční skupina⁶. Experimentální chyba bývá $0,4\text{--}0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, nepřináší tedy další nejistotu k danému $\Delta_f H^\circ$. Nejobtížněji dostupné jsou Gibbsovy energie solvace $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$. Nevelké sbírky dat²⁷ nejsou orientovány na vhodné sloučeniny. Experimentální chyba může být asi $0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vzhledem

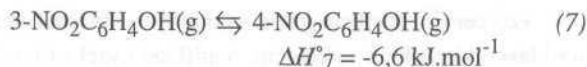
k malým hodnotám nemusí se dát poznat, zda je větší ΔH°_3 nebo ΔH°_5 . Hodnoty pK a k nim příslušné $\Delta G_{\text{acid}}(\text{aq})$ jsou ze všech nejpřesnější ($\pm 0,02$ až $0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a jsou k dispozici prakticky pro všechny látky rozpustné ve vodě²⁸. U špatně rozpustných dají se odhadnout z pK v 50 % ethanolu.

Podle uvedeného schematu jsme přezkoumali substituční efekty různého typu na modelových systémech, které jsou typické pro daný efekt. Postup byl v zásadě stejný, experimentální přístup jsme zaměřili vždy na ty veličiny, které v daném případě chyběly: acidity^{10-13,29,31} a basicity^{24,32} v plynné fázi, slučovací enthalpie³³ nebo kvantově chemicky počítané energie^{22,24}. V dalším přehledu jsou stručně uvedeny pouze konečné výsledky.

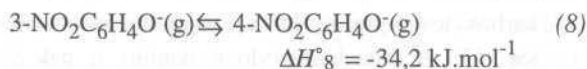
Induktivní efekt. Pro tento efekt jsou dobré důkazy^{9,34}, že je v různých systémech úměrný pro jednotlivé substituenty. Bylo proto možno studovat pohromadě různé systémy typické pro tento efekt: deriváty bicyklo[2.2.2]oktanu, kyseliny octové i některé aromatické *meta* deriváty, u nichž je konjugace substituentu zanedbatelná¹⁰ jako u 3-nitrofenolu znázorněném již na obr. 1. Hodnoty $\Delta_f H^\circ$ musily být v mnoha případech vypočteny²², a to zejména pro typické sloučeniny. U neutrálních molekul se pozoruje vesměs nevelký efekt substituentu (ΔH°_3). U větších molekul bicyklooktanových a benzenových derivátů bývá i menší než experimentální chyba¹⁵, ale u malých molekul chloroctové kyseliny nebo 2,2,2-trifluorethanolu má interakce ΔH°_3 patrnou hodnotu. Interpretace této veličiny je problematická³⁵. Nejspíše by mohla být klasifikována jako sterická, v každém případě nemá nic společného s induktivním efektem. Ten se silně projevuje v energiích iontů (ΔH°_4) a tím i v energii ionizace v plynné fázi (ΔH°_2), kde je podstatně silnější než u ionizace ve vodě (ΔH°_1). Potlačení substitučního efektu vlivem rozpouštědla (atenuace) způsobuje pokles na 12 až 59 % původního efektu v plynné fázi. Podle elektrostatické teorie je induktivní efekt popsán jako interakce iontu a dipólu v prostředí o určité „efektivní“ permitivitě¹⁴. Podle toho by attenuace měla být silnější u menších molekul, u nichž větší část silokřivek prochází rozpouštědlem. Skutečnost je spíše opačná: attenuace je nejmenší u 2,2,2-trifluorethanolu a u kyseliny chloroctové.

Mesomerní efekt. U mesomerního efektu neexistuje jednotná škála substitučních efektů: pořadí účinku různých donorů závisí na konjugovanému akceptoru a naopak³. Je tedy třeba vyšetřovat zvláště jednotlivé modelové systémy, které musí být přítom tak voleny, aby se pokud možno eliminoval současně přítomný efekt induktivní. Klasickým

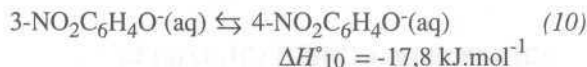
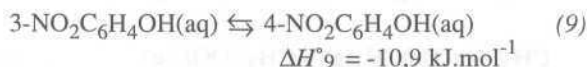
modelem jsou acidobasické vlastnosti *meta* a *para* derivátů benzenu. Základem analýzy je jednoduchá isomerisace:



Induktivní efekt není u obou isomerů zcela stejný¹⁰, ale v poměru asi 1:1.1. Je-li tento efekt podle rovnice (3) $6,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, vznikla by chyba asi 0,6, kterou je možno zanedbat; ΔH°_7 pak vyjadřuje mesomerii či konjugaci u *para* isomeru. Při ionizaci se konjugace značně zvýší podle očekávání teorie:

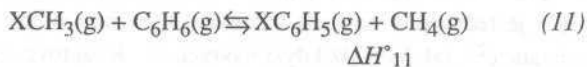


Ve vodném roztoku se konjugace neutrálních molekul mírně zvýší, konjugace aniontu se značně oslabí:



Atenuace vlivem rozpouštědla zde představuje asi 25 % v hodnotách acidity, ve srovnání se zmíněnými 12 % u induktivního efektu u podobných molekul. Rozbor tohoto jevu byl prováděn v pojmech korelační analýzy pomocí σ konstant (a bez rozlišení efektu v aniontu a v kyselině). Došlo se pak k chybnému závěru, že resonance je podporována solvatací³⁶ (Specific Substituent Solution Assisted Resonance). Správný závěr je, že resonance je solvatací oslabena, ale induktivní efekt je oslaben ještě více. Je to pochopitelné vzhledem k dislokaci náboje u mesomerního aniontu a tím jeho slabší solvataci.

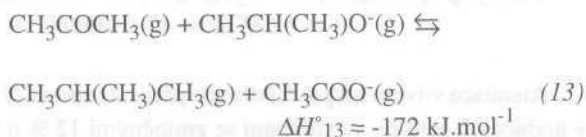
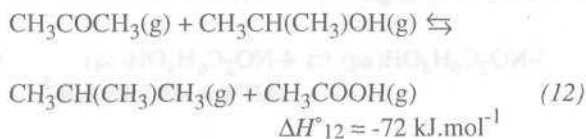
Na širším základě byl sledován jednoduchý model mesomerního efektu, který srovnává deriváty benzenu s deriváty methanu. Induktivní efekt není zcela eliminován; lepší je srovnání s deriváty terc.butyllovými, ale je pak menší počet dat.



Hodnoty ΔH°_{11} mohou sloužit jako míra substitučního efektu substituentů. Jsou vysoké v absolutní hodnotě pro klasické silné donory (OH -52,8, NH₂ -45,5), menší pro akceptory (NO₂ -15,6, COCH₃ -27,1), nejvyšší pro konju-

gované ionty (O^- -184, NH^- -202, $C = OH^+$ -86, NO_2H^+ -75). Pozoruhodná je zejména poslední skupina NO_2H^+ , jejíž silná konjugace se nedá jednoduše vyjádřit mesomerním vzorcem³². Celkem jsou výsledky v kvalitativním souhlase s klasickým výkladem, například kyselost fenolu je připisována mesomerii v jeho aniontu. Kvantitativně jsou některé výsledky méně pochopitelné, je jen velmi hrubý vztah mezi ΔH°_{11} a rezonančními konstantami σ_R .

Nedávná diskuse o příčinách kyselosti karboxylových kyselin (ve srovnání s alkoholy) se zabývá mesomerním efektem u dvou skupin přímo vázaných³⁷⁻³⁹. Překračuje tedy běžnou definici substitučního efektu. Isodesmická reakce³⁷, rovnice (72), dokazuje velmi silnou resonanci již v molekule karboxylové kyseliny, která je v aniontu ještě zesílena, rovnice (75). Acidita karboxylové skupiny je pak dána rozdílem těchto hodnot, určující je nízká energie aniontu.



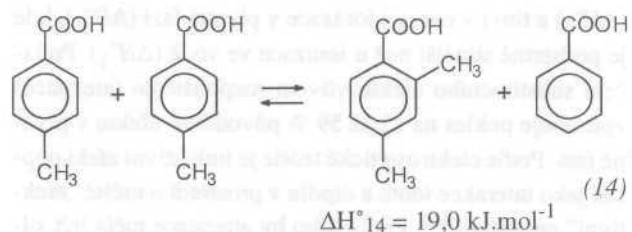
Opačné tvrzení³⁸, že příčinou kyselosti je vysoká energie molekuly kyseliny je založeno především na kvantově chemických výpočtech umělých fixovaných struktur. Diskuse není ukončena a uvádějí se další kvantově chemické argumenty³⁹.

Hyperkonjugace, efekt Bakerův-Nathanův. Experimentálně pozorovatelný stabilizující vliv alkylových skupin v *para* poloze na energii benzylových kationtů se označuje jako efekt Bakerův-Nathanův⁴⁰. Rozhodující je pořadí efektu alkylových skupin $Me > Et > i-Pr > t-Bu > H$. Obvyklá interpretace je hyperkonjugace vyjádřená vzorcem s jedním nevázaným atomem vodíku v methylové skupině². Při ionizaci v plynné fázi není efekt pozorovatelný a je tedy způsoben jen v roztoku sterickou zábranou solvatace²³, jak bylo již kdysi navrženo⁴¹. Kvantově chemické výpočty ukázaly, že hyperkonjugační vzorec naznačuje kvalitativně správně některé změny geometrických parametrů²³, ale nemá pozorovatelný vliv na energii.

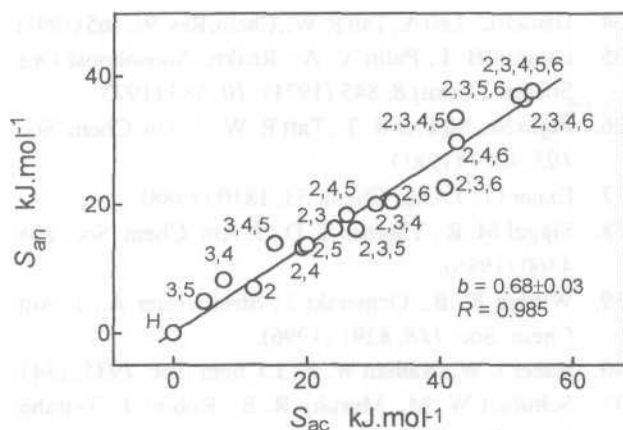
Sterická zábrana resonance. Sterické efekty rovněž nemají obecnější charakter a musí být zkoumány separátně na

jednotlivých modelových sloučeninách. Přezkoumali jsme nejprve koncept sterické zábrany resonance u aromatických sloučenin. U methylsubstituovaných benzoových kyselin jsme zjistili z acidit v plynné fázi¹³ a z IR spekter⁴² (v souhlase s konformací v krystalické fázi⁴³), že pouze 2,6-dimethylderiváty jsou v neplanární konformaci; jedna *ortho* methylová skupina k porušení koplanarity nestačí. Všechny isomery methylbenzoových kyselin lze rozdělit do dvou skupin s planární a neplanární konformací, tedy v rozporu s tradiční interpretací, která připisuje všem derivátům neplanární konformace s proměnlivým dihedrálním úhlem ϕ . U methylsubstituovaných anilinů nestačí ani dvě *ortho* methylové skupiny k porušení koplanarity, která nastává teprve u 2,N,N-trimethylanilinu²⁴. Všechny případy popsané sterické zábrany resonance by tedy měly být přezkoumány, jaká je skutečná konformace a zda zvýšení energie odpovídá předpokládané energii resonance. Teorie o proměnném úhlu ϕ je založena na klasické interpretaci UV spekter⁴⁴ aromatických ketosloučenin. Teorie je patrně chybná, zcela jistě je však chybné její rozšíření na různé aromatické sloučeniny.

Sterický efekt. V serii polymethylbenzoových kyselin byly vyčísleny substituční efekty u neutrálních molekul i u aniontů, a to u všech isomerů, planárních či neplanárních³¹. Efekt substituentů není ovšem jen sterický. K přibližnému výpočtu sterického podílu byl použit osvědčený jednoduchý trik: sterický efekt se uvažuje jen pro polohu *ortho* a polární, nesterické efekty se považují za stejné v poloze *ortho* jako *para*. Například u kyseliny 2,4-dimethylbenzoové může být čistě sterický efekt (dvou methylů na karboxylovou skupinu) vyjádřen rovnicí:



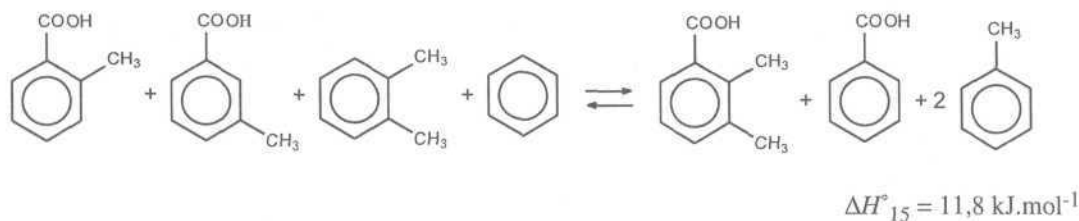
I takto jednoduše vyjádřený aproximativní sterický efekt má zřejmě fyzikální smysl a je přibližně správný i ve smyslu kvantitativním. Definujeme-li jej stejně jako v rovnici (14) i pro anionty, získáme hodnoty přibližně úměrné³¹ (obr. 2). Podle tohoto grafu je tedy sterický efekt u aniontů karboxylových kyselin úměrný efektu u kyselin samotných, ale je oslaben asi na dvě třetiny. Zbývající jedna třetina se pak projevuje v účinku na kyselost. Na první pohled není zřejmé, proč by sterická interakce methylové



Obr. 2. Závislost odhadnutých sterických efektů S_{ac} methylových skupin v polymethyl substituovaných benzoových kyselinách (osa x) a sterických efektů v jejich aniontech S_{an} (osa y) podle³¹. Body pro 3- a 4-methylbenzoové kyseliny jsou podle definice totožné s bodem H (0,0)

skupiny s karboxylem měla být silnější než s karboxylátovým aniontem. Rešerši v Cambridgeské strukturální databázi nebyly nalezeny signifikantní rozdíly v geometrii skupin COOH a COO⁻. U *ortho* substituovaných kyselin však dochází k větším deformacím v benzenovém jádře, například k prodloužení vazby C(1)-C(2), než u jejich aniontů. Dalo by se říci, že skupina COOH je stejně velká jako COO⁻, ale méně deformovatelná. Pro bezpečné posouzení však dosud chybí rentgenová strukturální analýza jedné kyseliny a k ní příslušné soli. Ve vodném roztoku zmenšují se primární sterické efekty daleko méně než indukční nebo mesomerní³⁰.

Buttressing effect (BE). Tímto názvem⁴⁵ byl označen dodatečný nevelký sterický vliv druhého substituentu, působící zprostředkovaně, jako u kyseliny 2,3-dimethylbenzoové, která je silnější kyselina než 2,5-dimethylbenzoová. Studium acidit v plynné fázi³⁰ umožnilo definovat BE obecněji jako nadbytečnou energii trisderivátu, která přesahuje hodnotu odhadovanou na základě bisderivátů. Pokud má být tato definice vyjádřena isodesmickou rovnicí, jde o rovnici dosti složitou, která znázorňuje konstrukci trisderivátu z jednotlivých bisderivátů. Například pro jmenovanou kyselinu 2,3-dimethylbenzoovou:



Tímto postupem byly zjištěny³⁰ nezanedbatelné hodnoty BE i u vzdálenějších substituentů mimo *ortho* polohu, které si nelze představit podle Stuartových-Brieglebových modelů, ale které nepochybně existují. Jsou výrazné zejména pro $\Delta_f H^{\circ}$ v plynné fázi a postupně se zmenšují u ΔH_{acid} a zejména vlivem rozpouštědla. U kyselin ve vodě se potom dá BE pozorovat jen v klasických případech sousedních substituentů.

Souhrně lze říci, že u izolovaných molekul (v plynné fázi) se většinou pozorují substituční efekty s větší intenzitou než ve vodných roztocích, popřípadě se objeví efekty nepozorovatelné v roztoku. Méně často jsou některé efekty způsobeny pouze rozpouštědlem a v plynné fázi neexistují. V několika bodech je tedy třeba výklady z učebnic opravit, většinou však byly postulovány s velkou předvídatostí.

LITERATURA

- Grant č. 203/96/1658, Grantová agentura ČR.
- Ingold C. K.: *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, kap. II-7, XIII-46. Cornell University Press, New York 1953.
- Exner O.: *Correlation Analysis of Chemical Data*, kap. 2.2 a 4.3. Plenum Press, New York 1988.
- Katritzky A. R., Topsom R. D.: *J. Chem. Educ.* **48**, 427(1971).
- Ehrenson S., Brownlee R. T. C., Taft R. W.: *Prog. Phys. Org. Chem.* **10**, 1 (1973).
- Taft R. W., Topsom R. D.: *Prog. Phys. Org. Chem.* **16**, 1(1987).
- Charton M.: *Prog. Phys. Org. Chem.* **16**, 287 (1987).
- Brown H. C., McDaniel D. H., Hafliger O., v knize: *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Braude E. A., Nachod F. C., ed.), str. 567. Academic Press, New York 1955.
- Exner O.: *Org. Reactivity (Tartu)* **29**, 1 (1995).
- Decouzon M., Exner O., Gal J.-F., Maria P.-C: *J. Phys. Org. Chem.* **7**, 615 (1994).
- McMahon T. B., Kebarle P.: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2222(1977).
- Pross A., Radom L., Taft R. W.: *J. Org. Chem.* **45**, 818(1980).

13. Decouzon M.L., Ertl P., Exner O., Gal J.-F., Maria P.-C.: J. Am. Chem. Soc. 775, 12071 (1993).
14. Exner O., Friedl Z.: Prog. Phys. Org. Chem. 19, 259 (1993).
15. Exner O.: Prog. Phys. Org. Chem. 18, 129 (1990).
16. Exner O.: J. Org. Chem. 53, 1810 (1988).
17. Mautner M., Sieck L. W.: J. Am. Chem. Soc. 705, 2956 (1983).
18. Exner O.: Chem. Listy 87, 473 (1993).
19. Bartmess J. E., Scott J. A., McIver R. T.: J. Am. Chem. Soc. 707, 6046 (1979).
20. Bureš M., Holub R., Leitner J., Voňka P.: *Thermochemické veličiny organických sloučenin*. Ediční středisko VŠCHT, Praha 1992.
21. Domalski E. S., Hearing E. D.: J. Phys. Chem. Ref. Data 22, 805 (1993).
22. Exner O., Nauš P., Čársky P.: nepublikované výsledky.
23. Exner O., Böhm S.: J. Chem. Soc, Perkin Trans. II, 7997.
24. Böhm S., Decouzon M., Exner O., Gal J.-F., Maria P.-C.: J. Org. Chem. 59, 8127 (1994).
25. Lias S. G., Liebman J. F., Levin R. D.: J. Phys. Chem. Ref. Data 13, 695 (1984).
26. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F., Holmes J. L., Levin R. D., Mallard W. G.: J. Phys. Chem. Ref. Data 77, Suppl. 1 (1988).
27. Abraham M. H., Andonian-Haftvan J., Whiting G. S., Leo A., Taft R. S.: J. Chem. Soc, Perkin Trans. II, 1994, 1777.
28. *Tablitsy konstant skorosti i ravnovesiya geteroliticheskikh organicheskikh reaktsii* (Palm V. A., ed.), svazek 1/I, 1 Supl. VINITI, Moskva 1975, 1989.
29. Decouzon M., Exner O., Gal J.-F., Maria P.-C., Waisser K.: J. Phys. Org. Chem. 7, 511 (1994).
30. Decouzon M., Exner O., Gal J.-F., Maria P.-C.: J. Chem. Soc, Perkin Trans. II, 7996, 475.
31. Decouzon M., Gal J.-F., Maria P.-C., Böhm S., Jiménez R., Roux M. V., Exner O.: New J. Chem. 21, (1997).
32. Maria P.-C., Leito I., Gal J.-F., Exner O., Decouzon M.: Bull. Soc. Chim. Fr. 132, 394 (1995).
33. Jiménez P., Roux M. V., Kulhánek J., Exner O.: Struct. Chem. 7, 375 (1996).
34. Hansch C., Leo A., Taft R. W.: Chem. Rev. 91, 165 (1991).
35. Istomin B. I., Palm V. A.: Reakts. Sposobnost Org. Soedin. (Tartu) 8, 845 (1971); 70, 583 (1973).
36. Fujio M., McIver R. T., Taft R. W.: J. Am. Chem. Soc. 103, 4017 (1981).
37. Exner O.: J. Org. Chem. 53, 1810 (1988).
38. Siggel M. R., Thomas T. D.: J. Am. Chem. Soc. 108, 4360 (1986).
39. Wiberg K. B., Ochterski J., Streitwieser A.: J. Am. Chem. Soc. 118, 8291 (1996).
40. Baker J. W., Nathan W. S.: J. Chem. Soc. 1935, 1841.
41. Schubert W. M., Murphy R. B., Robins J.: Tetrahedron 17, 199 (1962).
42. Exner O., Fiedler P.: Org. Reactivity (Tartu) 29, 7 (1995).
43. Tinant B., Declercq J.-P., Van Meerssche M., Exner O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 301 (1988).
44. Braude E. A., Sondheimer F., Forbes W. F.: Nature 775, 117 (1954).
45. Westheimer F. H., v knize: *Steric Effects in Organic Chemistry* (Newman M. S., ed.), str. 523. John Wiley & Sons, New York 1956.

O. Exner (Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Substituent Effects in Isolated Molecules

The classical concepts of substituent effects were reinvestigated and recalculated for isolated molecules using the principle of isodesmic reactions. The necessary experimental quantities were enthalpies of formation and acidities or basicities in the gas phase. Most of the familiar effects were present with greater intensity than in solvents (inductive effect), some effects were revealed which could not be observed in solution chemistry at all (buttressing effect). On the other hand some others are due only to solvent effects and can be classified as steric hindrance to solvation (Baker-Nathan effect). Inductive effects are present essentially in the anions or cations. Steric effects are present both in ions and neutral molecules: the effect on ionization is done by the difference.

0.03 DEHYDROAMINO ACID DERIVATIVES CONTAINING HETEROCYCLIC RINGS: SYNTHESIS, TRANSFORMATIONS AND STRUCTURAL INVESTIGATION

MARIJAN KOČEVAR

*Faculty of Chemistry and Chemical Technology,
University of Ljubljana, Aškerčeva 5, 1000
Ljubljana, Slovenia*

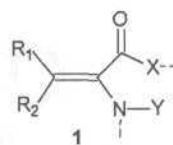
Amino acids are not regarded only as important building blocks for peptides and proteins, but are also enjoying an unprecedented renaissance in practically all disciplines of chemistry, biochemistry, biology and medicine. They are used in the synthesis of pharmaceuticals, agricultural products, the food industry and material science. Recent development in the understanding of enzyme mechanisms, protein conformations and properties related to molecular recognition, protein-nucleic acid interactions and other regulatory interactions with proteinogenic amino acids have opened up new possibilities for the design of numerous proteinogenic and nonproteinogenic materials and have placed amino acid chemistry at the forefront of modern chemistry¹.

In addition to α -amino acid derivatives there are in the nature also several β - and higher homologous amino acids as well as unsaturated amino acid derivatives. Among them there is a group of amino acid derivatives with C=C double bond in α,β -position, called α,β -didehydroamino acid (α,β -DDAA) derivatives (1). The members of this class can be found in different natural materials, such as peptide hormones, microbial metabolites, pigments, etc. Many of them include heterocyclic rings in their structure. For example, leptosphaerin has been isolated from a kind of marine microorganism, lavendomycin was obtained from the fungi *Streptomyces* and polypeptide antibiotic nisin is produced by *Streptococcus lactis*. α,β -DDAA derivatives exhibit various activities: some of them are antibiotics, lavendomycin is active against Gram-positive bacteria, nisin is used as food preservative, capreomycin possess strong tuberculostatic properties, etc. From the synthetic point of view the α,β -double bond in amino acid derivatives represents, in addition to the amino and carboxy groups, the third highly reactive function in the molecule¹⁻⁵.

The aim of this report is to present our recent and ongoing research work in the field of amino acid derivati-

ves^{6,25}, with the emphasis on nonproteinogenic α,β -DDAA derivatives containing heterocyclic rings in their structure. The main part of our work in this field was devoted to the synthesis and transformations of pyran-2-one ring containing systems. There are several reasons why we are interested in such systems. 2H-Pyran-2-ones and fused pyran-2-ones are important biologically active compounds and synthons for organic synthesis²⁶. Recently, rapid progress has been done in the field of 2H-pyran-2-ones, 2H-1-benzopyran-2-ones and related quinolinones due to the introduction of several drug-receptor binding models, which enabled a systematic and rational design of novel inhibitors of various enzymes, such as HIV protease^{27a} and DNA girase or topoisomerase^{27b-c}. 5,6,7,8-Tetrahydro-2H-1-benzopyran-2-ones and 2-oxo-2H-pyran-5-carboxylates possess a wider variety of activities, such as antiarrhythmic, antiinflammatory, anesthetic, analgesic and antiplatelet, etc^{28a-b}. Therefore, an important task of modern organic synthesis is to provide selective transformations, which convert lead compounds into the desired products in high yields.

For the preparation of 2H-pyran-2-ones and fused pyran-2-ones we developed a simple and general one-pot method starting from various mono- or diactivated carbonyls 2 (1,3-diketones, β -ketoesters, cyclic 1,3-diketones, heterocyclic 1,3-diketones or their tautomers, monoactivated methyl ketones, cyclic monoketones, etc), N-acylglycines 3 (hippuric acid, aceturic acid, heteroarylcarbonylglycines) and one-carbon synthons (triethyl orthoformate, diethoxymethyl acetate, N,N-dimethylformamide dimethyl acetal) in the presence of a large excess of acetic anhydride (Scheme 1). By the application of several procedures of this method, we prepared a variety of pyran-2-one containing heterocyclic systems. In the simplest procedure, the starting compounds were mixed together in equimolar amounts and after heating of the reaction mixture for 4 h at 70-100 °C the corresponding products were isolated in reasonable yields. Some other modifications of this method were used in order to avoid the formation of by-products and to improve the yields of desired products. Employing this methodology we prepared the corresponding 2H-pyran-2-ones 7, 5-oxo-



X = O, NH

Y = H, CHO, MeCO, ArCO, CO₂R

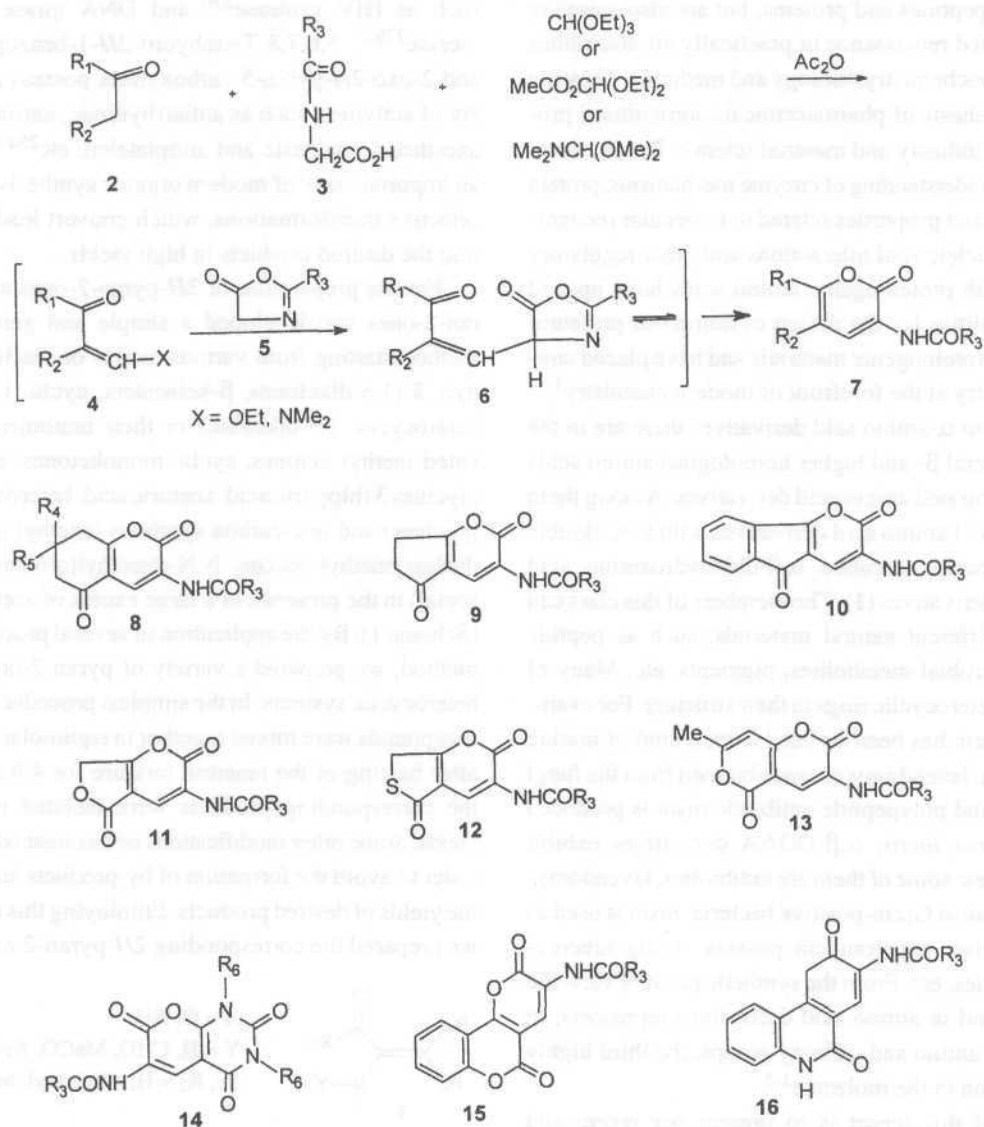
R₁, R₂ = H, alkyl, aryl, heteroaryl, tetc.

Structure 1

-5,6,7,8-tetrahydrocoumarins **8**, 6,7-dihydrocyclopenta[*b*]pyran-2,5-diones **9**, indeno[1,2-*b*]pyran-2,5-diones **10**, furo[3,4-*b*]pyrans **11**, thieno[3,4-*b*]pyrans **12**, pyrano[4,3-*b*]pyrans **13**, pyrano[2,3-*d*]pyrimidine-2,4,7-triones **14**, pyrano[3,2-*c*]benzopyrans **15** and pyrano[3,2-*c*]quinolines **16** (ref.^{8,10-12,18,22}). For comparison, some of the described derivatives were also prepared by Behringer-Falkenberg's method²⁹ starting from carbonyls and 4-ethoxymethylene-2-phenyl-5(4*H*)-oxazolone in ethanol in the presence of triethylamine^{8,12}. The main advantage of our one-pot methodology is the fact that one can avoid the synthesis of the ethoxymethyleneoxazolone derivatives.

We investigated the reactivity of 5,6,7,8-tetrahydro-

2*H*-1-benzopyran-2,5-diones **17** and some related systems towards nitrogen-containing nucleophiles, which can react either with the lactone ring or with the 5-oxo group (Scheme 2). As expected, compounds **17** were transformed by the action of ammonia, hydroxylamine, various amines, amino acids, hydrazine and *N,N*-dimethylhydrazine to the quinoline derivatives **18** (ref.^{9,16,19}). On the other hand, hydrazides, phenylhydrazines and heterocyclic hydrazines convert benzopyran-2,5-diones **17** selectively into 5-hydrazonobenzopyrans **19** (ref.²³⁻²⁵). These reactions were carried out in absolute ethanol under the influence of acidic catalysts (BF₃·Et₂O or *p*-toluenesulfonic acid, Method A). The hydrazones, when treated with a mixture of ethanol,

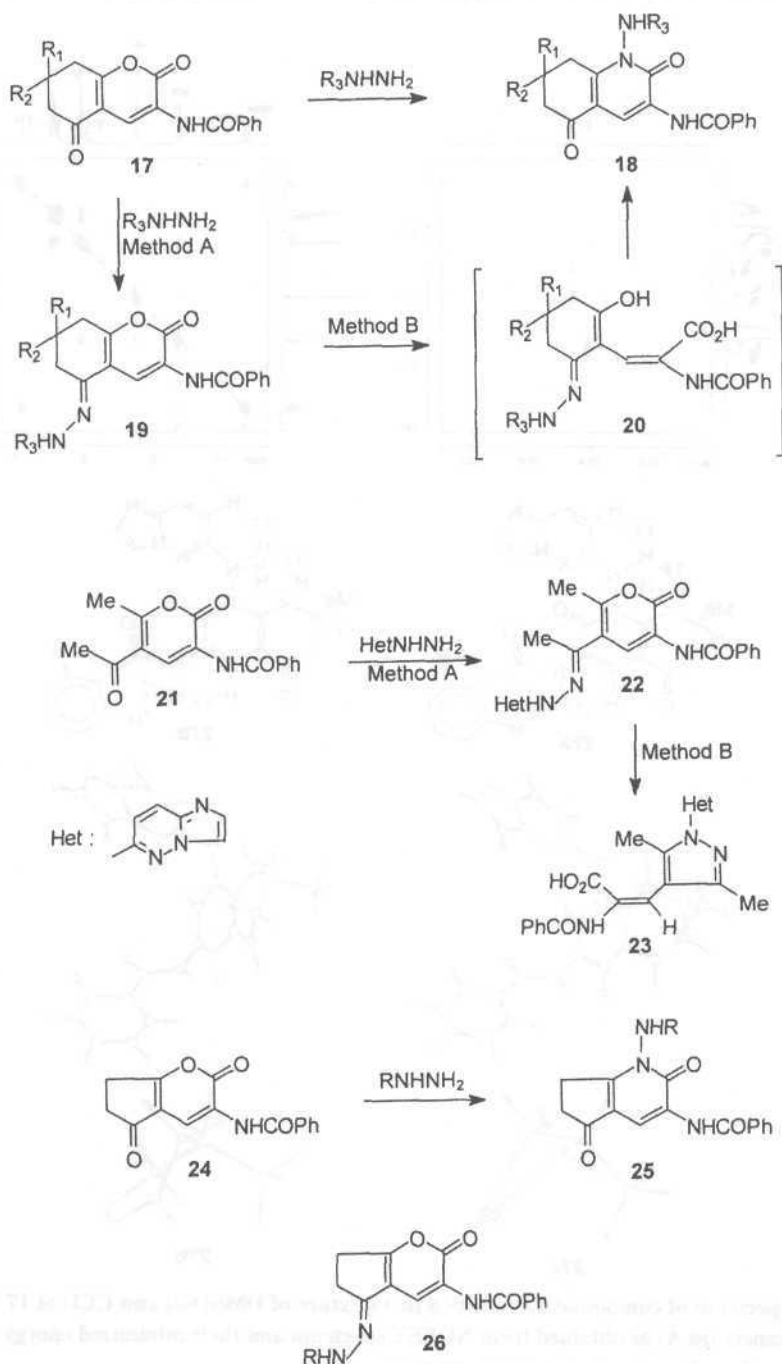


Scheme 1

water and triethylamine (Method B), were selectively converted to the corresponding quinoline-2,5-diones **18** via an open-ring intermediate **20**. An extension of the Method A to 2*H*-pyran-2-one derivative **21** gave similar result with a heterocyclic hydrazine and the hydrazone **22** was obtained under acidic conditions. The application of the Method B to the hydrazone **22** resulted in the pyrazole derivative **23** formation²³. We also performed reactions of cyclop-

ta[*b*]pyran-2,5-dione derivative **24** with some nitrogen-containing nucleophiles and obtained the corresponding fused pyridines **25** as the only products²⁵.

The dissimilar behavior of these systems stimulated us to calculate heats of formation of some hydrazone/fused pyridinone product pairs²⁵. The geometries of all studied compounds were completely optimized at the semiempirical Hartree-Fock level using program package Spartan



Scheme 2

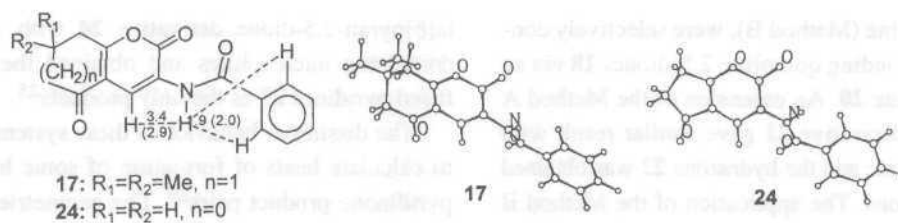


Fig. 1. Structures of compounds 17 and 24 with interatomic distances given in Å (for 24 in parenthesis) as obtained from NOESY spectra in $DMSO-d_6$ at 25 °C and their minimized energy structures obtained by using these distances

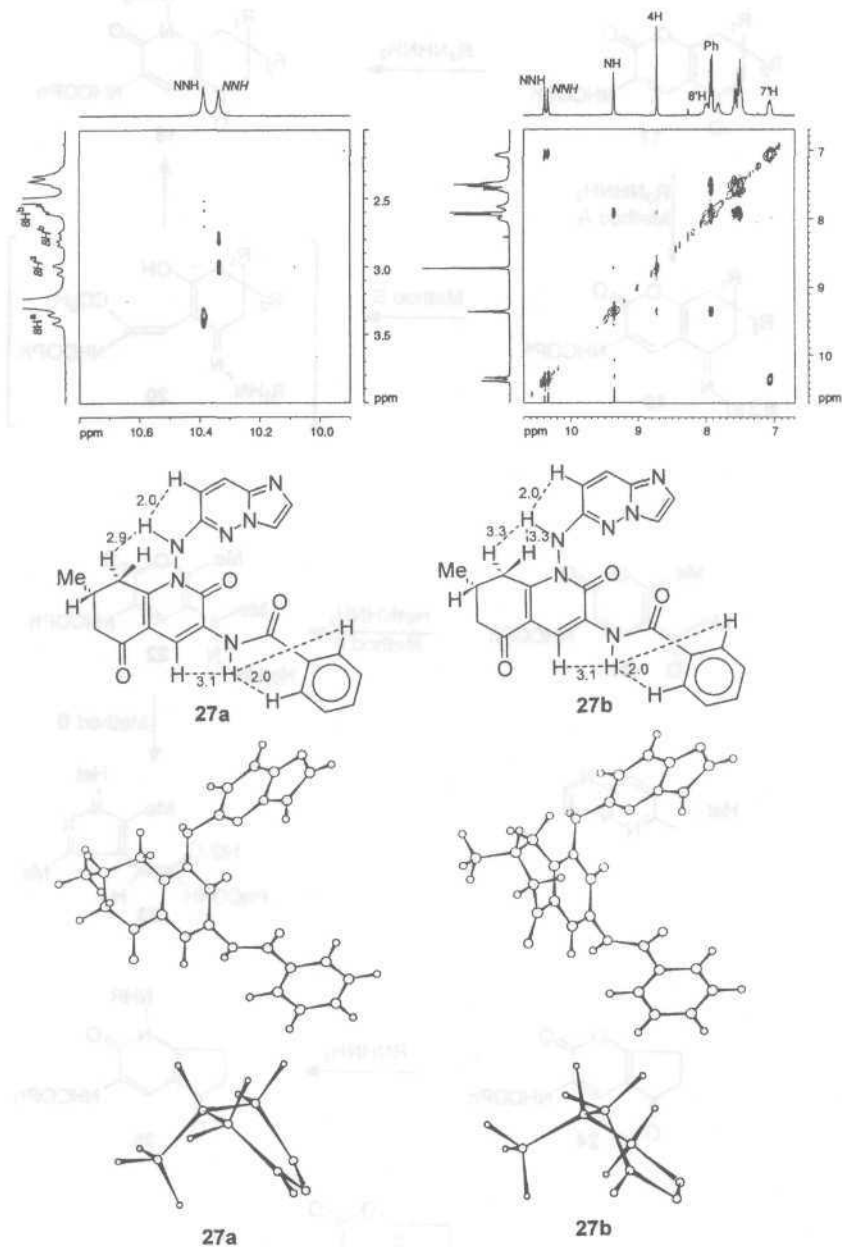


Fig. 2. Parts of ROESY spectrum of compound 27 recorded in a mixture of $DMSO-d_6$ and CCl_4 at 17 °C, conformers 27a and 27b with interatomic distances (in Å) as obtained from NOESY spectrum and their minimized energy structures. Structures of the cyclohexenone ring of both conformers are also given separately

and standard AM1 parameters. The starting structural data were taken from the X-ray structure of the dimethyl derivative 17 ($R_1=R_2=Me$)¹³. We also determined the solution structures of derivative 17 and of the cyclopenta[*b*]pyran derivative 24 by measuring NOE distance restraints in DMSO-*d*₆. The NOE distances were subsequently applied to limit the torsional conformational degrees of freedom. In the cyclopenta[*b*]pyran-2,5-dione series the calculation revealed that the obtained products 25 are thermodynamically favored over the hypothetical hydrazone isomers 26 by 4-5 kcal.mol⁻¹. When the calculation was performed in the benzopyran-2-one series, based either on the X-ray or the solution structure of the starting compound, it revealed that the obtained products 19 are generally of higher thermodynamical stability than isomers 18. Although the reaction courses are not always controlled by the thermodynamic parameters, such computation based on the structure of the starting compound might be useful tool in predicting the reactivity of these systems. The method is specially suitable for systems yielding only one type of products^{19,25}.

Hydrazones 19 and 22 might exist in several tautomeric forms, as hydrazones, ene-hydrazines or azo forms, and as (*Z*)- or (*E*)-isomers. The appearance of several rotamers around exocyclic single bonds and conformations of the substituted cyclohexene ring could also be possible. Therefore, the structures of some hydrazones as well as some quinolines were studied in more detail by 2D NMR technique^{23,24}. The studies revealed (*7*?)-configuration of the hydrazone double bond and in some cases also the presence of different conformers. In the case of the quinoline derivative 27 it has been shown that fused cyclohexenone ring exists as a mixture of two conformers (Figure 2). In the first conformer (27a), we observed the NOE cross-peak of the *NNH* with only one hydrogen atom of the 8-CH₂ group. In contrast, in the second conformer (27b) distances to both hydrogens were observed and calculated on the basis of NOESY and ROESY experiments²⁴.

The presented selective transformations may be useful in the design of novel potentially biologically active compounds. The conformational analysis of these type of compounds has shown that the solution structure can differ from the X-ray structure in practically all flexible parts of the system. This fact may be important, when searching for stereochemical requirements for binding of such or related systems to the receptors.

/ am grateful to all of my coworkers, whose names appear in the references cited; their efforts made this

presentation possible. The financial support of our work by the Ministry of Science and Technology of Slovenia is gratefully acknowledged. I also thank Dr. Tomaž Šolmajer (National Institute of Chemistry) for the elaboration of modeled structures.

REFERENCES

1. (a) Williams R. M.: *Synthesis of Optically Active α -Amino Acids*. Pergamon Press, Oxford 1989. (b) Barrett G. C: *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids*. Chapman and Hall, London 1985.
2. Wagner I., Musso H.: *Angew. Chem.* 95, 827 (1983).
3. Schmidt U., Haeusler J., Oehler E., Poisel H.: *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* (Hertz W., Grisebach H., Kirby G. W. ed.), Vol. 37, p. 251. Springer Verlag, Wien 1979.
4. Tišler M., Kolar P.: *Adv. Heterocycl. Chem.* 64, 1 (1995).
5. (a) Schmidt U., Lieberknecht A., Wild I: *Synthesis*, 159 (1988). (b) Jung G.: *Angew. Chem.* 103, 1067 (1991).
6. Kočevar M., Polanc S., Verček B., Tišler M.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 707, 366 (1988).
7. Dobnikar M., Kočevar M., Polanc S., Tišler M., Verček B.: *Heterocycles* 29, 281 (1989).
8. Kočevar M., Polanc S., Tišler M., Verček B.: *Synth. Commun.* 19, 1713 (1989).
9. Kočevar M., Polanc S., Tišler M., Verček B.: *Heterocycles* 30, 227 (1990).
10. Kepe V., Kočevar M., Polanc S., Verček B., Tišler M.: *Tetrahedron* 46, 2081 (1990).
12. Kočevar M., Polanc S., Verček B., Tišler M.: *Liebigs Ann. Chem.* 501 (1990).
12. Kepe V., Kočevar M., Petrič A., Polanc S., Verček B.: *Heterocycles* 33, 843 (1992).
13. Leban I., Kočevar M., Verček B.: *Acta Cryst. C* 49, 343 (1993).
14. Kepe V., Kočevar M., Polanc S.: *Heterocycles* 35, 955 (1993).
15. Kočevar M.: *J. Heterocyclic Chem.* 31, 265 (1994).
16. Anžič B., Kočevar M., Polanc S.: *J. Heterocyclic Chem.* 31, 1305 (1994).
17. Kočevar M., Mihorko P., Polanc S.: *J. Org. Chem.* 60, 1466 (1995).
18. Kepe V., Kočevar M., Polanc S.: *Heterocycles* 41, 1299 (1995).
19. Trebše P., Polanc S., Kočevar M., Šolmajer T.: *Heterocycles* 43, 809 (1996).

20. Košmrlj J., Kočevar M., Polanc S.: *Synlett*, 652 (1996).
21. Kočevar M.: *Acta Chemica Slovenica* 43, 143 (1996).
22. Kepe V., Kočevar M., Polanc S.: *J. Heterocyclic Chem.* 33, 1707 (1996).
23. Trebše P., Polanc S., Kočevar M., Šolmajer T., Golič Grdadolnik S.: *Tetrahedron* 53, 1383 (1997).
24. Golič Grdadolnik S., Trebše P., Kočevar M., Šolmajer T.: *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, in press.
25. Trebše R., Recelj B., Lukanc T., Golič Grdadolnik S., Petrič A., Verček B., Šolmajer T., Polanc S., Kočevar M.: *Synth. Commun.*, in press.
26. (a) Hepworth J. D.: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Katritzky A. R., Rees C. W., ed.), Vol. 3, p. 637. Pergamon Press, Oxford 1984. (b) Ellis G. P.: In ref. 26a, Vol. 3, p. 647.
27. (a) Thaisrivongs S., Janakiraman M. N., Chong K.-T., Tomich P. K., Dolak L. A., Turner S. R., Strohbach J. W., Lynn J. C., Horng M.-M., Hinshaw R. R., Watenpugh K. D.: *J. Med. Chem.* 39, 2400 (1996). (b) Shen L. L., Mitscher L. A., Sharma P. N., O'Donnell T. J., Chu D. W. T., Cooper C. S., Rosen T., Pernet A. G.: *Biochemistry* 28, 3886 (1989). (c) Lewis R. J., Singh O. M. P., Smith C. V., Skarzynski T., Maxwell A., Wonacott A. J., Wigley D. B.: *EMBO J.* 15, 1412 (1996).
28. (a) Longobardi M., Bargagna A., Mariani E., Schenone P., D'Amico M., Filippelli A., Falzarano C., Lampa E.: *Farmaco* 48, 1121 (1993). (b) Mosti L., Menozzi G., Schenone P., D'Amico M., Falciani M., Rossi F.: *Farmaco* 49, 45 (1994).
29. Behringer H., Falkenberg K.: *Chem. Ber.* 96, 1428 (1963).

M. Kočevar (*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia*): **Dehydroamino Acid Derivatives Containing Heterocyclic Rings: Synthesis, Transformations and Structural Investigation**

Syntheses and transformations of heterocyclic nonproteinogenic dehydroamino acid derivatives are described. In some cases, conformational analysis was performed using experimentally obtained interatomic distances in order to determine the solution structure of some compounds. Heats of formation were calculated for the explanation of experimental results.

0.04 ANGULAR GROUP INDUCED BOND ALTERNATION (AGIBA) - A NEW TYPE OF THE SUBSTITUENT EFFECT

TADEUSZ MAREK KRYGOWSKI

Department of Chemistry, University of Warsaw, ul. L. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

1. Introduction

Substituent effects on chemical and physicochemical properties belong to the most popular topics in organic and physical organic chemistry^{1,3}. More than 60 years after introduction of the Hammett equation⁴, owing to its impact on the development of organic and physical organic chemistry^{5,11} and its numerous extensions and applications the term substituent effect is still alive.

Recognition of the substituent effect on the structural pattern of the substituted molecules has a much shorter history. This is due to the limitation in structural studies which have become really effective in the last quarter of this century because of the enormous development of computer techniques and introduction of the (almost) automatic X-ray diffractometry.

The first important step forward was done by Domenicano et al. in a series of papers^{12,14} in which they showed the dependence of the *ipso* angle in monosubstituted benzene derivatives on electronegativity of the substituent and also presented the utility of the Bent-Walsh rule¹⁵ and VSEPR model¹⁶ for interpretation of these relations. These papers have taken into account the changes in bond angles mostly. Bond lengths are more affected by errors of the measurement¹⁷ and hence have been less frequently subject of such analyses. By using the relative changes in bond lengths which cancel out (at least partly) the error of measurements a correlation between the *ipso* angle and the difference between the bond lengths $b-a$ was shown (Fig. 1)¹⁸⁻²⁰. It has confirmed directly the utility of the Bent-Walsh rule in the interpretation of geometry changes due to substitution. On the other hand, the weights of the resonance structures determined from the molecular geometry by use of the HOSE model^{21,22} permitted us to obtain a successful plot against the Hammett substituent constants for *para* substituted nitrobenzenes²³ and ani-

lines²⁴. Undoubtedly, very precise measurements are necessary for this kind of analyses, i.e. with esd for the bond lengths ca 0.001 Å.

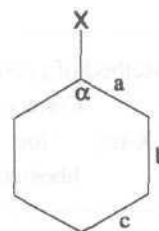


Fig. 1. Labelling of the benzene ring

2. Illustration for the Symmetrical Substituent - the Nitrobenzene

Very precise, low temperature (100 K) X-ray diffraction study of nitrobenzene²⁵ revealed that the symmetry of the ring in it is C_{2v} within the range of 0.001 Å. Table I presents typical canonical structures for nitrobenzene together with their weights. For the above-mentioned symmetry reasons, the two Kekule structures of the benzene ring are (almost) equal to each other (the imbalance due to the error of measurements is below 0.5 %). It should be noted here that the weights estimated from the calculated geometry (6-31G and 6-31G*) are practically identical with those estimated from the experimental geometry. It is important to note since the discovery of the angular group induced bond alternation was made first from calculated geometry of anisole at the same level of theory.

3. Angular Group Induced Bond Alternation (AGIBA)

The imbalance of the Kekule structure weights for the angular substituent (52.6:47.4) was first observed for anisole²⁶, as presented in Fig. 2. When the C_2C_1O angle was decreased by 5° and 10°, i.e. the OMe group approached the ring, the imbalance increased to 58:42 and 60.8:39.2, respectively. As a working hypothesis we have assumed that the effect is a through space n electron effect.

The next step was to corroborate this effect by experimental data. We have carried out the low temperature (100 K) X-ray measurements for 1,3,5-trimethoxybenzene²⁷ and

Table I

Canonical structures describing the nitrobenzene molecule and their weights calculated by use of the experimental and ab-initio geometry. In the first row the circle in the ring denotes that two exactly equivalent Kekule structures were calculated

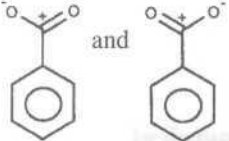
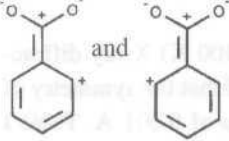
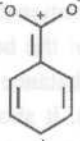

Method of geometry determination	Corrected			
	X-ray	for	6-31G	6-31G*
		librations		
	73.43	73.50	72.85	73.15
	17.73	17.61	18.05	17.87
	8.84	8.88	9.1	8.98
				

Fig. 2. Canonical structure weights for ab-initio calculated geometry of anisole

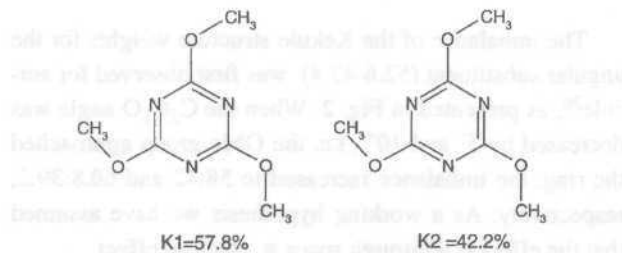


Fig. 3. Canonical structure weights for 2,4,6-trimethoxy-s-triazine estimated from experimental geometry (X-ray diffraction at 100 K)

2,4,6-trimethoxy-*s*-triazine⁶⁰. Fig. 3 shows the result for the triazine derivative, which is more illustrative, since it roughly follows the C_3 symmetry, whereas the benzene derivative has a non-symmetrical conformation. The imbalance for the triazine derivative is the same for the experimental and calculated (6-31G*) geometries -57.8:42.2.

Another experimental proof was performed for a set of 21 diazobenzene²⁹ derivatives of which 16 were retrieved from CSD³⁰ and the remainder from our own X-ray studies³¹. The results were surprising and important:

- i) The effect observed was opposite to that for OMe group, i.e. the *cis* bond in the ring became longer than the *trans* one,
- ii) The difference between the mean values of the C_1C_2 and C_1C_6 bond lengths are statistically different from zero at the significance level $\alpha = 0.01$ applying both the parametric and non-parametric statistical methods³²,
- iii) The imbalance of the Kekule structure weights for the averaged geometry is 45.8:54.2 for the whole ring and 45.2:54.8 if only the adjacent bonds C_1C_2 and C_1C_6 are taken into account. Undoubtedly, the local effect of bond length alternation is spread over the whole ring.

At this stage of studies we have formulated a phenomenological rule for the AGIBA effect²⁷ which says:

The angular substituent XY with a single bond X-Y induces a more double bond in the ring, *cis* to it, whereas that with the double bond X=Y induces a more single bond in the ring, *cis* to it. Fig. 4 presents this rule graphically.

It results from the above rule that the AGIBA effect is strongly conformation dependent. A very good example is that for the 1,3,5-trimethoxybenzene in which one of the OMe groups rotates.

Table II presents the relevant data (6-31G* optimized geometries except constraints for the rotation angle χ) and contains also experimental data for this compound²⁷. Fig. 5 presents the labelling scheme for conformations. Note that 1,3,5-trimethoxybenzene in the crystalline state has no symmetry. If we accept even the approximate additivity of

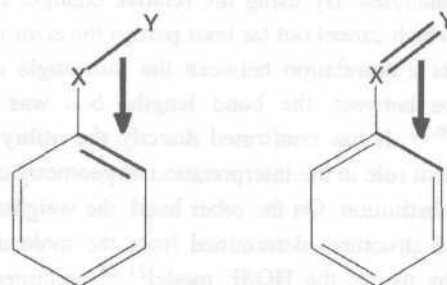


Fig. 4. Schematic action of the AGIBA effect

Table II

Ring bond lengths (in Å) of 1,3,5-trimethoxybenzene²⁷. (HF/6-31G* optimized and experimental), and computed weights of Kekule structures, K1 and K2

Bond/ χ (Å)	0	45	90	135	180	all 90	Exp.(esd) ($\chi \cong 180^\circ$)
C1-C2	1.3754	1.3792	1.3809	1.3821	1.3841	1.3851	1.390(1)
C2-C3	1.4015	1.3967	1.3952	1.3977	1.4061	1.3851	1.399(1)
C3-C4	1.3754	1.3751	1.3723	1.3742	1.3767	1.3851	1.388(1)
C4-C5	1.4015	1.3983	1.3977	1.3954	1.3908	1.3851	1.395(1)
C5-C6	1.3754	1.3784	1.3799	1.3811	1.3819	1.3851	1.390(1)
C6-C1	1.4015	1.3984	1.3975	1.3954	1.3915	1.3851	1.397(1)
C5-O2	1.3448	1.3530	1.3611	1.3541	1.3510	1.3609	1.368(1)
K1	70.2%	65.8%	64.9%	63.4%	62.0%	50.0%	56.4%
K2	29.8%	34.2%	35.1%	36.6%	38.0%	50.0%	43.6%

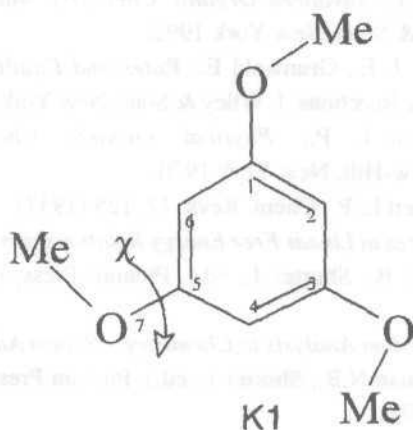


Fig. 5. Conformational scheme for 1,3,5-trimethoxybenzene

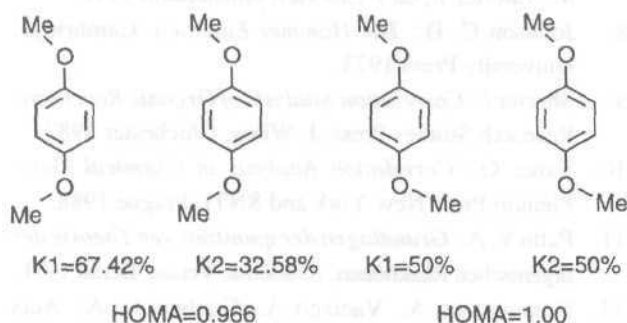


Fig. 6. Canonical structure weights and the aromaticity index HOMA estimated from the *ab initio* (6-31G*) geometry for *para*-dimethoxy- and *para*-dinitrosobenzene derivatives for *cis* and *trans* conformers³³

the AGIB A effect then the overall effect in the experimental conformation is for the one methoxy group and it is quite significant, and definitely beyond the error of measurements.

Another striking example is that of the *para*-dimethoxybenzene and *para*-dinitrosobenzene. *Ab initio* 6-31G* optimized geometry (with the only constraints for *cis* and *trans* conformations) permitted the estimation of the weights of the Kekule structures. In both cases the *cis* conformers exhibit a remarkable bond lengths alternation whereas there is practically no alternation in the case of the *trans* conformers. Fig. 6 presents the geometries and the canonical structure weights. Additionally it can be mentioned that the ring in *cis* conformers becomes less aromatic

than in the case of the *trans* derivatives³³. The aromaticity index HOMA^{34,35} which estimates the aromatic character from bond lengths drops down for the *cis* conformers. Since the HOMA index can be dissected analytically into two terms which describe the geometric and energetic contributions to the dearomatization of the system, it was shown that the decrease is realized by the geometric term³⁶.

4. The Nature and Magnitude of the Effect

When the C_2C_1N bond angle from the optimized geometry (6-31G*) of 1,3,5-triazobenzene is applied for the conformer with all the diazo groups perpendicular to the ring plane (thus conserving the C_3 symmetry and the C_2C_1N angle) then the n electron interactions between the group and the ring are moved out. Thus the observed geometry of the ring should reflect another possible contribution to the AGIB A effect - that due to the rehybridization at the substituted carbon atoms. Fig. 7 presents the obtained geometries for 1,3,5-triazobenzene in these two conformations together with the imbalance of the Kekule structure ratios²⁹. The changes of bond lengths as a result of opening the C_2C_1N bond angle may be readily interpreted within the frame of the Bent-Walsh rule.

It is immediately clear that the effect of the bond alternation is present in both cases but with opposite sign! This means that in the planar conformation two effects operate:

- The π electron through space interactions, which lengthen the *cis* bond in the ring, and
- The rehybridization effect which causes a shortening of the *cis* bond in the ring when the C_2C_1X (of the general angular substituent XY) is opened.

In the case of substituents with a double bond, $X=Y$ type, both contributions to AGIBA are opposite to each other, whereas in the case of single bonded substituents of X-Y type these contributions are in line.

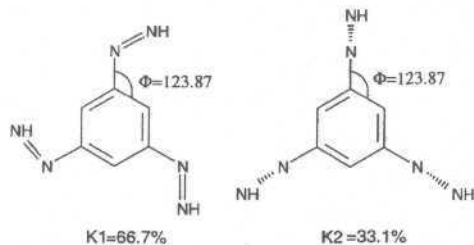


Fig. 7. The Kekule structure weights for two conformers of 1,3,5-triazobenzene - the planar and the perpendicular ones with maintained C_2C_1N bond angle

As to the present state, the observed effects are purely structural: changes of the bond lengths in the properly substituted rings of aromatic compounds like benzene or *s*-triazine. Short inspection into the literature permits us to say that this kind of deformations are also observed for the derivatives of borazine and boraxin substituted by angular groups³⁷.

Undoubtedly, the presented effect is rather small and observed only structurally but it seems to be obvious that it should also be detectable in chemical and physicochemical properties of systems in which it is present. Further work in this direction is in progress.

Financial support of the BST-24/97 is kindly acknowledged. I wish to thank my younger colleague M. K. Cyrański for his help in editing this work.

REFERENCES

- March J.: *Advanced Organic Chemistry*, 4th Ed. J. Wiley & Sons, New York 1992.
- Leffler J. E., Grunwald E.: *Rates and Equilibria of Organic Reactions*. J. Wiley & Sons, New York 1963.
- Hammett L. P.: *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1970.
- Hammett L. P.: *Chem. Revs.* 17, 125 (1937).
- Advances in Linear Free Energy Relationships* (Chapman N. B., Shorter J., ed.). Plenum Press, London 1972.
- Correlation Analysis in Chemistry - Recent Advances* (Chapman N.B., Shorter J., ed.). Plenum Press, London 1978.
- Similarity Models in Organic Chemistry, Biochemistry and Related Fields* (Zalewski R. I., Krygowski T. M., Shorter J., ed.). Elsevier, Amsterdam 1991.
- Johnson C. D.: *The Hammett Equation*. Cambridge, University Press 1973.
- Shorter J.: *Correlation Analysis of Organic Reactivity*. Research Studies Press, J. Wiley, Chichester 1982.
- Exner O.: *Correlation Analysis of Chemical Data*. Plenum Press New York and SNTL Prague 1988.
- Palm V. A.: *Grundlagen der quantitativen Theorie der organischen Reaktionen*. Akademie Verlag, Berlin 1971.
- Domenicano A., Vacicago A., Coulson C. A.: *Acta Cryst. B31*, 221 (1975).
- Domenicano A., Vacicago A., Coulson C. A.: *Acta Cryst. B31*, 1630(1975).

14. Domenicano A., Mazzeo P., Vaciago A.: *Tetrahedron Lett.* 7976, 1029.
15. Bent H. A.: *Chem. Rev.* 61, 275, (1961).
16. Gillespie R. J., Nyholm R. S.: *Quart. Rev.* 11, 339 (1957).
17. Domenicano A., Murray-Rust P., Vaciago A.: *Acta Cryst. B39*, 457 (1983).
18. Krygowski T. M.: *J. Chem. Res. (s)* 1984, 238.
19. Krygowski T. M.: *J. Chem. Res. (s)* 1987, 120.
20. Krygowski T. M.: *Progr. Phys. Org. Chem.* 17, 239 (1991).
21. Krygowski T. M., Kruszewski J., Anulewicz R.: *Acta Cryst. B39*, 732 (1983).
22. Krygowski T. M., Anulewicz R., Wisiorowski M.: *Pol. J. Chem.* 69, 1579 (1995).
23. Krygowski T. M., Turowska-Tyrk I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55, 165 (1990).
24. Cyrański M., Krygowski T. M.: *Pol. J. Chem.* 69, 1088 (1995).
25. Boese R., Blaeser D., Nussbaumer M., Krygowski T. M.: *Struct. Chem.* 3, 363 (1992).
26. Krygowski T. M., Anulewicz R., Jarmuła A., Bąk T., Rasala D., Howard S. T.: *Tetrahedron* 50, 13155 (1994).
27. Howard S. T., Krygowski T. M., Główka M. L.: *Tetrahedron* 52, 11379 (1996).
28. Krygowski T. M., Howard S. T., Martynowski L., Główka M. L.: *J. Phys. Org. Chem.*, in press
29. Krygowski T. M., Anulewicz R., Hiberty Ph. C.: *J. Org. Chem.* 61, 8533 (1996).
30. Allen F. H., Davies J. E., Galloy J. J., Johnson O., Kennard O., McRae M., Mitchell M. E., Mitchell G. F., Smith J. M., Watson D. G.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 31, 187 (1991).
31. Anulewicz R., Maciejewska D.: *Pol. J. Chem.* 70 (1996).
32. cf. e.g. Krygowski T. M., Woźniak K.: Chpt. 1 in ref. 7.
33. Krygowski T. M., Cyrański M., Wisiorowski M.: *Pol. J. Chem.* 70, 1351 (1996).
34. Kruszewski J., Krygowski T. M.: *Tetrahedron Lett.* 7972, 3839.
35. Krygowski T. M.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33, 70 (1993).
36. Krygowski T. M., Cyrański M.: *Tetrahedron* 52, 1713 (1996).
37. Maulitz A. H., Stellberg P., Boese R.: *J. Mol. Struct. (Theochem)* 338, 131 (1995).

T. M. Krygowski (*Department of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland*): **Angular Group Induced Bond Alternation (AGIBA) - A New Type Of The Substituent Effect**

Nonsymmetrical - angular substituents -XY induce a bond alternation leading to the imbalance of the Kekule structures in the substituted derivatives of benzene. An empirical rule is proposed - that *cis* CC bonds in the ring show increased double character (compared to the *trans* bonds) when the substituent is of -X-Y kind, and less double character if the substituent is of the -X=Y type. The effect is strongly conformation dependent. Analysis of the structural effects observed in the ring for different conformations lead to the conclusion that the imbalance of Kekule structures for a ring is due to the combination of the strain (rehybridization) effect and the through space *n* electron interactions between the XY substituent and the CC bond *cis* to XY group.

0.05 SURFACE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY FOR ELECTRONIC MATERIALS SYNTHESIS

**STEVEN L. BERNASEK,
JEFFREY SCHWARTZ, JOHN MILLER,
Yael ARONOFF and GANG LU**

*Department of Chemistry, Princeton University,
Princeton, New Jersey 08544, U.S.A.*

1. Introduction

The adsorption and reaction of discrete organometallic compounds at the surface of metals, insulators, and semiconductors is a viable route to the synthesis of thin film materials with interesting electronic properties. This approach can be used to generate surfaces important in the packaging of electronic devices, to enhance surface metalization, and to construct novel devices with improved electron transfer properties. In order to fully understand and develop this approach to the synthesis of interesting electronic thin film materials, information about the structure, composition, and morphology of the adsorbed organometallic species should be augmented by kinetic and mechanistic information about its surface reaction chemistry. Over the past several years we have used a combination of „ambient“ and ultra-high vacuum (UHV) methods to probe the interaction and reaction of organometallic species with metal, semiconductor, and insulator surfaces in an attempt to obtain this broad range of information. We summarize here some of the results of these investigations, concentrating on two examples. One example has relevance for the improved packaging of electronic devices, and the other example describes our work to enhance electron transfer processes at modified surfaces.

The strategy of these investigations has been to obtain structural data for the interaction of organometallic species with a surface using well characterized single crystal substrates in UHV, and to determine kinetics of complex surface reactions and electronic properties of surface bound species using more realistic, polycrystalline substrates. In the following pages, we will first describe this experimental approach in more detail. We will then describe studies of the interaction of Zr organometallic compounds with hy-

droxylated aluminum surfaces which suggest that ligand kinetic basicity controls the reactivity of organometallic species with oxophilic metal surfaces¹. The elaboration of this chemistry will then be discussed, which can allow the formation of an interface to join covalently a metal and an organic film, such as would exist in a stabilized packaging layer². Finally, ligand exchange chemistry involving these modified surfaces will be described which suggests a route to the improvement of charge injection processes using surface modified oxide electrodes, such as would exist in organic light emitting diode structures.

2. Experimental Information

The quartz crystal microbalance (QCM) provides a method for monitoring the kinetics of surface reactions gravimetrically³. In the work described here, a QCM electrode is fashioned by vapor deposition of polycrystalline aluminum on an AT-cut overtone polished quartz crystal. The polycrystalline aluminum substrate is hydroxylated by exposure to water vapor, and the extent of hydroxylation is controlled by the temperature and duration of water vapor exposure. The hydroxylated surface is then exposed to various organometallic reagents, and the reaction is monitored by following the change in frequency of the oscillating crystal. The gravimetrically measured extent of deposition is related to the oscillator frequency by the Sauerbrey relationship⁴. Diffuse reflectance infrared spectroscopy is used to monitor the hydroxylation and deposition reaction on high surface area aluminum powder samples.

Information on structure, composition and reactivity of surface adsorbed organometallics is obtained using a variety of methods on single crystal aluminum substrates. In these studies, Auger electron spectroscopy provides elemental analysis of the metallic substrate, the hydroxylated substrate, and the hydroxylated substrate reacted with various organometallic species. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) provides information about the chemical identity and extent of hydroxylation of the water exposed substrate, and upon reaction of the substrate with various organometallic species, chemical and stoichiometric information about the subsequent reaction products. Thermal desorption spectroscopy is used to obtain information about thermal stability of the reacted overlayers and to elucidate decomposition reaction mechanisms. Together with vibra-

tional spectroscopic identification of adsorbed intermediates using high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) or reflection absorption Fourier transform infrared spectroscopy (RAIRS), a powerful tool exists for the investigation of surface reaction mechanisms.

3. Ligand Kinetic Basicity and Zirconium Complex Deposition

An interesting example of the approach outlined above is the interaction of zirconium organometallic complexes with hydroxylated aluminum surfaces¹. Figure 1 shows the change in QCM frequency when variously hydroxylated aluminum electrodes are exposed to *tetra-neo-pentyl* zirconium from the gas phase. A plot of the natural logarithm of the frequency change versus time gives the observed rate constant for the deposition process on the three surfaces. The observed rate constants are found to be identical, although the three surfaces have very different initial hydroxyl coverages and are found to exhibit different final zirconium complex loadings. Comparison of the rate of *tetra-neo-pentyl* zirconium deposition on the aluminum surface treated with H₂O steam to that for the aluminum surface treated with D₂O steam shows a large kinetic isotope effect. This suggests that the rate determining step for the deposition of the zirconium alkyl complex is proton transfer and that the surface coordination of the complex is reversible. In contrast, the reaction of the H₂O or D₂O steam treated aluminum substrate with *tetra-tert-butoxy* zirconium shows only a small kinetic isotope effect in the QCM measurements. This suggests that lone pairs on oxygen or Zr-O π -bonds provide an alternate, kinetically favorable site for proton transfer to the metal complex relative to the π -bond of the tetraalkyl. The observed rate for the

deposition of the alkoxy zirconium species is an order of magnitude greater than that measured for the alkyl zirconium reaction with the hydroxylated surface. This suggested mechanistic behavior is illustrated in Scheme 1.

When the same reaction is examined using UHV methodology, the difference in ligand cleavage reactivity is apparent⁵. Under UHV conditions, the *tetra-neo-pentyl* zirconium complex does not react appreciably with the hydroxylated Al(110) surface. In these experiments, the Al(110) surface is cleaned and annealed in UHV, and the clean surface is hydroxylated by exposure to water⁶. The extent of hydroxylation is monitored by XPS of the O1s region, and by HREELS. The hydroxylated surface is then exposed to the zirconium organometallic complex, but it is found that, even after several thousand Langmuirs exposure of this surface to the *neo-pentyl* complex, no evidence of reaction is obtained. In contrast, the hydroxylated surface

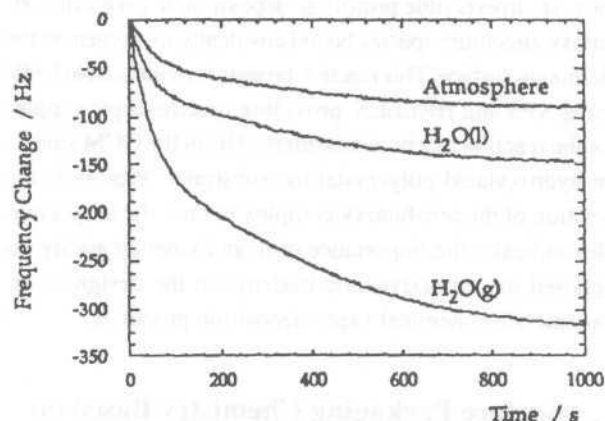
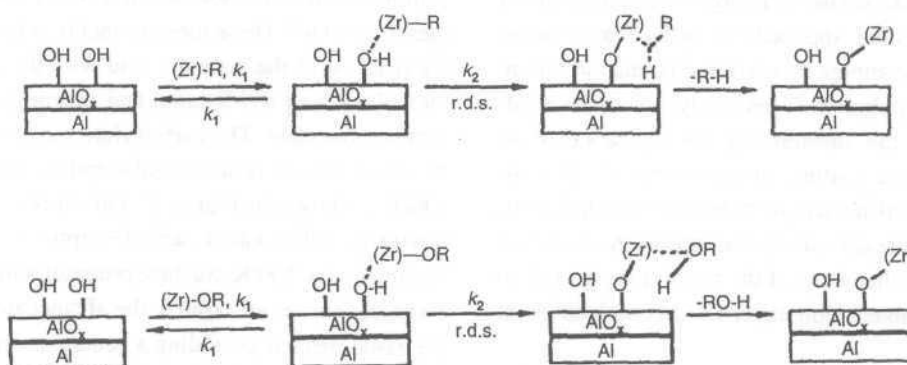
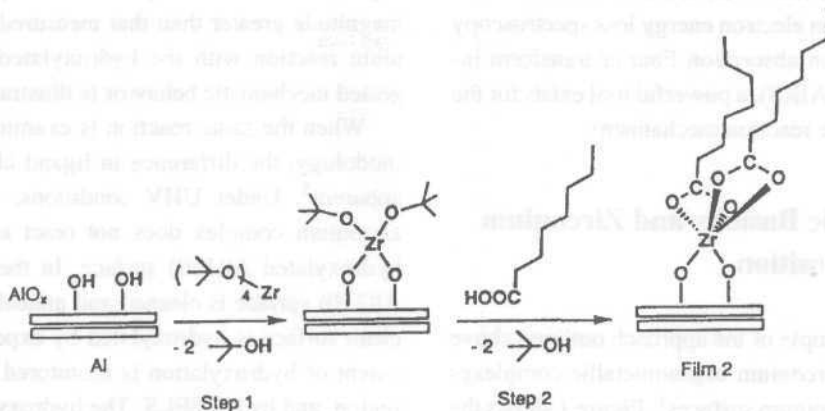


Fig. 1. Change in QCM frequency for the exposure of hydroxylated aluminum electrodes to *tetra-neo-pentyl* zirconium



Scheme 1. Interaction of Zr alkyl and Zr alkoxy species with hydroxylated aluminum surfaces



Scheme 2. Irreversible adsorption of n-octanoic acid onto the Zr alkoxide-treated hydroxylated Al surface by formation of a Zr η^2 -carboxylate

reacts readily with the tetra-*tert*-butoxy zirconium complex, *via* irreversible protolytic deposition to give a di-*tert*-butoxy zirconium species bound covalently to oxygen on the aluminum surface. This reaction process is monitored in UHV using XPS and HREELS, providing spectroscopic support for the reaction mechanisms inferred from the QCM studies on hydroxylated polycrystalline substrates. Protolytic deposition of the *tert*-butoxy complex but not the alkyl complex indicates the importance of ligand kinetic basicity (as opposed to thermodynamic basicity) in the design of organometallic chemical vapor deposition processes.

4. Surface Packaging Chemistry Based on Zirconium Complex Deposition

Covalent attachment of the zirconium organometallic complex described above provides a site for chemical elaboration of the surface using a range of well understood reactions. One possible approach to surface passivation using this attached complex involves the bound zirconium species as an olefin polymerization catalyst, with the resultant passivation of the substrate by the formation of an impervious polymeric coating, grown in place⁷. This approach, though promising, has yet to be implemented in our studies. Another, already successful approach, is to use ligand replacement chemistry of the *tert*-butoxy groups to stabilize self assembled monolayer (SAM) molecules on the oxide surface².

The „self-assembly“ of long chain organic molecules on native metal oxide surfaces provides an early example

of SAM investigations⁸. Carboxylic acids⁹, hydroxamic acids¹⁰, and alkyltrichloro- or alkyltralkoxysilanes¹¹ have all been used in studies of self assembly on oxide covered metal surfaces. Adsorption of the acids likely occurs by hydrogen bonding, leading to weak and reversible binding to the native oxide film. The alkyltrichloro- and alkyltrialkoxysilanes are of limited utility, as they are not readily available in wide variety. Carboxylic acids are attractive in this application due to their easy availability and the relative ease of functionalization, but their weak binding via hydrogen bond interactions or proton transfer processes limits their use for surface passivation of technically important metal surfaces. An interface based on the covalent attachment of the zirconium *tert*-butoxy species described above can enable alkanecarboxylates to bind strongly to the native oxide of an oxophilic metal. Scheme 2 illustrates the chemistry suggested here.

Reaction of the covalently bound zirconium *tert*-butoxy complex with n-octanoic acid has been monitored by QCM measurements². These measurements indicate an irreversible reaction of the octanoic acid with the zirconium complex, desorbing *tert*-butanol and forming a surface bound Zr η^2 -carboxylate. The carboxylate species is identified by its characteristic reflection-absorption infrared spectrum, which is shown in Figure 2. This species is quite robust thermally, with alkanic acid desorption occurring only on heating above 500 K. Surface pretreatment with zirconium alkoxides serves to stabilize the alkanecarboxylate film on the oxide surface, providing a general route for the adsorption enhancement of carboxylic acids or similar reagents on hydroxylated oxide metal films.

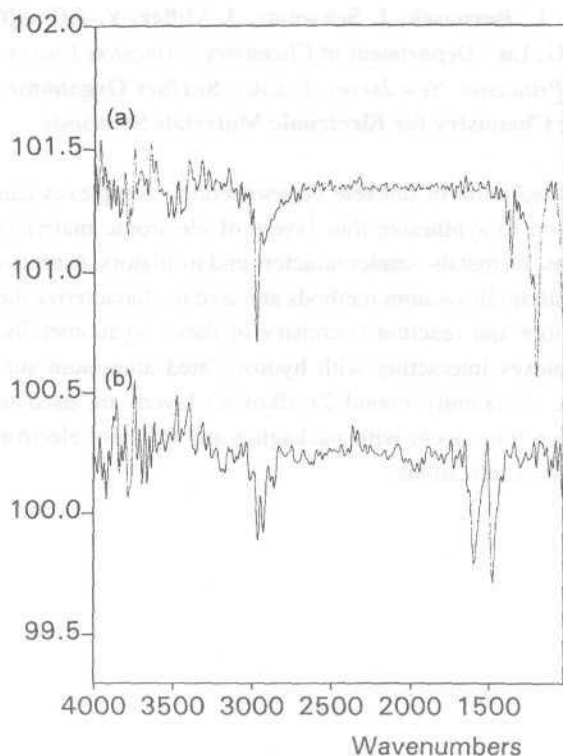


Fig. 2. RAIRS spectra of the interaction of n-octanoic acid with the covalently bound Zr complex. (a) Monolayer di-tert-butoxy Zr complex (b) Surface of (a) reacted with n-octanoic acid

5. Covalent Attachment of Electron Transfer Agents to Fabricate Electronic Devices

Light emitting diodes utilizing organic dye molecules suggest a synthetically flexible route to the construction of polymer based flat panel displays¹². The synthetic versatility of organic dyes, their reasonable thermal stability, and their well characterized molecular structures all offer promise for the development of versatile display devices incorporating organic molecules. Injection of charge from the conducting substrate, typically indium tin oxide, into the hole injection layer and then the organic emitter, ultimately results in light emission of a color characteristic of the organic molecule. Such devices have been successfully constructed which operate in the red, green and blue regions of the visible spectrum. Improvements in device lifetime and emission intensity could be attained if better efficiency of the charge injection process was available.

Covalently bound zirconium *tert*-butoxy complex interfaces offer a possible route to the development of improved surface modified electrodes for the charge injection process. Ligand exchange between the surface bound *tert*-butoxy and phenol or substituted phenol molecules results in zirconium-bound phenoxy species attached to the hydroxylated aluminum surface¹³. Preliminary electrochemical studies of rates using these phenoxy modified aluminum surfaces showed this approach to be successful in enhancing electron transfer from the electrode to solution species. UHV reflection absorption infrared studies of these systems have been used to characterize the structure of the bound complexes, and photoelectron spectroscopic measurements are being correlated with the electrochemical charge transfer studies.

6. Conclusions

The reaction of discrete organometallic species with well characterized hydroxylated single crystal surfaces, as well as polycrystalline and high surface area powdered samples, provides a characterizable approach to the synthesis of modified surfaces and thin films with electronic materials application. The combination of detailed UHV spectroscopic information with kinetic and synthetic methods employed under ambient conditions provides a deeper understanding of this interesting chemistry than could be obtained using a single approach. Examples of this surface organometallic chemistry relevant to passivation of the device to its environment and also to the enhancement of the electronic properties of the device have been presented.

This research was supported by the National Science Foundation Chemistry Division. The assistance of Carwei Seto, Katie Purvis and Bo Chen in this work is acknowledged.

REFERENCES

1. Miller J. B., Schwartz J., Bernasek S. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8239 (1993).
2. Aronoff Y. G., Chen B., Lu G., Seto C, Schwartz J., Bernasek S. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 259 (1997).
3. Miller J. B., Schwartz J.: *J. Inorg. Chem.* **29**, 4579 (1990).
4. Sauerbrey G.: *Z. Phys.* **155**, 223 (1959).
5. Miller J. B., Bernasek S.L., Schwartz J.: *J. Am. Chem. Soc.* **777**, 4037(1995).

6. Miller J.B., Bernasek S. L., Schwartz J.: *Langmuir* 70, 2629 (1994).
7. Miller J.B.: *Ph. D. Dissertation*. Princeton University, 1992.
8. Laibinis P. E., Hickman J. J., Wrighton M. S., Whitesides G. M.: *Science* 245, 845 (1989).
9. Allara D. L., Nuzzo R. G.: *Langmuir* 7, 45 (1985).
10. Folkers J. P., Gorman C. B., Laibinis P. E., Buchholz S., Whitesides G. M., Nuzzo R. G.: *Langmuir* 11, 813 (1995).
11. Xia Y., Mrksich M., Kim E., Whitesides G. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 777, 9576 (1995).
12. Tasch S., Brandstätter C., Meghdadi F., Leising G., Froyer G., Athouel L.: *Adv. Mater.* 9, 33 (1997).
13. Lu G., Purvis K., Vanderkam S., Schwartz J., Bernasek S. L.: unpublished results.

S. L. Bernasek, J. Schwartz, J. Miller, Y. Aronoff and G. Lu (*Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey, U.S.A.*): **Surface Organometallic Chemistry for Electronic Materials Synthesis**

Adsorption of discrete organometallic complexes can be used to synthesize thin layers of electronic materials interest on metals, semiconductors and insulators. Ambient and ultrahigh vacuum methods are used to characterize the structure and reaction chemistry of these organometallic complexes interacting with hydroxylated aluminum surfaces. Covalently bound Zr-alkoxide layers are used to fashion thin layers with packaging and efficient electron transfer applications.

1.01 REAKCE $P_3N_3Cl_5NH_2$ A $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ S THIONYLCHLORIDEM¹

JOSEF BRÍNEK, JIŘÍ TOUŽÍN, MILAN ALBERTI a JAROMÍR MAREK

Katedra anorganické chemie PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Majoritním produktem reakce $P_3N_3F_5NH_2$ s $SOCl_2$ je $P_3N_3F_5NSO$ (cit. ²). Analogicky probíhá i reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s přebykem $SOCl_2$ poskytující při teplotě 80 °C a za atmosférického tlaku prakticky kvantitativně $P_3N_3Cl_5NSO$ (cit. ³) za předpokladu, že současně vznikající HCl může ze systému volně unikat. Použije-li se k realizaci uvedené reakce uzavřená tlaková ampule a teplota v intervalu 80-120 °C, objeví se v reakční směsi i $Cl_5N_3P_3NSNP_3N_3Cl_5$ a $P_3N_3Cl_5NSCl_2$ (schema). Za vhodně zvolených podmínek (120 °C, 24 hod.) je jediným reakčním produktem kapalný $Cl_5N_3P_3NSNP_3N_3Cl_5$ charakterizovaný IR, RA, ³¹P a ¹⁵N NMR spektroskopii. Alternativní cestu k jeho přípravě představuje reakce $P_3N_3Cl_5NSO$ s PCl_5 v CH_2Cl_2 . Meziproduktem při ní je $P_3N_3Cl_5NSCl_2$ charakterizovaný ³¹P NMR, MS a RA spektroskopii. Zvýšení teploty na 130 °C po dobu 2 hod. vede ke vzniku malého množství $Cl_5N_3P_3OP_3N_3Cl_5$ pozorovaného dosud pouze v produktech řízené hydrolyzy $P_3N_3Cl_6$ (cit. ^{4,5}). Námi získaná ³¹P NMR spektra a rtg. strukturální analýza však dříve publikované údaje pro $Cl_5N_3P_3OP_3N_3Cl_5$ nepotvrzují.

$P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ reaguje s přebytkem $SOCl_2$ velmi rychle již za laboratorní teploty. V reakční směsi byly ³¹P NMR a MS spektroskopii detekovány vedle $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2(NSO)$ a $P_3N_3Cl_4(NSO)_2$ i $P_3N_3Cl_5NH_2$ vznikající vedlejší reakcí

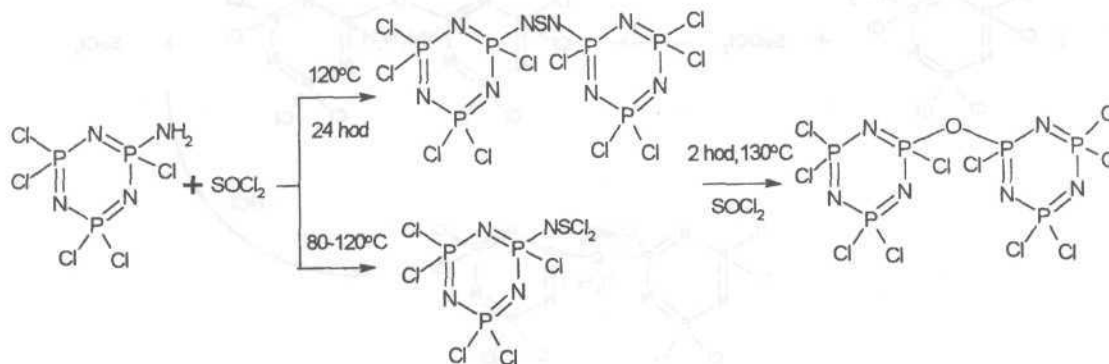
$P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ s HCl a produkty jeho následných reakcí s $SOCl_2$. V prostředí CH_2Cl_2 je vznikající HCl ze systému odstraněn tvorbou nerozpustné soli $[P_3N_3Cl_4(NH_2)_2H]^+Cl^-$ a $P_3N_3Cl_5NH_2$ se nemůže tvořit. Podle molárního poměru komponent lze izolovat $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ a $P_3N_3Cl_4(NSO)_2$ charakterizované ³¹P-¹H NMR, RA a MS spektroskopii. Struktura $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ byla zjištěna rentgenograficky.

LITERATURA

- Grant č. 203/95/1190 a 203/97/0955, Grantová agentura ČR.
- Niecke E., Thamm H., Glemser O.: Chem. Ber. 103, 2864(1970).
- Břínek J., Toužín J., Alberti M., Žák Z., ve sborníku: 49. Sjezd Chem. Spol., str. 320. Bratislava 1995.
- Brandt K., van de Grampel J. C., Metsma A., Jekel A. P.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 110, 27 (1991).
- Gabler D.G., Haw J.F.: Inorg. Chem. 29, 4018 (1990).

J. Břínek, J. Toužín, M. Alberti and J. Marek (Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno): **The Reactions of $P_3N_3Cl_5NH_2$ and $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ with Thionylchloride**

Reaction of $P_3N_3Cl_5NH_2$ with thionylchloride carried out in the excess $SOCl_2$ gives in the dependence on used reaction conditions four compounds $P_3N_3Cl_5NSO$, $P_3N_3Cl_5NSCl_2$, $P_3N_3Cl_5NSNP_3N_3Cl_5$ and $P_3N_3Cl_5OP_3N_3Cl_5$. Derivatives $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ and $P_3N_3Cl_4(NSO)_2$ can be prepared by reaction of $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ with $SOCl_2$ in CH_2Cl_2 . Structures of $P_3N_3Cl_5OP_3N_3Cl_5$ and $P_3N_3Cl_4(NH_2)NSO$ have been solved by single crystal X-ray analysis.



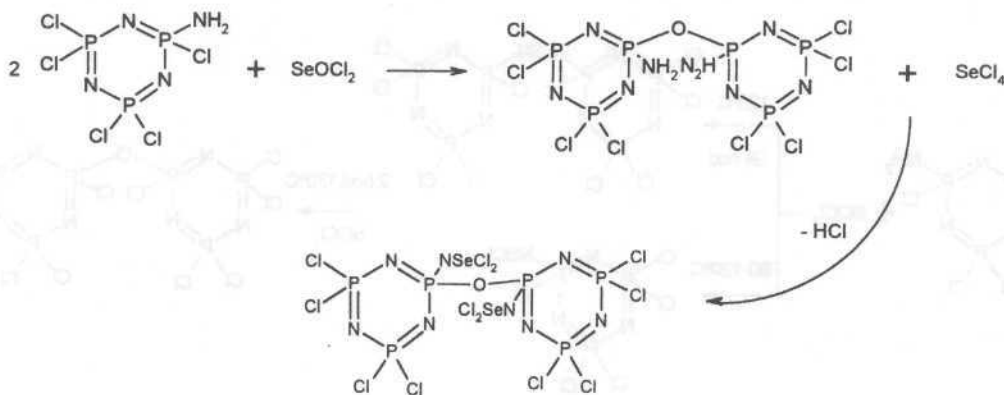
Schema: Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s thionylchloridem v uzavřeném systému

JOSEF BŘÍNEK, JIŘÍ TOUŽÍN, MILAN ALBERTI a JAROMÍR MAREK

Katedra anorganické chemie PřFMU, Kotlářská!, 611 37 Brno

V rámci studia reaktivity amidochloro-cyklo-trifosfazenů vůči halogenidům a oxohalogenidům nekovů byly studovány reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ se seleninylchloridem a selenotetrachloridem¹. Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s $SeOCl_2$ probíhá výrazně snadněji než s $SOCl_2$ (cit. ²). Není realizovatelná v nadbytku $SeOCl_2$ bez použití rozpouštědla, protože dochází k redoxním reakcím spojeným s tvorbou elementárního selenu. Použije-li se ekvimolární poměr komponent a dichlormethan jako reakční prostředí, krystaluje ze systému za laboratorní teploty po cca 4 týdnech kyslíkovým můstkem spojený dimer $(P_3N_3Cl_4NH_2)_2O$ charakterizovaný ³¹P NMR a RA spektroskopii. Současně se tvoří $SeCl_4$ byl identifikován RA spektroskopii. Zvýšením teploty (40 °C, 3 hod.) nebo prodloužením reakční doby na cca 12 týdnů dochází k reakci obou primárně vznikajících produktů za tvorby $(P_3N_3Cl_4NSeCl_2)_2O$ charakterizovaného ³¹P NMR spektroskopii (schema). Oba dimery se podařilo izolovat ve formě monokrystalů a jejich struktura byla potvrzena rentgenograficky.

$P_3N_3Cl_5NH_2$ reaguje s $SeCl_4$ v prostředí CH_2Cl_2 při teplotě 40 °C v průběhu 24 hod. kvantitativně za vzniku viskozního kapalného produktu. Z charakteru jeho ³¹P a ⁷⁷Se NMR spekter lze předběžně soudit, že se jedná o $P_3N_3Cl_5NSeNCl_5N_3P_3$.



Schema: Reakce $P_3N_3Cl_5NH_2$ s $SeOCl_2$

- Grant č.203/95/1190 a 203/97/0955, Grantová agentura ČR
- Břínek J., Toužín J., Alberti M., Žák Z., ve sborníku: 49. Sjezd Chem. Spol., str. 320. Bratislava 1995.

J. Břínek, J. Toužín, M. Alberti and J. Marek (*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*): **The Reactions of $P_3N_3Cl_5NH_2$ with $SeOCl_2$ and $SeCl_4$**

Reaction of $P_3N_3Cl_5NH_2$ with seleninylchloride in CH_2Cl_2 gives two oxo-bridged compounds $(P_3N_3Cl_4NH_2)_2O$ and $(P_3N_3Cl_4NSeCl_2)_2O$. Their structures have been solved by X-ray analysis. Reaction of $P_3N_3Cl_5NH_2$ with selenotetrachloride leads to oil-like product probably $P_3N_3Cl_5NSeNCl_5N_3P_3$.

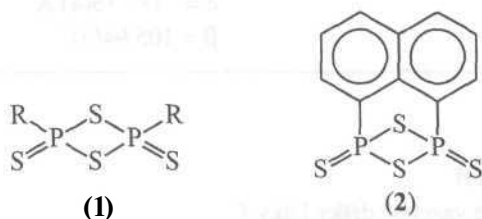
1.03 SILYLAČNÍ REAKCE 2,4-(NAFTALEN-1,8-DIYL)-1,3,2,4-DITHIADIFOSFETAN 2,4-DISULFIDU¹

PETR KILIÁN, JIŘÍ TOUŽÍN, JOSEF NOVOSAD a JAROMÍR MAREK

Katedra anorganické chemie PřFMU, Kotlářská!, 611 37 Brno

Organické deriváty anhydridů perthiofosfonových kyselin (1) jsou široce používány v organické syntéze jako

thionační činidla pro svoji snadnou dostupnost, selektivitu a vysokou thionační aktivitu za velmi mírných reakčních podmínek². Další významnou oblastí použití dithiadifosfetan disulfidů je syntéza celé škály organofosforečných sloučenin, v některých případech heterocyklických s endocyklickými atomy fosforu a síry^{3,4}. Dosud nebyla publikována žádná zpráva o produktech reakce organických derivátů anhydridů perthiofosfonových kyselin s hexamethyldisilazanem. 2,4-(Naftalen-1,8-diyl)-1,3,2,4-dithiadifosfetan 2,4-disulfid (2), který jsme podrobili reakci s HMDSA je látka klecovité struktury (v této třídě sloučenin fosforu atypické), dané přemostěním čtyřčlenného heterocyklu P₂S₂ organickým substituentem.



Reakce (2) s hexamethyldisilazanem poskytuje v závislosti na použitém rozpouštědle a molárním poměru výchozích látek několik produktů (schema 1). Produkty (3), (4), (5) a (6) byly charakterizovány pomocí vibrační spektroskopie (IR resp. RA) a ³¹P{¹H}, ³¹P, ¹H NMR. Moleku-

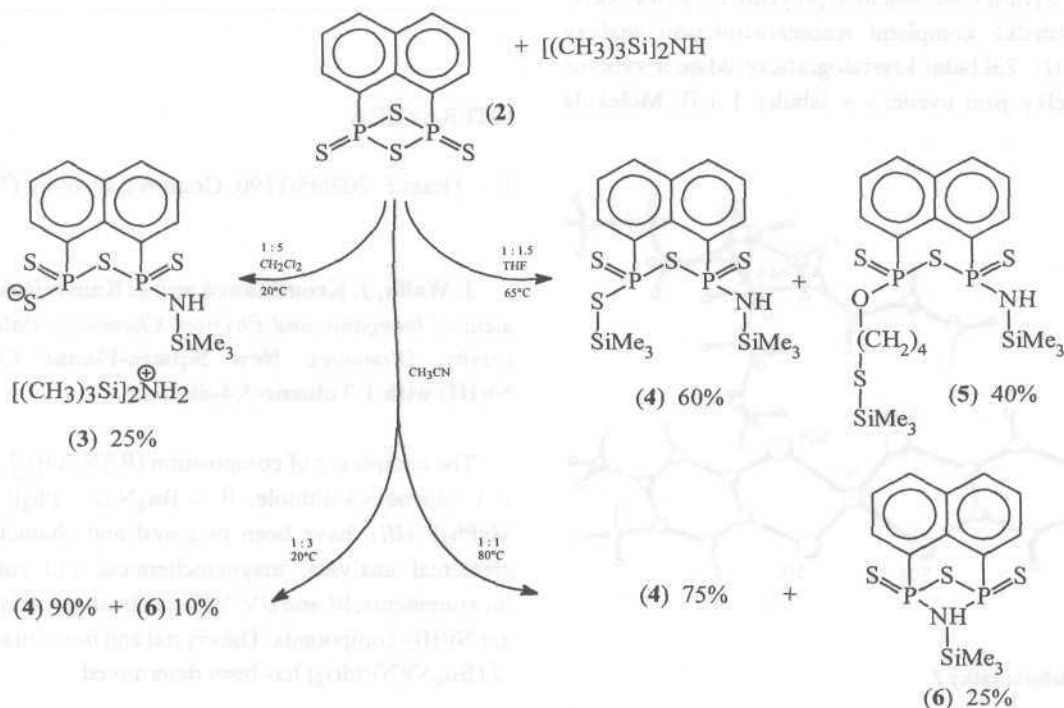
lová struktura produktů (3), (4) a (6) byla potvrzena rentgenovou strukturální analýzou. Byl vypracován preparativní postup přípravy (3) a (5).

LITERATURA

1. Grant č. 203/95/1190 a 203/97/0955, Grantová agentura ČR.
2. Cava M. P., Levinson M. I.: *Tetrahedron* **41**, 5061 (1985).
3. Zeis W., Henjes H.: *Z. Naturforsch.* **34b**, 1334 (1979).
4. Roesky W., Dietl M.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **72**, 425 (1973).

P. Kilián, J. Toužín, J. Novosad and J. Marek (*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, of Masaryk University, Brno*): **Silylating Reactions of 2,4-(Naphthalene-1,8-diyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan 2,4-Disulphide**

A reaction of 2,4-(naphthalene-1,8-diyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan 2,4-disulfide with hexamethyldisilazane in different molar ratios, solvents and temperature were studied. Products (3), (4) a (6) were characterised by X-ray structure analysis, structure of the product (5) was solved using NMR and vibrational spectroscopy.



Schema 1

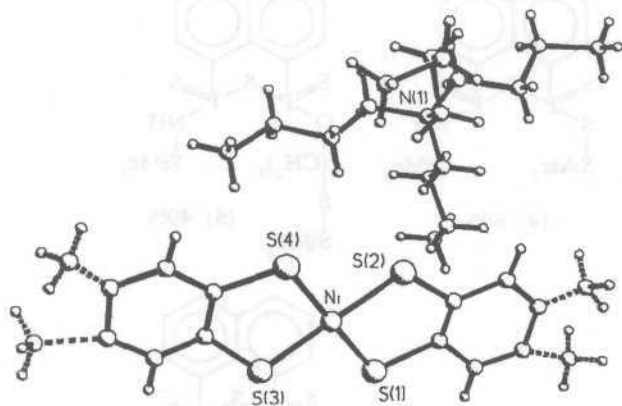
1.04 NOVÉ ČTVERCOVÉ KOMPLEXY Ni(III) s 1-TOLUEN-3,4-DITHIOLEM

JAN WALLA, JANA KROUTILÍKOVÁ
a JIŘÍ KAMENÍČEK

*Katedra anorganické a fyzikální chemie PřF
UP, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc*

Byly připraveny tři komplexy typu (R)[Ni(tdt)₂], kde tdt je 1-toluen-3,4-dithiol a R je Bu₄N (7), Ph₄P (77) a MePh₃P (777). Z výsledků fyzikálně-chemického studia těchto sloučenin vyplývá, že se jedná o čtvercové niklité komplexy s chromoforem NiS₄. Přítomnost trojmocného niklu, tedy jednoho nepárového elektronu, byla prokázána měřením magnetické susceptibility těchto látek. Hodnoty efektivního magnetického momentu leží v rozmezí 1,86–1,87 BM. Měření teplotní závislosti magnetické susceptibility u látky (7) neprokázalo výměnnou interakci mezi paramagnetickými centry, což rovněž potvrzuje existenci trojmocného niklu v těchto komplexech. Maxima nalezená v elektronových difúzně-reflexních spektrech jsou taktéž odlišná od spekter čtvercových Ni(II)-komplexů. Hodnoty molární vodivosti λ_M byly zjištěny v rozmezí 65–95 S.cm².mol⁻¹ (měřeno v DMFA, c = 10⁻³ mol.dm⁻³), což nasvědčuje, že se jedná o elektrolyty 1:1.

Závěry o tvaru koordinačního polyedru byly také potvrzeny z výsledků kompletní rentgenostrukturní analýzy komplexu (7). Základní krystalografické údaje a vybrané vazebné délky jsou uvedeny v tabulce I a II. Molekula



Obr. 1. Molekula látky /

studované látky je zobrazena na obrázku 1 (skupiny CH₃ na ligandech mají poloviční obsazovací faktory, značeno čárkovaně).

Tabulka I

Základní krystalová data látky I

Sumární vzorec	C ₃₀ H ₄₆ NNiS ₄
Prostorová grupa symetrie	C2/c
Počet vzorcových jednotek	8
Rozměry elem. buňky	a = 41,388(8) Å b = 8,444(2) Å c = 18,716(4) Å β = 105,94(3)°

Tabulka II

Vybrané vazebné délky látky I

Vazba	délka (Å)
Ni-S1	2,129(5)
Ni-S2	2,132(4)
Ni-S3	2,137(5)
Ni-S4	2,121(5)

LITERATURA

1. Grant č. 203/95/1190, Grantová agentura ČR.

J. Walla, J. Kroutilíková and J. Kameníček (*Department of Inorganic and Physical Chemistry, Palacký University, Olomouc*): **New Square-Planar Complexes Ni(III) with 1-Toluene-3,4-dithiole**

The complexes of composition (R)[Ni(tdt)₂], where tdt = 1-toluene-3,4-dithiole, R = Bu₄N (7), Ph₄P (77) and MePh₃P (777), have been prepared and characterized by elemental analyses, magnetochemical and conductivity measurements, IR and UV-VIS spectroscopy as square-planar Ni(III)-compounds. The crystal and molecular structure of (Bu₄N)[Ni(tdt)₂] has been determined.

1.05 NICKEL(II) AND PALLADIUM(II) PHOSPHINOENOLATE COMPLEXES DERIVED FROM $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$

JAN ČERMÁK^a
and **BERNARD L. SHAW^b**

^a*Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Rozvojová 135, 16502 Prague,* ^b*University of Leeds, Leeds LS2 9JT, United Kingdom*

Phosphinoenolate nickel(II) complexes of the type $[\text{NiPh}\{\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}(\text{PPh}_3)]$ have served as models for the catalysts used in the Shell higher olefin process for oligomerization of ethylene into α -olefins. Originally, they were prepared by the reaction of the ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$ with $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ in the presence of PPh_3 . Recently a new synthesis was developed based on the reaction of the corresponding ketophosphine¹ or its enolate salt² with zero- or divalent metal complexes, respectively. Ketophosphine 1 (Scheme 1), although known for some time³, has never been used in a reaction of this type and no metal complexes with its enolate are known.

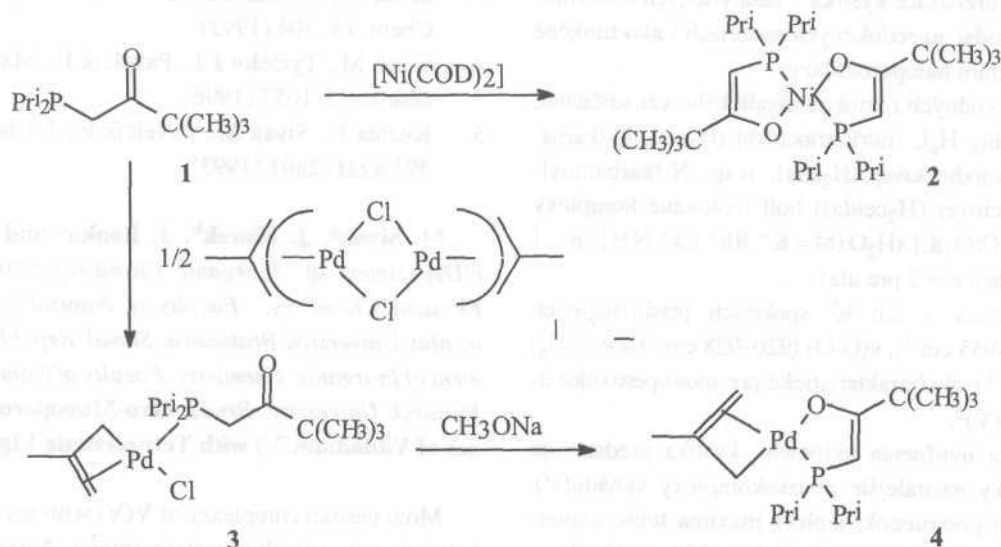
The ligand was prepared by the reaction of lithium enolate salt of 3,3-dimethylbutan-2-one with chlorodiisopropylphosphine. Bis(cycloocta-1,5-diene)nickel reacts with the ketophosphine even in the molar ratio 1:1 under formation of a product, which in ³¹P NMR spectrum shows a single resonance at $\delta = 39.8$ ppm. In ¹H NMR spectrum, methyl protons of both nonequivalent isopropyl groups

appear as doublets of virtual triplets with $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz and $^{13}J(\text{PH}) + ^5J(\text{PH}) = 7.2$ Hz and 9.0 Hz. Methine protons of the isopropyl groups also appear as a virtual triplet with $|^2J(\text{PH}) + ^4J(\text{PH})| = 2.0$ Hz and the same holds for all the carbon signals of the ligand with the exception of methyl carbons. On the basis of this evidence the compound was formulated as *trans*-bis enolate complex 2.

Bis(2-methylpropenyl)dichlorodipalladium reacted with the ketophosphine in 1:2 molar ratio forming thereby a η^1, η^2 -methallylpalladium complex 3 with phosphine in keto form. Deprotonation of this complex by sodium methoxide afforded a new complex in which η^1, η^2 -methallyl coordination mode was preserved. The presence of methine proton signal at 3.69 ppm in ¹H NMR spectrum and of the corresponding signal in ¹³C NMR spectrum at 66.2 ppm ($^1J(\text{PC}) = 51.2$ Hz) strongly suggests deprotonation of the ligand. Further evidence for the formation of a five-membered ring is a large $^3J(\text{PC})$ between phosphorus and *tert*-butyl quaternary carbon (10.2 Hz), therefore the complex was formulated as 4.

REFERENCES

1. Andrieu J., Braunstein P., Naud F.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 2903.
2. Fryzuk M. D., Gao X., Rettig S. J.: *Can. J. Chem.* 73, 1175(1995).
3. Kurkin A. N., Novikova Z. S., Lutzenko I. F.: *Zh. Obshch. Khim.* 50, 1467 (1980).



Scheme 1

J. Čermák^a and B. L. Shaw^b (*Institute of Chemical Process Fundamentals AS CR, Prague, ^bUniversity of Leeds, Leeds, United Kingdom*): **Nickel(II) and Palladium(II) Phosphinoenolate Complexes Derived from [(CH₃)₂CH]₂PCH₂C(O)C(CH₃)₃**

Phosphinoenolate complexes of Ni and Pd, important as models of SHOP ethylene oligomerization catalysts, were prepared starting from the title ketophosphine *a*) by reaction with [Ni(COD)₂] and *b*) by splitting of the 2-methylpropenylpalladium chloride dimer followed by deprotonation by sodium methoxide. NMR spectra of the complexes are discussed.

1.06 OXO-MONOPEROXOKOMPLEXY VANÁDU(V) S TETRADENTÁTNÝMI LIGANDAMI¹

**MICHAL SIVÁK^a, JAROMÍR MAREK^b,
JÁN BENKO^c a MARIAN ČASNÝ^a**

^aKatedra anorganickej chémie a ^cKatedra fyzikálnej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra anorganické chémie, Prírodovedecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Heteroligandové peroxokomplexy vanádu (V) sa študujú hlavne ako prenášače kyslíka v katalytických a stechiometrických oxidačno-redukčných reakciách i ako funkčné modely vanadium haloperoxidázy.

Z kyslých vodných roztokov alkalického vanadičnanu, H₂O₂ a kyseliny H_nL (nitrilotriacetovej (H₃nta), N-(karbamoylmetyl)iminodiacetovej (H₂ada), resp. N-(karbamoyl-etyl)iminodiacetovej (H₂ceida)) boli izolované komplexy zloženia M_n[VO(O₂)L]_n.xH₂C(M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺; n = 1 pre ada a ceida a n = 2 pre nta).

Polohy pásov v ich IČ spektrách prislúchajúcich ν(V=O) (945-955 cm⁻¹), ν(O-O) (920-928 cm⁻¹) a ν(V-O_p) (568-570 cm⁻¹) sú charakteristické pre monoperoxokomplexy vanádu(V)².

Z hľadiska uvoľnenia aktívneho kyslíka predstavujú zatiaľ termicky najstálejšie peroxokomplexy vanádu(V). Za rovnakých podmienok, teploty maxima tohto exotermického deja u draselných solí sú 182, 205 a 275 °C pre

L = ceida, ada, resp. nta^{3,4}. RTG štruktúrna analýza ukázala, že vo všetkých troch komplexoch je vanád pentagonálne bipyramidálne koordinovaný oxo kyslíkom a kyslíkom karboxylovej, resp. karbamoylovej skupiny v axiálnych polohách a dvoma peroxo kyslíkmi, dvoma karboxyláto kyslíkmi a dusíkom v ekvatoriálnych polohách. Nta a ada ligand vytvárajú tri päťčlenné chelátové kruhy^{4,5}, ceida ligand dva päť- a jeden šesťčlenný kruh. Karbamoylová skupina sa v oboch derivátoch do koordinácie zapája atómom kyslíka.

Monoperoxokomplexy sa po rozpustení vo vode nerozkladajú, čo umožňuje študovať ich reaktivitu v reakcii prenosu kyslíka. ⁵¹V NMR spektrá nta, ada, resp. ceida komplexu vo vode vykazujú chemické posuny: -547,4, -547,9 a -580,5 ppm (voči VOCl₃). Rýchlosť reakcie prenosu kyslíka z peroxo ligandu na síru v bis(etyléndiamín)-tiolátokobaltitom komplexe



zvzrastá v poradí: [VO(O₂)ada]⁻ < [VO(O₂)nta]²⁻ < [VO(O₂)ceida]⁻ (k(298,2 K) = 0,032, 0,082, resp. 0,340 l.mol⁻¹.s⁻¹).

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/2169/95, Vedecká grantová agentúra MŠ SR a SAV.
2. Schwendt P.: Collect. Czech. Chem. Comm. 48, 248 (1983).
3. Sivák M., Joniaková D., Schwendt P.: Transition Met. Chem. 18, 304(1993.).
4. Sivák M., Tyršelová J., Pavelčík F., Marek J.: Polyhedron 15, 1057 (1996).
5. Kuchta L., Sivák M., Pavelčík F.: J. Chem. Res. (S) 393 a (M) 2801 (1993).

M. Sivák^a, J. Marek^b, J. Benko^c and M. Časný^a (*Department of Inorganic Chemistry, Department of Physical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Masaryk University, Brno*): **Oxo-Monoperoxo Complexes of Vanadium(V) with Tetradentate Ligands**

Monoperoxo complexes of V (V) with tetradentate N, O heteroligands (nitrilotriacetato (nta³), N-(carbamoylme-

thyl)iminodiacetato (ada²⁻), N-(carbamoylthyl)iminodiacetato (ceida²⁻) were prepared and their thermal, IR and ⁵¹V-NMR spectral properties were studied. X-ray analysis revealed a pentagonal bipyramidal structure of the complex anions. The reactivity of the complexes in oxygen transfer reactions from vanadium complex to the thiolatoCo(III) complex increases in the order: [VO(O₂)ada]⁻ < [VO(O₂)nta]²⁻ < [VO(O₂)ceida]⁻.

1.07 PEROXOKOMPLEXY VANÁDU (V) S α-HYDROXYKARBOXYLÁTMÍ AKO HETEROLIGANDAMI

PETER ŠVANČÁREK^a, IVANA SMATANOVÁ^b, PETER SCHWENDT^a
a JAROMÍR MAREK^b

^aKatedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra anorganické chémie, Prírodovedecká fakulta MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Peroxokomplexy vanádu (V) účinkujú ako prenášače kyslíka pri katalytickej oxidácii organických látok pomocou peroxidu vodíka. Ako katalyzátory slúžia rozpustné neutrálne komplexy, alebo aniónové komplexy, ktorých rozpustnosť zabezpečujú veľké katióny typu NR₄⁺, alebo PPh₄⁺. Tento príspevok sa zaoberá syntézou, štruktúrou a reaktivitou komplexov (Bu₄N)₂ [VO(O₂)(LL)]₂ · H₂O (LL sú anióny α-hydroxykarboxylových kyselín - glykolyvej, glyc, C₂H₂O₃²⁻ a DL-mliečnej, DL-lact, C₃H₄O₃²⁻), ktoré predstavujú prvé komplexy tohto typu rozpustné v organickom médiu.

Komplexy (Bu₄N)₂ [VO(O₂)(glyc)]₂ · H₂O (I) a (Bu₄N)₂ [VO(O₂)(DL-lact)]₂ · H₂O (II) boli pripravené reakciou roztoku Bu₄NVO₃ s príslušnou kyselinou a peroxidom vodíka. Červené kryštály / a // sú stabilné pri laboratórnej teplote. Charakteristické pásy v infračervených spektrách oboch komplexov sú uvedené v tabuľke I.

Komplexné anióny sú dvojjadrové, zložené z dvoch pentagonálnych pyramid. V axiálnej polohe pentagonálnej pyramidy je atóm kyslíka viazaný s atómom vanádu dvojitou väzbou, v ekvatoriálnych polohách sú mostíkové atómy kyslíka z hydroxylových skupín, atóm kyslíka z karboxylovej skupiny a peroxidová skupina. Štruktúra komplex-

ného aniónu je podobná ako u publikovaných štruktúr (NH₄)₂[VO(O₂)(C₄H₄O₅)]₂ · 2 H₂O (cit.¹) a K₂[VO(O₂)(C₆H₆O₇)]₂ · 2 H₂O (cit.²) (C₄H₄O₅²⁻ - maláto, C₆H₆O₇²⁻ - citráto ligand).

Tabuľka I

Charakteristické pásy v infračervených spektrách / a // (v cm⁻¹)

	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-O}^-)$	$\nu(\text{V=O})$	$\nu(\text{O}_p\text{-O}_p)$
(I)	1667 br 1650 s	1351 s 1304 m	1075 s	978 vs	928 s 922 s
(II)	1652 vs 1636 vs	1351 s 1313 w	1057 m	976 vs	922 s

Reaktivita komplexov ako oxidačných činidiel pri stochiometrickej hydroxylácii benzénu na fenol bola sledovaná za podmienok analogických štúdií Mimouna et al.³. Výťažok fenolu (prepočítaný na množstvo peroxidického kyslíka) bol u oboch komplexov okolo 10 %, po okyslení stúpol na dvoj- až trojnásobok tejto hodnoty.

LITERATÚRA

1. Djordjevic C, Lee-Rensloo M., Sinn E.: *Inorg. Chim. Acta* 233, 97(1995).
2. Djordjevic C, Lee-Rensloo M., Sinn E.: *Inorg. Chem.* 28, 719(1989).
3. Mimoun H., Saussine L., Daire E., Postel M., Fischer J., Weiss R.: *J. Am. Chem. Soc.* 105, 3101 (1983).

P. Švančárek^a, I. Smatanová^b, P. Schwendt^a and J. Marek^{*5} (^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Masaryk University, Brno): **Vanadium (V) Peroxo Complexes with α-Hydroxycarboxylates as Heteroligands**

Complexes (Bu₄N)₂[VO(O₂)(LL)]₂ · H₂O where Bu = C₄H₉, LL = glycolate C₂H₂O₃²⁻ (I), or DL-lactate C₃H₄O₃²⁻ (II), have been prepared and characterized by X-ray and spectral methods. Complexes / and // are able to hydroxylate benzene under mild conditions.

1.08 SUBSTITUOVANÉ FENOLÁTY TRIBUTYL- TYLCÍNIČITĚ¹

MILAN NÁDVORNÍK, JAROSLAV
HOLEČEK a VLADIMÍR PEJCHAL

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Československých legií 565, 532 10 Pardubice

Reakcí hexabutyldistannoxanu s fenolem v benzenu (metoda A), konverzí tributylstannylchloridu fenolátem sodným (metoda B) nebo reakcí tributylstannylmethoxidu s fenolem v methanolu (metoda C) byly připraveny substituované fenoláty tributylcíníčitě obecného vzorce $(1-C_4H_9)_3SnOC_6H_4R$, kde R je H (I), 4-CH₃ (II), 4-OCH₃ (III), 4-NHCH₃ (IV), 4-COCH₃ (V), 4-NHCOCH₃ (VI), 4-Cl (VII), 4-Br (Vlila), 4-NO₂ (Dia), 2-NO₂ (Dia'), 4-COOC₂H₅ (X) a 4-CN (XI), a dále vybrané vícesubstituované fenoláty tributylcíníčitě: 2,4-diBr (VIIIb), 2,4,6-triBr (VIIIc), 2,4-diNO₂ (Dib) a 2,4,6-triNO₂ (IXc). Připravené sloučeniny byly studovány pomocí ¹³C a ¹¹⁹Sn NMR spektroskopie (tabulka I).

Podle hodnot chemických posunů $\delta(^{119}Sn)$ v roztocích nekoordinujícího rozpouštědla (CDCl₃) jsou všechny připravené deriváty přítomny jako jednoduché pseudotetraedrické molekuly a koordinační číslo atomu Sn je 4. V roztocích v koordinujícím rozpouštědle ((CD₃)₂SO) odpovídá interval naměřených hodnot $\delta(^{119}Sn)$ koordinačnímu číslu centrálního atomu Sn rovnému 5, což odpovídá vzniku komplexu fenolátů s jednou molekulou rozpouštědla. Molekulové komplexy mají tvar trans-trigonální bipyramidy s butylovými substituenty v ekvatoriálních polohách (úhel C-Sn-C 119 až 122°)^{2,3}. Hodnoty $\delta(^{119}Sn)$ s výjimkou hodnot získaných pro sloučeniny VIIIc, IXc a XI lineárně korelují s Taftovými konstantami⁴ σ_I (N=13, r=0,927).

LITERATURA

- Grant č.203/97/0502, Grantová agentura ČR.
- Nádvorník M., Holeček J., Handlř K., Lyčka A.: *J. Organomet. Chem.* 275, 43 (1984).
- Holeček J., Lyčka A.: *Inorg. Chim. Acta* 118, L15 (1986).
- Exner O.: *Korelační vztahy v organické chemii*. SNTL, Praha 1981.

Tabulka I
Základní parametry NMR spekter připravených komplexů

Slouče- nina	Metoda přípravy	$\delta(^{119}Sn)$ [ppm]		$J(^{119}Sn-^{13}C)$ [kHz]		Taftovy konstanty σ_I
		CDCl ₃	(CD ₃) ₂ SO			
/	A	113,1	354,9	2,1	440,4	0
//	A	112,6	355,5	8,2	440,4	-0,01
///	C	122,8	354,3			+0,30
IV	B	111,2	321,8			0,17
V	C	114	363,2			0,30
VI	C	120	346,8			0,28
VII	A	123,8	351,8	-2,6	463,7	0,47
Vlila	C	123,9	351,6	-7,1	461,1	0,47
IXa	A	128,8	354,8	-18,0	477,9	0,67
Dia	A	135,3	354,1	-11,1	457,7	0,67
X	B	114,2	360,7	-14,4	469,1	0,30
XI	C	110,4	368,8	-5,2	468,4	0,57
VIIIb	B	137,9	374,4	-13,8	472,4	0,94
VIIIc	C	150,5	335,8			1,41
IXb	A	157,3	350,5			1,34
IXc	A	195,6	347,1			2,01

M. Nádvorník, J. Holeček and V. Pejchal (*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University Pardubice*): **Substituted Tributyltin(IV) Phenolates**

Sixteen substituted tributyltin(IV) phenolates were prepared and studied by means of ¹³C and ¹¹⁹Sn NMR spectroscopy. In the solutions of non-coordinating solvent (CDCl₃) these compounds are presented as tetrahedrally coordinated molecules, in the solutions of coordinating solvent (hexadeuterio-dimethylsulfoxide) arise trans-trigonally bipyramidal complexes of phenolate with one molecule of solvent.

1.09 FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM KYANÁTO- A TIOKYANÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV SO SUBSTITUOVANÝMI FENANTROLÍNMI

ANNA MAŠLEJOVÁ, LUBOV
MACÁŠKOVÁ a MÁRIA KABEŠOVÁ

Katedra anorganickej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Študoval sa vplyv elektrónových vlastností ligandov na štruktúrne charakteristiky kyanáto- a tiokyanátomeďnatých komplexov s fenantrolínom¹ (phen). V snahe podrobnejšie poznať dôsledky vplyvu elektrónových vlastností na stereochemiu Cu(II) komplexov pripravili sa nové tuhé komplexy zloženia $[\text{CuL}(\text{NCO})_2]_2$ a $[\text{CuL}_2(\text{NCS})_2]$, kde L je 5,6-dimetyl-1,10-fenantrolín (5,6-Me₂phen), 4,7-dimetyl-1,10-fenantrolín (4,7-Me₂phen), a 5-nitro-1,10-fenantrolín (5-NO₂phen), líšiacie sa smerom indukčného efektu na fenantrolínových kruhoch. Koordinačná geometria Cu(II) ako aj spôsob väzby pseudohalogenidového liganda u pripravených komplexov sa určovali na základe infračervených, elektrónových a ESR spektier. Polohy pásov fundamentálnych vibrácií kyanatanovej skupiny v IČ spektrách poukazujú na viazanie dusíkovým atómom. Zo štiepenia deformačnej vibrácie NCO skupiny v rozsahu 50 cm⁻¹ vyplýva, že kyanatanová skupina vystupuje mostíkovo dvojfunkčným dusíkovým atómom. Elektronové spektrá kyanátokomplexov vykazujú jediný pás ligandového pol'a s maximom v rozmedzí 15100–16000 cm⁻¹. ESR spektrá kyanátokomplexov sú normálneho axiálneho tvaru, s g-hodnotami odrážajúcimi mikrosymetriu prítomných Cu(II) komplexov. Kyanátomeďnatým komplexom sa pripísala štvorcovo-pyramidálna stereochemia. Koordinácia Cu(II) v ekvatoriálnej rovine je tvorená štyrmi donorovými atómami dusíka z jedného chelátovo viazaného derivátu fenantrolínu a dvoch v *cis*-polohe koordinovaných kyanatanových skupin. Tvorbou diméru pomocou dvojfunkčného atómu dusíka kyanatanovej skupiny sa táto koordinácia dopĺňa na deformovanu tetragonálnu pyramidu. Predpokladaná stereochemia skúmaných komplexov je v súlade s údajmi vyriešenej röntgenovej štruktúry zlúčeniny $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{NCO})_2]_2$. Pri tiokyanátokomplexoch pozorované polohy pásov tiokyanatanových skupin v IČ spektrách naznačujú väzbu koncovým atómom dusíka. Tiokyanátokomplexy vykazujú podobné elektronové spektrá s polohami maxim *d-d* pásov v oblasti 13350–15100 cm⁻¹. Pseudoizotropické ESR spektrá

boli pozorované pre tiokyanátokomplexy L = 5,6-Me₂phen a 4,7-Me₂phen, v prípade ak L = 5-NO₂phen axiálne spektrum bez rozlíšenej g_{II} hodnoty. Príčinou takéhoto chovania je najpravdepodobnejšie značná dezorientácia magnetických osí v kryštálovej štruktúre. Na základe spektrálnych vlastností možno tiokyanátomeďnatým komplexom s derivátmi fenantrolínu priradiť deformovane oktaedrickú konfiguráciu atómu Cu(II) podobne ako u komplexu $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$. Z údajov elektrónových spektier u tiokyanátomeďnatých komplexov zámenou ligandov od fenantrolínu cez dimetylsubstituované fenantrolíny ku nitro-fenantrolínu axiálna interakcia klesá. Podobný trend nebol pozorovaný pri kyanátomeďnatých komplexoch.

LITERATÚRA

1. Mašlejová A., Potočňák I., Šima J. Kabešová M.: J. Coord. Chem. v tlači.

A. Mašlejová, L. Macášková and M. Kabešová (*Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Physical-chemical Study of Cyanato- and Thiocyanatocomplexes with Substituted Phenanthrolines**

The complexes of the composition of $[\text{CuL}(\text{NCO})_2]_2$ and $[\text{CuL}_2(\text{NCS})_2]$ where L is 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline, 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline a 5-nitro-1,10-phenanthroline were prepared. The results of electronic, infrared and ESR spectral measurements were used to assign coordination geometries of the prepared complexes.

1.10 OXIDAČNĚ REDUKČNÍ VLASTNOSTI KOMPLEXŮ BIS(XANTHÁTO)NIKELNATÝCH

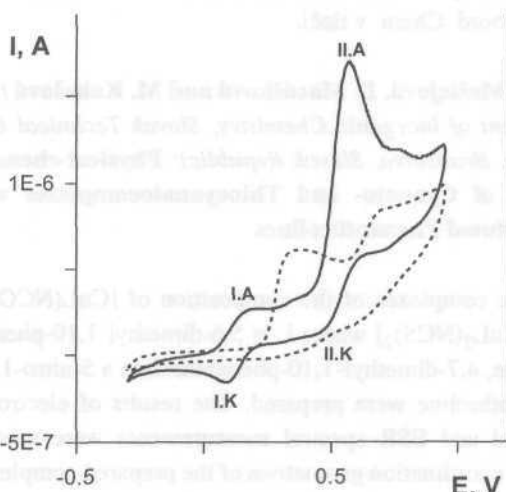
LIBOR KVÍTEK a ZDENĚK TRÁVNÍČEK

Katedra anorganické a fyzikální chemie PŘF Univerzity Palackého, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc

V poslední době, v souvislosti s možnými praktickými aplikacemi, roste zájem o studium redox vlastností komplexů přechodných kovů a jejich závislostí na struktuře komplexu¹. Bis(xantháto)nikelnaté komplexy typu

[Ni(Rxa)₂] (R = methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, n-amyl, i-amyl), studované v této práci, byly připraveny standardním postupem popsáním v literatuře². Jejich elektrochemické chování bylo zkoumáno metodou cyklické voltametrie na uhlíkové elektrodě, v prostředí směsi ethylenglykolu a acetonu (3:1).

Oxidaci centrálního atomu niklu ve dvou jednoelektronových krocích až na Ni⁴⁺ lze, v souladu s prací Chakravortyho *et al.*, zabývajících se obdobnými typy komplexů³, přisoudit dvojici anodicko katodických píků I (potenciály cca 0,2 V) a II (okolo 0,55 V; potenciály uváděny proti vodné SCE) (viz obr.1). Elektrochemické přeměny centrálního atomu kovu odpovídají kvazireverzibilnímu průběhu s koeficientem přenosu náboje $\alpha \sim 0,5$ s uplatněním slabé adsorpce v případě oxidačního píku II.A. Zbývající málo zřetelné anodické píky v okolí potenciálů 0,35 V a 0,75 V odpovídají irreverzibilní redukci samotného ligandu.



Obr. 1. Cyklické voltamogramy 1 mM roztoků komplexu bis(i-propylxantháto)nikelnatého (—) a draselné soli i-propylxanthátu (---) na uhlíkové elektrodě. Rychlost nárůstu potenciálu 5 mV.s⁻¹, základní elektrolyt 0,2 M-TMACl ve směsi ethylenglykol a aceton (3:1)

Ve studované řadě komplexů byla nalezena dobrá lineární korelace mezi hodnotami potenciálů jednotlivých redox dějů probíhajících na centrálním kovu a počtem uhlíkových atomů v alkylovém zbytku ligandu, což svědčí o přímé souvislosti mezi strukturou a oxidačně redukčními vlastnostmi těchto komplexů.

LITERATURA

1. Lobana T. S., Gratzel M., Nazeeruddin M. K., Vlachopoulos N.: *Transition Met. Chem.* 21, 551 (1996).

2. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nickel, Teil C, Lief2*, str. 985. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
3. Choudhury S. B., Ray D., Chakravorty A.: *Inorg. Chem.* 29, 4603 (1990).

L. Kvítek and Z. Trávníček (*Department of Inorganic and Physical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Palacký University, Olomouc*): **Redox Properties of Bis(xanthato)nickel(II) Complexes**

Electrochemical oxidation of bis(xanthato)nickel(II) was studied by cyclic voltammetry. The linear correlation between the redox potential values of the central Ni atom and the number of carbon atoms in the alkyl chain of xanthate ligands was found.

1.11 ¹H A ¹³C-NMR STUDIE KOMPLEXŮ [Cp₂Ti(MeOH)(Nucl)]Cl₂

MARTIN KROPÁČEK, IVAN PAVLÍK,
VLADIMÍR PEJCHAL
a JAROMÍR VINKLÁREK

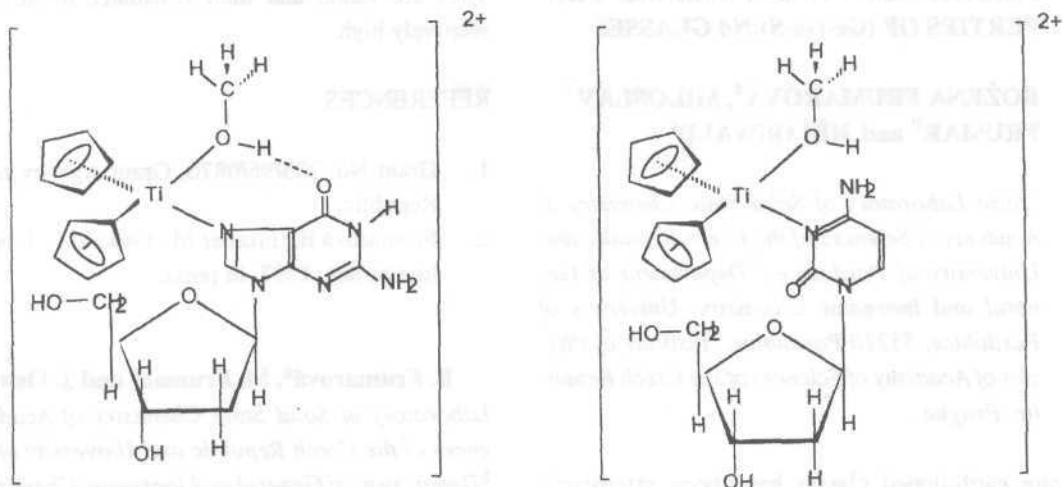
Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. Legií 565, 532 10 Pardubice

Titanocendichlorid (C₅H₅)₂TiCl₂ (I) je jedním z metalocendichloridů představujících novou třídu účinných protinádorových organokovových činidel². Biologické experimenty prokázaly, že primárním intracelulárním terčem pro /jsou nukleové kyseliny, zejména DNA³. Pro pochopení podstaty interakcí / s DNA je vhodné studovat strukturu a vlastnosti modelových komplexů¹ vzniklých reakcí / se složkami DNA, mezi něž lze počítat i nukleosidy.

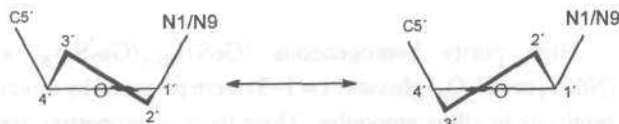
Reakcí titanocendichloridu s nukleosidem (guanosinem a cytidinem) v pečlivě vysušeném methanolu lze získat oranžovočervené produkty o složení [Cp₂Ti(MeOH)(Nucl)]Cl₂ (Nucl = guanosin (II) a cytidin (III)) (cit. ⁴).

Od komplexů (II) i (III) byla změřena spektra ¹³C a ¹H-NMR v CDCl₃. Vodíkové spektrum bylo přiřazeno pomocí 2D-C,H-COSY spektroskopie. Interpretací těchto spekter byla navržena struktura na obr. 1.

Jednou z informací, kterou lze získat z ¹H-NMR spekter, je informace o konformaci cukru, neboli „puckering“



Obr. 1. Struktura komplexů $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Guanosin})(\text{MeOH})]\text{Cl}_2$ (II) a $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cytidin})(\text{MeOH})]\text{Cl}_2$ (III)



Obr. 2. Konformace cukerné složky (puckering)

(obr. 2.). Informace o tomto druhu konformace lze získat z interakční konstanty atomu $\text{H}(2')$, která se získá jako součet $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ pro štěpení signálu atomu $\text{H}(2')$ od atomů $\text{H}(3')$ a $\text{H}(1')$ dle vzorce (7)⁵:

$$^3J = 10,5 \cos^2 \Phi - 1,2 \cos \Phi \quad (1)$$

kde Φ je torzní úhel vazby $\text{C}(1')\text{-C}(2')$ (obr. 2.) v rad a 3J je interakční konstanta v Hz. Torzní úhel Φ je definován jako úhel $\text{N}(9)\text{C}(1')\text{C}(2')$ (viz obr. 2.). Nachází-li se Φ v intervalu $0\text{-}105^\circ$, pak hovoříme o konformaci $\text{C}3'\text{-exo}$. Je-li hodnota tohoto úhlu v intervalu $105\text{-}180^\circ$, jde o konformaci $\text{C}3'\text{-endo}$.

Výsledky lze shrnout následující tabulkou:

Sloučenina	3J [Hz]	Φ [°]	Výsledná konformace
Guanosin	13,6	172	$\text{C}3'\text{-endo}$
(II)	7	29	$\text{C}3'\text{-exo}$
Cytidin	7,8	23	$\text{C}3'\text{-exo}$
(III)	13,8	178	$\text{C}3'\text{-endo}$

LITERATURA

- Grant č. 203/94/0024, Grantová agentura ČR.
- Köpf-Maier P. et al.: J. Cancer. Res. Clin. Oncol. 97, 81 (1980).
- Köpf-Maier P., Köpf H.: Struct. Bonding 70, 103 (1988).
- Pneumatikakis G., Yannopoulos A., Markopoulos J.: Inorg. Chim. Acta 151, 125 (1988).
- Cardona J. M., Lippard J.: Inorg. Chem. 27, 1454 (1988).

M. Kropáček, I. Pavlík, V. Pejchal and J. Vinklárek
(Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice): ^1H and ^{13}C -NMR Studies of $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeOH})(\text{Nucl})]\text{Cl}_2$

The reactions of $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ with the nucleosides afford orange-red products $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeOH})(\text{Nucl})]\text{Cl}_2$ ($\text{Nucl} = \text{guanosin, cytidin}$). Both of these compounds have been characterized by ^{13}C - and ^1H -NMR spectra and their structures have been proposed.

1.12 PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF (Ge-Ga-S):Nd GLASSES

BOŽENA FRUMAROVÁ^a, MILOSLAV FRUMAR^b and JIŘÍ OSWALD^c

^aJoint Laboratory of Solid State Chemistry of Academy of Sciences of the Czech Republic and University of Pardubice, ^bDepartment of General and Inorganic Chemistry, University of Pardubice, 53210 Pardubice, ^cInstitute of Physics of Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague

The rare earth-doped glasses have been extensively studied recently due to their intensive luminescence with potential application in lasers, light amplifiers and light up-converters.

High purity (GeS₂)-(Ga₂S₃)-xNdCl₃, (x = 1, 2, 3) and (GeS₂)-(Ga₂S₃)-Nd₂O₃ glasses were prepared and their physical properties studied. The GeS₂-Ga₂S₃ glasses can dissolve relatively large amounts of NdCl₃ and Nd₂O₃ (< 3 mol %) and still form stable glasses. They are optically transparent in the range from 19 000 cm⁻¹ to 800 cm⁻¹. The glass transition temperature ($T_g \sim 378$ °C) and the glass-forming criteria are only slightly changed by Nd doping ($\Delta T = 147$ °C, $H_r = 0.78$; $H' = 0.39$, $S = 4.10$ K, where $\Delta T = T_c - T_g$ is Hruby's criterion, $H_r = (T_c - T_g)/(T_m - T_c)$, $H' = (T_c - T_g)/T_g$ and $S = (T_c - T_x)(T_c - T_g)/T_g$). The short-wavelength absorption edge lies near 2.7 eV, doping with Nd creates new absorption bands which can be assigned to electron transitions from the ⁴I_{9/2} level to ⁴G_{7/2}, ⁴G_{9/2}, ²K_{13/2}, ²G_{5/2}, ²G_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴F_{7/2}, ⁴S_{3/2}, ²H_{9/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{3/2}, ⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2} and ⁴I_{11/2} electron levels. In doped glasses, several broad luminescence bands, near 910, 1 080 and 1 360 nm, were found, which can be assigned to the transitions from ⁴F_{3/2} to ⁴I_{9/2}, to ⁴I_{11/2} and to ⁴I_{13/2} electron levels. The long-wavelength absorption edge was found near 1 000 cm⁻¹ and is due to multiphonon Ge-S and Ga-S vibrations.

The properties of GeS₂-Ga₂S₃ glasses are similar to RE doped halide glasses. Due to lower phonon frequencies in sulfide glasses than in oxide or halide ones, the rare-earth doped chalcogenides have lower probability of multiphonon relaxation. The nonradiative transitions are lower, and the expected efficiency of the luminescence is, therefore, higher. The GeS₂-Ga₂S₃ glasses can be good candidates for high efficiency light amplifiers, up-convertors and lasers.

They are stable and their resistance to the moisture is relatively high.

REFERENCES

1. Grant No. 203/96/0876, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Frumarová B., Frumar M., Oswald J.: J. Non-Crystalline Solids, 1997, in press.

B. Frumarová^a, M. Frumar^b and J. Oswald^c (^aJoint Laboratory of Solid State Chemistry of Academy of Sciences of the Czech Republic and University of Pardubice, ^bDepartment of General and Inorganic Chemistry, University of Pardubice, Pardubice, ^cInstitute of Physics of Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Preparation and Physical Properties of (Ge-Ga-S):Nd Glasses**

High purity homogeneous (GeS₂)_{80-x}(Ga₂S₃)_{20-x} (NdCl₃ or Nd₂O₃) glasses (x = 1-3) were prepared by direct synthesis in silica ampoules. Their thermal properties are changed by doping only a little. The doping creates new absorption and luminescence bands in the visible and near IR regions which can be assigned to f-f electrons transitions of Nd ions.

1.13 PREPARATION AND PROPERTIES OF THE Pr DOPED Ge-Ga-S GLASSES

BOŽENA FRUMAROVÁ^a, MILOSLAV FRUMAR^b, JIŘÍ OSWALD^c and VÁCLAV ČERNÝ^b

^aJoint Laboratory of Solid State Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic and University of Pardubice, ^bUniversity of Pardubice, 53210 Pardubice, ^cPhysical Institute of Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague

The rare earth (RE)-doped glasses have been extensively studied due to their intensive luminescence with potential application in lasers, light amplifiers and light up-converters. In silica and other high phonon-energy

glasses, the emission from the 1G_4 level of Pr^{3+} is heavily quenched owing to multiphonon relaxation to the underlying 3F_4 level. The chalcogenide glasses have lower phonon energies than oxide glasses and lower probability of multiphonon relaxation. The studied glasses can dissolve relatively large amount of RE elements and they are, therefore, promising.

The studied glasses $((GeS_2)_{80-x}(Ga_2S_3)_{20} \cdot x(PrCl_3$ or $Pr_6O_{11}), x = 1, 2, 3)$ were of the yellow-green or yellow colour. The thermal parameters were changed only slightly by Pr^{3+} doping. The values of T_g are from the region 399–404 °C, T_x (514–525 °C), T_m (724–729 °C). The values of glassforming criteria ($AT \sim (123-128$ °C), $H_r \sim (0.59-0.66)$, $H' = 0.31$, $S \sim (2.37-3.29)$ are slightly decreasing with increasing Pr content. The T_g , T_x , T_m are temperatures of glass transition, of beginning of the crystallization and of melting, respectively. $\Delta T = T_c - T_g$; H_r is Hruby's criterion, $H_r = (T_c - T_g)/(T_m - T_c)$; $H' = (T_c - T_g)/T_g$; $S = (T_c - T_x)(T_c - T_g)/T_g$.

The short wavelength absorption edge of studied glasses can be seen between 22 000–19 000 cm^{-1} in the visible region of the spectrum. The doping of the glass by $PrCl_3$ or Pr_6O_{11} creates new absorption bands, which can be assigned to the electron transition from the level 3H_4 to the higher energy levels. The transitions 3H_4 - 3H_6 , 3F_2 and 3H_4 - 3F_3 , 3F_4 form unseparated absorption bands with strong overlapping. The values of oscillator strengths of individual electron transitions are between those values for Pr^{3+} ions in halide and chalcogenide glasses and the coordination of Pr^{3+} by halide ions is apparently preserved also in chalcogenide glassy matrix.

The long-wavelength absorption edge is near 800–1000 cm^{-1} and its position corresponds to the multiphonon Ge-S and Ga-S vibrations. The IR absorption of studied glasses in the region 280–480 cm^{-1} can be deconvoluted into four intensive bands which are similar to the stretching vibration bands of GeS_4 tetrahedra.

In the luminescence spectrum of Pr-activated glasses several narrow luminescence bands can be seen which can be assigned to the transitions between the 1G_4 - 3H_5 and 1D_2 - 1G_4 electron levels of Pr^{3+} ions.

REFERENCES

1. Grant No. 203/96/0876, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Frumarová B. et al.: Opt. Materials 6, 217 (1996).

B. Frumarová^a, M. Frumar^b, J. Oswald^c and V. Černý^b (^aJoint Laboratory of Solid State Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic and University of Pardubice, ^bUniversity of Pardubice, Pardubice, ^cPhysical Institute of Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Preparation and Properties of the Pr Doped Ge-Ga-S Glasses**

The glassforming ability of the systems $(GeS_2)_{80-x}(Ga_2S_3)_{20} \cdot xPrCl_3$ and $(GeS_2)_{80-x}(Ga_2S_3)_{20} \cdot xPr_6O_{11}$ was determined, the homogeneous glasses were prepared, the thermal properties, optical transmissivity and luminescence of pure and Pr doped glasses were determined. The absorption and luminescence bands were assigned to f -electron transitions of Pr ions.

1.14 MODELOVANIE BRUCITOVEJ VRSTVY V LIZARDITE

EVA SCHOLTZOVÁ, DANIEL TUNEGA
a LADISLAV TURI NAGY

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská
cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika

Štúdium vrstevnatých silikátov metódami kvantovej chémie klastrovým priblížením vyžaduje okrem výberu vhodnej bázy aj výber vhodného modelu, ktorý dostatočne reprezentuje štruktúru. Vzhľadom na limitujúce možnosti výpočtovej techniky ide hlavne o kompromis medzi veľkosťou bázy a veľkosťou klastra². Vplyv rôzneho ukončenia klastrov pri modelovaní štruktúry vrstevnatých silikátov je ukázaný na šiestich modeloch brucitovej vrstvy v lizardite (vid' legendu). Sledovali sa zmeny v rozdelení nábojov (tab. I) na vnútorných atónoch klastrov (centrálne atómy - 3 Mg, vnútorná OH skupina), väzbová populačná analýza (tab. II) väzieb O_a-H , $Mg-O_i$ ($i = a, b$, kde O_a je z vnútornej OH skupiny, O_b je z povrchovej OH skupiny). Väzbové vzdialenosti sú $Mg-O_a = 2,082$ Å, $Mg-O_b = 2,003$ Å, $O_a-H = 0,96$ Å. Ďalej sa sledovala závislosť harmonickej frekvencie valenčnej vibrácie vnútornej OH skupiny (tab. III). Výpočty sa vykonali programom GAUSSIAN 94 (cit. ³) metódou HF/3-21G. Vibračné frekvencie OH skupiny sa menia v intervale 130 cm^{-1} vzhľadom na typ klastra. Škálovaná frekvencia modelu MGQ je najbližšie k experimentálnemu údaju (tab. III). Zo všetkých

sledovaných vlastností vidno, že modely MGGM, MGQ a HH poskytujú výsledky navzájom blízke, pritom však dostatočne odlišné od výsledkov ostatných modelov (tab. I-III). Ďalším argumentom v prospech modelov MGGM, MGQ a HH je skutočnosť, že práve tieto modely poskytujú najvyššie náboje na atónoch Mg, čo je v zhode so všeobecne prijatou predstavou tónového charakteru brucitovej vrstvy⁴. Záverom možno povedať, že pre študovaný systém poskytuje najlepšie výsledky model MGQ, ktorý je ukončený atómami Mg a zvyškový náboj je kompenzovaný bodovými nábojmi.

Legenda

MG - {Mg₃O₁₃H₁₃}⁻⁷, celkový náboj {-7}
 MGGM - {Mg₃O₁₃H₁₃}⁻⁷ + 3Mg, celkový náboj {-1}
 MGQ - {Mg₃O₁₃H₁₃}^m + 3Mg + 6 bodových nábojov, celkový náboj {0}
 HH - {Mg₃O₁₃H₁₃}⁻⁷ + 6H, celkový náboj {-1}
 Q1 - {Mg₃O₁₃H₁₃}⁻⁷ + 9 bodových nábojov (0,666), celkový náboj {-1}
 Q0 - {Mg₃O₁₃H₁₃}⁻⁷ + 9 bodových nábojov (0,777), celkový náboj {0}

Tabulka I

Rozdelenie nábojov na vnútorných atónoch modelov

	MG	MGQ	HH	MGQ	Q0	Q1
Mg	0,46	0,62	0,64	0,66	0,26	0,30
Mg	0,46	0,62	0,64	0,66	0,26	0,30
Mg	0,46	0,62	0,64	0,66	0,26	0,30
O	-0,84	-0,88	-0,86	-0,88	-0,87	-0,87
H	0,31	0,41	0,36	0,41	0,37	0,36

Tabulka II

Väzbová Mullikenova populačná analýza pre väzby Mg-O_a = 2,082 Å, Mg-O_b = 2,003 Å, O_a-H = 0,96 Å

	Mg-O _a	Mg-O _b	O _a -H
MG	0,10	0,24	0,24
HH	0,10	0,34	0,23
MGGM	0,10	0,39	0,25
MGQ	0,10	0,40	0,25
Q0	0,10	0,24	0,25
Q1	0,10	0,24	0,25

Tabulka III

Silové konštanty a harmonické vibračné frekvencie vnútornej OH skupiny pre jednotlivé klastre

	k[J.m ⁻²]	v [cm ⁻¹]	v _s [cm ⁻¹]*
MG	31,23	3912	3554
Q1	32,03	3962	3600
Q0	32,14	3969	3606
HH	32,28	3978	3614
MGGM	32,38	3983	3619
MGQ	33,54	4055	3684

*škálovanie vibračných frekvencií: škálovací faktor - 0,9085 (cit. ⁵), experiment: 3660 cm⁻¹ (cit. ⁶)

LITERATÚRA

- Grant č. 2/1172/96, Slovenská grantová agentúra VEGA.
- Beran S.: Chem. Phys. Lett. 83, 2538 (1979).
- Gaussian 94, Revision D.3 (Frisch M. J. et. al.) Gaussian, Inc., Pittsburgh 1995.
- D'Arco P., Causa M., Roetti C., Silvi B.: Phys. Rev. B, 47, 3522(1993).
- Scott A. P., Radom L.: J. Phys. Chem. 100, 16502 (1996).
- Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals & their Admixtures (van der Marel H. W., Beutelspacher H., ed.). Elsevier 1976.

E. Scholtzová, D. Tunega and L. TuriNagy (Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic): **Modelling of the Brucite Sheet in Lizardite**

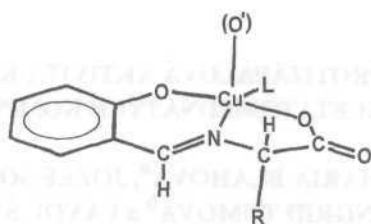
The choice of the best cluster model of the brucite sheet in lizardite was done on the base of the quantum - chemically calculated atomic charges, bond orders and harmonic vibrational frequency of the inner -OH group.

1.15 VLASTNOSTI A ANTIMIKRÓBNA AKTIVITA DIAZOL-(N-SALICYLIDÉNALANINÁTO)MEĎNATÝCH KOMPLEXOV¹

OEGA ŠVAJLENOVÁ^a, GUSTAV PLESCH^b a DUŠAN MLYNARČÍK^a

^aKatedra chemie liečiv, ^bKatedra bun-
kovej a molekulárnej biológie liečiv, Farmaceu-
tická fakulta UK, Kalinčiakova 8, 832 32
Bratislava, ^bKatedra anorganickej chémie,
Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská Dolina,
842 15 Bratislava, Slovenská republika

Meďnaté cheláty N-salicylidénaminokyselín so štvorcovo-pyramidálnou koordináciou meďnatého iónu do určitej miery modelujú geometriu a chromofór aktívneho centra Cu-enzýmov², napr. Cu, Zn-superoxiddismutázy (SOD). Viaceré z nich aj napr. SOD-mimetickú², antimikróbnú³, rádioprotektívnu⁴ aktivitu vykazujú. V rámci projektu vyhľadávania nových biologicky účinných zlúčenín boli substitúciou vody koordinovanej v hemihydráte akva-(N-salicylidén-ft,S-alaninát)meďnatého komplexu pripravené zlúčeniny zloženia Cu(sal-R,S-ala) (L), kde (sal-R,S-ala)=dianión N-salicylidén-R,S-alanínu a L=imidazol, 2-metylimidazol, 2-etylimidazol, benzimidazol, pyrazol a komplex Cu(sal-R,S-ala)(3,5-dimetylpyrazol)₂. Na základe štúdia EPR-spektier a difúzných reflexných spektier (za podmienok uvedených v práci ⁵) predpokladaná štruktúra komplexov je uvedená na obr. 1.



Obr. 1. Schéma štruktúry komplexov Cu(sal-R,S-ala)(L)

Planárna štvorcová koordinácia trojdonorového O,N,O-liganda a molekulového N-liganda sa dopíňa v axiálnom smere vhodným O'-atómom zo susednej komplexnej molekuly na rôznu mierou deformovanú štvorcovú pyramidu za vzniku dimérov, resp. polymérov. V elektrónových spektrách zistený vzrast hodnoty $4\delta_1$ štiepenia 2E_g termu ligandovým polom nízkej symetrie ($13\,300\text{ cm}^{-1}$ až $16\,600\text{ cm}^{-1}$) a odpovedajúci pokles hodnoty g (od 2,128 na 2,107)

koreluje so vzrastom stupňa tetragonálnej deformácie a predĺženia axiálnej Cu-O' väzby. Najväčší stupeň axiálnej deformácie a najdlhšiu väzbu Cu-O' možno očakávať v prípade komplexu s pyrazolom. Je pozoruhodné, že iba tento komplex je antimikróbne účinnejší ako východiskový akvakomplex. Jeho dobrá aktivita zrejme súvisí s ľahším uvoľnením koordinačného miesta pre interakciu s biologickým systémom - mikroorganizmom. Všetky študované komplexy sú antimikróbne účinné látky. Najväčšiu citlivosť na ne prejavili predstavitelia grampozitívnych baktérií a vláknitých húb, najmä *Streptococcus pyogenes* a *Trichophyton terrestre* (MIC = $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Okrem komplexu s pyrazolom, všetky ostatné komplexy vykazovali prakticky rovnakú účinnosť, čo opäť potvrdzuje predpoklad, že pre biologickú aktivitu je určujúca vhodná chelatácia meďnatého iónu.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/1223/94 and 1/1462/92, Vedecká grantová agentúra MŠV SR.
2. Bergendi L., Krátsmár-Šmogrovič J., Ďuračková Z., Žitňanová.: Free Rad. Res. Comms. 12-13, 195 (1991).
3. Blahová M., Sokolík J., Sedláčková Š., Burianová E., Mlynarčík D.: Českoslov. Farm. 42, 137 (1993).
4. Valentová J., Gombošová I., Žemlička M., Laginová V., Švec P.: Pharmazie (in press).
5. Plesch G., Friebe C, Švajlenová O., Krátsmár-Šmogrovič J.: Polyhedron 10, 893 (1991).

O. Švajlenová^a, G. Plesch^b and D. Mlynarčík^c ("Department of Chemical Theory of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, ^cDepartment of Cell and Molecular Biology of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Properties and Antimicrobial Activity of (Diazole)(N-Salicylidenealaninato)Copper(II) Complexes**

The EPR and ligand field spectra of a series of (N-salicylidene-R,S-alaninato)copper(II) complexes with imidazole, pyrazole and their derivatives give evidence for coordinations, which range from square-pyramidal to square-planar. The relations between coordination chemical properties of studied compounds and their antimicrobial activities are discussed.

1.16 PROTIZÁPALOVÁ AKTIVITA ARYLKARBOXYLÁTOMEĎNATÝCH AKVAKOMPLEXOV

JOZEF SOKOLÍK³, MÁRIA BLAHOVÁ^a,
INGRID TUMOVÁ^b a PAVEL ŠVEC^b

^aKatedra chemickej teórie liečiv a ^bKatedra farmakológie a toxikológie, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika

Medzi arylkarboxylovými kyselinami patrí skupina zlúčenín so salicylátovým skeletom medzi liečivá s protizápalovým účinkom. Táto farmakologická aktivita zrejme súvisí s komplexotvornými vlastnosťami acidoligandov uvedeného typu a s ich účasťou na tvorbe farmakoaktívnych entít v živých systémoch^{1,2}. Na základe týchto faktov bola pletyzmometrickou metódou³ hodnotená protizápalová aktivita 7-ich dvojíc meďnatý komplex - východisková karboxylová kyselina na karagenínovom edéme na potkanoch, predliečených jednorazovou dávkou 50 $\mu\text{mol.kg}^{-1}$ (počítané na spoločný RCOO-fragment), podanou i.p.30 min pred aplikovaním iritačnej látky. Ako štandardy boli použité kyselina salicylová (SalH) a tetrahydrát salicylanu meďnatého. Výsledky sú porovnávané s kontrolnou skupinou zvierat, ktorým bolo podané iba vehikulum.

Hodnotenie antiedematózneho účinku komplexov potvrdilo zvýšenie aktivity kyselín metylsalicylových (MeSalH) komplexáciou s iónmi Cu^{2+} v porovnaní s nekoordinovanými kyselinami, s výnimkou kyseliny *o*-krezotínovej. Počas trvania pokusu (360 min) bola zistená nasledovná miera redukcie edému: $\text{Cu}(5\text{-MeSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (80 %) > $\text{Cu}(4\text{-MeSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (70 %) > $\text{Cu}(\text{Sal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (55 %) > $\text{Cu}(3,6\text{-diMeSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (50 %) > $\text{Cu}(3\text{-MeSal})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (41 %). U kyselín bolo poradie: 3-MeSalH (82 %) > 5-MeSalH (62 %) > 4-MeSalH (47 %) > 3,6-diMeSalH (43 %) \cong SalH (42 %). Blokovaním voľnej hydroxylovej skupiny vybraného acidoliganda salicylátového typu acetyláciou, metyláciou či zapojením atómu kyslíka do heterocyklického furánového kruhu sa ovplyvnila dispozícia acidoliganda k tvorbe vodíkových väzieb s očakávaným nepriaznivým zásahom do lipohydrofilných vlastností, čo sa odrazilo vo výraznom znížení sledovaného účinku v neprospech meďnatých komplexov.

Hodnotenie protizápalovej aktivity vybraných arylkarboxylátomeďnatých akvakomplexov potvrdilo požiadavku „čistého“ salicylátového skeletu, čo je v súlade s výsled-

kami testovania antipyretického⁴ a antiexsudatívneho účinku⁵ izomérnych krezotínátomeďnatých akvakomplexov.

LITERATÚRA

1. Sorenson J.R.J.: Progr. Med. Chem. 26, 437 (1989).
2. Kaim W., Rall J.: Angew. Chem. 35, 43 (1996).
3. Lenfeld I, Marek J.: Arzneim.-Forsch. 16, 664 (1966).
4. Sokolík J., Tumová I., Blahová M., Dériková J., Švajlenová O., Švec P.: Pharmazie 51, 610 (1996).
5. Sokolík J., Tumová I., Blahová M., Čellárová M., Švajlenová O., Švec P.: Čes. a Slov. Farm. 44, 212(1995).

J. Sokolík^a, M. Blahová^a, I. Tumová^b and P. Švec^b
(^aDepartment of Chemical Theory of Drugs,^bDepartment of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Anti-Inflammatory Activity of Arylcarboxylatocopper(II) Complexes**

Using rat paw carrageenan edema, the antiedematous activity of seven selected arylcarboxylatocopper(II) complexes was assayed and compared to that of the free acids. *m*-Cresotato- (mean edema reduction 70 %) and *p*-cresotatocopper(II) (80 %) aquacomplexes were more effective than copper(II) salicylate tetrahydrate (55 %) and salicylic acid (42 %) used as standards of comparison. The nonsubstituted hydroxyl of salicylate skeleton of acidoligands is required for the activity of complexes tested.

1.17 PROTIZÁPALOVÁ AKTIVITA KREZOXYACETÁTOMEĎNATÝCH KOMPLEXOV

MÁRIA BLAHOVÁ^a, JOZEF SOKOLÍK^a,
INGRID TUMOVÁ^b a PAVOL ŠVEC^b

^aKatedra chemickej teórie liečiv, ^bKatedra farmakológie a toxikológie, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava Slovenská republika

Výskum karboxylátomeďnatých komplexov salicylátového typu potvrdil ich antipyretické, antiflogistické a antireumatické účinky¹. Vychádzajú z týchto poznatkov, ako aj v nad väznosti na predchádzajúce pozitívne výsledky antiflogistickej aktivity fenoxi- a chlórphenoxiacetáto-

meďnatých komplexov², študovala sa protizápalová aktivita jednojadrových akva-bis(krezoxyacetáto)meďnatých komplexov zloženia $\text{Cu}(\text{ROCH}_2\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (kde $\text{ROCH}_2\text{COO}^- = o-, m\text{-} a p\text{-}$ krezoxyacetátový (KOAc) anión a $n = 2,3$), vrátane východiskových kyselín na karagenínovom edéme (potkany). Účinok testovaných zlúčenín bol porovnávaný s kyselinou salicylovou a jej meďnatou soľou za podmienok uvedených v práci². Testované zlúčeniny boli zvieratám aplikované intraperitoneálne ako suspenzie v dávke $50 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, vyjadrené na RCOO -fragment. Zmeny objemu opuchu labky potkanov sa určovali pletyzmometricky a vyhodnocovali sa porovnávaním s kontrolnou skupinou. Výsledky sú uvedené v tabuľke I. Študovaná skupina komplexov patrí na základe získaných parametrov magnetických a spektrálnych vlastností medzi jednojadrové karboxylátomeďnaté komplexy rôznej tetragónálnej symetrie. Variabilita koordinačného obklopenia závisí od funkčného zapojenia iónu $\text{ROCH}_2\text{COO}^-$, ako acidoliganda. Kým pre komplexy / a // sú v štruktúrnych jednotkách $[\text{Cu}(\text{ROCH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ využité chelátotvorné schopnosti aryloxyacetátových iónov³, v komplexe /// má anión $\text{ROCH}_2\text{COO}^-$ nechelátovú koordináciu⁴. Z výsledkov biologického hodnotenia vyplynulo, že všetky testované Cu(II)-komplexy s výnimkou *o*-derivátu (komplex I) zreteľnejšie tlmia modelovú zápalovú reakciu v porovnaní s voľnými kyselinami. Toto zistenie podporuje predpoklad o význame iónov Cu^{2+} (dostupných vo vhodnej forme) pri ovplyvňovaní zápalového procesu. Testované komplexy // a /// porovnaním s priradeným štandardom -

salicylanom meďnatým (IV) možno pokladať za potenciálne protizápalovo účinné látky.

LITERATÚRA

1. Sorenson J. R. J.: Progr. Med. Chem. 26, 437 (1989).
2. Blahová M., Tumová I., Sokolík J., Gallasová M., Švec P.: Pharmazie 49, 373 (1994).
3. Smith G., O'Reilly R. J., Kennard C. H. I., Stadnicka K., Oleksyn B.: Inorg. Chim. Acta 47, 111 (1981).
4. Goebel C. V., Doedens J. R.: Inorg. Chem. 10, 2607 (1971)

M. Blahová^a, J. Sokolík^a, I. Tumová^b and P. Švec^b
 ("Department of Chemical Theory of Drugs^a and Department of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic):
Anti-Inflammatory Activity of (Cresoxyacetato)copper(II) Complexes

The anti-inflammatory activity of mononuclear aqua(cresoxyacetato)copper(II) complexes was assayed in rat paw carrageenan edema. The antiphlogistic effects of the tested complexes were compared to those of the corresponding acids, salicylic acid and its Cu(II) salt. Cu(II) complexes were more effective than the free acetic acids, with exception for the *o*-cresoxy derivative. Both *m*- and *p*-cresoxyacetate copper(II) - complexes exhibited a higher activity (71 %) compared to that of copper(II) salicylate tetrahydrate (58 %).

Tabuľka I

Časový priebeh zmien objemu (ΔV) v % v porovnaní s kontrolnou skupinou (0 %)

Zlúčenina	Redukcia objemu edému AV (%)							ty
	Časový interval (min)							
	30	60	120	180	240	300	360	
I	49,3	26,3	25,3	33,8	39,3	58,1	67,6	42,8
Ia	-4,1	-24,7	55,0	60,3	73,7	84,7	83,5	46,9
//	35,0	41,8	64,9	78,2	87,9	93,0	97,3	71,3
IIa	19,3	15,5	5,9	20,8	47,4	68,6	72,1	35,7
///	37,1	39,3	66,4	79,2	88,5	93,5	94,4	70,8
IIIa	50,1	48,1	54,2	44,5	29,6	41,4	47,3	45,0
IV	44,8	46,5	53,2	59,7	64,0	70,5	64,4	57,6
IVa	37,9	40,6	39,9	41,6	38,4	38,5	43,6	40,1

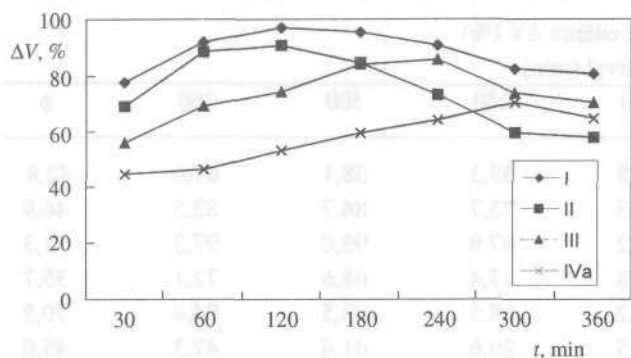
ty - celková redukcia objemu edému, zlúčeniny: / - $\text{Cu}(o\text{-KOAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, // - $\text{Cu}(m\text{-KOAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, /// - $\text{Cu}(p\text{-KOAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, IV $\text{Cu}(\text{Sal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, príslušné kyseliny krezoxyoctové sú označené Ia, Ha, IIIa, kyselina salicylová IVa

1.18 ANTIFLOGISTICKÁ AKTIVITA FENAZÓN-(KREZOXYACETÁTO)MEĎNATÝCH KOMPLEXOV

MÁRIA BLAHOVÁ^a, JOZEF SOKOLÍK³,
INGRID TUMOVÁ^b, IVETA OROSOVÁ³
a PAVOL ŠVEC^b

^aKatedra chemickej teórie liečiv, ^bKatedra farmakológie a toxikológie, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovenská republika

Aryloxyacetátomeďnaté komplexy predstavujú zaujímavú skupinu látok nielen z hľadiska variability ich štruktúry¹, ale i rozmanitosti ich biologickej aktivity. Predchádzajúce štúdium biologickej aktivity jednojadrových akva-(aryloxyacetáto)meďnatých komplexov², ako aj dvojjadrových fenoxi- a naftoxyacetátomeďnatých komplexov s fenazónom potvrdilo ich významné antimikróbne a protizápalové účinky^{3,4}. V úzkej nadväznosti na tieto výsledky, bola hodnotená protizápalová aktivita fenazón-(krezoxyacetáto)meďnatých komplexov zloženia $[\text{Cu}_2(\text{KOAc})_4(\text{fnz})_2]$ (KOAc = *o*-, *m*- a *p*-krezoxyacetátový ión, fnz = 1-fenyl-2,3-dimetyl-5-pyrazolón) na karagenínovom edéme (potkany). Testované Cu(II)-komplexy (obr. 1) patria na základe výsledkov magnetických a spektrálnych meraní do skupiny dvojjadrových komplexov mostíkovej štruktúry.



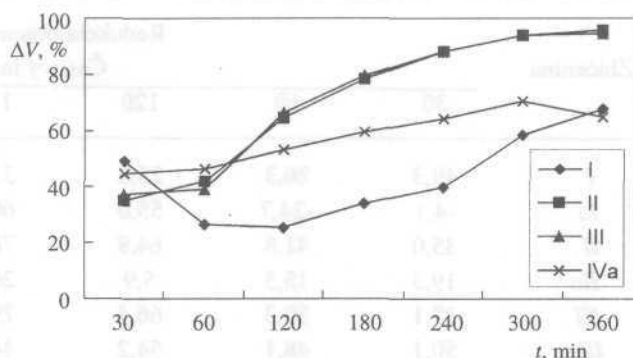
Obr. 1. Časový priebeh zmien objemu edému ($\Delta V, \%$) v porovnaní s kontrolnou skupinou ($\Delta V = 0 \%$). Komplexy: / - $[\text{Cu}_2(o\text{-KOAc})_4(\text{fnz})_2]$, // - $[\text{Cu}_2(m\text{-KOAc})_4(\text{fnz})_2]$, /// - $[\text{Cu}_2(p\text{-KOAc})_4(\text{fnz})_2]$ a IVa - $[\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

V tomto type komplexov sú v rámci dimérnych molekúl $[\text{Cu}_2(\text{KOAc})_4(\text{fnz})_2]$ meďnaté ióny premostené štyrmi karboxylátovými iónmi a fenazón ako jednofunkčný O-donorový ligand koordinuje v axiálnych polohách komplexnej molekuly. Testované zlúčeniny boli zvieratám aplikované ako suspenzie intraperitoneálne v dávke $50 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zmeny objemu opuchu labky potkanov sa určovali pletyzmometricky. Účinok testovaných komplexov /-/// sa porovnával s východiskovými akva-komplexami Ia-IIIa a so zvoleným štandardom - tetrahydrátom salicylanu meďnatého (IVa) - obr. 2.

Z výsledkov zistenej protizápalovej aktivity vyplýva, že všetky študované fenazón-(krezoxyacetáto)meďnaté komplexy výraznejšie tlmia modelovú zápalovú reakciu v porovnaní s akvakomplexami a priradeným štandardom.

LITERATÚRA

- Smith G., O'Reilly R.J., Kennard C.H.I., Stadnicka K., Oleksyn B.: *Inorg. Chim. Acta* 47, 111 (1981).
- Blahová M., Tumová L., Sokolík J., Gallasová M., Švec P.: *Pharmazie* 49, 373 (1994).
- Plesch G., Blahová M., Krátsmár-Šmogrovič J., Friebe C.: *Inorg. Chim. Acta* 136, 117 (1987).
- Blahová M. et al., v monografii: *Current Trends in Coordination Chemistry* (G. Ondrejovič a A. Sirota, ed.), str. 389. Slovak Technical University Press, Bratislava 1995.



Obr. 2. Časový priebeh zmien objemu edému ($\Delta V, \%$) v porovnaní s kontrolnou skupinou ($\Delta V = 0 \%$). Komplexy: Ia - $\text{Cu}(o\text{-KOAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, IIa - $\text{Cu}(m\text{-KOAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, IIIa - $\text{Cu}(p\text{-KOAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a IVa - $[\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

M. Blahová¹¹, J. Sokolík^a, I. Tumová^b, I. Orosová^a and P. Švec^b (^aDepartment of Chemical Theory of Drugs, ^bDepartment of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Antiphlogistic Activity of (Phenazone)(cresoxyacetato)copper(II) Complexes**

Binuclear copper(II) complexes with phenazone (phz) having a general formula $[Cu_2(ROCH_2COO)_4(phz)_2]$ (R = *o*-, *m*- and *p*-methylphenyl) were assayed in carrageenan rat paw edema. Their activities (mean edema reduction 73–87 %) were higher than those of the aquacomplexes (43–71 %) and copper(II) salicylate tetrahydrate (58 %). The highest effect among phenazone complexes exhibited *o*-cresoxyacetate derivative.

1.19 MUTAGÉNNÁ AKTIVITA VYBRANÝCH 4-NITROSUBSTITUOVANÝCH HETEROCYKlickÝCH N-OXIDOV PO ICH KOMPLEXÁCII

JOZEF SOKOLÍK^a, MÁRIA BLAHOVÁ^a a NORA LAHITOVÁ^b

^aKatedra chemie liečiv, Farmaceutická fakulta Univerzity Komenského, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, ^bÚstav bunkovej biológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Odborárske nám. 5, 811 07 Bratislava, Slovenská republika

4-Nitrosubstituované heterocyklické N-oxidy patria medzi známe chemické mutagény¹. Keďže zlúčeniny tohto typu sa môžu zúčastňovať na tvorbe komplexov ako O-donorové molekulové ligandy, bolo zaujímavé hodnotiť vplyv komplexácie vybraných mutagénov - 4-nitrochinolín-N-oxidu (1L) a 2-metyl-4-nitropyridín-N-oxidu (2L) - po ich komplexácii v dvojjadrových 2-chlórfenoxyacetátomediálnych komplexoch zloženia $[Cu_2(RCOO)_4(N-oxid)_2]$ (označených podľa použitých N-oxidov 1K a 2K) na mieru ich pôvodného biologického účinku. Zlúčeniny boli hodnotené na kmeňoch *Salmonella typhimurium* TA97, TA100 a TA102 rutinnou Amesovou metódou *in vitro*². Vlastné porovnanie mutagénneho účinku sa robilo kvantitatívnymi testami bez metabolickej aktivácie. Ako pozitívna kontrola bola použitá kyselina 3-(2-nitro-2-furyl)propénová (3). Za

kritérium mutagenity bol zvolený dvojnásobok výskytu revertantov v porovnaní s kontrolou. Z výsledkov testov a usporiadania pokusov (tabuľka I) vyplýva, že genotoxický účinok voľných N-oxidov (1L a 2L) sa znížil ich účasťou na tvorbe koordinačnej častice. Postupné uvoľňovanie molekúl N-oxidu pri rozpade komplexu v prostredí DMSO (použitý rozpúšťadlo) spôsobuje retenciu mutagénnej aktivity. Tento fenomén súvisí s vytvorením koordinačnej väzby N-oxid - centrálny atóm, a preto výberom vhodného centrálného atómu a acidoliganda bude možné získať komplexnú časticu vhodnej stability.

Tabuľka I

Mutagénna aktivita testovaných zlúčenín - priemerná hodnota absolútnych frekvencií revertantov (smerodajná odchýlka)

Zlúčenina (N-oxid v %)	Dávka μg/miska	Kmene <i>Salmonella typhimurium</i>				
		TA97	TA 100	TA 102	TA 104	TA 108
1L	0	142 (±15,1)	130 (±10,8)	276 (±11,3)		
	0,001	170 (±20,5)	132 (±15,5)	277 (±15,3)		
	0,01	146 (±15,5)	308 (±6,2)	343 (±17,7)		
	0,02	5142 (±8,2)	315 (±7,7)	346 (±9,9)		
	0,05	292 (±13,8)	326 (±19,2)	321 (±15,2)		
1K	0	142 (±15,1)	130 (±10,8)	276 (±11,3)		
	(30,4)	0,16	145 (±27,0)	161 (±23,0)	239 (±27,4)	
	0,25	217 (±18,9)	222 (±10,4)	257 (±9,9)		
	0,31	326 (±15,6)	253 (±18,2)	256 (±10,9)		
	0,50	386 (±24,2)	231 (±21,1)	289 (±20,0)		
2L	3	10	906 (±12,6)	1016 (±20,9)	562 (±9,1)	
	2L	0	118 (±15,8)	155 (±45,8)	302 (±53,5)	
	2,5	124 (±11,2)	244 (±53,9)	292 (±65,0)		
	5,0	252 (±12,4)	400 (±11,6)	371 (±23,5)		
	10	395 (±149,7)	570 (±53,5)	418 (±37,0)		
2K	0	118 (±15,8)	155 (±45,8)	302 (±53,5)		
	(26,2)	5,0	113 (±13,2)	139 (±38,6)	240 (±31,6)	
	15	135 (±10,5)	168 (±92,3)	311 (±23,7)		
	20	154 (±65,1)	249 (±50,0)	323 (±32,4)		
	25	165 (±56,3)	262 (±36,5)	369 (±111,2)		
3	50	298 (±54,3)	475 (±61,8)	758 (±93,7)		
	10	810 (±134,9)	915 (±54,7)	1132 (±155,0)		

LITERATURA

1. Ito N., v kniže: *Carcinogenesis - A Comprehensive Survey (Vol. 6), The Nitroquinolines* (Sugimura T., ed.), str. 117. Raven Press, New York 1981.
2. Maron M. D., Ames B. N.: *Mutation Res.* 113, 173 (1983).

J. Sokolíka^a, M. Blahová^a and N. Lahitová^b ("Department of Chemical Theory of Drugs, Faculty of Pharmacy, ^bInstitute of Cellular Biology, Faculty of Natural Sciences,

Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Mutagenic Activity of Selected 4-Nitrosubstituted Heterocyclic N-Oxides after Their Complexation**

Using Ames method *in vitro*, the genotoxic activity of 4-nitroquinoline N-oxide a 2-methyl-4-nitropyridine N-oxide was tested against strains *Salmonella typhimurium* (TA97, TA 100 and TA 102) and compared to that of the corresponding bis(N-oxide)tetrakis(μ-2-chlorophenoxyacetato-O,O')dicopper(II) complexes. The complexation of N-oxides with Cu(RCOO)₂-fragment caused reducing their mutagenic activity (9- and 2.5-times, correlated with N-oxide content).

2.01 UMĚLÁ KREV A JEJÍ SLOŽKY
OLDŘICH PALETA

*Ústav organické chemie, Vysoká škola chemicko-
kotechnologická, Technická 5, 166 28 Praha 6*

1. Úvod

O vytvoření dobré náhrady lidské krve cílevědomě usiluje více než tři desetiletí určitá část výzkumu v organické, bioorganické a biomedicinské oblasti. Výzkum náhrad je veden ve dvou úplně odlišných směrech: První se v podstatě zabývá vodnými „roztoky“ hemoglobinu a jemu blízkých sloučenin, druhý směr je zaměřen na zcela umělou náhradu, v níž jsou přenašečem kyslíku perfluorované sloučeniny. Původní účel umělé náhrady, tj. přenášení kyslíku a zpětný transport oxidu uhličitého, byl postupně rozšiřován o řadu dalších biomedicinských aplikací.

2. Perfluorované resp. perfluoralkylované přenašeče kyslíku¹⁻³

Proč perfluorované, resp. perfluoralkylderiváty? Jejich použití je dáno především tím, že jsou dostatečně bioinertní a mimořádně dobře rozpouštějí plyny; fyzikální omezující podmínkou je určitý bod varu. Praktické hledisko vyžaduje, aby předmětné látky byly co nejlevněji připravitelné zavedenými postupy a získatelné v požadované vysoké čistotě. A zejména poslední požadavek způsobil, že z velkého počtu sloučenin, které jinak vyhovují předchozím požadavkům, se do preklinických a klinických zkoušek postupně dostal jen malý počet sloučenin:

K substancím první generace patří perfluordekalin (1, (FDC) a to jak ve směsi konformačních isomerů, tak jako jednotlivé stereoisomery), perfluortripropylamin (2, FTPA) a perfluortributylamin (3, FTBA). Mezi substancemi první generace byly zkoušeny látky FC-75 (jako směs) a Caroxin F (P12F), které se neosvědčily podobně jako řada

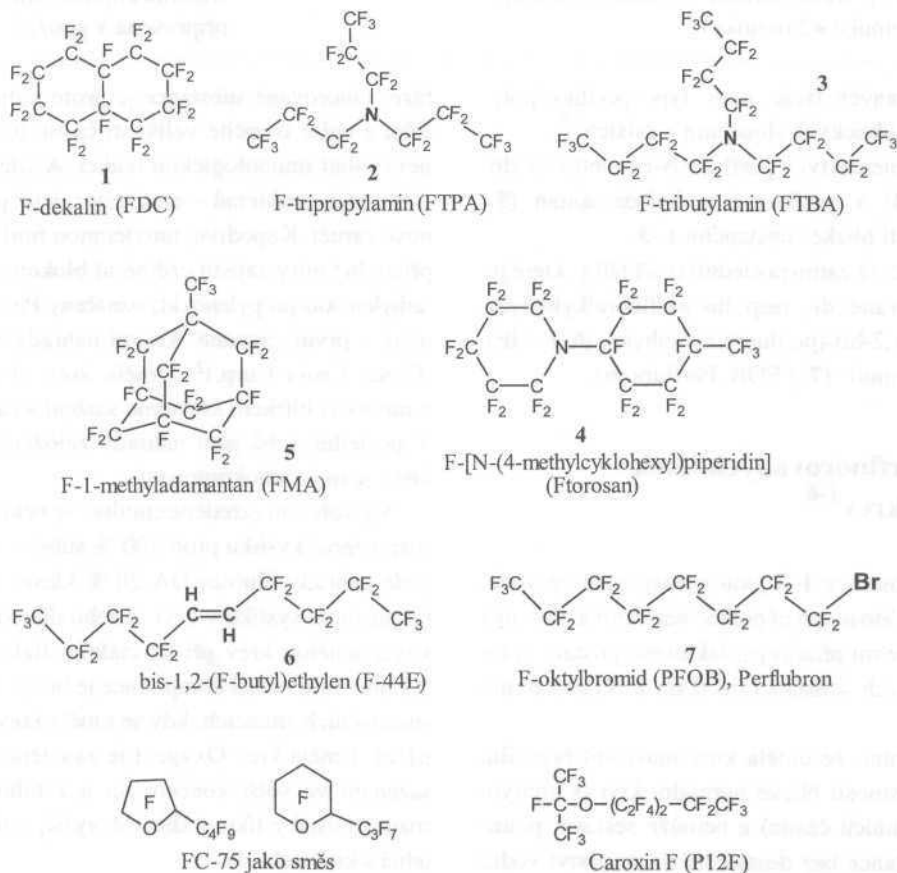


Schéma 1

Tabulka I
Složení krevních náhrad¹

Složka	Fluosol-DA 20 %		Oxygent
	Obsah (g/100 ml)	Funkce	
F-dekalin	14,0	přenašeč kyslíku	Perflubron (60 g na 100 ml)
F-triisopropylamin	6,0	a CO ₂	
Pluronic F-68	2,7	emulgátory	lecithiny
Fosfolipidy žloutku	0,4		
Oleát draselný	0,03		
Glycerol	0,8	kryoprotektor	
NaCl	0,6	vyrovnání iontové	
KCl	0,034	síly, pH a	
MgCl ₂	0,02	osmotického tlaku	
CaCl ₂	0,028		
NaHCO ₃	0,21		
Dextrosa	0,18		
pH	7,4		

Sterilizace: < 115 °C; uchovávání: emulze ve zmrzlém stavu; před aplikací je třeba smíchat 3 složkové kapaliny (rozmrazit emulsi +2 roztoky)	Sterilizace: standardní, 121 °C; uchovávání: pokojová teplota; stabilita emulze: min. 1 rok, vždy připravena k použití
---	---

dalších perfluorovaných látek, např. typu perfluor(polyetherů), etherů, bicyklických sloučenin a dalších^{3,4}.

Určitou mezigeraci tvoří perfluor-N-(4-methylcyklohexyl)piperidin (4) a perfluor-1-methyladamantan (5), které mají vlastnosti blízké substancím 1-3. nosti zaručí.

Druhou generaci (a zatím poslední) tvoří látky, které již nejsou plně fluorované: di-, resp. bis-perfluoralkylethyleny, mezi nimi (*E*)-1,2-bis-(perfluorbutyl)ethylen (6, F-44E), a „perfluoroktylbromid“ (7, PFOB, Perflubron).

3. Emulze perfluorovaných látek — tzv. bílá krev

Fluorované substance 1-7 jsou nerozpustné ve vodě, v tucích a olejích. Tato na první pohled nepříznivá vlastnost je ve skutečnosti velmi příznivým faktorem, protože brání průniku fluorovaných substancí do tkání a orgánů mimo 0,5 krevní řečiště.

Je zcela evidentní, že umělá krev musí mít fyzikální a fyziologické vlastnosti blízké normální krvi (s určitým obsahem heterogenních částic) a nemůže sestávat pouze z fluorované substance bez dostatečného množství vodní

fáze. Fluorované substance je proto nutno převést do stabilní emulze o určité velikosti částic (0,1-0,3 μm), které nevyvolají imunologickou reakci. A zde je jádro jednoho z hlavních problémů - emulgátor, jenž požadované vlastnosti Kupodivu, tuto jemnou funkci byl schopen do přijatelné míry zajistit ordinární blokovaný kopolymer poly(ethylenoxid-propylenoxid) označený Pluronic® F-68 uplatněný v první „uznané“ krevní náhradě Fluosol-DA 20 % (Green Cross Corp.)². Umělá krev obsahuje různé soli v množství blízkém krevnímu složení a další složky (tab. I). V poslední době jsou náhrady založeny na Perflubronu, který je m.j. radiokontrastní.

Vytvořením „zředěné emulze“ se několikanásobně sníží rozpustnost kyslíku proti 100 % substancí (tab. II) a v případě náhrady Fluosol-DA 20 % klesne téměř třikrát pod rozpustnost kyslíku v krvi. Z toho důvodu je potřeba aplikovat umělou krev při parciálním tlaku kyslíku alespoň 0,5 bar. Tato mírná komplikace je bez potíží zajištěna v resuscitačních situacích, kdy se umělá krev jako taková využívá. Umělá krev Oxygent je založena na PFOB (7) obsaženém ve větší koncentraci a z toho důvodu je v ní rozpustnost kyslíku podstatně vyšší, dokonce již srovnatelná s krví (tab. II).

Tabulka II

Rozpustnosti plynů (% obj., 37 °C, 1 bar) a poločas retence v organismu $T^{1/2}$ (resp. exkrece z organismu) pro substance 1–7

Substance	O ₂ ^a	CO ₂ ^b	Retence $T^{1/2}$ [den]	B.v. [°C]	M.h.
Voda, plasma	2,3	65			
Krev	20	70			
1 FDC	42,3	130	7	142	452
2 FTPA	41,3	166	65	130	521
3 FTBA	40,3	142	> 500	176	671
4 Ftorosan			60		595
5 FMA			5		472
6 F-44E	50,1	247	7	454	
7 Perflubron (PFOB)	50	247	4	141	499
Fluosol-DA 20 %	7,1	70			
Oxygent	17				

^acit. ¹, ^bcit. ²

4. Aplikace bílé krve a emulsi perfluorovaných přenašečů kyslíku^{1,2,5-7}

Význam bílé krve roste s tím, jak se rozšiřují možnosti jejích aplikací např. v terapii různých chorob a náhlých příhod; pro některé medicínské aplikace postačují „mírně upravené“ emulze perfluorovaných látek. Aktualizovaný přehled shrnuje následující aplikace:

- Umělá krev jako resuscitační kapalina (doplnění ztráty, výměna krve při otravách CO, náhrada krve při operacích).
- Předoperační zředění krve pacienta.
- Perfuse ischemických tkání (srdečních, mozkových) a prevence infarktu.
- Podpůrná léčba rakoviny: radioterapie (hyperoxygenace tumoru před radiací), chemoterapie.
- Respirační léčba (zlepšení funkce alveol, kesonová nemoc).
- Kontrastní činidla (Perflubron) v diagnostice (rentgen, NMR, ultrazvuk).
- Léčení krevních nemocí (např. srpkovitost erythrocytů, mozková malarie).
- Oční chirurgie.

- Uchovávání orgánů pro transplantace (ledviny, játra, srdce, pankreas, varlata).
- Biotechnologická kultivace tkání (zajištění rozpustnosti a difuze plynů, mezifáze pro růst buněk).

5. Stabilizátory emulsi a prostředky cíleného transportu léčiv⁸⁻¹⁰

Přes všechny předchozí úspěchy zůstala stabilita emulsi do jisté míry otevřenou otázkou. Nestabilita emulsi je m.j. způsobena velkým rozdílem povrchového napětí fluorované substance a nefluorované hydrofobní části emulgátoru. Z toho důvodu jsou vyvíjeny koemulgátory (např. tab. III), obsahující perfluoralkyly, které lépe vstupují do perfluorované látky (jsou „fluorofilní“). Přehledné práce⁸⁻⁹ uvádějí poměrně velký počet potenciálně biokompatibilních perfluoralkylovaných tensidů. Na druhé straně jen pro malý počet z nich je uváděna základní charakteristika biokompatibility pro intravenosní aplikace, a to hemolytická aktivita (např. látky A-E, tab. III).

Tabulka III

Hlavní typy připravených koemulgátorů

A	R _F -CH=CH-CH ₂ -1-xylitol
B	R _F -CH=CH-CH ₂ -6-galaktosa
C	RF-(CH ₂) ₂ -l-maltosid
D	2,3-[RF-(CH ₂) _n]-glycerofosfocholin
E	R _F -CH ₂ O(C ₂ H ₄ O) ₃ Me

R_F = C₆F₁₃, C₈F₁₃

Některé biotensidy obsahující dva a více perfluoralkylů (např. D), tvoří snadno vesikuly a liposomy, které mohou být využity k cílenému intravenosnímu transportu léčiv¹⁰⁺¹³. Výzkumy látek tohoto typu patří k modernímu směru ve výzkumu fluorovaných biotensidů.

Výše uvedené tensidy jsou často výsledkem nesnadných vícestupňových syntéz. Na VŠCHT v Praze byl zahájen výzkum nových typů biotensidů¹⁴ dosažitelných jednoduššími a selektivnějšími metodami (schéma 2, látky F-H). Hlavním stupněm syntéz je reakce chráněných polyhydroxylátů s perfluoralkylepoxidy, jejichž vysoce selektivní příprava byla nedávno vypracována^{15,16} v kooperaci s Universitou Montpellier.

Výzkum v oblasti biotensidů zdaleka není ukončen.

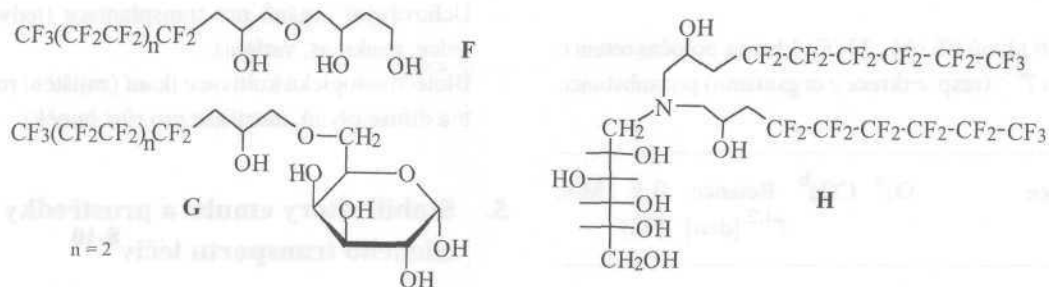


Schéma 2

Otvorené pole zůstává ve struktuře hydrofilní části, která, s ohledem na nové poznatky, může plnit více funkcí, než jen zajišťovat hydrofilitu tensidu.

LITERATURA

1. Riess J. G., v knize: *Blood Compatible Materials and Devices: Prospectives Towards the 21st Century* (Sharma I, Szycher B., ed.), kap. 14. Technomics, Lancaster 1990.
2. Riess J. G.: *Vox Sang.* 61, 225 (1991).
3. Riess J. G., Le Blanc M.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 77, 621 (1978).
4. Clark L. C, Moore R. E., v knize: *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry* (Filler R., Kobayashi Y., ed.), str. 213. Elsevier Biomedical, Amsterdam 1982.
5. Riess J. G., v knize: *Conference Papers „Fluorine in Medicine in the 21st Century”*, kap. 20. UMIST, Manchester 1994.
6. Lowe K. C, v knize: *Conference Papers „Fluorine in Medicine in the 21st Century”*, kap. 19. UMIST, Manchester 1994.
7. Riess J. G.: *Art. Cells, Blood Subs., and Immob. Biotech.* 22, 215 (1994).
8. Greiner J., Riess J. G., Vierling P., v knize: *Organofluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications* (Filler R. et al., ed.), str. 339. Elsevier, Amsterdam 1993.
9. Riess J. G., Greiner J., v knize: *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Descotes G., ed.), str. 209. Weinheim, New York 1993.
10. Zarif L., Greiner J., Pace S., Riess J. G.: *J. Med. Chem.* 33, 1262 (1990).
11. Myrtil E., Zarif L., Greiner J., Riess J. G.: *Macromol. Chem. Phys.* 195, 1289 (1994).
12. Riess J. G.: *J. Drug Target* 2, 455 (1994).
13. Milius A., Greiner J., Riess J. G.: *Carbohydr. Res.* 229, 323 (1992).
14. Kodíček M., Forman S., Církva V., Polák R., Kefurt K., Moravcová J., Paleta O.: *15th Internat. Symp. Fluorine Chem.*, Vancouver, Aug. 2. 7, 1997.
15. Církva V., Améduri B., Boutevin B., Kvičala I, Paleta O.: *J. Fluorine Chem.* 74, 97 (1995).
16. Církva V., Améduri B., Boutevin B., Paleta O.: *J. Fluorine Chem.*, (1997), in press.

O. Paleta (Department of Organic Chemistry, Prague Insitute of Chemical Technology, Prague): **Artificial Blood Components**

Composition of artificial blood, its physical properties and methods of stabilization are reviewed. Applications of artificial blood and its perspectives in medicine are presented.

2.02 SYNTÉZA 2-HOMOBRENDANOLOV

CAMILLE GANTER^a, KERSTIN GÄSSLER^a a MIROSLAV KRÍŽ^b

^aLaboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich, Schweiz,
^bSynkola, Mlynská dolina, Areál PrivF UK, Pavilón CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Tricyklické alkoholy typu homobrendanolov, homobrexanolov a protoadamantanolov sú východiskové látky

pre štúdium mechanizmu 1,2-C prešmykov na polycyklických skeletoch. V práci sa popisuje syntéza 2-homobrendanolv pomocou totálnej syntézy tricyklického skeletu z východiskového cyklopentadiénul (schéma 1), alebo modifikáciou už pripravenej tricyklickej zlúčeniny (schéma 2).

V našom prípade sme využili pre uvedenie syntézu protoadamantán, ktorý bromáciou poskytne 6-bróm derivát. Hydrolýzou s HCl v DMF získaný hydroxy derivát sa podrobí reakcii s octanom olovičitým a následnou cyklizáciou príslušných hypojodidov sa získa odpovedajúci ke-

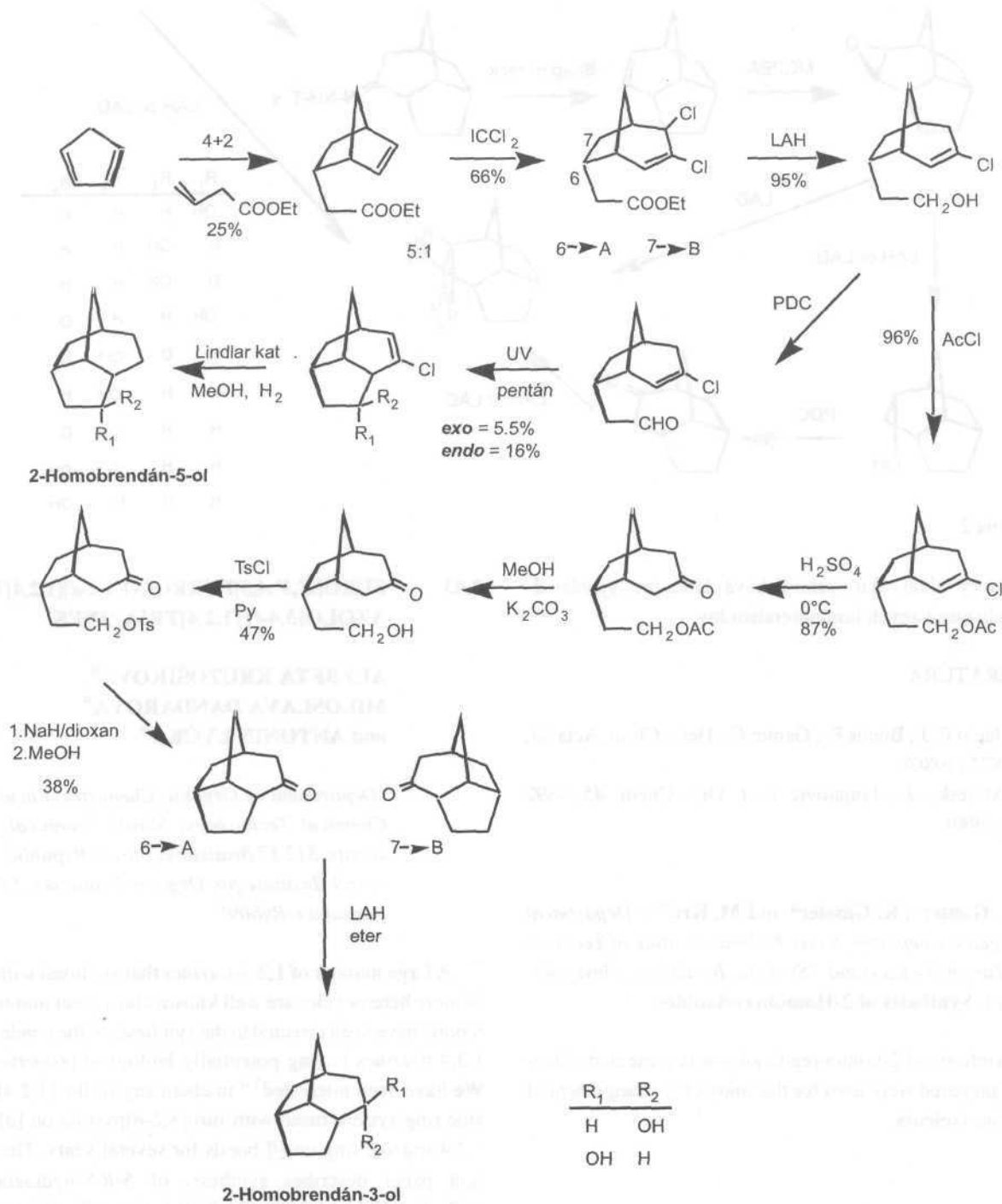


Schéma 1

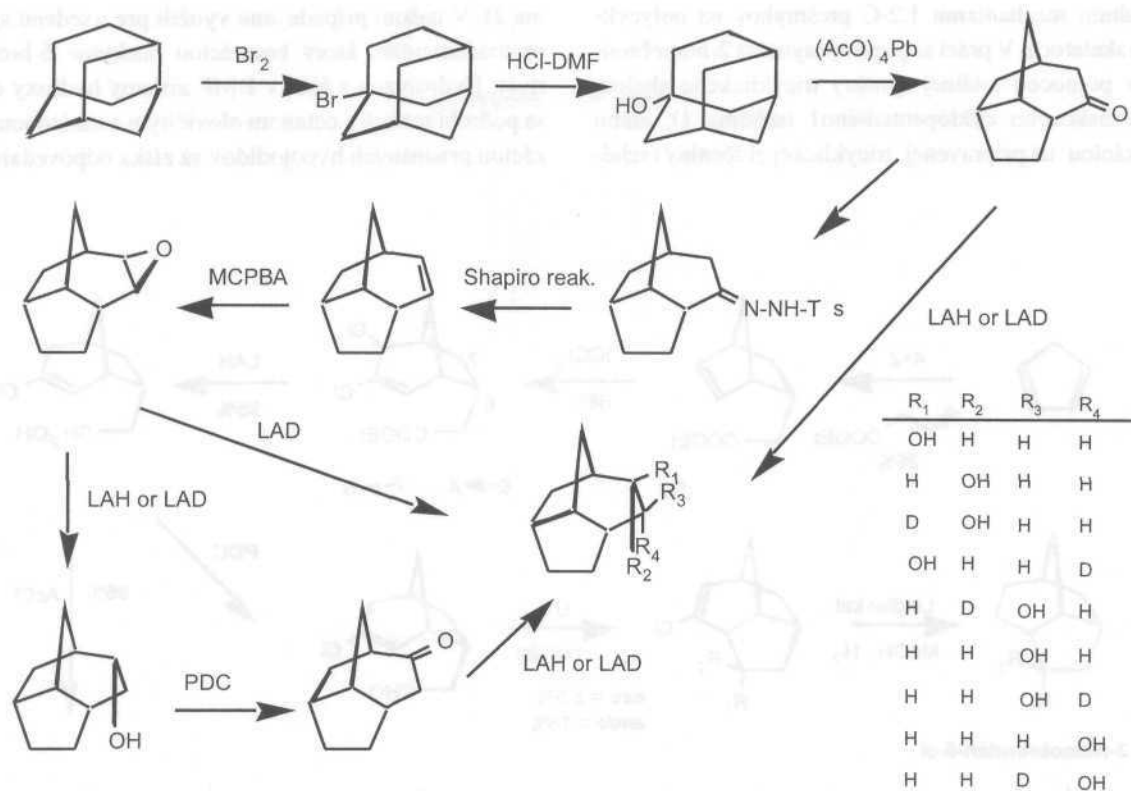


Schéma 2

tón, ktorý slúži ako východisková látka pre syntézu 2- a 3-substituovaných homobrendanolv.

LITERATÚRA

1. Jäggi F. 1, Buchs P., Ganter C: *Helv. Chim. Acta* 63, 872(1980).
2. Majesky Z., Janjatovič J.: *J. Org. Chem.* 45, 4892 (1980).

C. Ganter^a, K. Gässler^a and M. Kríž^b (^aDepartment of Organic Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland, ^bSynkola, Bratislava, Slovak Republic): Synthesis of 2-Homobrendanols

Synthesis of 2-homobrendanols was presented. Alcohols prepared were used for the study of rearrangement of tricyclic skeleton.

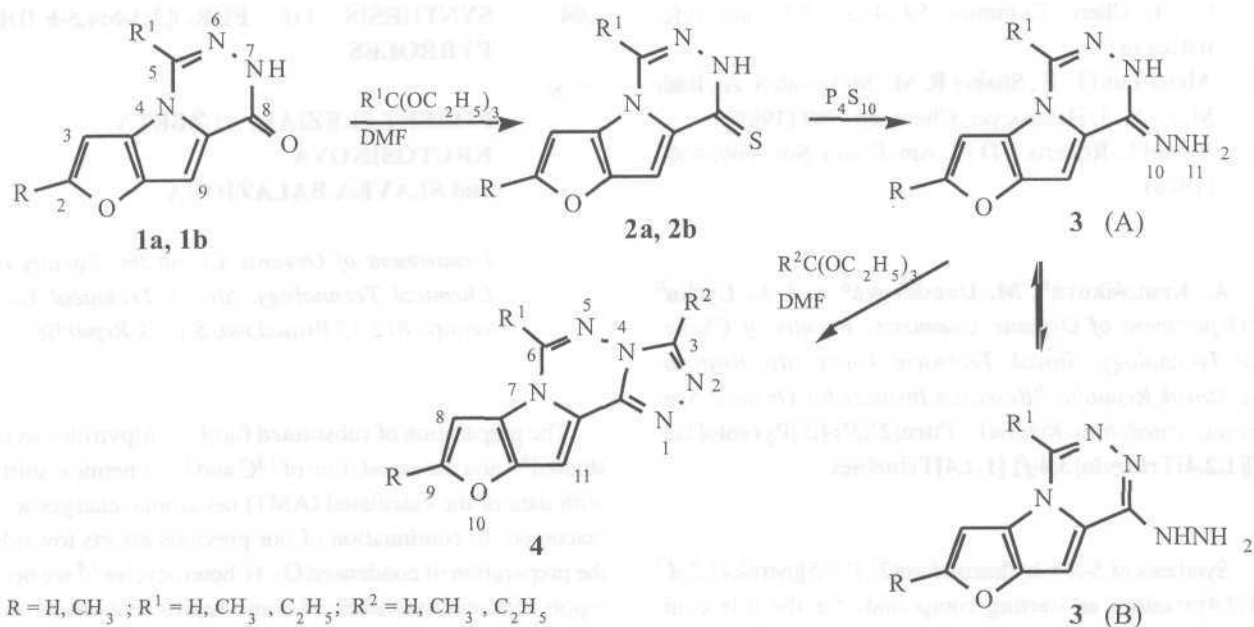
2.03

FURO[2',3':4,5]PYRROLO[1,2-*d*][1,2,4]TRIAZOLO[3,4-*f*] [1,2,4]TRIAZINES

ALŽBETA KRUTOŠIKOVÁ^a,
MILOSLAVA DANDÁROVÁ^a
and ANTONÍN LYČKA^b

^aDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, 81237 Bratislava, Slovak Republic, ^bResearch Institute for Organic Syntheses, 532 18 Pardubice-Rybitví

A large number of 1,2,4-triazines that are fused with one or more heterocycles are well known and a great number of reports have been directed to the synthesis of the condensed 1,2,4-triazines having potentially biological properties^{1,2}. We have been interested^{3,4} in chemistry of the [1,2,4]triazine ring system fused with furo[3,2-*b*]pyrrole on [*d*] and 1,2,4-triazole ring on [*f*] bonds for several years. The present paper describes synthesis of 5-*R*-8-hydrazinofuro[2',3':4,5]pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazines (3) (Scheme 1) as starting compounds for the title compounds.



Scheme 1

The broad utility of heterocyclic hydrazines as starting materials for preparation of several fused systems containing triazole and tetrazole nuclei has received increasing attention⁵. The hydrazone tautomeric form of 3 enables the fusion of [1,2,4]triazole ring by the reaction with triethyl orthoformate, triethyl orthoacetate or triethyl orthopropionate giving compounds 4. Dimethylformamide was found to be a good solvent for this reaction.

The structure of the studied compounds has been confirmed by ¹H and ¹³CNMR spectra. H,C-COSY was used for the carbon signals assignments. Protons of furofuroprrole grouping H-3 in compounds 1-4, has a little lower chemical shift values with 2-methyl substitution (compounds indicated b) than those unsubstituted (a) due to methyl electron donating character. In the ¹³CNMR spectra the marked upfield shift of the furan carbon C-3 (compounds 1-3) and C-8 (compounds 4) due to the effect of CH₃ group was observed. The replacement of oxygen in **1a**, **1b** by sulfur in substances 2a and 2b results in downfield shift of furofuroprrole H-3, H-9 and N-H proton signals.

In order to confirm the preferred tautomeric form of compounds 3 ¹⁵NNMR spectra of two selected compounds have been measured (Table I) and the ¹⁵NNMR data have been compared with those in phenylhydrazine⁶. It is evident that the chemical shifts and coupling constant values (Table I) differ from those of phenylhydrazine⁶ and on this fact we can state that hydrazono form (A) (Scheme 1) is preferred.

Table I

¹⁵N NMR data (8 [ppm], *J*(¹⁵N,H) [Hz]) of compounds 3 in (CD₃)₂SO

Compound ^a	N-4	N-6	N-7	N-10	N-11
3a					
R = H	-208.8	-79.9	-257.4	-84.9	-318.1
R ¹ = C ₂ H ₅		(2.1) ^b		(99.3) ^{c,d}	(73.5) ^c
3c					
R = CH ₃	-207.2	-72.0	-257.1	-79.0	-315.3
R ¹ = H	(7.6) ^b	(11.1) ^b		(99.5) ^{c,d}	(72.3) ^c

^a Phenylhydrazine (neat): -313.8 (NH₂); -288.6, ¹*V* = 88 (NH); in (CD₃)₂SO: -314.4 (NH₂); -288.3 (NH), ^{b2}*J*, ^{c1}*J*, ^{d3}*J*: for 3a: 3.7, for 3c: 3.8

REFERENCES

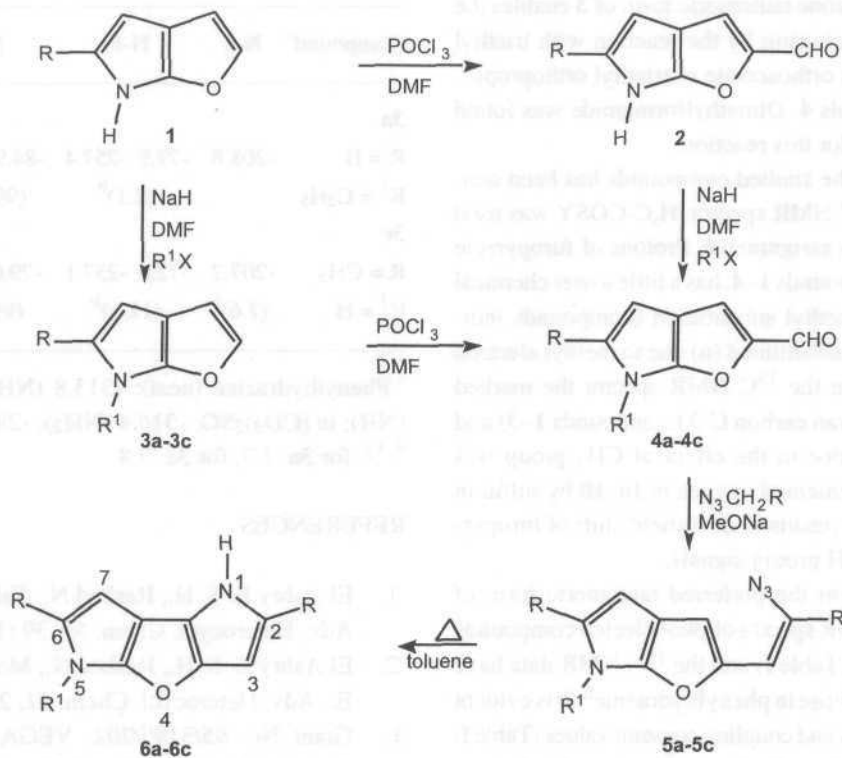
- El Ashry E. S. H., Rashed N., Taha M., Ramadan E.: Adv. Heterocycl. Chem. 59, 39 (1994).
- El Ashry E. S. H., Rashed N., Mousaad A., Ramadan E.: Adv. Heterocycl. Chem. 61, 207 (1994).
- Grant No. 95/5195/202, VEGA, Grant Agency of Chemical Sciences, Slovak Republic.
- Krutošíková A., Dandárová M., Bobošík V.: Collect.

Czech. Chem. Commun. 59, 473 (1995) and references in.

5. Abdel-Latif F. F., Shaker R. M., Mahgoub S. A., Badr M. Z. A.: J. Heterocycl. Chem. 26, 769 (1989).
6. Yavari I., Roberts I. D.: J. Am. Chem. Soc. 100, 4662 (1978).

A. Krutošíková^a, M. Dandárová^a and A. Lyčka^b
 (^aDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic, ^bResearch Institute for Organic Syntheses, Pardubice-Rybitví): **Furo[2',3':4,5]Pyrrolo[1,2-d][1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]Triazines**

Synthesis of 5-R-8-hydrazinofuro[2',3':4,5]pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazines as starting compounds for the title compounds is described.



Scheme 1

R = CO₂CH₃; R¹ = for compounds a: CH₃, b: C₆H₅CH₂, c: CH₃OCH₂

2.04

SYNTHESIS OF FURO[2,3-*b*:4,5-*b'*]DI-PYRROLES

RÓBERT SLEZIAK, ALŽBETA KRUTOŠÍKOVÁ and SLÁVKA BALÁŽIOVÁ

Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

The preparation of substituted furo[2,3-*b*]pyrroles were studied^{1,2} and the correlation of ¹³C and ¹⁵N chemical shifts with data of the calculated (AM1) net atomic charges was discussed. In continuation of our previous efforts towards the preparation of condensed O-, N-heterocycles^{3,4} we here report efficient syntheses of some representatives of the title ring system (Scheme 1).

Methyl 2-formyl-6-methylfuro[2,3-*b*]pyrrole-5-carboxylate (4a) preparation was described in ref. ². This compound can be obtained by the direct methylation *in situ* prepared a sodium salt of 2 in DMF, but this method is less effective than that referred in ref. ².

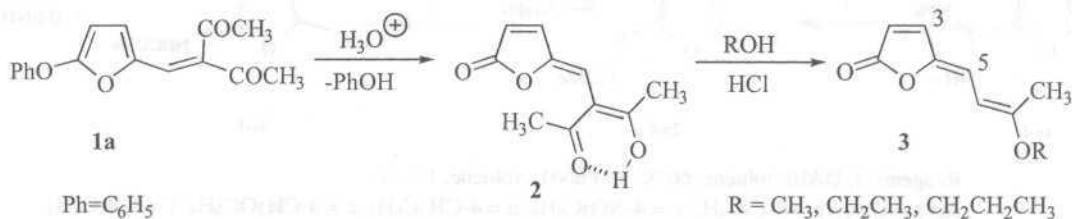
Reaction of 4a with methyl azido acetate in the presence of sodium methoxide was found to proceed smoothly to give 5a, the thermolysis of which was carried out in boiling toluene and lent to dimethyl 1*H*-5-methylfuro[2,3-*b*:4,5-*b'*]dipyrrole-2,6-dicarboxylate (6a). Analogously 6b and 6c were prepared starting from 5b and 5c. This reaction was relatively rapid and afforded the products in good yield. Our attempts to dimethyl 1*H*-5*H*-furo[2,3-*b*:4,5-*b'*]dipyrrole-2,6-dicarboxylate by removing methoxymethyl protecting group from 6c have been unsuccessful until now.

REFERENCES

1. Grant No. 95/5195/202, VEGA, Grant Agency of Chemical Sciences.
2. Krutošíková A., Ramsden C. A., Dandárová M., Lyčka A.: *Molecules* 2, 69 (1997).
3. Krutošíková A., Dandárová M., Alföldi J.: *Chem. Papers* 48, 268 (1994).
4. Krutošíková A., Dandárová M.: *Heterocycles* 37, 1695 (1994).

R. Slezia, A. Krutošíková and S. Balážiová (*Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): Synthesis of Furo[2,3-*b*:4,5-*b'*]dipyrroles

Efficient synthesis of some furo[2,3-*b*:4,5-*b'*]dipyrroles is reported.



Scheme 1

2.05 2-(5-PHENOXY-2-FURYL METHYLENE)-1,3-DIKETONES: NEW EFFECTIVE SYNTHON FOR 4-ALKYLIDENE BUTENOLIDES PREPARATION¹

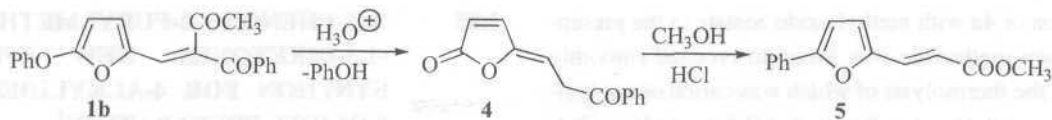
ŠTEFAN MARCHALÍN^a, MILOSLAV CHUDÍK^a, FRANTIŠEK POVAŽANEC^a and MIROSLAV KRÍŽ^b

^aDepartment of Organic Chemistry, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^bSynkola, Mlynská Dolina, CH-2, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

The substituted 2-alkoxy or 2-aryloxyfurans are easily hydrolyzed in the acid environment to butenolides. This reaction has been also successfully used in the synthesis of natural substances, e.g. digitoxigenine². This work describes a simple synthetic approach to the new class of 4-alkylidenebutenolides, using 2-(5-phenoxy-2-furylmethylene)-1,3-diketones 1 as a synthon. 4-Alkylidenebutenolides represent a class of very interesting compounds, comprising many natural products of wide-spread biological activity.

Under moderate conditions 1,3-diketone 1a underwent an acid hydrolysis to form *Z*-4-ylidenebutenolid 2. The product exists only in the form of an enol tautomer³. It has been found out, that when butenolide 2 was treated with methanolic hydrogen chloride the yellow crystalline compound 3a (R=CH₃) was obtained in 86 % yield. The structure of 4*Z*,6*E*-7-methoxy-2,4,6-octatriene-4-olide was confirmed by elemental analysis and spectral methods⁴. By an analogous method alkoxybutenolides 3b (R = C₂H₅) and 3c (R = C₃H₇) in good yields were obtained from 2. GLC-monitoring confirmed that under the reaction conditions one of acetyl groups in butenolide 2 enol form cleaved off in the form of an alkyl acetate.

In contrast to the hydrolytic behaviour of 1a, the non-symmetrical diketone 1b lost, when hydrolyzed, the acetyl group to give 4-ylidenebutenolide 4. Compound 4 in turn



Scheme 2

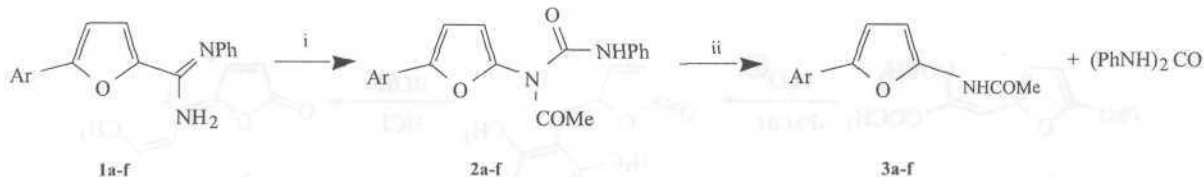
underwent further reaction with methanolic hydrogen chloride to give *E*-2-propenoic acid methyl ester 5 in 73 % yield. Thus the overall reaction constitutes a new rearrangement of furan ring in acid medium.

REFERENCES

- Grant No. 95/5195/202, Grant Agency of the Slovak Republic.
- Marini-Bettolo R., Flecker P., Tsai T.Y.R., Wiesner K.: *Can. J. Chem.* 59, 1403 (1981).
- Marchalín Š., Mlynárik V., Staňová A., Ilavský D.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 57, 1684 (1992).
- m.p. 135-7 °C; ¹H NMR (300 MHz, C²HCl₃): 5 2.04 (s, 3H, CH₃), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 5.78 (d, 1H, H-6, *J*=11.9 Hz), 6.00 (d, 1H, H-5), 6.03 (d, 1H, H-2), 7.40 (d, 1H, H-3, *J*=5.4 Hz), NOE of H-5 with CH₃ and H-5 with H-3; ¹³C NMR: 5 17.1 (CH₃), 55.4 (OCH₃), 94.7 (C-6), 113.2 (C-5), 115.6 (C-2), 143.0 (C-3), 145.6 (C-4), 163.9 (C-7), 170.5 (CO); IR (CHCl₃): 1740 and 1776 (C=O) cm⁻¹; ms: m/z 166 (M⁺).

Š. Marchalín^a, M. Chudík^a, F. Považanec^a and M. Kríž^b (^aDepartment of Organic Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava, ^bSynkola, Bratislava, Slovak Republic): **2-(5-Phenoxy-2-furylmethylene)-1,3-diketones: New Effective Synthons for 4-Alkylidenbutenolides Preparation**

Acid hydrolysis of 2-(5-phenoxy-2-furylmethylene)-1,3-diketones gives 4-alkylidenbutenolides. The latter give, when treated with the methanolic hydrogen chloride, different products.



Reagents: i, DAIB, toluene, 60 °C; ii, PhNH₂, toluene, 110 °C.

Ar: a = C₆H₅, b = 4-ClC₆H₄, c = 4-NO₂C₆H₄, d = 4-CH₃C₆H₄, e = 4-CH₃OC₆H₄, f = 4-BrC₆H₄

Scheme 1

2.06 SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC AMIDINES

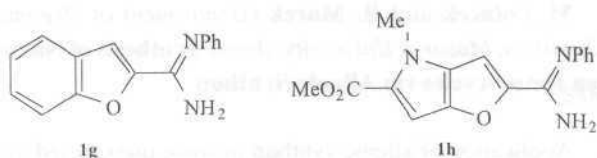
MÁRIA BENCKOVÁ^a, ALŽBETA KRUTOŠÍKOVÁ^a, RÓBERT SLEZIAK^a and CHRISTOPHER A. RAMSDEN^b

^aDepartment of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, Keele University, Keele, Staffordshire ST5 5BG, United Kingdom

Amidines¹ are useful starting materials with a wide utilization in organic synthesis. For the amidine preparation there are many different methods. We concentrated our interest in utilization of 5-aryl-2-furancarboxitriles because their synthesis is very good mastered in our laboratory² via one pot synthesis of the appropriate 5-aryl-2-furancarbaldehyde with hydroxyl amine hydrochloride in the presence of acetic anhydride in pyridine in very good yields.

Heterocyclic amidines (1) were available from corresponding carbonitriles by reaction with aniline in the presence of aluminium chloride in dichloromethane at room temperature. The amidine-aluminium chloride complex was treated with the warm water and alkalinized. The obtained amidines in 68-75% yields were crystallized or purified by column chromatography.

Treatment of amidines 1a-1f with (diacetoxyiodo)benzene (DAIB) at 60 °C in toluene³ gave after purification by column chromatography N-acetyl-N-(5-aryl-2-furyl)-N'-phenylureas (2a-2f). When the N-acetylureas 2a-2f were heated at 110 °C in toluene in the presence of 1 equiv. of aniline



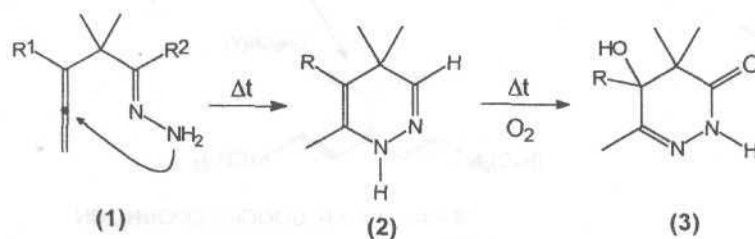
N-(5-aryl-2-furyl)acetamides (**3a-3f**) were obtained together with N,N'-diphenylurea.

Starting from 2-benzo[*b*]furancarbaldehyde⁴ and methyl 2-formyl-4-methylfuro-[3,2-*b*]pyrrole-5-carboxylate⁵ via corresponding carbonitriles compounds **1g** and **1h** were prepared by the same procedure as amidines **1**.

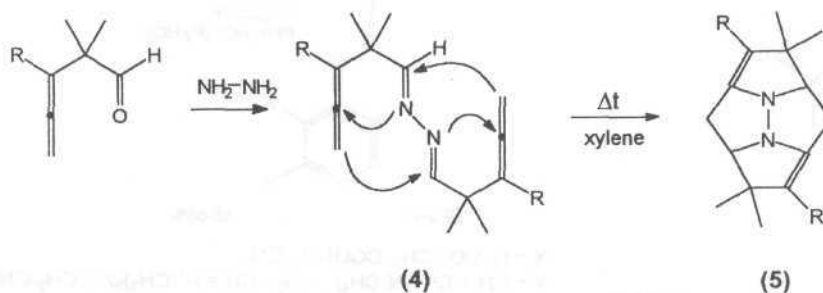
Reaction of amidines **1g** and **1h** with DAIB and the further reaction with aniline are under investigation.

REFERENCES

- Gautier J.-A., Miocque M., Farnoux C. C., in the book: *The Chemistry of Amidines and Imidates* (Patai S., ed.), Vol. 1. Wiley, London 1975.
- Považanec F., Kováč J., Krutošíková A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 754 (1976).
- Bencková M, Krutošíková A., Ramsden C. A.: *XVIIth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry*, October 6th-9th, 1996, Regensburg, Germany.
- Krutošíková A., Kováč J., Dandárová M., Bobál'ová M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **47**, 3228 (1982).
- Krutošíková A., Dandárová M.: *Heterocycles* **37**, 1695 (1984).



Scheme 1



Scheme 2

M. Bencková^a, A. Krutošíková^a, R. Sleziač^a and Ch. A. Ramsden^b (^a*Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*, ^b*Department of Chemistry, Keele University, Keele, Staffordshire, United Kingdom*): **Synthesis of New Heterocyclic Amidines**

Synthesis of several amidines from 5-aryl-2-furancarboxonitriles is described.

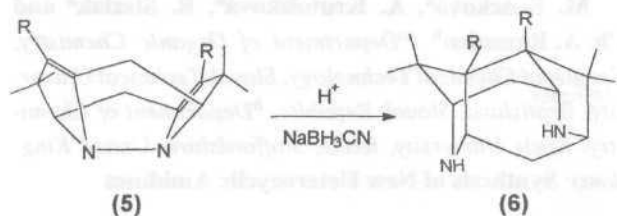
2.07 SYNTHESIS OF NITROGEN HETEROCYCLES VIA ALLENIC SYNTHON

MILAN POTÁČEK and RADEK MAREK

Department of Organic Chemistry, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Allenic synthon was shown to be very effective synthon for application in the synthesis of new nitrogen heterocyclic compounds. We would like to present some examples of its behaviour in ring closure reactions.

Thus, having a hydrazone (1) derived from a homoallylic aldehyde it undergoes under heating in the presence of oxygen a ring closure¹ under formation of unexpected 5-substituted-5-hydroxy-4,5-dihydro-3(2*H*)-pyridazinone (3). Later in an inert atmosphere we succeeded to isolate unoxidized pyridazine (2) as a natural intermediate² of compound 3 formation (Scheme 1).



Scheme 3

Homoallenyl aldehydes can easily form corresponding azines (4). They under reflux in toluene underwent completely new transformation³ to tetracyclic structure 5 (Scheme 2).

Structure 5 with four five membered rings is sensitive to acidic medium and can be in the same time reduced and rearranged in the presence of reduction agent NaBH_3CN to a new heterocyclic structure with two six and two five membered rings (6) (Scheme 3).

REFERENCES

1. Marek R., Potáček M., Sapík M.: *Tetrahedron Lett.* **44**, 8101 (1995).
2. Marek R., Potáček M., Marek J., de Groot A.: *Tetrahedron Lett.* **55**, 6909 (1994).
3. Potáček M., Marek R., Žák Z., Trostier I., Janoušek Z., Viehe H. G.: *Tetrahedron Lett.* **34**, 8341 (1993).

M. Potáček and R. Marek (*Department of Organic Chemistry, Masaryk University, Brno*): **Synthesis of Nitrogen Heterocycles via Allenic Synthon**

Application of allenic synthon in some unexpected cyclization reactions leading to heterocyclic compounds has been shown.

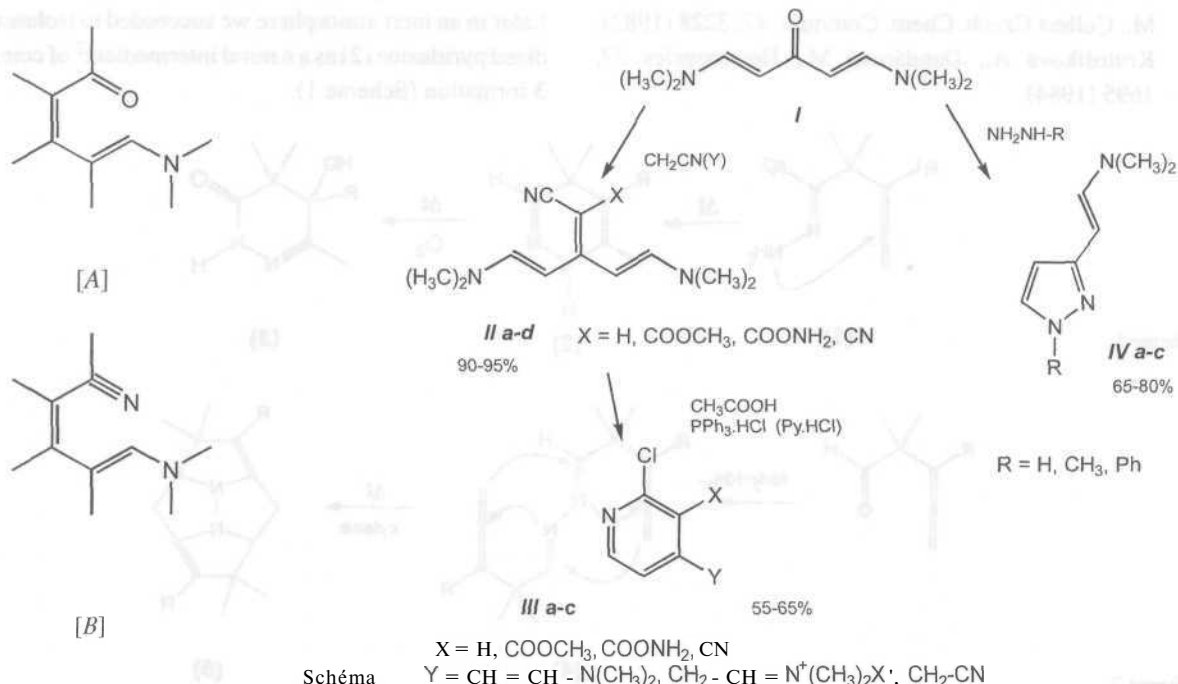
2.08 SYNTETICKÉ VYUŽITIE 1,5-BIS(DIMETYLAMINO)-1,4-PENTADIEN-3-ONU NA PRÍPRAVU SUBSTITUOVANÝCH PYRIDÍNOV A PYRAZOLOV¹

MÁRIA JAKUBCOVÁ a DANIEL VÉGH

Katedra organickej chémie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Zlúčeniny v štruktúrach ktorých sa nachádza dienaminokarbonylová^{2,3} [A] alebo dienaminonitrilová⁴ [B] skupina sú dôležitými východiskovými produktami pre syntézu heterocyklov.

Kľúčovými produktami pre prípravu dôležitých an-



Schéma

X = H, COOCH₃, COONH₂, CN
Y = CH = CH - N(CH₃)₂, CH₂ - CH = N⁺(CH₃)₂X⁻, CH₂-CN

xiolitík⁴ sú 2-halogénpyridíny, ktoré môžu byť ľahko pripravené z 5-(N,N-dimetyl-amino)-pentadiénitrilov [B].

V predloženej práci sme využili ľahko dostupný 1,5-bis(dimetyl-amino)-1,4-pentadién-3-on (I), získaný podľa Taylora z acetóndikarboxylovej kyseliny a dimetylformamid dimetylacetátu (DMFADA) vo vysokom výťažku ako prekursor pre horeuvedené ciele.

Kondenzáciou / so zlúčeninami s aktívnou metylénovou skupinou v abs. metanole za katalýzy etyléndiamíndiacetátu (EDDA) alebo aj za použitia ultrazvuku sa získajú dienamíny (/a-d) v dobrom výťažku. Sledovala sa cyklizácia /a-d v kyseline octovej v prítomnosti HCl, HBr, Ph₃P.HBr alebo Py.HCl.

Pre analogické ciele sa sledovala aj reakcia 1,5-bis(dimetyl-amino)-1,4-pentadién 3-onu (I) s derivátmi hydrazínu za vzniku pyrazolových derivátov IV a-c (schéma).

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/2156/56, Grantová agentúra MŠ SR.
2. Muchanova T. I., Aleksejeva L. M., Granik V. G.: *Khim. Geterosikl. Soedin.* 1990, 888.
3. Borch R. F., Grudzinskas C. V., Peterson D. A., Weber L. D.: *J. Org. Chem.* 37, 1141 (1972).
4. Church R., Trust R., Albright J. D., Powell D. W.: *J. Org. Chem.* 60, 3750(1995).
5. Taylor E. C., Skotnicki J. S.: *Synth. Commun.* 13, 1137(1983).

M. Jakubcová and D. Végh {Department of Organic Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Utilisation of 1,5-Bis-(dimethylamino)-1,4-**

Pentadien-3-one for Preparation of Substituted Pyridines and Pyrazoles

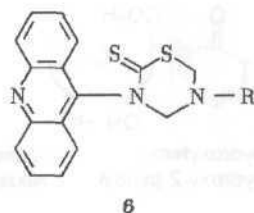
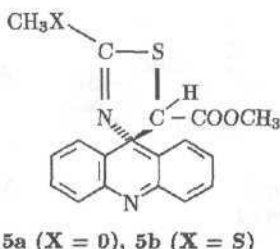
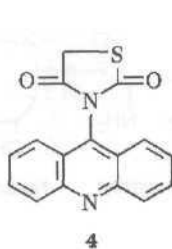
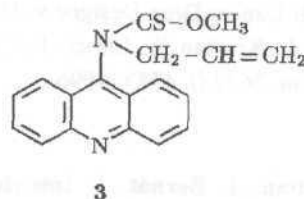
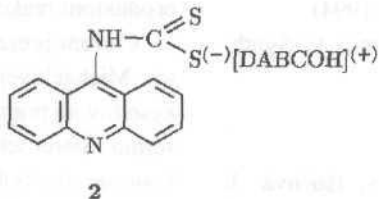
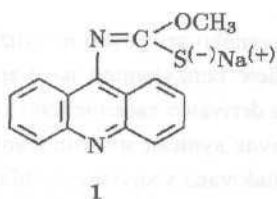
2-Halogenpyridines were prepared by a condensation of 1,5-bis(dimethyl-amino)-1,4-pentadién-3-one (I) with an active methylene group, followed by cyclisation in various conditions. Similarly, pyrazoles were prepared by reaction of pentadiénone / with hydrazines.

2.09 NOVÉ REAGENCIE A REAKCIE V CHEMII AKRIDÍNŮV¹

PAVOL KRISTIAN, JURAJ BERNÁT, JÁN IMRICH, SLÁVKA HOČOVÁ, IGOR CHOMČA a TATIANA BUŠOVÁ

Katedra organickej chémie, Univerzita P. J. Šafárika, 041 67 Košice, Slovenská republika

Biologicky atraktívny akridínový skelet a jeho fluorescenčné vlastnosti sú neustále stredobodom pozornosti mnohých chemikov. Zatiaľ čo fluorescenčné vlastnosti sa využívajú hlavne v bioanalytických metódach², vysoká antimikrobiálna a cytostatická účinnosť je pripisovaná jeho výraznému interkalačnému efektu³. Uvedené vlastnosti akridínov nás viedli k vypracovaniu nových syntéz biologicky zaujímavých 9-akridinylových zlúčenín. Dva nové syntóny sme použili ako východiskové látky pre ich prípravu: natrium-O-metyl-(9-akridinyl)iminotiokarbonát 1 a 9-akridinylditiokarbamát 2.



Reakciou 1 s alylbromidom sme získali O-metyl-S-alyl-N(9-acridinyl)iminotiokarbonáty, ktoré podliehali v prítomnosti katalyzátora $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ v xyléne $\text{S} \rightarrow \text{N}$ sigmatropnému prešmyku za vzniku N-alylsubstituovaných derivátov 3. Táto metóda poskytuje jedinú možnosť získať N-alylové deriváty O-metylésterov N-(9-akridinyl)tiokarbamových kyselín 3. Dve odlišné reakcie prebiehajú reakciou 1 s brómacetyl bromidom a brómmetylacetátom. V prvom prípade vznikali 1,3-tiazolidín-2,4-dióny 4, zadal' čo v druhom prípade spiro[dihydroakridín 9(10H),4'-tiazolín] 5. Pre prípravu syntónu 2 sme vypracovali jednoduchú metódu s využitím nového reakčného činidla 4-azabicyklo[2.2.2]-oktán-1-azonium hydrosulfidu $[\text{DABCOH}]^+\text{SH}^-$, ktorý reaguje s 9-izotiokyanátoakridínom za vzniku žiadaného produktu 2. Syntón 2 možno previesť obdobne ako syntón 1 sledom reakcií (metoxykarbonylmetylácia, následná S-metylácia a cyklizácia) na analogické S-metyl spirozlučenie 5b. Ditiokarbamat 2 sme využili aj pre derivatizáciu známych pesticídov 9-akridinylovým skeletom³. Reakciou 2 s amonijsulfátom a formaldehydom sme získali 3-(9'-akridinyl)-5-substituované 1,3,5-tiadiazín-2-tióny 6 vo výborných výťažkoch. Štruktúra zlučienin bola dokázaná IČ, ^1H , ^{13}C NMR, MS, X-ray analýzou a nezávislou syntézou. U syntetizovaných zlučienin prebieha biologický screening.

LITERATÚRA

- Grant č. 95/5195/553, Grantová agentúra MŠ SR.
- Sárbu C., Marutoin V. M., Liteanu C.: *Talanta* 34, 438 (1987).
- Figgitt D. P., Denny W. A., Gamage, S. A., Ralph R. K.: *Anti-Cancer Drug Design* 9, 199 (1994).
- Bernát J., Kristian P., Imrich J., Chomča I.: *Synth. Commun.* 26 (23), 4343 (1996).

P. Kristian, J. Bernát, J. Imrich, S. Hočová, I. Chomča and T. Bušová (*Department of Organic Chemi-*

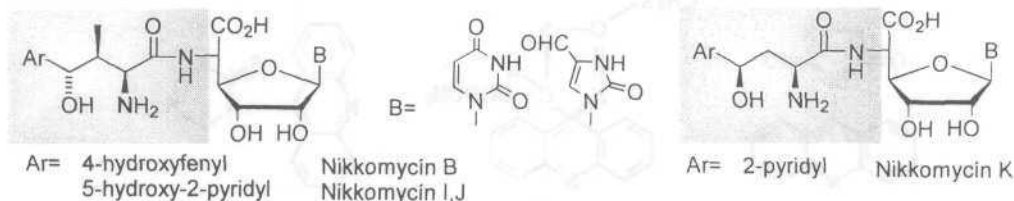


Schéma 1

stry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovak Republic):
New Reagents and Reactions in the Chemistry of Acridine

Sodium O-allyl-N-(9-acridinyl)iminothiocarbonates 1 and 4-azabicyklo[2.2.2]-oktán-1-azonium-N-(9-acridinyl)dithiocarbamates 2 were used as new synthones for the synthesis of 9-substituted acridine derivatives. New reagents and reactions allowed to synthesise a large number of biologically interesting compounds.

2.10 MICHAELOVA ADÍCIA V SYNTÉZE α -AMINOKYSELÍN. STEREOSELEKTÍVNA SYNTÉZA KYSELÍN γ -ARYL- γ -HYDROXY- α -AMINO BUTÁNOVÝCH

DUŠAN BERKEŠ^a, FRANTIŠEK POVAŽANEC^a a NADEŽDA PRÓNAYOVÁ^b

^aKatedra organickej chémie, ^bCentrálne laboratórium NMR, *Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava, Slovenská republika*

Michaelova adícia amínov resp. iných N-nukleofilov na deriváty α,β -nenasýtených kyselín je jednou z preferovaných syntetických stratégií prípravy homochirálnych α -aminokyselín¹. Zavedením karbonylovej funkcie do β -polohy skeletu akrylovej kyseliny sa však kompletne mení régioselektivita adície a v prípade kyselín β -aroylakrylových sú substituované α -aminokyseliny resp. ich deriváty jediným produktom reakcie².

Cieľom prezentovaného príspevku je využitie produktov Michaelovej adície benzylamínu na 3-aroylakrylové kyseliny na prípravu derivátov racemického γ -fenylhomoserínu. Stereoselektívna syntéza substituovaných γ -fenylhomoserínov bola študovaná v súvislosti s hľadaním efektívnej cesty totálnej syntézy antibiotika Nikkomycínu³.

Použité aroylakrylové kyseliny Ia,b boli pripravené Friedelovou-Craftsovou reakciou príslušného aromatického uhľovodíka s maleinanhydridom v prítomnosti AlCl_3 . Reakciou s benzylamínom v metanole régioselektívne vznikajú slaborozpustné a málo stabilné 4-aryl-4-oxo-2-(benzylamino)butánové kyseliny (IIa,b). Ich redukcia s NaBH_4 poskytuje zmes diastereomérnych γ -hydroxy- α -aminokyselín IIIa,b, ktorých pomer závisí od použitého rozpúšťadla a reakčných podmienok. Najvyššia selektivita sa dosiahla vo vodnom metanole za chladenia (80:20), pričom prevažuje *syn*-izomér. Izolovaná zmes γ -hydroxy- α -aminokyselín IIIa,b zahrievaním v 4N HCl konverguje na diastereomérne butyrolaktóny IVa,b s vysokým prebytkom *cis*-laktónu (95:5) pravdepodobne cez intermediárne vznikajúci benzylový kation⁴. Analogická *ris*-selektivita bola pozorovaná pri halolaktonizácii γ ,5-nenasýtených α -aminokyselín kde vysoký pomer *cis/trans* laktónov v produkte je odrazom stabilizácie prechodne vznikajúceho bromóniového iónu voľným elektrónovým párom aminoskupiny⁵. Nami pozorovaná *cis*-selektivita tvorby laktónov IVa,b vykazuje podobné vlastnosti, tým skôr, že γ ,8-nenasýtené α -aminokyseliny Va,b boli izolované ako hlavné produkty reakcie pri zahrievaní kyselín IIIa,b v koncentrovanej HCl.

Prevažujúce laktóny *cis*-IVa a *cis*-IVb boli izolované vo forme svojich hydrogénchloridov kryštalizáciou z eta-

nolu (výť. 50-70 %). Alkalicou hydrolyzou poskytujú N-benzylderiváty γ -arylhomoserínu vo vysokej čistote.

LITERATÚRA

1. Cardillo G., Tomasini C.: Chem. Soc. Rev. 1996, 117.
2. Cromwell N. H., Greger P. L., Cook K. E.: J. Am. Chem. Soc. 78, 4412 (1956); Cromwell N. H., Cook K. E., Greger P. L.: J. Am. Chem. Soc. 78, 4416 (1956); Urbach H., Henning R.: Tetrahedron Lett. 25, 1143 (1984); Lehmann J., Gosen A.: Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 443 (1988); Sayed M. A.: Jour. Chem. Soc. Pak. 14, 45 (1992).
3. Koenig W. A., Hahn H., Rathmann R., Hass W., Keckeisen A., Hagenmaier H., Bormann C, Dehler W., Kurth R., Zahner H.: Liebigs Ann. Chem. 1986, 407; Barrett A. G. M., Lebold S. A.: J. Org. Chem. 56, 4875 (1991) a citácie tam uvedené.
4. Jäger V., Grund H., Buss V., Schwab W., Muller I., Schohe R., Franz R., Ehrler R.: Bull. Chem. Soc. Belg. 92, 1039(1983).
5. Ohfuné Y., Hori K., Sakaitani M.: Tetrahedron Lett. 27,6079(1986).

D. Berkeš^a, F. Považanec^a and N. Prónayová^b (^aDepartment of Organic Chemistry, Slovak University of Tech-

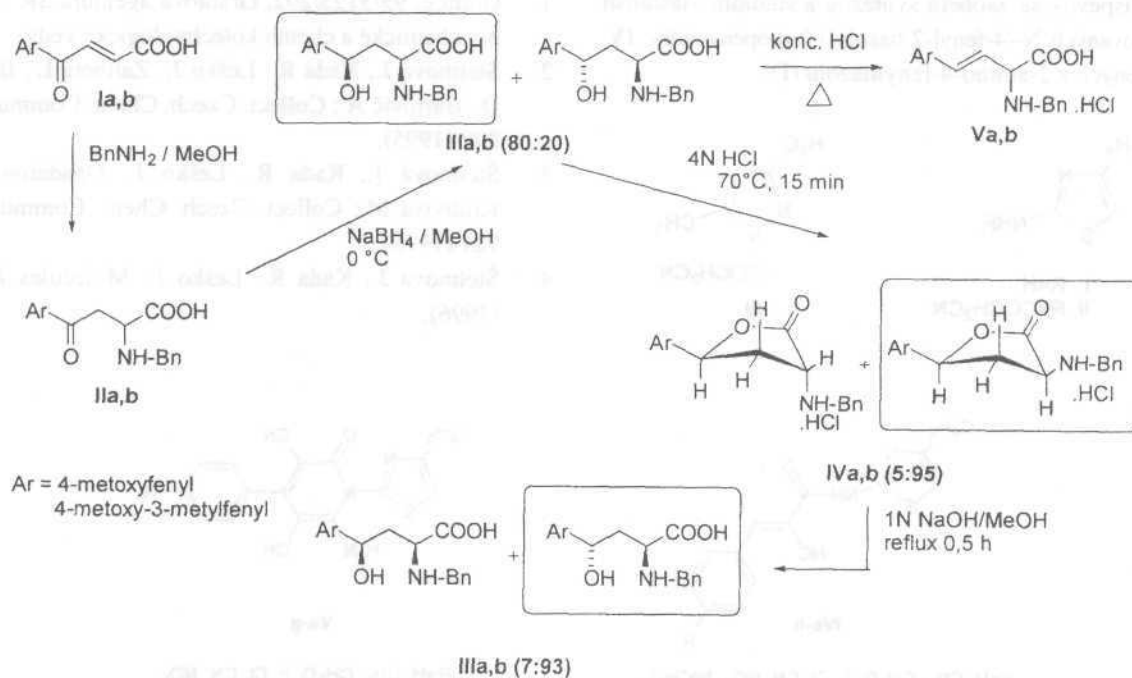


Schéma 2

nology, Bratislava, ^bCentral Laboratory of NMR, Faculty of Chemistry and Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic): **Michael Addition in the Synthesis of α -Aminoacids. Stereoselective Synthesis of γ -Aryl- γ -hydroxy- α -aminobutanoic Acids**

Reduction of some Michael adducts of benzylamine on the 3-arylacrylic acids was studied. Stereoselective synthesis of racemic anti- γ -arylhomoserines via stereoconvergent lactonization / alkaline hydrolysis was established.

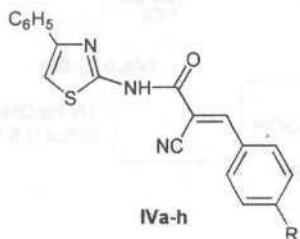
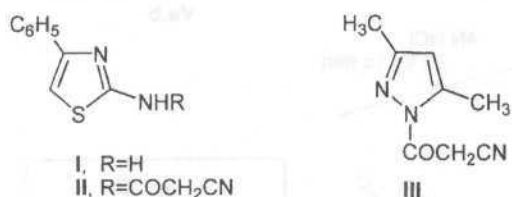
2.11 SYNTÉZA A VLASTNOSTI SUBSTITUOVANÝCH N-(4-FENYL-2-TIAZOLYL)-2-PROPÉNAMIDOV¹

JARMILA ŠTETINOVÁ, RUDOLF KADA
a ANNA PAVLOVIČOVÁ

Katedra organickej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Významné biologické vlastnosti a dostupnosť prekursorov motivovali náš vstup do chémie substituovaných tiazolov.

V nadväznosti na naše práce z oblasti benzotiazolov^{2,4}, tento príspevok sa zaoberá syntézou a štúdiom vlastností substituovaných N-(4-fenyl-2-tiazolyl)-2-propénamidov **IV**, pripravených z 2-amino-4-fenyltiazolu (**I**)⁵.



R=H, CH₃, CH₃O, F, Cl, CN, NO₂, N(CH₃)₂

1-Kyanoacetyl-3,5-dimetylpyrazol (**III**), účinné kyanoacetylačné činidlo⁶⁻⁷, poskytlo s amínom **I** v viacom toluéne odpovedajúci kyanoacetamid **II** vo výťažku 90 %.

3-Aryl-2-kyano-N-(4-fenyl-2-tiazolyl)-2-propénamidy **IVa-h** sa získali vo veľmi dobrých výťažkoch (60-91%) Knoevenagelovou reakciou C-H kyseliny **II** so 4-substituovanými benzaldehydmi. Kondenzácia sa uskutočnila účinkom etanolátu sodného v etanole, resp. octanu draselného v kyseline octovej, pri teplote varu použitých rozpúšťadiel.

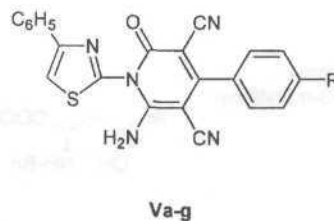
Vyššie uvedené 2-kyano-2-propénamidy vzorca **IV** sú aktívované nitrily, vo všeobecnosti vhodné prekurzory syntézy ďalších derivátov, ako 2-pyridóny, 1,4-dihydropyridíny, 4H-pyrány a pod.

Polysubstituované 1-(4-fenyl-2-tiazolyl)-2-pyridóny **Va-g** sa pripravili reakciami N-(4-fenyl-2-tiazolyl)-2-propénamidov **IVa-g** s malonodinitrilom vo viacom etanole za katalytického účinku piperidínu (výťažky 22-50 %). Uvedené reakcie s najväčšou pravdepodobnosťou prebiehajú ako Michaelove adície malonodinitrilu na α,β -nenasýtený systém, s následnou cyklizáciou.

Štruktúru novosyntetizovaných derivátov potvrdzujú spektrálne údaje i údaje elementárnej analýzy.

LITERATÚRA

- Grant č. 95/5195/202, Grantová agentúra SR VEGA pre chemické a chemickotechnologické vedy.
- Štetinová J., Kada R., Leško I., Zalibera L., Ilavský D., Bartovič A.: Collect. Czech. Chem. Commun. *60*, 999(1995).
- Štetinová J., Kada R., Leško J., Dandárová M., Krublová M.: Collect. Czech. Chem. Commun. *61*, 921 (1996).
- Štetinová J., Kada R., Leško J.: Molecules *1*, 251 (1996).



R=H, CH₃, CH₃O, F, Cl, CN, NO₂

- Jurášek A., Kada R., Martvoň A., Uher M.: *Základy organickej syntézy* (M. Krížová, ed.), str. 318. Alfa, Bratislava 1975.
- Ried W., Meyer A.: *Chem. Ber.* 90, 2841 (1967).
- Balicki K., Nantka-Namirski P.: *Acta Pol. Pharm.* 45, 1 (1988).

J. Štetinová, R. Kada and A. Pavlovičová (*Department of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Synthesis and Properties of Substituted N-(4-Phenyl-2-thiazolyl)-2-propenamides**

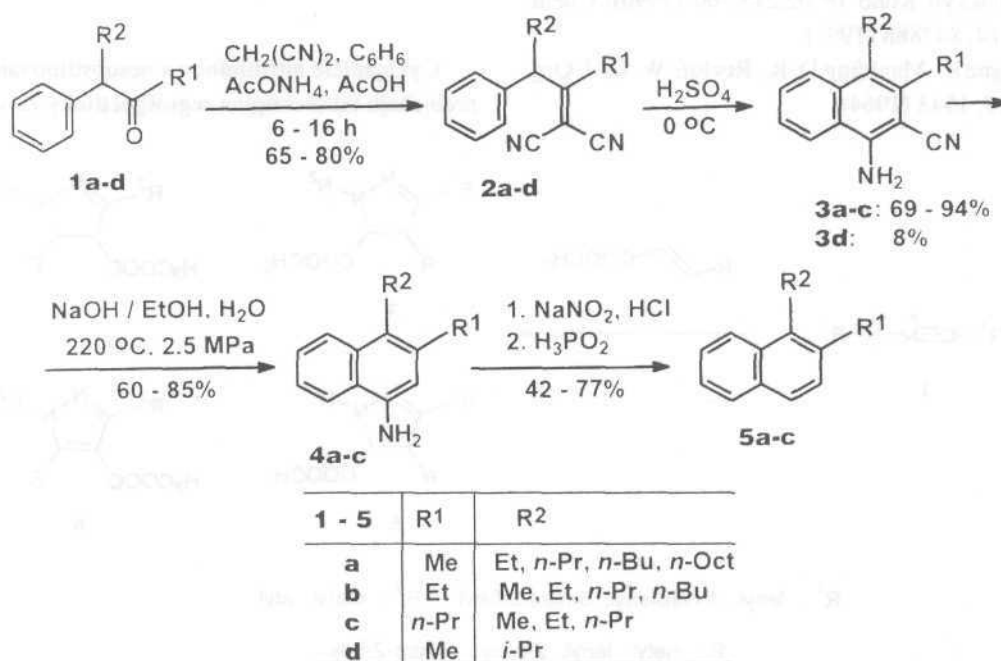
N-(4-Phenyl-2-thiazolyl)-2-propenamides **IVa-h** resulted in the reaction of N-(4-phenyl-2-thiazolyl)cyanoacetamide (II) with 4-substituted benzaldehydes. Compounds **IVa-g** were cyclized with malonodinitrile in the presence of piperidine to the corresponding polysubstituted 1-(4-phenyl-2-thiazolyl)-2-pyridones **Va-g**.

2.12 A CONVENIENT SYNTHESIS OF 1,2-DIALKYLNAPHTHALENES AND THEIR AMINONITRILE DERIVATIVES¹

JANUSZ J. SEPIOL and JAROSŁAW WILAMOWSKI

Department of Organic Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

1-Amino-2-naphthalenecarbonitrile and its alkyl derivatives **3** have been applied in the synthesis of biologically active heterocyclic and carbocyclic systems² or a certain group of organic dyes³. There have been published only few useful syntheses of 1-amino-2-naphthalenecarboxylic acid derivatives^{2,4,5}. We have employed an approach which allowed us to obtain 1-amino-3,4-dialkyl-2-naphthalenecarbonitriles **3a-d** from α -phenylalkanes **1a-d** in just two simple steps. Aminonitriles **3a-c** have been elaborated into dialkyl-1-naphthalenamines **4a-c**, and then into 1,2-dialkyl-naphthalenes **5a-c** (Scheme 1). These hydrocarbons are potentially useful in research dealing with environmental protection and as standards in petrochemical industry. Ketones **1a-d** were obtained through alkylation of



Scheme 1

1-phenyl-2-alkanones with a variety of alkyl halogenes under phase-transfer conditions⁶. Some ketones 1 condensed with malonodinitrile with difficulty and gave ylidemalonodinitriles 2 in low yields. In such cases the yields of 2 were increased considerably, when a specially designed condensation method was employed to promote the Knoevenagel reaction of sterically hindered ketones 1. Cyclization of dinitriles **2a-d** afforded aminonitriles 3a-c in good yields, with the exception of **2d**, which gave **3d** in a low yield (8 %). The main, dealkylation product of this reaction was 1-amino-3-methyl-2-naphthalenecarbonitrile. All aminonitriles 3a-c were efficiently decyanated by heating under pressure with ethanolic sodium hydroxide solution. Obtained amines 4a-c were then converted into hydrocarbons 5a-c under standard conditions.

REFERENCES

1. Grant No. 3T09A 113 10 of the State Committee for Scientific Research in Poland.
2. Kobayashi K., Uneda T., Takada K., Tanaka H., Kitamura T., Morikawa O., Konishi H.: *J. Org. Chem.* **62**, 664 (1997) and references cited therein.
3. Oguchi T., Ito N., Enomoto T., Nishizawa I., Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.; Yamamoto Kasei K. K.: *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,215,760* (1990); *Chem. Abstr.* **114**, 84288h(1991).
4. Campaigne E., Maulding D. R., Roelofs W. L.: *J. Org. Chem.* **29**, 1543(1964).

5. Tamioka Y., Ohkubo K., Yamazaki M.: *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 1360(1985).
6. Wilamowski J., Osman D., Machaj A., Kawałek B., Sepioł J. J.: *J. Prakt. Chem./Chem. Ztg.* **337**, 234 (1995).

J. J. Sepioł and J. Wilamowski (*Department of Organic Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*): A Convenient Synthesis of 1,2-Dialkyl-naphthalenes and Their Aminonitrile Derivatives

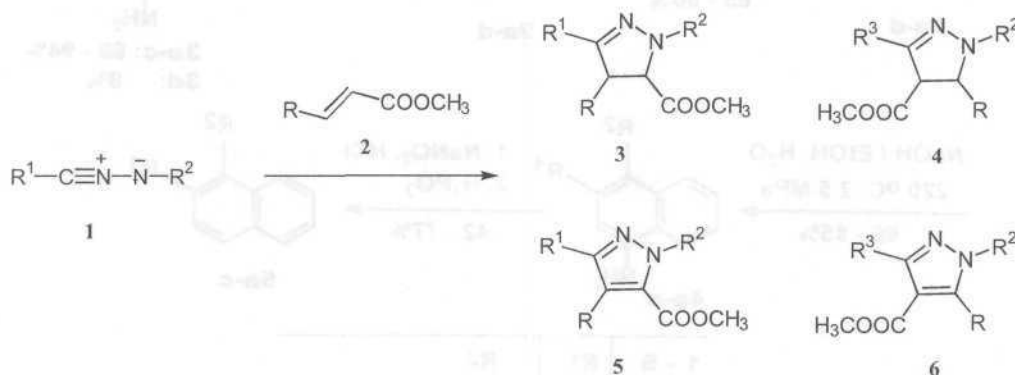
Simple synthesis of 1-amino-3,4-dialkyl-naphthalene-carbonitriles from α -phenylalkanones was developed. Conversion of obtained aminonitriles into 1,2-dialkyl-naphthalenes is also described.

2.13 REGIOSELEKTIVITA 1,3-DIPOLÁRNYCH CYKLOADÍCIÍ NITRILIMÍNOV S 1,2-DI-SUBSTITUOVANÝMI ALKÉNMI

EVA JEDLOVSKÁ

Katedra organickej chémie, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Cykloadície nitrilimínov s nesubstituovanými alkénmi prebiehajú takmer úplne regiošpecificky za vzniku 5-sub-



R¹ : fenyľ, 4-nitrofenyl, 5-nitro-2-furyl R² : metyl, etyl

R : metyl, fenyľ, 2-tienyl, 5-nitro-2-furyl

stituovaných pyrazolínov¹. Podobne reagujú i 1,1-disubstituované alkény¹, kde prednostne vzniká heterocyklus s viacsubstituovaným uhlíkom v polohe 5. V prípade cykloadičných reakcií 1,2-disubstituovaných alkénov vzniká takmer vždy zmes regioizomérov, pričom ich pomer je silne ovplyvnený charakterom substituentov oboch reaktantov^{1,3}.

Cieľom predkladanej práce je štúdium regiosektivity cykloadičií niektorých nitrilimínov 1 (schéma 1) s α,β -nasýtenými esterami 2. Ako dipolarofily sme použili metyl resp. etyl estery kyseliny krotónovej, škoricovej, 3-(5-nitro-2-furyl)propénovej a 3-(2-tienyl)propénovej. Ako 1,3-dipóly boli zvolené difenyl nitrilimín, C-4-nitrofenyl-N-methyl, resp. N-fenyl nitrilimín a C-5-nitro-2-furyl-N-methyl, resp. N-fenyl nitrilimín. Cykloadičné reakcie sme uskutočnili v usporiadaní „one pot“ a príslušný nitrilimín bol generovaný *in situ* z odpovedajúceho hydrazónu v prítomnosti dipolarofilu 2 za mierneho refluxu v metanole pôsobením chloraminu T. Vo všetkých prípadoch sme v reakčnej zmesi rozborom ¹H NMR zistili prítomnosť regioizomerných pyrazolov 5 a 6 ako hlavných produktov, spolu s malým množstvom pyrazolínových derivátov 3 a 4. Iba v prípade cykloadičie esterov kyseliny škoricovej sme získali iba regioizomérmé pyrazolíny 3 a 4. Tak napr. C-5-nitro-2-furyl-N-methyl-nitrilimín reaguje s esterom kyseliny škoricovej za vzniku 3 a 4 v pomere 33 : 67. Regioselektívne prebiehali i reakcie s esterom kyseliny krotónovej ale s preferenciou 5-karboxylát substituovaných derivátov pyrazolov (71 : 29). Ostatné nitrilimíny vykazujú analogickú regioselektivitu. Cykloadičie 3-(2-tienyl)propénovej a 3-(5-nitro-2-furyl)propénovej prebiehali bez výraznejšej regioselektivity. Oba regioizoméry vznikali približne v pomere 1:1 (47:53).

LITERATÚRA

1. Caramella P., Griinanger P.: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Ed. Padwa A., Vol. 1, 341. New York 1984.
2. Christl M., Huisgen R.: *Chem. Ber.* 106, 3345 (1973).
3. Huisgen R., Sustmann R., Wallbilich G.: *Chem. Ber.* 700, 1786(1967).

E. Jedlovská (Department of Organic Chemistry, CHTF STU, Bratislava, Slovak Republic): **Regioselectivity**

of 1,3-Dipolar Cycloadditions of Nitrile Imines to 1,2-Disubstituted Alkenes

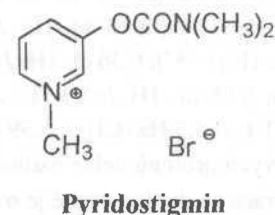
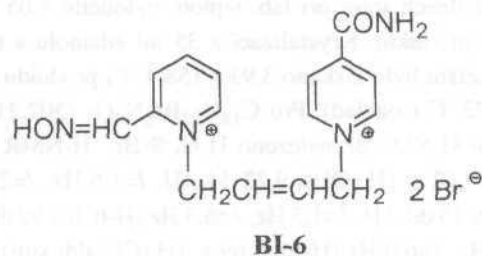
Regioselectivity of nitrile imine cycloaddition to α,β -unsaturated esters is depended on the substituents in both reagents. The formation of regioisomeric pyrazoles instead of the expected pyrazolines in some cases has been observed.

2.14 TO 236 - REAKTIVÁTOR CHOLINESTERASY S KARBAMÁTOVOU FUNKCIÍ

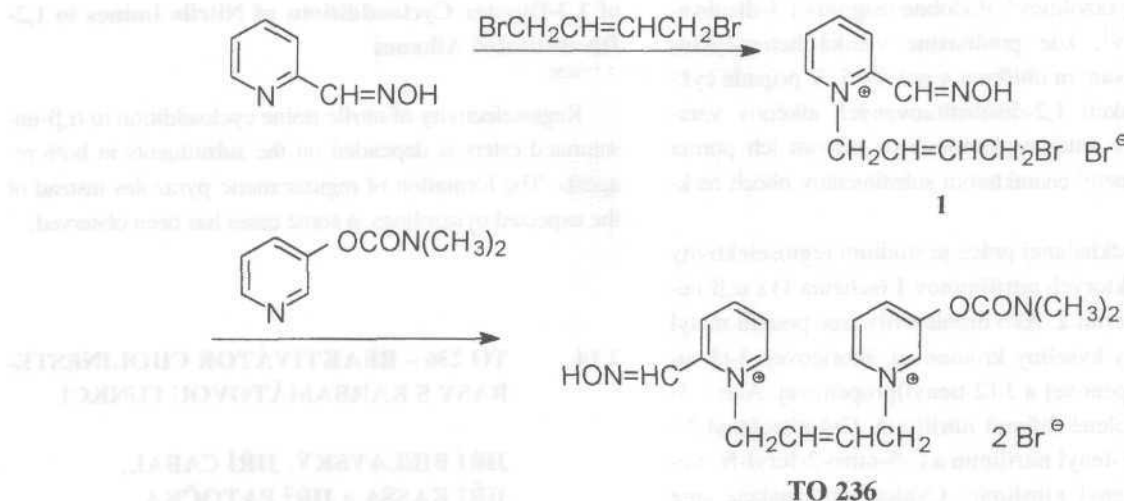
JIŘÍ BIELAVSKÝ, JIŘÍ CABAL,
JIŘÍ KASSA a JIŘÍ PATOČKA

Vojenská lékařská akademie J. E. Purkyně, Třebešská ul., 500 01 Hradec Králové

Účinné reaktivátory cholinesterasy jsou v současné době založeny na kvarternisovaných nesubstituovaných 2- nebo 4-pyridinaldoxidmech (např. BI-6). V prostředcích s protektivním efektem proti účinku organofosfátů se vedle reaktivátorů často užívá pyridiniového karbamátu pyridostigminu (např. v armádě USA v Perském zálivu). Sloučení těchto složek do jediné látky představuje popisovaná sloučenina TO 236.



Syntéza vychází z 2-pyridinaldoxidu, který reakcí s přebytkem 1,4-dibrom-2-butenu poskytne monokvarterní meziproduct 1. Ten dává reakcí s 3-N,N-dimethylkarbamoyloxypyridinem žádaný produkt s převážně *trans* konfigurací na dvojné vazbě butenového spojovacího řetězce:



1-(4-Brom-2-butenyl)-2-hydroxyiminomethylpyridinium bromid (1): Z roztoku 2-pyridinaldoximu (12,2 g) a 1,4-dibrom-2-butenu (42,5 g) v 400 ml acetonu se během 6 dnů stání při laboratorní teplotě vyloučilo 11,5 g (34,2 %) šedé látky o b.t. 121–127 °C (rozklad). Nestálý produkt byl bez čištění zpracován na biskvarterní sůl TO 236.

1-(3-N,N-Dimethylkarbamoyloxy)pyridinium-4-(2-hydroxyiminomethyl)pyridinium-2-buten dibromid (TO 236): Z roztoku monokvarterní soli 1 (4,5 g) a 3-N,N-dimethylkarbamoyloxy)pyridinu (3,3 g) v 40 ml dimethylformamidu se po 2 dnech stání při lab. teplotě vyloučilo 5,05 g surového produktu. Krystalizací z 35 ml ethanolu a 60 ml ethylacetátu bylo získáno 3,93 g (58,4 %) produktu o b.t. 167–172 °C (rozklad). Pro $C_{18}H_{22}Br_2N_4O_3$ (502,21) vypočteno 31,57 % Br; nalezeno 31,60 % Br. 1H -NMR spektrum: 13,02 s, 1H (OH); 9,22 dd, 1H, $7=1,6$ Hz, $J=2,2$ Hz (H-2); 9,15 dd, 1H, $7=1,3$ Hz, $J=6,3$ Hz (H-6'); 8,99 dd, 1H, $7=2,5$ Hz, $J=6,0$ Hz (H-6); 8,69 s, 1H (CH aldoxim); 8,63 dt, 1H $J=1,3$ Hz, $J=8,2$ Hz (H-4'); 8,57 ddd, 1H, $J=1,6$ Hz, $7=2,5$ Hz, $7=8,8$ Hz (H-4); 8,23 dd, 1H, $7=6,0$ Hz, $7=8,8$ Hz (H-5); 8,16 m, 1H (H-5'); 6,36 dt, 1H, $7=5,3$ Hz, $7=15,8$ Hz (CH butenu); 6,08 dt, 1H, $7=5,3$ Hz, $7=15,8$ Hz (CH butenu); 5,58 d, 2H, $7=5,3$ Hz (CH_2); 5,39 d, 2H, $7=5,3$ Hz (CH_2) (u butenových protonů nelze rozhodnout, který pár je který; konfigurace na dvojné vazbě je *trans*).

UV spektrum ($\lambda_{max}/\log e$): 296 / 3,99 (0,05 N HCl); 340 / 4,04, 274 / 3,84 (0,05 M borax). pK_a (spektrofotometricky, 25 °C): $7,54 \pm 0,03$.

J. Bielavský, J. Cabal, J. Kassa and J. Patočka (*Military Medical Academy, Hradec Králové*): **TO 236, A Reactivator of Cholinesterase with Carbamate Function**

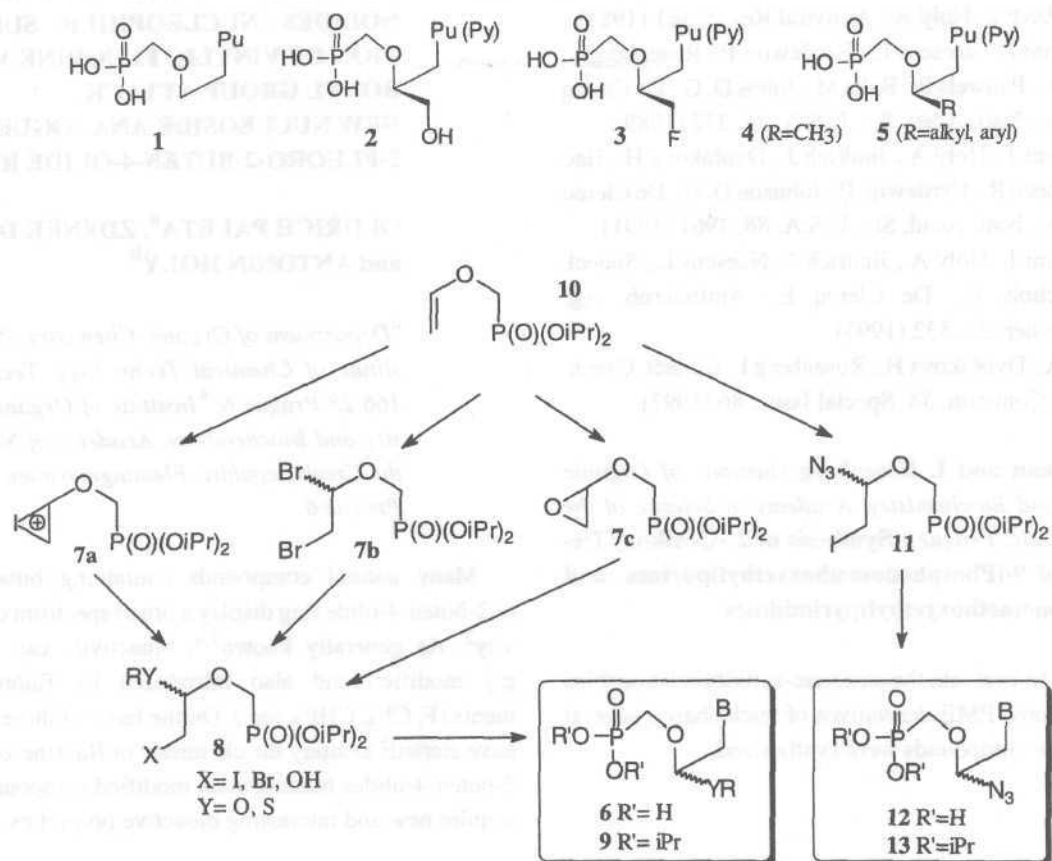
A new bisquaternary reactivator of cholinesterase TO 236 (1-(3-N,N-dimethylcarbamoyloxy)pyridinium)-4-(2-hydroxyiminomethyl)pyridinium-2-butene dibromide derived from 2-pyridinaldoxime with carbamate function on the second pyridinium ring was synthesized. Data on UV, NMR and pK_a are given.

2.15 SYNTÉZA 2-C-ALKOXY DERIVÁTŮ 9-(FOSFONOMETHOXYETHYL)PURINŮ A 9-(FOSFONOMETHOXYETHYL)PYRIDINŮ^{1,2}

DOMINIK REJMAN a IVAN ROSENBERG

Ústav organické chemie a biochemie AVČR, Flemingovo nám. 2, 166 10 Praha 6

Byla objevena významná aktivita PME-derivátů 1 proti DNA virům a retrovirům^{3,4}. Selektivita účinku je výrazně závislá na modifikaci postranního řetězce PME-derivátů. HPMP-deriváty 2 jsou účinné proti DNA virům, zatímco FPMP 3 a PMP-deriváty 4 vykazují účinek proti retrovirům^{5,6}. Vliv substituce v 2'-pozici postranního řetězce PME na protiviřový účinek byl studován na rozličných 2'-alkyl a 2'-aryl PME-derivátech 5 (cit. 7).



Pro Y= O: R= methyl, oktyl, terc.butyl, cyklohexyl, 1-adamantyl, 2-hydroxyetyl, 2-fluorethyl, 2,2,2-trifluorethyl, 8-hydroxy-3,6-dioxaoktyl, benzyl, diisopropylfosfonomethyla fenyl; pro Y= S: R= fenyl.
 B= adenin, diaminopurin, chlorguanin, guanin, cytosin

Schema 1

Tato práce popisuje přípravu racemických 2'-alkoxy, -aryloxy, -arylthio a -azido PME-derivátů vybraných purinových a pyrimidinových nukleobází 6 a 12 (schema 1). Jako klíčová sloučenina pro přípravu syntonů 8 a 11 vhodných pro alkylace nukleobází byl použit vinyloxymethanofosfonát 10. Reakce vinyloetheru 10 s jodsukcinimidem a odpovídající OH-komponentou v dichlormethanu vedla ke vzniku směsných acetálů 8 ($X = \text{I}$; $Y = \text{O}$; $R = \text{methyl}$, oktyl, terc.butyl, cyklohexyl, 1-adamantanyl, 2-hydroxyethyl, 2-fluorethyl, 2,2,2-trifluorethyl, 8-hydroxy-3,6-dioxaoktyl, allyl, benzyl, diisopropylfosfonomethyl). Podobně bromací látky 10 vznikl dibromderivát 7b vhodný pro reakci s fenolátovým, nebo thiofenolátovým aniontem. Takto připravených syntonů 8 ($X = \text{Br}$; $Y = \text{O, S}$; $R = \text{fenyl}$) bylo použito k přípravě analogů nukleotidů 6 a 9 alkyací odpovídající nukleobáze. Příprava látky 8 ($X = \text{OH}$) určené

k provedení Mitsunobu alkylace adeninu byla provedena reakcí látky 10 s oktanolem a 4-chlorperoxybenzoovou kyselinou v dichlormethanu. Poslední látka této skupiny, azidoderivát 11, byla získána reakcí látky 10 s jodazidem připraveným *in situ* z azidu sodného a chlorjodu v DMF. Reakce látky 11 se sodnou solí adeninu poskytla po odchránění fosfonát 12.

Proti virové účinky připravených látek jsou průběžně studovány. Žádná z připravených látek nemá inhibiční účinky na růst buněk L1210, L929 a HeLa.

LITERATURA

- Grant č. 405 5605/1996, Grantová agentura AVČR.
- Grant č. 3313-3, IGAMZ ČR.

- De Clercq E., Baba M., Pauwels R., Balzarini J., Rosenberg I., Holý A.: *Antiviral Res.* 8, 261 (1987).
- Balzarini J., Naesens L., Herdewijn P., Rosenberg L., Holý A., Pauwels R., Baba M., Johns D. G., De Clercq E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 86, 332 (1989).
- Balzarini J., Holý A., Jindřich J., Dvořáková H., Hao Z., Snoeck R., Herdewijn P., Johnson D. G., De Clercq E.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 88, 4961 (1991).
- Balzarini J., Holý A., Jindřich J., Naesens L., Snoeck R., Schols D., De Clercq E.: *Antimicrob. Ag. Chemother.* 37, 332 (1993).
- Holý A., Dvořáková H., Rosenberg I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, Special Issue, 86 (1993).

D. Rejman and I. Rosenberg (*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Prague*): **Synthesis of 2'-C-Alkoxy Derivatives of 9-(Phosphonmethoxyethyl)purines and 9-(Phosphonmethoxyethyl)pyrimidines**

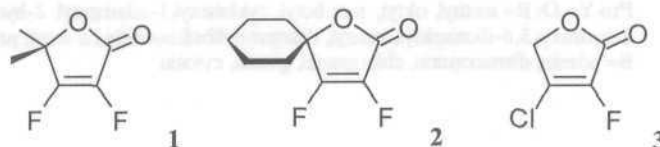
In order to evaluate the structure-activity relationships of 2'-substituted PME-derivatives of nucleobases, several types of these compounds were synthesized.

2.16 CHEMISTRY OF FLUORINATED BUTENOLIDES: NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION OF VINYLIC FLUORINE VS. CARBONYL GROUP ATTACK. NEW NUCLEOSIDE ANALOGUES WITH 2-FLUORO-2-BUTEN-4-OLIDE RING¹

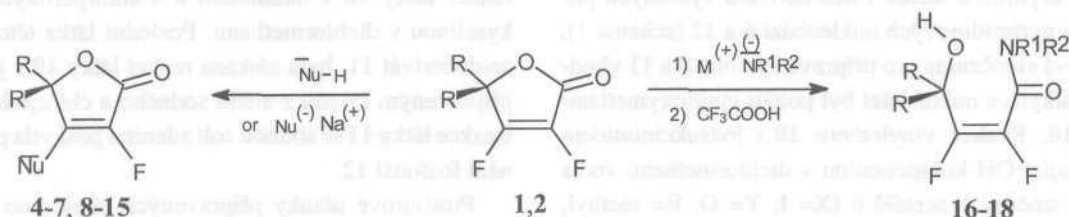
OLDŘICH PALETA^a, ZDENĚK DUDA^a and ANTONÍN HOLÝ^b

^a*Department of Organic Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6,* ^b*Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Flemingovo nám. 2, 166 10 Prague 6*

Many natural compounds containing butan-4-olide or 2-buten-4-olide ring display a broad spectrum of bioactivity². As generally known^{3,4}, bioactivity can be strongly modified and also introduced by fluoro substituents (F, CF₃, CHF₂, etc). On the basis of these facts, we have started⁵ to study the chemistry of fluorine-containing 2-buten-4-olides because such modified compounds could acquire new and interesting bioactive properties.



Scheme 1



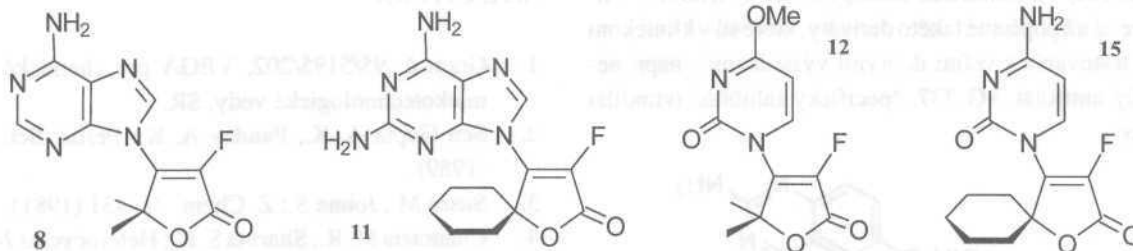
Nu-H = EtNH-H (4), MeN-H (5), EtN-H (6), -N-H (7)

Nu⁽⁻⁾ = adenin-9-yl (8,9), 2,6-diaminopurin-9-yl (10,11), 4-MeO-pyrimidin-1-yl (12,13), cytosin-1-yl (14,15)

M = Na, Li

NR₁R₂ = NiPr₂ (16), NPh (17), NPhEt (18)

Scheme 2



Scheme 3

In our preceding paper⁵ we have got first information on the possibility of substitution of vinylic β -fluorine in butenolide **1** with alkoxides and some organometallic reagents. Now we continue the study of nucleophilic reactions of 2-fluoro-3-halogeno-2-buten-4-olide system (**1-3**) (Scheme 1) with three types of N-nucleophiles: aliphatic or aromatic amines, alkali salts of the amines and sodium salts of nucleoside bases as representatives of delocalised, soft N-nucleophiles. The nucleophiles reacted in two different ways: Aliphatic amines and sodium salts of nucleoside bases reacted with butenolides **1,2** by displacement of β -vinylic fluorine (Scheme 2, and **8-15**) while sodium and lithium salts of aliphatic or aromatic amines reacted at the hard electrophilic center of the carbonyl group with ring opening (Scheme 2, products **16-18**). Aniline and N-ethyl-aniline were completely unreactive even at heating to 80 °C. Chlorobutenolide **3** surprisingly afforded only tar-like products on reactions with sodium salts of nucleoside bases or with piperidine.

The reactions of sodium salts of nucleoside bases were completely regioselective in relation to bases and butenolides **1** or **2**, no regioisomers were observed as byproducts. Examples of new nucleoside analogues prepared by the vinylic substitution are shown in Scheme 3.

REFERENCES

- Grant No. 203/96/1057 of the Grant Agency of the Czech Republic.
- Knight: D. W.: *Contemp. Org. Synt.* **1**, 287 (1994).
- Welch J. T. *Advances in the Preparation of Biologically Active Organofluorine Compounds*; Tetrah. Rep. No. 221; *Tetrahedron* **43**, 3123 (1987).
- Filler R., Kobayashi Y., Yagupolskii L. M., Eds.: *Organo-fluorine Compounds in Medicinal Chemistry and Biomedical Applications*. Elsevier, Amsterdam 1993.

- Paleta O., Pelter A., Kebrle J.: *Tetrahedron Lett.* **35**, 9259 (1994).

O. Paleta^a, Z. Duda^a and A. Holý^b (^aDepartment of Organic Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology, Prague 6, ^bInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Chemistry of Fluorinated Butenolides: Nucleophilic Substitution of Vinylic Fluorine vs. Carbonyl Group Attack. New Nucleoside Analogues with 2-Fluoro-2-buten-4-olide Ring**

Reaction of 2-fluoro-3-halogeno-2-buten-4-olide system with three types of N-nucleofiles was studied. By the reaction with sodium salts of nucleoside bases new nucleoside analogues were prepared.

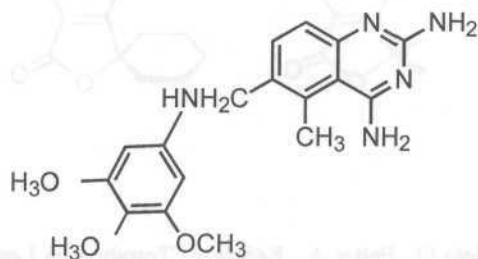
2.17 VYUŽITIE 8-CHLÓRMETYL-2-FENYL-3H-CHINAZOLÍN-4-TIÓNU V SYNTÉZE NOVÝCH HETEROCYKLOV S POTENCIÁLNOU CYTOTOXICKOU AKTIVITOU

KATARÍNA ŠPIRKOVÁ
a ŠTEFAN STANKOVSKÝ

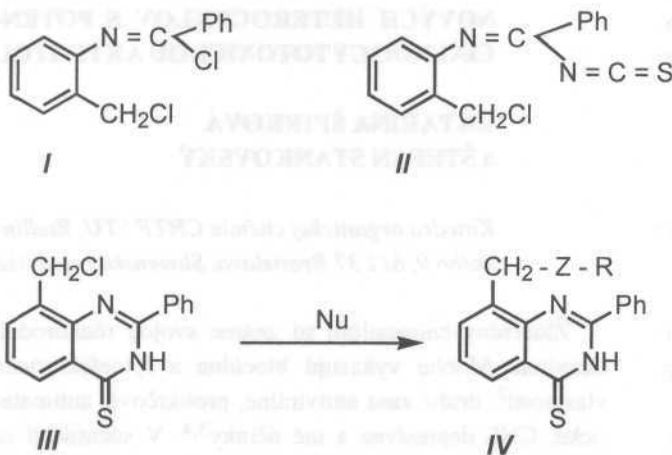
Katedra organickej chémie CHTFSTU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Zlúčeniny chinazolínu sú známe svojou rôznorodou aktivitou. Mnohé vykazujú biocídne a fytoefektorické vlastnosti², druhé zasa antivirálne, protikrčové, antimalarické, CNS depresívne a iné účinky³⁻⁴. V súčasnosti sa pozornosť sústreďuje na ich cytotoxickú aktivitu. Hľadajú sa nové cytostatiká - chinazolínové antifoláty (klasické

i neklasické) - štruktúrne analógy kyseliny listovej. V literatúre sú už popísané takéto deriváty, ktoré sú v klinickom štádiu testovania s veľmi dobrými výsledkami⁵, napr. neklasický antifolát AG 337, špecifický inhibitor tymidilát syntázy:



Tento poznatok nás motivoval využiť nami popísaný 8-chlórmetyl-2-fenyl-3H-chinazolín-4-tión v syntéze neklasických antifolátov. Východiskový tión sa pripravil z reaktívneho N-(2-metylfenyl)benzimidoyl chloridu *I*, ktorý radikálovou bromáciou a následnou substitúciou poskytol N-(2-chlórmetylfenyl)benzimidoyl izotiokyanát *II*. Tento v podmienkach termicky indukovanej intramolekulovej cyklizácie sa transformoval na odpovedajúci 8-chlórmetyl-2-fenyl-3H-chinazolín-4-tión *III*. Reakciami východiskového 3H-chinazolín-4-tiónu s dusíkovými, kyslíkovými a sírnymi nukleofilmi sa pripravila skupina látok štruktúrne podobná v literatúre popísaným neklasickým antifolátom. Ich štruktúra bola potvrdená spektrálnymi metódami, doplnená údajmi t.t. a elementárnej analýzy. Deriváty sú v štádiu základného cytotoxického screeningu.



Z - R = sek. aminy - morfolín,
piperidín, dietylamín,
1-(2'-hydroxyetyl)piperazín

Z = O, S

R = Ph, 2-NO₂Ph, 4-NO₂Ph, cyklohexyl

LITERATÚRA

1. Grant č. 95/5195/202, VEGA pre chemické a chemickotechnologické vedy, SR.
2. Sen Gupta A. K., Pandey A. K.: Pestic. Sci. 26, 41 (1989).
3. Susse M., Johne S.: Z. Chem. 21, 431 (1981).
4. Chaurasia M. R., Sharma S. K.: Heterocycles 14, 1761 (1980).
5. Takemura Y., Jackman A. L.: Anti-Cancer Drugs, 8, 3 (1997).
6. Stankovský Š., Špirková K.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 705(1995).

K. Špirková and Š. Stankovský {Department of Organic Chemistry, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic): **Utilisation of 8-Chloromethyl-2-phenyl-3H-quinazolin-4-thione in the Syntheses of Novel Heterocycles with Potent Cytotoxic Activity**

Preparation of starting substance 3H-quinazolin-4-thione based on the reactive imidoyl isothiocyanate and the reaction of this thione with some N, O, S nucleophiles were studied. The new potential non classic folate were prepared.

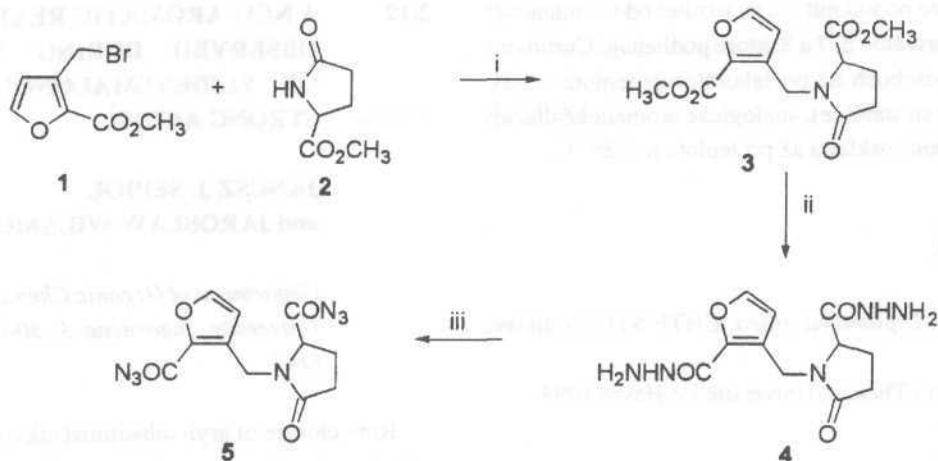


Schéma 1

i, NaH, benzén, 68 %, ii, $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, metanol, 86 %, iii, NaN_3 , AcOH, CCl_4 , 56 %

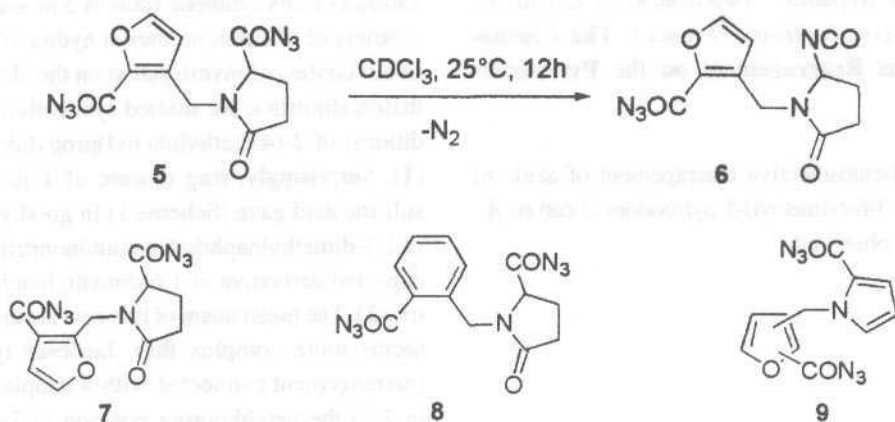


Schéma 2

2.18 CHEMOSELEKTÍVNY CURTIOV PREŠMYK NA PYROLIDÍNOVOM SKELETE

FRANTIŠEK POVAŽANEC³, LUBOŠ
REMEŇ^a, CHRISTOF CHEDRU^b
a JEAN MOREL^b

^aKatedra organickej chémie, CHTF, STU, Radlinského 9, Bratislava, Slovenská republika,
^bUniversite du Havre, Laboratoire du Chimii,
Le Havre, France

Pri syntéze furopríkondenzovaných pyrolo [2,1-c]diazepínov boli syntetizované deriváty kyseliny 1 -(azidokarbonyl-3-furylmetyl)-5-pyrolidón-2-karboxylovej (schéma 1).

Štruktúrabola dokázaná na základe ¹H NMR, IČ spektroskopie a elementárnej analýzy. Pri meraní ¹³C NMR

spektier diazidu 5 dochádza k chemickej zmene, (dva signály karbonylových skupín 163,0 (CON_3) a 174,2 CO)) pyrolidónového skeletu. Na základe tohto faktu sme predpokladali, že dochádza k zmene na tejto skupine.

Tento predpoklad bol podporený aj pomocou ¹H NMR spektrálnej analýzy vzniknutej látky (posun vodíkového signálu H-2 k nižším poliam, viď schéma 2).

Detailným štúdiom na hmotnostnom analyzátore bol stanovený objem unikajúcich plynov (1,02 mólu dusíka a 0,012 mólu oxidu uhličitého na 1 mól substrátu 5).

Na základe uvedených výsledkov sa dokázalo, že už pri teplote 25 °C dochádza ku chemo-selektívnemu Curtiovmu prešmyku na pyrolidónovom skelete. Štruktúra vzniknutého izokyanátu bola dokázaná pomocou NMR spektroskopie ako aj cez stabilný adukt s metanolom. Analogický chemo-selektívny prešmyk sme pozorovali aj na ďalších N-substituovaných 5-pyrolidón-2-karboxazidoch 7 a 8.

Je zaujímavé podotknúť, že na rozdiel od spomínaných diazidových derivátov 5, 7 a 8, ktoré podliehajú Curtiovmu prešmyku v roztokoch už pri laboratórnej teplote (v kryštalickej forme sú stabilné), analogické aromatické diazidy typu 9 podliehajú rozkladu až pri teplote nad 85 °C.

LITERATÚRA

1. Remeň L.: *Diplomová práca*, CHTF STU Bratislava 1993.
2. Chedru Ch : *Thesis*, Universite Le Havre 1993.

F. Považanec^a, L. Remeň^a, Ch. Chedru^b and J. Morel^b (*^aDepartment of Organic Chemistry, CHTF, STU, Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, Universite du Havre, Le Havre, France*): **The Chemo-selective Curtius Rearrangement on the Pyrrolidine Moiety**

The Curtius chemoselective rearrangement of azide of 1-(2-azidocarbonyl-3-furylmethyl)-5-pyrrolidone-2-carboxylic acid at 25 ° was observed.

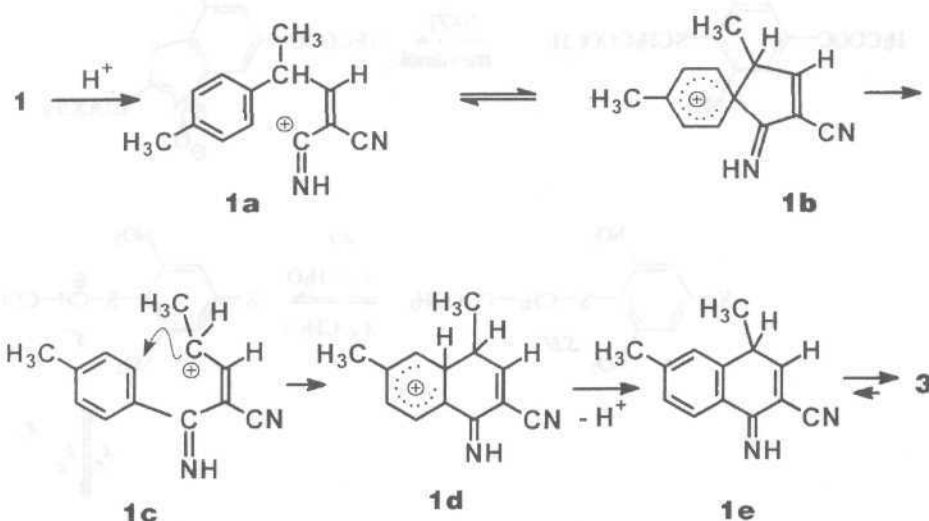
Scheme 1

2.19 A NEW AROMATIC REARRANGEMENT OBSERVED DURING CYCLIZATION OF YLIDENEMALONODINITRILES IN STRONG ACIDS¹

JANUSZ J. SEPIOL
and JAROSLAW WILAMOWSKI

Department of Organic Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

Ring closure of aryl-substituted alkylidenemalonodinitriles to aromatic carbocyclic system has rarely been applied in the synthesis of benzene² and naphthalene³ derivatives or polycyclic aromatic hydrocarbons⁴. However, the advantage of this synthetic route is convenient preparation of a variety of aromatic amines or hydrocarbons. In the course of our continued investigation on the chemistry of ylidene-malonodinitriles, we studied cyclization, under acidic conditions, of 2-(4-methylphenyl)propylidenemalonodinitrile (1). Surprisingly, ring closure of 1 in cold concentrated sulfuric acid gave (Scheme 1) in good yield the derivative of 1,7-dimethylnaphthalene (aminonitrile 3), instead of the expected derivative of 1,6-dimethylnaphthalene (aminonitrile 2). The mechanism of this new aromatic rearrangement seems more complex than Jacobsen-type reaction or a rearrangement connected with a simple methyl migration in 2 to the neighbouring position (1,2-methyl shift). We suggest a mechanism involving ring closure of 1a to benzenium cation 1b, ring opening of 1b to 1c, and subsequent ring closure of 1c to 1d (Scheme 2). This last step may in-



Scheme 2

volve a certain form of a secondary carbocation. The background of the discovery of the rearrangement, its possible synthetic applications, and recent research results will be presented in the communication.

REFERENCES

1. Grant No. 3T09A 113 10 of the State Committee for Scientific Research in Poland.
2. Milart P., Sepiol J.: *Tetrahedron Lett.* **31**, 2735 (1990).
3. Wilamowski J., Osman D., Machaj A., Kawałek B., Sepiol J. J.: *J. Prakt. Chem. / Chem. Ztg.* **337**, 234 (1995).
4. Górecki T., Sepiol J. J.: *Synlett* **1994**, 533.

J. J. Sepiol and J. Wilamowski (*Department of Organic Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*): **A New Aromatic Rearrangement Observed During Cyclization of Ylidenemalonodinitriles in Strong Acids**

A new aromatic rearrangement observed during cyclization of ylidenemalonodinitriles in strong acids is described.

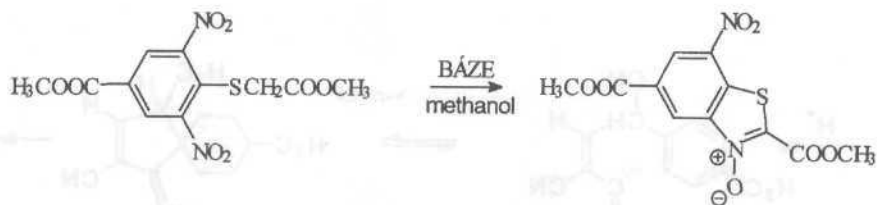
2.20 KINETIKA CYKLIZACE METHYL-S-(2,6-DINITRO-4-METHOXYKARBONYLFENYL)-MERKAPTOACETÁTU NA 2,5-BIS(METHOXYKARBONYL)-7-NITRO-BENZO[d]THIAZOL-3-OXID

**MAREK JANÍK
a VLADIMÍR MACHÁČEK**

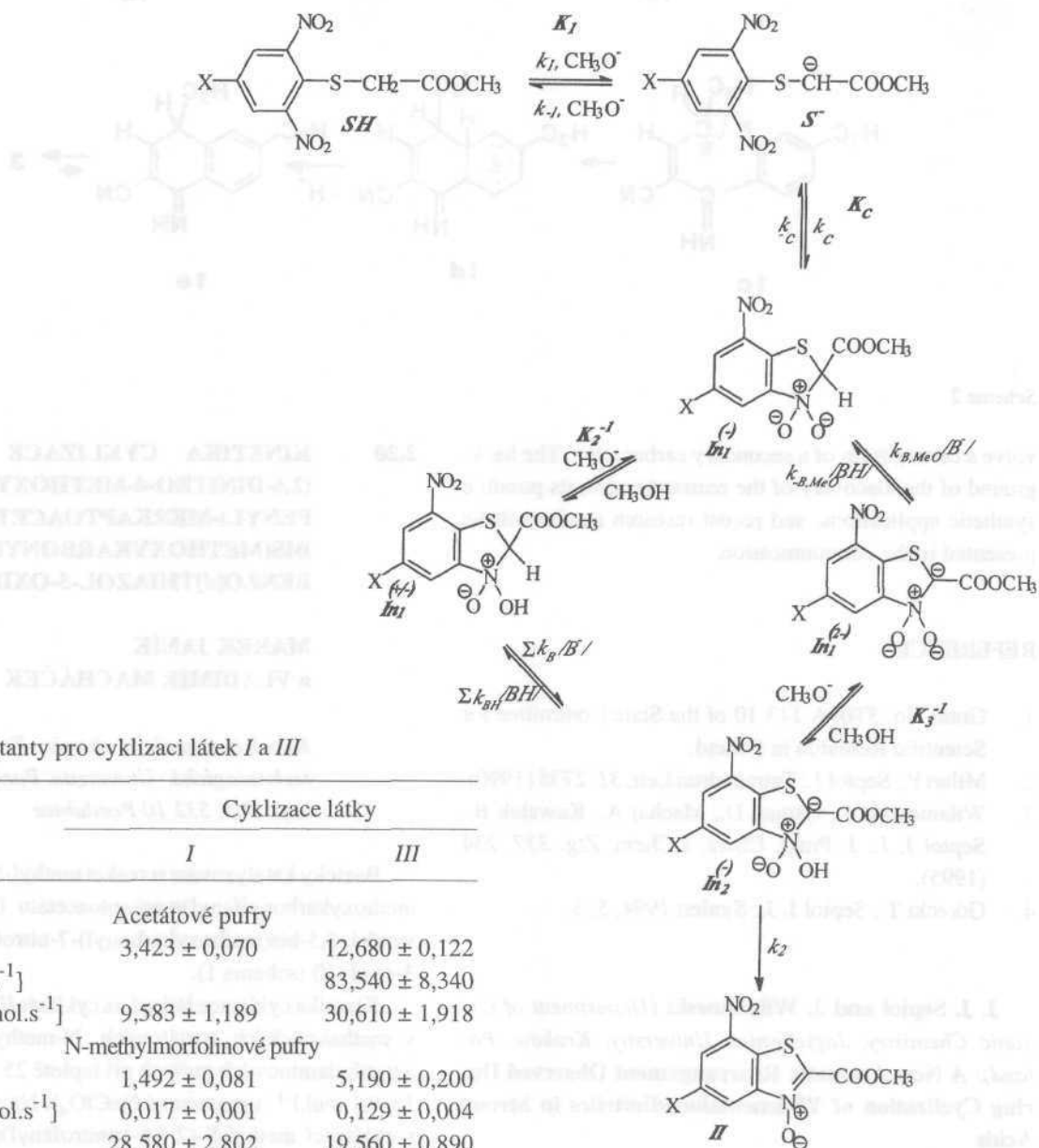
Katedra organické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Náměstí legií 565, 532 10 Pardubice

Bazicky katalyzovanou reakcí methyl-S-(2,6-dinitro-4-methoxykarbonylfenyl)merkaptoacetátu (7) v methanolu vzniká 2,5-bis(methoxykarbonyl)-7-nitrobenzo[d]thiazol-3-oxid (II) (schema 1).

Kinetika cyklizace látky I na cyklizát // byla studována v methanolicých acetátových, N-methylmorfolinových a triethylaminových pufrch při teplotě 25 °C a iontové síle $I = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (upravované NaClO_4). Na základě analogie s cyklizací methyl-S-(2,4,6-trinitrofenyl)merkaptoacetátu (III) byl pro reakci látky / navržen reakční mechanismus popsaný schematem 2. Hodnoty jednotlivých rychlostních konstant a kinetické rovnice byly zjištěny na základě závislosti pozorovaných rychlostních konstant na poměru složek pufru a koncentraci bazické složky pufru (tab. I).



Schema 1



Tabulka I
Rychlostní konstanty pro cyklizaci látek I a III

Rychlostní konstanty	Cyklizace látky	
	I	III
	Acetátové pufrы	
$k'_{\text{MeO}} \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$3,423 \pm 0,070$	$12,680 \pm 0,122$
$k'_{\text{B}} \cdot 10^4 \text{ [l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$		$83,540 \pm 8,340$
$k'_{\text{B,MeO}} \cdot 10^4 \text{ [l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$	$9,583 \pm 1,189$	$30,610 \pm 1,918$
	N-methylmorfolinové pufrы	
$k'_{\text{MeO}} \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$1,492 \pm 0,081$	$5,190 \pm 0,200$
$K_{\text{C}}K_1k_{\text{B}}/K_2 \text{ [l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$	$0,017 \pm 0,001$	$0,129 \pm 0,004$
k_{BH}/k_2	$28,580 \pm 2,802$	$19,560 \pm 0,890$
	Triethylaminové pufrы	
$k'_{\text{MeO}} \cdot 10^2 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$4,768 \pm 0,229$	
$K_{\text{C}}K_1k_{\text{B}}/K_2 \text{ [l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$	$2,396 \pm 0,310$	
k_{BH}/k_2	$23,01 \pm 3,659$	

Schema 2

V acetátových pufrch probíhá cyklizace přes dianionický intermediát In_1^{2-} a řídí se kinetickou rovnicí (7)

$$k_{\text{obs}} = k'_{\text{MeO}}[\text{CH}_3\text{O}^-] + k'_{\text{B,MeO}}[\text{B}][\text{CH}_3\text{O}^-] \quad (1)$$

V tomto ohledu se liší od kinetiky cyklizace látky III, při které se uplatňují obě reakční cesty (cesta přes In_1^{2-} a přes $In_1^{+/-}$).

V N-methylmorfolinových a triethylaminových pufrch je tak jako v případě látky III preferována cesta přes intermediát $In_1^{+/-}$ a popisuje ji kinetická rovnice (2)

$$k_{\text{obs}} = k'_{\text{MeO}}[\text{CH}_3\text{O}^-] + \frac{K_C K_I k_2 k_B [\text{B}]}{K_2 k_{\text{BH}} [\text{BH}^+] + k_2} \quad (2)$$

LITERATURA

1. Grant č. 203/97/0545.

M. Janík and V. Macháček (*Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Kinetics of Cyclization of Methyl-S-(2,6-dinitro-4-methoxycarbonylphenyl)mercaptoacetate (I) to 2,5-Bismethoxycarbonyl-7-nitrobenzo[d]thiazole-3-oxide (II)**

The cyclization reaction kinetics has been studied in methanolic acetate, N-methylmorpholine and triethylamine buffers at a constant ionic strength $I = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$. In the acetate buffers cyclization goes through the dianionic intermediate In_1^{2-} only and in the N-methylmorpholine and triethylamine buffers via the zwitterionic intermediate $In_1^{+/-}$.

2.21 CHANGES OF 3-HYDROXYQUINOLINE-2,4-(1H,3H)-DIONES IN ALKALINE MEDIUM

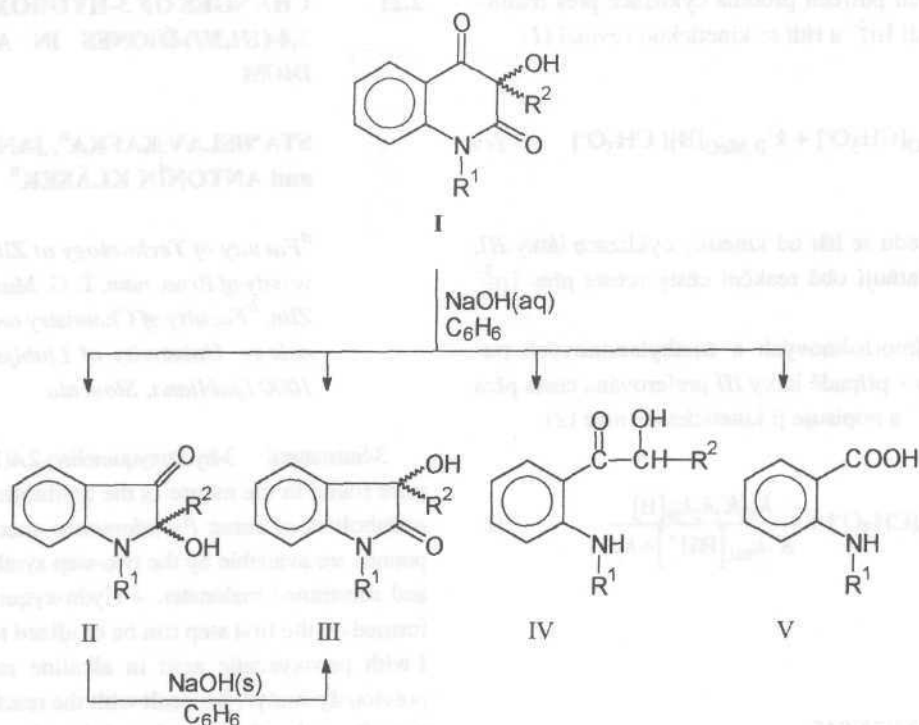
STANISLAV KAFKA^a, JANEZ KOŠMRLJ^b
and ANTONÍN KLÁSEK^a

^aFaculty of Technology at Zlín, Technical University of Brno, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, ^b Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenia

3-Substituted 3-hydroxyquinoline-2,4(1H,3H)-diones were found in the nature as the antibiotic activity showing metabolites of some *Pseudomonas* species¹. These compounds are available by the two-step synthesis from anilines and substituted malonates. 4-Hydroxyquinoline-2(1H)-ones formed on the first step can be oxidized to quinolinediones I with peroxyacetic acid in alkaline medium^{2,3}. In our previously study³, we dealt with the reaction of these compounds with ethyl (triphenylphosphoranylidene)acetate. The residues of unoxidized precursors which bear acidic hydroxyl groups in position 4 were removed from crude substances I by the extraction with aqueous solutions of alkaline carbonates. However, we found trying the extraction with aqueous alkaline hydroxides that compounds I are unstable under these conditions. Therefore, we decided to investigate these reactions.

Stirring of benzene solutions of quinolinediones I with aqueous or ethanolic solution of potassium hydroxide at ambient temperature for several hours gives rise to 1-R¹-2-R²-2-hydroxy-2,3-dihydroindole-3-ones (II), 1-R¹-3-R²-3-hydroxy-2,3-dihydroindole-2-ones (III), α -hydroxyketones IV and substituted anthranilic acids V. Yield ratios of compounds II–V depend on the kind of substituents in positions 1 and 3 of educts I and on the reaction conditions. The action of solid potassium hydroxide on compounds I and II in benzene solutions causes a rapid conversion of them to compounds III (Scheme).

The structures of compounds II–IV were determined by methods of NMR spectroscopy (H-H COSY, selective homonuclear proton decoupling, HMQC, HMBC and HMQC-TOCSY). We found that the structures II and III is possible to distinguish after the chemical shifts of ¹³C atoms signals of carbonyl groups resonating at 170–180 ppm or 195–205 ppm in case of compounds II or III, respectively.



Scheme 1

REFERENCES

1. Kitamura S., Hashizume K., Iida T., Miyashita E., Shirahata K., Kase H.: *J. Antibiot.* **39**, 1160 (1986).
2. Stadlbauer W., Lutschounig H., Schindler G., Witoszynskij T., Kappe T.: *J. Heterocycl. Chem.* **29**, 1535 (1992).
3. Kafka S., Kovář M., Klásek A., Kappe T.: *J. Heterocycl. Chem.* **33**, 1977 (1996).

S. Kafka^a, J. Košmrlj^b and A. Klásek^a (^aFaculty of Technology at Zlín, Technical University of Brno, Zlín, ^bFaculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia): **Changes of 3-Hydroxyquinoline-2,4(1H,3H)-diones in Alkaline Medium**

The title compounds (I) in benzene solution are changed by the action of aqueous or ethanolic solution of potassium hydroxide at room temperature to the mixtures of compounds II–V. The ratios of products depend on the substitution of educts I and on the reaction conditions. By the action of solid potassium hydroxide on the compounds I or II, the compounds III are formed.

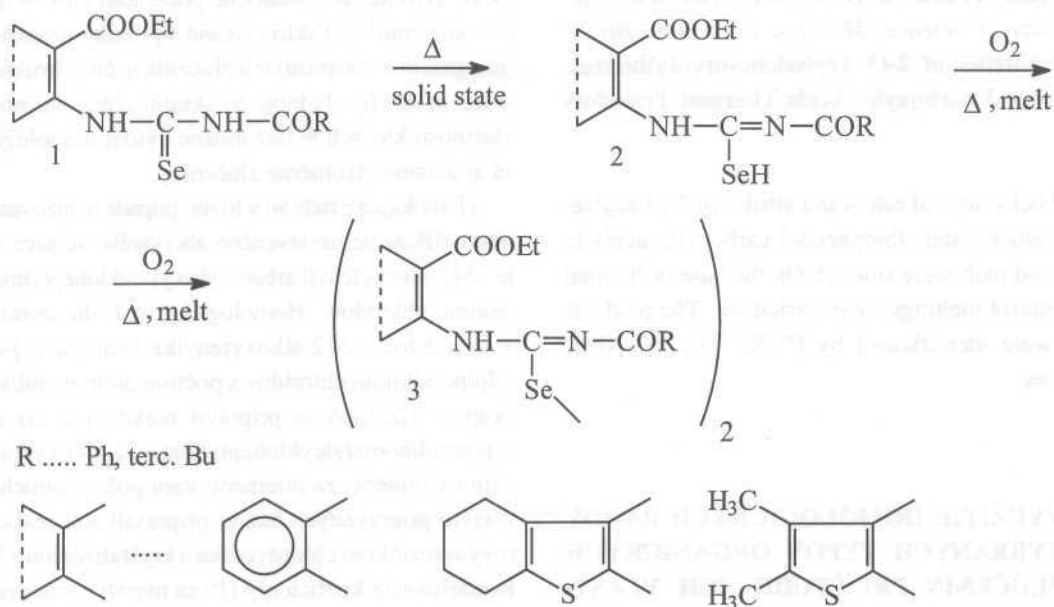
2.22 TERMICKÉ PŘEMĚNY ESTERŮ A NITRILŮ 2-(3-ACYLSELENOUREIDO)BENZOOVÝCH A -THIOFEN-3-KARBOXYLOVÝCH KYSELIN¹

JIŘÍ ŠIBOR a PAVEL PAZDERA

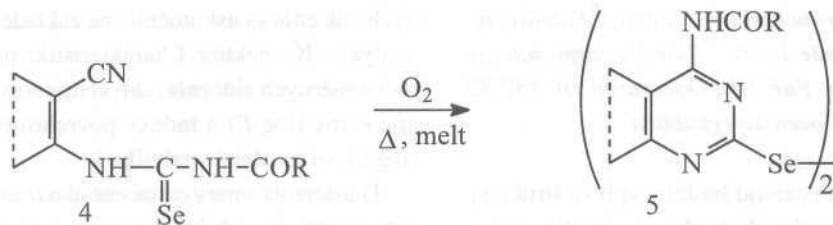
Katedra organické chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Titulní látky 1, 4 byly syntetizovány adicí příslušných aminoesterů, resp. aminonitrilů na benzoyl-, příp. pivaloyl-isoselenokyanát v roztoku acetonu^{2,3}. Acylisosenokyanáty byly připraveny *in situ* v acetonovém roztoku reakcí acylchloridu se selenokyanatanem draselným. Při syntéze 1 bylo zjištěno, že tyto účinkem světla isomerují na odpovídající acylisosenomocoviny 2 (cit. ²). Kyananaloga 4 uvedené isomeraci nepodléhají.

Při termické analýze 1, 2 a 4 jsme zjistili, že tyto podléhají při zahřívání za přístupu vzdušného kyslíku do teplot cca 300 °C nedestruktivním přeměnám. V esterové řadě 1 tyto přeměny probíhaly již před dosažením teploty



Schema 1



Schema 2

tání vzorku, tedy v tuhé fázi, jako exotermní proces. S dalším nárůstem teploty vzorku 1 nastávala další exotermní přeměna spojená s eliminací jedné molekuly vodíku. V serii 2 a 4 probíhala pouze exotermní přeměna v tavenině, také spojená s eliminací jedné molekuly vodíku.

Při kontrolovaném zahřívání vzorků titulních seleno-močoviny 1, 2 a 4 na bodotávku jsme pozorovali uvedenou přeměnu 1 v tuhé fázi jako změnu struktury krystalů, děj probíhající v tavenině 1, 2 a 4 byl spojen s jejím tuhnutím.

Identifikací vzorků po uvedených přeměnách s využitím FTIR, ^1H - a ^{13}C -NMR spektroskopie jsme zjistili, že v esterové řadě 1 je dějem probíhajícím v tuhé fázi isomerace 1 na 2. Druhým dějem probíhajícím v tavenině je pak oxidace 2 na 3 (schema 1).

Jako produkty přeměny sloučenin 4 v tavenině byly

identifikovány diselenidy 5 (schema 2). Ty vznikají sledem reakcí, kdy první je zřejmě, s ohledem na přeměnu 2 na 3, oxidace 4 za vzniku vazby Se-Se. Poté následuje cykloadice acyliminoskupiny na uhlíkový atom kyanskupiny za tvorby pyrimidinového skeletu. Produkt 5 vzniká následně Dimrothovým přesmykem.

LITERATURA

1. Grant č. 203/93/0715, Grantová agentura ČR.
2. Pazdera P., Šibor J., Marek R., Kutý M., Marek J.: *Molecules* 3, //// (1997).
3. Pazdera P., Šibor J., Žůrek D., Marek R., Kutý M., Marek J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, v tisku.

J. Šibor and P. Pazdera (*Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno*):
Esters and Nitriles of 2-(3-Acylseleno-ureido)benzoic and -thiophene-3-carboxylic Acids Thermal Transformations

Thermal behaviour of esters and nitriles of 2-(3-acylselenoureido)benzoic and -thiophene-3-carboxylic acids in solid phase and melt were studied. On the base of thermal analyses a control meltings were carried out. The products of heating were identified by FTIR, ^1H -, ^{13}C -NMR spectroscopies.

2.23 VYUŽITIE HOMOLOGICKÝCH RADOV VYBRANÝCH TYPOV ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN PRI ŠTÚDIU ICH VLASTNOSTÍ

FRIDRICH GREGÁŇ^a, JARMILA OREMUSOVÁ^b a EVA RAČANSKÁ^c

^a*Katedra chemickej teórie liečiv*, ^b*Katedra fyzikálnej chémie liečiv*, ^c*Katedra farmakológie a toxikológie, FaF UK, Odbojárov 10, 832 32 Bratislava, Slovenská republika*

Homologické rady umožňujú štúdium vplyvu štruktúry a stereoizomérie na fyzikálnochemické vlastnosti a biolo-

gickú aktivitu na dostatočne početnom súbore daných typov zlúčenín¹⁻⁴. Takto získané výsledky umožňujú získať informácie o vlastnostiach zlúčenín určitej štruktúry a priestorovej stavby. Jednou zo skupín zlúčenín, pre štúdium vlastností ktorých je tiež možné využiť homologické rady, sú aj diastereoizoméne zlúčeniny.

Homologické rady sú v tomto prípade realizované premenlivou dĺžkou nerozvetveného alkylového reťazca v molekule 2-[2-alkoxyfenylkarbamoyloxy]-cykloheptylmethylpiperidínium chloridov. Homologický rad diastereizomérnych \pm *cis* a \pm *trans* 2-[2-alkoxyfenylkarbamoyloxy]-cykloheptylpiperidínium chloridov s počtom atómov uhlíka v alkylskupine 1,2,3,4,6 sa pripravil reakciou \pm *cis* a \pm *trans* 2-piperidínometylcykloheptanolu s 2-alkoxyfenylizokyanátmi v toluéne, za mierneho varu počas ôsmich hodín^{5,6}. Z takto pripravených báz sa pripravili soli reakciou s éterovým roztokom chlorovodíka a kryštalizáciou z butanónu. Rozdeľovacie koeficienty (*P*) sa merali v sústave oktanol-voda, koncentrácia látok sa zisťovala spektrofotometricky. Čistota zlúčenín sa sledovala TLC na vrstvách Silufol, vo vyvíjacej sústave HCl ($c = 1 \text{ mol.dnr}^3$): acetón [1:1].

Indexy povrchovej lokálnoanestetickéj aktivity (*S*) sa zisťovali metódou Vrba, Sekera⁷. Identifikácia pripravených zlúčenín sa uskutočnila na základe výsledkov C, H, N analýzy a IČ spektrier. Charakteristika pripravených diastereoizomérnych zlúčenín, ako aj hodnoty rozdeľovacích koeficientov ($\log P$) a indexy povrchovej lokálnej anestézy ($\log S$), sú uvedené v tabuľke I.

Diastereoizoméry označené ako *trans*, majú vyššie hodnoty rozdeľovacích koeficientov v porovnaní s prislúcha-

Tabuľka I

Charakteristika pripravených \pm *cis* a \pm *trans* 2-[2-alkoxyfenylkarbamoyloxy] cykloheptylpiperidínium chloridov

Zlúč.	Alkyl	Sum. vzorec	<i>T.t.</i> [°C]	$\log P$	IČ [cm ⁻¹]			<i>M_r</i>	<i>R_F</i>	$\log S$
					N-H	N ⁺ -H	C=O			
<i>cis</i> -1	CH ₃	C ₂₁ H ₃₃ ClN ₂ O ₃	171	2,38	3430	2462	1722	396,96	0,70	1,04
<i>trans</i> -1	CH ₃	C ₂₁ H ₃₃ ClN ₂ O ₃	179	2,42	3430	2450	1724	396,96	0,74	0,69
<i>cis</i> -2	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₅ ClN ₂ O ₃	186	2,98	3431	2463	1723	410,99	0,55	1,59
<i>trans</i> -2	C ₂ H ₅	C ₂₂ H ₃₅ ClN ₂ O ₃	189	3,01	3431	2451	1724	410,99	0,58	1,30
<i>cis</i> -3	C ₃ H ₇	C ₂₃ H ₃₇ ClN ₂ O ₃	191	3,28	3432	2464	1724	425,02	0,38	2,04
<i>trans</i> -3	C ₃ H ₇	C ₂₃ H ₃₇ ClN ₂ O ₃	194	3,32	3432	2452	1726	425,02	0,42	1,76
<i>cis</i> -4	C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₃₉ ClN ₂ O ₃	173	3,71	3433	2463	1724	439,04	0,33	2,00
<i>trans</i> -A	C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₃₉ ClN ₂ O ₃	175	3,85	3433	2451	1725	439,04	0,34	1,91
<i>cis</i> -6	C ₆ H ₁₃	C ₂₆ H ₄₃ ClN ₂ O ₃	167	4,62	3434	2465	1724	467,10	0,23	1,22
<i>trans</i> -6	C ₆ H ₁₃	C ₂₆ H ₄₃ ClN ₂ O ₃	170	4,62	3434	2453	1725	467,10	0,25	1,03

júcimi *cis* izomérmí, sú teda lipofilnejšie. Táto skutočnosť sa prejavuje aj v lokálnoanestetickej aktivite, keď všetky *cis* izoméry sú účinnejšie v porovnaní s prislúchajúcimi *trans* izomérmí. Závislosť $\log S = f(x)$, kde $x = \log P$, je možné vyjadriť rovnicou paraboly - Hanschov parabolický model⁸. Pre pomerne málo početný súbor zlúčenín sme korelačný vzťah nezistovali. Zistené údaje sú v dobrej zhode s údajmi zistenými u iných štrukturálne blízkyh stereoizomérnych zlúčenín⁴.

LITERATÚRA

1. Devínsky F., Leitmanová-Kopecká A., Šeršeň F., Balgavý P.: *J. Pharm. Pharmacol.* **42**, 790 (1990).
2. Devínsky F., Masárová L., Lacko I., Mlynarčík D.: *J. Biopharm. Sci.* **2**, 1 (1991).
3. Gregáň F., Kettmann V., Novomeský P., Račanská E., Švec P.: *Farmaco* **48**, 375 (1993).
4. Gregáň F., Kettmann V., Novomeský P., Polášek E., Sivý J.: *Farmaco* **50**, 829 (1995).
5. Mohrle H., Bauman H.: *Arch. Pharm.* **299**, 355 (1966).
6. Gregáň F., Kettmann V., Novomeský P., Sivý J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **59**, 675 (1994).
7. Vrba Č., Sekera A.: *Arch. Int. Pharmacodyn.* **118**, 155 (1959).
8. Hansch C, Clayton J. H.: *J. Pharm. Sci.* **62**, 1 (1973).

F. Gregáň^a, J. Oremusová^b and E. Račanská^c (*^aInstitute of Chemical Theory of Drugs, ^bInstitute of Physical Chemistry of Drugs, ^cInstitute of Pharmacology and Toxicology, Faculty of Pharmacy, Komensky University, Bratislava, Slovak Republic*): **Utilisation of Homological Series of Selected Organic Compounds in Studies of Their Properties**

Using stereoselective reactions two homological series of diastereoisomeric \pm *cis* and \pm *trans* 2-[2-alkoxyphenylcarbonyloxy]-cycloheptylmethylammonium chlorides containing 1,2,3,4 and 6 carbon atoms in alkyl chain were prepared. The principal physicochemical characteristics, including partition coefficients, were determined and relative local anesthetic activity was measured.

2.24 THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS IN POSITION 2 ON PHOTOCHEMICAL TRANSFORMATION OF 2-R-THIOBENZOTHAZOLES

**RICHARD HERCEK
and ANTON GÁPLOVSKÝ**

Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

Photolysis of 2-methylthio-, 2-propylthio-, 2-phenethylthio-, 2-benzylthio-, 2-allylthio-, 2-(ethoxycarbonyl)methylthio- and 2-phenylthiobenzothiazole has been studied¹. It has been found that the photochemical reactivity of above mentioned benzothiazole derivatives depends on the character of the substituent in position 2. According to the substituent and the reaction conditions, either the cleavage of the benzothiazole-sulfur bond or that of the substituent-sulfur bond can occur.

2-Methylthio-, 2-propylthio-, and 2-phenethylthiobenzothiazole were photostable under photolysis at $\lambda_{irr} > 290$ nm and at photolysis sensitized with acetone ($\lambda_{irr} > 290$ nm). After their irradiation at 253.7 nm, 3-substituted derivatives of 2-benzothiazolinethione were identified in very low yields on the contrary to 2-mercaptobenzothiazole (8-39 %).

Photochemical reactivity under the conditions of both direct ($\lambda_{irr} > 290$ nm) and sensitized photolysis (acetone, $\lambda_{irr} > 290$ nm) occurred only in the case of 2-benzylthio-, 2-allylthio- and 2-(ethoxycarbonyl)methylthiobenzothiazole. The corresponding 3-benzyl-2-benzothiazolinethione was formed in relatively high yields (13-50 %) only in the case of photolysis of 2-benzylthio-benzothiazole. The yield of this product is most influenced by the presence of oxygen. In its presence the yield of 3-benzyl-2-benzothiazolinethione decreases due to its subsequent photooxidation. When R = allyl and (ethoxycarbonyl)methyl, the yields of 3-substituted 2-benzothiazolinethiones are lower, which is most probably related to their lower photostability under the given reaction conditions. The sensitization experiments suggest that the T₁ state leads exclusively to the formation of 2-mercaptobenzothiazole.

2-Phenylthiobenzothiazole represents one exemption from the mentioned derivatives because exclusively the cleavage of the benzothiazole-sulfur bond occurs affording benzothiazolyl and phenylsulfanyl radicals. Next destiny of

these radicals is closely related to the presence of oxygen in the reaction mixture. In the absence of oxygen their recombination occurs, while in the presence of oxygen their oxidation takes place.

REFERENCES

1. Grant No. 1/1456/94, Scientific Agency of Ministry of Education, Slovak Republic.

R. Hercek and A. Gáplovský (*Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **The Influence of Substituents in Position 2 on Photochemical Transformation of 2-R-Thiobenzothiazoles**

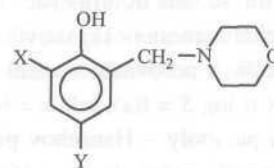
Photolysis of 2-methylthio-, 2-propylthio-, 2-phenethylthio-, 2-benzylthio-, 2-allylthio-, 2-(ethoxycarbonyl)methylthio- and 2-phenylthiobenzothiazole has been studied. It was found that the photochemical reactivity of mentioned benzothiazole derivatives depends on the character of the substituent in position 2. According to the substituent and the reaction conditions, either the cleavage of the benzothiazole-sulfur bond or that of the substituent-sulfur bond can occur.

2.25 INTRAMOLECULAR H-BONDING IN 2,4-DISUBSTITUTED 6-MORPHOLINOMETHYLPHENOLS¹

ZDENĚK FRIEDL^a and KAREL ŠLAIS^b

^aFaculty of Chemistry, Technical University Brno, Veselá 230, 602 00 Brno, ^bInstitute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Veveří 97, 602 02 Brno

Recently, substantial progress has been achieved in the isoelectric focusing (IEF) and the standard way of characterizing the analytes during IEF utilizes calibrated mixture of pI markers. As we reported previously^{2,3} the low-molecular-mass pI markers are the most efficient compounds which meet all the needs of IEF, particularly in capillary and preparative modes. In previous papers²⁻⁴ we described synthesis, analytical characterization and the utilization of the aminomethylated nitrophenols as pI markers.



I

Developing a straightforward model describing the effect of substituents X and Y on the IEF properties (i. e. on the pI values) of a given 2,4-disubstituted 6-morpholinomethylphenols (*I*) has been one of the chief goals in structure optimization of ampholytic compounds applicable as pI markers. With this aim we have synthesized a series of 2-X-substituted 4-CH₃- 6-morpholinomethylphenols⁵ and correlated their pI values against Hammett σ_m constants of 2-X substituents (X = CH₃, OCH₃, Cl, Br, NO₂ and COOH). A sufficient fit was obtained ($r = 0.993$, $s = 0.101$, $n = 5$) for the resulting equation $pI = 8.937(0.068) - 2.540(0.172)\sigma_m$.

The general good fit even for the *ortho* NO₂ substituent to the OH phenolic group was in contradiction to the published investigation of some 2-NO₂-substituted 6-aminomethylphenols^{6,7}. To investigate the intramolecular H-bonding in such compounds (Fig. 1) we have prepared a series of nineteen 2-X-4-Y-disubstituted 6-morpholinomethylphenols (*I*) which included altogether six 2-NO₂-4-Y-structures (Y = CH₃, OCH₃, COOH, Cl, CN and NO₂). Using dual substituent parameters (DSP) approach with σ_m constants for 2-X and σ_p^0 for 4-Y substituents a very good fit ($r = 0.993$, $s = 0.134$, $n = 19$) was obtained again regardless of presence of the *ortho* NO₂ groups: $pI = 8.630(0.051) - 2.652(0.104)\sigma_m - 2.328(0.085)\sigma_p^0$. The equation obtained thus disputes any significant intramolecular H-bonding due to the *ortho* NO₂ group but on the other hand enables to evaluate a tailored structure of desired pI markers.

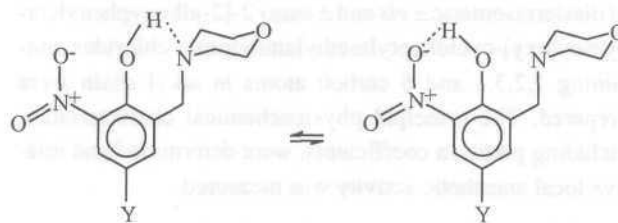


Fig. 1. Intramolecular H-bonding in 4-Y-substituted 6-morpholinomethyl-2-nitrophenols

REFERENCES

1. Grant No. FU660040/1996, Grant Agency of The Technical University Brno.
2. Šlais K., Friedl Z.: *J. Chromatogr. A* 661, 249 (1994).
3. Šlais K., Friedl Z.: *J. Chromatogr. A* 695, 113 (1995).
4. Šlais K., Friedl Z.: CZ Patent Application 141-93 (1993).
5. Friedl Z., Šlais K.: *Proc. CHEMOMETRICS IV*, p. 86. Czech Chem. Soc., Brno 1996.
6. Sucharda-Sobczyk A., Sobczyk L.: *J. Chem. Res. (S)* 1985, 208.
7. Rutkowski K., Koll A.: *J. Mol. Struct.* 322, 195 (1994).

Z. Friedl^a and K. Šlais^b (^a*Faculty of Chemistry, Technical University Brno*, ^b*Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences, Brno*): **Intramolecular H-Bonding in 2,4-Disubstituted 6-Morpholinomethylphenols**

The acid-base properties of nineteen 2,4-disubstituted 6-morpholinomethylphenols were studied by means of potentiometric and/or spectrophotometric titration. The evaluated pI values were correlated with Hammett σ_m and σ_p^o constants for 2-X and 4-Y substituents, respectively. A DSP equation fits adequately ($r = 0.993$) the wide range of pI values from 4.8 to 9.1 without any deviation due to an intramolecular H-bonding of *ortho* NO₂ groups.

2.26 PĚSTOVÁNÍ MONOKRYSTALŮ KOMPLEXU 1-METHYLTHYMINU A 9-METHYLADENINU A STUDIUM JEHO VIBRAČNÍCH MODŮ

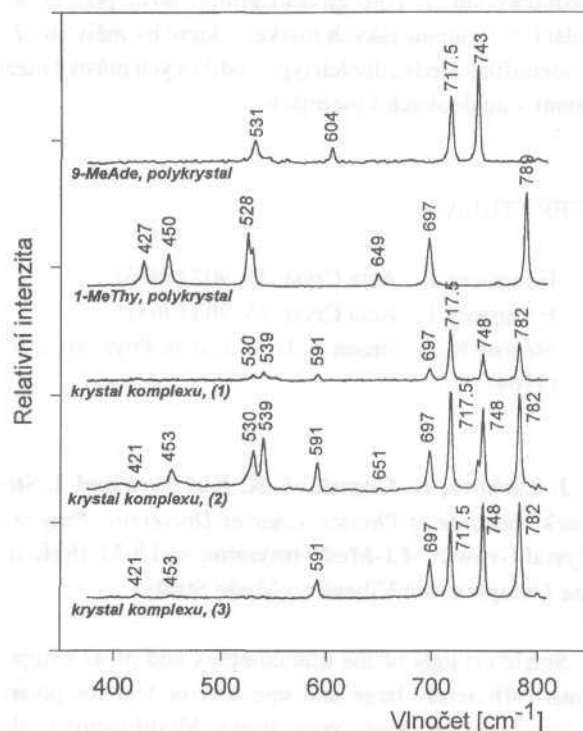
JANA ZACHOVÁ, KATEŘINA CHMELOVÁ, KATEŘINA KUŽELOVÁ
a JOSEF ŠTĚPÁNEK

*Fyzikální ústav Univerzity Karlovy, Ke Karlovu 5,
121 16 Praha 2*

Molekulové krystaly složek nukleových kyselin a jejich komplexů představují unikátní modelové systémy pro nalezení vztahů mezi charakteristikami Ramanova spektra a parametry popisujícími prostorové uspořádání a mezi-

molekulové interakce v nukleových kyselinách. Plné využití technik polarizačních měření, která umožňují určit všechny složky veličin charakterizujících vlastnosti studované molekuly, je však podmíněno dostatečnou velikostí, dobrou optickou kvalitou a v neposlední řadě vhodným habitem krystalu.

Jedním a nejnámějším z těchto modelů je krystal titulního komplexu, 1MeThy : 9MeAde. Třebaže byl popsán již v r.1959 a jeho struktura byla několikrát upřesněna např. ¹, údaje o přípravě krystalů jsou velmi kusé. Na základě systematického hledání vhodné kapalně fáze byl pro pěstování vybrán 60 % vodný methanol. Krystaly byly pěstovány zpomaleným volným ochlazením v Dewarových nádobách v termostatu, ze zárodka a na základě naměřené křivky rozpustnosti ($c = 7,94 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1,48 \cdot 10^{-1} \cdot T + 4,69$ [mol. $10^{-2}/l$]). Vypěstované krystaly jsou ploché destičky s dominantní plochou (100), maximálních rozměrů 18x6x1 mm. Krystaly složek tohoto komplexu jsou také již dávno známy a byly pěstovány analogickým způsobem: 1MeThy (cit. ²) z 60 % methanolu, max. rozměr 4x4x5 mm; 1MeAde (cit. ³) z vodného roztoku, max. rozměr 4x3x1 mm.



Obr. 1. Porovnání detailu spekter Ramanova rozptylu na krystalu 1MeThy : 9MeAde a krystalech jeho složek. V případě krystalu komplexu jsou uvedeny tři polarizační složky odpovídající jednotlivým diagonálním složkám tenzoru Ramanova rozptylu

Krystaly s opticky kvalitními plochami typu (h0l) byly využity pro studium vibračních módů v komplexu 1MeThy : 9MeAde. Byla měřena polarizovaná spektra Ramanova rozptylu při různých polohách krystalu a z nich určeny jednotlivé složky tenzoru Ramanova rozptylu. Byly tak získány údaje nejen o vibračních frekvencích, ale i o geometrii vibračních módů. Porovnáním se spektry získanými na krystalech samotného 9MeAde a 1MeThy bylo možné určit vliv tvorby komplexu pomocí vodíkových vazeb Hoogsteenova typu na vibrační módy. Na obrázku 1 jsou porovnána Ramanova spektra v oblasti 400-800 cm⁻¹, která je zajímavá existencí dvojice pásů 530 cm⁻¹ a 539 cm⁻¹ v oblasti výskytu jednoho intenzivního pásu u 9MeAde a jednoho u 1 MeThy. Obě složky tohoto dubletu mají stejný tvar Ramanova tenzoru, a proto jsou interpretovány jako kolektivní módy celého komplexu vytvořené rezonančním spřažením dvou frekvenčně blízkých módů jednotlivých bází. Tato rezonanční interakce zřejmě ovlivňuje i jiné frekvenčně blízké módy, jak je vidět na posunu pásu 591 cm⁻¹ (zatímco u ostatních pásů se vibrační frekvence při vzniku heterokomplexu buď nemění, nebo se posouvá jen o jednotky cm⁻¹). Toto zjištění přináší nový podnět pro hledání tzv. ramanovských markerů, které by měly sloužit pro identifikaci jednotlivých typů vodíkových můstků mezi bázemi v nukleových kyselinách.

LITERATURA

1. Hoogsteen K.: Acta Cryst. 16, 907 (1963).
2. Hoogsteen K.: Acta Cryst. 16, 28 (1963).
3. Stewart R. F., Jensen L. H.: J. Chem. Phys. 40, 2071 (1964).

J. Zachová, K. Chmelová, K. Kuželová and J. Štěpánek (*Institute of Physics, Charles University, Prague*): **Crystal Growth of 1-Methylthymine and 9-Methyladenine Complex and Vibration Mode Study**

Single crystals of the title complex and of its components, sufficiently large and optically perfect for polarised optical experiments, were grown. Modification of the 1-MeThy and 9-MeAde vibrational modes caused by Hoogsteen pairing was determined analysing complete polarised Raman spectra.

2.27 SYNTÉZA OOSTATICKÝCH PEPTIDŮ A JEJICH VLIV NA REPRODUKCI HMY-ZU¹

JAN HLAVÁČEK^a, BLANKA BENNETTOVÁ^b, TOMISLAV BARTH^a a RICHARD TYKVA^a

^aÚstav Organické chemie a biochemie AVČR, 166 10 Praha 6, ^bEntomologický ústav AVČR, 370 05 České Budějovice

Před nedávnem byl z komára izolován tzv. oostatický hormon, který ovlivňoval jeho oogenesi². Jedná se o neobvyklý dekapeptid 1 obsahující ve své molekule šest C-koncových Pro³ zbytků.

H-Tyr-Asp-Pro-Ala-Pro-Pro-Pro-Pro-Pro-OH 1

H-Tyr-Asp-Pro-Ala-(Pro)₀₋₅-OH 2-7

Za účelem podrobného studia jeho regulační funkce při oogenesi byl proto tento dekapeptid připraven spolu se sérií peptidů 2-7 se snižujícím se počtem prolinových zbytků a to buď kondenzací Boc-Tyr-Asp(OtBu)-Pro-Ala-Pro-OH s C-koncovými fragmenty H-(Pro)₁₋₅-OtBu v roztoku nebo na polymerním nosiči s 2-chlortritylovým raménkem. Při syntéze v roztoku byl chráněný pentapeptid připraven postupně od C-konce počínaje H-Pro-OME s využitím odpovídajících Z-aminokyselin a Boc-Tyr-OSu. Prolinové oligopeptidy H-(Pro)₂₋₅-OtBu byly připraveny kombinací postupné výstavby peptidového řetězce a fragmentovou kondenzací. Kondenzační reakce byly prováděny pomocí dicyklohexylkarbodiimidu (DCC) nebo O-benzotriazolyl-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluorboritanu (TBTU) v přítomnosti N-hydroxybenzotriazolu (HOBT) v DMF. Benzyloxykarbonylová chránicí skupina byla odstraněna hydrogenací na Pd houčbě v MeOH a k odštěpení Boc-a -OtBu chránicích skupin bylo použito TFA. Volné peptidy byly čištěny preparativní HPLC a charakterizovány hmotovou spektroskopií a aminokyselinovou analýzou.

Biologická aktivita peptidů byla zjišťována měřením jejich morfologických a histologických účinků u samiček mouchy *Sarcophaga bullata*. U všech peptidů byl pozorován účinek na průběh vitellogenese vaječných schránek. Histologické pozorování odhalilo poruchy embryogeneze, přičemž některá vajíčka zastavila svůj vývoj, jiná obsahovala malformovaná embrya. Přitom bylo prokázáno, že

se zkracováním peptidové sekvence od karboxylového konce ovlivnění oogenese jednak stoupá, jednak se projevuje ve zkracujícím se časovém intervalu po aplikaci. Z toho je možné usuzovat, že dekapeptid 1 by mohl u studovaného hmyzu plnit funkci prohormonu nebo hormonogenu. Přítomnost Tyr v uvedených peptidech umožnila přípravu molekul značených ^{125}I pro studium jejich pohybu v hmyzím organismu v závislosti na čase.

LITERATURA

1. Grant č. 505/95/1030, Grantová agentura ČR.
2. Borovsky D., Carlson D.A., Griffin P.R., Shabanowitz I., Hunt D. F.: *FASEB J.* 4, 3015 (1990).
3. IUPAC-IUB: Nomenclature and Symbolism for Amino Acids and Peptides. *Eur. J. Biochem.* 138, 9 (1984).

J. Hlaváček^a, B. Bennettová^b, T. Barth³ and R. Tykva^a (*^aInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry, Prague, ^bInstitute of Entomology, České Budějovice*): **Synthesis of Oostatic Peptides and their Effect on Reproduction of Insect**

Peptides H-Tyr-Asp-Pro-Ala-Pro₍₀₋₆₎-OH were prepared using solid phase and solution methods. An increase and acceleration of their effect on egg development in the flesh fly *Sarcophaga bullata* with a shortening of their sequence were observed. The peptides were labelled with ^{125}I to study their distribution in the fly body.

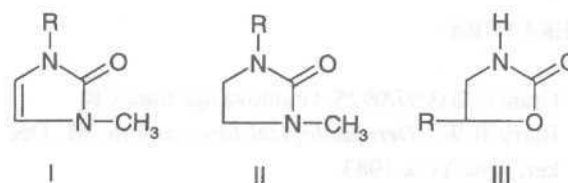
2.28 DERIVÁTY MOČOVINY JAKO AKCELERANTY PERKUTÁNNÍ PENETRACE¹

ALEXANDR HRABÁLEK^a, PAVEL DOLEŽAL^b, ALEŠ KREBS^a, OLDŘICH FARSA^a a ZDENKA ŠKLUBALOVÁ^b

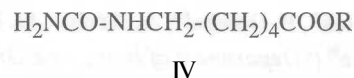
^aKatedra anorganické a organické chemie FaF UK, ^bKatedra farmaceutické technologie FaF UK, ak. Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové

Akceleranty perkutánní penetrace jsou látky ovlivňující rychlost průchodu xenobiotik přes kůži do organismu. Během přibližně 20 let, po které jsou tyto látky zkoumány,

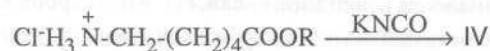
byla popsána velká řada sloučenin s tímto účinkem. Existuje několik teorií o možném působení látek z této skupiny. Jeden z možných mechanismů spočívá v příznivém vlivu zvyšování hydratace kůže na permeaci látek². Hydratace kůže je ovlivňována nejen externími vlivy, ale hlavně přítomností tzv. natural moisturising factors, jejichž významnou součástí jsou močovina, deriváty 2-pyrrolidonů, pyrrolidonkarboxylových kyselin a obecně derivátů uhlíčitých kyselin, z nichž některé lze považovat za isosterní analogy močoviny. Mezi látkami těchto strukturálních typů byly nalezeny účinné akceleranty transdermální penetrace. Kromě 2-pyrrolidonu a jeho alkylderivátů je možno v literatuře z poslední doby nalézt hlavně deriváty 2-imidazolinou³ (I), 2-imidazolidinonu³ (II) a 1,3-oxazolidinonu⁴ (III):



Vzhledem k dosavadním výsledkům, ve kterých jsme ověřili náš poznatek, že vyšší akcelerační účinnost lze očekávat u látek s flexibilním řetězcem⁵, byla vyslovena hypotéza o možném akceleračním účinku derivátů monosubstituovaných močoviny, konkrétně takových, v nichž dusík močoviny je zároveň součástí esteru ω -aminokyseliny (IV):



Látky tohoto typu byly připraveny reakcí vodného roztoku hydrochloridu esteru ω -aminokyseliny s isokyanatnem draselným⁶, kde R je C₆ až C₁₆ nerozvětvený alkyl:



Připravené látky byly testovány z hlediska urychlování průniku theofylinu přes excidovanou lidskou kůži v *in vitro* pokusu⁷ ze čtyřech různých kapalných prostředí. Účinnost připravených látek byla hodnocena tzv. akceleračním faktorem, což je poměr toku theofylinu ze vzorku s akceleračním faktorem ku toku theofylinu ze vzorku bez akceleračního faktoru. Neaktivnější z testovaných látek se jevila dodecyloxykarbonylmočovina za použití propylenglykolu jako donorové fáze (tab. I).

Tabulka I
Akcelerace perkutánní penetrace močoviny (IV)

Donorové vehikulum	Akcelerační poměr		
	R = C ₈	R = C ₁₂	R = C ₁₆
Voda	1,0	0,5	0,5
TRIS pufr pH 7,0	1,3	0,7	0,5
Propylenglykol	5,6	5,8	0,5
Isopropylmyristát	3,1	5,5	0,6

LITERATURA

1. Grant č. 203/97/0925. Grantová agentura ČR.
2. Barry B.W.: *Dermatological formulations*. M. Decker. New York 1983.
3. U.S. patent 4,845,233 (1989).
4. U.S. patent 4,960,771 (1989).
5. Hrabálek A., Doležal P., Roman M., Macháček M., Šklubalová Z.: *Pharmazie* 49, 325 (1994).
6. Effenberg F. et al.: *Chem. Ber.* 114, 173 (1981).
7. Doležal P., Hrabálek A., Semecký V.: *Pharm. Res.* 10, 1015 (1993).

A. Hrabálek^a, P. Doležal^b, A. Krebs^a, O. Farsa^a and Z. Šklubalová^b (^a*Department of Inorg. and Organic Chemistry, ^bDepartment of Pharmaceutical Technology, Hradec Králové*): **Urea Derivatives as Transdermal Penetration Enhancers**

The monosubstituted urea derivatives were synthesized as percutaneous penetration enhancers. All compounds prepared were tested *in vitro* using excised human skin on their enhancing activity for theophylline. The dodecyloxycarbonylpentylurea was found the most effective enhancer within the group of the compounds synthesized with the use of propylene glycol as donor vehicle.

2.29 MOŽNOSTI VYUŽITÍ REAKTIVÁTORU ACETYLCHOLINESTERÁZY S KARBAMÁTOVOU FUNKCÍ (TO 236) V PROFYLAXI A TERAPII AKUTNÍ OTRAVY SOMANEM

JIŘÍ KASSA, JOSEF VACHEK, JIŘÍ BIELAVSKÝ, JIŘÍ CABAL a JIŘÍ PATOČKA

Vojenská lékařská akademie J. E. Purkyně, 500 01 Hradec Králové

Přes znalost mechanismu účinku organofosfátů (OF) není účinnost karbamátové profylaxe a oximové antidotní terapie akutních intoxikací těmito noxami uspokojivá^{1,2}. Za účelem zvýšení efektu profylaxe či terapie byla na našem pracovišti syntetizována nová sloučenina (TO 236), obsahující ve své molekule oximovou i karbamoylovou skupinu³.

Možnost využití TO 236 v profylaxi otrav OF byla testována na myších cestou srovnání její účinnosti s pyridostigmin bromidem (PB) obsaženým v profylaktické směsi PANPAL výměnou PB za TO 236 v ekvimolárním poměru. Obě profylaktické směsi (obsahující vedle testované sloučeniny dvě anticholinergika) byly podávány perorálně 120 minut před i.m. intoxikací somanem, jež je považován za nejobtížněji léčitelný OF. Ze srovnání indexů účinnosti obou směsí vyplývá, že výměna PB za TO 236 snížila efekt profylaxe na téměř polovinu (tab. I).

Vzhledem k přítomnosti oximové skupiny v molekule byla sloučenina TO 236 testována i jako terapeutické antidotum cestou srovnání její účinnosti s dosud používanými oximy (obidoxim, HI-6) při i.m. podání v maximální terapeutické dávce (20 % LD₅₀) v kombinaci s atropinem 2 minuty po intoxikaci myši somanem. Ze srovnání indexů účinnosti vyplývá, že efekt sloučeniny TO 236 nedosahuje efektu žádného z dosud používaných oximů (tab. I).

Uvedené výsledky naznačují, že sloučenina TO 236 není přínosem v profylaxi či terapii akutních intoxikací OF somanem.

LITERATURA

1. Dawson R. M.: *J. Appl. Toxicol.* 14, 317 (1994).
2. Kassa I., Bajgar J.: *Hum. Exp. Toxicol.* 15, 383 (1996).
3. Bielavský J., Cabal J., Kassa J., Patočka J.: *Chem. Listy* 91, (1997).

Tabulka I
Profylaktická účinnost testovaných kombinací antidot

KOMBINACE ANTIDOT	LD50 (mg.kg ⁻¹) + 95% IS	Index účinnosti
—	0,117 (0,107–0,128)	—
PANPAL (PB, trihexyphenidyl a benaktyzin)	0,544 (0,488–0,607)	4,60
TO 236, trihexyphenidyl a benaktyzin	0,316 (0,265–0,377)	2,70
HI-6 + atropin	0,406(0,385–0,431)	3,47
Obidoxim + atropin	0,181 (0,169–0,193)	1,55
TO 236 + atropin	0,139 (0,125–0,153)	1,19

J. Kassa, J. Vachek, J. Bielavský, J. Cabal and J. Patočka (*Purkyně Military Medical Academy, Hradec Králové*): **The Possibilities of Acetylcholinesterase Re-activator with Carbamate Function (TO 236) Use in Prophylaxis and Treatment of Acute Intoxication with Soman**

The efficacy of TO 236 in prophylaxis and treatment of acute intoxication with highly toxic organophosphate soman was tested. TO 236 was not so efficacious as pyridostigmine in the prophylaxis and not so efficacious as obidoxime or HI-6 in the treatment of soman acute intoxication in mice.

2.30 EFFECT OF TWO STRUCTURAL TYPES OF CARBOXYLATOCOPPER(II) COMPLEXES ON PHOTOSYNTHESIS IN SPINACH CHLOROPLASTS

FRANTIŠEK ŠERŠEŇ³, KATARÍNA KRÁLOVÁ^a and JOZEF SOKOLÍK^b

^a*Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava,* ^b*Department of Chemical Theory of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Kalinčiakova 8, 832 32 Bratislava, Slovak Republic*

The effect of two structural types of carboxylatocopper(II) complexes upon photosynthetic apparatus and photosynthetic electron transport in spinach chloroplasts was

investigated¹. Based on the different type of acidoligands, a series of 18 complexes was divided into two groups. The first group involves mononuclear and binuclear carboxylatocopper(II) complexes of a general formula $\text{Cu}(\text{RCOO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The second group is represented by complex cuprates (II) with Cu-NCO(S)-Cu' bridges within the dimeric $[\text{Cu}_2(\text{TSB})_2\text{X}_2]^{2-}$ unit containing tridentate Schiff base dianion (TBS²⁻) of N-salicylideneaminoalkanoate type and pseudohalogenide (X) ligands.

The inhibition of oxygen evolution rate by the studied compounds expressed by IC₅₀ values (i.e. by the molar concentration of the compound causing 50 % decrease of the studied parameter with respect to the control) varied in the range of 0.009 (cupric acetate, monohydrate) to 0.025 mmol.dm⁻³ (cupric 4-methoxybenzoate, trihydrate) for simple Cu(II) complexes and in the range of 1.549 (K[Cu(Sal-DL-Phe)(NCS)]) to 3.327 mmol.dm⁻³ K[Cu(Sal-Gly)(NCO)] for the compounds of chelate type. It is evident, that the different coordinating modes of acidoligands pronouncedly affect the biological activity of the compounds tested. The „simple“ carboxylatocopper(II) complexes are by one or two orders more effective than the cuprate (II) chelates. The lower inhibitory effect of the cuprates is probably connected with their higher stability compared to that of cupric carboxylates.

Using EPR spectroscopy it was found that the compounds studied interact with Z⁺/D⁺ intermediates, i.e. with tyrosines in the position 161 which are situated in D₁ and D₂ proteins on the donor side of photosystem (PS) 2. The further site of action of the studied Cu(II) compounds is the manganese cluster in the oxygen evolving complex which is located also on the donor side of PS 2. The interaction of the complexes studied with tyrosines, which are present in the photosynthetic centres, has been confirmed by fluo-

rescence measurements, too. The decrease of the intensity of the fluorescence emission band at 684 nm, belonging to the pigment-protein complex in PS 2 (ref. ⁴), suggested PS 2 as site of action of the compounds studied. The above results are in accordance with the previously obtained ones (ref. ³⁻⁵).

REFERENCES

1. Grant No.1/4013/97, Scientific Grant Agency of Ministry of Education, Slovak Republic.
2. Atal N., Saradhi P. P., Mohanty P.: *Plant Cell Physiol.* 32, 943 (1991).
3. Králová K., Šeršeň F., Blahová M.: *Gen. Physiol. Biophys.* 13, 483 (1994).
4. Šeršeň F., Králová K., Bumbálová A., Švajlenová O.: *J. Plant Physiol.*, in press.
5. Šeršeň F., Králová K., Blahová M.: *Biol. Plant.* 38, 71 (1996).

F. Šeršeň^a, K. Králová^a and J. Sokolík^b (*^aInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, ^bDepartment of Chemical Theory of Drugs, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Effect of Two Structural Types of Carboxylatocopper(II) Complexes on Photosynthesis in Spinach Chloroplasts**

The effect of two structural types of carboxylatocopper(II) compounds upon photosynthetic apparatus and photosynthetic electron transport in spinach chloroplasts was investigated. The studied compounds differed each from other by the type of acidoligands. Simple carboxylatocopper(II) complexes were pronouncedly more effective inhibitors (by one or two orders) than the cupric chelates of Schiff bases of N-salicylideneaminoalkanoate type.

2.31 EFFECTS OF Ni(II) COMPLEXES WITH N-DONOR LIGANDS ON PHOTOSYNTHETIC ELECTRON TRANSPORT IN SPINACH CHLOROPLASTS

FRANTIŠEK ŠERŠEŇ^a, KATARÍNA KRÁLOVÁ^a, EUGEN JÓNA^b and ANTON SIROTA^b

^aInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, 832 17 Bratislava, Slovak Republic

The inhibitory effects of some biologically active Ni(II) compounds with N-donor ligands on photosynthetic electron transport in spinach chloroplasts were investigated. Compounds of the type NiX_2L_y , where X = Cl, Br, I, $ClCH_2COO$ or Cl_2CHCOO ; L = nicotinamide (nia) or ronicol (3-pyridylcarbinol) (ron); y = 2 or 4, were used as model inhibitors².

The inhibition of the photosynthetic electron transport in spinach chloroplasts by the studied Ni(II) compounds was monitored by the reduction of 2,6-dichlorophenol-indophenol. The inhibitory activity of the studied compounds was expressed by IC_{50} -values, i.e. by molar concentrations of the compounds causing 50 % decrease of the studied parameter with respect to the untreated control. The IC_{50} values varied in the range from 5.373 to 13.289 mmol.dm³ for $Ni(Cl_2CHCOO)_2(nia)_2$ and $NiCl_2(ron)_4$, respectively. The studied NiX_2L_y where y = 4 were less active inhibitors than those with y = 2.

Using EPR spectroscopy the NiX_2L_y were found to interact with the oxygen evolving complex (OEC) located on the donor side of photosystem (PS) 2 and release Mn^{2+} ions from the manganese cluster. The decrease of both constituents of the EPR signal II (signals II_{slow} and $II_{veryfast}$) indicates that NiX_2L_y interact also with the Z^+/D^+ intermediates, i. e. with tyrosine radicals in the position 161 (Tyr_Z and Tyr_D) which are situated in D_1 and D_2 proteins on the donor side of PS 2. Due to this interaction the electron transport between PS 2 and PS 1 is disrupted what is reflected in a great intensity increase of EPR signal I in the light, belonging to the cation-radical of chlorophyll a dimer. Consequently, it can be concluded that NiX_2L_y do not damage the core of PS 1. These results are in accordance with the previously published findings concerning effects

of Ni²⁺ ions on the photosynthetic electron transport^{3,4}.

In fluorescence spectra of chloroplasts treated with the studied Ni(II) compounds the decrease of intensity of the emission of amino acids with the increasing concentration of the compound was observed. This indicates that Ni²⁺ ions are able to be bonded to amino acids of proteins which are present in chloroplasts.

REFERENCES

1. Grant No. 1/4013/97, Scientific Grant Agency of Ministry of Education, Slovak Republic.
2. Jóna E., Sirota A., Melník M., Mrozinski J.: *Mat. Science* 19, 77(1993).
3. Drazkiewicz M.: *Wiadomości Botaniczne* 38, 77 (1994).
4. Tripathy B. C, Bhatia B., Mohanty P.: *Biochim. Biophys. Acta* 638, 217(1981).

F. Šeršeň^a, K. Králová¹¹, E. Jóna^b and A. Sirota^b
(^aInstitute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, ^bDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Effects of Ni(II) Complexes with N-Donor Ligands on Photosynthetic Electron Transport in Spinach Chloroplasts**

Inhibition of photosynthetic electron transport by Ni(II) complexes with N-donor ligands (NiX₂L_y where X = Cl, Br, I, ClCH₂COO or Cl₂CHCOO; L = nicotinamide or ronicol; y = 2 or 4) in spinach chloroplasts was investigated. It was found that these compounds interact with Z⁺/D⁺ intermediates, i.e. with tyrosine cation-radicals Tyr_Z and Tyr_D situated in D₁ and D₂ proteins on the donor side of photosystem 2 and with the manganese cluster in the oxygen evolving complex as well.

2.32 TROPOLONOVÉ ALKALOIDY JAKO CHELATAČNÍ ČINIDLA¹

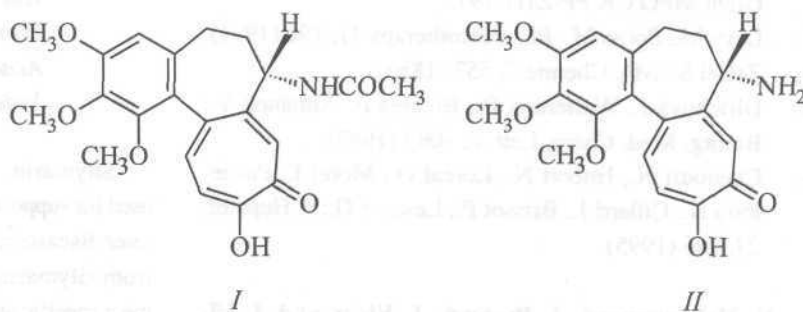
VĚRA HOLZMANNOVÁ, JITKA PSOTOVÁ, JAROSLAV VIČAR a JITKA ULRICHOVÁ

Ústav lékařské chemie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého, 775 15 Olomouc

Tropolonové alkaloidy kolchicein (*I*) a N-deacetylkolchicein (*II*) mají na rozdíl od kolchicinu a jeho derivátů nízkou toxicitu, nevykazují antimitotickou aktivitu a zachovávají si protizánětlivý účinek. N-Deacetylkolchicein byl úspěšně použit v terapii difúzní sklerodermie². Byly popsány komplexy kolchiceinů s Cu²⁺ ionty³⁻⁴. V tomto sdělení jsme se zaměřili na studium tvorby komplexů kolchiceinů s ionty železa. Je známo, že se volné železo podílí na reakcích vedoucích ke vzniku reaktivních forem kyslíku, které vyvolávají řadu patologických změn, např. fibrózu jaternítkáně. Chelatačních vlastností kolchiceinů by mohlo být využito ke snížení hladiny železa v tělních tekutinách a buňkách.

Tvorbu a stechiometrii komplexů alkaloidů *I a II* s Fe²⁺, Fe³⁺ jsme studovali spektrofotometricky (v oblasti 300-600 nm) metodou molárních poměrů při pH 7,0. Koncentrace iontů železa se pohybovala v rozmezí c_M = 2.10⁻⁶-2.10⁻⁴ mol.l⁻¹, výsledná koncentrace ligandu byla c_L = 10⁻⁵ mol.l⁻¹, při iontové síle I = 0,1 mol.l⁻¹ (NaClO₄). Tvorba komplexů je stupňovitá. Při c_M = 10⁻⁵ - 8.10⁻⁵ mol.l⁻¹ je dominantní složení ML₂ s konstantou stability log β = 9,2 ± 0,1. Při c_M < 10⁻⁵ mol.l⁻¹ dominuje komplex o složení ML₃.

Cytoprotektivní účinek kolchiceinů *I a II* byl sledován na modelu primárních kultur potkaních hepatocytů intoxikovaných Fe³⁺ (tab. I). Hepatocytům izolovaným kolagenázovou perfúzí bylo aplikováno médium s testovanými lát-



Tabulka I

Cytoprotektivní účinek kolchiceinu (I), N-deacetylkolchiceinu (II) a deferoxaminu (DF) vůči intoxikaci hepatocytu železitými ionty^a

	LDH ^b (nkat/10 ⁶ buněk)	MDA ^b (nmol/10 ⁶ buněk)	GSH ^b (nmol/10 ⁶ buněk)
Kontrola	3,33 ± 0,16	0,0	52,08 ± 2,10
Fe ³⁺	13,83 ± 0,54	6,65 ± 0,14	14,58 ± 0,71
I (5.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹) + Fe ³⁺	8,88 ± 0,33	7,08 ± 0,17	9,90 ± 0,44
I (5.10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹) + Fe ³⁺	3,30 ± 0,13	0,42 ± 0,006	43,01 ± 2,03
II (5.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹) + Fe ³⁺	6,46 ± 0,30	5,78 ± 0,13	12,18 ± 0,40
II (5.10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹) + Fe ³⁺	3,64 ± 0,19	0,20 ± 0,008	53,28 ± 2,05
DF (5.10 ⁻⁵ mol.l ⁻¹ *) + Fe ³⁺	2,32 ± 0,09	0,08 ± 0,002	51,02 ± 2,34
DF (5.10 ⁻⁴ mol.l ⁻¹) + Fe ³⁺	3,69 ± 0,14	0,0	53,41 ± 2,51

^akoncentrace Fe³⁺ 2.10⁻⁵ mol.l⁻¹, ^bměření byla prováděna v tripletu, pokus byl třikrát opakován

kami (0-5.10⁻⁴ mol.l⁻¹) a po 4 hod byly buňky intoxikovány 2.10⁻⁵ mol.l⁻¹ Fe³⁺ v citrátovém komplexu⁵. Po 20 hod byla stanovena aktivita LDH jako parametr poškození buněčné membrány, hladina redukováného glutathionu (GSH) a produktů lipidické peroxidace reagujících s kyselinou thiobarbiturovou (vyhodnocených jako koncentrace malondialdehydu –MDA) jako parametrů oxidačního poškození buňky. Pro srovnání s účinky kolchiceinů byl studován deferoxamin (Desferal^R, CIBA), který je v současné době jediným terapeutikem používaným pro chelataci Fe³⁺; jeho nevýhodou je nízká účinnost při perorálním podání. Z výsledků uvedených v tab. I je zřejmé, že alkaloidy / a // jsou v koncentracích 5.10⁻⁴ mol.l⁻¹ účinné při ochraně hepatocytu. Chelatační aktivita kolchiceinů v kombinaci s jejich protizánětlivým účinkem je zajímavá pro potenciální použití těchto látek v terapii některých onemocnění jater.

LITERATURA

1. Grant MPO ČR PP-Z1/13/97.
2. Levy M., Spino M.: Pharmacotherapy II, 196 (1991).
3. Zeisel S.: Mh. Chemie 7, 557 (1886).
4. Ulrichová J., Walterová D., Březina F., Šimánek V.: Bioorg. Med. Chem. Lett. 2, 1097 (1992).
5. Chenoufi N., Hubert N., Loréal O., Morel I., Pasdeloup N., Cillard J., Brissot P., Lescoat G.: J. Hepatol. 23, 166 (1995).

V. Holzmannová, J. Psotová, J. Vičar and J. Ulrichová (Institute of Medical Chemistry, Faculty of Medi-

cine, Palacký University, 775 15 Olomouc): **Tropolone Alkaloids as Chelating Agents**

The complex formation of Fe³⁺ with colchiceine or N-deacetylcolchiceine is described. The protective effect of both colchiceines against Fe³⁺ toxicity in primary cultured rat hepatocytes is demonstrated.

2.33 ANTILIPOPEROXIDATION ACTIVITY OF FOUR SILYBIN GLYCOSIDES¹

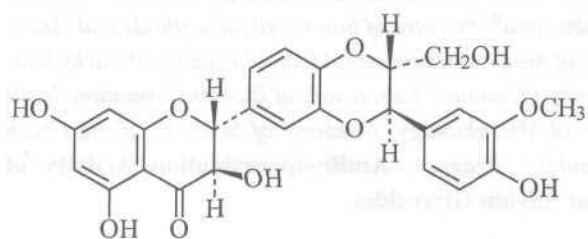
CTIRADA VAVREČKOVÁ^a, PAVEL KOSINA^b, JIŘÍ KUBISCH^c and DANIELA WALTEROVÁ^b

^aCentre of bioanalytical methods and ^bInstitute of Medical Chemistry, Medical Faculty UP, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, ^cLaboratory of Biotransformation, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4

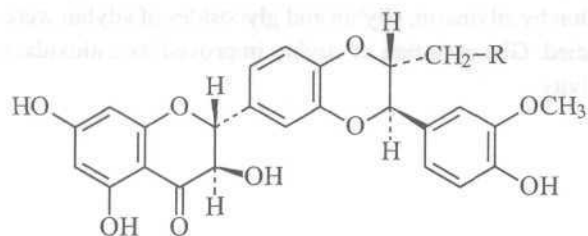
Silymarin, an extract of *Silybum marianum* (L.) seeds, is used for supportive treatment of alcoholic cirrhosis and in toxic liver diseases². Silybin, one of three flavonolignans isolated from silymarin (silybin, silydianin, silychristin), has become a specific antidote for mushroom poisoning³. Therapeutic effect of silybin is, however, limited by its low bioavailabi-

lity and poor solubility in water. Recently it has been shown that glycosylation improves the water solubility of silybin⁴.

The aim of our study was to investigate if glycosylation of silybin does not suppress its antioxidant activity, an important property based partially on ability of silybin to scavenge free radicals. For this purpose four 11- β -D-glycosides of silybin were tested and compared with silybin and silymarin (Scheme 1). Scavenging radical activity of



SILYBIN



R = β -D-glucose, β -D-galactose, β -D-lactose, β -D-maltos

SILYBIN GLYCOSIDES

Scheme 1

tested substances was determined spectrophotometrically after their reaction with stable radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (Table I). Inhibition of *tert.*-butylhydroperoxid (*t*-BH) induced lipoperoxidation in mitochondrial membrane isolated from rat liver (Table II) was monitored as thiobarbituric acid-reactive substance formation, and inhibition of *t*-BH induced erythrocyte hemolysis was measured as released hemoglobin (Fig. 1). All tested glycosides were found to inhibit *t*-BH induced lipoperoxidation and to exert the antiradical activity against DPPH. β -D-glucoside and β -D-galactoside were significantly more effective than the parent silybin. The results suggest that glycosylation of silybin may not only improve bioavailability of silybin, but also its antioxidant potential.

Table I

Antiradical activity of studied compounds against DPPH

Compound	Decoloration of DPPH IC50 [μ M]
Silymarin	93.3 \pm 2.5
Silybin	1316.7 \pm 37.5
Silybin- β -D-galactoside	258.3 \pm 15.2
Silybin- β -D-glucoside	142.5 \pm 7.1
Silybin- β -D-maltoside	866.7 \pm 22.8
Silybin- β -D-lactoside	525.0 \pm 18.7

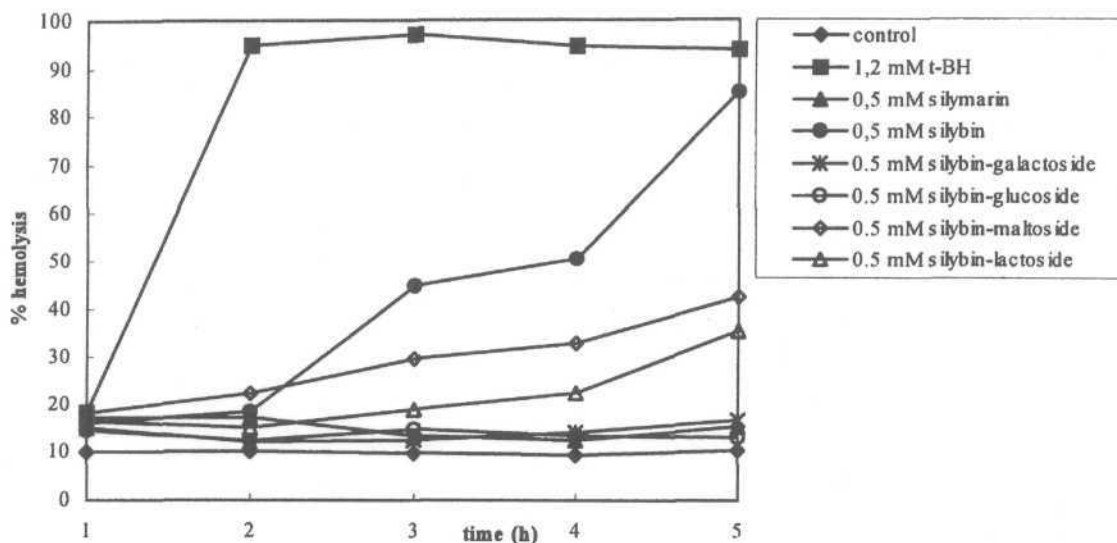


Fig. 1. Inhibition of *t*-BH induced erythrocytes hemolysis by studied compounds

Table II
Inhibition (%) of t-BH induced lipid peroxidation by tested compounds

Compound	0.5 mM	0.1 mM
Silymarin	69.9 ± 3.2	36.9 ± 1.2
Silybin	12.7 ± 0.9	9.6 ± 0.5
Silybin-β-D-galactoside	44.4 ± 2.9	4.4 ± 0.2
Silybin-β-D-glucoside	66.8 ± 5.4	14.2 ± 0.8
Silybin-β-D-maltoside	31.3 ± 1.6	4.8 ± 0.3
Silybin-β-D-lactoside	43.0 ± 3.1	8.6 ± 0.6

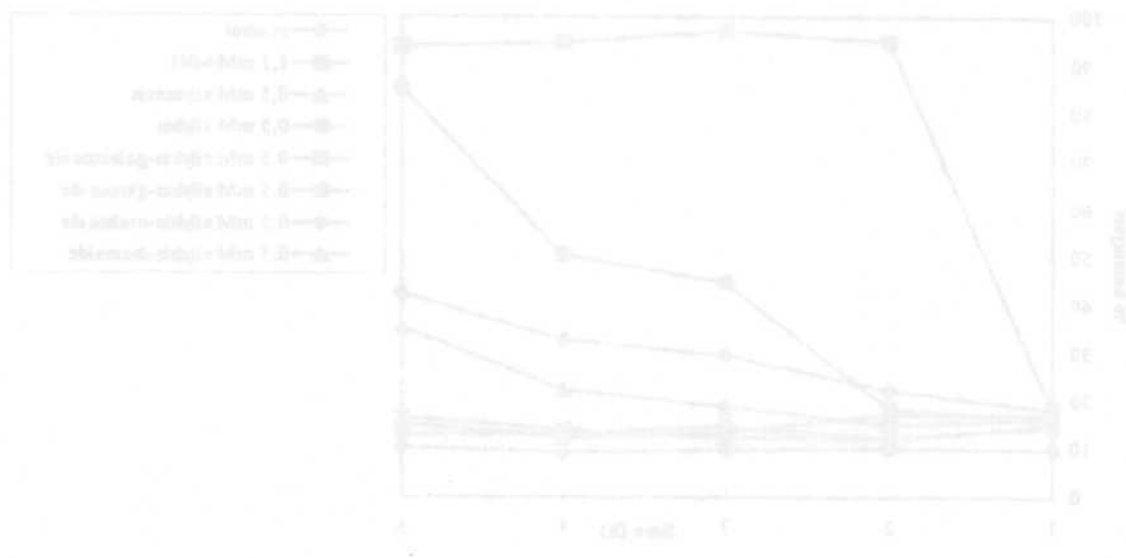
REFERENCES

- Grant No. PP-Z1/13/97, MPO ČR, Grant No. 2703, IGA MZ ČR.
- Salmi H. A., Sarna S.: *Scand. J. Gastroenterol.* 17, 517 (1982).

- Conti M., Malandrino S., Magistretti M. J.: *Jap. J. Pharmacol.* 60, 315(1992).
- Kubisch J., Sedmera P., Kosina P., Ulrichová J., Havlíček V., Křen V.: 12th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds, September 1-4, 1996, Brno.

C. Vavrečková^a, P. Kosina^b, J. Kubisch^c and D. Walterová^b (^aCentre of bioanalytical methods and ^bInstitute of Medical Chemistry, Medical Faculty, Palacký University, Olomouc, ^cLaboratory of Biotransformation, Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): **Antilipoperoxidation Activity of Four Silybin Glycosides**

Antiradical activity against 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and inhibition of t-BH induced lipid peroxidation by silymarin, silybin and glycosides of silybin were studied. Glycosylation of silybin improved its antioxidant activity.



3.01 KAM SMĚŘUJE SOUČASNÁ ANALYTICKÁ CHEMIE

JAROSLAV CHURÁČEK

Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technická, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

Současná analytická chemie se zabývá otázkami spojenými s analýzou složitých soustav. Tyto složité soustavy, jak je definoval Schomburg v roce 1987, jsou mnohasložkové směsi, u kterých shledáváme velmi podobné fyzikální a chemické vlastnosti. Jedná se tedy o izomerní sloučeniny - stereoizomery a opticky aktivní látky, u nichž jejich D- a L- formu není možno běžnými technikami rozlišit.

Nejnovější definice analytické chemie, jako samostatné vědní disciplíny, byla zveřejněna v nedávné době na sympoziu Euroanalysis a v originále zní takto:

„Analytical chemistry is a scientific discipline which develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time.“

Euroanalysis, Edinburgh, 5th September 1993

Jinými slovy - od analytické chemie vyžadujeme odpověď na dvě základní otázky - **CO?** a **KOLIK?** Jedná se tudíž o kvalitativní a kvantitativní aspekt analýzy.

Máme-li mluvit o perspektivách analytické chemie, hledáme tedy odpověď na otázku: Kam směřuje současná

analytická chemie? Odpovědi jsou poměrně jednoduché a jsou v této přednášce zaměřeny do oblasti analýzy a separací organických látek. V analýze anorganických látek převažují dnes a budou i v budoucnu převažovat metody spektrální, které mají svá vlastní specifika:

- z hlediska velikosti vzorku je vyvíjena snaha o jeho minimalizaci. Zatímco ještě před 30 lety zněl požadavek v případě analýzy směsi organických látek minimálně na 1 ml kapalného a 1 g pevného vzorku, dnešní požadavek se např. při analýze kapalných vzorků s využitím plynové chromatografie pohybuje v hodnotách desetin až jednotek mikrolitrů či miligramů.

- z hlediska citlivosti metody či meze detekce (detekčního limitu) je snaha o zvyšování citlivosti (zařízení, metody) a o snižování detekčního limitu a meze stanovitelnosti. Práce z posledních let ukazuje, že detekční limity pohybující se v rozmezích setin až tisíců mikrogramů na litr, jsou při sledování např. kontaminantů v pitných vodách již běžné¹.

- z hlediska stopové analýzy je celosvětový trend zaměřen na ultrastopovou analýzu dosahující až k hodnotám tisíců ppb, současně s využíváním obohacovacích technik, z nich především superkritickou fluidní extrakci a extrakci na tuhých sorbentech.

Z hlediska stopové analýzy se hranice vytyčující normální, tj. makroanalýzu, stopovou analýzu a ultrastopovou analýzu v posledních 25 letech posunuly minimálně o dva řády níže, jak je patrné z připojené tabulky. U ultrastopové analýzy činí tento posun až čtyři řády k nižším hodnotám.

%	ppm	ppb	ppt	$\frac{\text{kg.m}^{-3}}{\text{g.l}^{-1}}$	$\frac{\text{g.m}^{-3}}{\text{mg.l}^{-1}}$	$\frac{\text{mg.m}^{-3}}{\mu\text{g.l}^{-1}}$
100,00	1000000			1000		
10,00	100000			100		
1,00	10000			10		
0,1	1000			1		
0,01	100			0,1		
0,001	10			0,01		
0,0001	1	1000		0,001	1	
0,00001	0,1	100		0,0001	0,1	
0,000001	0,01	10		0,00001	0,01	10
10^{-7}	0,001	1		0,000001	0,001	1
10^{-8}		0,1			0,0001	0,1
10^{-9}		0,01				0,01
10^{-10}		0,001	1			0,001
10^{-11}		0,0001	0,1			0,0001

Přepočet koncentrací z hodnot označovaných pp na jiné koncentrační údaje je tento:

ppm	1:10 ⁶	10 ⁻⁴ %	mg.g ⁻¹	g.kg ⁻¹
ppb	1:10 ⁹	10 ⁻⁷ %	ng.g ⁻¹	mg.kg ⁻¹
ppt	1:10 ¹²	10 ⁻¹⁰ %	pg.g ⁻¹	ng.kg ⁻¹
ppqd	1:10 ¹⁵	10 ⁻¹³ %	fg.g ⁻¹	pg.kg ⁻¹

————— dřívější hranice „makro“ a „stopové“ analýzy
 ————— současné hranice vytyčující i oblast ultrastopové analýzy.

Současně je třeba poznamenat, že evropské a americké označování se značně liší. V Evropě je miliarda 10⁹, v USA se jedná o bilion. Evropský bilion 10¹² je americký trilion a 10¹⁵ je v USA kvadrilion, zatímco evropský kvadrilion má hodnotu 10²⁴ a trilion 10¹⁸.

- z *hlediska selektivity* je snaha o její zvýšení, což je principiálně realizováno *a)* zaváděním speciálních vysoce selektivních detektorů, *b)* aplikací chirálních fází, *c)* derivatizací, z níž sorpčně derivatizační technika umožňuje selektivní stanovení složek, které by za běžných okolností nebylo možno z důvodů interference identifikovat či stanovit².

Běžnou derivatizací jsme schopni jednak zavést do molekuly analyzovaných látek taková atomová seskupení, která umožní podstatně snížit detekční limit³ a jednak umožní v podmínkách plynové chromatografie zvýšit těkavost těchto látek⁴.

- z *hlediska rychlosti analýzy* je snaha o její zvýšení, což vede ke zkrácení celkové doby analýzy. Při použití krátkých chromatografických kolon lze získat, při jednoduchých směsích organických látek ve vzorku, výsledek během desítek sekund. Z hlediska rychlého a současně selektivního stanovení určitých typů látek lze uvést vývoj nových sorpčně detekčních trubiček.

- z *hlediska konstrukce, miniaturizace a automatizace analytických přístrojů* lze očekávat vývoj nových chromatografických a elektroforetických zařízení v čipové podobě a automatických analyzátorů, u nichž se detekční limity budou pohybovat ve zlomcích ppb⁵.

Počátkem 21. století je možno očekávat další vývoj ve všech šesti sledovaných hlediscích, avšak hlavního rozmachu doznají jistě oblasti selektivity a konstrukce analytických přístrojů, včetně automatických analyzátorů využívajících biosenzorová čidla.

LITERATURA

1. Spliid M. H., Koppen B.: *J. Chromatogr. A* 736, 105 (1996), and *J. Chromatogr. A* 738, 295 (1996).
2. Churáček J., Pechová H., Horna A., Kotrla R., Ventura K.: *J. Chromatogr.* 557, 523 (1991).
3. Jandera P., Pechová H., Tocksteinová D., Královský J., Churáček J.: *Chromatographia* 16, 275 (1982).
4. Hušek P.: *J. Chromatogr.* 547, 307 (1991).
5. Louter H. J. H., van Beekvelt C. A., Montanes P. C., Slobodnik J., Vreuls J. J., Brinkman U. A. Th.: *J. Chromatogr. A* 725, 67 (1996).

J. Churáček (*University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Pardubice*): **Where are the Trends in Contemporary Analytical Chemistry**

Overview on contemporary analytical chemistry and their perspectives in twenty one century.

3.02 ANALYTICKÁ DERIVATIZACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN

JIRÍ GASPARIČ

Katedra biofyziky a fyzikální chemie, Farmaceutická fakulta UK, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové

Posledním krokem každé analýzy, kterou provádíme, je změření nějaké veličiny nebo vyhodnocení nějaké vlastnosti. Tak stanovujeme teplotu tání, hmotnost vysušené sraženiny, objem titračního roztoku, vyhodnocujeme zbarvení, spektrum, hodnotu absorbance, vyhodnocujeme chromatografické skvrny nebo píky atd. Není-li možné tento úkon provést s původním analytem, protože nemá vhodné potřebné vlastnosti, musíme jej převést na látku vhodnějších vlastností, tj. na derivát.

Tento pochod si můžeme představit¹ jako reakci



kde A je analyt, Č je činidlo a D nebo A...Č jsou deriváty, při čemž D je nová kovalentně vázaná sloučenina a A...Č vhodný komplex, které lépe vyhovují finálnímu vyhodnocení potřebné vlastnosti. Pochod se nazývá derivatizace

(derivatization, Derivatisierung) a činidlo se nazývá derivatizační (derivatizing, někdy též labeling (re)agent, Derivatizierungsreagens).

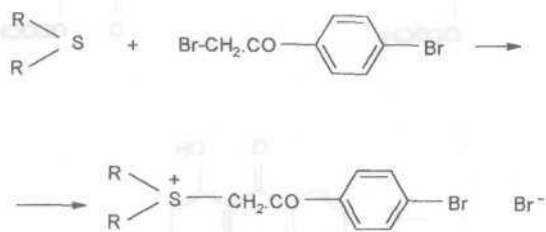
Případy, kdy se převádí chemické sloučeniny na deriváty, si můžeme rozdělit na dvě skupiny:

1. Derivatizace spojená s přípravou tuhého (krystalického) derivátu,
2. Derivatizace bez izolace derivátu

1. Příprava krystalického derivátu

1.1. Charakterizace (identifikace) teplotou tání

Připravují se deriváty, jejichž teploty tání leží v rozmezí 80–250 °C a homology a izomery tají v co nejširším rozmezí teplot tání, mající vhodnou rozpustnost (krystalizace), připravitelné jednoznačnou reakcí, činidlo má být dostupné a jeho přebytek snadno odstranitelný. Případný další požadavek byl, aby bylo možné z derivátu snadno uvolnit původní látku, protože derivát sloužil k izolaci, přečištění, k získání dalších konstant původní látky atd., nebo, aby se dala snadno připravit druhá řada derivátů. Tak bylo pro charakterizaci thioetherů navrženo² převádět je na *p*-bromfenacylsulfoniové soli, které měly charakteristické teploty tání, a které bylo možno dále převádět na krystalické pikrany či chloristany (schema 1).



Schema 1

Pokud hovoříme o stanovení teploty tání, tak od původního stanovení v kapiláře a v lázni kyseliny sírové se přešlo vývojem k elektrickému bodotávku a k metodě podle Koflera, která umožnila stanovení dalších konstant, jako eutektických teplot, indexů lomu tavenin atd. Znamé tabulky organických sloučenin^{3,4} nebo monografie o organické analýze⁵ uvádí u každé sloučeniny charakteristické deriváty, případně tabulky jednotlivých derivátů pro celé skupiny sloučenin.

I když se dnes vyslovují často názory, že tento způsob derivatizace ztratil svůj původní význam a že se nachází

nová použití derivátů v plynové a kapalinové chromatografii, musíme si uvědomit, že i dnes je stále ještě běžné, že autoři syntetických nebo izolačních prací převádějí své nové sloučeniny na vhodné deriváty, aby tyto nové látky co nejlépe charakterizovali.

1.2. Stanovení obsahu funkční skupiny (molární hmotnosti)

Postupný vývoj organické analýzy přišel s dalšími způsoby vyhodnocování připraveného derivátu, např. stanovení funkční skupiny. To jsou práce a kniha S. Veibela⁶.

1.3. Mikroskopické metody

Deriváty připravené v makroměřítku bylo možno hodnotit také podle charakteristických tvarů krystalů pod mikroskopem^{7,9}.

Postupem let se metodika organické analýzy vyvíjela směrem k instrumentálním metodám a tak se i jich počalo využívat k charakterizaci derivátů.

1.4. Difraktografické metody

Krystalografické údaje jsou rozhodně velice vhodným způsobem charakterizace derivátů. Viz např. cit.¹⁰ o použití semikarbazonů *n*-alkanonů. I my jsme se je kdysi pokusili použít několikrát, jednak u zmíněných již chloristanů *p*-bromfenacylsulfoniových solí² a v dalších pracích, např.¹¹. Chtěli jsme této metody použít také pro charakterizaci adičních sloučenin thioetherů s chloridem rtuťnatým (R₂S · x HgCl₂), protože s teplotami tání byly určité problémy a tyto produkty tvořily vždy velice pěkně vyvinuté krystalky. Všechny práškové difraktogramy byly však prakticky stejné, protože se jednalo (a to se tehdy nevědělo) spíše o jakési inkluzní sloučeniny¹².

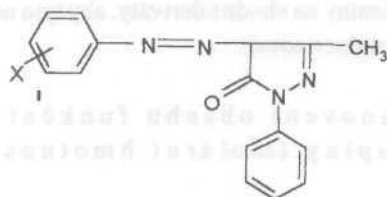
1.5. Infračervená spektra derivátů

Jako příklad využití infračervené spektroskopie pro charakterizaci derivátů můžeme uvést IC spektra 3,5-dinitrobenzoanů alkoholů¹³ nebo 2,4-dinitrofenylderivátů nižších primárních aminů¹⁴.

1.6. NMR spektra derivátů

Měl jsem možnost kombinaci „derivatizace - NMR“ použít v případě určování konstituce azobarviv, kdy po redukčním štěpení azobarviva (SnCl₂ + HCl) získáme

v často dosti složité reakční směsi primární aromatický amin jako hnědý olej. Osvědčilo se nám provést jeho diazotaci a kopulaci na 1-fenyl-3-methyl-pyrazolon-5.

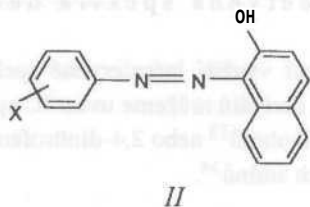


Výhodou těchto derivátů (*I*) bylo (kromě dobré rozpustnosti), že signál methylu na heterocyklickém jádře má naprosto stabilní polohu neodvislou od substituentů na jádře aktivní komponenty a tak slouží jako standard a změnám řady derivátů jsme si mohli zcela přesně ověřit polohy (posuny) vodíků příslušných substituentů¹⁵.

1.7. Hmotnostní spektra derivátů

Převádění původní sloučeniny na derivát vhodný pro proměření hmotnostního spektra je výhodné, nebo až žádoucí, nedává-li původní sloučenina matečný ion nebo je nutno zmenšit, či naopak zvýšit těkavost nebo zvýšit stálost produktu pro měření, popřípadě zamezit nežádoucím fragmentacím či přesmykům. A tak není divu, že se postupně objevily v literatuře práce jako např.¹⁶⁻¹⁸.

My jsme využili, obdobně jako u NMR spekter primárních aromatických aminů získaných redukčním štěpením azobarviv, převedení těchto aminů diazotací a kopulací na 2-naftol na příslušné azosloučeniny (*II*). Kopulace proběhne jednoznačně do polohy 1 a vzniklé arylazo-2-naftoly lze obvykle snadno přechistit (krystalizace, chromatografie na sypané vrstvě) a jejich hmotnostní spektra nebyla příliš zatížena několika jednoduchými a známými fragmenty naftolové části.



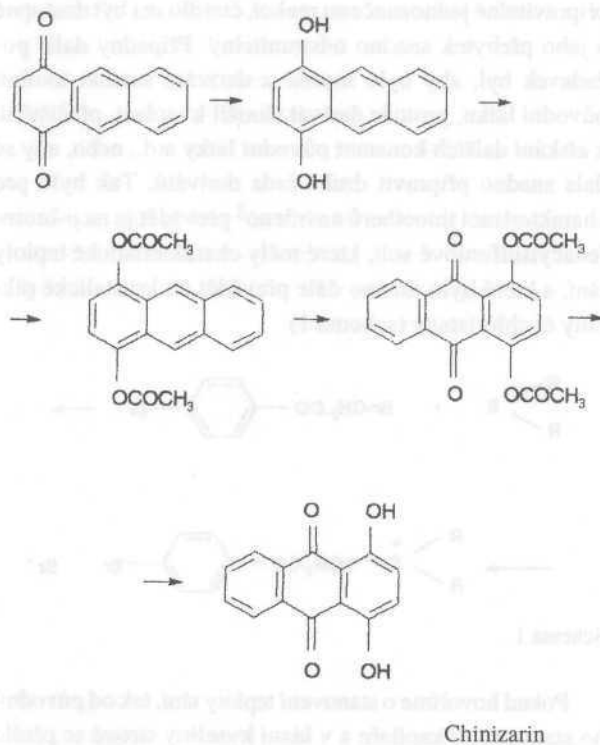
1.8. Gravimetrické metody

Při gravimetrických metodách často srážíme analyt v podobě nerozpustného derivátu vhodným činidlem a po

promytí jej vysušíme do konstantní hmotnosti. Jako příklady si můžeme připomenout stanovení aldehydů po vysrážení dimedonem, stanovení aldehydů a ketonů jako 2,4-dinitrofenylhydrazonů, aminů jako pikranů či pikrolonanů apod., viz např. cit.¹⁹.

1.9. Chránění funkční skupiny

Do přípravy derivátů k analytickým účelům bychom mohli přiřadit i případy, kdy potřebujeme před dalšími analytickými operacemi chránit některé snadno poškoditelné funkční skupiny analytu. V chemii peptidů a přírodních látek vůbec bychom našli mnoho příkladů. Zde bych uvedl z vlastního případu následující schéma reakcí, kterými jsme měli potvrdit strukturu vedlejšího produktu (1,4-anthracinonu) vznikajícího při katalytické oxidaci anthracenu na anthrachinon (viz schéma 2, podle²⁰).



Schema 2

1.10. Dělení enantiomerů

Toto je další možnost uplatnění vhodně volených derivátů pro nejen analytické dělení.

2. Derivatizace bez izolace derivátu

Je celá řada případů, kdy převádíme analyt na derivát, aniž si to třeba uvědomujeme, a dále s ním provedeme naše měření, jako bychom pracovali s původní látkou. V těchto případech by byla derivatizace velkou a důležitou součástí tzv. reakčních metodik. Musíme si ovšem uvědomit, že my v tuto chvíli uvažujeme o skutečně připravených definovaných derivátech, protože reakční metody mohou třeba zahrnovat postup jako je příprava pyrolyzátu něčeho a proměření jeho IČ spektra nebo plynový chromatogram této vzniklé směsi, nebo destilát vzorku se zinkovým prachem a planární²¹ nebo plynovou chromatografií²² vzniklé směsi produktů, nebo DSC záznam rozkladu plastických hmot sloužící k jejich identifikaci.

2.1. Barevné reakce a spektrofotometrie

Je běžné, že když nelze ve spektrofotometrii využít vlastní absorpce analytu, tak se s ním provede barevná reakce a měří se absorbance vzniklého barevného derivátu. V případě barevných reakcí je ovšem charakter derivátů poněkud odlišný od případů, kdy jsme je izolovali - zde se jedná o acidobazické reakce, vznik komplexů organické látky s kovy, charge-transfer komplexů, tvorbu iontových párů s barevným protiiontem (spojeno s extrakcí do organického rozpouštědla), redoxní formy analytu nebo činidla a nakonec vznik nových organických chromogenů (azobarviva, chinoniminová barviva, azomethiny, nitroso- a nitrolátky, di- a triarylmethany, polymethinová barviva aj.)²³. U některých barevných reakcí není dosud známa struktura chromogenů, protože se jedná třeba o směs nedefinovatelných produktů, takže by se jednalo vlastně o reakční metodu. V každém případě, ať již to bude barevná reakce ve zkumavce, na papíře, tečkovací misce nebo po postřiku na chromatogramu nebo po rozdělení na chromatografické koloně, či při FIA metodě²⁴ atd., bude se jednat o derivatizaci.

2.2. Fluorimetrie

Analogicky předchozímu případu bude každá reakce vedoucí ke vzniku fluoreskujícího produktu derivatizací, ať ji provedeme v odměrné baňce nebo před kolonou při kapalinové chromatografii, kde jediné se hrdě nazývá „pre-column derivatization“.

2.3. Nefelometrie a turbidimetrie

Z hlediska našeho dnešního pohledu bude každý měřený zákal, který je jemnou sraženinou připraveného derivátu, rovněž typickým případem derivatizace.

2.4. Mikroskopické metody

O mikroskopických metodách jsme se zmínili již v části 1.3. Deriváty je však možno připravit přímo na mikroskopickém sklíčku reakcí analytu s činidlem, viz např. cit.^{25,27}

2.5. Polarografie

Jestliže analyt sám postrádá elektrochemickou aktivitu, je možné jej polarograficky stanovit, když derivatizací vhodným činidlem vneseme do jeho molekuly elektrochemicky aktivní funkční skupinu, např. nitroskupinu nebo azoskupinu apod. Ze starších prací můžeme uvést jako příklad stanovení morfinu²⁸ po nitrosaci (později se ukázalo, že šlo o nitraci) apod. Nověji byla navržena DPP metoda pro stanovení sulfonamidů²⁹ po jejich diazotaci a kopulaci na N-1-naftyl-ethylendiamin nebo stanovení tyrosinu a fenylalaninu³⁰ po nitraci také DPP metodou nebo DPP metoda pro stanovení primárních aminů a aminokyselin jako 2,4,6-trinitrofenylderiváty³¹. Na naší katedře jsme navrhli jako derivatizační reakci iontově-párovou interakci organických bází (léčiv) s kyselinou pikrovou³² nebo oranží II³³ spojenou s extrakcí (iontově-párová extrakční polarografie).

2.6. Atomová absorpční spektrofotometrie

Nepřímé stanovení organických bází a kyselin je možné po přípravě stechiometricky definovaných derivátů obsahujících kov, např. iontových asociátů s vhodným protiiontem (přehled viz cit.³⁴).

2.7. Nukleární magnetická rezonance

Přiřazení signálů a strukturní interpretace NMR spekter vyžaduje někdy chemickou modifikaci derivatizací studovaného analytu. Reakce se provádí přímo v kyvetě bez izolace derivátu. Takovým činidlem je např. trichloroacetylisokyanát, s nímž reagují alkoholy, fenoly, aminy a thio-ly, viz např. cit.^{35,37}. V případě cukrů se využívá acetylace³⁸.

2.8. Radiochemické metody

Pokud analyt není přímo označen radioizotopem, můžeme jej derivatizovat značeným činidlem, např. v případě alkoholů, glykolů a fenolů 3-chlor-4-methoxybenzoyl-³⁶Cl chloridem³⁹, kyseliny derivatizujeme ¹⁴C diazomethanem⁴⁰ nebo *p*-chloranilinem-³⁶Cl⁴¹. Další příklady viz cit.³⁶. Tento typ derivatizace má význam také v chromatografických metodách.

2.9. Metody odměrné analýzy

V literatuře (např. cit.¹⁹) je popsáno velké množství postupů, při nichž se měří objem titračního činidla spotřebovaný ke tvorbě derivátu, nebo se měří objem titračního činidla spotřebovaného ke zjištění přebytku činidla použitého ke tvorbě derivátu. Tak např. se zjišťuje jodometricky přebytek činidla při stanovení aldehydů po jejich reakci s hydrazinem. Zcela obdobné je např. stanovení hydroxylové skupiny (tzv. hydroxylového čísla) odměrným stanovením přebytečného acetanhydridu.

2.10. Chromatografické a elektrograční metody

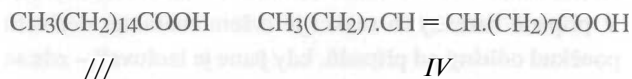
Termín derivatizace¹ se v plynové chromatografii objevuje v literatuře asi v roce 1970 a v kapalinové chromatografii (LC) asi v roce 1974. Dnes najdeme v literatuře již desítky prací, v nichž se hlásá sláva derivatizace před nebo postkolonové atd. současně s výhledem na nové aplikace derivatizace (!).

Ohromným přínosem chromatografických a elektrogračních metod je skutečnost, že analyty současně dělí, identifikují i kvantifikují, a to i v nejsložitějších směsích a do kdysi nepředstavitelných stopových množství. Je pochopitelné, že planární, plynová (GC), kolonová kapalinová chromatografie (LC) i elektroforetické metody mají každá své individuální požadavky na vlastnosti analytů, takže ne pro každý původní analyt je jmenovitá metoda vůbec použitelná. Jednou to bude stabilita látky (třeba vůči vzdušnému kyslíku, vůči použité teplotě), jindy malá nebo naopak přílišná těkavost, nebo neschopnost migrovat v elektrickém poli atd. Nemají-li analyty tuto vlastnost, převádí se na deriváty těchto potřebných vlastností. Obvykle se jedná o deriváty pro charakteristické funkční skupiny, tedy pro alkoholy, kyseliny atd.

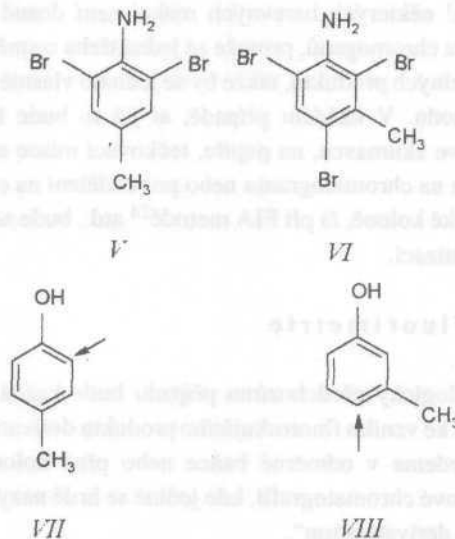
Kromě toho, že předkolonovou derivatizací získáme analyty v podobě, která vyhovuje podmínkám metody a ne-

činí další problémy (nepříjemná sorpce apod.), je pro všechny chromatografické metody důležitá (specifická, citlivost) i otázka jejich detekce. Proto volíme deriváty s takovými vlastnostmi, které by takovou detekci umožňovaly (s ohledem na požadovanou citlivost a druh detektoru v použitém přístroji). Je pochopitelné, že jsou požadavky na vlastnosti derivátů před dělicím procesem nebo pro detekci po něm poněkud rozdílné. Zatímco při předkolonové derivatizaci je nutné, aby vznikaly deriváty jednotné, při postkolonové derivatizaci mohou vznikat produkty třeba nedefinovatelné, ale reprodukovatelné (viz u barevných reakcí).

Již při papírové chromatografii bylo ukázáno, že je pro dosažení rozdělení a identifikace možno použít specifických případů derivatizace, které ukážeme na příkladu dělení nasycených mastných kyselin od nenasyčených a na dělení některých aromatických izomerů: Tak je známo, že např. kyselina palmitová (III) a olejová (IV) tvoří tzv. kritický pár, který nelze rozdělit - je však možno využít reakci na dvojnou vazbu, např. bromace nebo přípravy komplexů s octanem rtuťnatým či interakce s dusičnanem stříbrným (v tomto případě impregnace papíru nebo vrstvy) a dělení je dosaženo.



Jako další případ můžeme uvést velice špatné dělení aromatických *meta* a *para* izomerů. Tak rozdělení *m*- a *p*-toluidinu můžeme docílit bromací⁴² (vznikají V a VI) a v případě *m*- a *p*-krezolu po reakci se 4-aminoantipyrinem (a oxidačním činidlem)⁴³. Přitom je derivát *p*-krezolu žlutý (VII), *m*-krezolu červený (VIII).



Tématika derivatizace pro jednotlivé typy chromatografie byla již mnohokrát přehledně zpracována a tak odkazují na některé monografie a přehledné články zahrnující obecné pojetí⁴⁴⁻⁴⁶, planární chromatografii⁴⁷⁻⁴⁹, plynovou chromatografii⁵⁰⁻⁵⁵, kolonovou LC⁵⁶⁻⁶⁰, post-kolonovou detekci v LC⁶¹⁻⁶² a kapilární elektroforézu např. cit. 63.

Z uvedeného přehledu vyplývá, že derivatizace organických sloučenin k analytickým účelům byla vždy integrální součástí organické analýzy a že její historie je současně historií organické analýzy. Můžeme tedy definovat derivatizaci jako *základní přístup organické analýzy, kterého využíváme tehdy, když analyt nemá vlastností potřebné pro danou metodiku nebo když je derivát má dokonce lepší*. Typy derivátů se budou i nadále vyvíjet a upravovat podle potřeb nových metodik. Derivatizace se používala, používá a bude používat. Pokud budily některé metody úsměv na vašich tvářích, mohu vás ujistit, že možná za dalších 50 let budou stejný úsměv na tvářích našich potomků budit i metody, které dnes považujeme za vrcholové.

LITERATURA

1. Onishi H.: Derivatization of analytes in *Encyclopedia of Analytical Science*. Academic Press, London 1995.
2. Gasparič J., Večeřa M., Jureček M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 23, 97 (1958).
3. *Dictionary of Organic Compounds (Heilbron-Bunbury)*, (Pollock J. R. A., Stevens R., ed.). Eyre & Spottiswoode Publ., London 1965.
4. Večeřa M., Gasparič J., Churáček J., Borecký J.: *Chemické tabulky organických sloučenin*. SNTL, Praha 1975.
5. Cheronis N. D., Entrikin J. B., Hodnett E. M.: *Semimicro Qualitative Organic Analysis. The Systematic Identification of Organic Compounds*. Third Edition. Interscience Publ., New York-London-Sydney 1965.
6. Veibel S.: *The Identification of Organic Compounds. A Manual of Qualitative and Quantitative Analysis*. 7. vyd. GAD, Copenhagen 1971.
7. Chamot E. M., Mason C. W.: *Handbook of Chemical Microscopy*. Díl 1. a 2., 2. vyd. Wiley, New York 1940.
8. Dunbar R. E., Aaland A. E.: Microchem. J. 2, 113 (1958).
9. Dunbar R. E., Ferrin F. I.: Microchem. J. 3, 65 (1959).
10. Radell J., Brodman B. W., Kramer K.: Can. J. Chem. 43, 1661 (1965).
11. Gasparič J., Večeřa M., Jureček M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 24, 1839 (1959).
12. Večeřa M., Gasparič J., Šnobl D., Jureček M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 21, 1284 (1956).
13. Douthit R. C., Garska K. J., Yarborough V. A.: Appl. Spectrosc. 17, 85 (1963).
14. Eckert W. R.: Z. Anal. Chem. 239, 27 (1968).
15. Gasparič J., Šnobl D.: nepubl. výsledky, 1971.
16. Manni P. E., Andrus W. G., Wells J. N.: Anal. Chem. 43, 265 (1971).
17. Seiler N., Schneider H. H., Sonnenberg K.-D.: Anal. Biochem. 44, 451 (1971).
18. Seiler N., Schneider H., Sonnenberg K.-D.: Z. Anal. Chem. 252, 127 (1970).
19. *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl, Band II. Analytische Methoden)* (Müller E., ed.). G. Thieme, Stuttgart 1953.
20. Haslinger C.: Ber. 39, 3537 (1906).
21. Gasparič J.: Mikrochim. Acta 1966, 288.
22. Komárek K., Franc J., Churáček J.: *Reakční chromatografie v organické analýze*. SNTL, Praha 1989.
23. Němcová I., Čermáková L., Gasparič J.: *Spectrophotometric Reactions*. M. Dekker, New York 1996.
24. Růžička J., Hansen E. H.: *Flow Injection Analysis*. Wiley, New York 1981.
25. Yalcindag O. N.: J. Pharm. Belg. 37, 323 (1982).
26. Yalcindag O. N.: J. Pharm. Belg. 42, 59 (1987).
27. Kadyrova R. D., Ikramov L. T., Tegisbaev E. T.: Farmatsiya (Moscow) 36 (5), 68 (1987).
28. Baggsgaard-Rasmussen H., Hahn C., Ilver K.: Dansk. Tids. Farm. 19, 41 (1945)
29. Sabharwal S.: Bull. Electrochem. 6, 346 (1990).
30. Ramis Ramos G., Mauri Aucejo A. E., Garcia-Alvarez-Coquue M. G., Mongay Fernandez C: Microchem. J. 36, 113 (1987).
31. Al Hajjaji M. A.: Anal. Chim. Acta 181, 227 (1986).
32. Gasparič J., Koula V., Kučová D.: Chem. Listy 84, 437 (1990).
33. Koula V., Kučová D., Gasparič J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 57, 2272 (1992).
34. Kučová D., Gasparič J., Hojná K.: Chem. Listy 84, 942 (1992).
35. Goodlett V. W.: Anal. Chem. 37, 431 (1965).
36. *Instrumental Methods of Organic Functional Group Analysis* (Siggia S., ed.). Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1972.
37. *Spektroskopické metody v organické chemii* (kolektiv autorů). ÚMCh, Praha 1981.
38. Friebolin H.: *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*. 2. vyd. VCH Verlagsgesellschaft., Weinheim 1993.
39. Sorensen P.: Anal. Chem. 27, 388 (1955).

40. Schlenk H., Gellerman J.L.: *Anal. Chem.* 32, 1412 (1960).
41. Sorensen P.: *Anal. Chem.* 28, 1318 (1956).
42. Latinák J.: *Chem. Listy* 51, 1943 (1957).
43. Gasparič J., Svobodová D., Matysová A.: *J. Chromatogr.* 88, 364 (1974).
44. Knapp D. R.: *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*. J. Wiley, New York 1979.
45. *Handbook of Derivatives for Chromatography*. (Blau K., King G. S., ed.). Heyden & Sons., London 1977.
46. Frei R. W., Lawrence J. F.: *Chemical Derivatization in Analytical Chemistry*. Plenum Press, New York-London 1982).
47. Gasparič J.: *Chem. Listy* 55, 1439 (1961).
48. Gasparič J., Churáček J.: *Papírová a tenkovrstvá chromatografie organických sloučenin*. SNTL, Praha 1981.
49. Wintersteiger R.: *GIT Suppl., Chromatographie* (3), 5 (1988).
50. Drozd J.: *J. Chromatogr.* 113, 303 (1975).
51. Drozd J.: *Chemical Derivatization in Gas Chromatography*. J. Chromatogr. Library Vol. 19. Elsevier, Amsterdam-New York-Oxford 1981.
52. Vessman I, Karlsson K. E., Gyllenhaal G.: *JPBA* 4, 825(1986).
53. Churáček J., Horna A.: *Sb. Věd. Prací, Vys. Škola Chem.Technol., Pardubice* 50, 201 (1987).
54. Ligon W. V., Grade H.: *Anal. Chem.* 63, 255 (1991).
55. Ligon W. V., Grade H.: *J. Chromatogr. Sci.* 33, 458 (1995).
56. Lawrence J. F., Frei R. W.: *Chemical Derivatization in Liquid Chromatography*. Elsevier Sci. Publ. Comp., Amsterdam-Oxford-New York 1978.
57. Jupille T.: *J. Chromatogr. Sci.* 17, 160 (1979).
58. Hulshoff A., Lingeman H.: *JPBA* 2, 337 (1984).
59. Lawrence J. F.: *J. Chromatogr. Sci.* 23, 484 (1985).
60. Danielson N. D., Targove M. A., Miller B. E.: *J. Chromatogr. Sci.* 26, 362 (1988).
61. Brinkman U. A. Th.: *Chromatographia* 24, 190 (1987).
62. Stewart J. T., Bachman W. J.: *TRAC* 7, 106 (1988).
63. Gilman S. D., Pietron J. J., Ewing A. G.: *J. Microcol. Sep.* 6, 373 (1994).

J. Gasparič (*Department of Biophysics and Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové*): **Analytical Derivatization of Organic Compounds**

A review is presented covering the applications of derivatization in combination with different analytical methods, which are classified into two groups: 7) The prepa-

ration of solid (crystalline) derivatives and 2) derivatization without the isolation of derivatives. Derivatization is defined as an integral part of organic analysis used whenever the analyte does not possess properties required by the particular method used, or when the properties of the derivative are better than those of the analyte. Derivatives have been used in the past, are used at present and will be used in the future. The requirements on the character of the derivatives will change according to the new analytical methods developed.

3.03 POUŽITIE ABRAZÍVNEJELEKTRODY NA POSÚDENIE AKTÍVNOСТИ POVRCHU PRÁŠKOV

MIRIAM GÁLOVÁ^a, LADISLAV LUX^b,
KVETA MARKUŠOVÁ^a a MÁRIA
HEŽELOVÁ^a

^aKatedra analytickej a fyzikálnej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice, ^bKatedra chémie HF TU, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

Reaktivita kovového práškoveho materiálu je dôležitá nielen v procese jeho elektrochemického legovania pre prípravu východzieho materiálu v práškovej metalurgii ale i pre iné účely, napr. posúdenie koróznej stálosti a pod.

V práci² bola vyvinutá metóda spočívajúca v meraní bezprúdového potenciálu a anodického rozpúšťacieho prúdu uhlíkovej pastovej elektródy modifikovanej skúmaným práškom. V tejto práci bola použitá tzv. abrazívna elektróda³, čiže parafinom impregnovaná grafitová elektróda, na povrchu ktorej sa oterom zachytia práškové častice. Tieto sa potom elektrochemicky rozpúšťajú, pričom poloha a tvar rozpúšťacieho píku sú dané jednak veľkosťou častíc prášku, jednak ich reaktivnosťou.

Štúdium sa uskutočnilo s práškovým Fe rozšitovaným do piatich zrnitostných tried v rozsahu od 0 do 160 μm. Aktivovanie prášku sa realizovalo mletím, redukčným žíhaním, chemickou redukciovou v roztoku alebo kombináciou týchto metód. Na sledovanie elektródového deja rozpúšťania Fe prášku v základnom elektrolyte 1 mol.dm⁻³ bola použitá normálna pulzová voltametria (NPV). Sledovanými parametrami boli: potenciál píku a tvar píku definovaný pomerom prúdu a náboja, tzv. strmnosť píku.

Pri aplikácii potenciálového rozsahu od -1,3 do + 0,8 V sa potenciál NPV píku rozpúšťania práškových Fe častíc posúva s rastúcou veľkosťou častíc pozitívne v zhode s údajmi v literatúre⁴. Najlepšia reprodukovateľnosť bola zistená v prípade aplikácie chemickej aktivácie Fe prášku. Posun potenciálu pozitívnym smerom je možno považovať za znak nárastu aktivačnej energie procesu rozpúšťania častíc o väčšom rozmere v porovnaní s menšími časticami.

Reaktívnosť prášku je daná rýchlosťou elektródového deja charakterizovaného strmosťou píku v s^{-1} . Tento parameter s rastom veľkosti častíc v každom prípade klesá. Chemická aktivácia prášku vždy spôsobí zvýšenie hodnoty strmosti píku v porovnaní s práškami aktivovanými iným spôsobom. Hodnoty strmosti pre prášky aktivované mletím a žíhaním sa navzájom výrazne neodlišujú, ich vzájomná kombinácia však rezultuje v znížení rýchlosti elektródového deja rozpúšťania práškov. Konkrétne hodnoty sú v tabuľke I.

Tabuľka I

Hodnoty strmosti píku elektrochemickej oxidácie Fe prášku

Stredná veľkosť častíc [μm]	Hodnoty strmosti píku pre rôzne spôsoby predpravy prášku							
	N	CH	M	MCH	T	TCH	MT	MTCH
	$k \cdot 10^2 [s^{-1}]$							
22,5	3,89	5,51	3,43	5,70	3,28	6,04	2,87	4,90
54,0	3,58	5,30	3,37	5,03	3,26	5,26	2,84	4,30
81,5	3,44	4,47	2,82	3,65	3,10	4,45	2,79	3,66
112,5	2,77	3,38	2,04	2,37	2,58	3,48	2,27	2,69
142,5	2,53	3,28	2,01	2,33	2,33	2,64	2,15	2,35

Spôsob aktivácie prášku: N - neaktivovaný, CH - chemicke aktivovaný, M - aktivovaný mletím, T - aktivovaný žíhaním

LITERATÚRA

- Grant VEGA č. 1/3226/96
- Gálová M., Markušová K., Lux L., Žezula I., Oriňáková R.: Chem. Papers 51, 5 (1997).

- Scholz F., Nitschke I., Henrion G.: Naturwissenschaften 76, 71 (1989).
- Grygar T.: J. Electroanal. Chem. 405, 117 (1996).

M. Gálová^a, L. Lux^b, K. Markušová^a and M. Heželová^a (*^aDepartment of Physical and Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, ^bDepartment of Chemistry, Technical University, Košice, Slovak Republic*): **Application of the Abrasive Electrode for Estimation of the Surface Activity of Powders**

The dissolution potential of Fe powder particles on the abrasive electrode depends mainly on the size of the particles. The quantity characterizing the reactivity of the surface is the peak height to the peak area ratio expressed as intensity to charge ratio. This quantity in s^{-1} is related to the rate of the electrode reaction. It shows clearly the efficiency of various ways of particle surface activation.

3.04 SUPERKRITICKÁ FLUIDNÍ EXTRAKCE STŘELNÝCH PRACHŮ¹

ALEŠ EISNER a KAREL VENTURA

Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

Střelné prachy, stejně jako každý jiný chemický výrobek, se musí před expedicí analyzovat. K izolaci sledovaných látek z matrice se nejčastěji používá extrakce modifikovaným soxhletovým extraktorem. Tento postup je poměrně časově náročný (několik hodin až dní). Oproti tomu analýza získaných extraktů trvá pouze několik minut. Z tohoto důvodu je třeba se zaměřit na zkrácení prvního kroku a metodou, která by mohla tento problém řešit, je např. superkritická fluidní extrakce (SFE).

Účinnost SFE ovlivňuje několik faktorů. Mezi nejdůležitější patří polarita superkritického fluida, extrakční tlak a teplota. Nejčastěji používaným superkritickým fluidem je oxid uhličitý (CO_2), který má vhodnou pracovní teplotu a tlak, ale nízkou polaritu. Ta se zvyšuje přidávkem různých organických rozpouštědel (modifikátorů).

V naší práci byla extrakce prováděna v superkritickém fluidním extraktoru SE-1 (SEKO-K s.r.o., Brno) po dobu

šedesáti minut při tlaku 40 MPa a teplotě 100 °C. K extrakci byl používán čistý CO₂ a CO₂ modifikovaný (methanol, roztok kyseliny octové v methanolu (1:9) a 5 %ní methanolický roztok 1-decylaminu). Takto získané extrakty byly analyzovány vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií v systému s obrácenými fázemi a UV detekcí.

Jednosložkový střelný prach: Po extrakci soxhletovým extraktorem bylo zjištěno 0,98 % difenylaminu (DPA) a 0,98 % centralitu (CI). Při SFE čistým CO₂ bylo vyextrahováno pouze 0,22 % DPA a 0,79 % CI. Proto byl dále používán CO₂ modifikovaný nejdříve methanolem (5 %) – s výsledky 0,75 % DPA a 0,86 % CI, a dále 5 %ním methanolickým roztokem 1-decylaminu. S tímto modifikátorem bylo dosaženo srovnatelné extrakční účinnosti s 24 hodinovou extrakcí soxhletovým extraktorem.

Dvosložkový střelný prach: Deklarované hodnoty jsou 47,95 % nitroglycerinu (NG) a 1,33 % CI. Čistým CO₂ bylo získáno 45,82 % NG a 1,13 % CI; CO₂ modifikovaný methanolem (5 %) vyextrahoval 46,81 % NG a 1,21 % CI. Proto byl dále používán CO₂ modifikovaný roztokem kyseliny octové v methanolu a dosažené výsledky jsou již srovnatelné s extrakcí soxhletem (47,59 % NG a 1,31 % CI).

Z uvedeného vyplývá, že zásadní podmínkou kvantitativní extrakce je volba vhodného modifikátoru. Použití 1-decylaminu komplikuje reakce s CO₂ za vzniku nerozpustných karbamátů (alifatické aminy lze použít s oxidem dusným jako extrakčním činidlem). Dalším možným modifikátorem je kyselina octová; protože stanovované látky jsou v kyselém prostředí nestálé je třeba takto získané extrakty zpracovat ihned po ukončení extrakce. V současné době jsou testovány další modifikátory.

LITERATURA

1. Grant č. 203/96/0124, Grantová agentura ČR.

A. Eisner and K. Ventura (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Supercritical Fluid Extraction of Gun Powders**

Alternative extraction methods for the isolation of the components of single base and double base gun powders were studied. The time of the extraction can be significantly reduced by using SFE method combined with the suitable modifiers.

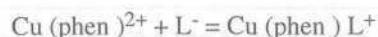
3.05 STABILITY OF SIMPLE COMPLEXES Cu(II)-CARBOXYLIC ACIDS AND MIXED COMPLEXES Cu(II)-1,10-PHENANTHROLINE-CARBOXYLIC ACIDS

EWA JOHN and KRYSZYNA KANIA

Institute of Chemistry, Silesian University, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland

In earlier papers the author reported investigation on the determination of the composition and stability of simple complexes of Cu(II) with carboxylic acids, and also on the influence of the presence of 2,2'-bipyridyl on the stability of Cu(II) complexes¹. Continuing this research, in the present paper determinations were made of the stability of Cu(II) complexes with the following acids: acetic, propionic, butyric, valeric, phenylacetic and cyclohexylacetic and this was compared with the stability of mixed complexes in which the first ligand is 1,10-phenanthroline and the second ligand is successively, the specified acid.

The Cu(II) complexes consisting of pyridyl ligand and carboxylic acids are interesting for biochemical reasons². Stability constants were determined using Bjerrum's spectrophotometric method³. Based on the obtained formation curves, the values of the stability constants were calculated using the program developed by Martell and Matekaitis⁴. The formation of mixed complexes is shown in the equation:



$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{phen})\text{L}^+]}{[\text{Cu}(\text{phen})^{2+}][\text{L}^-]}$$

Comparing values of stability constants collected in Table I it may be seen that in every case the mixed complexes Cu(phen)L⁺ are more stable than the simple complexes Cu L⁺. The difference $\Delta \log \beta$ lays in the interval from 0.30-0.32. The synergic bond is the reason for the stability of 1,10-phenanthroline complexes (and of related ligands). It causes that after addition of 1,10-phenanthroline as the first ligand to the Cu(II) ion, the π bond provides such a delocalization of d electrons that the addition of the carboxylic acid anion as the second ligand is stronger than in the simple complex Cu L⁺.

Table I
Stability constants of simple Cu (II) complexes with carboxylic acids: CuL^+ and CuL_2 and mixed complexes with 1,10-phenanthroline and carboxylic acids Cu(phen)L^+ . ($\mu = 0.1 \text{ KNO}_3$, $T = 20^\circ \text{C}$)

Acid	pKHL	CuL^+ $\log \beta_1$	CuL_2 $\log \beta_2$	Cu(phen)L^+ $\log \beta$	$\Delta \log \beta =$ $\log \beta - \log \beta_1$
Phenylacetic	4.47	2.42	4.16	2.72	0.30
Cyclohexylacetic	4.60	2.95	5.30	3.27	0.32
Acetic	4.60	2.30	3.60	2.60	0.30
Propionic	4.82	2.13	3.50	2.44	0.31
Butyric	5.05	2.05	3.15	2.37	0.32
Valeric	5.16	2.00	2.98	2.30	0.30

REFERENCES

1. John E.: *Rev. Chim. (Bucuresti)* 37, 317 (1992).
2. Sigel H.: *Chimia (Aarua)* 21, 489 (1967).
3. Bjerrum J. K.: *Danske Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* 20, 4(1944).
4. Martell A. E., Maitkaitis R. J.: *Determination and Use of Stability Constants*, 2nd ed., VCH Publishers, Texas University, 1992.

E. John and K. Kania (Institute of Chemistry, Silesian University, Katowice, Poland): Stability of Simple Complexes Cu(II)-Carboxylic Acids and Mixed Complexes Cu(II)- 1,10-Phenanthroline-Carboxylic Acids

The stabilities of mixed complexes Cu(phen)L^+ (where L⁻ is acetic, propionic, butyric, valeric, phenylacetic and cyclohexylacetic acid anion) have been determined spectrophotometrically and compared with that of simple CuL^+ complexes.

3.06 SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TUNGSTEN BY MEANS OF 23,7-TRIHYDROXYPHENYLFLUORONE AND BENZYLDODECYLDIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

KRYSTYNA KANIA and EWA JOHN

Institute of Chemistry, Silesian University, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland

An important place among reagents for the determination of tungsten is taken by phenylfluorone and its derivatives. Phenylfluorone reacts with tungsten ions to form coloured complex, weakly soluble in water¹. To enable to use this reaction in spectrophotometric measurements protective colloids or ethyl alcohol are added to enhance the solubility of the phenylfluorone complex². In such procedure it is advantageous to add surfactants³⁻⁷ which increase the solubilisation of fluoronates, displace complexing equilibrium in more acid medium and considerably enhance the reaction sensitivity.

The aim of this investigation was to study the conditions governing the formation of the tungsten chelate with 2,3,7-trihydroxy-9-phenyl-6-fluorone (PF) in the presence of benzyl dodecyl dimethyl ammonium bromide (BDMA) as surfactant and to use this reaction for spectrophotometric determination of tungsten.

Prior to the developing of a spectrophotometric method for tungsten determination, the pH range in which a coloured complex is formed was established. For this purpose, absorption curves were plotted for solution of various acidities containing tungsten, PF and BDMA. These curves show that tungsten reacts with phenylfluorone forming complex with absorption maximum at 515 nm. The optimum pH range lies in the interval 0.9-1.3. Maximum colour intensity is reached in 10 minutes and the absorbance of the solution does not change for 2 hours. The relation between absorbance and concentrations of phenylfluorone and benzyl dodecyl dimethyl ammonium bromide was studied. It was established that the highest absorbance was obtained with PF concentration of $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ and BDMA concentration of $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

The calibration curve was plotted in the concentration range of tungsten from 0.02 to 0.28 $\mu\text{g. ml}^{-1}$. From 0.5 to 7.0 ml of tungsten solution with concentration $1 \mu\text{g.ml}^{-1}$ were introduced into 25 ml volumetric flasks. To each flask

were added 4 ml of $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PF solution (in methanol), 7 ml of 0.1 mol.l^{-1} BDMA solution, 2.5 ml of 1.0 mol.l^{-1} HCl solution and filled up with redistilled water. Absorbance was measured after 10 minutes at 515 nm in 5 cm cuvettes relative to blank test. The molar absorptivity ϵ was found to be $1.30 \cdot 10^5$ and correlation coefficient 0.999.

The influence of the interfering ions was examined. It was found that tungsten can be determined in the presence of 1000-fold excess of metals of groups I and II, Cu(II), Zn, Ni, Mn(II), Pb(II), Co, B, Sc, U(VI), In, V(IV), NH_4^+ , SO_4^{2-} and ascorbic acid. The determination is not inhibited by the presence of 100-fold excess of Fe(II), Al, Ga, Cr(III), Cd, As(III), acetates as well as citrates, 10-fold excess of Fe(III), Hg(II), Ag, Bi, F^- , EDTA and oxalates. The determination is inhibited by the presence of Sn(IV), Sb(III), V(V), Zr, Ge, Mo(VI) and Cr(VI) in mass concentration equal to tungsten concentration.

REFERENCES

1. Nazarenko V. A., Antonovich V. P.: *Trioxylfluorony*, Nauka, Moscow 1973.
2. Poluektova E. N., Nazarenko V. A.: *Zh. Anal. Khim.* 79,856(1964).
3. Nazarenko V. A., Antonovich V. P., Veshikova N. A.: *Talanta* 34, 215 (1987).
4. Fang G., Zhang H., Jiang Y., Dai R.: *Fenxi Huaxue* 75, 1013(1987).
5. Wang B., Chen S., Huaxue-Xuebao: 47, 84 (1989).
6. Qiu X., Qian F., Shi L., Li Z.: *Fenxi Shiyanshi* 77, 21 (1992).
7. Ni Y. N., Wan C. H.: *Anal. Lett.* 28, 2239 (1995).

K. Kania and E. John (*Institute of Chemistry, Silesian University, Katowice, Poland*): **Spectrophotometric Determination of Tungsten by Means of 2,3,7-Trihydroxyphenylfluorone and Benzyl dodecyldimethylammonium Bromide**

Spectrophotometric determination of tungsten by the reaction with phenylfluorone and benzyl dodecyldimethylammonium bromide has been elaborated. In the 0.1 mol l^{-1} HCl the complex shows the absorption maximum at 515 nm. Molar absorptivity is $1.30 \cdot 10^5$. Tungsten can be determined in the range $0.02 - 0.28 \text{ mg.ml}^{-1}$.

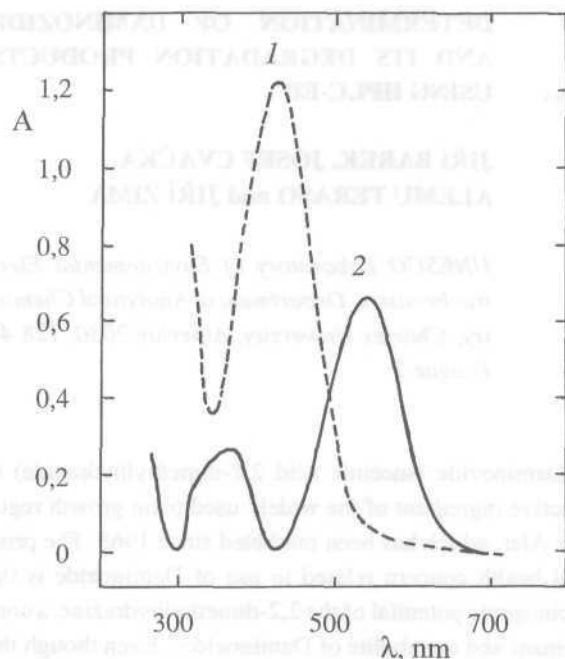
3.07 ŠTÚDIUM MOŽNOSTI SPEKTROFOTOMETRICKÉHO STANOVENIA Zn(II) S 3-(2'-HYDROXYFENYL)IMINOXINDOLOM¹

ALEXANDER HUDÁK
a ADAM KOŠTURIÁK

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika

Štúdiu komplexotvorných vlastností 3-(2'-hydroxyfenyl)iminoxindolu sa doteraz venovala iba malá pozornosť. V práci² sa uvádza, že roztok tohto činidla v metanole reaguje s niektorými kationmi prechodných kovov za vzniku farebných chelátových zlúčenín. Vznik chelátovej zlúčeniny 3-(2'-hydroxyfenyl)iminoxindolu s kationom Zn^{2+} v 95% (obj.) metanolicom roztoku je charakterizovaný absorpčnými pásmi nachádzajúcimi sa pri $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}$ a $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$. Elektronové absorpčné spektrum samotného organického činidla pri týchto vlnových dĺžkach nemá výrazné absorpčné maximum a jeho absorbancia je nízka. To dáva reálne predpoklady pre využitie tohto činidla na spektrofotometrické stanovenie zinku. Preto cieľom tejto práce bolo preskúmať možnosť použitia 3-(2'-hydroxyfenyl)iminoxindolu na spektrofotometrické stanovenie zinku a nájsť optimálne podmienky stanovenia.

Sledovanie reakčných podmienok priameho spektrofotometrického stanovenia zinku s 3-(2'-hydroxyfenyl)iminoxindolom v modelových vzorkách ukázalo, že najvhodnejším prostredím pre tvorbu komplexnej zlúčeniny je 80 % (obj.) roztok metanolu obsahujúci amoniakálny tlmivý roztok. Maximálna hodnota absorbancie komplexnej zlúčeniny je pri pH 8,0-8,4 a vlnovej dĺžke $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$, ($\log e = 4,4$), (obr. 1). Na základe získaných experimentálnych výsledkov bola vypracovaná metodika, ktorá umožňuje stanovenie Zn(II) v rozsahu 1 až 80 μg , pri hrúbke absorbujúcej vrstvy 0,5 až 5,0 cm, v objeme 10 ml roztoku. Metódou mólových pomerov bol určený počet ligandov ($n = 2$), viazaných v chelátovej zlúčenine. Z potenciometrických meraní acidobázických rovnováh činidla vyplynulo, že v zásaditom prostredí dochádza k disociácii atómu vodíka hydroxylovej skupiny 3-(2'-hydroxyfenyl)iminoxindolu v polohe 2'. V dôsledku blízkosti atómu kyslíka izatínového kruhu v polohe 2 a hydroxylovej skupiny v polohe 2', dochádza ku koordináciám atómu zinku, čím vzniká chelátový cyklus.



Obr. 1. Elektronové absorpčné spektrá 3-(2'-hydroxyfenyl)-iminoxidolu a jeho chelátu s Zn(II) v amoniakálnom tlmi-
vom roztoku s pH = 8,2. Hrúbka absorbujúcej vrstvy 1 = 1 cm; 1 - c = 5.10⁻⁴ mol.dm⁻³ 3-(2'-hydroxyfenyl)iminoxidol, 2 - roz-
tok 1 + 20 µg Zn(II)

LITERATURA

1. Grant č. 1/3231/96, Grantová agentúra VEGA SR
2. Hudák A., Košturiak A., Meluch P., v zborníku 49. zjazdu chemických spoločností, str. 201. Bratislava 1995.

A. Hudák and A. Košturiak (*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, P. J. Šafarík University, Košice, Slovak Republic*): **The Study of the Spectrophotometric Determination of Zn(II) with 3-(2'-Hydroxyphenyl) iminoxindole**

The reaction of Zn(II) with 3-(2'-hydroxyphenyl)iminoxidole has been studied in various media and wide concentration range. The methanol solution of reagent and ammonia buffer of pH 8.1-8.3 were found to be the best of all examined media. 3-(2'-Hydroxyphenyl) iminoxindole may be used for the determination of Zn(II) in the range of 0.1-8 µg .ml⁻¹.

3.08 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENIE MIKROMNOŽSTIEV ANTIMÓNU S KRYŠTÁLOVOU VIOLEŤOU V KOVOCH, ZLIATINÁCH A NIEKTORÝCH REAGENCIÁCH¹

ALEXANDER HUDÁK, ADAM
KOŠTURIK, PAVOL MELUCH
a KATARÍNA REIFFOVÁ

*Katedra fyzikálnej a analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67
Košice, Slovenská republika*

V tejto práci sa optimalizovali reakčné podmienky známej farebnej reakcie (SbCl₆)⁻ s kationom kryštálovej violeť, pre citlivé stanovenie antimónu v kovyoch, zliatinách a niektorých reagensoch. Asociát (SbCl₆)⁻ s kationom kryštálovej violeť je dobre extrahovateľný do toluénu (λ_{max} = 610 nm) alebo *n*-amylacetátu (λ_{max} = 590 nm). Optimalizácia reakčných podmienok ukázala, že stanovenie Sb(V) je výhodné uskutočniť v roztoku HCl s koncentráciou 1 až 3 mol.dm⁻³. Pri vyššej koncentracii HCl nedochádza k extrakcii iónového asociátu do organickej fázy a pri nižších koncentraciách sa do organickej fázy extrahuje nadbytok kationu kryštálovej violeť. Za uvedených podmienok bol pre stanovenie antimónu vypracovaný postup založený na jeho priamej extrakcii z analyzovaného roztoku. Závislosť absorpcie roztoku od množstva Sb(V) pri obsahu 0,5 až 35 µg Sb v objeme 10 cm³ organickej fázy, v kyvete s hrúbkou 4 cm vyjadruje priamka (I):

$$A_v = (0,3461 \pm 0,0013)m_{Sb} + (0,01442 \pm 0,0163) \quad (I)$$

$$N = 55, u = 11, r = 0,9985, ZA^2 = 0,6955$$

kde *A* je absorpcia, *m* je množstvo Sb v µg, Σ *A*² je suma štvorcov odchýliek, *u* je počet „uzlov“ a *N* je celkový počet meraní. Postup bol verifikovaný na štandardných roztokoch, vzorkách a reálnych materiáloch. Výsledky stanovenia mikromnožstiev Sb(V) v niektorých vzorkách sú uvedené v tabuľke I.

Trifenylnmetánové farbivá, do skupiny ktorých patrí aj kryštálová violeť, sústreďujú na seba v súčasnosti pozornosť aj preto, že vo svojich molekulách obsahujú nespárovaný elektrón a môžu sa využiť na prípravu novej triedy magnetických materiálov, organických magnetik³.

Tabuľka I
Niektoré výsledky spektrofotometrického stanovenia mikromnožstiev Sb(V) s kryštálovou vioľou

Materiál	Navážka [mg]	Množstvo	
		analyzované [µg]	stanovené [µg]
Cu 5N	5000	30	a
Mosadz č. 315	500	25	a
Oceľ č. 166	100	35	35,4 ± 1,3
Liatina č. 210	20	28	28,2 ± 1,1
Fe-Ni-Sb	300	30	9,8 ± 0,9
Železo 6N	700	0	2,4 ± 0,9
ZnSO ₄ p.a.	2000	20	20,7 ± 0,9
NiSO ₄ p.a.	2000	10	9,8 ± 0,66

a - výsledky neboli dostatočne reprodukovateľné

LITERATURA

1. Grant č. 1/3231/96, Grantová agentúra VEGA SR
2. Večeřa Z., Bieber B.: *Slévarensví II*, 272 (1963).
3. Iwamura H.: *J. de Phys.* 49, 813 (1988).

A. Hudák, A. Košťuriak, P. Mel'uch and K. Reiffová
(*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, P. J. Šafarik University, Košice, Slovak Republik*): **Spectrophotometric Determination of Low Amounts of Antimony with Crystal Violet in Metals, Alloys and some Reagents**

The known colour reaction of $(\text{SbCl}_6)^-$ with crystal violet was used for sensitive spectrophotometric determination of Sb(V) in various metallic materials and reagents. The maximum absorbance values of the ionic associate of antimony with crystal violet measured at $\lambda = 590$ nm were reached in 1-3 mol.l⁻¹ HCl solution.

3.09 DETERMINATION OF DAMINOZIDE AND ITS DEGRADATION PRODUCTS USING HPLC-ED¹

**JIŘÍ BAREK, JOSEF CVAČKA,
ALEMU TERASO and JIŘÍ ZIMA**

UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Department of Analytical Chemistry, Charles University, Albertov 2030, 128 40 Prague 2

Daminozide (succinic acid 2,2-dimethylhydrazide) is an active ingredient of the widely used plant growth regulator Alar, which has been marketed since 1963. The principal health concern related to use of Daminozide is the carcinogenic potential of the 2,2-dimethylhydrazine, a contaminant and metabolite of Daminozide². Even though the determination of Daminozide was and is being carried out using GC or spectrophotometric methods^{3,4}, no methods have been reported so far concerning its determination by HPLC. GC and/or spectrophotometric methods are based on hydrolysis of Daminozide to 2,2-dimethylhydrazine, and in consequence, there might be uncertainty whether the whole amount of Daminozide is hydrolysed or not. Moreover, this approach does not allow to determine Daminozide in the presence of 2,2-dimethylhydrazine as its degradation product. Therefore, we have developed an analytical method for the determination of Daminozide in the presence of 2,2-dimethylhydrazine by reversed-phase high-performance liquid chromatography. We have found that spectrophotometric detection at 210 nm is not sensitive enough for practical purposes (limit of detection around 1.10⁻⁴ mol.l⁻¹ for 2,2-dimethylhydrazine and 5.10⁻⁵ mol.l⁻¹ for Daminozide). However, voltammetric detection on glassy carbon fibre working electrode⁵ at + 1.4 V vs Ag/AgCl reference electrode is more sensitive (limit of detection around 5.10⁻⁶ mol.l⁻¹ for 2,2-dimethylhydrazine and 2.10⁻⁶ mol.l⁻¹ for Daminozide). The influence of pH, ionic strength and organic modifier on retention characteristics of Daminozide and 2,2-dimethylhydrazine were investigated using C18 and -CN chemically modified columns. Optimum separation at C18 column (Separon SGX, 150 x 3.3 mm, 5 µm, Tessek, Praha) was achieved using Britton-Robinson buffer pH 5 containing 5.10⁻⁴ mol.l⁻¹ triethylamine as a mobile phase. Under these conditions the retention time of Daminozide was 4.8 min and of 2,2-di-

methylhydrazine 7.4 min. At -CN chemically modified column (LC-CN Separon SIX 150 x 3.3 mm, 5 μ m, Tessek, Praha) optimum separation was achieved using Britton-Robinson buffer pH 5 as a mobile phase (retention time of Daminozide was 4.4 min and of 2,2-dimethylhydrazine 7.7 min.). The same mobile phase in combination with -NH₂ chemically modified column (Lichrosorb -NH₂, 150 x 3.3 mm, 5 mm, Merck, Darmstadt) gave retention time of Daminozide 8.6 min and of 2,2-dimethylhydrazine 3.8 min. Hence the order of elution of Daminozide and 2,2-dimethylhydrazine was reversed.

REFERENCES

1. Grant No. FRVŠ 1230/1997, Czech Ministry of Education.
2. Wright D.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. 70, 718 (1987).
3. Holdová K., Hajšlová J., Kocourek V., Mišková H.: Potr. Vedy. 77, 99 (1993).
4. Dozier W. A., Rymal K. S., Knowles J. W., Pitts J. A., Reed R. B.: J. Food Protection 48, 1058 (1985).
5. Štulík K., Pacáková V., Podolák M.: J. Chromatogr. 298, 225 (1984).

J. Barek, J. Cvačka, A. Teraso and J. Zima (Department of Analytical Chemistry, Charles University, Prague): **Determination of Daminozide and Its Degradation Products Using HPLC-ED**

The chromatographic behaviour of Daminozide and 2,2-dimethylhydrazine was studied using RP HPLC and the influence of pH, ionic strength and organic modifier on their retention characteristics was described. Optimum conditions for voltammetric detection of the above mentioned substances and for HPLC determination of Daminozide in the presence of 2,2-dimethylhydrazine were found.

3.10 HPLC STANOVENÍ GLYKOSIDŮ SILYBINU V BIOLOGICKÝCH MATERIÁLECH¹

PAVEL KOSINA^a, JIŘÍ KUBISCH^b
a **DANIELA WALTEROVÁ^a**

^aÚstav lékařské chemie, Lékařská fakulta Univerzity Palackého, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, ^bMikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20 Praha

Silybin, hlavní složka silymarinu, extraktu ze semen *Silybum marianum*, patří k respektovaným hepatoprotektivům^{2,3}. Jeho glykosidy, β -glukosid, β -galaktosid, β -laktosid a β -maltosid, byly připraveny v nedávné době a jsou farmakologicky testovány. Pro stanovení silybinu v biologickém materiálu (dále BM) byly popsány HPLC metody, využívající k jeho presepaci extrakci do diethyletheru nebo extrakci na pevné fázi⁴⁻⁵. Pro stanovení glykosidů silybinu v BM nebyla dosud žádná analytická metoda publikována.

Cílem práce bylo vypracovat HPLC metodu stanovení glykosidů silybinu v krevní plazmě a jaterním perfuzátu. Extrakce do organického rozpouštědla (0,1 M citrátový pufr pH 4, diethylether)⁵, měla návratnost pouze 65-75 % pro silybin, glykosidy silybinu byly extrahovatelné do 25 %. Pro přečištění glykosidů z BM jsme použili extrakci na pevné fázi (SPE). Pro SPE glykosidů byly srovnány sorbenty Separcol SI C₁₈, Amberlite XAD-2 a SM-2 (Bio-Rad). Sorpční kolonky byly kondicionovány methanolem a vodou. Perfuzát i plazma, obsahující glykosidy, byly zředěny před vnesením na sorpční kolonku vodou nebo acétátovým, případně citrátovým pufrem o pH 4 v poměru 1 : 50. Eluce analytů byla prováděna MeOH a acetonem. Eluát byl po odpaření rozpuštěn ve směsi MeOH-H₂O-CH₃COOH 60 : 30 : 10 (100 μ l) a nastříknut (20 μ l) na HPLC kolonu (250/4 Nucleosil 100-5 C₁₈AB, předkolona 11/4 stejný sorbent). Stanovení bylo provedeno v gradientu mobilní fáze (složka A obsahovala MeOH-H₂O-CH₃COOH v poměru 370 : 630 : 5, složku B tvořil MeOH) při průtoku 0,6 ml.min⁻¹, teplotě 30 °C a s UV detekcí při 290 nm. Uvedené podmínky umožňují stanovení glykosidů silybinu i jejich diastereoisomerů *a* a *b*. Retenční časy látek (*t_R* v min) jsou: silybin *a* 18,7, *b* 19,5; (3-galaktosid *a* 15,1, *b* 16,0; β -glukosid *a* 15,3, *b* 16,2; β -laktosid *a* 14,4, *b* 15,1; β -maltosid *a* 14,8, *b* 15,5. Návratnost silybinu a β -galaktosidu silybinu ze simulovaných vzorků z perfuzátu a krevní plazmy uvádí pro koncentrační rozmezí 1 až 50 μ g.ml⁻¹, (n = 10) tabulka I. Výtěžky extrakce z perfuzátu se pro

Tabulka I

Návratnost silybinu (SB) a β -galaktosidu silybinu (SBG) z perfuzátu a krevní plazmy [%]

Sorbent / Analyt		Perfuzát			Krevní plazma		
		H ₂ O	A	C	H ₂ O	A	C
XAD2	SB	72,2 ± 5,4	62,8 ± 4,0	68,5 ± 5,2	6,8 ± 2,5	48,4 ± 3,2	39,0 ± 5,6
	SBG	86,2 ± 4,5	86,2 ± 3,9	65,3 ± 4,3	7,1 ± 2,2	48,3 ± 4,5	34,7 ± 5,2
SM2	SB	27,8 ± 4,6	70,8 ± 4,6	59,3 ± 3,6	16,1 ± 2,6	54,2 ± 5,9	18,6 ± 4,6
	SBG	24,7 ± 3,4	68,8 ± 5,4	69,8 ± 4,6	17,6 ± 3,6	49,8 ± 8,2	24,2 ± 5,1
C18	SB	98,1 ± 4,0	97,8 ± 3,6	100,0 ± 3,8	17,2 ± 3,0	80,4 ± 5,8	78,5 ± 6,1
	SBG	99,2 ± 5,7	100,7 ± 4,8	98,8 ± 4,4	31,7 ± 4,1	79,0 ± 4,7	70,9 ± 8,6

A - acetátový pufr (pH 4); C - citrátový pufr (pH 4)

ostatní glykosidy na C₁₈ sorbentu pohybovaly od 95,2 do 101,3 % (SD 3,9-5,3 %), návratnost z krevní plazmy při použití acetátového pufru a sorbentu C₁₈ byla 74,9-93,2 % (SD 4,2-8,8 %). Pro extrakce z perfuzátu lze sorbenty regenerovat MeOH a acetonem, při extrakcích z plazmy nejsou sorbenty pro opakované analýzy použitelné.

Nejlépeším purifikačním postupem je extrakce sorbentem Separcol SI C₁₈ po naředění vzorku biologického materiálu 0,1 M acetátovým pufrům o pH 4. Použití pufru je nezbytné při analýzách krevní plazmy, pro extrakce z perfuzátu způsob ředění není podstatný.

LITERATURA

- Grant č. 2709-3, IGA MZ ČR; Grant PP-Z1/13/97, MPO ČR.
- Morazzoni P., Bombardelli E.: *Fitoterapia* 66, 3 (1995).
- Jegorov A.: *Chem. Listy* 90, 859 (1996).
- Morazzoni P., Montalbetti A., Malandrino S., Pifferi G.: *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* 18, 289 (1993).
- Rickling B., Hans B., Kramarczyk R., Krumbiegel G., Weyhenmeyer R.: *J. Chromatogr.* 670, 267 (1995).

P. Kosina^a, J. Kubisch^b and D. Walterová^a (^a*Institute of Medical Chemistry, Faculty of Medicine, Palacky University, Olomouc*, ^b*Institute of Microbiology, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **HPLC Determination of Silybine Glycosides in Biological Fluids**

HPLC method for silybin glycosides determination in blood plasma and liver perfusate was optimized. Maximum recovery was achieved using solid phase extraction of acidified sample on Separcol SI C₁₈ as a pre-separation step.

3.11 FRAKCIONACE PŮDNÍCH BITUMENŮ SLOUPCOVOU CHROMATOGRÁFIÍ. I. SLOŽENÍ *n*-HEXANOVÉ FRAKCE

FRANTIŠEK NOVÁK^a, VLADIMÍR MACHOVIČ^b a VLADISLAV KUBELKA^b

^a*Ústav půdní biologie AV ČR, Na sádkách 7, 370 05 České Budějovice*, ^b*Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6*

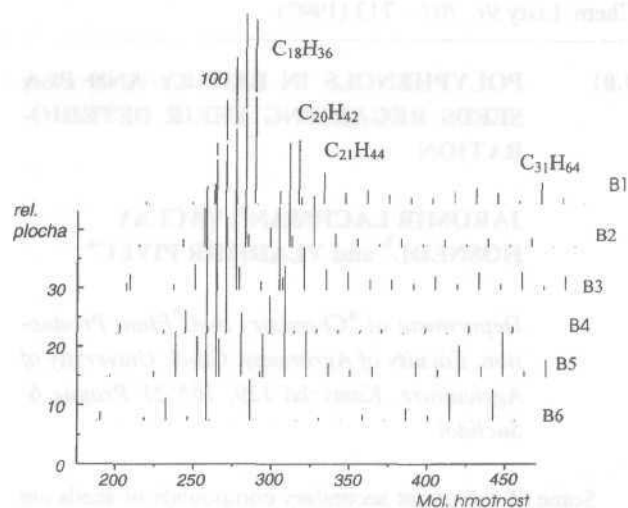
Bitumeny B1–B6, získané extrakcí směsí ethanol + benzen (1:1) z jednotlivých horizontů půdy horského smrkového porostu na Boubíně^{2,3} (Šumava), byly frakcionovány pomocí sloupcové chromatografie. Vzorek 0,2–0,4 g bitumenu byl rozpuštěn v chloroformu a předadsorbován na 1 g silikagelu. Po odpaření rozpouštědla byl takto upravený vzorek nanesen na kolonu tvořenou cca 20 g plně aktivovaného silikagelu (Kiesegel 60, Merck, zrnitost 0,063–0,200 mm, aktivace 15 hod. při 150 °C) smočeného *n*-hexanem. K získání alifatické frakce byl použit *n*-hexan, výtěžek se pohyboval mezi 0,8–3,0 %. Získané bezbarvé olejovité kapaliny B11–B61 byly analyzovány na plynovém chromatografu HP 5890 II s MS detektorem 5971 za použití kolony DB5 s teplotním programem od 60 do 300 °C se vzestupem teploty 8 °C·min⁻¹. Teplota nástřiku byla 250 °C.

V alifatické frakci bitumenů bylo stanoveno celkem 25 uhlovodíků s molekulovými hmotnostmi 182–464 a počtem atomů C v molekule od 13 do 33. Relativní zastoupení jednotlivých látek je uvedeno v tab. I, vzájemné srovnání umožňuje obr. 1. U všech vzorků výrazně převažoval obsah oktadecenu (51–83 %), výrazné bylo zastoupení uhlovodí-

ků $C_{16}H_{34}$ (2,3-4,2 %), $C_{17}H_{36}$ (0,6-3,6 %), $C_{20}H_{42}$ (0,5-11,3 %), $C_{21}H_{44}$ (0-9,6 %), $C_{22}H_{46}$ (až 4,0%), $C_{27}H_{56}$ (0,7-1,6 %) , $C_{29}H_{60}$ (0,9-3,5 %), a $C_{31}H_{64}$ (0,9-4,1 %). U sloučenin s více než 20 atomy C byl u frakcí ze všech studovaných horizontů zpravidla zjištěn podstatně vyšší obsah uhlovodíků s lichým počtem atomů C než byl obsah sousedního uhlovodíku se sudým počtem atomů C (srv. obr. 1).

Tabulka I
Zastoupení sloučenin v alifatické frakci bitumenů B1-B6 stanovené hmotnostní spektroskopií

	Vzorek						
	B11	B21	B31	B41	B51	B61	
Výtěžek [%]	2,24	0,99	1,36	2,02	2,95	0,82	
Sloučenina	MH	Zastoupení [%]					
$C_{13}H_{26}$	182	0,23	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00
$C_{13}H_{28}$	184	0,00	0,29	1,63	1,40	0,15	1,10
Sesquiterpeny	204	0,00	0,54	1,13	0,52	0,27	0,58
$C_{15}H_{32}$	212	0,23	0,87	0,56	0,37	0,46	0,41
$C_{16}H_{34}$	226	2,32	4,18	2,62	3,28	3,88	3,00
$C_{17}H_{36}$	240	1,43	3,25	1,81	0,89	3,54	0,56
$C_{18}H_{36}$	252	68,47	62,44	59,34	83,17	50,94	78,13
$C_{19}H_{40}$	254	0,00	1,35	2,30	0,00	3,28	0,00
$C_{19}H_{42}$	268	1,55	2,06	0,88	0,00	5,54	0,00
$C_{20}H_{42}$	280	7,54	11,17	8,53	5,29	0,48	5,34
$C_{20}H_{44}$	282	0,78	1,21	1,31	0,00	3,73	0,00
$C_{21}H_{44}$	296	3,65	5,47	4,38	0,31	9,60	0,00
$C_{22}H_{46}$	310	1,32	1,47	2,09	0,60	3,98	0,00
$C_{23}H_{48}$	324	1,53	0,88	1,80	0,42	1,18	0,36
$C_{24}H_{50}$	338	1,07	0,28	1,05	0,36	0,56	0,00
$C_{25}H_{52}$	352	0,72	0,90	1,00	0,50	0,85	0,73
$C_{26}H_{54}$	366	0,67	0,27	0,63	0,00	0,00	0,00
Dioktylfталát	378	0,55	0,33	0,28	0,40	0,43	0,00
$C_{27}H_{56}$	380	1,42	0,74	1,35	0,67	1,27	1,56
$C_{28}H_{58}$	394	1,86	0,28	0,56	0,00	0,56	0,66
$C_{29}H_{60}$	408	1,21	0,91	1,81	0,99	2,72	3,51
$C_{30}H_{62}$	422	0,31	0,22	0,60	0,00	0,86	0,00
$C_{31}H_{64}$	436	2,46	0,89	1,79	0,86	3,83	4,06
$C_{32}H_{66}$	450	0,66	0,00	0,45	0,00	0,45	0,00
$C_{33}H_{68}$	464	0,00	0,00	1,39	0,00	1,46	0,00



Obr. 1. Relativní zastoupení uhlovodíků v n-hexanové frakci bitumenů B1-B6 (sesquiterpeny a dioktylfталát nejsou zahrnuty). Hodnoty vztaheny k oktadecenu (= 100)

LITERATURA

1. Grant č. 206/94/0832, Grantová agentura ČR
2. Novák F., v knize: *Study of forest ecosystems and their damage* (Matějka K., ed.), str. 147. IDS Praha 1995.
3. Novák F., Machovič V., Novotná M., Pavlíková H., ve *Zbor. příspěvků 49. ZCHS Bratislava*, str. 196. STU Bratislava 1995.

F. Novák^a, V. Machovič^b and V. Kubelka^b (^aInstitute of Soil Biology, AS CR, České Budějovice, ^bInstitute of Chemical Technology, Prague): **Fractionation of Soil Bitumens by Column Chromatography. I. Composition of the n-Hexane Fraction**

The soil bitumens, isolated from different horizons of mountain spruce soil, were fractionated by column chromatography. 25 hydrocarbons were detected in the n-hexane fractions using GC-MS. Their molecular weight was in the range 182-464, the prevailed compound was octadecene (51-83%).

4.01 POLYPHENOLS IN BARLEY AND PEA SEEDS REGARDING THEIR DETERIORATION

JAROMÍR LACHMAN^a, VÁCLAV HOSNEDL^b and VLADIMÍR PIVEC^a

Department of^a Chemistry and^b Plant Production, Faculty of Agronomy, Czech University of Agriculture, Kamýcká 129, 165 21 Prague 6-Suchdol

Some of important secondary compounds of seeds are polyphenols that play role in defense system and in the delicate mechanism of oxygen control and its access to seed embryo². In respect to the composition of polyphenolic complex of barley seeds causing their strong antioxidant activity³ and the involvement of activated oxygen in the drought-induced damage of pea nodules and the interest in pro-oxidant factors, antioxidant enzymes and markers of oxidative damage⁴, we have chosen in this study¹ barley grains and pea seeds for the investigation of polyphenol changes caused by AAT (accelerated ageing test⁵). There were investigated changes in total polyphenol content and catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenols caused by AAT with increased temperature and moisture in three barley and three pea cultivars from two different localities. The total polyphenols were determined by means of Folin-Ciocalteu reagent, catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenols with *p*-dimethylaminocinnamaldehyde. The process of deterioration caused increase both total polyphenols and catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenols (Tab. I). There were great differences in the total polyphenol contents in barley grains (103.881 mg in 100 g fresh matter) and in pea seeds (32.552 mg in 100 g fresh matter). High differences were in the catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenols, where in pea are these compounds manifested only in negligible amounts (0.717 mg/100g fresh matter) meanwhile in barley grains their average content was much higher (54.985 mg/100 g fresh matter). Increase of these compounds in barley grains and pea seeds after accelerated ageing treatment was comparable - 37.22 % rel. of total polyphenols in barley grains and 47.71 % rel. in pea seeds, resp., the corresponding values of catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenols were in barley grains

14.09 % rel. and 10.52 % rel., resp. There were significant differences in total polyphenols contents and catechol, resorcinol and phloroglucinol contents among barley and pea cultivars and localities where the plants were cultivated. In the barley variety „Forum” the total polyphenol content was 96.816 mg/100g and in the variety „Akcent” 115 mg total polyphenols/100 g, in the pea varieties „Komet” and „Lantra” the corresponding contents were 31.716 mg/100g and 33.556 mg/100g, resp. In comparison with the locality and environmental conditions the effect of genotype was lesser. In the barley samples the average total polyphenol content from the locality Krásné údolí was 88.443 mg/100g and from the Chrlice locality 119.319 mg/100g, resp.; the corresponding values of catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenols were 51.075 and 58.896 mg/100g, resp. Similarly in the pea samples the average total polyphenol content from the Chrlice locality was 30.886 mg/100g and from Staňkov locality 34.218 mg/100g, for catechol, resorcinol and phloroglucinol the corresponding values were 0.832 and 0.601 mg/100g. Obtained values confirm high antioxidative efficiency of polyphenol complex of barley grains. In the barley seeds antioxidant efficiency is caused mainly by flavan-3-ols and flavan-3,4-diols, resp. (more than 85 %), i.e. with galliccatechol and (-)-epicatechol and with leucoanthocyanidins of procyanidin and prodelphinidin type which could be converted by oxidation to anthocyanidins or condense to high molecular weight phlobaphene and condensed tannin fractions. Galliccatechol could originate by the (-)-epicatechol oxidation (hydroxylation), prodelphinidin from procyanidin. 10 % of the total polyphenol content form phenolcarboxylic acids: *p*-hydro-

Table I

Average total polyphenol content (TP) and the catechol, resorcinol and phloroglucinol type polyphenol content (CRP) in the barley grains and the pea seeds in controls and after AAT

Crop	Average Content [mg/100 g fresh matter]	
	TP	CRP
Barley control	103.881	54.985
Barley deteriorated	138.322	62.052
Pea control	32.552	0.717
Pea deteriorated	46.665	0.799

xybenzoic acid (its hydroxylation leads to gallic acid and esterification to *m*-galloyl gallic acid), vanillic acid, *o*-hydroxycinnamic acid, ferulic acid, sinapic acid and chlorogenic acid. The increase of polyphenolic content after the deterioration of seeds could be caused partially by changes in enzymic activity and partially by hydrolytic processes in respect to higher moisture and temperature effect. In the pea seeds are stepwise oxidized flavone and flavonol glycosides and pterocarpanes.

J. Lachman^a, V. Hosnedl^b and V. Pivec^a (Department of ^aChemistry and ^bPlant Production, Faculty of Agronomy, Czech University of Agriculture, Prague): **Polyphenols in Barley and Pea Seeds regarding their Deterioration**

Polyphenol content changes caused by accelerated ageing test were investigated in barley grains and pea seeds.

REFERENCES

1. Grant No.521/96/0616, Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic.
2. Boesenwinkel F. D., Bouman F., in: *Seed Development and Germination* (Kigel J., Galili G., N. Y., ed.). Marcel Dekker, Inc., Basel, Hong Kong 1995.
3. Maillard M. N., Soum M. H., Boivin P., Berset C: *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.* 29, 238 (1996).
4. Gogorcena Y., Iturbe-Ormaetxe I., Escuredo P. R., Becana M.: *Plant Physiol.* 108, 753 (1995).
5. Te Krony D.M.: *Accelerated ageing test ISTA. Seed Vigor Testing Handbook.* AOSA 1995.

4.02 ASKORBÁT-NITRÁTOVÝ INDEX - FAKTOR CHARAKTERIZUJÍCÍ KVALITU ZELENINY

JAROMÍR LACHMAN, VLADIMÍR PIVEC a MATYÁŠ ORSÁK

Katedra chemie, Agronomická fakulta, Česká zemědělská univerzita, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6-Suchdol

Byly stanoveny hodnoty obsahu nitrátů metodou ISE¹ a askorbové kyseliny metodou diferenční pulsní polarogra-

fie ve vybraných druzích zeleniny z lokality Suchdol a výsledky byly porovnány s průměrnými hodnotami uváděnými v literatuře^{2,4}. Z výsledků byl vyjádřen askorbát-nitrátový index $I_{AN} = \text{mg askorbové kys.} / \text{mg nitrátů v kg zeleniny}$ jako kvalitativní ukazatel hodnocení zeleniny. Čím je hodnota askorbát-nitrátového indexu větší, tím je zelenina příznivější pro lidskou výživu, neboť obsahuje relativně menší množství nitrátů a je bohatší vitamínem C. L-Askorbová kyselina potlačuje nitrosací reakce² a působí inhibičně na tvorbu meřhemoglobinu. Její pravidelný příjem zabraňuje vzniku karcinogenních nitrosaminů. Při poměru askorbát-nitrátového indexu > 2 nedochází ke vzniku N-nitrososloučenin a zelenina s tímto poměrem obsahu askorbové kyseliny a nitrátů je nutričně velmi příznivá⁵. Askorbát-nitrátový index byl vyjádřen z dostupných údajů pro 44 druhů zeleniny a jeho hodnoty porovnány s hodnotami získanými z lokality Suchdol (tab. I).

Tabulka I

Průměrný obsah askorbové kyseliny a nitrátů a askorbát-nitrátový index ve vybraných druzích zeleniny a bramborách z lokality Suchdol

Zelenina	Průměrný obsah [mg.kg ⁻¹]		Askorbát-nitrátový index
	vitamínu C	nitrátů	
Rajče	287	20,5	14,00
Kapusta	1 068	256	4,17
Mrkev	66,25	50	1,33
Květák	637,5	614	1,04
Kedluben	490	486	1,01
Zelí hl. bílé	388,5	681	0,57
Brambory	161,5	317	0,51
Ředkvičky	210,5	599	0,35
Salát hlávkový	103	3 173	0,03

Z hlediska velikosti askorbát-nitrátového indexu I_{AN} lze zeleninu rozdělit do 3 skupin:

- 1) < 0,5 (riziková skupina): hlávkový salát (0,05) < mrkev (0,23) < ředkvičky (0,14) < kedlubny (0,44)
- 2) 0,5-1,0 (průměrná skupina): zelí (0,68) < brambory (0,96)
- 3) > 1,0 (příznivá skupina): květák (1,07) < kapusta (1,42) < rajčata (4,38).

Největší hodnoty I_{AN} dosahuje paprika (21,92), růžičková kapusta (4,55), chřest a hrách (4,39), rajče (4,23), pažitka (2,95), nejmenší hodnoty má hlávkový salát (0,05), rebarbora (0,06), červená řepa a čekanka (0,07) a ředkev setá bílá (0,10).

LITERATURA

1. Lachman J., Divišová E., Marek Z., Babička L., Řeháková, V.: Sborník VŠZ Praha, AF, řada A 49, 67 (1988).
2. Prugar J., Prugarová A.: *Dusičnany v zelenině*. Příroda, Bratislava 1985.
3. Rooma M. J., Kann E. M.: *Vopr. Pitan.* 4, 54 (1993).
4. Dejonckheere W., Steurbaut W., Drieghe S., Verstraeten R., Braeckman H.: *Microbiol. Aliments, Nutr.* 12, 359(1994).
5. Kampe W.: *Gemüse* 17, 195 (1981).
6. Granges A., Quinche J. P.: *Rev. Suisse de Viticult., Arboricult. Hort.* 14, 337 (1982).
7. Maynard D. N., Barker A. V., Minotti P. L., Peck N. H.: *Adv. Agron.* 28, 71 (1976).
8. Robic R.: *Rev. Hort. Suisse* 55, 295 (1982).

J. Lachman, V. Pivec and M. Orsák (*Department of Chemistry, Czech University of Agriculture, Prague*): **Ascorbate-Nitrate Index as a Factor Characterizing the Quality of Vegetables**

Nitrate content was determined by ISE method and ascorbic acid content by DPP method in the chosen vegetables from the Suchdol locality and obtained results were compared with literature data. The ascorbate-nitrate index (ascorbic acid content/nitrate content) was proposed as a quality marker of vegetables that could be ranked in 3 groups on the basis of ascorbate-nitrate index.

4.03 REPKA OLEJNÁ - ZDROJ PŘÍRODNÝCH ANTIOXIDANTOV

ŠTEFAN SCHMIDT, GABRIELA TURKOVÁ a STANISLAV SEKRETÁR

Katedra mlieka, tukov a hygieny požívatin, CHTF-STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Oxidácia jedlých tukov a olejov je dávno známy problém, ktorý sa rieši prídavkom antioxidantov, najmä syntetického pôvodu. V súčasnosti sa však poukazuje na zdravotne riziko spojené s konzumáciou takto stabilizovaných potravín, preto sa pozornosť upriamuje stále viac na antioxidanty prírodné¹. Zdroje na získanie účinných rastlinných extraktov sú dnes už dobre známe (rozmarín, šalvia), nie nezaujímavé sa však javia aj niektoré iné, ľahšie dostupné zdroje. Takým je napr. aj vedľajší produkt tukového priemyslu - repkový šrot, prípadne repkové výlisky².

Repkový šrot obsahuje 1 až 2 % fenolických zložiek (fenolické kyseliny, flavonoidy a kondenzované taníny). Z etanolového extraktu repkového šrotu (RŠ) izolovali Wanasundara a Shahidi³ najúčinniejšiu zložku, derivát kyseliny sinapovej, 1-O-β-D-glukopyranozyl sinapát.

Antioxidačnú aktivitu materiálov z repky olejnej sme overovali na modelovom tuku bravčovej masti (BM) a porovnávali so syntetickým antioxidantom BHT pri 110 °C na zariadení v princípe zhodnom s komerčným prístrojom Rancimat⁴. Testovali sme repkové výlisky a šrot, sitované frakcie repkového šrotu a výliskov, macerát repkového šrotu v bravčovej masti, etanolickej extrakt repkového šrotu a jeho frakcie získané kolónovou chromatografiou. Antioxidačnú účinnosť sme vyhodnotili ako indukčnú periódu v hodinách a ako tzv. protekčný faktor (PF): $PF = (IP - IP_0) / IP_0$, kde IP je indukčná perióda s prídavkom antioxidantu, resp. extraktu a IP_0 je indukčná perióda tukovej matrice, t.j. bravčovej masti.

Priamy prídavok repkových výliskov preukázal mierne vyššiu antioxidačnú účinnosť ako prídavok repkových šrotov (RŠ). Príčinou budú pravdepodobne straty fenolických látok v technologickom procese výroby repkového oleja. Najúčinniejšia sa však prejavila frakcia č.5 ($\geq 0,15$ mm), získaná sitovaním z repkových výliskov. Porovnaním s výsledkami zistenými pri BHT mal 5 % prídavok frakcie 5 repkových výliskov 1,3 krát vyšší účinok ($PF = 3,5$) ako prídavok 100 mg BHT/kg tuku ($PF = 2,15$). Vplyv prídavku macerátu z RŠ na oxidačnú stabilitu bravčovej masti je uvedený v tabuľke I.

Tabuľka I
Vplyv prídavku macerátu z repkového šrotu na oxidačnú stabilitu bravčovej masti

Prídavok macerátu v %	IP v hodinách	PF
1	2,0	0
5	2,6	0,30
10	3,7	0,85
25	6,7	2,35
50	11,4	4,70
100	19,4	8,70

Porovnaním hodnôt *PF* pri prídavku macerátu a fr. 5 repkových výliskov o konc. 5 % vyplýva, že priamy prídavok fr. 5 je asi 12 krát účinnejší, ako prídavok samotného macerátu. Tento nález je pochopiteľný, pretože treba brať do úvahy skutočnosť značného zriedenia účinných látok pri príprave macerátu (hm. pomer BM : RŠ = 3 : 1), pričom do tukovej fázy prešli iba látky v nej rozpustné. Napriek uvedenému považujeme tento prístup za perspektívny, najmä pre svoju minimálnu technickú a ekonomickú náročnosť.

Závislosť *IP* od koncentrácie etanolového extraktu v BM je pri skúšaných koncentráciách lineárne rastúca (tab. 2, graf nie je uvedený). Ak porovnáme účinok extraktu s účinkom syntetického BHT zistíme, že 0,25 % prídavok extraktu je približne rovnako účinný ako prídavok 100 mg BHT/kg bravčovej masti. Frakcionáciou extraktu RŠ na stípci silikagélu sme získali 4 frakcie, pričom najvyššiu antioxidačnú účinnosť preukázala frakcia č. 3, ktorá bola takmer 3 krát účinnejšia ako pôvodný etanolový extrakt.

Tabuľka II
Vplyv rôznych koncentračných prídavkov etanolového extraktu repkového šrotu na oxidačnú stabilitu bravčovej masti

Prídavok extraktu v %	IP v hodinách	PF
0,025	2,4	0,20
0,05	3,3	0,65
0,1	4,2	1,10
0,25	7,2	2,60
0,5	12,2	5,10

Z našich predbežných zistení vyplýva, že stabilizačný účinok skúšaných rastlinných materiálov na bravčovú masť sa znižuje v nasledovnom poradí: frakcia č. 3 etanolového extraktu RŠ > etanolový extrakt RŠ > frakcia č. 5 z repkových výliskov > frakcia č. 5 z repkových šrotov > repkové výlisky > repkové šroty > macerát.

Záverom konštatujeme, že priemyselné vedľajšie produkty z výroby repkového oleja, repkové výlisky a šroty, predstavujú pomerne slušný zdroj prírodných antioxidantov, ktorých zhodnotenie sa ponúka pri nízkej technickej a finančnej náročnosti. Praktická aplikácia si vyžiada však ešte veľmi podrobné štúdium v zameraní analytickom, purifikačnom a technologickom.

LITERATÚRA

- Grant Copernicus CIPA-CT9-0111.
- Schmidt Š., Turková G., Sekretár S., in: *Proceedings front 1st Congress of the European Section of AOCS „Oil Processing and Biochemistry of Lipids, B 17. Dijon 1996.*
- Wanasundara U., Shahidi F.: *J. Agric. Food Chem.* 42, 1285 (1994).
- Šimon P., Schmidt Š., Koman V.: *Bull. Food Res.* 25, 55 (1986).

Š. Schmidt, G. Turková and S. Sekretář (*Department of Milk, Fat and Food Hygiene, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Rapeseed — the Source of Natural Antioxidants**

The antioxidative activity of rapeseed materials on model lard fat was examined and compared with synthetic antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT).

Comparing with BHT (100 mg.kg⁻¹), the antioxidant effect of examined plant materials decreased in the next order: chromatographed rapeseed meal ethanolic fraction No 3 > whole ethanolic rapeseed meal extract > finest meal and cakes fraction > lard rapeseed meal macerate.

4.04 EFFECTS OF NATURAL ANTIOXIDANTS ON LIGHT AND MICROWAVE ACCELERATED OXIDATION OF LARD¹

STANISLAV SEKRETÁR^a, MARIÁN ZELENKA¹⁵ and ŠTEFAN SCHMIDT^a

^aDepartment of Milk, Fat and Food Hygiene, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic, ^bMilo a.s., Olomouc

Edible fats and oils used in preparation of foods are exposed to many factors affecting their stability (elevated temperature, ultraviolet and visible light, singlet oxygen, traces of heavy metals, microwaves treatment etc.). Some of them play an important role in oxidative deterioration of fats and their action is often eliminated with the addition of antioxidants. Due to some negative effects of synthetic antioxidants (BHA, BHT, TBHQ) there is an increased tendency for their replacement with natural ones². The most effective natural antioxidants seem to be those ones obtained from rosemary and sage³. The objectives of this study were to determine effects of rosemary and sage ethanolic extracts on oxidative stability of lard exposed to singlet oxygen, visible light and microwave oven heating.

Rosemary, sage, BHT and lard were commercial products. The influence of singlet oxygen and light irradiation on the stability of lard (with and without 0.025 % wt. of antioxidants) were measured on a modified home made Rancimat apparatus⁴ (110 °C, air flow 200 ml.min⁻¹) with the use of polymer bound Rose Bengal⁵ as a singlet oxygen generator, 150 W tungsten lamp as a source of visible light and BHT as a common antioxidant. Microwave heating experiments were accomplished on an Electrolux EME 1960 microwave oven (750 W, 2.45 GHz) and the lard degradation (expressed by peroxide values) was compared with that resulted from common heating on a silicon oil

bath. In both cases the reaction time was 10 min. and max. temperature 152 °C. The results are summarized in Fig. 1 and Tab. I.

Rosemary seems to be the best preservative against light and singlet oxygen initiated oxidation of lard and the sage extract exhibited the best results in microwave oven experiments.

Tabulka I

Peroxide values [meq O₂.kg⁻¹] of lard after common (A) heating at 152 °C and microwave (B) heating at 20-152 °C without (Control) and with 0.1 % wt. of antioxidants

Time [min.]	Control		Rosemary		Sage		BHT	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0	1.95	0.71	2.90	1.98	2.90	2.35	1.99	1.98
2	2.25	1.20	4.48	2.02	3.71	2.81	2.10	2.23
4	3.46	1.98	4.67	2.36	6.02	2.89	2.17	2.34
6	4.49	3.14	4.98	2.87	6.11	3.83	2.45	3.49
8	6.66	12.86	5.02	5.74	8.83	4.69	2.65	3.87
10	8.99	18.64	6.01	10.70	8.94	6.75	3.24	10.50

REFERENCES

1. Grant Copernicus CIPA-CT94-0111.
2. Palič A., Dikanovič-Lučan Ž.: Fat Sci. Technol. 97, 379(1995).
3. Cuvelier M. E., Berset C, Richard H.: J. Agric. Food Chem. 42, 665(1994).
4. Šimon P., Schmidt Š., Koman V.: Bull. PV (Bratislava) Special Issue, 55 (1986).
5. Schaap A. P., Thayer A. L., Blossey E. C, Neckers D. C: J. Am. Chem. Soc. 97, 3741 (1975).

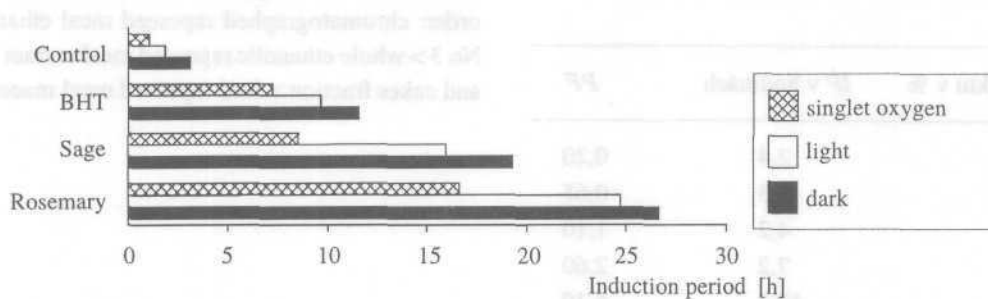


Fig. 1. The oxidation of lard at various conditions (with and without 0.025 % wt. of antioxidants)

S. Sekretár^a, M. Zelenka^b and Š. Schmidt^a (^aDepartment of Milk, Fat and Food Hygiene, Slovak University of Technology, Bratislava, ^bMiloo.s., Olomouc): **Effects of Natural Antioxidants on Light and Microwave Accelerated Oxidation of Lard**

The preservative effect of ethanolic extracts from rosemary and sage against accelerating factors of lipid oxidation (light, singlet oxygen, microwaves) was investigated on lard. Rosemary extract (0.025 % wt.) gave the best results in experiments with light and singlet oxygen. Sage extract (0.1 % wt.) was the best protective agent in microwave oven heating experiments. The stabilization effects of both plant extracts are comparable to BHT ones.

4.05 THE OPTIMIZATION OF THE TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF LACTIC ACID FERMENTATION

BOGUSLAW MASLOWSKI^a
and EDMUND CIBIS^b

^aDepartment of Animal Food Technology, ^bDepartment of Food Biotechnology, University of Economics, Komandorska str. 118/120, 53-345 Wrocław, Poland

The edible lactic acid has been produced in way of biocatalytical conversion of carbohydrates. The appropriate: strain of lactic acid bacteria, parameters of process and fermentation nutrient must be used for this purpose. The factors occurring in the lactic acid fermentation were categorized in the earlier investigation¹ as follows:

- the factors which values are constant during fermentation
- the factors which values can be changed during fermentation

The pH and temperature belong to the last group. The individual technological factor in view of its character is a substrate concentration (carbohydrates). However concentration does not undergo periodical fluctuations, its values influence a speed of carbohydrate conversion to lactic acid. The substrate concentration has been limited by the increase in an osmotic pressure of fermentation medium. The substrate concentration can reach a level which permits appropriate stirring of fermentation medium when suitable process parameters and suitable form and quality of fermentation nutrient have been used².

- The aim of investigation was to establish:
1. The model describing the dependence between the amount of formed lactic acid during fermentation process and technological parameters of this process.
 2. Determination of the optimum values of those parameters in view of the amount of formed lactic acid.

The fermentation was carried out in the 2 dm³ fermentor by constant speed of stirring, for 72 hours at the range of pH and temperature that can be used in the production.

The defined bacterial strain of *Lactobacillus delbrücke* and liquid extract from the rye embryo as nutrient were used in the experiments.

The amount of liquid extract to the saccharose ratio was constant. The lose of saccharose was measured after 24, 48 and 72 h of fermentation process for each level of each investigated parameter.

The data are given in the table I.

Table I

Factor	Time (h)		
	24	48	72
pH	t = 50 °C amount of saccharose = 260 g		
5.4	75.4	126.1	152.9
5.7	162.2	202.3	208.0
6.3	02.8	252.7	259.5
6.8	144.0	176.5	181.7
temperature	pH = 6.3 amount of saccharose = 260 g		
40 °C	130.0	166.4	176.8
50 °C	202.8	252.7	259.5
60 °C	176.8	195.0	208.0

It constituted basis for evaluation of lactic acid content. The examined data were approximated using the quadratic regression model, in order to determine the optimum values of pH and temperature (t) at which the maximum content of lactic acid (M) is reached.

$$M(\text{pH}, t) = f_1 \cdot \text{pH}^2 + b \cdot t^2 + c \cdot \text{pH} + d \cdot t + e$$

The parameter values of this model (*a*, *b*, *c*, *d* and *e*) were calculated by the linear regression method.

Next the optimum values of pH and temperature - at which the polynomial *M* reached the maximum value - were determined. The optimum parameters of fermentation process are: pH = 6.16 and *t* = 51.3 °C.

REFERENCES

1. Maslowski B: 49. *Zjazd Chemických Spoločností, Zborník Príspevkov*, str. 225. Bratislava 1995.
2. Maslowski B: Patent PL, nr 144390/1990.

B. Maslowski^a and E. Cibis^b (^aDepartment of Animal Food Technology, ^bDepartment of Food Biotechnology, University of Economics, Wrocław, Poland): **The Optimization of the Technological Parameters of Lactic Acid Fermentation**

The influence of pH and temperature on the productivity of lactic acid fermentation was investigated. The model describing the dependence between the amount of formed lactic acid (*M*) during fermentation process and pH and temperature (*t*) is as follows: $M(\text{pH}, t) = a \cdot \text{pH}^2 + b \cdot t^2 + c \cdot \text{pH} + d \cdot t + e$.

pH	Amount of substrate = 250 g		
	7.5	6.8	6.2
0.1	181.7	178.2	144.0
0.2	200.2	222.7	152.3
0.3	208.0	202.3	157.4
0.4	192.9	176.1	137.4

Temperature (°C)	pH = 6.5		
	80 °C	70 °C	60 °C
0.1	178.0	176.8	130.0
0.2	208.0	202.7	148.4
0.3	208.0	202.7	148.4
0.4	178.0	176.8	130.0

5.01 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ S VYSOKÝM OBSAHEM FLUORIDŮ

JIŘÍ SAMSONEK
a MILAN VONDRUŠKA

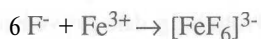
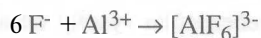
Katedra technologie životního prostředí a chemie, Fakulta technologická, 762 72 Zlín

Fluoróza je chronická otrava fluoridovým iontem. Vzniká dlouhodobým používáním pitné vody, obsahující více jak 2 ‰ F⁻. Charakteristickými znaky u člověka jsou osteosklerosa, útlum krvetvorby v kostní dřeni a porušení zubní skloviny².

Odpad, jenž byl předmětem stabilizace, je ocelářský kal z Ostravské průmyslové aglomerace. Odpad je svým způsobem ojedinělý, protože ze všech sledovaných polutantů, vyjmenovaných vyhláškou 513/92 (cit. ³), pouze obsah fluoridů ve výluhu překračuje třídu vyluhovatelnosti III B (37,40 mg.l⁻¹). Koncentrace ostatních sledovaných polutantů nepřevyšují třídu vyluhovatelnosti I A.

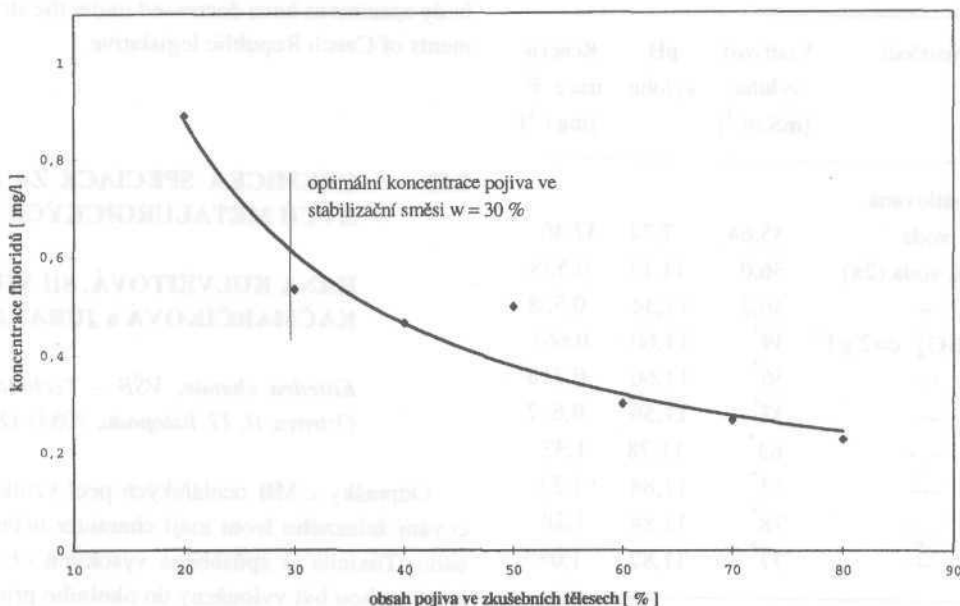
Stabilizačním činidlem je hydraulické vápno tř. 7,5, vyráběné v cementárně a vápence Čížkovice. Jedná se o stavební, ekonomicky neobyčejně zajímavé pojivo, tvrdnoucí i pod vodou; ve srovnání s cementem má však na-

míchaná betonová směs menší pevnost v tlaku. To však pro účely chemické stabilizace není vůbec na závadu. Významné je naopak, jak ukazují výsledky této práce, chemické složení tohoto hydraulického vápna a to pravděpodobně pro dostatečně vysoký obsah oxidů hliníku a železa, spolu s jejich schopností vázat F⁻ ionty. Předpokládáme, že při tvrdnutí namíchané směsi: hydraulické vápno + odpad + voda, vznikají (v čase již po 20 dnech) známé, velmi stabilní komplexy,



kteří jsou dále solidifikovány ve struktuře zrajícího stabilizátu (přítomné jsou oxidy CaO a SiO₂ v aktivní formě). Předpoklad se opírá o zjištění, že již po 20 dnech tuhnutí koncentrace volných F⁻ ve výluhu stabilizátů klesají na neobyčejně nízké hodnoty, pohybující se pod 1 mg.l⁻¹ (je třeba si uvědomit, že koncentrace volných F⁻ vypočtená ze součinu rozpustnosti se pohybuje kolem 8 mg.l⁻¹).

Nejprve byla zjištěna závislost koncentrace fluoridů ve výluhu stabilizátu (potenciometricky, ISE) na obsahu pojiva ve stabilizační směsi a z této závislosti byla odečtena optimální koncentrace pojiva. Výsledky jsou uvedeny v obr. 1.



Obr. 1. Závislost koncentrace fluoridů na obsahu pojiva ve stabilizační směsi

Na základě výše uvedené závislosti byla jako optimální koncentrace pojiva ve stabilizátu určena hodnota 30 %. Při koncentraci 20 % je sice koncentrace fluoridů ještě pod hodnotou 1 mg.l^{-1} , ale mechanické vlastnosti stabilizátu při této koncentraci se značně zhoršují. Rovněž je nutno brát v úvahu možnou kvalitativní změnu odpadu, popřípadě technologickou nekázeň při případné realizaci.

Jestliže chceme dokázat opravdovou účinnost stabilizace v reálném prostředí, je nutno provést testy vyluhovatelnosti za podmínek, které by se co nejvíce blížily charakteru cílového úložiště. Tímto jsou vytěžené doly, jež mohou být z části zaplněny důlními vodami. Pro materiály na bázi cementů je největším nebezpečím vysoký obsah síranů, který může při dlouhodobém kontaktu způsobit až úplný rozpad struktury betonů. Proto byly dále provedeny testy, při kterých byla zkušební tělesa vyluhována roztokem o koncentraci síranů 2000 mg.l^{-1} . Dle normy ČSN 73 12 15 (cit. ⁴) je již koncentrace 1000 mg síranů na litr klasifikována jako silně agresivní. Abychom zjistili koncentraci fluoridů ve výluhu, v případě, že se stabilizát vlivem vysoké koncentrace síranů rozpadne, byly zkušební tělesa před vyluhováním rozdracena. Pro kontrolu reprodukovatelnosti výsledků byly provedeny výluhy i destilovanou vodou. Výsledky testů jsou seřazeny v tabulce I.

Tabulka I
Testy optimální stabilizační směsi za podmínek simulujících cílové úložiště ($w_{\text{pojiva}} = 30 \%$)

Forma stabilizátu	Prostředí	Vodivost výluhu [mS.m^{-1}]	pH výluhu	Koncentrace F^- [mg.l^{-1}]
Nestabiliz. odpad	destilovaná voda	35,64	7,34	37,40
Blok	destil. voda (2x)	36,0	11,13	0,538
"	"	46,2	11,34	0,538
"	roztok SO_4^{2-} $c=2 \text{ g.l}^{-1}$	39*	11,60	0,661
"	"	36*	11,60	0,718
"	"	37*	11,56	0,687
Drť < 1 cm	"	63*	11,78	1,33
"	"	73*	11,84	1,23
Drť < 1 mm	"	78*	11,84	1,28
"	"	77*	11,82	1,08

* hodnota vodivosti výluhu vypočtena z rozdílu celkové vodivosti výluhu a vodivosti vyluhovacího roztoku

Z tabulky I plyne, že stabilizace volných F^- v odpadu je výborná, protože bylo i s rezervou dosaženo nejpřísnějšího koncentračního limitu třídy I C ($1,5 \text{ mg.l}^{-1}$ P). Dalším významným výsledkem uvedené stabilizace je skutečnost, že koncentraci volných F^- pod nejpřísnějším limitem vykazují i vzorky velmi jemné drti, získané rozemletím připravených stabilizačních těles. Tato skutečnost dokazuje, že nízká koncentrace F^- ve výluzích je dosažena především chemickou stabilizací a nikoliv jen pouhou solidifikací spojenou se snížením měrného povrchu.

LITERATURA

- Grant č. 104/97/0127, Grantová agentura ČR.
- Matrka M., Rusek V.: *Průmyslová toxikologie*. Univerzita Pardubice 1994.
- Nařízení vlády ČR č. 513/1992 Sb.
- ČSN 73 1215 *Betonové konstrukce — klasifikace agresivních prostředí*.

J. Samsonek and M. Vondruška (Department of Environmental Technology and Chemistry, TU Zlín): **Stabilization/ Solidification of Waste with High Fluorides Content**

The procedure of complete stabilization/solidification of steel sludge with high leachable fluorides has been carried out. The concentration of fluorides in tested body specimens leachates even in leachates of pulverised tested body specimens have decreased under the strictest requirements of Czech Republic legislative.

5.02 CHEMICKÁ SPECIACE Zn A Pb V TUHÝCH METALURGICKÝCH EMISÍCH

HANA KULVEITOVÁ, SILVIE KAČMARČÍKOVÁ a JURAJ LEŠKO

Katedra chemie, VŠB - Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 70833 Ostrava-Poruba

Odprašky z MB ocelářských pecí vznikající při zpracování železného šrotu mají charakter nebezpečného odpadu. Toxicita je způsobena vysokými obsahy Zn a Pb, které mohou být vylouženy do okolního prostředí.

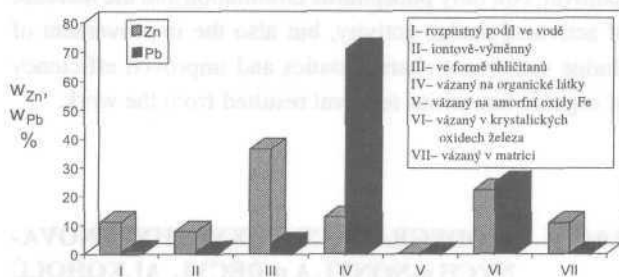
V této práci byla sledována chemická speciace škodlivin při statickém a dynamickém loužení a při acidifikaci

skládkovaných odprašků ze suchých filtrů MB pecí. Celkové obsahy sledovaných prvků v původním materiálu a koncentrace těchto prvků, zjištěné loužením podle 513/92Sb. pro třídu vyluhovatelnosti IIIb a podle US EPA 1311, jsou uvedeny v tabulce I. V závorkách jsou uvedeny limity pro obsahy prvků podle jednotlivých norem; u Zn jde o limit EHS.

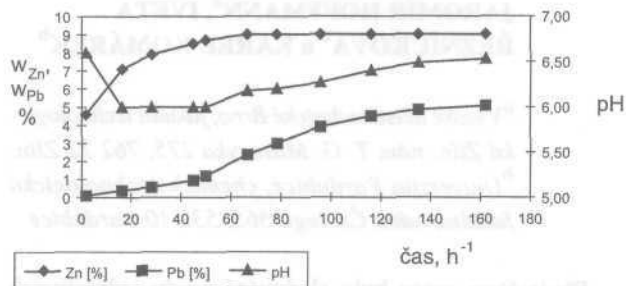
K určení zastoupení jednotlivých forem Zn a Pb byla podle¹ provedena speciální analýza. Tvořilo ji sedm kroků, v nichž byly postupně vyluhovány: podíl rozpustný ve vodě, iontově-výměnný podíl, podíl vázaný ve formě uhlíčanů, podíl vázaný na organické látky, na amorfni a na krystalické oxidy železa. Výsledky chemické speciace jsou uvedeny na obr. 1. Z obrázku je zřejmé, že největší část Zn je vázána ve formách I–III. Právě tyto formy je třeba brát v úvahu jako uvolnitelné do životního prostředí při skladování tuhého odpadu. Pomocí RTG difrakční analýzy se prokázalo, že v matici (krok VII) je Zn přítomen jako franklinit - $ZnFe_2O_4$.

Tabulka I
Obsah škodlivin ve vzorku a ve výlužích

prvek	celk. obsah [%]	513/92 Sb [mg.l ⁻¹]	US EPA 1311 [mg.l ⁻¹]
Zn	24,70	8050 (100)	4410 (< 2)
Pb	5,70	8,6 (10)	8,8 (< 5)
Cd	0,16	160 (0.5)	88,4 (< 1)



Obr. 1. Chemická speciace



Obr. 2. Závislost vylouženého podílu Zn, Pb a pH na čase při dynamickém loužení ve vodě

Pro vysvětlení rozdílného vyluhování Zn a Pb bylo u kroku I provedeno dynamické loužení vodou. Porovnání vyloužených podílů obou prvků v závislosti na čase je uvedeno na obr. 2. Z obrázku vyplývá, že přednostně se vyluhuje Zn a teprve potom Pb. Zajímavá je také závislost pH výluhů na čase, zapříčiněná zřejmě hydrolyzou sloučenin Zn. Podobný průběh má i acidifikace, kdy se při pH 5–6 ustavuje pufrační rovnováha, související s rozpouštěním Zn a ovlivňující i rozpouštění Pb.

LITERATURA

1. Kirby C. S., Rimstidt J. D.: *Envir. Sci. Technol.* 27, 652(1993).

H. Kulveitová, S. Kačmarčíková and J. Leško (*Department of Chemistry, VŠB-TU, Ostrava*): **Chemical Speciation of Zn a Pb in Solid Metallurgical Emissions**

Chemical speciation of Zn a Pb in steel foundry dust has been investigated. Two characterisation methods have been applied to the waste, i. e. dynamic tests in the distilled water and batch tests in HCl. The results of the tests are in a good agreement with the content of soluble forms of pollutants as well as those bound to carbonates.

5.03 VPLYV ZRÁŽACÍCH ČINIDIEL FOSFORU NA AKTIVITU AKTIVOVANÉHO KALU

**RASTISLAV KUFFA, JÁN DERCO
a JANA KUŠNIEROVÁ**

*Katedra životného prostredia, CHTF STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská
republika*

Vzhľadom na súčasnú prax v oblasti technológií čistenia odpadových vôd (OV) a reálne obmedzenia z hľadiska investícií do rozširovania existujúcich čistiarní OV za účelom vytvorenia podmienok pre biologické postupy zvýšeného odstraňovania fosforu, možno predpokladať rozšírené aplikácie chemického zrážania fosforu. Chemické zrážanie fosforu je obvykle spojené s dávkovaním zlúčenín Fe alebo Al v niektorom z uzlov technologickej linky čistiarne OV v závislosti od zvoleného postupu (predzrážanie, simultánne zrážanie alebo dozrážavanie) vzhľa-

dom na biologický stupeň. V prípade prvých dvoch z vyššie uvedených postupov je biomasa vystavená účinkom vyššie uvedených ťažkých kovov (Fe, Al). Doteraz boli publikované výsledky o stimulačnom účinku Fe^{3+} (cit. ¹) na proces nitrifikácie ako aj inhibičné účinky Fe^{2+} na tento proces².

Cieľom tejto práce bolo sledovať vplyv Fe^{2+} , Fe^{3+} a Al^{3+} na aktivitu aktivovaného kalu pri simultánnom zrážaní fosforu. Ďalším cieľom tejto práce bolo kvantifikovať podiel biomasy v aktivovaných kaloch a ocharakterizovať separačné vlastnosti kalov.

V technologickej literatúre sa na určenie optimálnej dávky používa koeficient (3, ktorý sa definuje ako pomer látkového množstva zrážacieho činidla k látkovému množstvu fosforu. Pre dosiahnutie odtokových koncentrácií P pod 1 mg.l^{-1} sa pre simultánne zrážanie odporúča hodnota $P = 2-4$ (cit. ³).

Semikontinuálne laboratórne modely boli prevádzkované pri nasledovných hodnotách parametrov: vek kalu 10 dní, zdržná doba OV bola 2 dni; objemové zaťaženie $1,5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$, vyjadrené v CHSK. Do jednotlivých systémov sa dávkovali zrážacie činidlá Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} spolu so substrátom. Vplyv zrážacích činidiel sa hodnotil vo vzťahu k referenčnému modelu bez prídavku kovov.

Z nameraných výsledkov vyplýva, že pri dávke kovov zodpovedajúcej $\beta = 1,5$ je účinnosť zrážania P pri použití Fe^{2+} rovná 90 %, pri použití Fe^{3+} a Al^{3+} je účinnosť zrážania rovná 88 %.

Zlepšenie sedimentačných a vločkotvorných vlastností kalu v systéme s prídavkom zrážacích činidiel dokumentujú hodnoty KI [ml.g^{-1}]: $36,3 \text{ Fe}^{3+}$; $29,8 \text{ Fe}^{2+}$; $42,5 \text{ Al}^{3+}$. Referenčný kal mal hodnotu KI $69,9 \text{ [ml.g}^{-1}]$. Z vyhodnotenia nameraných zahusťovacích kriviek vyplýva, že pri použití solí železa je potrebná menšia plocha, resp. menšie investičné náklady na zahusťovaciu nádrž. Pre jednotlivé kaly boli s cieľom posúdenia filtračného odporu a miery stlačiteľnosti merané filtračné charakteristiky, z ktorých vyplýva, že kal bez prídavku ťažkých kovov mal najvyšší špecifický filtračný odpor a najnižšiu mieru stlačiteľnosti.

Vzhľadom na skreslenie koncentrácie sušiny, resp. organickej sušiny biomasy v jednotlivých modeloch prítomnosťou obtiažne definovaných rozličných zrazenín ťažkých kovov, boli na aproximáciu koncentrácie aktívnej biomasy v jednotlivých systémoch použité koncentrácie TOC a TC jednotlivých kalov.

Najvyššiu hodnotu maximálnej špecifickej respiračnej rýchlosti $R_{x,\text{max}}$ (vzťahnutú na koncentráciu TOC kalu) mal kal kultivovaný s prídavkom Fe^{2+} . Najnižšiu respiračnú aktivitu vykazoval kal s Fe^{3+} . Z tohto poznatku

vyplýva záver, že formy železa Fe^{2+} a Fe^{3+} majú úplne odlišné vplyvy na aktivitu kalu.

Okrem simultánneho zrážania P mali dávkované kovy vplyv aj na lepšie odstraňovanie organického znečistenia z modelových OV.

LITERATÚRA

1. Bever J., Teichman H.: *Weitergehende Abwasserreinigung*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1990.
2. Gujer W., Boiler M.: *Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasser-wirtschaft der Universität*, Heft 20, Karlsruhe 1979.
3. Drtil M., Bodík I.: *Vodní hosp.* 9, 7 (1993).

R. Kuffa, J. Dercó and J. Kušnierová (Department of Environmental Science, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic): **Effects of Phosphorus Precipitations on Activated Sludge Activity**

The process of simultaneous precipitation of phosphorus from synthetic wastewater in aerobic biological systems with Fe^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} salts dosing has been studied. Stimulation effect of Fe^{2+} on heterotrophic biomass respiration activity was observed in the typical metal concentrations range applied in the chemical process of phosphorous removal. Not only phosphorus elimination and the increase of activated sludge activity, but also the improvement of sludge settlement characteristics and improved efficiency of organic impurities removal resulted from the work.

5.04 BIODEGRADACE OXYETHYLENOVANÝCH n-NONYL A n-DECYL ALKOHOLŮ

JAROMÍR HOFFMANN^a, IVETA ŽEZNÍČKOVÁ^a a KAREL KOMÁREK^b

^a *Vysoké učení technické Brno, fakulta technologická Zlín, nám T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín,*
^b *Univerzita Pardubice, chemickotechnologická fakulta, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice*

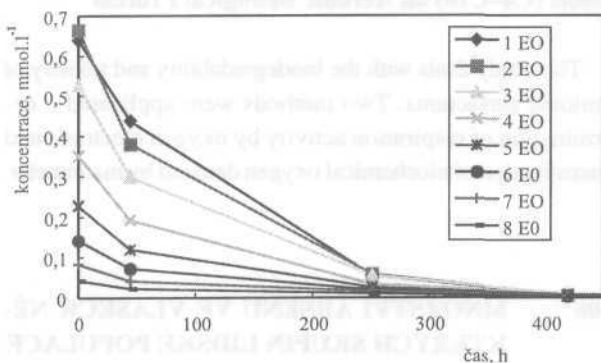
Předmětem práce bylo sledování osudu jednotlivých vstupních komponent a meziproduktů při biologickém rozkladu oxyethylenovaných n-nonyl a n-decylalkoholů

(vzorky C9, resp. C10)¹. Polyoxyetylenáty byly připraveny oxyethylenací příslušných alkoholů ethylenoxidem v molárním poměru 1:3. Biorozklady byly prováděny modifikovaným jednorázovým kinetickým testem². Chromatografická analýza byla realizována na kapilárním plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem³.

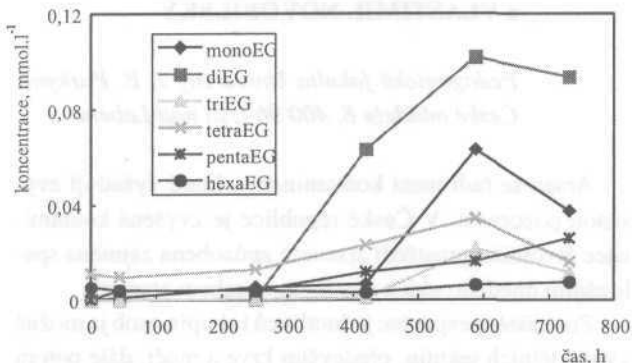
Průběh biologického rozkladu vzorků C9 a C10 byl v souladu s dřívějšími výsledky: celkový rozklad (podle CHSK) byl minimálně 2x pomalejší (> 900 hodin) než primární rozklad (CGC analýzy výchozích komponent) a dokumentoval vznik biologicky hůře rozložitelných meziproduktů. Biorozklad jednotlivých oxyethylenátů dobře vystihovala exponenciální závislost (obr. 1).

Alkoholy ve vzorcích původně obsažené nebo rozkladem vzniklé se degradovaly dobře a nebyly příčinou relativně pomalého rozkladu přípravků.

CGC-MSD analýzou byla v reakční směsi biodegradace vzorků C9 a C10 analyzována homologická řada polyethylenglykolů s 1-6 oxyethylenovými skupinami v molekule (obr. 2). Polyethylenglykoly byly meziprodukty, které „brzdily“ celkovou biodegradaci.



Obr. 1. Průběh biologického rozkladu jednotlivých oligomerů oxyethylenového n-nonylalkoholu (vzorek C9)



Obr. 2. Koncentrace ethylenglykolů v průběhu biologického rozkladu oxyethylenového n-nonylalkoholu

Ve vzorcích byla CGC-MS analýzou identifikována homologická řada středních a vyšších monokarboxylových kyselin, řádově max. mg.l⁻¹, které byly s největší pravděpodobností důsledkem postupného rozpadu buněk přítomné biomasy.

LITERATURA

1. Grant č. 104/95/0242 GA ČR.
2. *Jednorázový kinetický test. Metodický pokyn MŽP ČR k problematice biologicky rozložitelných látek vycházející ze zákona ČNR č. 586/1992 Sb.*
3. Komárek K., Richter P., Pitthard V., Škvarenina S., Hoffmann J., ve sborníku: *XXX. seminár o tenzidoch a detergentoch*, str. 77. Bojnice 1996.

J. Hoffmann^a, I. Řezníčková^a and K. Komárek^b
^{(^aTechnical University Brno, Faculty of Technology, Zlín, ^bFaculty of Chemical Technology, University of Pardubice): **Biodegradation of Oxyethylenated n-Nonyl a n-Decyl Alcohols**}

The courses of biological degradation of oxyethylenated alcohols and their biodegradation intermediates were studied. Particular oligomers with up to eight oxyethylene groups, individual alcohols and the homologous series of polyethylene glycols were determined by means of CGC-MS. The presence of higher monocarboxylic acids was probably caused by degradation of biomass cells.

5.05 HODNOCENÍ VLIVU OXYETHYLENOVANÝCH NIŽŠÍCH ALIFATICKÝCH ALKOHOLŮ (C4-C10) NA AEROBNÍ BIOLOGICKÝ PROCES

JANA PÁLENÍKOVÁ^a, SVATAVA VAŇKOVÁ^a a KAREL KOMÁREK^b

^aVysoké učení technické Brno, fakulta technologická Zlín, nám. T.G.Masaryka 275, 762 72 Zlín,
^bUniverzita Pardubice, chemickotechnologická fakulta, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

K testování byly použity oxyethylenované alifatické alkoholy, připravené ethoxyací příslušných alkoholů (butylalkoholu až decylalkoholu) ethylenoxidem (EO) v molár-

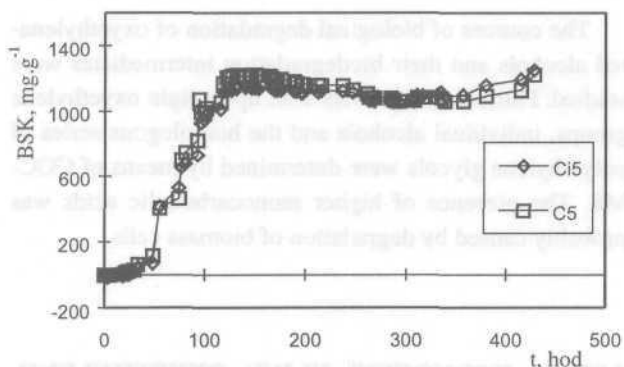
ním poměru 1:3. Ke stanovení biologické rozložitelnosti těchto látek byla použita manometrická respirometrická metoda sledování BSK. Na obr. 1 jsou uvedeny příklady biologické oxidace oxyethylenovaného n-amylalkoholu (vzorek C5) a isoamylalkoholu (C15). Nejlépe rozložitelné byly tenzidy obsahující lineární primární alkohol C9, C7, C4, nejhorší biologická rozložitelnost byla zjištěna u C14 a u C10. Odlišné chování posledně zmíněných vzorků bylo způsobeno větším obsahem polyethylenglykolu (zjištěno chromatograficky). Dosažené výsledky ale neumožnily postihnout závislost rychlosti biodegradace testovaných tenzidů na délce popř. větvení alkoholu.

Inhibiční účinky tenzidů (20-2000 mg.l⁻¹) na aerobní degradaci byly sledovány dvěma metodami:

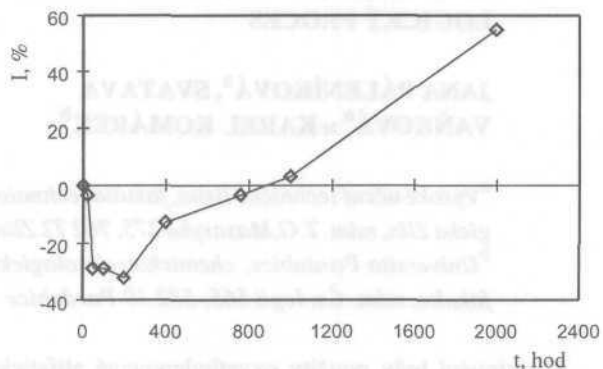
7) Inhibice respirační aktivity aktivovaného kalu po krátké době kontaktu (0,5 h) s testovanou látkou. Jedná se o modifikovanou metodu podle ISO 8192-84 (cit. ²).

2) Inhibice BSK sledovaná manometrickou metodou za delší časové období.

Obě metody se lišily také podle množství použitého inokula (0,25 g.l⁻¹ aktivovaného kalu u postupu 1, kalová



Obr. 1. Závislost BSK na čase při biorozkladu tenzidů C5 a C15



Obr. 2. Závislost inhibice na koncentraci tenzidu C7 po 0,5 h expozici

voda u postupu 2). V obou případech bylo u testovaných vzorků zjištěno pouze mírné inhibiční působení. Po 0,5 hodinové expozici byla respirace aktivovaného kalu inhibována pouze tenzidem C10. Efektivní koncentrace EC₅₀ se pohybovala v rozmezí 200-400 mg.l⁻¹. U tenzidu C5 nebyla inhibice zaznamenána, u C7 byla pozorována až od koncentrace 1000 mg.l⁻¹ (obr. 2).

U postupu 2 se inhibice projevila mírným prodloužením lagové fáze ve srovnání s kontrolním pokusem. Poté však rychlosti BSK velmi rychle dosáhly hodnot BSK u kontroly.

LITERATURA

1. Grant č. 104/95/0242 GA ČR.
2. ISO Standard 8192-84, Water quality: Test for inhibition of oxygen consumption of activated sludge.

J. Páleníková^a, S. Vaňková^a and K. Komárek^b
^aTechnical University Brno, Faculty of Technology, Zlín,
^bFaculty of Chemical Technology, University of Pardubice): **Influence of Oxyethylenated Lower Aliphatic Alcohols (C4-C10) on Aerobic Biological Process**

This study deals with the biodegradability and toxicity of nonionic surfactants. Two methods were applied - determination of respiration activity by oxygen electrode and determination of biochemical oxygen demand by manometer.

5.06 MNOŽSTVÍ ARSENU VE VLASECH NĚKTERÝCH SKUPIN LIDSKÉ POPULACE

**JAROSLAVA MÚLLNEROVÁ,
 JAROSLAV REJNEK
 a VLASTIMIL NOVOBILSKÝ**

*Pedagogická fakulta Univerzity J. E. Purkyně,
 České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem*

Arsen se řadí mezi kontaminanty, které vyžadují zvýšenou pozornost. V České republice je zvýšená kontaminace životního prostředí arsenem způsobena zejména spalováním hnědého uhlí s vysokým obsahem arsenu¹.

Pro zjištění expozice jednotlivců i skupin osob je možné využít tělních tekutin, především krve a moči, dále potom zubů, nehtů a vlasů².

Vlasy pro potřeby této studie byly (v souladu s obec-

nými zásadami odběru vzorků³) odebírány probandům z několika oblastí a probandům s některou z kožních chorob (alopecia areata, alopecia diffusa). Vzorky byly zbaveny vnější kontaminace⁴ a mineralizovány ve směsi koncentrované kyseliny sírové, kyseliny dusičné a peroxidu vodíku za atmosférického tlaku⁵. Za stejných podmínek byl připraven i slepý pokus.

Pro měření množství arsenu bylo použito plamenové atomové absorpční spektrometrie, doplněné o generaci hydridových par (Varian SpectraAA 20+). Kontrola kvality analýzy byla prováděna opakovaným proměřováním referenčního materiálu lidských vlasů CRM GB 09101 (MC State Bureau of Technical Supervision, Česká republika).

Získané výsledky byly vyhodnoceny použitím statistického aparátu⁶ a jsou v přehledu uvedeny v tab. I. Analýza prokázala, že soubory jsou nezávislé a spojitě, všechny více či méně nesymetrické, odchýlené od normálního rozdělení. Proto pro charakteristiku souborů bylo použito mediánu, dolního a horního kvartilu a interkvartilového rozpětí. Analýza dat dovoluje vyslovit, že *i*) největší množství arsenu ve vlasech mají probandi s diagnostikovanou kožní chorobou alopecia diffusa, *ii*) nejmenší množství arsenu mají probandi souboru mužů a žen střední oblasti severočeského regionu, *iii*) ostatní sledované skupiny probandů mají hodnoty arsenu pravděpodobně srovnatelné, avšak nižší než u probandů s diagnostikovanou alopecií diffuzou, vyšší než u střední oblasti severočeského regionu.

Tabulka I
Statistické charakteristiky souborů

V	n	$x_{0,5}$	$x_{0,25}$	$x_{0,75}$	R_F
Ž1	51	387,3	190,9	603,5	412,6
M1	38	485,6	381,7	785,1	403,4
Ž2	62	264,9	185,3	376,8	191,6
M2	36	280,8	246,4	401,2	154,8
Ž3	83	129,9	47,5	329,8	282,2
M3	55	174,4	48,4	370,8	322,4
A	50	1290,2	619,8	1906,2	1286,3
AA	36	441,5	348,7	606,7	258,0

Ž - žena, M - muž, 1 - oblast středočeského regionu, 2 - západní část severočeského regionu, 3 - střední část severočeského regionu, A - proband s chorobou alopecia diffusa, AA - proband s chorobou alopecia areata, n - četnost souboru, $x_{0,5}$ - medián, $x_{0,25}$ - dolní kvartil, $x_{0,75}$ - horní kvartil, R_F - interkvartilové rozpětí, hodnoty uvedeny v ng^{-1} vlasů

LITERATURA

1. Cmarko V.: Česk. Hygiena 37, 48 (1992).
2. Laker M.: Lancet 1982, 260.
3. Barlow P. J., Sidani S. A., Lyons M.: Sci. Total Environ. 42, 121 (1985).
4. *Elementar Analysis of Biological Materials. Technical Reports. Series No. 197. IAEA, Wien 1980.*
5. Rejnek J., Stemmler H., Novobilský V.: *Trendy vývoje AAS. Spekt. společnost, Olomouc 1996.*
6. Meloun M., Militký J.: *Statistické zpracování experimentálních dat. Edice Plus, Praha 1994.*

J. Müllnerová, J. Rejnek and V. Novobilský (Pedagogical faculty University of J. E. Purkyně, Ústí nad Labem): Arsenic Amounts in Hair of Some Groups of Human Population

Arsenic amounts in human hair were determined by means of atomic absorption spectroscopy. The specimens for analysis originated from persons living in several areas of the Nord Bohemia region as well as in an area of the Central Bohemia region. Special groups formed persons with some skin diseases. The analysis proved the presence of different amounts of arsenic in the hair of particular groups of persons under examination.

5.07 PERMEATION OF Co^{2+} IONS ACROSS SKIN BARRIERS

VASIL KOPRDA^a, MARGITA HARANGOZÓ^a a EUBOR BOHÁČIK^b

^aFaculty of Chemical Technology, Slovak Technical University Bratislava, ^bInstitute of Experimental Pharmacology, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic

The skin of animal species acts as a strong barrier against permeation of ionic forms of substances into an organism. In connection with radioactive contamination, cobalt belongs to the most dangerous nuclides, namely its ^{60}Co radionuclide, a frequent component of the activated radionuclides in construction materials.

In this contribution, the time dependence of permeation of $^{60}\text{Co}^{2+}$ from aqueous solution through animal skin mo-

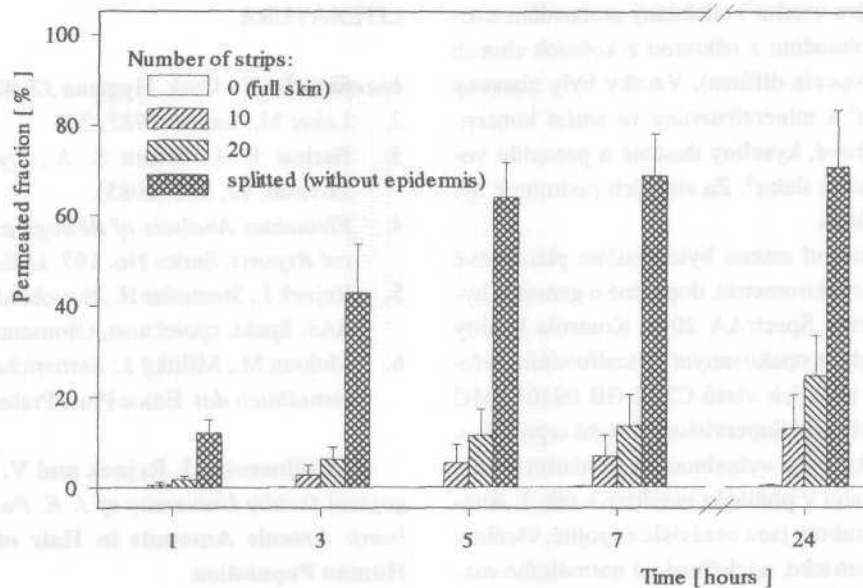


Fig. 1. Co²⁺ permeation-time profiles from water solutions across intact, stripped (10 or 20 times) and splitted skin of 5DR

del was studied, the biological structure mostly responsible for the barrier effect was selected and proved, and the relative importance of the main diffusion pathways for ⁶⁰Co²⁺, the diffusion through the intact skin and the diffusion through the hair channels was assessed.

Experiments were done using ⁶⁰Co and Franz-type vertical permeation cells with fresh skin from abdominal region of 5 or 9 day old rats (5DR, 9DR respectively). The 5DR skin was used intact, with different thickness of horny layer after stripping with adhesive tape 10 or 20 times, or without epidermis (splitted skin). Ions, penetrated through the skin from donor solution (vehicle water) to receptor solution (phosphate buffered saline), were determined in aliquots sampled in 1, 3, 5, 7 and 24 hours. The concentration of the carrier in donor solution was 0.135 % (w/v). The radionuclide was measured by means of Gamma Automat, Tesla, SK.

The results showed (Fig. 1) that the penetrated amount of ions is proportional to the time for at least in the first 7 hours. The permeation resistance of the skin is proportional to the thickness of the horny layer, the principal barrier mostly restricting the flux of ions.

It was found that the more is the skin stripped (Fig. 1), the more enhanced the penetration of ions is. It certifies the fact that stratum corneum represents the most important barrier function of the full skin (at least in the case of rats). Comparing amounts of penetrated ions through the skin without hairs (5DR) and through the just haired skin (9DR), it was found that the additional shunt diffusion through the channels along the hairs (follicles) can be of important value.

V. Koprda^a, M. Harangozó^a and E. Boháčik^b
^{(^aFaculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, ^bInstitute of Experimental Pharmacology, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic): Permeation of Co²⁺ Ions across Skin Barriers}

Permeation of metal ions Co²⁺ across the skin of 5-day old rat was studied *in vitro* using vertical diffusion cells. The results showed that the stratum corneum represents the principal barrier and the shunt diffusion along hair follicles can be of important value.

6.01 KONTINUITA ROZVOJE CHEMIE V REGIONU MORAVY A SLEZSKA

ADOLF G. POKORNÝ

Merhautova 57, 61300 Brno

S příchodem osvěcenství v 18. století se objevily vztahy mezi přírodními, technickými, ekonomickými a společenskými vědami. Vědeckého poznání se dosáhlo činností vynikajících osobností uplatněním v rozvoji chemie v souvislosti s rozvojem institucí, obvykle vysokých škol a vědeckých společností.

Za předchůdkyni brněnské Německé techniky lze označit stavovskou akademii založenou roku 1725 v Olomouci¹. Prvá naše vědecká společnost „Societas incognitorum“ existovala v Olomouci v letech 1746–1751. Její přínos spočíval v informacích o vědeckém dění v evropských centrech². V 18. století se chemie stala samostatnou vědou a definitivně opustila alchemii³. Chemie ovšem přejala její významné dědictví, znalosti laboratorní praxe, techniku, přípravu prvků a sloučenin⁴.

Od přelomu sedmdesátých a osmdesátých let 18. století až do 19. století byl vědecký výzkum na Moravě záležitostí německých společností. V roce 1781 byla zřízena chemická laboratoř v brněnské lékárně „Zur goldenen Krone“. V roce 1794 vznikla (cit.⁵) v Brně pod patronací hraběte Jana Křtitele Mittrovského (1736–1811) Moravsko-slezská společnost. Tato měla pro rozvoj vědy mimořádný význam s vypracovanou metodologií empirického a analytického zkoumání. V rámci uceleného programu vědy a techniky inicioval v roce 1799 W.H.C. André (1763–1831) jedenáctičlenný kroužek, který se především zajímal o fyziku a chemii. Tehdy teoretický rozvoj chemie získal na několik desetiletí náskok, který vyústil do větší přímé použitelnosti chemické vědy v praxi a nástupem průmyslové chemie^{2,6}.

V roce 1832 byl moravskými stavy předložen návrh na zřízení technického učiliště v Brně po vzoru pražské polytechniky, s vazbou na potřeby výuky chemie. Tehdy se zřetelně ukázal rozsah obapolných intelektuálních vztahů mezi vědeckými centry. Na pražské univerzitě tehdy působil profesor Josef Redtenbacher (1810–1870), u něhož v roce 1847 asistoval Bernard Bořivoj Quadrat (1821–1895). Quadrat roku 1848 uvedl do experimentálních prací Vojtěcha Šafaříka (1829–1902). V průběhu roku 1850 Quadrat se stal profesorem všeobecné a analytické chemie na zalo-

ženém utrakvistickém (česko-německém) C.K. technickém učilišti v Brně. Do Brna s Quadratem odešel na roční studijní pobyt i V. Šafařík²³. Za svého prvního řádného učitele chemie považoval Šafařík právě Quadrata. Učiliště mělo problémy s uplatněním jazykové rovnoprávnosti a v roce 1860 bylo již zněmčelé. Chemici zde měli zcela odlišný studijní plán, druhý a třetí rok věnovali výhradně studiu chemie. Po reorganizaci, roku 1867 se z učiliště stal Technický institut, na němž už byla čtyřletá technická lučba (chemie). Po té byl institut podle vzoru vídeňské techniky vybaven dokonalými laboratořemi a prohlášen za Německou vysokou školu technickou v Brně (1873–1945)⁷.

V letech 1856–1860 působil v Brně Moravský spolek lékárníků, jenž potom byl začleněn do rakouského spolku lékárníků⁵. Česká vysoká škola technická v Brně vznikla 19. 9. 1899. Zatím v letech 1902–1905 profesori B. Kužma (1873–1944) a J. Baborovský (1875–1946) poznávali metodiku fyzikálně chemických prací ve světoznámém ústavu profesora W. Ostwalda (1853–1932). Záhy, v roce 1911 byla Česká vysoká škola technická doplněna odborem chemickým.

Na tomto odboru techniky vznikly významné výzkumné ústavy, kde působili jako učitelé a pracovníci vynikající odborníci, kteří získali v krátké době dobrou pověst doma i v zahraničí⁷.

Brno po roce 1918 přispělo rozvoji chemické vědy, průmyslu, ale i výchově odborných a pedagogických pracovníků založením Masarykovy univerzity, vysoké školy veterinární a zemědělské⁸. Se školstvím se zde objevila v roce 1929 i činnost Čs. společnosti chemické, spočívající na vyšší úrovni teoretické přípravy a schopnosti přenášet evropské a světové poznatky do výroby a iniciovat vlastní tvorbu vědeckou i průmyslovou⁹.

Při závodech byly zřizovány provozní analytické laboratoře a budovány výzkumná oddělení nebo ústavy^{10,11}. Rozšiřující se obuvnický podnik ve snaze být nezávislý na dodavatelích chemikálií, především zahraničních, vybudoval ve Zlíně chemický výzkumný ústav. Od roku 1933 až do 1945 byl ředitelem doc. Dr. S. Landa. Ve výzkumné činnosti technických problémů O. Wichterleho a S. Landy se kromě jiného stal charakteristický vývoj nových polyamidových vláken, ale i jiných produktů¹².

Za okupace, po uzavření našich vysokých škol prof. J. Baborovský obětavě spolupracoval s Baťovým studijním ústavem ve Zlíně, kde někteří vysokoškolští učitelé provozovali pod pláštíkem odborného školení baťovských za-

městnanců vysokou školu v malém vydání. V roce 1941 zde vznikla působením prof. Baborovského velmi aktivní zlínská odnož brněnské pobočky České společnosti chemické. Avšak až v roce 1953 rozdělením početné brněnské pobočky vznikly pak samostatné pobočky Společnosti v Olomouci, Ostravě a ve Zlíně.

Vývoj průmyslové chemie byl ovlivněn válečným a poválečným hospodářstvím. Ztráta podstatné části Slezska způsobila v prvé polovině 18. století přeměnu výroby¹³. Druhá polovina 18. století se vyznačovala pokračujícím rozvojem chemických výrobků¹⁴⁻¹⁶.

V 19. století je nesnadné popsat všechny podrobnosti koncepce chemického průmyslu^{17,19}. Ve 20. století rozvoj chemického průmyslu poznamenaly nejen obě světové války (1914-1918, 1939-1945), ale i opakující se hospodářské krize v období let 1918-1935. V roce 1945 vládou vyhlášené znárodnění chemického průmyslu vytvořilo nezbytný předpoklad ke strukturálním přeměnám. Existující podniky byly přebudovány a rozšířeny, přičemž vznikla řada nových závodů i velkých průmyslových celků^{4, 20,22}.

Po roce 1946 byla zakládána řada výzkumných středisek základního výzkumu akademie věd i ústavů resortních, které byly profilovány chemicky, nebo měly silné chemické složky¹⁰. Také vysoké školství s přihlédnutím k výuce chemie bylo rozšířeno. V roce 1946 vznikla Univerzita Palackého v Olomouci, dále Vysoká škola báňská-technická univerzita Ostrava. Až v roce 1948 Pedagogická fakulta a v roce 1952 Farmaceutická fakulta Masarykovy univerzity v Brně¹⁰.

Poznenáhlu se školy stávaly vedle jejich funkce pedagogické také centry vědeckého výzkumu ve svém oboru. Zaměstnávaly odborníky a čím dál tím více se stávaly středisky spojování vědeckých poznatků s výrobní technikou a technologií. Odlišnost chemických výrob od ostatních odvětví byla dána specifickým charakterem chemických přeměn, tedy do značné míry aplikací chemie jako vědy.

Chemie 20. století dokázala ve svých vynikajících představitelích posunout vědecké poznání za hranice představ budoucnosti.

LITERATURA

1. Mullerová D.: *Nejstarší vysoká škola v Brně - Německá technika* (přednáška). Společnost pro dějiny věd a techniky, Brno 1994.

2. Kostlan A.: *Societas incognitorum*. Archiv A V ČR, Praha 1996.
3. Čtrnáctová H., Banýr J.: *Chem. Listy 91*, 59 (1997).
4. Banýr J., Novotný V. R.: *Stručné dějiny chemie a chemické výroby*. SPN, Praha 1986.
5. Rusek V., ve sborníku: *Hledání kontinuity vědeckého poznání na Moravě a ve Slezsku*, str. 39. Společnost pro dějiny věd a techniky, Brno 1996.
6. Kroupa J., ve sborníku: *Hledání kontinuity vědeckého poznání na Moravě a ve Slezsku*, str. 52. Společnost pro dějiny věd a techniky, pobočka Brno 1996.
7. Pokorný A. G., Brandštetr J. a kol.: *85 let chemického inženýrství v Brně 1911-1996*. VUT Brno 1996.
8. Dostál K., ve sborníku: *Brněnská věda v evropském kontextu*, str. 14. MU Brno 1993.
9. Pokorný A. G.: *Chem. Listy 87*, 209 (1993).
10. Janák J., Pokorný A. G., ve sborníku: *Hledání kontinuity vědeckého poznání na Moravě a ve Slezsku*, str. 13. Společnost pro dějiny věd a techniky, Brno 1996.
11. Odvárka M.: *Seznam a popis čs. výzkumných ústavů*. 3. vydání. Čs. svaz pro výzkum a zkoušení technicky důležitých látek a konstrukcí. Praha 1937.
12. Markvart J.: *Dějiny věd a techniky 23*, 1 (1990).
13. Květ R., ve sborníku: *Hledání kontinuity vědeckého poznání na Moravě a ve Slezsku*, str. 83. Společnost pro dějiny věd a techniky, Brno 1996.
14. Chylík J.: *Přehled dějin moravského průmyslu*. Matice moravská Brno 1948.
15. Chylík J.: *Časopis Matice moravská 70*, 166 (1951).
16. Koristka C.: *Markgrafschaft Mähren und das Herzogtum Schlezien*. Verlag E. Helröls, Wien und Olmütz 1861.
17. Faktor F.: *Výroba lučebnin v chemickém velkopřemyslu nejnovějšími metodami*. L. Kober, Praha 1901.
18. Lautner I.: *CHEMagazin 1994*, č. 4, str. 24; č. 5, str. 27.
19. Janík M.: *CHEMagazin 1994*, č. 6, str. 23.
20. Holub L.: *Bulletin ČCHS*, léto 1996, str. 12.
21. *CHEMagazin 1995*, č. 6, str. 24.
22. Velecká B.: *CHEMagazin 1995*, č. 6, str. 24.
23. Niklčiček L., Manová I., Hájek B.: *Dějiny věd a techniky 13*, 129 (1980).

A. G. Pokorný (Brno): Development of Chemistry in the Lands of Moravia and Silesia

Development of chemistry in Moravia and Silesia since the second half of 18th century is described.

6.02 HISTÓRIA ROZVOJA VÝROBY CHEMICKÝCH VLÁKIEN NA SLOVENSKU A V ČECHÁCH

MARTIN JAMBRICH^a, ANTON MARCINČIN^a a DUŠAN BUDZÁK^b

^aChemickotechnologická fakulta, STU, Bratislava, ^bVýskumný ústav chemických vlákien, Svit, Slovenská republika

Dejiny vývoja vlákien sú rovnako staré ako dejiny civilizácie ľudstva. Za obdobie asi 7000 rokov používania textilných vlákien boli až do konca 19. storočia používané iba ľan, vlna, bavlna, juta, konope a prírodné hodváby.

Kvantitatívne požiadavky s prírastkom obyvateľstva neboli a nie sú v súlade so zdrojmi prírodných vlákien z dôvodov rozširovania plôch na pestovanie potravinárskych produktov. Ale tiež zvyšovanie nárokov na užitkové vlastnosti textílií a postupná aplikácia vlákien v technických textíliách iniciovali chemikov a fyzikov na nájdenie nových ciest získania vlákien.

Prvé myšlienky pripraviť umelé vlákno boli vyslovené už v roku 1664. Prvé kroky experimentálnych prác na prípravu vlákien boli zamerané na využitie prírodných látok. Prvý praktický príspevok k príprave umelých vlákien bolo nájdenie nitrácie bavlny r. 1846 a jej rozpustenie v zmesi alkohol-éter a prvá výroba vlákien sa uskutočnila v r. 1889-1891. V r. 1892 sa podarilo pripraviť roztok celulózy cez jej xantogenát sodný, čo bolo základom pre rozvoj celulóзовých vlákien a vyústilo v r. 1894 do priemyselnej výroby. Výskum a vývoj pokračoval intenzívne jednak na technológiách prípravy vlákien, ale aj nájdením ďalších spôsobov rozpúšťania celulózy a na prípravu vlákien z iných materiálov.

Koncom 19. a počiatkom 20. storočia sa rodí priemyselná výroba chemických vlákien z regenerovaných prírodných polymérov a tesne pred druhou svetovou vojnou sa objavujú prvé priemyselne vyrábané a spracovávané syntetické vlákna v prírode sa nenachádzajúce.

Chemické vlákna sú teda legitímnym dieťaťom nášho storočia. Ich rozvoj bol tak veľký, že dnes ich spotreba vo všetkých oblastiach aplikácie, t.j. v textilných, bytových, ale tiež technických textíliách prevyšuje 50 % spotrebu všetkých druhov vlákien.

Za predpokladu súčasného trendu rastu obyvateľstva a ak nedôjde k celosvetovej katastrofe, bude koncom storočia na Zemi cca 7 mld. ľudí. Toto množstvo obyvateľstva

si vyžiada zvýšenie výroby chemických vlákien zo súčasných 21,5 mil. t v r. 1993 na cca 30 mil. t v roku 2000, pričom sa predpokladá spotreba bavlny cca 23 mil. t a 2,3 mil. t vlny a celková spotreba vlákien mala by sa pohybovať okolo hodnoty 55 mil. t/r.

Z uvedených prehľadov v tab. I vyplýva, že výroba chemických vlákien v celej svojej existencii mala stúpajúcu tendenciu, okrem II. svetovej vojny, rokov ropnej krízy 1973-1975 a miernej depresie v r. 1982. V tomto období sa najviac rozvíjajú PET a PP vlákna. Celulóзовé vlákna napriek niektorým novým výrobám mali dlhodobý pokles výroby až do r. 1993, avšak v tomto období dochádza k ich renesancii a k rozširovaniu výroby.

Výroba chemických vlákien v predchádzajúcom rozvoji na Slovensku a v Čechách a ich ekonomika mala veľký význam pre rozvoj národného hospodárstva.

Prudký rozvoj výroby chemických vlákien u nás nastal po druhej svetovej vojne, najmä po r. 1950 (tab II), ktorý vyplynul z dlhohodobej koncepcie rozvoja národného hospodárstva vypracovanej v r. 1950. Na podporu rozvoja vlákien, pre ktoré sa vytvárali materiálne a technické predpoklady na Slovensku boli založené v r. 1951 VÚCHV vo Svite, špecializácia chemických vlákien na ČHTF SVŠT v Bratislave a projekčná organizácia Chempik v Bratislave a tiež vznikli VVZ v Chemlone, Chemosvite, Slovenskom hodvábe a Istrocheme. V Čechách na VŠCHT v Pardubicách v r. 1952 vzniklo zameranie na vlákna a textil, ÚZCHV v Českej Třebovej v r. 1967 so zameraním na spracovanie a aplikáciu chemických vlákien. Ďalej sa vytvárala dobrá spolupráca s VÚPC v Bratislave, VÚGPT v Zlíne, VÚP v Novákoch, VÚTCH v Žiline, VÚCHT Bratislave, s VÚMCH, VÚP a VÚV v Brne, ďalej s VŠST v Liberci, VÚTS v Brne, Liberci a Bratislave, s VÚB v Ústí n/Orlicí, VÚLV ve Dvore Králové, VÚOS a OSDP v Pardubicách. Dobrá spolupráca bola s ÚP a CHÚ SAV v Bratislave a ÚMCH Praha a VŠCHT v Prahe. Dobré zázemie pre rozvoj výroby chemických vlákien bolo vytvorené spolupracou s Chemosvitom v oblasti výroby zariadení na výrobu chemických vlákien, ďalej s Považskou Bystricou PZVL, Dubnicou, VSS v Košiciach, Adamovskými strojárňami, ZVS v Brne, Elitexom v Liberci a ďalšími podnikmi a inštitúciami.

Chemické vlákna ovplyvňovali štruktúru textilných a technických textílií aplikovaných v rôznych oblastiach najmä textilného priemyslu, dopravy, gumárnskych výrobkov, stavebníctva, pôdohospodárstva, strojárstva, potravinárskeho priemyslu a iných. Chemické vlákna nenahradzovali prírodné vlákna, ktoré nemáme, ale pokrývajú

Tabulka I

Chronológia zavádzania výroby jednotlivých druhov chemických vlákien a zakladanie podnikov na ich výrobu na Slovensku a v Čechách

Druh vlákna	Podnik, lokalita	Rok
1. Viskózový hodváb	Moravská Chrastava	1919, 1920
2. Viskózový hodváb	Továreň na umelé vlákna, Slovenský hodváb Senica	1920 1920
3. Viskózový hodváb	Umelé vlákno Theresienthal, dnešný Rudník u Hostinného	1920
4. Viskózový hodváb	Severočeské chemické závody Lovosice	(1922), 1936
5. Viskózový hodváb a striž	Chemosvit Svit	1934, 1936
6. Viskózová striž	Vistra Dynamit Nobel-Istrochem	1942
7. Viskózová striž	Závod Spolana Neratovice	1947
8. Viskózový hodváb	Závod Mieru-Istrochem Bratislava	1951
9. Polyamidový hodváb (PA 6)	Silon Planá nad Lužnicí	1951
10. Polyamidová striž (PA 6)	Chemosvit Svit	1951
11. Viskózový kordový hodváb S1 a S2, kontinuál	Umelé vlákno SCCHZ Rudník u Hostinného	1959 1962
12. Polyamidový hodváb (PA 6)	Kapron, pozdejšie Chemlon Humenné	1959
13. Polyesterová striž (PET)	Silon Planá nad Lužnicí	1959
14. Viskózový kordový hodváb S1 a S2	Severočeské chemické závody Lovosice	1960
15. Polyamidový kordový hodváb (PA 6)	Chemlon Humenné	1962
16. Polyamidová striž (PA 6)	Chemosvit Svit	1963
17. Mikrovlákna - filtračná hmota (PVC)	Slovenské lučobné závody Hnúšťa	1964
18. Polypropylénová striž a technický hodváb (PP)	Chemosvit Svit	1955
19. Polypropylénové vlákna (PP)	Slovenské lučobné závody Hnúšťa	1967
20. Polyamidový koberecový káblik (PA 6)	Chemlon Humenné	1969
21. Polypropylénová striž a technický hodváb (PP)	Istrochem (CHZJD)	1970
Polyesterový hodváb (PET)	Slovenský hodváb Senica	1970
22. Polyamidový káblik (PA 6)	Chemosvit Svit	1972
23. Vysokopevný polyamidový kordový hodváb (PA 6)	Chemlon Humenné	1975
24. Polypropylénový káblik (PP)	Istrochem (CHZJD) Bratislava	1975
25. Polyetylénové rúno Texizol (PE)	Tatrafan Kežmarok	1976
26. Polypropylénové rúno Tatrutex (PP)	Tatrafan Kežmarok	1977
27. Polyesterový hodváb	Chemlon Humenné	1977
28. Polypropylénová striž (PP)	Istrochem (CHZJD) Bratislava	1979
29. Polypropylénový hodváb (PP)	Chemosvit Svit	1980
30. Polypropylénový káblik (PP)	Istrochem (CHZJD) Bratislava	1981
31. Polyesterový technický hodváb (PET)	Slovenský hodváb Senica	1986, 1992

zvýšeniu spotrebu textílií a zvýšené nároky na vlastnosti textílií. V oblasti odievania v kombinácii s prírodnými vláknami umožňujú pripraviť výrobky s lepšími vlastnosťami z hľadiska komfortu a fyziológie odievania a zníženie spotreby energie na ich ošetrovanie. Ich podiel v týchto

výrobkoch je cca 40–45 %, avšak v športovom oblečení je až cca 70 %. Podiel celkovej spotreby chemických vlákien je v tejto oblasti cca 38 % a do r. 2000 sa predpokladá zníženie na cca 32 %.

Chemické vlákna podstatne podmienili rozvoj bytové-

Tabulka II

Rozvoj výroby chemických vlákien vrátane fóliových typov a rún na Slovensku a v Čechách

Rok	Výroba chemických vlákien v tonách			Rok	Výroba chemických vlákien v tonách			
	výroby	celulózoové	syntetické		chemické vlákna	výroby spolu	celulózoové	syntetické vlákna
1919	250	—	—	250	1975	70980	69250	140230
1920	430	—	—	430	1980	54532	120700	175232
1925	900	—	—	900	1985	56112	154468	210580
1930	2300	—	—	2300	1986	56112	155202	211314
1935	3000	—	—	3000	1987	54992	160992	215984
1940	5100	—	—	5100	1988	57708	166848	224556
1944	15113	—	—	15113	1989	60441	168804	229245
1945	3662	—	—	3662	1990	56822	165476	222298
1950	26587	—	52	26239	1991	40929	118261	159190
1955	48066	—	910	48976	1992	45793	111936	157729
1960	58905	—	3361	62266	1993	47565	122800	170373
1965	69138	—	9820	78958	1994	48621	152546	201167
1970	69308	—	31490	100798				

ho textilu, v ktorom majúcca 75 % zastúpenie. Ich spotreba z celkovej výroby chemických vlákien je cca 38–40 %. V technických textíliách chemické vlákna majú cca 85 % podiel a ich spotreba z celkovej produkcie je cca 22–24 % a do r. 2000 bude podstatný nárast.

Prvá výroba chemických vlákien bola u nás zavedená v r. 1919 v SH Senica a v Moravskej Chrastave. V r. 1950 produkcia chemických vlákien predstavovala na báze celulózy 26 587 t a na báze syntetických polymérov 52 t. Chronológia zavádzania výroby jednotlivých druhov chemických vlákien a zakladania nových podnikov na ich výrobu je uvedená v tab. I.

V tab. II uvádzame výrobu chemických vlákien na Slovensku a v Čechách od r. 1919. Z tab. II vyplýva, že rozvoj chemických vlákien v uplynulých 47 rokoch zaznamenal u nás vysokú dynamiku a že ich výroba do r. 1989 vzrástla viac ako 8-násobne. Prevažná časť bola viazaná na bývalé trhy RVHP a trhy západných štátov. Po roku 1990 dochádzalo k poklesu odbytu vlákien a tým aj ich produkcie.

Doterajší rozvoj chemických vlákien i vlastná vedecká a výskumno-vývojová činnosť obohatila našu spoločnosť produktami širokej spotreby, mala veľký ekonomický prínos, zvýšila sa zamestnanosť a riešila i reštrukturalizáciu výrob v niektorých lokalitách, čím prispela k ich ozdraveniu. Najcennejšou devízou sú však veľké vedomosti, ktoré by sme mali zúročiť v ďalšom období.

M. Jambrich^a, A. Marcinčin^a and D. Budzák^b (^aThe Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, ^bThe Research Institute for Man-Made Fibres, a.s. Svit): **History of Chemical Fibres Production in Slovakia and Bohemia**

In the article, we present the chronology of introducing the production of chemical fibres in the world and in our country, the development of fibres in the present prognosis and results of our research and development in this sphere.

7.01 ELECTRON TRANSFER TO [60]FULLERENES INVESTIGATED BY EPR SPECTROSCOPY¹

ANDREJ STAŠKO^a, VLASTA BREZOVÁ^a, PETER RAPTA^a, STANISLAV BISKUPIČ^a and KLAUS-PETER DINSE^b

^aDepartment of Physical Chemistry, STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bPhysical Chemistry III, TH Darmstadt, D-642 87 Darmstadt, Germany

Identification and characterization of [60]fullerene mono-anion have been performed mainly by two different techniques, namely UV/vis/near-IR and EPR spectroscopy. Whereas UV/vis/near-IR spectroscopy focuses exclusively on assigning a set of characteristic transition bands to the fullerene's anions, EPR spectroscopy accounts for more structural relevant parameters of the generated radical anions. In contrast to the wide EPR lines originally reported for [60]fullerene mono-anions with a peak-to-peak, $pp > 3$ mT and $g = 2.000$, our *in situ* EPR studies and increasingly also other reports, reveal a primary radical anion species with a narrow EPR line ($pp = 0.09$ mT and $g = 2.0000$). This radical A transforms subsequently into B with $pp_B = 0.04$ mT and $g_B = 2.0006$ mT (ref. 2-4). Only upon progressing reduction time, particularly in non-polar solvents and in the presence of large counter-anions, we observed broad EPR line C with $pp_C > 3$ mT and $g_C = 1.998$, which is suggested to reflect the aggregation processes of the primary product⁵. This has been rationalized in terms of A representing the primary radical species (C_{60}^{\pm}), B depicting a dimeric associate thereof ($(C_{60}^{\pm})_2$) and C being probably cluster with larger aggregation numbers ($(C_{60}^{\pm})_n$).

The following parameters are decisive for the predominance of lines A, B or C: polarity of solvents used, ratio of [60]fullerene to the concentration of electron donor or reduction time, presence of selected salts with large anions, and [60]fullerene substitution. Various reduction techniques used, namely photochemical reduction with TiO_2 or triethylamine and electrochemical reduction, gave similar results. In polar solvents, e.g. (1:1)-toluene:methanol, only radical A and radical B were observed in time upon irradiation (Fig. 1a). On the other hand, in non-polar solvents (100 %

toluene) radical C predominates over A, B; and C is increasingly found with the growing concentrations of Bu_4NBPh_4 (Fig. 1b).

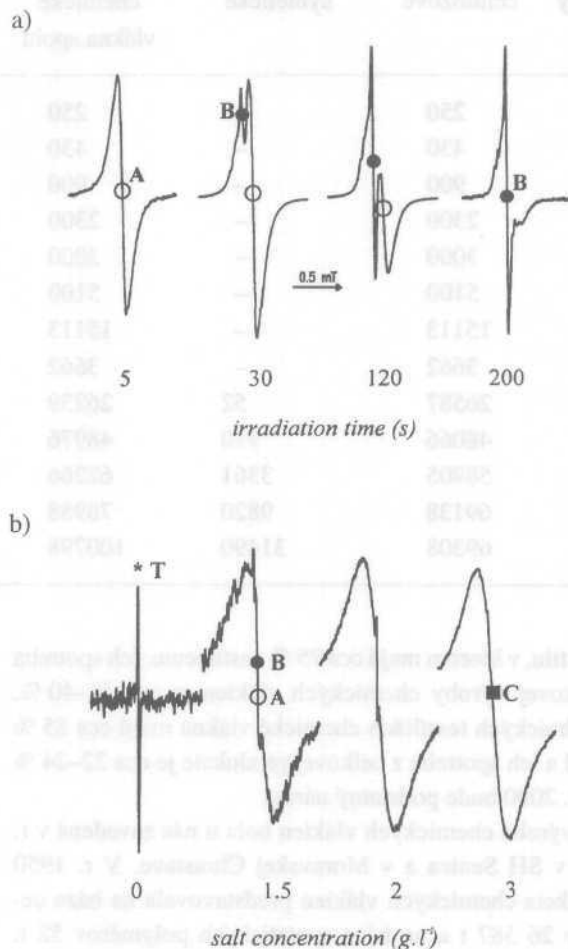


Fig. 1. (a) EPR spectra observed with progressing irradiation time in 0.05 mM [60]fullerene in (1:1)-toluene:methanol TiO_2 suspension. (Sweep width, SW = 1 mT, $g_A = 2.0000$, $g_B = 2.0006$; $pp_A = 0.095$ mT, $pp_B = 0.04$ mT) and (b) EPR spectra obtained after 20 minutes irradiation in 2 mM [60]fullerene toluene solution (or suspension) containing various amounts of Bu_4NBPh_4 . (SW = 10 mT, $g_T = 2.0015$, $g_C = 1.998$; $pp_T = 0.028$ mT, $pp_C = 3$ mT)

REFERENCES

1. We thank Slovak Grant Agency (Grant 1/4206/97), the German Volkswagen-Stiftung for financial support and Deutsche Akademische Austauschdienst (DAAD) for equipment.

2. Staško A., Brezová V., Biskupič S., Dinse K.-P., Schweitzer P., Baumgarten M.: J. Phys. Chem. 99, 8782 (1995).
3. Brezová V., Staško A., Rapta P., Domschke G., Bartl A., Dunsch L.: J. Phys. Chem. 99, 16234 (1995).
4. Staško A., Brezová V., Rapta P., Asmus K.-D., Guldi D. M.: Chem. Phys. Lett 262, 233 (1996).
5. Staško A., Brezová V., Rapta P., Dinse K.-P.: Fullerenes Sci. Technol., in press.

A. Staško^a, V. Brezová^a, P. Rapta^a, S. Biskupič^a and K.-P. Dinse^b (*^aDepartment of Physical Chemistry, CHTF STU, Bratislava, Slovak Republic, ^bPhysical Chemistry III, TH Darmstadt, Darmstadt, Germany*): **Electron Transfer to [60]Fullerenes Investigated by EPR Spectroscopy**

C₆₀ fullerene reduced by various techniques shows variously broadened EPR lines. The line widths probably reflect various degrees of C₆₀ - aggregation.

7.02 EVIDENCE FOR ¹³C-SATELLITES IN EPR SPECTRA OF [60]-FULLERENE MALONATE BIS-ADDUCTS MONO-ANION RADICALS¹

VLASTA BREZOVÁ^a, ANDREJ STAŠKO^a, PETER RAPTA^a, DIRK M. GULDI^b, KLAUS-DIETER ASMUS^b and KLAUS-PETER DINSE^c

^aPhysical Chemistry, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bRadiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46446, USA, ^cPhysical Chemistry III, TH Darmstadt, D-642 87 Darmstadt, Germany

The polyfunctional structure of buckminsterfullerene, C₆₀, containing 30 reactive double bonds located at the junctions of two hexagons led to the exploration of an extended number of functionalization methodologies. Similar to the pristine C₆₀, its derivatives can be reduced to their corresponding mono-anions. *In situ* reduction of [60]fullerene malonate bisadducts², C₆₀[C(COOEt)₂]_n (n = 1, 2), both photochemically and electrochemically, produces characteristic single-line EPR spectra which are attributable to the corresponding radical anions. The structures of the investigated fullerenes I–VI are summarized in Figure 1a. Mono-functionalized C₆₀[C(COOEt)₂] shows a reduction behavior similar to pristine C₆₀, i.e., formation of a primary radical A which converts with time to B with a peak-to-peak width of $pp_A = 0.1$ mT and $g_A = 2.0000$, $pp_B = 0.05$ mT and $g_B = 2.0006$. In contrast, the EPR spectra of the four bisadducts III–VI revealed the immediate formation of a single radical species with a relatively narrow central EPR line ($pp < 0.02$ mT) positioned at g -values around 2.0002–2.0004 (ref. ³). Their relative width is changing with the regio steric positioning of the functionalizing addends. In general, well resolved spectra reveal ¹³C satellites, originating from 12–20 carbon nuclei, as illustrated in Fig. 1b for compounds IV–VI, were found. The splitting constants extracted by simulation suggest that four carbons, probably originating from the keto group, interact noticeably with the unpaired electron and consequently have a higher spin density than the carbons on the fullerene skeleton.

The photochemical reduction was complemented by some cyclic voltammetry measurements in toluene/DMSO (3:1 v/v) using 0.1 M TBAP as supporting electrolyte. The data associated with the first and the second reduction potential of fullerenes I–VI indicated a nearly reversible behavior for both reduction steps. *In situ* electrochemical-EPR experiment was performed at the potential of the first reduction step. The EPR spectra of the observed anion radicals were in close resemblance to those generated in the photochemical studies.

The near-IR spectra of the fullerene mono-anions of derivatives V and VI generated under analogous experimental conditions, as stated in the EPR section showed a characteristic transition band with $\lambda_{max} = 1055$ nm for V^{•-} and $\lambda_{max} = 1030$ nm for VI^{•-} confirming the formation of the corresponding mono-anions.

REFERENCES

1. We thank the Slovak Grant Agency (Grant I /4206/97), Volkswagen-Stiftung and D AAD for financial support.
2. Guldi D. M., Hungerbühler H., Asmus K.-D.: J. Phys. Chem 99, 9380 (1995).

REFERENCES

1. We thank the Slovak Grant Agency (Grant I /4206/97), Volkswagen-Stiftung and D AAD for financial support.
2. Guldi D. M., Hungerbühler H., Asmus K.-D.: J. Phys. Chem 99, 9380 (1995).

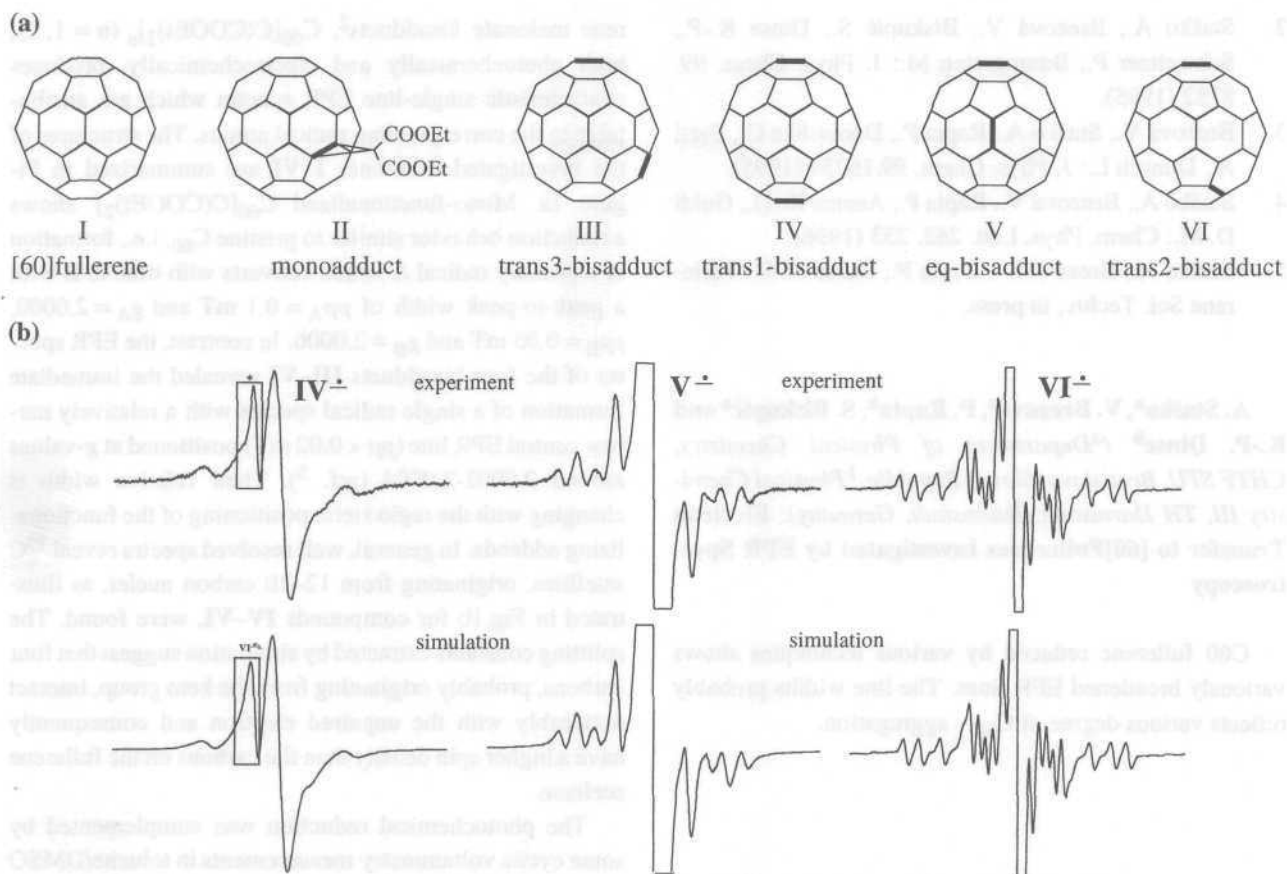


Fig. 1. (a) Investigated fullerenes; (b) Experimental and simulated EPR spectra of mono-anions (IV - VI)^{•-} photochemically generated from 0.25 mM fullerene's and 0.09 M Et₃N in (3:1)-toluene/DMSO

3. Brezová V., Staško A., Rapta P., Guldi D. M., Asmus K.-D., Dinse K.-P.: Appl. Magn. Res. submitted.

V. Brezová^a, A. Staško^a, P. Rapta^a, D. M. Guldi^b, K.-D. Asmus^b and K.-P. Dinse^c (^aPhysical Chemistry, CHTF STU, Bratislava, Slovak Republic, ^bRadiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA, ^cPhysical Chemistry III, TH Darmstadt, Darmstadt, Germany): Evidence for ¹³C-Satellites in EPR Spectra of [60]-Fullerene Malonate Bis-adducts Mono-Anion Radicals

Bis functionalized [60]-fullerene malonate adducts mono-anions showed exceptionally narrow EPR lines, consequently ¹³C-satellites were observed originating from 12-20 carbon nuclei.

7.03

²⁷AL NMR CHEMICKÉ POSUNY FLUOROHLINITANOVÝCH KOMPLEXOV¹

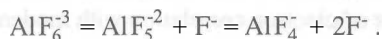
LADISLAV TURI NAGY^a, DANIEL TUNEGA^a, MAREK LIŠKA^a, MIROSLAV MICOV^b a PETER PERICHTA^a

^aÚstavanorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, ^bChemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Velký záujem o štruktúru roztaveného kryolitu, využívaného pri elektrolytickej produkcii hliníka, je vo vedeckej literatúre dlhodobo trvajúcim javom. Jedným z dôvodov sú doposiaľ nedostatočne objasnené niektoré štruktúrne otázky, súvisiace s disociačnými rovnovahami typu:

Vypočítané Al NMR izotropné tieniace konštanty

Ióny	Symetria	r(Al-F)/pm	r(F-Na)/pm	σ	
				$\sigma(^{27}\text{Al})$	$\sigma(\text{AlF}_x^{3-x}) - \sigma(\text{AlF}_4^-)$
AlF_4^-	T_d	168,9		511,2	0
AlF_5^{2-}	D_{3h}	176,7(eq) 181,5(ap)		541,3	30,1
AlF_6^{3-}	O_h	190,0		572,3	61,1
AlF_6^{3-}	O_h	181,2		560,5	
AlF_6^{3-}	O_h	180,0		558,6	
$\text{Na}_4\text{AlF}_4^{+3}$	T_d	170,1	212,0	532,0	0
$\text{Na}_5\text{AlF}_5^{+3}$	D_{3h}	174,7(eq) 177,9(ap)	201,6 (eq) 200,2(ap)	543,5	11,5
$\text{Na}_6\text{AlF}_6^{+3}$	O_h	181,2	196,9	563,2	31,2
kryšt. kryolit					
AlF_6^{3-}	O_h	180,0		558,6	
$\text{Na}_6\text{AlF}_6^{+3}$	O_h	180,0	215,6	559,8	
$\text{Na}_8\text{AlF}_6^{+5}$	O_h	180,0	160,0	551,0	
$\text{Na}_{14}\text{AlF}_6^{+11}$	O_h	180,0	215,6	554,8	
(ap) ¹ - apikálna vzdialenosť, (eq) - ekvatoriálna vzdialenosť					



Pri riešení týchto otázok sa okrem iných metód použila aj vysokoteplotná NMR spektroskopia². Vzhľadom na nie úplne zodpovedanú otázku o možnosti výskytu relatívne vysokého množstva 5-koordinovaného Al v tavenine^{2,4} sú pre interpretáciu experimentov dôležité aj relevantné teoretické štúdie. V oblasti teoretických výpočtov parametrov NMR pre spomínané alebo príbuzné systémy sa pri prechode od 4-koordinovaného Al ku 6-koordinovanému zistilo výrazné zvýšenie hodnoty izotropnej tieniacej konštanty, pričom tieniaca konštantka 5-koordinovaného Al leží vnútri tohto intervalu. Platí to ako pre halogénokomplexy, tak aj pre hliník koordinovaný atómami kyslíka^{5,6}. Doteraz však chýbajú presné kvantovochemické výpočty ^{27}Al chemických posunov na vhodne zvolených modeloch, dostatočne dobre reprezentujúcich roztavený kryolit. Predmetom tejto práce sú takéto výpočty, pričom sa kondenzovaná fáza simuluje pripojením sodíkových katiónov k jednotlivým fluorohlinitanovým iónom tak, že sa získajú ióny s rovnakým nábojom a so stechiometriou $\text{Na}_x\text{AlF}_x^{3+}$. Na výpočet elektrónovej štruktúry, optimalizáciu geometrie a výpočet celkových energií uvažovaných iónov sa použila

metóda funkcionálu elektrónovej hustoty (program DeMon⁷). Použila sa TZP báza a výmenno-korelačný funkcionál podľa Perdewa a Wanga⁸. Hodnoty NMR tieniacich konštant jadra ^{27}Al sa vypočítali SOS-DFT metódou Malkina *a kol.*⁹ (tabuľka I). Z výsledkov vyplýva, že: i) vypočítaná hodnota tieniacej konštanty veľmi závisí od dĺžky väzby Al-F; ii) prijateľnosť modelu sa overila porovnaním vypočítanej rovnovážnej dĺžky väzby Al-F v ióne $\text{Na}_6\text{AlF}_6^{3+}$ (181,2 pm) s hodnotou tejto dĺžky väzby v kryštalickom kryolite (180,0 pm); iii) môžeme očakávať, že rozdiely medzi chemickými posunmi ^{27}Al v tuhej fáze a v zodpovedajúcej tavenine nebudú veľké; iv) pri prechode od izolovaných iónov $\text{AlF}_x^{(3-x)}$ ($x = 4, 5, 6$) ku kondenzovanej fáze, reprezentovanej časticami $\text{Na}_x\text{AlF}_x^{+3}$ sa interval vypočítaných tieniacich konštant zúži cca na polovicu; v) rozdiel experimentálne stanovených chemických posunov v kryštalickom kryolite a v zodpovedajúcej tavenine pri 1000 °C zodpovedá podľa našich výpočtov prechodu 6-koordinovaného na 4-koordinovaný fluorohlinitanový anión; vi) rozdiely tieniacich konštant pre rôzne koordinovaný atóm hliníka získané v predošlých, aj keď metodicky odlišných prácach^{5,6}, a v tejto práci si vzájomne zodpovedajú.

1. Grant č. 2/1172/96, Slovenská grantová agentúra VEGA.
2. Stebbins J. E., Farnan I., Dando N., Tzeng S. Y.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3001 (1992).
3. Gilbert B., Materne T.: *Appl. Spectrosc* **44**, 299 (1990).
4. Grjotheim K., Krohn C., Malinovský M., Matiašovský K., Thonstad J., v knihe: *Aluminium Electrolysis. The chemistry of the Hall-Héroult process*, str. 93. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf 1977.
5. Tossel J. A.: *American Mineralogist* **78**, 16 (1993).
6. Kanzaki M.: *Journal of the Ceramic Society of Japan* **705**, 91 (1997).
7. Salahub D. R., Fournier R., Mlynarski P., Papai I., St-Amant A., Ushio J., v knihe: *Density Functional Methods in Chemistry* (Labanowski J., Andzelm J., eds.), str. 77. Springer-Verlag, New York 1991.
8. Perdew J. P., Wang Y.: *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
9. Malkin V. G., Malkin O. L., Casida M. E., Salahub D. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994).

L. Turi Nagy^a, D. Tunega^a, M. Liška^a, M. Micov^b and P. Perichta^a (*^aInstitute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava; ^bFaculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **²⁷Al NMR Chemical Shifts of Fluoroaluminate Complexes**

²⁷Al NMR chemical shielding constants of various fluoroaluminate complexes in cryolite melt have been studied using SOS-DFPT theory.

7.04 SIMULATION OF ¹¹⁹Sn NMR PARAMETERS IN BIS(TRIORGANYLSTANNYL)CHALCOGENIDES USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY¹

RICHARD HABROVSKÝ^a, BERND WRACKMEYER^b, OLGA L. MALKINA^{a,c} and VLADIMIR G. MALKIN^a

^aInstitute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 84236 Bratislava, ^bLaboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 101251, W-8580 Bayreuth, Germany, ^cComputing Center, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 84236 Bratislava, Slovak Republic

Liquid - and solid-state (CP-MAS) NMR is a powerful tool to study organometallic compounds^{2,3}. However, interpretation of NMR spectra in the absence of reliable structural data is not always straightforward. In such cases a theoretical study can predict NMR parameters for suggested geometries and provide a further insight into dependencies of NMR chemical shifts and spin-spin coupling constants on structural parameters. Density functional theory (DFT) taking care of electron correlation with moderate computational efforts provides an attractive basis for interpretation and prediction of NMR parameters⁴.

In the present study, DFT based methods are applied for theoretical interpretation of ¹¹⁹Sn NMR parameters in bis(triorganylstannyl)chalcogenides (O,S). ²J(Sn-Sn) cou-

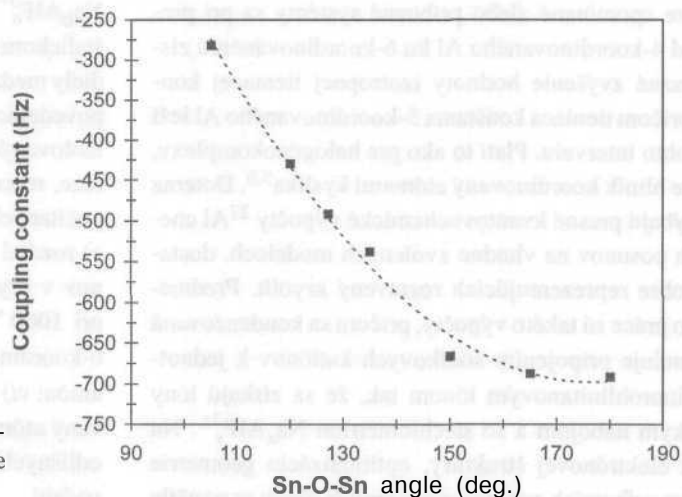


Fig. 1. The calculated dependence of ²J(Sn-Sn) spin-spin coupling constant on the bond Sn-O-Sn angle in a model H₃Sn-O-SnH₃ system

pling constants in oxides show strong variations in contrast to sulfides. It was assumed that it might be caused by significant variation in the values of Sn-O-Sn bond angle. To verify this interpretation $^2J(\text{Sn-Sn})$ spin-spin coupling constants were calculated for a set of model compounds. In particular, the bond angle dependence of $^2J(\text{Sn-Sn})$ was studied. The calculated results are in agreement with experimental data. Based on these calculations, $^2J(\text{Sn-Sn})$ - bond angle relations were established which can be used for NMR structure determination. A preliminary dependence obtained for a simplified model is presented on Fig. 1. In addition, NMR chemical shifts and Sn-C coupling constants were analyzed.

VGM thanks the Alexander von Humboldt Foundation for donation of an HP9000/C160 workstation used in the present study.

REFERENCES

1. Grant No. 2/3008/97, Grant Agency VEGA, Slovak Republic.
2. Kersch S., Wrackmeyer B., Männig D., Nöth H., Staudigl R.: *Z. Naturforsch.* 42b, 387 (1987).
3. Wrackmeyer B., Wagner K., Sebald A., Merwin L. H., Boese R.: *Magn. Reson. Chem.* 29, S3 (1991).
4. Malkin V. G., Malkina O. L., Eriksson L. A., Salahub D. R., in: *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry; Theoretical and Computational Chemistry* (Seminaro J. M., Politzer P., ed.), Vol. 2. Elsevier, Amsterdam 1995.
5. Malkina O. L., Salahub D. R., Malkin V. G.: *J. Chem. Phys.* 105, 8793 (1996).

R. Habrovský^a, B. Wrackmeyer^b, O. L. Malkina^{a,c} and V. G. Malkin^a (^aInstitute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic, ^bLaboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Bayreuth, Germany, ^cComputing Center, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic): **Simulation of ^{119}Sn NMR Parameters in Bis(Triorganylstannyl)Chalcogenides Using Density Functional Theory**

Density functional theory based methods have been applied for theoretical interpretation of ^{119}Sn NMR parameters in bis(triorganylstannyl)chalcogenides.

7.05 BONDING IN GaN

**PAVEL DUDEŠEK
and LUBOMÍR BENCO**

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic

We present the interaction scheme of GaN indicating the classification of states according to orbital interactions. The calculations were performed with FP-LAPW method (within experimental geometries: $a = 4.531 \text{ \AA}$ (GaN) and 5.653 \AA (GaAs)) and scalar relativistic free-atom LDA eigenvalues were used. The interaction scheme consists of total DOS, atomic energy levels and interaction lines indicating broadening of atomic electronic states into bands in the solid. Figure 1 shows interaction schemes constructed for Zinc-Blende structure GaN and GaAs (latter is given for reference). The schemes show a 2:2 pattern of the bonding in GaAs. In GaN, contrary, the 3:2 pattern occurs (three levels of Ga interact with two levels of N). In the bottom of the valence region in GaN d -to- s bonding is created. This interaction causes the dispersion of d states in the energy interval of $\sim 5 \text{ eV}$. GaN thus represents a special case of III-V compound where a resonance of Ga $3d$ and N $2s$ states occurs. Therefore the proper treatment of the Ga $3d$ states within *ab initio* calculation is important for understanding properties of GaN.

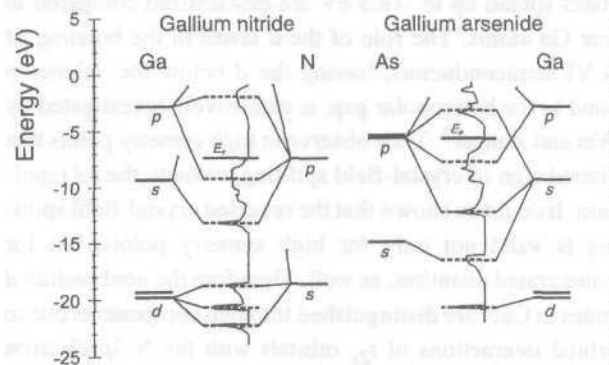


Fig. 1. Interaction scheme of GaN (left). The scheme of GaAs (right) is given for reference

An effective bonding is driven by two factors: the overlap of atomic orbitals and energy matching of interacting levels ($A E_{ab}$ for orbitals a and b). When $\Delta E_{ab} = 0$

interaction is covalent. An interaction of this kind gives rise to increased electron density in the interatomic region and corresponding states are easily recognized according to the mirroring of orbital-projected DOS on the energy scale. The relatively small value of ΔE_{ds} (1 eV) for GaN indicates that in spite of smaller dimensions of both d and s inner valence orbitals, compared to outer valence ones, an efficient bonding producing covalent states could be expected (Fig. 1.). The interaction scheme shows pronounced differences in the inner valence region of GaN, compared to GaAs. Whereas in the latter s -to- s interaction is created, in GaN the good energy matching ($\Delta E_{ds} \sim 1$ eV) enables efficient d -to- s bonding. Interaction lines indicate that the multiplet of d states in GaN is according to bonding properties classified in three subbands. The bottom valence band (at ≈ 22 eV) consists of bonding ds states. In tetrahedral environment only the t_{2g} orbitals of central atom can reach orbitals of four N atoms centered at the corners of a tetrahedron. On the other hand the e_n orbitals are directed between the corners of tetrahedron. The accommodation of the d charge density in these orbitals therefore minimizes the repulsion and makes them energetically favoured. This mechanism cannot apply when d levels are fully occupied. Therefore only t_{2g} orbitals contacting orbitals of surrounding N atoms participate in bonding (antibonding) interactions. The states in subband centered at -20.5 eV have no counterpart for covalent bonding. These states are nonbonding. There is a slight stabilization of nonbonding d states in the solid compared to free atoms. The rest of the d states spread up to -18.5 eV are destabilized compared to free Ga atoms. The role of the d states in the bonding of II-VI semiconductors, having the d below the valence p band in the heteropolar gap, is extensively investigated by Wei and Zunger². They observe in high symmetry points that altered sign of crystal-field splitting is due to the pd repulsion. It could be shown that the reversed crystal-field splitting is valid not only for high symmetry points, but for k -integrated quantities, as well. Therefore the nonbonding d states in GaN are distinguished into two components due to orbital interactions of t_{2g} orbitals with the N $2p$ electron density showing reversed tetrahedral ordering.

REFERENCES

- Grant No. 2/1172/96, Slovak Grant Agency VEGA SR.
- Wei S.-H., Zunger A.: Phys. Rev. B 37, 8958 (1988).

P. Dudešek and Ľ. Benčo (*Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Bonding in GaN**

The interaction scheme of GaN indicating the classification of states according to orbital interactions is presented.

7.06 ASOCIACE IONTŮ V APROTICKÝCH PROSTŘEDÍCH O NÍZKÉ PERMITIVITĚ

LIBOR REICHSTAEDTER, EVA FISCHEROVA a OLDŘICH FISCHER

Katedra teoretické a fyzikální chemie Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Vodivostní metoda umožňuje rozlišit přítomnost nabitých částic (volných a trojných iontů) od částic bez náboje (iontových párů a kvadrupólů), jejichž tvorba snižuje koncentraci nabitých částic, a tím i vodivost roztoku. Byla zvolena dvě aprotická, charakterově odlišná rozpouštědla (2-butanon a ethylacetát) a jejich směsi. 2-Butanon je ionizujícím rozpouštědlem o permitivitě rovné 18, zatímco v ethylacetátu dochází k agregaci iontů podmíněné jeho nízkou permitivitou ($\epsilon = 6$). Koncentrace elektrolytů (chloristanů lithného a sodného) byla měněna od 6×10^{-5} M do 2×10^{-2} M.

Cílem práce bylo stanovení asocičních konstant iontových párů, K_A , a trojných iontů, K_T . V prostředích o permitivitách 18-12 a při velmi nízkých koncentracích obou elektrolytů byla k vyhodnocení naměřených molárních konduktivit obou elektrolytů použita rovnice Fuosse a Hsiii¹, umožňující získat mimo K_A i limitní molární konduktivity Λ_0 . Pro roztoky s rozpouštědly o permitivitách 12-6 byly vyhodnoceny konstanty tvorby iontových párů, K_A , a trojných iontů, K_T , pomocí méně přesného vztahu Fuosse a Krause¹⁻³, do něhož byly dosazeny experimentálně nepřístupné Λ_0 a Λ_0^T . Λ_0 jsme dostali pomocí Waldenova součinu, o němž bylo předpokládáno, že se nemění při záměně rozpouštědel. Λ_0^T bylo stanoveno ze vztahu⁴ $\Lambda_0^T = (2/3)\Lambda_0$.

Výsledky, obdobné pro oba elektrolyty, jsou na příkladu NaClO_4 uvedeny v tabulce I. Ukazují nárůst asocičních konstant K_A s poklesem permitivity prostředí. V rozpouštědlech s převahou 2-butanonu se vytváří převážně iontové páry s ionty oddělenými rozpouštědlem a žádné

trojné ionty. V rozpouštědlech s převládajícím ethylacetátem jsou vysoké hodnoty asociačních konstant, charakteristické pro vznik kontaktních iontových párů. Z nich ion-dipólovými interakcemi vznikají trojné ionty a dipól-dipólovými interakcemi kvadrupóly. Tyto interakce se uplatňují vzhledem k velkým dipólmomentům kontaktních iontových párů. Asociace za vzniku trojných iontů je slabá, jak o tom svědčí nízké hodnoty K_T . Jejich hodnoty je nutno považovat za orientační, hlavně vzhledem k nejistotě volby Λ_0^{∞} .

Tabulka I

Relativní permittivity (ϵ) rozpouštědel, limitní molární konduktivity (A_0 v $S\ cm^2\ mol^{-1}$) a asociační konstanty iontových párů (K_A) a trojných iontů (K_T) v roztocích $NaClO_4$ při 25 °C

%(hm) butanonu	ϵ	A_0	K_A^a	K_A^b	K_T^b
100,00	18,10	151,3	590		
88,99	15,44	148,3	$1,64 \times 10^3$		
68,19	13,74	146,2	$4,33 \times 10^3$	$5,53 \times 10^3$	0
45,53	10,93	142,3	$2,79 \times 10^4$	$2,54 \times 10^4$	2,45
33,69	9,56	140,2		$2,55 \times 10^5$	10,0
17,34	7,78	137,2		$5,19 \times 10^6$	27,7
0	6,03	134,6		$9,64 \times 10^8$	59,2

^a dle cit. ¹, ^b dle cit. ^{2,3}

LITERATURA

1. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J., v knize: *Modern Aspects of Electrochemistry* (Conway B. E., Bockris J. O. M., eds.), sv. 13. Plenum Press, New York 1979.
2. Fuoss R. M., Kraus C. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 55, 2387 (1933).
3. Barthel J., Gerber R., Gores H.-J.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 616 (1984).
4. Boileau S., Hemery P.: *Electrochim. Acta* 21, 647 (1976).

L. Reichstaedter, E. Fischerová and O. Fischer (*Department of Theoretical and Physical Chemistry, Masaryk University, Brno*): **Ionic Association in Low Permittivity Media**

Lithium and sodium perchlorates in 2-butanone, ethylacetate and their mixtures have been investigated by con-

ductance method at 25 °C. As the solvent permittivities decrease (from 18 to 6) the association constants of ion pairs, K_A , considerably increase. In the permittivity range from 12 to 6 the triple ions have been detected. Their association constants, K_T , are much lower than K_A .

7.07 KONCENTROVANÉ VODNÉ ROZTOKY CHLORISTANU Mg^{2+} A ALKALICKÝCH ZEMIN

OLDŘICH FISCHER a LIBOR REICHSTAEDTER

Katedra teoretické a fyzikální chemie MU, Kotlářská!, 611 37 Brno

Na základě revidovaných našich měření hustoty, d , viskozity, η , a elektrolytické vodivosti, K , vodných roztoků uvedených 2-1 elektrolytů jsme ověřovali vliv strukturálních efektů (tvorbu iontových párů¹ a klastrů, silnou solvataci kationtů a rozrušování struktury vody²) na hodnoty odvozených parametrů: teplotní roztažnosti, α , parciálního molárního objemu, v_p , relativní fluidity roztoků, ϕ_{rel} , relativních Waldenových součinitelů, W_{rel} , a na aktivační energii fluidity, E_ϕ^a , respektive ekvivalentové vodivosti, E_Λ^a . Byly sledovány roztoky o molalitě $m = 1\ mol\ kg^{-1}$ až do nasycení v teplotním rozsahu 5 až 55 °C.

K výpočtům (fitování) jsme použili vztahy:

$$d(m, t) = A(t) + B(t)m + C(t)m^{3/2} + D(t)m^2 \quad (1)$$

$$v_p = (\delta v / \delta m)_t = (M_s / d) - [(1000 + m M_s) / d^2] (\delta d / \delta m)_t \quad (2)$$

kde

$$(\delta d / \delta m)_t = B(t) + [3C(t) / 2] m^{1/2} + 2D(t) m \quad (2a)$$

$$\alpha = (1/d) (\delta d / \delta t)_m \quad (3)$$

$$\phi_{rel} = \eta_0 / \eta \quad (4)$$

$$W_{rel} = \Lambda \eta / (\Lambda_0 \eta_0) \quad (5)$$

$$\Lambda = \kappa / N \quad (5a)$$

$$E_\phi^a = -R[\delta \ln \phi / \delta (1/T)] \quad (6a)$$

$$E_{\Lambda}^a = -R [\delta \ln \Lambda / \delta (1/T)] \quad (6b)$$

Vrovnicih (1–6) je M_s ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) molární hmotnost soli, m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) molalita, N ($\text{ekv} \cdot \text{l}^{-1}$) ekvivalentová koncentrace, A ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{ekv}^{-1}$) ekvivalentová vodivost a ϕ ($\text{Pa}^m \cdot \text{s}^{-1}$) fluidita roztoku. Indexy 0 označují hodnoty pro m blížíci se 0. A – D jsou koeficienty polynomu pro hustotu roztoků. Lze je srovnat s údaji v cit. ³ pro chloristany Mg^{2+} – Ba^{2+} platnými pro 25 °C.

Pro orientaci poslouží níže uvedené tabelované hodnoty platné pro vybrané koncentrace roztoků $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ – nejlépe rozpustné ze studované čtveřice solí. Nezanedbatelné rozdíly v aktivačních energiích nutno připsat změnám v mechanismu transportu ve velmi zředěných a velmi koncentrovaných roztocích (srov. minimum na hodnotách W_{rel}).

Tabulka I

Koncentrační závislosti hodnot α , v_p , W_{rel} , E_{ϕ}^a a E_{Λ}^a v roztocích $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ při 25 °C

m [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]	0	1	2	4	6	8
$-\alpha$ [K^{-1}]	3,31	5,17	5,89	6,12	6,08	6,30
v_p [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	70,4 ^a	81,8	84,3	86,1	89,1	94,0
W_{rel}	1,000	0,650	0,633	0,623	0,671	0,757
E_{ϕ}^a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	16,68 ^b	15,16	14,40	14,66	16,34	18,40
E_{Λ}^a [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	14,48 ^c	13,32	12,92	13,32	15,16	18,16

^a dle cit. ⁴, ^b dle cit. ⁵, ^c dle cit. ⁶

LITERATURA

1. Davies C. V.: *Ion Association*. Butterworths, London 1962.
2. Ohtaki H.: *Pure and Appl. Chem.* 65, 203 (1993).
3. Novotný P., Soehnel O.: *J. Chem. Engn. Data* 33, 49 (1988).
4. Millero F. J., v knize: *The Partial Molal Volumes of Elektrolytes* (R. A. Horne, ed.), str. 519. Wiley Intersci., New York 1972.
5. Horvath A. L., v knize: *Handbook of Aqueous Electrolyte Solutions*, App. 6. E. Horwood Ltd, Chichester 1985.
6. Falkenhagen H., Ebeling W., v knize: *Theorie der Elektrolyte*, str. 558. Hirzel Verlag, Leipzig 1971.

O. Fischer and L. Reichstaedter (*Department of Theoretical and Physical Chemistry, Masaryk University, Brno*): **Concentrated Aqueous Solutions of Mg^{2+} and Alkaline Earth Perchlorates**

Present conception of aqueous strong electrolytes has been applied to physico-chemical quantities characterizing the behaviour of concentrated (from $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ to saturation) solutions of four perchlorates (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) at temperatures 5 to 55 °C.

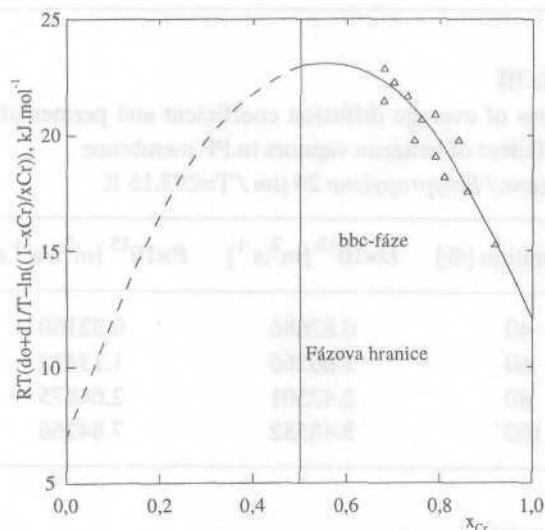
7.08 STANOVENÍ TERMODYNAMICKÝCH FUNKCÍ V SOUSTAVĚ Co-Cr HMOTNOSTNÍM SPEKTROMETREM

JITKA HAVRÁNKOVÁ^a, JAN VŘEŠTÁL^{a,b} a JOSEF TOMISKA^c

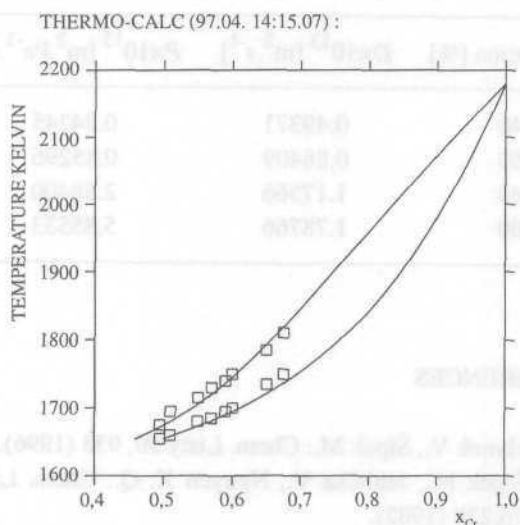
^aKatedra fyzikální chemie MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, ^bÚstav fyziky materiálů AV ČR, Žitkova 22, 616 62 Brno, ^cInstitut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Wdhringerstr. 42, 1090 Wien, Austria

Termodynamická data o soustavě Co-Cr byla publikována v práci Bell a kol.¹ jen pro několik vybraných slitin a některé fázové rovnováhy byly publikovány pouze v pracích Allibert a kol.² a Hasebe a kol.³ přesto, že se jedná o soustavu, která je podstatnou součástí technicky významných slitin Fe-Co-Cr-Ni s vysokou rozměrovou a elastic-kou stabilitou. Spojení Knudsenovy efúzní metody měření tenzí par s hmotnostním spektrometrem, popsané dříve⁴, umožnilo stanovit termodynamické směšovací vlastnosti této binární soustavy Co-Cr v kubické prostorově centrované (bcc) a kapalně fázi a vypočítat fázový diagram v oblasti rovnováhy bcc a kapalně fáze. Určení termodynamických funkcí směsi je založeno na měření teplotní a koncentrační závislosti poměrů parciálních tlaků složek systému. V bcc fázi soustavy Co-Cr bylo provedeno měření teplotních závislostí poměrů iontových proudů izotopů kovů ⁵⁸Co a ⁵²Cr, které jsou parciálním tlakům složek úměrné, ve dvanácti slitinách s obsahem od 67,42 do 92,27 atomových procent chromu v teplotním rozsahu 1640–1790 K. Experimentální výsledky měření poměrů tenzí par v bcc fázi interpolované pro teplotu 1650 K jsou na obr. 1. Na základě těchto měření byly zjištěny koncentrační průběhy

termodynamických molárních dodatkových funkcí G^E , H^E a S^E a aktivit a_i obou složek v bcc fázi systému Co-Cr při 1650 K. Pro určení směšovací funkcí kapalné fáze bylo provedeno podobné měření v koncentračním rozsahu 27,22-60,53 atomových procent chromu v teplotním rozsahu 1710-1860 K. Standardními stavy jsou v obou případech čisté kovy v příslušné fázi při specifikované teplotě. Výsledkem práce je vedle termodynamického popisu uvedených fází soustavy Co-Cr také výpočet fázové rovnováhy kapalné a tuhé bcc fáze, jejíž nalezený průběh (obr. 2) je ve velmi dobrém souladu s experimentálními údaji z literatury ².



Obr. 1. Experimentální výsledky měření poměru iontových proudů Co^{58} a Cr^{52} $\{\mu^E_{\text{Co}} - \mu^E_{\text{Cr}} = RT \ln I_{\text{Co}}/I_{\text{Cr}} - RT \ln x_{\text{Co}}/x_{\text{Cr}} = RT(d_0 + d_1/T) - RT \ln x_{\text{Co}}/x_{\text{Cr}}\}$ v bcc fázi interpolované na $T = 1650$ K



Obr. 2. Vypočtené hranice rovnováhy kapalné a bcc fáze a experimentální hodnoty z práce ²

LITERATURA

1. Bell H. B., Hajra J. P., Putland F. H., Spencer P. J.: *Met. Sci. Journal* 7, 185 (1973).
2. Allibert C, Bernard C, Valignat N., Dombre M.: *J. Less-Common Metals*. 59, 211 (1978).
3. Hasebe M., Oikawa K., Nishizawa T.: *J. Japan Inst.. Met.* 46, 577 (1982).
4. Vřešťál J., Tomiska J.: *Monatsh. Chem.* 124, 1099 (1993).

J. Havránková^a, J. Vřešťál^{a,b} and J. Tomiska^c (^aDepartment of Theoretical and Physical Chemistry Masaryk University Brno, ^bInstitute of Physics of Materials AS CR Brno, ^cInstitute of Physical Chemistry University of Vienna): **Mass Spectrometric Determination of Thermodynamic Properties in the Co-Cr System**

Ratio of vapour pressures of components in the Co-Cr system as the function of concentration and temperature was measured. Thermodynamic functions of bcc solid phase and of liquid phase were determined and phase equilibrium of bcc phase with liquid phase was calculated in temperature region 1650-2180 K and concentration range $0.5 < x_{\text{Cr}} < 1$.

7.09 TRANSPORT OF ORGANIC VAPOURS THROUGH POLYMERIC MEMBRANES

**KAREL FRIESS, MILAN ŠÍPEK
and VLADIMÍR HYNEK**

Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague

Using the differential permeation method with thermal conductivity detection of gas mixture composition¹, the permeability and diffusion coefficients of saturated and non-saturated vapours of benzene or toluene through polyethylene and polypropylene membranes of two different thicknesses were determined. Being based on 1. Fick law, the permeability coefficient P at standard conditions ($T_0 = 273.15$ K, $P_0 = 101.325$ kPa) is given by relation²

$$P = K \cdot v \cdot m_S \cdot l \quad (1)$$

and

$$K = k \cdot [T_0 / (A \cdot T \cdot P_0)] \cdot (p_B / p_V) \quad (2)$$

where v is flow velocity of gas mixture, l is the membrane thickness, T is temperature of experiment, k is constant of apparatus, m_S is value of voltage signal at steady state (Notice: pair of thermistors build into the Wheatstone bridge indicates a change of gas mixture thermal conductivity and obtained voltage signal corresponds to vapours concentration), A is the membrane surface area and (p_B / p_V) is ratio of barometric pressure and vapours pressure in hydrogen as a carrier gas. Calculation of the diffusion coefficient D by integration of 2. Fick law³ at initial and boundary conditions corresponding to experiment and consecutive differentiation with respect to z at $z = l$ with regards to validity of 1. Fick law gives equation for apparent permeation flux J

$$J = (D \cdot q / l) \cdot [1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp(-D \cdot n^2 \pi^2 \cdot t / l^2)] \quad (3)$$

where c_1 is the gas or vapour concentration in membrane at the upstream face and t is elapsed time.

Deviding equation (3) by a value of apparent permeation flux at steady state $J_S = D \cdot c_1 / l$ leads to relation

$$D \approx -(l^2 / \pi^2 \cdot t) \cdot \ln [\beta_1 + \beta_2^4 - \beta_3^9] \quad (4)$$

where

$$\beta_i = (1 - \alpha) / 2, \quad (5)$$

and

$$\alpha = J / J_S \quad (6)$$

Experimental data are given in Tables I-IV.

Table I

Values of average diffusion coefficient and permeability coefficient of benzene vapours in PE membrane
Benzene / Polyethylene 50 μm / T=293.15 K

Saturation [%]	$D \times 10^{12} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$P \times 10^{14} [m^2 \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$
40	1.85007	0.32256
60	2.01544	0.73813
80	2.16680	1.50650
100	2.36782	3.01933

Table II

Values of average diffusion coefficient and permeability coefficient of toluene vapours in PE membrane
Toluene / Polyethylene 50 μm / T=293.15 K

Saturation [%]	$D \times 10^{12} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$P \times 10^{14} [m^2 \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$
40	1.31394	0.94653
60	1.47352	1.31452
80	1.88831	2.14980
100	1.97182	2.59900

Table III

Values of average diffusion coefficient and permeability coefficient of benzene vapours in PP membrane
Benzene / Polypropylene 20 μm / T=293.15 K

Saturation [%]	$D \times 10^{13} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$P \times 10^{15} [m^2 \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$
40	0.82686	0.32160
60	1.60266	1.13433
80	2.42501	2.64875
100	3.48552	7.84266

Table IV

Values of average diffusion coefficient and permeability coefficient of toluene vapours in PP membrane
Toluene / Polypropylene 20 μm / T=293.15 K

Saturation [%]	$D \times 10^{13} [m^2 \cdot s^{-1}]$	$P \times 10^{15} [m^2 \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$
40	0.49371	0.34245
60	0.88409	0.85296
80	1.17566	2.58400
100	1.78766	5.85533

REFERENCES

1. Hynek V., Šípek M.: *Chem. Listy* 90, 938 (1996).
2. Šípek M., Jehlička V., Nguyen X. Q.: *Chem. Listy* 76,278 (1982).
3. Nguyen X. Q., Šípek M., Nguyen Q. T.: *POLYMER* 33, 3698 (1992).

K. Friess, M. Šípek and V. Hynek (Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): Transport of Organic Vapours through Polymeric Membranes

Using the differential permeation method with thermal conductivity detection of gas mixture composition, the permeability and diffusion coefficients of saturated and non-saturated vapours of benzene or toluene through polyethylene and polypropylene membranes of two different thicknesses were determined.

7.10 KINETICKÉ ŠTÚDIUM VPLYVU EKOLOGICKÝCH A ZDRAVOTNE NEZÁVADNÝCH ADITÍV NA TEPELNÚ STABILITU POLYVINYLCHLORIDU

PAVEL KOVAŘÍK, ERIK KLEIN
a LADISLAV VALKO

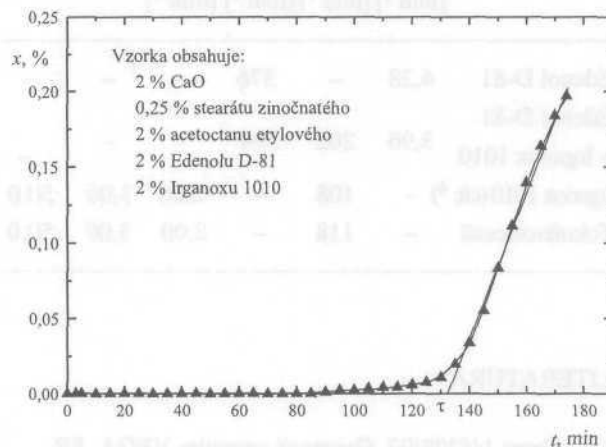
Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Nevýhodou polyvinylchloridu (PVC) je jeho nízka odolnosť voči účinkom tepla, svetla a kyslíka. Pre spracovanie a ďalšie využívanie je nevyhnutné používať stabilizačnú zmes zloženú z aditív, ktoré tieto negatívne účinky zmierňujú alebo eliminujú.

V prácach¹⁻³ boli preštudované stabilizačné účinky stearátov kovov, v práci⁴ sa študoval účinok dvoch primárnych fenolických antioxidantov a efektívnosť kompozitných stabilizačných zmesí založených na systéme vápnik/zinok (Ca/Zn) s týmito antioxidantami. Všetky aditíva boli zdravotne nezávadné a ekologicky bezrizikové. Cieľom tejto práce bolo preštudovať stabilizačné účinky látky Edenol D-81 (epoxidovaný sójový olej, $M_r = 935$, obsah epoxidového kyslíka 6,3-7,0 %), ktorá je kostabilizátorom pre systém Ca/Zn, porovnať účinok tokoferolacetátu s účinnejším z antioxidantov - Irganoxom 1010 (tetrakis[metylény-3(3',5-di-terc.butyl)-4'-hydroxyfenyl-propionát]metán) a navrhnúť najefektívnejšiu stabilizačnú zmes, zloženú z uvedených aditív.

V experimentálnej časti sa študovala kinetika termickej deštrukcie vzoriek vo forme filmov, pri teplote 180 °C v atmosfére vzduchu, kontinuálnou potenciometrickou me-

tódou. Odštiepený HCl unášal prúd vzduchu do roztoku AgNO_3 , kvapalnej fázy striebornej indikačnej elektródy. Z poklesu jej potenciálu sa vypočíta stupeň degradácie polyméru x ako funkcia času t (obr. 1). Zo získaných kinetických kriviek možno určiť významnú technologickú veličinu, čas termickej stability x , čo je čas, do ktorého degradácia polyméru nie je experimentálne pozorovateľná. Najlepšia navrhnutá stabilizačná zmes, obsahujúca systém Ca/Zn, Edenol a Irganox 1010, vykazuje čas termickej stability 132 min.



Obr. 1.

Kinetické zhodnotenie účinkov Edenolu a porovnanie efektivity tokoferolacetátu s Irganoxom 1010 bolo cieľom výpočtovej časti. Navrhla sa reakčná schéma popisujúca degradáciu modelových vzoriek, obsahujúcich samotný Edenol alebo Edenol a Irganox 1010. Z navrhnutej sústavy diferenciálnych rovníc a nameraných kinetických kriviek sa metódou najmenších štvorcov, algoritmom podľa Powella, získali efektívne rýchlostné konštanty degradácie PVC k_1 , reakcie Edenolu s HCl k_2 , prípadne reakcie HCl s antioxidantom ako zachytávačom HCl k_3 (Tab.I). Na porovnanie účinnosti tokoferolacetátu s Irganoxom bol použitý kinetický model uvažujúci navyše aj vznik, rast a termináciu polyénových sekvencií⁴. Vypočítala sa hodnota rýchlostnej konštanty iniciácie vzniku polyénovej sekvencie v PVC k_1 , podiel rýchlostných konštant propagácie a terminácie rastu polyénových sekvencií k_p/k_t , podiel rýchlostných konštant účinku antioxidantu a terminácie k_{A_0}/k_3 a rýchlostná konštant zachytávania HCl antioxidantom k_2 (tab. I).

Z analýzy výsledkov výpočtovej časti vyplýva, že v stabilizačných systémoch dochádza k synergizmu medzi kostabilizátorom a Irganoxom; tokoferol má rovnakú schop-

nosť terminovať rast polyénových sekvencií ako Irganox 1010 a je trochu silnejším zachytávačom HCl ako Irganox 1010.

Tabulka I

Kinetické parametre vzoriek PVC s Edenolom, Irganoxom a tokoferolacetátom

aditíva	$k_1 \cdot 10^5$ [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]	k_3 [min ⁻¹]	$k_4 \cdot 10^6$ [min ⁻¹]	k_p/k_t	k_{A0}/k_t
Edenol D-81	4,28	-	376	-	-	-
Edenol D-81 + Irganox 1010	3,96	202	394	-	-	-
Irganox 1010 (cit. 4)	-	108	-	2,00	3,00	50,0
Tokoferolacetát	-	118	-	2,00	3,00	50,0

LITERATÚRA

- Grant 1/4208/97, Grantová agentúra VEGA, SR.
- Oremusová J., Šimon P., Valko L., Kovařík P.: Chem. Papers 45, 721 (1989).
- Oremusová J., Šimon P., Valko L., Kovařík P.: Chem. Papers 45, 127(1991).
- Šimon P., Oremusová J., Valko L., Kovařík P.: Chem. Papers 45, 379(1991).
- Kovařík P., Klein E., Valko L.: Chem. Papers, accepted

P. Kovařík, E. Klein, and L. Valko (Department of Physical Chemistry, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic): **Kinetic Study of Ecological and Non-toxic Additives Action in Poly(vinylchloride) Stabiliser system** tepelné kapacity soli a

Action of two additives in poly(vinyl chloride) stabiliser system have been studied: Edenol D-81, co-stabiliser for calcium/zinc system, and tocoferolacetate, antioxidant. Two kinetic models were proposed to obtain a belonging rate constants and to judge additives effectiveness.

7.11 VYUŽITÍ KLADNÝCH ROZPOUŠŤEČÍCH TEPEL PRO UKLÁDÁNÍ TEPLA

MARTIN HALÁMEK
a FRANTIŠEK SKOPAL

Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

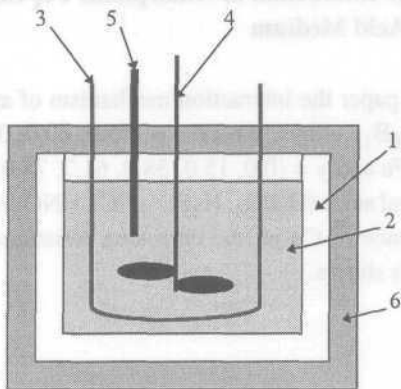
Na katedře fyzikální chemie se provádí výzkum ukládání tepelné energie do roztoků s kladným rozpouštěcím teplem¹. Ukládání tepla do roztoků je velmi výhodné, protože díky dynamice rozpouštění mají vyšší tepelnou kapacitu než čistá voda, v současnosti nejvíce používané akumulární médium. Tato skutečnost vyplývá ze základní tepelné bilance: celkově vložené teplo = teplo odpovídající tepelné kapacitě čistých složek + teplo odpovídající kladnému rozpouštěcímu teplu přebytečné tuhé fáze.

Definovali jsme srovnávací parametr P , který popisuje akumulární vlastnosti daného vodného roztoku. Tento parametr vyjadřuje kolikrát více tepla je možné akumulovat do roztoku než do čisté vody při stejných objemech obou médií. Na základě matematického modelu jsme získali tento výraz pro parametr P :

$$P = \frac{\rho_M(T_2)}{\rho_S(T_2)} + \left[1 + \frac{\xi(T_2)}{100} \left(\frac{C_{PA} M_S}{C_{PS} M_A} - 1 \right) + \frac{D_A M_S}{M_A C_{PS} (T_2 - T_1)} \frac{\xi(T_2) - \xi(T_1)}{100 - \xi(T_1)} \right]$$

kde ρ_M a ρ_S jsou hustoty roztoku a rozpouštědla při teplotě T_2 , $\xi(T_1)$ a $\xi(T_2)$ jsou rozpustnosti v hmotnostních procentech dané soli při teplotách T_1 a T_2 , M_A a M_S jsou molekulové hmotnosti soli a rozpouštědla, C_{PA} a C_{PS} jsou molární rozpouštědla a D_A je diferenciální rozpouštěcí teplo soli². Uvedený výraz ukazuje, že ukládání tepla do roztoků závisí na velkém počtu fyzikálně chemických veličin.

Obr. 1. ukazuje jednoduchý experimentální tepelný zásobník pro testování akumulárních vlastností roztoků. Experimentálně získané hodnoty parametru P roztoků tří vybraných anorganických solí v různých teplotních intervalech ukazuje tab. I. Z této tabulky vyplývá, že nejlepší akumulární vlastnosti má vodný roztok KNO_3 při ohřevu



Obr. 1. Schéma použitého jednoduchého tepelného zásobníku. Zásobník se skládá z Dewarovy nádoby (1), která obsahuje zkoumaný roztok (2). Roztok je zahříván topnou spirálou (3) a dokonale míchán míchadlem (4). Průběh teploty je sledován pomocí platinového teploměru (5). Celý systém je izolován polystyrenem (6)

Tabulka I

Experimentální hodnoty parametru P pro vodné roztoky tří různých anorganických solí ve čtyřech různých teplotních intervalech

Látka	Teplotní interval [°C]			
	20–30	20–40	20–60	20–80
KNO ₃	1,40	1,37	1,25	1,21
NaNO ₃	1,15	1,14	1,06	1,05
NaCl	0,99	0,99	0,93	0,92

z 20 na 30 °C (parametr P roven 1,4). Tabulka také ukazuje, že vodný roztok NaCl má horší akumulární vlastnosti než voda ve všech teplotních intervalech. Tyto výsledky našich předběžných experimentálních měření jsou v dobré shodě s hodnotami vypočítanými pomocí uvedeného teoretického modelu.

LITERATURA

1. Moore W. J. : *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1979.
2. Skopal F., Komers K., Haláček M.: Chem. Papers, v tisku.

M. Haláček and F. Skopal (Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University Pardubice): The Employment of The Positive Heat of Solutions for The Heat Storage

The theoretical model of the heat storage in solutions was derived. The simple experimental heat container was built up. First preliminary experimental results were presented and discussed.

7.12 KINETIKA A MECHANIZMUS INTER-AKČIE AMORFNÝCH $Fe_xCo_ySi_{10}B_{15}$ ZLIATIN S PROSTREDÍM MINERÁLNÝCH KYSELÍN¹

ADAM KOŠTURIÁK, MILAN BRUTOVSKÝ a IVETA BEREŽNÁ

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika

Pre stále širšie využívanie niektorých výhodných fyzikálno-chemických vlastností amorfných kovových zliatin (AKZ) pripravených extrémne rýchlym ochladzovaním taveniny na rotujúcom kovovom kotúči v tvare pásov, rovnako ako generačne novších, avšak z nich odvodených nanokryštalických zliatin (NKZ), najmä v elektrotechnickej praxi, vyžaduje si zvýšenie časovej stability ich makroskopických magnetických charakteristík (MMCH). U AKZ časť MMCH je limitovaná povrchom, resp. medzivrstvou povrch-bulk, osobitými vlastnosťami, ktoré je možné časovo stabilizovať aj pokrývaním AKZ s elektrotechnickými povlakmi (EP), t.j. tenkými povrchovými vrstvami, ktoré majú antikoročné, stabilizačné, elektroizolačné a magnetostimulačné vlastnosti. Je známe, že antikoročné a teda aj stabilizačné vlastnosti AKZ závisia od prítomnosti amorfizujúcich a metalizujúcich prvkov. Z porovnaní rýchlostných konštánt FeB, FeBSi a FeBSiC zliatin, bol zistený vplyv amorfizujúceho prvku na ich chemickú stabilitu, ktorú možno usporiadať do radu: C > B > Si (cit. ²). V tejto práci je študovaná kinetika a mechanizmus interakcie metalizujúceho prvku Co, a to vzhľadom aj na jeho osobitú MMCH v AKZ $Fe_xCo_ySi_{10}B_{15}$, kde $x = (75, 60, 37, 15, 5 \text{ a } 0) \text{ at.}\%$ Fe a $y = (0, 15, 38, 61, 70 \text{ a } 75) \text{ at.}\%$ Co, s minerálnymi kyselinami, ktoré predstavujú

najreaktívnejšie zložky EP. Základné kinetické parametre študovaných reakcií sa určovali z meraní hmotnostných úbytkov vzoriek od času v kyselinách o rôznych silách a v kyselinách bez a s oxidačnými účinkami (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃), resp., aj za prítomnosti oxidačných činidiel. Závislosť rýchlostných konštánt k v 1,0 M-HNO₃ od obsahu Co vo vzorkách pri 25 °C, vyjadruje rovnica priamky (7):

$$k_v = (9,77 \times 10^{-3} \pm 1,02 \times 10^{-4}) \text{ at.}\%_{\text{Co}} + (1,140 \pm 5,25 \times 10^{-2})$$

$$N = 15, u = 5, \Sigma \Delta^2 = 1,32 \times 10^{-4}, r = 0,979 \quad (1)$$

kde N je celkový počet meraní, u je počet „uzlov“, $\Sigma \Delta^2$ je suma štvorcov odchýlok a r je korelačný koeficient. Závislosť rýchlostných konštánt k v 1,0 M-HCl vyjadruje rovnica priamky (2):

$$k_v = (2,02 \times 10^{-5} \pm 1,75 \times 10^{-5}) \text{ at.}\%_{\text{Co}} + (1,140 \pm 5,25 \times 10^{-2})$$

$$N = 15, u = 5, \Sigma \Delta^2 = 1,012 \times 10^{-6}, r = 0,602 \quad (2)$$

Na základe konfrontácie regresných závislostí (7) a (2) možno tvrdiť, že rýchlostné konštanty k so zvyšujúcim sa obsahom Co vo vzorkách klesajú, pričom v silných kyselinách bez oxidačných účinkov sú viac ako o rád nižšie ako v kyselinách s oxidačnými účinkami, bez ohľadu na ich silu. Potvrdilo sa to prídavkom oxidačných činidiel do roztokov kyselín bez oxidačných vplyvov. Z nameraných závislostí možno konštatovať, že vplyv *a*) priamej substitučnej reakcie, prezentujúcej vytesňovanie H⁺ iónov kovom na k je malý, *b*) rýchlosť určujúcim stupňom je výskyt a tvorba oxidických centier na povrchu AKZ, na ktorých sa prednostne reakcia realizuje, *c*) v ďalšom, oveľa rýchlejšom stupni, na povrchu vzniklé oxidy s prítomnými H⁺ iónmi reagujú značne rýchlejšie.

LITERATURA

- Grant č. 1/3231/96, Grantová agentúra VEGA SR
- Košturiak A., Brutovský M., Hrehočíková A., vo sborníku: *49 Zjazd chemických spoločností*, str. 82. Bratislava 1995.

A. Košturiak, M. Brutovský and I. Berežná (*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, Košice, Slovak Republic*): **Kinetics and Mecha-**

nism of the Interaction of Amorphous Fe_xCo_ySi₁₀B₁₅ Alloys in Acid Medium

In this paper the interaction mechanism of amorphous Fe_xCo_ySi₁₀B₁₅ alloys, where $x = (75.0, 60.0, 37.0, 15.0, 0.0)$ at.% Fe and $y = (0.0, 15.0, 38.0, 61.7, 75.0)$ at.% Co, with mineral acids (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl, HNO₃) is studied. The influence of Co on the corrosion resistance of these materials is shown.

7.13 PRÍPRAVA A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI CHELÁTOV 3-SEMIKARBAZÓN-2,3-DIOXOINDOLU S IÓNMI ŽELEZA¹

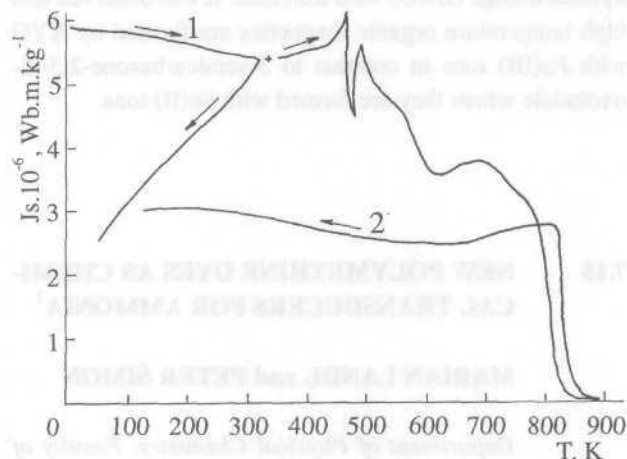
ADAM KOŠTURIAK^a, LADISLAV VALKO^b, ANTON ZENTKO^c
a MARCEL TKÁČ^a

^aKatedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, ^bKatedra fyzikálnej chémie CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^cÚstav experimentálnej fyziky SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovenská republika

Poslednú generáciu magnetických materiálov predstavujú organické magnetiká (OM). V rozdielnosti od klasických magnetov, magnetizmus OM je viazaný na mriežku ich molekúl. Najväčším problémom v súčasnosti je syntéza OM s dostatočne výraznými a reprodukovateľnými magnetickými charakteristikami. Cieľom tohoto príspevku je optimalizovať reakčné podmienky známej reakcie 3-semikarbazón-2,3-dioxoindolu (3-SKIZ) s Fe²⁺ a Fe³⁺ iónmi².

Pre optimalizáciu reakčných podmienok prípravy chelátov sa využili distribučné diagramy (DD) výskytu jednotlivých iónových a molekulových foriem 3-SKIZ v závislosti od pH roztokov, ktoré boli zhotovené z potenciometrických a fotometrických (UV-VIS) meraní. Pre identifikáciu pripravených chelátov sa použili IČ spektrá, RTG spektrá, termická analýza a polarografia. Na obr. 1 je znázornený priebeh magnetickej polarizácie sytenia J_s chelátu Fe²⁺ s 3-SKIZ pripraveného pri optimalizovaných reakčných podmienkach v teplotnom intervale 4,2 až 870 K. Nameraná J_s so zvyšujúcou sa teplotou od 4,2 do cca 350 K sa takmer nemení a dosahuje hodnotu cca $5,5 \times 10^{16}$ Wb.m.kg⁻¹. Nad 350 K až do cca 610 K pozorujeme fázové prechody

súvisiace s pyrolytickým rozkladom organickej časti chelátotvorného činidla, pričom vzniká iný druh chelátu, avšak so zachovaním si výrazných magnetických vlastností OM. Vznikajúci druh chelátu OM je „kvázistatický“, až do teploty cca 700 K, keď sa začne totálny pyrolytický rozklad organickej časti diskutovaného OM, pričom jeho T_C s 820 K, čo sa potvrdilo aj na základe termickej analýzy. Z obr. 1 je možné pozorovať, že priebeh J_s produktu pyrolytického rozkladu od teploty prijíj znížovaní, je úplne rozdielny od priebehu J_s chelátu Fe^{2+} iónov s 3-SKIZ.



Obr. 1. Závislosť magnetizácie J_s od teploty chelátu 3-semikarbazón-2,3-dioxindolus Fe^{2+} iónmia produktu jeho pyrolytického rozkladu. 1 - chelát, 2 - produkt rozkladu. Šípky označujú smer ohrevu vzorky

Naproti tomu priebeh J_s od teploty chelátu Fe^{3+} s 3-SKIZ je diametrálne rozdielny, pričom J_s od 4,8 do 40 K rastie od $0,5$ do 3×10^{-8} Wb.m.kg⁻¹ a so zvyšujúcou sa teplotou znovu klesá, a cca pri 150 K má J_s takmer nulovú hodnotu. Tak na IČ ako aj RTG spektrách možno pozorovať rozdielnosť štruktúr oboch chelátov avšak zatiaľ, napriek vynaloženému úsiliu sa nepodarilo vypestovať také monokryštály, ktoré by vykazovali výrazné magnetické charakteristiky.

LITERATURA

- Grant č. 1/3231/96, Grantová agentúra VEGA SR.
- Zentková M., Kováč J., Zentko A., Hudák A., Košťuriak A.: IEEE Trans. Magn. MAG-30, 1120 (1994).

A. Košťuriak^a, L. Valko^b, A. Zentko^c and M. Tkáč^a
 (^aDepartment of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, P. J. Šafarik University, Košice, ^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Techno-

logy, Slovak Technical University, Bratislava, ^cInstitute of Experimental Physics of Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovak Republic): Preparation and Magnetic Properties of Chelates of 3-semikarbazón-2,3-dioxindole with the Iron Ions

This work is concerned with optimisation of reaction conditions of the 3-semikarbazón-2,3-dioxindole (3-SKIZ) reaction with iron ions. It was observed that chelates of Fe(II) with 3-SKIZ show $T_C = 810$ K and J_s approx. $5,5 \cdot 10^{-6}$ Wb.m.kg⁻¹ and lower, dependent on the measurement temperature. Similar magnetic parameters of Fe(III) chelates with 3-SKIZ are lower of one to two orders.

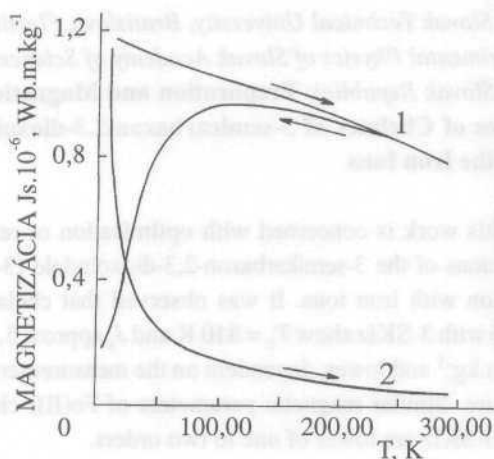
7.14 PRÍPRAVA A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI CHELÁTOV XYLÉNOVEJ ORANŽE S IÓNMI ŽELEZA¹

ADAM KOŠTURIÁK^a, ANTON ZENTKO^b, MILAN BRUTOVSKÝ^a a KATARÍNA DLUŽANSKÁ^a

^aKatedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, ^bÚstav experimentálnej fyziky SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice, Slovenská republika

Xylénová oranž, 3,3'-bis[N,N-di(karboxylmetyl)amínometyl]krezolsulfoftaleín (XYO), patrí do skupiny trifenylmetánových farbív v molekule ktorých sa nachádza nespárovaný elektrón vytvárajúci radikálové štruktúry, čoho je možné využiť pri príprave organických magnetík (OM) na báze karbénov². Pritom XYO súčasne reaguje s celým radom kovových iónov, z ktorých napr. Ni²⁺ ión vytvára vysokospinové sklá³, s $T_C = 11,5$ K a $B_S = 10^{17}$ Wb.m.kg⁻¹.

Cieľom tohoto príspevku je ukázať, že cheláty XYO s iónmi Fe^{2+} v teplotnom intervale od 4,2 K do laboratórnej teploty nevykazujú feromagnetické vlastnosti, zatiaľ čo obdobne pripravené cheláty XYO s Fe^{3+} iónmi, tvoria vysokoteplotné OM (VTOM) t.j. také, ktorých prechodová teplota T_C je vyššia, ako laboratórna. Pre prípravu chelátov sa využili známe literárne údaje o acidobázických a komplex otvorných vlastnostiach činidla v závislosti od pH roztokov. Pre identifikáciu chelátov sa použili IČ spektra a RTG difraktogramy. Krivky magnetickej polarizácie sa merali v oblasti teplôt 4,2 až 290 K.



Obr. 1. Závislosť magnetizácie J_S od teploty chelátu xylénovej oranže (XYO) s Fe^{2+} a Fe^{3+} iónmi. 1 - chelát Fe^{3+} s XYO, 2 - chelát Fe^{2+} s XYO. Šípky označujú smer ohřevu vzoriek

Z obr. 1 (krivka 2), ktorý znázorňuje priebeh magnetizácie sýtenia J_S v závislosti od teploty je vidieť, že cheláty Fe^{2+} so XYO v rozmedzí teplôt 4,2 až 300 K nejavia výrazné magnetické vlastnosti. Naproti tomu priebeh závislosti J_S od teploty chelátu Fe^{3+} so XYO, (krivka 1) dokazuje, že ide o feromagnetický stav, pričom hodnota J_S v oblasti teplôt 4,2 K až 300 K sa pohybuje v hraniciach $1,1 \cdot 10^{-6}$ až $8 \cdot 10^{-7}$ Wb.m.kg $^{-1}$. Nameraná hodnota J_S pri laboratórnej teplote dokazuje, že aj v prípade chelátov Fe^{3+} s XYO ide o VTOM, ktorého T_C sa zatiaľ nepodarilo v SR namerať. Z porovnania magnetizačných kriviek chelátov Fe^{2+} a Fe^{3+} iónov so XYO jako chelátovým činidlom s obdobnými chelátmi pripravenými na báze 3-semikarbazón-2,3-dioxindolu (3-SKIZ) vyplýva, že v magnetických vlastnostiach oboch skupín chelátov sú rozdiely rovnako, ako aj v štruktúre chelátotvorných činidiel. Zatiaľ čo XYO vytvára VTOM s Fe^{3+} iónmi, 3-SKIZ vytvára VTOM s Fe^{2+} iónmi.

Biologické aktivity týchto VTOM, ako prímеси širokospektrálnych pesticídnych prípravkov najmä s vodivostnostimulačným účinkom sa však už podarilo preukázať.

LITERATURA

1. Grant č. 1/3231/96, Grantová agentúra VEGA SR.
2. Ivamura H.: Adv. Phys. Org. Chem. 26, 179 (1990).
3. Zentková M., Kováč G., Zentko A., Hudák A., Košťuriak A.: J. Magn. Mater. IEEE – Trans. Magn. MAG – 30, 1120(1994).

A. Košťuriak^a, A. Zentko^b, M. Brutovský^a and K. Dlužanská^a ("Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, P.J.Šafarik University, Košice, ^bInstitute of Experimental Physics of Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovak Republic): Preparation and Magnetic Properties of Chelates of Xylenol Orange with the Iron Ions

This work is directed towards the preparation and study of magnetic properties of chelateous compounds of the xylenol orange (XYO) with iron ions. It was observed that high temperature organic magnetics are formed by XYO with $Fe(III)$ ions in contrast to 3-semicarbazone-2,3-dioxindole where they are formed with $Fe(II)$ ions.

7.15 NEW POLYMETHINE DYES AS CHEMICAL TRANSDUCERS FOR AMMONIA¹

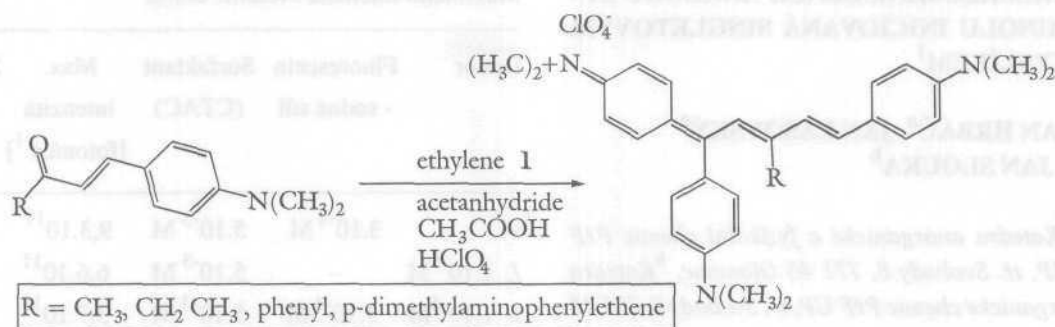
MARIAN LANDL and PETER ŠIMON

Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

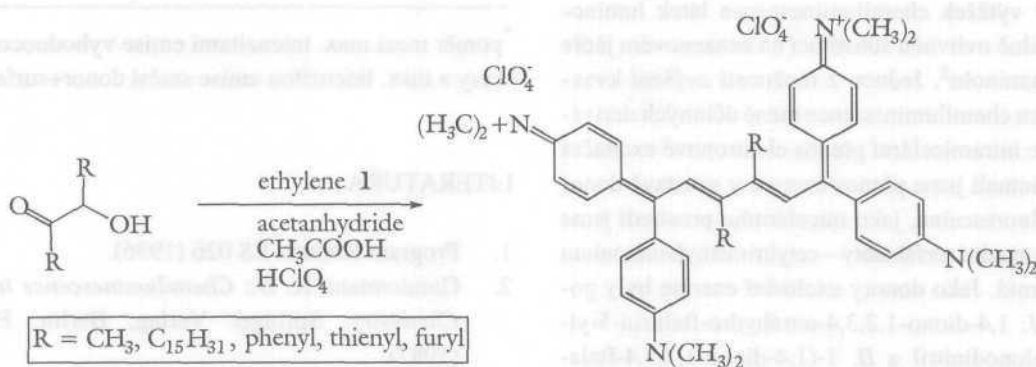
Photometric devices using a chemical transducer in the form of solid matrix-supported dyes represent a promising class of instruments for gas monitoring over a wide range of concentrations. Dyes absorbing in the region 700–900 nm are of particular importance since the absorbance of most tested materials is minimal in this region and does not interfere with the absorbance of a near infrared (NIR) chromophore. Furthermore, the absorption wavelength of the dyes matches to the emission wavelength of laser diodes and the optical transmission window of communication optic fibres. Recently, several attempts have been made to develop sensors for ammonia sensing in the visible region both in gas and liquid phases²⁻⁸. Our aim has been to synthesize new methine NIR dyes sensitive to ammonia.

The polymethine dyes were prepared by condensing 1,1-(dimethylamino-phenyl)ethylene with corresponding substituted ketones and hydroxyketones in acetanhydride in the presence of perchloric acid in moderate yields (40–60 %). The general reactions are represented in Scheme 1.

1,1,5-Triakis-(dimethylaminophenyl)-3-R-2,4-pentadien-1-ol perchlorates



1,1,6,6-Tetrakis-(dimethylaminophenyl)-3,4-R,R-2,4-hexadien-1,6-diol diperchlorates



Scheme 1

The absorption spectra of the dyes exhibit a peak within 800–810 nm. This peak disappears reversibly after exposure to ammonia both in ethanolic solutions and in a fluoropolymer matrix. It is expectable that some of the dyes will be suitable to be used as chemical transducers in distributed fibre-optic ammonia sensors.

REFERENCES

1. Grant COPENICUS ERB CIPA-CT94-0206 is highly acknowledged.
2. Giuliani J. F., Wohltjen H., Jarvis N. L.: *Optics Lett* 8, 54(1983).
3. Reichert J., Sellien W., Ache H. J.: *Sens. & Actuators A25*, 481 (1991).
4. Kostov Y. V.: *Sens. & Actuators B8*, 99 (1992).
5. Sadaoka Y., Sakai Y., Murata Y.: *Sens. & Actuators B13-14*, 420 (1993).
6. Klein R., Voges E.: *Sens. & Actuators B11*, 221 (1993).

7. Potyrailo R. A., Mikheenko L. A., Borsuk P. S., Golubkov S. P., Talanchuk P. M.: *Sens. & Actuators B21*, 65 (1994).
8. Boyer A. E., Devanathan S., Hamilton D., Patonay G.: *Talanta* 39, 505 (1992).

M. Landl and P. Šimon (*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **New Polymethine Dyes as Chemical Transducers for Ammonia**

Condensation of 1,1-(dimethylaminophenyl) ethylene with substituted ketones and hydroxyketones in acetanhydride in the presence of perchloric acid yielded NIR dyes. The dyes are reversibly sensitive to ammonia both in ethanolic solutions and in a fluoropolymer matrix so that they are expected to be used as chemical transducers in distributed fibre-optic ammonia sensors.

7.16 INTRAMICELÁRNĚ SENZITIZOVANÁ CHEMILUMINISCENCE ANALOGŮ LUMINOLU INICIOVANÁ SINGLETOVÝM KYSLÍKEM¹

JAN HRBÁČ^a, JAN LASOVSKÝ³
a JAN SLOUKA^b

^aKatedra anorganické a fyzikální chemie PŘF UP, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc, ^bKatedra organické chemie PŘF UP, tř. Svobody 8, 771 46 Olomouc

Kvantový výtěžek chemiluminescence látek luminolové řady je silně ovlivněn substitucí na benzenovém jádře v molekule luminolu². Jednou z možností zvýšení kvantového výtěžku chemiluminescence méně účinných derivátů luminolu je intramicelární přenos elektronové excitační energie³. Zkoumali jsme přenos energie v soustavě donor - sodná sůl fluoresceinu, jako micelárního prostředí jsme používali kationoidní surfaktanty - cetyltrimethylammonium chlorid a bromid. Jako donory excitační energie byly použity látky: / 1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-ftalazin-5-ylhydrazonomalonodinitril a // 1-(1,4-dioxo-1,2,3,4-ftalazin-5-yl)-6-azauracil-5-karbodinitril. CL reakci jsme startovali nástřikem roztoku chlornanu sodného do CL směsi obsahující peroxid vodíku. Reakce probíhala velmi rychle (sekundy), s dobrou reprodukovatelností ($\pm 5\%$ na max. intenzitu) a nevyžadovala silně alkalické prostředí. S ohledem na povahu CL reakce (záblesk) bylo pro vyhodnocení jednotlivých experimentů použito maximálních hodnot intenzit světelné emise. Tyto hodnoty byly vyjádřeny ve fotonech za sekundu, kalibrace luminometru byla provedena standardní metodou podle Lee a Seligera. Typický experiment probíhal následujícím způsobem: do odměrné baňky byla odpipetována potřebná množství reaktantů a baňka byla doplněna vodou. Z takto připraveného zásobního roztoku byl 1 ml odpipetován do kyvety. Vzorek v kyvetě byl vložen do luminometru a následoval nástřik 100 μ l 3 % H₂O₂ následovaný nástřikem 100 μ l 3 % NaClO. Výsledné koncentrace H₂O₂ a NaClO byly 7.10⁻⁵ M a 3,5.10⁻⁵ M resp. Souhrn výsledků podává tabulka I. Současným přidávkem fluoresceinu a surfaktantu (experiment s přenosem energie) se tedy podařilo dosáhnout více než 50-ti násobného zvýšení maximální intenzity světelné emise u obou látek. Při srovnání účinků CTAC s CTAB nebyl pozorován halogenidový efekt.

Tabulka I
Maximální intenzita světelné emise

Donor	Fluorescein - sodná sůl	Surfaktant (CTAC)	Max. intenzita	Zvýšení* světelné emise
-	3.10 ⁻⁴ M	5.10 ⁻³ M	9,3.10 ¹¹	
I. 1.10 ⁻⁵ M	-	5.10 ⁻³ M	6,6.10 ¹¹	
I. 1.10 ⁻⁵ M	3.10 ⁻⁴ M	5.10 ⁻³ M	3,7.10 ¹³	56x
II. 1.10 ⁻⁵ M	-	5.10 ⁻³ M	6,4.10 ¹¹	
II. 1.10 ⁻⁵ M	3.10 ⁻⁴ M	5.10 ⁻³ M	4,0.10 ¹³	62x

* poměr mezi max. intenzitami emise vyhodnocované soustavy a max. intenzitou emise směsi donor+surfaktant

LITERATURA

1. Program Kontakt ES 026 (1996).
2. Gundermann K. D.: *Chemiluminescence in Organic Chemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1987).
3. Lasovský J., Grambal F.: *Bioelectrochem Bioenerg.* 15, 95 (1986).
4. Slouka J.: *Acta Univ. Palacki, Fac. Rerum Nat.* 94, 175 (1989).

J. Hrbáč^a, J. Lasovský^a and J. Slouka^b (*Department of Inorganic and Physical Chemistry, Department of Organic Chemistry, Palacký University, Faculty of Natural Science, Olomouc*): **Intracellularly Sensitized Chemiluminescence of the Luminol Analogs Initiated by Singlet Oxygen**

The CL reaction of 1,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-ftalazin-5-ylhydrazonomalonodinitril and 1-(1,4-dioxo-1,2,3,4-ftalazin-5-yl)-6-azauracil-5-karbodinitril sensitized by fluorescein in cetyltrimethylammonium chloride and bromide micelar solutions initiated by sodium hypochlorite-hydrogen peroxide system yielded in approx. 50x increase in CL intensity without the halide effect.

7.17 VPLYV FYZIKÁLNYCH PROCESOV NA BRAY-LIEBHAFSKÉHO OSCILAČNÚ REAKCIU¹

PETER ŠEVČÍK
a LUBICA ADAMČÍKOVÁ

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Bray-Liebhafského (BL) oscilačná reakcia je jodičnanovými iónmi katalyzovaná disproporcionácia peroxidu vodíka na kyslík a vodu v kyslom prostredí. Hoci boli navrhnuté modely a reakčné mechanizmy BL reakcie uvažujúce výlučne homogénne chemické procesy a im odpovedajúce rýchlostné rovnice, numerické simulácie odhalili, že súhlas s experimentom nie je často uspokojivý². Takto koncipované modely a mechanizmy nie sú schopné vysvetliť vplyv niektorých fyzikálnych procesov ako je efekt zníženia tlaku³, rýchlosti miešania³ alebo prebublávania BL systému chemicky inertným plynom na parametre oscilačnej reakcie. Zosumarizovaný vplyv týchto fyzikálnych procesov na BL reakciu pri konštantnom začiatocnom zložení: 0,32 M-H₂O₂, 0,36 M-KIO₃ a 0,05 M-HClO₄ a teplote 50 °C je predmetom tejto práce.

Typické oscilačné správanie sa BL systému za vyššie uvedených podmienok sa vyznačuje indukčnou periódou 32 min., periódou oscilácií 20 min., pričom možno zaregistrovať 12-13 oscilácií napr. potenciálu Pt indikačnej elektródy, keď je systém pomaly miešaný (menej ako 200 ot.min⁻¹), bez prebublávania dusíkom alebo kyslíkom, pri tlaku vyššom ako 28 kPa. Každým z vyššie uvedených troch fyzikálnych procesov však možno oscilácie potlačiť a zmeniť stacionárny stav na stabilný. Experimentálne štúdium vplyvu každého študovaného fyzikálneho procesu na parametre BL reakcie a porovnávanie s rýchlosťou fázového prenosu molekulárneho jódu zo štandardného roztoku I₂ do plynnej fázy nad ním ukázalo, že oscilácie sa nenamerajú, ak sa prekročí rýchlostná konštanta procesu (I), $k_{\text{poz}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,



v priebehu oscilačnej BL reakcie, ľubovoľným z vyššie uvedených fyzikálnych procesov za daných experimentálnych podmienok.

Hodnotu rýchlostnej konštanty pre proces (7), ktorá je pri $t = 50 \text{ °C}$ bez miešania, prebublávania pri tlaku 101,3 kPa v našich podmienkach $k_{\text{poz}} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, možno zvýšiť účinkom zníženého tlaku na 13,3 kPa 2,2 krát v porovnaní so systémom bez miešania, 6,3 krát pri 100 ot.min⁻¹ a 9,9 krát pri 1000 ot.min⁻¹. Zvýšením rýchlosti miešania pri 101,3 kPa na 100 ot.min⁻¹ sa k_{poz} zvýši 3,3 krát, na 1000 ot.min⁻¹ 4,9 krát. Podobne, prebublávanie BL reakčného roztoku dusíkom napr. prietokovou rýchlosťou 50 ml min⁻¹ vedie k vzrastu k_{poz} na $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, čo postačuje k potlačeniu oscilácií.

Domnievame sa, že rýchlosť transportu I₂ (proces (i)), ktorú možno ovplyvňovať rýchlosťou prebublávania, miešania alebo zmenou vonkajšieho tlaku, možno považovať za bifurkačný parameter a proces fázovej výmeny jódu by mal byť zahrnutý v úplnom mechanizme BL reakcie.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/1463/94. VEGA MŠ SR.
2. Furrow S. D., v knihe: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (Field R. J., Burger M., ed.). Wiley Interscience, New York 1985.
3. Ševčík P., Adamčíková L.: *Chem. Phys. Lett.*, v tlači.

P. Ševčík and E. Adamčíková (*Department of Physical Chemistry, Faculty of Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Effect of Physical Processes on the Oscillating Bray-Liebhafsky Reaction**

Oscillations in the batch Bray-Liebhafsky (BL) system can be suppressed by physical processes such as a decrease in pressure, rapid stirring or gas bubbling. The rate of interphase transport of I₂ can be greatly influenced by such processes and the corresponding value of the rate constant, $k_{\text{obs}} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, was determined to be critical for appearance of oscillations in our conditions.

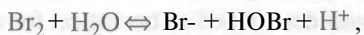
7.18 VPLYVKYSELINY SÍROVEJ NA OSCILAČNÚ REAKCIU BZ TYPU S GLUKÓZOU A KYSELINOU GLUKÓNOVOU¹

EUBICA ADAMČIKOVÁ, KATARÍNA KUČÁROVÁ a PETER ŠEVČÍK

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

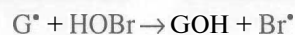
Belousovova-Žabotinského (BZ) oscilačná reakcia je názorným príkladom nelineárnej dynamiky v chemických sústavách. Klasický BZ systém je ceritými iónmi katalyzovaná oxidácia kyseliny malónovej bromičnanovými iónmi v prostredí kyseliny sírovej². Reakcia neprebíha do rovnováhy monotónne, ale pravidelne osciluje medzi žitým a bezfarebným stavom. Ak sa použije ako substrát nie ľahko brómovateľná organická zlúčenina, ale napr. glukóza³, alebo kyselina glukónová, ktoré s brómom nereagujú rýchlo, dôležitými v procese C-FKN mechanizmu² sa stávajú iné reakcie, ktorých dôležitosť sa prejavila pri štúdiu závislosti oscilačnej periódy (OP) a indukčnej periódy (IP)⁴, od koncentrácie H₂SO₄. Zloženie reakčnej zmesi bolo takéto: 0,005 M-MnSO₄, 0,05 M substrát, 0,1 M-NaBrO₃, 25 °C, koncentrácia H₂SO₄ sa menila.

V uzavretom systéme bez miešania, reakčná zmes s glukózou oscilovala len v intervale 0,03 M - 0,2 M H₂SO₄. Ak sa systém prebublával dusíkom, konštantnou rýchlosťou 83 ml.min⁻¹, osciloval vo veľmi širokom rozmedzí od 0,01 M do 3,5 M koncentrácie H₂SO₄, čo poukazuje na významnosť úlohy brómu v tomto systéme. Prebublávaním inertným plynom sa fyzikálne odstraňuje bróm, jeho chemické odstraňovanie reakciou s glukózou nie je dostatočné. Bróm resp. kyselina brómná, ktorá vzniká reakciou hydrolyzy brómu



sú dôležitými medziproduktami v tomto systéme.

Závislosť OP a IP od koncentrácie H₂SO₄ je zvláštna, prechádza minimom a maximom. Charakter oscilácií je rôzny na zostupných a vzostupnej časti tejto závislosti, teda pri rôznych koncentráciách H₂SO₄, čo nasvedčuje tomu, že Mn (III) reaguje v podobe rôznych komplexných častíc Mn³⁺, MnOH²⁺, [Mn (SO₄)₂ H₂O]⁻, MnBr²⁺ atď. Tieto reagujú s glukózou (GH) za vzniku radikálu G[•], ktorý spustí ďalšie reakcie



Ak sa ako substrát použila kyselina glukónová, systém za prebublávania dusíkom osciloval v intervale 0,6 M - 3,5 M H₂SO₄. Charakter oscilácií v systémoch s glukózou a kyselinou glukónovou je rovnaký pri rovnakých koncentráciách H₂SO₄. Za uvedených koncentračných podmienok a koncentrácie H₂SO₄ od 0,02 M - 3,5 M sa nenamerali oscilácie s ceritými iónmi ako katalyzátorom.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/1463/94, VEGA MŠ SR.
2. Field R. J., Burger M.: *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. Wiley-Interscience, New York 1985.
3. Ševčík P., Adamčíková L.: J. Phys. Chem. 89, 5178 (1985).
4. Adamčíková L., Kučárová K., Ševčík P.: Collect. Czech. Chem. Commun, v tlači.

L. Adamčíková, K. Kučárová and P. Ševčík (*Department of Physical Chemistry, Faculty of Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Effects of Sulfuric Acid on the Oscillating BZ Reaction with Glucose and Gluconic Acid**

The BZ reaction with glucose and gluconic acid shows oscillations in both batch and nitrogen flow experiments in the concentration range of H₂SO₄ 0.03 - 0.2 M and 0.01 M - 3.5 M respectively. The oscillation and the induction periods show several extrema as a function of sulfuric acid concentrations.

7.19 KINETIKA OXIDÁCIE JÓDU PEROXIDOM VODÍKA KATALYZOVANÁ MOLYBDÉNANOVÝMI IÓNMÍ¹

MILAN MELICHERČÍK^a, ANNA OLEXOVÁ^b a LUDOVÍT TREINDL^b

^aKatedra chémie, Fakulta prírodných vied, UMB, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica,

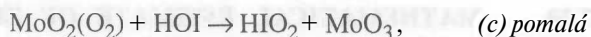
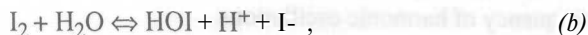
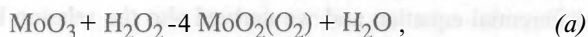
^bKatedra fyzikálnej chémie, Prírodovedecká fakulta UK, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Oxidácia jódu peroxidom vodíka hrá dôležitú úlohu v procese Brayovej-Liebhařského (BL) oscilačnej reakcie². Cieľom našej práce bolo študovať vplyv katalytickej aktivity molybdénanových iónov na túto čiastkovú reakciu.

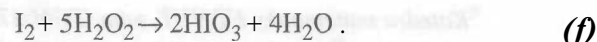
Reakcia bola sledovaná meraním závislosti absorbancie od času v temperovanej kremennej kyvete pri vlnovej dĺžke 465 alebo 487 nm, ktorá je charakteristická pre absorpciu jódu.

Ak sledujeme časovú závislosť absorbancie jódu, ktorý je produkt oxidácie jodidových iónov peroxidom vodíka v kyseline chloristej, katalyzovanej molybdénanovými iónmi, môžeme vidieť, že po charakteristickej indukčnej perióde, je aj jód oxidovaný peroxidom vodíka. Ten istý efekt sa pozoruje, ak použijeme roztok jódu namiesto jodidu sodného. Na základe tvaru týchto spektrofotometrických kriviek môžeme povedať, že sa jedná o „clock“ reakciu, zvlášť pri vyšších teplotách. Pokles absorbancie jódu s časom zodpovedá kinetike prvého poriadku. S rastúcou koncentráciou molybdénanových iónov hodnota rýchlostnej konštanty rastie k limitnej hodnote, zatiaľ čo hodnota indukčnej periódy nelineárne klesá. Je zaujímavé, že hodnota rýchlostnej konštanty k_{exp} pomaly klesá so vzrastajúcou koncentráciou peroxidu vodíka, ale rastie s koncentráciou jodidových iónov. Hodnota indukčnej periódy tak isto klesá s rastúcou koncentráciou peroxidu vodíka. Hodnota rýchlostnej konštanty k_{exp} klesá s rastúcou koncentráciou oxóniových iónov s čiastkovým poriadkom -0,5, zatiaľ čo indukčná perióda najprv klesá, dosiahne minimum a potom trochu vzrastie.

Na základe týchto experimentálnych výsledkov sme navrhli nasledovnú reakčnú schému:



Sumáciou čiastkových krokov 5(a), (b), 5(c), 2(d) a (e) dostávame výslednú stechiometrickú rovnicu:



Pri neprítomnosti katalyzátora prebieha reakcia (f) tak pomaly, že ťažko môže byť zodpovedná za čiastkový krok BL reakcie a preto sa zdá byť rozumnejšie uvažovať o oxidácii jódu kyslíkom³.

LITERATÚRA

1. Grant č. CH L 1/1463/94, Grantová agentúra MŠ SR.
2. Bray W. C: J. Am. Chem. Soc. 43, 1262 (1921).
3. Treindl L., Noyes R. M.: J. Phys. Chem. 97, 11354 (1993).

M. Melicherčík^a, A. Olexová^b and L. Treindl^b (*^aDepartment of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University, Banská Bystrica, ^bDepartment of Physical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Kinetics of the Oxidation of Iodine by Hydrogen Peroxide Catalyzed by MoO_4^{2-} Ions**

The kinetics of the oxidation of iodine by hydrogen peroxide in acidic solutions, catalyzed by MoO_4^{2-} ions with a „clock“ behaviour is described and the corresponding reaction scheme is proposed. According to the proposed reaction scheme, the oxidation of HOI by $\text{MoO}_2(\text{O}_2)$ intermediate is slow and rate-determining step.

7.20 MATHEMATICAL ESTIMATE OF ZEROS DISTANCE OF NONLINEAR DIFFERENTIAL EQUATION SOLUTIONS, FREQUENCY OF POLYMER MELT OSCILLATING FLOW

MILOSLAV FIALKA^a
a LEOPOLD HERRMANN^b

^aKatedra matematiky FT VUT, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, ^bKatedra technické matematiky FS ČVUT, Karlovo nám. 13, 121 35 Praha 2

Oscillating flow occurs in certain physical conditions during the extrusion of polymer melts through capillaries and it can cause various kinds of distortion in the extrudate. The difficulties have been reason for studying the given problems in full detail. From mathematical and rheological points of view, the phenomenon of oscillating flow and pulsating stick-slip flow of viscoelastic liquid represents a highly complicated problem.

We consider a second order nonlinear differential equation as the mathematical model for an ample class of possible polymer melt flows in capillary

$$\frac{1}{2} R \rho \ddot{x} + f(\dot{x}) + \frac{3}{2} (R G_0) / (L L_z) x = 0, \quad (1)$$

where $f(\dot{x})$ is, in general, an arbitrary nonlinear function of derivative of space-dependent variable with respect to time. Here R is the radius of the capillary, L its length, L_z the height of polymer melt in the reservoir, ρ represents the density of polymer melt, G_0 its modulus of elasticity.

Theorem. Let the function f hold the initial condition $f(0) = 0$, the derivative df/dx be continuous and nonnegative for $x > 0$, $df/dx > 0$ for $x > 0$ and finally

$$\lim_{\dot{x} \rightarrow +\infty} f(\dot{x}) > \frac{1}{2} R / (L L_z) (\rho L L_z + 3 G_0). \quad (2)$$

Then any solution $x(t)$ of (7) exists on an interval $J: [t_0, +\infty]$ $x(t)$ has on J an infinite number of zeros, whose cluster point towards the right-hand end point $+\infty$ of J and the distance d between any two zeros and between any two extremes of $x(t)$ satisfies inequality

$$d > d^*, \text{ where } d^* = \sqrt{(\rho L L_z) / (3 G_0)}. \quad (3)$$

It is worth mentioning that the mathematical estimate of distance d^* occurs also in the relation (4), derived in a different way. Supposing that it is not true $L_z \gg L$ (by

applying viscometers this inequality is never satisfied), we can consider the reservoir and capillary as two identical undamped harmonic oscillators with the same circular frequency

$$\omega = \sqrt{(3 G_0) / (\rho L L_z)} = \frac{1}{d^*}. \quad (4)$$

Let these oscillators be mutually coupled by elastic bond so that the sum of their displacements x and y , respectively, is equal to zero, i.e. $y = -x$ and let the stiffness of the bond between the oscillators be given by high-elasticity modulus G . If $G \ll (1/d^*)^2$ then the beats appear, and it is possible to show that they will repeat with frequency

$$\nu \approx 3G / (2\pi \sqrt{3G_0 \rho L L_z}).$$

Thus it holds

$$\begin{aligned} \nu &\approx (G/G_0) 1 / (2\pi) \sqrt{(3G_0) / (\rho L L_z)} = \\ &= (G/G_0) \omega / (2\pi) = (G/G_0) f. \end{aligned}$$

We obtained the approximate equalities

$$\nu \approx (G/G_0) f \Leftrightarrow \nu/f \approx G/G_0, \quad (5)$$

between beats frequency ν of the periodic oscillating flow and the frequency f of harmonic oscillations, where $f = \omega / (2\pi)$ and ω is given in (4). In comparison with f the

frequency ν from (5) has been verified experimentally. The correction between them is defined by the multiplier $u = G/G_0$.

REFERENCES

- 1 Grant FUZ 70002 of the Technical University Brno Fund for Sciences and Arts.
- 2 Vašut S., Briš P., Gerža D., Vitámvásová E.: Kautsch. Gummi Kunstst., in press.

M. Fialka^a and L. Herrmann^b (^aDepartment of Mathematics, Technical University Brno, Faculty of Technology Zlín ^bDepartment of Technical Mathematics, Czech Technical University Prague): **Mathematical Estimate of Zeros Distance of Nonlinear Differential Equation Solutions, Frequency of Polymer Melt Oscillating Flow**

We formulated mathematical conditions for the existence of oscillating solutions of the second order nonlinear differential equation and we derived also the relation between beats frequency of periodic oscillating flow and the frequency of harmonic oscillations.

8.01 RADICAL MODIFICATION OF THE HETEROPHASIC ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER IN THE SOLID PHASE

NADEZDA SPISAKOVA^a, ACHIM HESSE^b, NORBERT REICHELT^b and MANFRED RÄTZSCH^b

^aDepartment of Plastics and Rubber, STU Chemical-Technological Faculty, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, ^bPCD Polymere, Ges.m.b.H., St.-Peter-Strasse 25, A-4020 Linz, Austria

The polymer modification is an important tool in broadening the properties spectrum of the polymers that cannot be prepared in the polymerization step, or if other procedures are uneconomic. The reactive processing of thermoplasts, especially of polyolefines, is a quickly developing area of the polymer modification. It concerns the modification of one kind of polymer or the modification of the polymer mixture. The purpose is often the improvement of phase compatibility. By reactive processing the polymer is exposed to relative high temperatures. At these high temperatures combined with the subjection to mechanical stress the radical modification of PP in the melt leads to the destruction of the polymer, which could negatively influence its mechanical properties¹. In comparison to that, the modification in the solid phase is a gentle method^{2,3}. The

Table II

Mechanical properties of heterophasic ethylene - propylene copolymer modified in the solid phase

Material	MFR Pellets 2.16kg/230°C [g/10 min]	Tensile test		IS un. -20°C flex. shock strength [KJ.m ⁻²]	IS U-n.+23°C flex. shock strength [KJ.m ⁻²]	XKL Pellets [%]	XHU Pellets [%]
		E-Modulus [MPa]	tensile strength [MPa]				
Original material	7.9	1174.3	25.93	52.84	9.58	12	0
1	18.5	1270.6	26.02	28.6	8.36	8.2	1.3
2	86	933.9	21.58	11.19	4.41	1.6	11.6
3	9.4	1226.6	26.17	25.74	9.64	8	1.7

1-0.1 pph TBPB, 142 °C, 80 min; 2- 1.0 pph TBPB, 140 °C, 60 min; 3-0.75 pph TBPIB, 125 °C, 30 min; XKL - Xylene cold soluble fraction according to the internal PCD Polymere, Ltd. standard test; XHU - Xylene hot insoluble fraction according to the internal PCD Polymere, Ltd. standard test; IS un., U-n., -20 °C, +23 °C - flexural shock test according to DIN 53453, without or with U-notch, at 20 °C or +23 °C; Tensile test - according to DIN 53455

heterophasic ethylene-propylene copolymer, which consists of the PP matrix and the dispersed EPR phase, degrades with the radical solid phase modification to a lower extent than with the reactive extrusion. The degradation level depends on the type of the initiator being similar to the modification in the melt. The partial crosslinking of the EPR particles occurs simultaneously. The extent of the crosslinking also depends on the initiator type (Table I).

Table I

Comparison of the modification of heterophasic ethylene-propylene copolymer in the solid phase and in the melt

Typ of Modification	Peroxid Typ	Concentration [pph]	MFR [g/10 min] 2.16 kg/230 °C	XHU [%]	XKL [%]
In the solid phase T=140 °C	TBPIB	0.139	9	0	10.3
In the melt T=230 °C	TBPB	0.1	34	0	11.2

TBPIB - *tert*-Butyl-peroxyisobutyrate, TBPB - *tert*-Butyl-peroxybenzoate

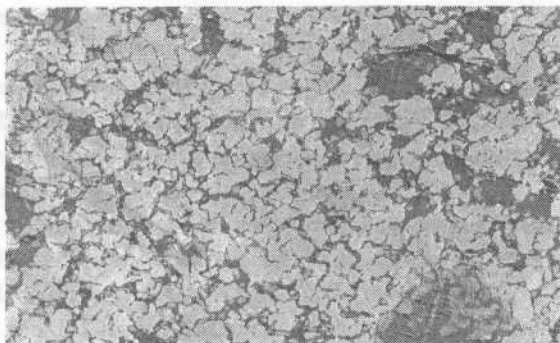


Fig. 1. Heterophasic ethylene-propylene copolymer after the solid phase modification and the pelletization (TEM photomicrograph), magnitude 3300 x

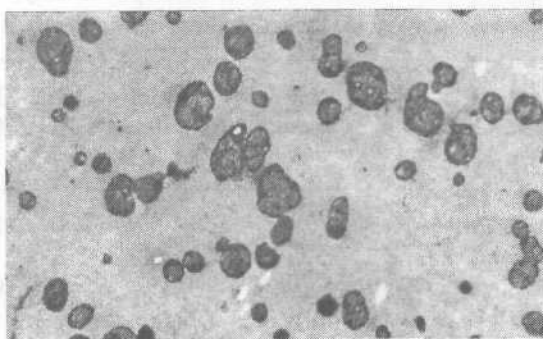


Fig. 2. Heterophasic ethylene-propylene copolymer after the pelletization (TEM photomicrograph), magnitude 3300 x

The partial crosslinking of the EPR particles leads to the stabilization of the polymer morphology. That means that further processing of the solid phase modified samples does not cause the coagulation of the dispersed phase, as it does by the processing of an unmodified material (Figs. 1 and 2). At the same time the original shape of the EPR particles remains essentially unchanged, but one cannot discount the influence of the processing conditions.

Both the shortening of the PP chains, to a certain extent, and the partial crosslinking of the EPR particles contribute to the increase or maintenance of the E modulus of the solid phase modified polymer in comparison with the original material (Table II). In spite of the reduced degradation of the PP matrix by the solid phase modification with the radical initiators, the toughness of the modified heterophasic ethylene-propylene copolymer decreases evidently - above all by the tests at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Table II). This effect cannot be compensated for by increasing the degree of the crosslinking. The reason could be that the degradation of the PP matrix is also elevated, and that the EPR particles

lose their elasticity with the higher degree of crosslinking at lower temperatures.

REFERENCES

1. Wong B., Baker W. E.: ANTEC'96, 283(1996).
2. Rätzsch M., Bucka H., Hesse A., Arnold M., Borsig E.: ANTEC'96, 1616(1996).
3. Rengarajan R., Vicic M., Lee S.: J. Appl. Polym. Sci. 39, 1783(1990).
4. Callais P. A., Kazmierczak R. T: ANTEC '90, 1912 (1990).

N. Spisakova^a, A. Hesse^b, N. Reichelt^b and M. Rätzsch^b (^aDepartment of Plastics and Rubber, CHTF STU, Bratislava, Slovak Republic, ^bPCD Polymere, Ges.m.b.H., Linz, Austria): **Radical Modification of the Heterophasic Ethylene-Propylene Copolymer in the Solid Phase**

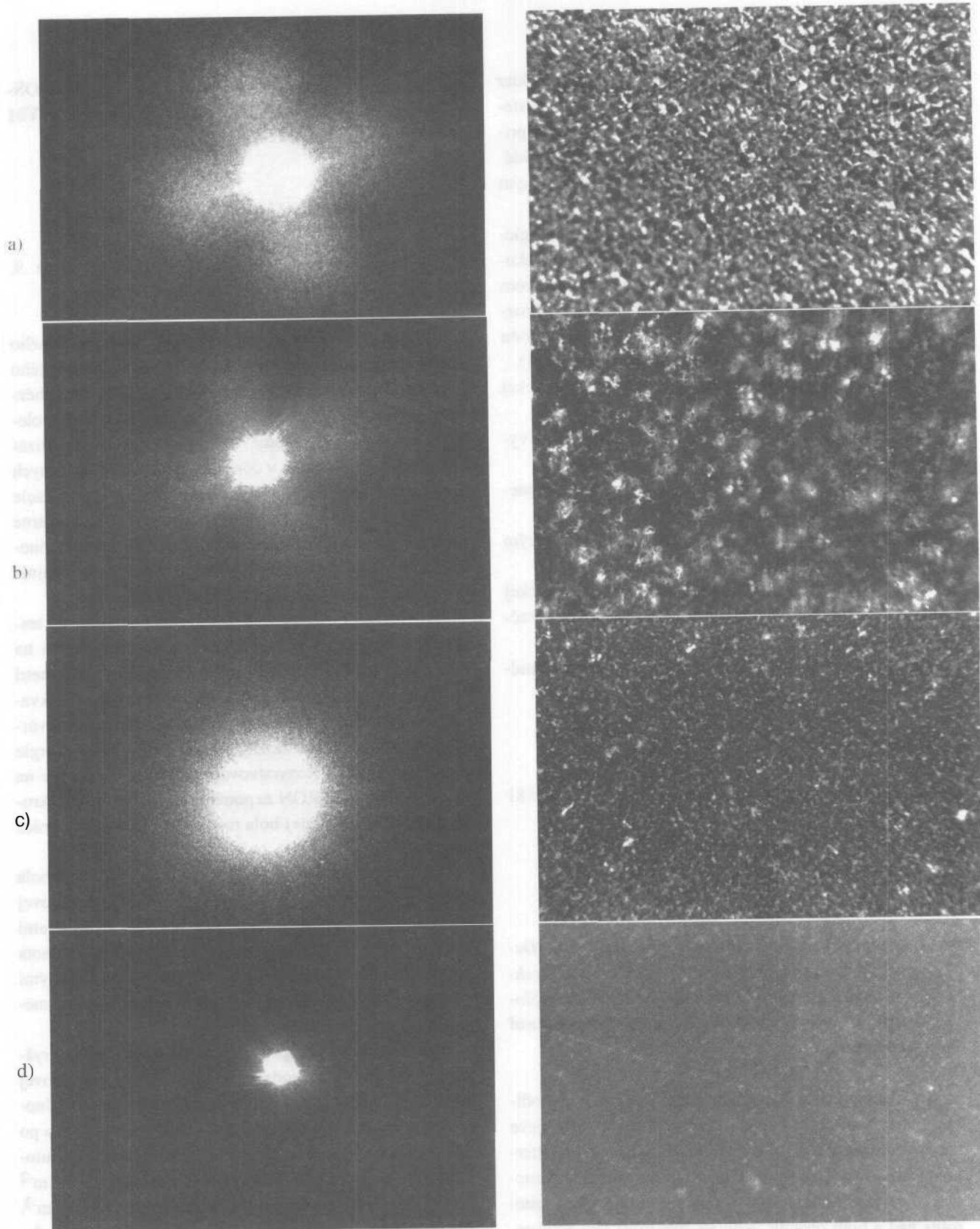
The heterophasic ethylene-propylene copolymer which consists of PP matrix and dispersed EPR phase was modified in the solid phase and/or in the melt at the presence of two types of initiators: *tert*-butyl-peroxyisobutyrate, or *tert*-butyl-peroxybenzoate. The influence of the partial crosslinking of EPR particles as well as degradation of PP matrix to a certain extent on mechanical properties of copolymer was investigated.

8.02 VPLYV ADITÍV NA ŠTRUKTÚRU POLY-PROPYLÉNU

ANNA MURÁROVÁ, ANTON MARCINČIN a MARTIN JAMBRICH

Katedra vlákien a textilu CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Polypropylén je semikrystalický polymér s podielom kryštalických a nekryštalických oblastí. V procese tavenia a spracovania na polymérne materiály (fólie, vlákna...) sa štruktúra polypropylénu mení. Podľa požiadaviek na kvalitu PP materiálu možno jeho štruktúru zámerne ovplyvniť. Jedným zo spôsobov zámernej modifikácie štruktúry PP sú rôzne aditíva. Aditíva s nukleačným účinkom vytvárajú v polyméri heterogénne nukleačné centrá, na ktorých začí-



Obr. 1. Vplyv aditív na morfológickú štruktúru polypropylénu. I - SALS, II - svetelná polarizačná mikroskopia

na rast kryštálov. Od veľkosti kryštálov závisí charakter optického prostredia. Veľké kryštality a morfológické sférolitické útvary vytvárajú opticky lámavé prostredie. V prípade požiadavky na transparentný polypropylén sa pridávajú do PP aditíva - nukleačné činidlá s klarifikačným účinkom.

Pre kvalitatívne a kvantitatívne hodnotenie morfológiej štruktúry PP s aditívom sú vhodné optické a mikroskopické metódy. Metóda SALS sa zakladá na malouhlovom rozptyle laserového svetla na štruktúrnych útvaroch. Z rozptylu sa analyzuje veľkosť a charakter sférolitov. Metódu SALS dopĺňa svetelná polarizačná mikroskopia (obr. 1).

Na obr. 1 sú zaznamenané štyri typy morfológiej štruktúry:

- a) *Hv* - štvorlístok s ostrými kontúrami zodpovedá vyvinutým sférolitom (PP bez nukleačného činidla).
- b) *Hv* - štvorlístok s neostrými kontúrami zodpovedá menej kompaktnej sférolitickej štruktúre.
- c) *Hv* - rozptyl bez štvorlístka zodpovedá nšpecifickým štruktúrnym útvarom.
- d) *Hv* - bez rozptylu zodpovedá jemnej morfológiej štruktúre (aditívom s výrazným nukleačným a klarifikačným účinkom).

Extinkcia svetla PP fólií s rôznymi nukleačnými činidlami sa pohybuje od 0,060 do 0,150.

LITERATÚRA

1. Kudláček L., Kaplánová M.: *Acta polymerica* 32, 681 (1981).
2. Ďurčová O.: *Chemické vlákna* 33, 120 (1983).
3. Pecnová D.: *Plasty a Kaučuk* 33, 326 (1996).

A. Murárová, A. Marcinčin and M. Jamrich (*Department of Fibres and Textile, Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Influence of Additives on the Structure of Polypropylene**

The structure of semicrystalline polypropylene was modified using nucleating agent with the purpose to achieve better transparency. The method of small angle scattering of laser was used for evaluation of morphological structure of polymer. Film of polypropylene with marked spherulites had a high opacity, without spherulites was transparent. This procedure may be used for influencing by additives with clarificative effect.

8.03 ÚPRAVA POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ POLYOLEFÍNŮV ELEKTRICKÝM VÝBOJOM

IGOR NOVÁK a ŠTEFAN FLORIÁN

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika

Povrchové vlastnosti polyolefínov (nízko- a vysokohustotného polyetylénu) sú pre účely praktického použitia (lepenie, potlač) nevyhovujúce. Zvýšenie adhézných parametrov je dosiahnuteľné modifikáciou polyolefínov koránovým výbojom¹⁻³, ktorý zabezpečí hydrofilizáciu povrchu polyméru a v dôsledku toho vzrast adhézných vlastností k polárnejšiemu polymérom⁴. Počas modifikácie polyolefínov sa na povrchu polyméru vytvárajú polárne funkčné skupiny (hydroperoxidické, peroxidické, ketónové, karboxylové), ktoré zvyšujú polaritu polyméru a najmä polárnu zložku voľnej povrchovej energie.

Polymérne povrchy boli testované použitím 12 testovacích kvapalín s povrchovým napätím zmeraným na tenzometri fy. LAUDA. Na mikroskopickom goniometri boli zisťované uhly zmáčania jednotlivých testovacích kvapalín na povrchu polyolefínov. Metódou najmenších štvorcov⁵ boli vypočítané zložky voľnej povrchovej energie a polárny zlomok. Rozvrstvením adhézných spojov na dynamometri INSTRON za použitia rozvrstvovacieho kruhu (90° rozvrstvenie) bola nameraná mechanická práca adhézie.

Pre nízko- a vysokohustotný polyetylén (LDPE) bez aditív bola zistená vyššia hodnota polárnej zložky voľnej povrchovej energie (17,8 mJ.m⁻²) ako pre LDPE s aditívami (11,6 mJ.m⁻²). V priebehu 30 dní od modifikácie sa hodnota polárnej zložky znížila o 50 %. S výsledkami získanými z meraní voľnej povrchovej energie korelujú hodnoty mechanickej práce adhézie.

Pre izotaktický polypropylén bol skúmaný vplyv kryštalinity polyméru na hodnoty zložiek voľnej povrchovej energie. Pre extrudovaný polypropylén bola zistená hodnota voľnej povrchovej energie 15,8 mJ.m⁻², ktorá klesla po 30 dňoch modifikácie na 4,6 mJ.m⁻². Pre biaxiálne orientovaný polypropylén bola hodnota polárnej zložky 9 mJ.m⁻² a po 30 dňoch od modifikácie dosahovala hodnotu 6,8 mJ.m⁻². Pre polyetylén s vyššou kryštalinitou bola úprava povrchu koránovým výbojom stabilnejšia. S týmto uzáverom korelujú výsledky získané rozvrstvením adhézných spojov.

LITERATÚRA

1. Novák I., Florián Š.: *J. Mater. Sci. Let.* 14, 1021 (1995).
2. Hoffmann A. S.: *Macromol. Symposia* 101, 443 (1996).
3. Okell S., Henshaw T., Farow G., Aidow M., Jones C.: *Surf. Interface Sci.* 23, 319 (1995).
4. Arefi F., Andre V., Montazer-Rahmati P., Amouroux J.: *Pure and Appl. Chem.* 64, 715 (1992).
5. Kinloch A. J.: *Adhesion and Adhesives, Science and Technology*. Chapman and Hall, London, New York 1987.

I. Novák and Š. Florián (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Pretreatment of Polyolefins Surface Properties by Electrical Discharge**

Polymers possess poor wettability and adhesive properties without surface modification. The pretreatment of polyolefins by electrical discharge at atmospheric pressure in air is one of the most effective methods of its surface properties modification. Polar component of free surface energy and mechanical work of adhesion of some polyolefins were studied.

8.04 PRÍPRAVA A MODIFIKÁCIA STYRÉN-MALEÍANHYDRID-METYL METAKRYLÁTOVÝCH TERPOLYMÉROV

GABRIELA KYSELÁ a EMIL ŠTAUDNER

Katedra plastov a kaučuku CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Styrén-maleínanhydrid-metylmakrylátové (ST-MAN-MMA) terpolyméry obsahujú vo svojich molekulách pomerne reaktívne anhydridové funkčné skupiny. Sú preto vhodným materiálom na viaceré modifikačné reakcie. Konkrétny obsah anhydridových skupín závisí predovšetkým na kopolymerizačných parametroch súčasne polymerizujúcich monomérov, avšak ich určenie v ternárnych systémoch je pomerne obtiažne. Jednou z možností ich stanovenia je použitie vhodných optimalizačných metód¹. Anhydridové skupiny sú pri určitých podmienkach schopné reagovať aj s tributylcínoxidom (TBTO)². Možnosťami chemického nadviazania tohto antimikrobiálneho činidla na pripravené terpolyméry a aplikáciou pripravených modifikovaných

terpolymérov v polyamidových vláknach sa zaoberá i táto práca.

ST-MAN-MMA terpolyméry sa pripravili heterogénnou terpolymerizáciou v benzéne pri teplote 70 °C. Ich zloženie sa určilo pomocou IČ spektroskopie³. Modifikácia TBTO sa uskutočnila v bezvodom acetóne. Obsah cínu stanovený v modifikovaných terpolyméroch (po odstránení nezreagovaného TBTO) odpovedal prakticky 100 % premene anhydridových skupín prítomných v pôvodných terpolyméroch. Antimikrobiálny efekt tributylcínoxidom modifikovaných terpolymérov voči baktériám (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*), pliesňam (*Candida albicans*) a hubám (*Aspergillus niger*) sa testoval na granulách a vláknach PA-6, v prostredí mäsopeptónového, resp. Saobucodového agaru.

Obsah cínu v modifikovaných terpolyméroch sa pohyboval v rozmedzí 0-0,2 % hm. Všetky testované organocítnité terpolyméry majú voči aplikovaným mikroorganizmom inhibičný účinok. Veľkosť inhibičných zón závisí tak od typu mikroorganizmu ako aj od formy PA-6. Najvýraznejší inhibičný efekt sa pozoroval v systéme obsahujúcom G+ baktérie (*Staphylococcus aureus*) a PA-6 vo forme vlákien. So zmenou obsahu nadviazaného TBTO sa inhibičný efekt modifikovaných terpolymérov mení pomerne málo. Z hľadiska novej praktickej aplikácie pripravených terpolymérov je dôležité zistenie, že po ich pridaní do vlákien sa podstatne nemenia ich užitočné vlastnosti a antimikrobiálny efekt sa zachováva aj po opakovanom praní.

LITERATÚRA

1. Kyselá G., Štaudner E., Slyšková E., Žemlička A.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 13, 261 (1992).
2. Subramanian R. V., Garg B. K., Corredor J., v knihe: *Organometallic Polymers* (Carraher C. E., Sheats J. E., Pittman C. U., ed.), str. 197. Academic Press, New York 1978.
3. Štaudner E., Kyselá G., Turayová Z., Slyšková E., Briššová M.: *Eur. Polym. J.* 28, 1147 (1992).

G. Kyselá and E. Štaudner (*Department of Plastics and Rubber, CHTF STU, Bratislava, Slovak Republic*): **Preparation and Modification of Styrene-Maleic Anhydride-Methyl Methacrylate Terpolymers**

The preparation and modification of styrene-maleic anhydride-methyl methacrylate terpolymers by tributyltin oxide were studied. TBTO modified terpolymers have an

antimicrobial effect in the systems with G+ and G- bacteria, fungi and moulds. It was observed after their adding to the polyamide granules and fibres. The change of the inhibition effect owing the change of Sn-content in terpolymers is relatively small. It is also conserved during the repeated washing. Modified terpolymers do not worsen the studied characteristics of PA-6 fibres.

8.05 VZÁJOMNE PRENIKNUTÉ POLYMÉROVÉ SIETE POZOSTÁVAJÚCE Z POLYETYLÉNU A METAKRYLÁTOVÝCH KOPOLYMÉROV¹

EBERHARD BORSIG^a, AGNES FIEDLEROVÁ^a, MILAN LAZÁR^a, ULRICH SCHULZE^b, JÜRGEN PIONTECK^b a GISELA POMPE^b

^aÚstav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bInstitut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

Vypracovala sa in situ metóda prípravy vzájomne preniknutých sietí (IPN), pri ktorých jednu zložku tvorí polyetylénová sieť - PE a druhú zložku tvorí polymérová alebo kopolymérová sieť vinylového alebo vinylidénového typu². V našom prípade druhú sieť tvorili kopolyméry metakrylátov ako metylmetakrylátu - MMA, butylmetakrylátu - BMA, etylmetakrylátu - EMA, etylhexylmetakrylátu - EHMA a dodecylmetakrylátu - DMA.

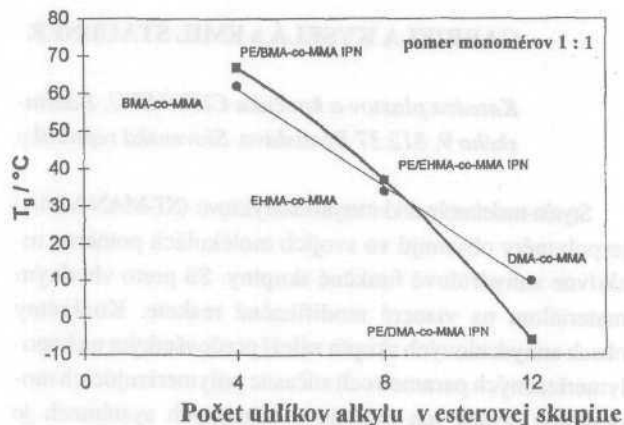
Z nasledovných dvojíc monomérov sa vytvorila druhá sieť IPN systémov: DMA-MMA, BMA-EMA, EHMA-MMA a BMA-MMA. Ako sieťovadlo metakrylátovej siete sa použil 1,4-butándioldimetakrylát - BDMA. Ako radikálový iniciátor sa použil 2,5-dimetyl-2,5-di-terc.butylperoxyhexán - Luperox-101. Princíp syntézy IPN systémov bol založený na rozpustení PE v príslušnej zmesi monomérov pri zvýšenej teplote a pridaní peroxidu a sieťovadla. Potom sa roztok naliať medzi dve ploché sklenené dosky utesnené PVC tesnením a zmes sa nechala polymerizovať a sieťovať pod N₂ atmosférou pri 115 °C 6 hodín a potom ešte pri 160 °C 1 hodinu.

Pripravením polo-IPN-systému - bez použitia sieťovadla metakrylátovej zložky sa zistilo, že na PE sieti sa čiasťočne očkuje metakrylátová zložka. S predĺžovaním alkylu

v esterovej skupine metakrylátu zlepšuje sa znášateľnosť metakrylátovej zložky s PE zložkou IPN systému, čo sa prejavuje v jej jemnejšej dispergovateľnosti. Na druhej strane v prípade DMA sa uvažuje účasť jeho alkylvej skupiny v radikálovej sieťovacej reakcii s rovnakými susednými skupinami resp. s PE.

V IPN systéme PE - BMA-co-MMA sa so zvyšovaním obsahu MMA zvyšuje aj teplota sklovitého prechodu T_g , čo sa vysvetľuje i samotným príspevkom MMA segmentov, čo sa pozorovalo i u samotného kopolyméru BMA-co-MMA. Zodpovedajúcemu zloženiu BMA-co-MMA v IPN však v oblasti pomerov BMA:MMA = 0,5 až 2 T_g malo vždy vyššiu hodnotu ako u samotného kopolyméru³. Toto sa prisudzuje príspevku PE siete, ktorá zvyšuje priemernú sieťovú hustotu a tým aj viac obmedzuje segmentálny pohyb metakrylátových reťazcov. Avšak v prípade DMA-co-MMA sa u samotného kopolyméru pozorovala vyššia teplota ako v IPN PE - DMA-co-MMA s rovnakým pomerom monomérových jednotiek (DMA:MMA = 1).

Mechanické vlastnosti závisia najmä na vzájomnom pomere metakrylátových monomérových jednotiek v IPN systémoch. Pevnosť v ťahu stúpa so zvyšujúcim sa obsahom MMA v IPN a na druhej strane klesá rozťažnosť. Z tohto možno tiež usúdiť, že najvyššie pevnosti by bolo možné očakávať pri použití samotného MMA, avšak takýto IPN systém sa našim spôsobom syntézy nedal pripraviť - PE sa nerozpustí v samotnom MMA ani pri zvýšenej teplote.



Obr. 1. Teplota sklovitého stavu T_g metakrylátovej fázy v IPN PE/komonómér-co-MMA a zodpovedajúceho metakrylátového kopolyméru stanovená metódou d.m.a. Druh komonoméru je vyznačený počtom uhlíkov alkylu v esterovej skupine (obsah sieťovadla BDMA 3 resp. 4 mol. %)

LITERATÚRA

1. Grant č. 2/1158/97, Grantová agentúra SAV
2. Borsig E., Hrouz J., Fiedlerová A., Ilavský M.: J. Macromol. Sci., Chem. Ed. A27, 1613 (1990).
3. Schulze U., Fiedlerová A., Pompe G., Meyer E., Janke A., Pionteck J., Borsig E.: Polymer (prijaté k publikácii).

E. Borsig^a, A. Fiedlerová^a, M. Lazár^a, U. Schulze^b, J. Pionteck^b and G. Pompe^b (*^aPolymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic, ^bInstitute for Polymer Research, Dresden, Germany*): **Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyethylene and Methacrylate Copolymers**

A method of preparation of interpenetrating polymer networks-IPN-based on polyethylene and methacrylate copolymers with various length of alkyl in ester group was used. T_g and tensile strength of these systems were determined.

8.06 ÚČINOK RÔZNYCH DRUHOV PEROXIDOV NA DEGRADÁCIU IZOTAKTICKÉHO POLYPROPYLÉNU V TUHOM STAVE

LUDMILA HRČKOVÁ^a, AGNES FIEDLEROVÁ^a, EBERHARD BORSIG^a, MILAN LAZÁR^a, MANFRED RÄTZSCH^b a ACHIM HESSE^b

^a Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika, ^bPCD Polymere Ges. m.b.H., St.-Peter Straße 25, A-4021 Linz, Austria

Chemická modifikácia izotaktického polypropylénu - iPP sa najčastejšie iniciuje voľnými radikálmi vznikajúcimi pri termickom rozklade peroxidu¹. Tieto radikály však v závislosti od typu iniciátora majú rôznu účinnosť v prenosovej reakcii na polymér a tým aj vzniku reaktívnych miest, na ktorých sa potom uskutoční žiadaná modifikácia reakcie (očkovanie, viazanie funkčných skupín, sieťovanie a pod.). Okrem modifikačnej reakcie sa pozoruje obyčajne aj nežiadúca fragmentačná reakcia samotného polypropylénu. Rozsah tejto fragmentačnej reakcie závisí tiež od použitého typu peroxidu.

V tejto práci sme študovali účinok piatich typov peroxidov na degradáciu polypropylénu pri rôznych teplotách, avšak len pri takých, ktoré boli nižšie ako teplota topenia iPP. Študoval sa účinok dilauroylperoxidu - DLP, terc. butylperoxy-2-etylhexanoátu - TBPEH, terc. butylperoxyizobutyrate - TBPIB, terc. butylperbenzoátu - TBPB a 1,1-bis(terc. butylperoxy)-3,3,5,5-trimetylcyklohexánu - T-29. Na degradačnú účinnosť jednotlivých peroxidov sa usudzovalo zo zmenu indexu toku iPP po účinku príslušného peroxidu. Na vyhodnotenie degradačnej účinnosti sa odvodil originálny vzťah medzi stupňom degradácie DD a indexom toku pôvodného iPP - MI_0 a iPP vyšetřovaného peroxidovým radikálom - MI_f :

$$DD = MI_f^{0,294} - MI_0^{0,294} =$$

$$k (\varphi \text{ mmol.kg}^{-1} \text{ rozloženého peroxidu})^n \quad (1)$$

Hodnota n sa vyhodnotila z logaritmického tvaru závislosti (1). Ak vychádzame z predstavy predpokladaného mechanizmu degradácie PP iniciovanej peroxidom, hodnota exponentu by mala byť medzi 0 až 1. V skutočnosti všetky hodnoty n sa pohybovali v tomto rozmedzí (okrem niektorých hodnôt s T-29). Zistilo sa, že stúpaním teploty stúpala hodnota n u väčšiny vyšetřovaných peroxidov okrem DLP, čo je v súhlase s predstavou mechanizmu degradácie PP. Ak zoberieme do úvahy aktivačnú energiu fragmentácie PP makroradikálov v porovnaní s aktivačnou energiou terminačných reakcií, možno očakávať, že n bude rásť s teplotou. V prípade DLP s klesaním hodnoty n so vzrastom teploty najpravdepodobnejšie je výsledkom fragmentácia (dekarboxylácie lauroyloxyradikálov), ktorá stúpa so stúpajúcou teplotou rozkladu peroxidu. Dekarboxylované (alkyl ové) radikály sú menej reaktívne v prenosovej reakcii t.j. abstrakcii H atómov z PP reťazca.

Keď chceme posúdiť účinok nami skúmaných peroxidov na degradáciu polypropylénu, ich relatívne poradie je nasledovné:

Peroxid	TBPEH	TBPIB	DLP	TBPB	T-29
Relatívna účinnosť degradácie	1	1,7	2,1	26	28

Pri vyšších koncentráciách peroxidov nad 40 mmol.kg⁻¹ PP sa už jednoznačne prejavujú významnejšie aj ďalšie reakcie, aj rekombinácia makroradikálov (pred ich frag-

mentáciou), ale aj adícia makroradikálov na vzniknuté dvojité väzby.

LITERATÚRA

1. Lazár M., Hrkčková L., Fiedlerová A., Borsig E., Rätzsch M., Hesse A.: *Angew. Makromol. Chem.* **243**, 57 (1996).

L. Hrkčková^a, A. Fiedlerová^a, E. Borsig^a, M. Lazár^a, M. Rätzsch^b and A. Hesse^b (^a*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*, ^b*PCD Polymere Ges. m.b.H., Linz, Austria*): **Effect of Different Types of Peroxides on Isotactic Polypropylene Degradation in Solid State**

Effect of five peroxides - *tert.* butylperoxy-2-ethylhexanoate - TBPEH, *tert.* butylperoxy isobutyrate - TBPIB, dilauroyl peroxide - DLP, *tert.* butylperbenzoate - TBPB and 1.1.-bis(*tert.* butylperoxy)-3.3.5.5-trimethylhexane - T-29 - on the degradation degree of isotactic polypropylene was studied. For the investigated peroxides the following degradation efficiency was found: 1; 1.7; 2.1; 26; 28.

8.07 CHEMILUMINISCENCIA AUTOOXIDÁCIE SQUALÁNU

RASTISLAV BROSKA, LYDA RYCHLÁ
a JOSEF RYCHLÝ

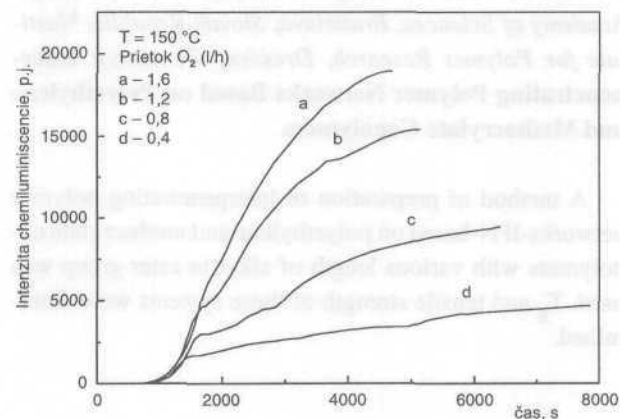
Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9,
842 36 Bratislava

Aj napriek preukázanej korešpondencii medzi kinetikou chemiluminiscencie a oxidácie polyolefínov nie je doteraz presne identifikovaný mechanizmus vysvetľujúci pozorovanú svetelnú emisiu. Typická krivka chemiluminiscencie (CHL) autooxidácie polyolefínov je charakteristická sigmoidným tvarom so zreteľnou indukčnou periódou. V niektorých prácach však publikovali CHL krivky s dvomi maximami (PP)¹, alebo dvomi nadväzujúcimi sigmoidami (PE)². Pozorovania autori pripisovali zmene fyzikálneho stavu vzorky¹, alebo existenciou dvoch následných nešpecifikovaných oxidačných procesov².

V tejto práci sme študovali CHL oxidácie modelovej zlúčeniny - squalánu (2,6,10,15,19,23-hexametyl-tetra-

kozanu), ktorý zo štruktúrneho hľadiska možno považovať za propylén-etylénový kopolymér. CHL squalánu sa sledovala v teplotnom intervale 130–180 °C pri rôznych prietokoch kyslíka cez roztok.

Pozorovaná charakteristická sigmoidná krivka oxidácie squalánu sa pri nižších prietokoch O₂ stáva zložitejšia s viacerými menej výraznými maximami, pričom za prvým maximom nárast intenzity silne závisí od koncentrácie kyslíka (obr. 1).



Obr. 1 Chemiluminiscencia squalánu pri rôznych prietokoch kyslíka

Zložitý nesigmoidný tvar CHL kriviek sa dá vysvetliť: a) vyčerpaním nadbytočného kyslíka vo vzorke, ktorý pôsobí aj ako zhasač chemicky vzbudených častíc, b) dosiahnutím rovnovážnej koncentrácie oxidačného produktu pôsobiaceho ako katalyzátor, nahromadeného v priebehu indukčnej periódy. Katalytický vplyv karboxylovej kyseliny bol dokázaný aj experimentálne.

LITERATÚRA

1. Matisová-Rychlá L., Rychlý J., Verdu J., Audouin L., Csomorová K.: *Polym. Deg. Stab.* **49**, 51 (1995).
2. Zlatkevich L.: *Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research*, str. 171. Dekker, New York 1989.

R. Broska, L. Rychlá and J. Rychlý (*Polymer Institute of Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Chemiluminescence of Squalane Autooxidation**

The isothermal chemiluminescence of squalane autooxidation has been studied as a model system for the

polyolefins oxidation. The possible mechanistic explanations for complex shape of chemiluminescence curves at low concentration of oxygen have been discussed.

8.08 WATER DIFFUSION IN ION MODIFIED POLYETHYLENE¹

KATEŘINA PROŠKOVÁ, VÁCLAV ŠVORČÍK and VLADIMÍR RYBKA

Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague

Since polymers are commonly used in water containing environment, the study of sorption and diffusion of water (and other low molecular weight compounds) in polymers is of a major importance. The sorption and diffusion govern also separation of gases, liquids and vapour mixtures in membrane processes.² The diffusivity of a compound depends on the temperature and its chemical activity in contact with polymer.³ The diffusion/incorporation of an agent may also be affected by preliminary modification of polymeric matrix, e.g. by irradiation with ions.

Present experiments were accomplished on commercially available, 15 μm thick polyethylene (PE) foils with the density of $0.945 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The foils were first irradiated with 40 keV Ar^+ ions to the fluences of 1×10^{12} – $1 \times 10^{15} \text{ cm}^2$. The water diffusion in the PE modified by ion irradiation and in pristine PE was accomplished at elevated temperature in a thermostat, the temperature within being controlled with the precision of $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Contact angle (CA) characterizing the specimen surface polarity was measured in polymer-water system using a reflexiongoniometer. Water concentration in the PE surface layer was determined on the PE specimens, about 2 cm^2 across, by means of Cahn electrobalance⁴ with the base sensitivity of 2 mg and maximum measuring error of $\pm 15 \%$. The IR spectra were obtained on FTIR Nicolet 740 spectrometer.

It may be concluded that treating of the pristine and the ion beam modified PE in water leads to water diffusion and incorporation in the PE surface layer. The concentration of the incorporated water, determined via microgravimetry, increases with increasing ion fluence, achieves a maximum at the fluence of $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and it declines for higher

fluences. The effect is explained by a competition of different degradation processes, namely the production of free volume excess, radiation stimulated polymer oxidation, crosslinking and carbonization, the latter two phenomena being most important at higher ion fluences. The presence of the water in the PE samples was confirmed by IR measurements, which also show that the water is mostly present as isolated molecules. Water diffusion and incorporation leads to a decrease of the measured contact angle. Most significant CA decrease is observed at maximum diffusion temperature and for the PE samples irradiated to the fluence of $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Drying of the water treated PE samples leads to water rediffusion toward the sample surface and to its escape. IR and CA measurements show the presence of water traces even in dried samples.

REFERENCES

1. Grant No. 202/96/0077, Grant Agency of Czech Republic.
2. Perrin L., Nguyen Q. T., Clement R., Neel J.: *Polym. Intern.* **39**, 251 (1996).
3. Hariharan D., Peppas N. A.: *J. Polym. Sci.* **B32**, 1093 (1994).
4. Hernandez R. J., Cavada R.: *J. Polym. Sci.* **B32**, 2367 (1994).

K. Prošková, V. Švorčík and V. Rybka (*Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Water Diffusion in Ion Modified Polyethylene**

The incorporated water was detected using IR spectroscopy, microgravimetry and by measuring of contact angle. Maximum water uptake observed may be connected with an increase of free volume fraction and oxidative processes in the polyethylene surface layer modified by the ion irradiation.

8.09 SURFACE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF MODIFIED POLYIMIDE¹

VÁCLAV ŠVORČÍK^a, VLADIMÍR RYBKA^a and VLADIMÍR HNATOWICZ^b

^aDepartment of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague,

^bInstitute of Nuclear Physics, Academy of Science of Czech Republic, 250 68 Řež

Different ways of polyimide (PI) modification such as laser ablation^{2,3}, pyrolysis^{4,5} and ion beam irradiation⁶ have been thoroughly examined and they are even employed in industry since PI is a popular insulating material in microelectronic packing⁷.

Polyimide Upilex R was irradiated with 90 keV N⁺ ions to the fluences of 1×10^{14} – 2×10^{17} cm⁻². The surface morphology and the structure of the ion beam modified PI were examined using atomic force microscopy and X-ray diffraction. Sheet resistance as a function of the ion fluence and the sample temperature was measured by standard two point technique. Significant changes of the surface morphology and production of graphitic phase in the sample surface layer modified by the ion irradiation were observed. Strong decrease of the sheet resistance (by 11 orders of magnitude) in the ion beam modified samples is connected with progressive carbonization and graphitization of the degraded polymer. Electrical charge transport is mediated by variable-range hopping mechanism. Drastic structural changes initiated by the ion irradiation to high fluences are similar to those observed in polymer pyrolysis. The measured thermoelectric power (TEP) of the PI samples irradiated to the fluences above 1×10^{16} cm⁻² is low (the order of μ V/K). Such properties are typical for metals and the conclusion is that the charge transport in the irradiated PI samples is contributed by the mechanisms which are characteristic for both, semiconductors and metals. The number of the conjugated double bonds correlates with observed R_g and the width of forbidden band, determined from UV-VIS spectra, is a decreasing function of the ion fluence.

REFERENCES

1. Grant No. 202/96/0077, Grant Agency of Czech Republic.
2. Ball Z., Feurer T., Callahan D. L., Sauerbrey R.: *Appl. Phys.* **A62**, 203(1996).
3. Bäuerle D., Arenholz E., Švorčík V., Heitz J., Bityurin N.: *Proc. SPIE* **2403**, 312 (1995).
4. Bourgette C, Oberlin A., Inagaki M.: *J. Mater. Res.* **10**, 1024(1995).
5. Nystren B., Issi J. P., Shioyama H., Grespin M., Setton R., Bequin F., Inagaki M.: *J. Mater. Res.* **8**, 2299(1993).
6. Fink D., Klett R., Chadderton L.T., Cardoso J., Montiel R., Vazquez H., Karanovich A. A.: *Nucl. Instr. and Meth.* **B111**, 303(1996).
7. Lankard J. R. Jr., Wolbord G.: *Appl. Phys.* **A54**, 355 (1992).

V. Švorčík^a, V. Rybka^a and V. Hnatowicz^b ("Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bInstitute of Nuclear Physics, Academy of Science of Czech Republic, Řež): **Surface Morphology and Properties of Modified Polyimide**

Polyimide Upilex R was irradiated with N⁺ ions. Significant changes of the surface morphology and production of graphitic phase in the sample surface layer modified by the ion irradiation were observed. Electrical charge transport is mediated by variable-range hopping mechanism.

8.10 ACTIVATION ENERGY OF THE SOLIDIFICATION PROCESSES AND THERMAL DECOMPOSITION OF PVAC ADHESIVES

STANISLAW PROSZYK and TOMASZ KRYSOPIAK

Department of Gluing and Finishing of Wood, Faculty of Wood Technology, Agricultural University of Poznań, Wojska Polskiego St. 38/42, 60-627 Poznań, Poland

Activation energy (E_a) of solidification processes and thermal decomposition of PVAC adhesives applied in the woodworking industry was determined with the aid of DTA-TG analysis. For experiments 4 kinds of adhesives listed in the Table 1 were used.

Studies were made with the use of thermogravimeter Shimadzu type TA-501. Measurements were made in free air at following parameters: mass of samples 15 ± 2 mg, heating rates 5 – 20 °C.min⁻¹, range temperature 20 – 600 °C, standard sample α -Al₂O₃. DTA curves for selected adhesive are presented in Fig. 1.

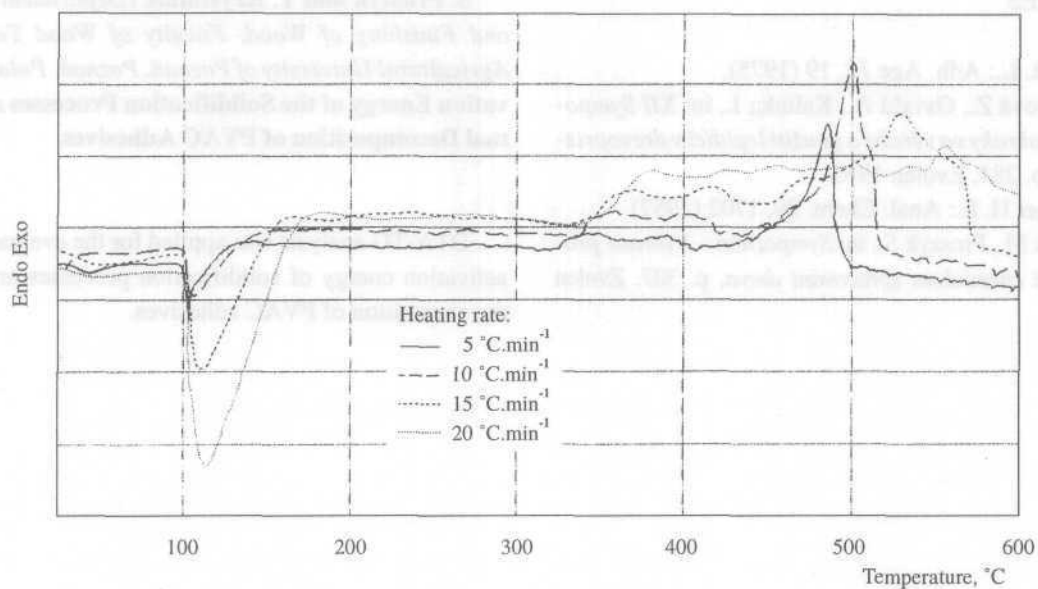


Fig. 1. DTA curves at selected heating rates for Jawacoll 124 00 adhesive

Table I
The course of E_a of solidification processes of PVAC adhesives

Kind of adhesive	Basis	Activation energy E_a [kJ.mol ⁻¹]	Coefficient of correlation r
Jowacoll 124 00	polymers PVAC	301.6	0.978
Jowacoll 127 10		173.4	0.984
Jowaplast 148 20	copolymers PVAC	414.9	0.958
Jowaplast 148 70		569.4	0.985

Using Kissinger's equation¹ (1) presented below, the E_a values of solidification processes of PVAC adhesives calculated from thermoanalytic DTA^{2,3} (Table I).

$$\frac{-E_a}{R} = \frac{d \ln(\Phi \cdot T_m^{-2})}{d(T_m^{-1})} \quad (1)$$

where: R - gas constant, Φ - heating rate, T_m - peak of the maximum temperature on DTA curve.

E_a values of thermal decomposition process of adhesives were calculated on the basis of the data from TG curves using equation of Ozawa - Flynn Wall⁴ (2) in form:

$$0.457 \frac{-E_a}{R} = \frac{d \ln(\Phi)}{d(T_m^{-1})} \quad (2)$$

Changes of E_a value were analysed in relation to conversion degree. On the bases of the results of our experiments it was stated, that together with increase of conversion degree the E_a of processes of thermal decomposition of adhesives increases as well. For example E_a of thermal decomposition of Jowacoll adhesives was found in the range from 81.5 (for conversion degree 30 %) up to 328.0 kJ.mol⁻¹ (95%), while for Jowaplast adhesives from 181.6 (30 %) up to 392.7 kJ.mol⁻¹ (95 %).

REFERENCES

1. Fyans R. L.: *Adh. Age* 18, 19 (1975).
2. Huntierová Z., Osvald A., Kalinka I, in: *XII Symposium. Pokroky vo výrobe a použití lepidiel v drevopriemysle*, p. 284. Zvolen 1995.
3. Kissinger H. E.: *Anal. Chem.* 29, 1702 (1957).
4. Jóźwiak M., Prosyk S., in: *Symposium – Vybrané procesy při chemickom spracovaní dreva*, p. 307. Zvolen (1996).

S. Prosyk and T. Krystofiak (*Department of Gluing and Finishing of Wood, Faculty of Wood Technology, Agricultural University of Poznań, Poznań, Poland*): **Activation Energy of the Solidification Processes and Thermal Decomposition of PVAC Adhesives**

DTA-TG analysis was applied for the evaluation of the activation energy of solidification processes and thermal decomposition of PVAC adhesives.

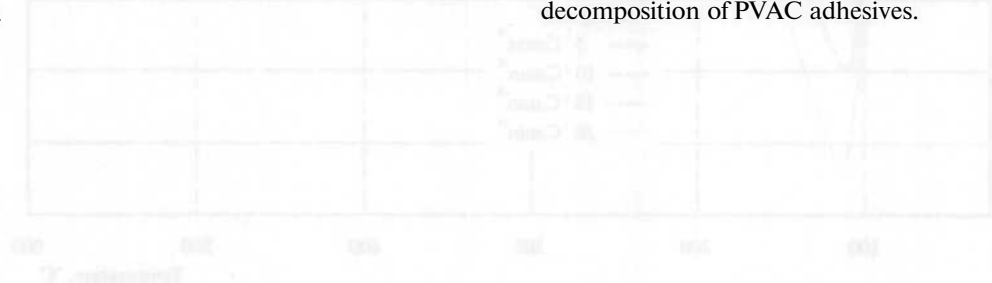


Fig. 1. DTA curves as a function of heating rate for PVAC adhesives.
 Table 1
 The values of E_a of solidification processes of PVAC adhesives

Kind of adhesive	Sample	Activation energy E _a (kJ/mol)	Coefficient of correlation r
Isoponol 124 00	Isoponol PVAC	101.4	0.978
Isoponol 127 10	Isoponol PVAC	133.1	0.981
Isoponol 148 20	Isoponol PVAC	144.9	0.988
Isoponol 148 30	Isoponol PVAC	150.4	0.982

(3)
$$\ln \frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha)^n} = \ln \frac{A}{R} - \frac{E_a}{RT}$$

where E_a is the activation energy of the solidification process, A is the pre-exponential factor, R is the gas constant, T is the absolute temperature, and α is the conversion degree. The values of E_a and A were calculated from the slopes and intercepts of the straight lines obtained from the plots of ln [dα/dT / (1-α)ⁿ] versus 1/T. The values of E_a and A are listed in Table 1.

(1)
$$\ln \frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha)^n} = \ln \frac{A}{R} - \frac{E_a}{RT}$$

where E_a is the activation energy of the solidification process, A is the pre-exponential factor, R is the gas constant, T is the absolute temperature, and α is the conversion degree. The values of E_a and A were calculated from the slopes and intercepts of the straight lines obtained from the plots of ln [dα/dT / (1-α)ⁿ] versus 1/T. The values of E_a and A are listed in Table 1.

9.01 RÁDIOCHEMICKÝ MONITORING ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

LUBOMÍR MÁTEL

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Katedra jadrovej chémie, Mlynská dolina pav. CH-1, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

1. Úvod

Monitorovanie životného prostredia poskytuje priamu informáciu pre ocenenie dávkovej záťaže osôb a tiež pre korekciu limitov v prípade nevyváženého vzťahu medzi zdrojom žiarenia a človekom, so zreteľom na jeho ochranu pred ionizujúcim žiarením.

Monitorovanie životného prostredia umožňuje:

- merať a sledovať dlhodobé zmeny, resp. trendy v rádioaktívnom znečistení životného prostredia,
- získavať a sumarizovať údaje o chovaní rádioaktívnych látok v životnom prostredí, včítane sledovania ekologických, hydrologických, geologických a meteorologických aspektov tohto chovania.

Nezastupiteľnú úlohu má monitorovanie životného prostredia, spojené s meraním tzv. predprevádzkovej úrovne rádioaktivity. Toto monitorovanie poskytuje referenčnú - pozaďovú úroveň rádioaktivity v životnom prostredí v miestnom a globálnom meradle, ku ktorej sa vzťahuje neskoršie sledovanie vplyvu JE na kontamináciu životného prostredia. Súčasne však umožňuje identifikovať kritické prenosové a expozičné cesty a kritické populačné skupiny, výber monitorovaných zložiek a ich lokalizáciu v životnom prostredí a pod.

Vypracované programy a používané technické prostriedky pre monitorovanie, zvyčajne vychádzajú z rozdelenia životného prostredia do nasledujúcich zložiek:

- Vzduch a zrážky.
- Pôda a vegetácia.
- Potravinové reťazce v pôdnych ekosystémoch.
- Podzemné a povrchové vody.
- Potravinové reťazce vo vodných ekosystémoch.

Najrozšírenejšia technika monitorovania životného prostredia spočíva v laboratórnom meraní v spojení s odberom analyzovaných vzoriek, ktorý je kľúčovým článkom

pre nasledujúcu analýzu. Je nevyhnutné si vždy uvedomovať, že životné prostredie je dynamický a heterogénny systém, vykazujúci priestorovú a časovú variabilitu takmer všetkých svojich zložiek.

Technogénne rádionuklidy, ktoré prispievajú k celkovej dávkovej záťaži obyvateľstva sa vyznačujú predovšetkým dlhými polčasmi premeny a fyzikálno chemickými vlastnosťami, ktoré spôsobujú ich globálnu disperziu v životnom prostredí. Patria sem osobitne rádionuklidy Kr-85, C-14, H-3, I-129, Cs-137, Sr-90 a tiež vysokotoxické alfa rádionuklidy Pu-239, 240, Pu-238 a Am-241.

Kvantitatívna a kvalitatívna charakteristika rádioaktívnych látok unikajúcich do životného prostredia z jadrových elektrární závisí na type reaktora, na použitom prevádzkovom systéme a stavu technológie spracovania odpadov na elektrárni. Druh a množstvo rádioaktívnych nuklidov, prítomných v odpadoch, podstatne závisí i na charaktere prevádzky elektrárne (normálny, mimoriadne prípady a pod.), vrátane všetkých ochranných barier elektrárne.

Rádioaktívne štiepne a aktivačné produkty sa prenášajú do životného prostredia buď plynými odpadmi, ktoré predstavujú viac než 99 % celkovej rádioaktivity unikajúcej z elektrárne do životného prostredia, alebo ako kvapalnú odpad. Tuhé rádioaktívne odpady prispievajú ku kontaminácii zanedbateľnou mierou, pokiaľ sa nejedná o kontamináciu zeminy.

Hodnotenie následkov kontrolovaných a nekontrolovaných únikov rádioaktívnych látok z jadrových zariadení do životného prostredia je nevyhnutnou súčasťou bezpečného a ekonomického využívania jadrovej energie. Základnou podmienkou racionálneho postupu riešenia tejto problematiky je vypracovanie modelu prenosových trás šírenia rádionuklidov v životnom prostredí, založeného na ich monitorovaní.

2. Laboratórne monitorovanie

Dôležitou súčasťou laboratórneho monitorovania je sledovanie kvality monitorovania, ktoré môže byť definované ako plánovaná a systematická činnosť (schéma 1). Sledovanie kvality spočíva nielen v stanovení nečistôt pri samotných analytických metódach a merania početností vzorky, resp. výpočet rádioaktivity, ale tiež z rozboru chýb spojených s odberom reprezentatívnej vzorky a jej následným spracovaním.

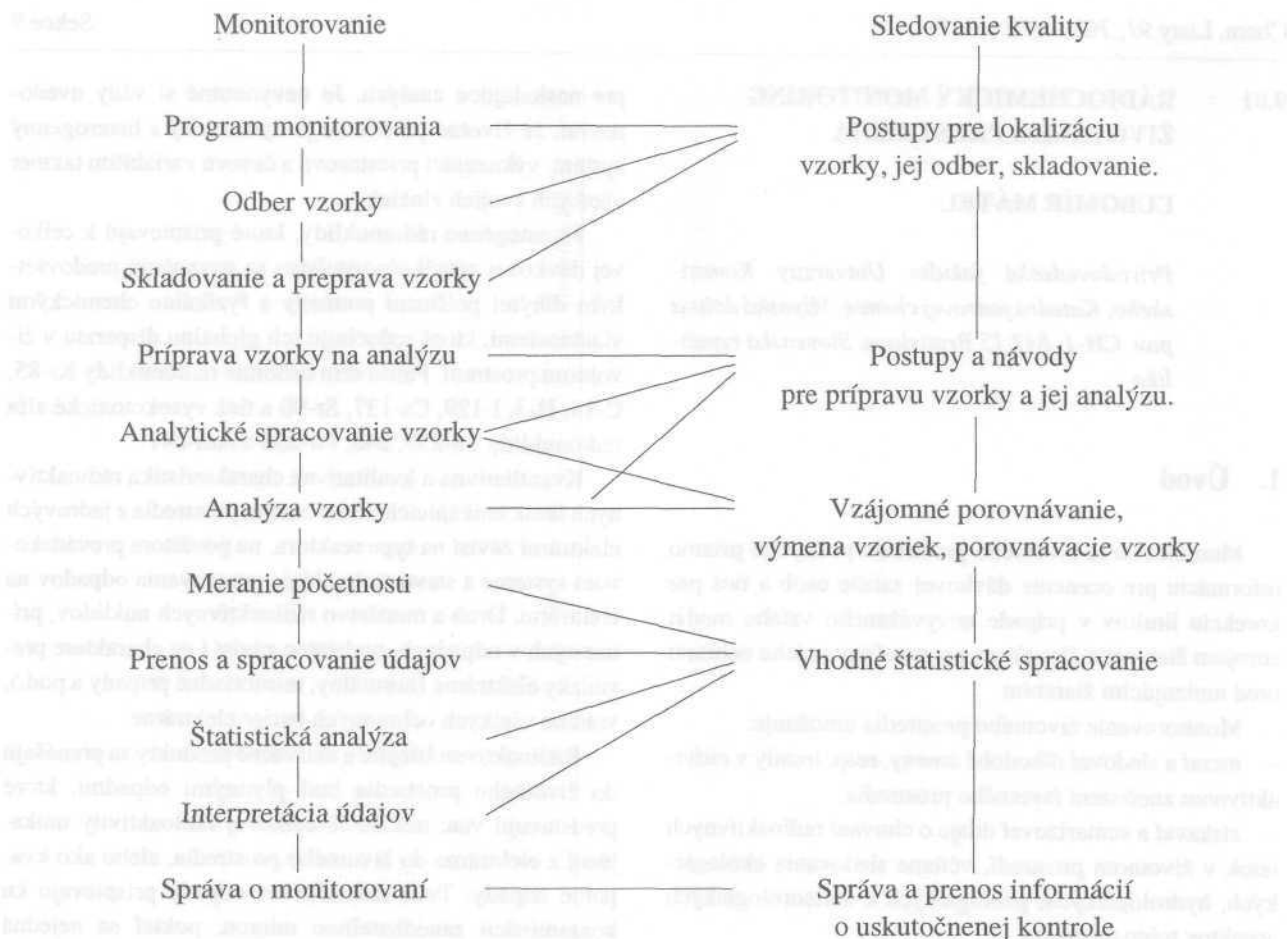


Schéma 1

Rádioaktívne pozadie tvorí žiarenie rádionuklidov rozptýlených v ekosystémoch (najmä v pôde a sedimentoch), v menšej miere v atmosferickom vzduchu a kozmickým žiarením. Výskyt prírodného draslíka, rubidia, rádionuklidov prirodzených premenových radov uránu a tória v pôde zodpovedá typickým priemerným koncentráciám týchto rádionuklidov určených prevládajúcimi typmi pôdy v danej lokalite. V ekosystémoch sa nachádzajú tiež rádionuklidy z rádioaktívneho spádu, najmä Cs-137, Sr-90 a tiež ekologicky významné alfa rádionuklidy Pu-239, 240 a Am-241, ktoré pochádzajú zo skúšok jadrových zbraní v atmosfére (od roku 1945 do roku 1962 sa uskutočnilo 423 skúšok, z ktorých sa odhaduje množstvo Sr-90: $7,4 \cdot 10^{17}$ Bq, Pu-238: $3,3 \cdot 10^{14}$ Bq, Pu-239: $7,8 \cdot 10^{15}$ Bq, Am-241: $5,5 \cdot 10^{15}$ Bq a Cs-137: $9,6 \cdot 10^{17}$ Bq), alebo z úniku v jadrových zariadení vo svete. Rádionuklidy rozptýlené v atmosfére sú postupne deponované, čím sa dostávajú na dosah všetkých expozičných ciest človeka.

3. Rádiochemická analýza

Rádionuklidy Sr-90, Sr-89, Pu-239,240, Pu-238 a Am-241 patria medzi vysokotoxické a preto je ich monitorovanie v maticiach životného prostredia a v celom potravinovom reťazci veľmi dôležité z hľadiska rádioekologickej kontroly. Základné metodické kroky rádiochemickej analýzy stanovenia uvedených ekotoxických rádionuklidov možno rozdeliť do 7 etáp:

1. Odber vzorky.
2. Spracovanie a homogenizácia vzorky.
3. Odstránenie matrice (koncentrácia a izolácia rádionuklidu).
4. Čistenie od rádionuklidových prímiesí.
5. Izolácia individuálneho rádionuklidu.
6. Spracovanie do formy vhodnej na meranie.
7. Meranie vzorky a určenie objemovej, resp. mernej aktivity.

Každá skupina má svoju dôležitosť, no zvláštne postavenie má tretia skupina a s ňou spojená štvrtá a piata. Výber vhodného separačného činidla, resp. postupu je zá-

vislý na mnohých parametroch určujúcich separačnú schému. Ako parametre ovplyvňujúce výber separačnej schémy možno považovať:

- situačne použitie metódy stanovenia,
- časovú a odbornú náročnosť,
- cenovú a komerčnú dostupnosť,
- minimalizáciu organických odpadov,
- odborné nároky na prevádzkovateľa,
- reprodukovateľnosť a spoľahlivosť.

Optimalizácia týchto kritérií je osobitne dôležitá.

Podrobnejšie teraz rozoberieme stanovenie technogénnych alfa žiaričov v pôdach a sedimentech.

Stanovenie Pu-239, 240 a Am-241 v pôdach a sedimentoch naráža na rad problémov vyplývajúcich v prvom rade už z ich veľmi nízkej koncentrácie v týchto zložkách životného prostredia (aktivita rádovo 10 mBq.kg⁻¹ pôdy korešponduje s nasledovnými hmotnosťami rádionuklidov: Pu-239: 4,2.10⁻¹² g, Pu-238: 1,5.10⁻¹⁴ g, Pu-240: 1,1.10⁻¹² g, Am-241: 7,6.10⁻¹⁴ g) a v druhom rade nutnosťou ich separovania s vysokou rádiochemickou čistotou pre alfa spektrometrické merania.

Metodické kroky rádiochemického monitorovania Pu-239, 240 a Am-241 (pôda, sedimenty) sú nasledovné:

- odber vzorky
- spracovanie vzorky
- koncentrácia a izolácia (+ úprava oxidačného čísla)

- spracovanie do formy vhodnej na meranie.

Spracovanie vzorky

- homogenizácia,

rozmixovanie pri teplote 105 °C do konštantnej hmotnosti
 rozpúšťanie celej vzorky
 (HF + konc. minerálne kyseliny)
 Spracovanie popola $\left\{ \begin{array}{l} \text{vylúhovanie vzorky, autokláve,} \\ \text{resp. v kadičke (H}_2\text{O}_2 + 8 \text{ M-HNO}_3\text{)} \\ \text{mikrovlnný rozklad} \end{array} \right.$

Úprava oxidačného čísla

napr. Pu³⁺ → Pu⁴⁺ pomocou NaNO₂, H₂O₂ v 8 M-HNO₃ alebo redukcia Pu^{4+,5+,6+} → Pu³⁺ pomocou Fe²⁺ v 1 M-HNO₃ a nasledovná oxidácia na Pu⁴⁺ v 4 M-HNO₃

Koncentrácia a izolácia

-extrakčné metódy (kvapalinová extrakcie)^{9-10,12,15-17,23,35-36,}

-ionovymenné metódy^{1,4-8,12-13,17-18,20,22-24,32-33,36-41,43,52-60}

- extrakčná chromatografia^{1-4,11,27-40,}

Extrakčné metódy (kvapalinová extrakcia) sa používajú na vzájomnú separáciu transuránov a k ich oddeleniu od interferujúcich rádionuklidov, ktoré interferujú pri detekcii aktivity alfa.

Ako extrakčné činidlá sa používajú napr.:

TTA (thenoyltrifluoracetón)^{12,17,23,36,}

TBF (tributylfosfát)^{8,}

HDEHP (bis-(2-ethylhexyl)-fosforečná kyselina),

TOPO (tri-n-oktylfosfínoxid)^{10-16,35,}

Aminy – terciálne (tri-isooktylamín, tri-n-oktylamín, trikaprylamín, trilaurylamín)^{15,35,}

- kvartérne (Aliquat-336)^{9.}

Ionovymenné metódy používajú najmä vymieňače aniónov: (Pu⁴⁺ v 8 M-HNO₃ dáva komplex (Pu(NO₃)₆)²⁻

Dowex 1x8 (cit. ^{13,36,57}) 50-100 mesh

Dowex 1x2 (cit. ^{13,36,57}) 100-200 mesh

AGMP - I (cit. ⁴¹)

AG1 - x8, AG1 x 4 100-200 mesh

(cit. 1,7-8,12,18,23,32-33,40,43,56,59)

AG50 - x8 (cit. ^{39,40})

Ostion AT 0806 (cit. ¹⁷)

20

Amberlit CG-400 (cit.) 100-200 mesh

Desorpcia Pu:

Redukčná Pu ⁴⁺ → Pu ³⁺	Komplexotvorná Pu ⁴⁺
9 M-HCl + 0,1 M-NH ₄ I (cit. ^{7,32-33,59})	zriedené kyseliny
	0,36 M-HCl + 0,01 M-HF (cit. ¹⁵)
	0,15 M-HNO ₃ + 0,025 M-H ₂ C ₂ O ₄ (cit. ²)
0,1 M-HI + 10 M-HCl (cit. ^{12,38,56})	0,4 M-HNO ₃ - 0,01 M-HF (cit. ^{1,5})
NH ₂ OH.HCl + zried. HNO ₃ (cit. ⁶)	1,2 M-HCl + 30 % H ₂ O ₂ (cit. ^{13,17})
NH ₂ OH.HCl + zried. HCl (cit. ⁸)	0,3 M-HCl + 0,006 M-HF (cit. ⁵⁷)
	0,1 M-HCl + 0,01 M-HF (cit. ⁵⁸)

Extrakčná chromatografia, ktorá si razí cestu najmä vďaka výrobkom f. EIChroM používa:

TOPO - dietylbenzén - Kieselgur^{44,45}

TOA - Kel F (cit. ²)

TBF nasorbovaný na chromosorbe⁹

Dihexyl-N,N-dietylkarbamoylmethyl fosfonát na

- XAD - 4

-chromosorbe 102

- XAD - 7

Oktyl(phenyl)-N,N-diisobutylkarbamoylmethyl-fosfin oxid (CMPO) nasorbovaný na silikagéle

TRU-SpecTM: 13 % CMPO + 27 % TBF nasorbovaný na polyakryl ester^{21,25,28}.

Čistenie od rádionuklidových nečistôt

Pri separácii plutónia sa za rádionuklidové nečistoty považujú rádionuklidové urány a tória. Čistenie od uránu sa uskutočňuje pomocou 8 M-HNO₃, čistenie od rádionuklidov tória (a tórového radu) pomocou koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej.

Pri separácii amerícia je nutné odseparovať tiež vzácne zeminy. Čistenie sa uskutočňuje najčastejšie pomocou ionovymennej chromatografie napr. Dowex 1 x 4, 100-200 mesh z prostredia 1 M-HNO₃/CH₃OH, 96 %, resp. 0,1 M-HCl/0,5 M-NH₄SCN/CH₃OH (cit. ^{39,42,44,45,50})

Spracovanie do formy vhodnej na meranie

- elektrodepozícia 1-3,6,8-9,13,15-19,33,35-38,41,50,52-59
- spoluzrážanie s NdF₃ a membránová filtrácia (0,2 μm)^{5,7,11,14,20,23-24,43}
- zmiešanie s vhodným scintilačným roztokom⁴⁶⁻⁵¹

Meranie vzorky

Obsah stanovujúcich alfa rádionuklidov vo vzorkách životného prostredia môže byť stanovený rôznymi spektrometrickými metódami. Súčasné meracie prístroje dovoľujú stanoviť plutónium a amerícium na úrovni 1 tnBq. Najviac používanými spektrometrickými metódami sú:

- alfa spektrometria s polovodičovým povrchovo barierovým detektorom
- kvapalinová scintilačná spektrometria⁴⁶⁻⁵¹.

Z uvedeného prehľadu vyplývavysoká náročnosť rádi-chemického monitorovania, najmä alfa rádionuklidov

v zložkách životného prostredia. Celý rad používaných operácií separačného postupu ako aj náročnosť čistenia od rádionuklidových prímiesí, je niekedy potrebné zjednodušiť pri súčasnom zabezpečení kvality výsledkov.

LITERATÚRA

1. Chu N. Y.: Anal. Chem. 43, 449 (1971).
2. Zhu H. M., Tang X. Z.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 130, 443 (1989).
3. Talvitie N. A.: Anal. Chem. 44, 280 (1972).
4. Yamato A., Narita O., Kitahara Y., Fukuda S., Kurokawa Y.: Report IAEA-SM-257 / 13 P (1981).
5. Pavlotskaya F. I., Goryachenkova T. A., Fedorova Z. M.: Radiochimija 4, 460 (1984).
6. Krey P. W., Bogen D. C.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 115, 335(1987).
7. LaRosa J., Ghods-Esphahani A., Veselsky J. C., Schelenz R., Matyjek M.: Report IAEA-SM-306/90.
8. Bellido L. F., Robinsson V. J., Sims H. E.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 772, 349 (1993).
9. Ibrahim S. A., Webb S. B., Whicker F. W.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 177, 127 (1994).
10. Kozjakov V., Jakovlev H. G., Vlasov M. M., Piskarev P. E.: Radiochimija 36, 175 (1994).
11. Hölgye Z.: Isotopenpraxis 17, 297 (1980).
12. Reynolds S. A., Scott T. G.: Radiochem. Radioanal. Letters 23, 269(1975).
13. Talvitie N. A.: Anal. Chem. 43, 1827 (1971).
14. Hindman F. D.: Anal. Chem. 58, 1238 (1986).
15. Hashimoto T., Taniguchi K., Sugiyama H., Sotobayashi T.: J. Radioanal. Chem. 52, 133 (1979).
16. Hampson B. L., Tennant D.: Analyst 98, 873 (1973).
17. Hölgye Z.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 149, 275(1991).
18. Hayashi N., Ishida J., Yamato A., Iwai M., Kinoshita M.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 115, 369 (1987).
19. Miller H. W., Brouns R. J.: Anal. Chem. 24, 536 (1952).
20. LaRosa J. J., Cooper E. L., Ghods-Esphahani A., Jansta V., Makarewicz M., Shawsy S., Vajda N.: J. Environ. Radioactivity 17, 183 (1992).
21. Smith L. L., Crain J. S., Yaeger J. S., Horwitz E. P., Diamond H., Chiarizia R.: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 194, 151(1995).
22. Cooper E. L.: AECL report RC-890 (1992).

23. Cooper E. L., Milintawisamai M., Panyatipsakul Y.: *The Science of the Total Environment*, 130/131, 177 (1993).
24. Wong K. M., Jokela T. A., Noshkin V. E.: Report UCRL-ID-116497 (1994).
25. Berne A.: *41 st Annual Conference on Bioassay, Analytical & Environmental Radiochemistry (Eichrom Workshop)*. Cincinnati, Ohio. November 1994.
26. Corbett D. R., Schultz M., Burnett W.: *Analytical & Environmental Radiochemistry (Eichrom Workshop)*. Cincinnati, Ohio. November 1994.
27. Cadieux J. R., Clark S., Fjeld R. A., Reboul S., Sowder A.: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* 353, 534(1994).
28. Cadieux J. R. Jr., Reboul S. H.: *Radioactivity & Radiochemistry* 7, 30 (1996).
29. Pavlockaja F. I., Mjasoedov V. F.: *Radiochimija* 38, 193(1996).
30. Bernabee R. P.: *Health Phys.* 44, 688 (1983).
31. Sill C. W., Puphal K. W., Hindman F.: *Anal. Chem.* 46, 1725 (1974).
32. Inn K. G. W.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 115, 91 (1987).
33. Nagaya Y., Nakamura K.: *J. Oceanogr. Soc. Japan* 40, 416(1984).
34. Yu-Fu Yu., Salbu B., Bjornstad H. E.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 148, 163 (1991).
35. Bunzl K., Kracke W., Schimmack W.: *Analyst* 117, 469(1992).
36. Sekine K., Imai T., Kasai A.: *Talanta* 34, 567 (1987).
37. Hiatt M. H., Hahn P. B.: *Anal. Chem.* 57, 295 (1979).
38. Yamato A.: *J. Radioanal. Chem.* 75, 265 (1982).
39. Holm E., Furai R.: *Talanta* 23, 853 (1976).
40. Nevissi A. E.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 156, 243(1992).
41. Knab D.: *Anal. Chem.* 51, 1095 (1979).
42. Guseva L. I.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 143, 329 (1990).
43. Mietelski J. W., LaRosa J., Ghods A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 770, 243 (1993).
44. Afsar M., Schüttelkopf H.: Report KfK 4346, Januar 1988.
45. Godoy de Oliveira J. M.: *Dissertation Doktors der Naturwissenschaften*, Technischen Universität München, 1983.
46. Passo Ch. J. Jr., Cook G. T.: *Handbook of Environmental Liquid Scintillation Spectrometry. A Compilation of Theory and Methods*. Packard a Canberra Company, Meriden 1994.
47. McDowell W. J., Farrar D. T., Billings M. R.: *Talanta* 21, 1231 (1974).
48. Yu Yu-fu., Bjornstad H. E., Salbu B.: *Analyst* 777, 439 (1992).
49. Gruner W.: *Isotopenpraxis* 77, 356 (1980).
50. Sekine K., Imai T., Kasai A.: *Talanta* 34, 567 (1987).
51. Dazhu Y., Yongjun Z., Mobius S.: *Rapid Method for alpha Counting with Extractive Scintillator and Pulse Decay Analysis. Alfa beta application note, ABA-002*, Packard Instrument Company, Meriden 1992.
52. Suzuki K., Shirahashi J., Nagasawa T.: Technical report series No 95, 35-36, IAEA, (1969).
53. Chen-Qingiang, Yu-Yixuan, Nies H., Aarkorg A., Nielsen S. P., Dahlgard H., Mandrup K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 772, 281 (1993).
54. McKibbin T. T.: US patent document 5, 190,881/A/, US patent application 7-831,017 (1993, 1992).
55. Jiao Shufen.: *Chinese Journal of Environmental Science* 14, 71 (1993).
56. McDonald P., Baxter M. S., Fowler S.W.: *J. Environ. Radioactivity* 18, 181 (1993).
57. Irlweck K., Streit S.: *Mikrochimica Acta* 63 (1979).
58. Kaplan D. I., Bertsch P. M., Adriano D. C., Orlandini K. A.: *Radiochimica Acta* 66/67, 181 (1994).
59. Manjón G., García-León M.: *J. Environ. Radioactivity* 28, 171 (1995).
60. Pchelkin V. A., Sviderskii M. F., Moshchanskaya N. G., Novikov Yu. P.: *Radiochimija* 5, 694 (1984).
61. Pentreath R. J.: *Appl. Radiat. Isot.* 46, 1279 (1995).

L. Mátel (*Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Radiochemical Monitoring of Environment**

Radiological monitoring of environment enables to get a direct information on radiation doses of individuals living there and in the case of unbalance relationship between radiation source and local population enables to correct them. Monitoring programmes for environment enables measure and check long term changes and trends in radioactive contamination and behaviour of radionuclides in environment including their ecological, hydrological, geological and meteorological aspects of such behaviour.

A strategy of radiochemical determination of man made long life radionuclides will be presented. A comparison of different methods of alpha radionuclides based on extraction, ion exchange and extraction chromatography techniques will be presented as well.

9.02 MODERNÍ SEPARAČNÍ METODY PŘI ZNEŠKODŇOVÁNÍ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ

MIROSLAV KYRŠ

Firma Chemrex, Klánu 8, 160 00 Praha 6

Motto:

The art of progress is to preserve order amid change and to preserve change amid order.

(Alfred North Whitehead, 1929, „Process and Reality“, citováno v: Efficient Separations and Processing Programme, USA DOE, 1996)

Důvody separace určitých komponent z radioaktivních odpadů lze klasifikovat takto.

- Rozdělením odpadu na část toxičtější, jejíž zneškodnění je nákladnější, a na část méně toxickou (nejlépe netoxickou), kterou lze zneškodnit poměrně levně, lze dosáhnout podstatných úspor.
- Je vhodné oddělit cenné složky (např. paládium a jiné drahé kovy) pro jejich další využití.
- Některé složky překážejí dalšímu zpracování odpadu. Např. kyselina boritá zpomaluje tuhnutí betonu nebo tento pochod silně inhibuje. Sem lze zařadit i přístup „partitioning and transmutation“ (separace jednotlivých radionuklidů nebo jejich skupin z vysoceaktivních odpadů po přepracování vyhořelého jaderného paliva a jejich následné spalování v silném neutronovém toku rychlých nebo termálních reaktorů nebo za rozhodující spoluúčasti urychlovačů, a to s cílem transmutovat dlouhodobě toxické radionuklidy na nuklidy stabilní nebo krátkodobé).
- Ojedinele byl publikován cíl separace přizpůsobit chemické složení odpadu záměru dosáhnout případně i přidáním určitých komponent k odpadu takového složení, které by odpovídalo co nejvíce složení chemicky velmi odolných a dlouhodobě stabilních minerálů, a vhodným vysokoteplotním procesem odpad na takový „umělý minerál“ vhodný k trvalému uložení přeměnit.

Na výzkum moderních separačních metod z radioaktivních odpadů vynakládají jaderné velmoci neobyčejně vysoké prostředky. Příkladem zde může sloužit program Amerického ministerstva energetiky (DOE), který již probíhá několik let pod názvem „Efficient separation and processing crosscutting program“ (ESPIP). Autor tohoto přehledu byl po určitou dobu členem sboru posuzovatelů jednotlivých projektů tohoto programu a pokroku prací na

něm probíhajících a informace takto získané sloužily také pro sestavení této přehledné práce.

Jaké jsou důvody tohoto neutuchajícího zájmu o zlepšování daných separačních metod a vypracování nových? (Od roku 1996 má podle našich informací USA financovat desetiletý plán základního výzkumu separačních metod pro komponenty radioaktivních odpadů ve výši 50 milionů dolarů ročně).

- Jde o velmi značné objemy a aktivity existujících odpadů a o značná ekologická rizika s nimi spojená.
- Separovaná složka je často přítomna ve velmi nízké koncentraci.
- Odpady představují velmi složité směsi, obsahující často vysoké koncentrace balastních látek. Velmi často jsou chemické vlastnosti látek, které je třeba od sebe oddělit, velmi podobné (aktinoidy od lanthanoidů). Rozsah hodnot pH odpadů sahá od roztoků silně alkalických (moly hydroxidů na litr) k silně kyselým roztokům.
- Vysoká radiace některých komponent vede k nutnosti zabývat se tematikou radiolytického rozkladu používaných činidel a problematikou dálkového ovládní používaných procesů.
- V řadě případů vznikají druhotné odpady.
- V oblasti „partitioning a transmutation“, ale i jinde, je třeba dosáhnout separace velmi dokonalé. Nejsou výjimkou požadavky na oddělení 99,99 % radionuklidu z roztoku.

Pokusme se identifikovat některé trendy ve vývoji popisovaných separačních metod, jak vyplývají ze studia dostupné i nekonvenční literatury.

7) Biomimetický přístup. Jde o napodobování složitých organických látek existujících v přírodě a syntetizování na základě určitých analogií umělých chelatačních činidel, která by se měla vyznačovat vysokými konstantami stability příslušných komplexů, např. plutonia.

2) Syntéza molekul nových extrakčních činidel, maskujících látek, případně měničů iontů na základě kvantově mechanických výpočtů síly vazeb, jejich úhlů, napětí v molekulách činidel a jejich chelátů. Výpočtem lze takto podle názorů zastánců tohoto směru vytřídit desítky molekul příbuzného složení a bez jejich pracné syntézy a experimentálního ověření předpovědět, které z možných sloučenin jsou nejslibnější, a pouze tyto připravit a testovat.

3) Modifikace přírodních látek, příprava jejich derivátů s cílem získat levná a účinná extrakční nebo častěji sorpční činidla. Tento trend existuje již několik desítek let a přináší velmi střídavé úspěchy, současná literatura však ukazuje na jeho určitou renesanci.

4) Metoda otisků. Jde o myšlenku, že proběhne-li syntéza

za určitého sorbentu v přítomnosti látky, na kterou je cílen, po vymytí této látky zbudou ve struktuře připraveného sorbentu jakési „otisky“, které budou mimořádně ochotně vázat onu látku při kontaktu sorbentu s odpadem, který ji obsahuje. Pokusy o realizaci této myšlenky probíhají v Rusku i v USA, avšak výsledky zatím dosažené nejsou nikterak povzbuzující. Poznámka o „renesanci“ platí i zde.

5) Zvýšená role srovnávacích studií. V daleko větší míře než dosud se objevují experimentálně velmi náročné a obsáhlé práce, v nichž se za stejných podmínek studuje odstranění jednoho nebo více radioaktivních nuklidů z určitého kapalného odpadu větším počtem sorbentů (do jisté míry to platí i o extrakčních činidlech). Cílem je vybrat optimální sorbent pro daný účel. Často se stává, že prováděli se podobné srovnání pro různé doby kontaktu, je pořadí sorbentů podle účinnosti pro každou dobu rozdílné. Jiným projevem této „srovnávací tendence“ je požadavek, aby pro každou nově vyvíjenou technologii v příslušném projektu vždy byla uváděna některá zralá technologie jako referenční („base-line“), se kterou by se výsledky dosažované s novou technologií mohly porovnávat.

6) Charakteristickým znakem vývoje nových technologií je i okolnost, že velmi často navazují na postupy známé již v dané oblasti po mnoho let. Nový může být např. jen způsob aplikace, zavedení určitých zlepšení nebo modifikací. Příkladem takového „evergreenu“ jsou sorbenty na bázi kyanoferátů těžkých kovů, jejichž průmyslové použití se např. v Rusku věnuje v poslední době velká pozornost. Totéž se týká sorbentů připravovaných metodou sol-gel a dalších vyvíjených postupů.

7) Tendence k integraci separačních metod do vyšších komplexních celků. Tato tendence se projevovala již i v dřívějších letech (např. komplexní proces Purex), avšak v současnosti se stává velice zřetelnou. Jde buď o extrakci dvou nebo více radionuklidů současně jedním činidlem (např. Cs a Sr) nebo o řetězení extrakčních nebo i jiných pochodů do celkového schématu např. izolace několika skupin radionuklidů z určitého odpadu. Dílčím projevem této tendence je zřetelná snaha aplikovat činidlo, které se osvědčilo pro izolaci jednoho radionuklidu, i pro izolaci chemicky často od původního velmi odlišných radionuklidů.

(Např. dikarbolid navržený původně pro izolaci cesia se nyní uplatňuje při izolaci Sr, Zr, aktinoidů a dalších prvků).

8) Tendence k utajování technicky cenných nových výsledků, tajezení složení nově patentovaných činidel. Jde opět o pouhé zesílení již dříve existujícího trendu. V současné době se však počet takových prací silně zvětšuje. Některé příspěvky zejména na konferencích se v důsledku

této tendence stávají vlastně jen jakousi nepřímou reklamou patentově chráněných činidel neznámého složení, takže popisované výsledky nelze pochopitelně reprodukovat a jejich hodnota pro rozvoj příslušné vědecké disciplíny je pochybná.

9) Tendence k postupnému preferování nevodných (pyrometalurgických) metod před osvědčenými vodnými procesy pro některé účely, zejména při práci s vysoceradioaktivními materiály, jejichž vysoká radiace vede ke komplikacím chemického procesu v důsledku radiolýzy. Hlavní výhodou je mimo jiné kompaktnost používaných zařízení a získávání výsledných odpadů v maximálně koncentrované formě. Problémy může způsobovat zvýšená koroze potřebné aparatury a relativně malá znalost termodynamických chemických vlastností nově navrhovaných systémů ve srovnání s dobře známými vodnými separačními systémy.

Ideálním separačním procesem by byl podle Bonnesena a Sachlebena postup, který

- nevyžaduje žádnou úpravu výchozího odpadu
- nevyžaduje přidávání chemikálií
- odstraňuje všechny požadované radionuklidy a nevyšimá si ostatních
- nepřenáší žádné kontaminující složky do odcházejících vyčištěných, zejména vodných, roztoků.
- spojuje separaci radionuklidů s jejich koncentrováním.
- je energeticky nenáročný.

Je zřejmé, že procesy, které by splňovaly v plné míře všechny uvedené požadavky, jsou velmi vzácné, existují-li vůbec. Tyto požadavky je však vhodné brát v potaz při volbě vhodného separačního postupu z několika možných.

Mezi separačními a s nimi souvisejícími metodami, které se uplatňují v dané oblasti, nejdůležitější roli hrají zejména:

- extrakce z vodných fází nebo mezi dvěma nevodnými fázemi
- sorpce na anorganických nebo organických měničích iontů a sorbentech, desorpce z tuhých odpadů
- srážení, rozpouštění, koprecipitace
- destilace
- separace založené na oxidačních a redukčních procesech a jiných elektrochemických dějích
- membránové procesy, ultrafiltrace, reverzní osmóza
- procesy destrukce některých látek, které ztěžují další nakládání s odpadem.

V oblasti extrakce zasluhuje pozornost např. francouzský proces DIAMEX, který je založen na extrakci americia a curia diamidy s funkčním uskupením $=NC(O)CHC(O)N=$ (referenční molekulou extrahentu je dimethylidibuřhlytetra-

decylmalonamid). Francouzští vědci uvádějí jako výhodu tohoto činidla okolnost, že je plně spalitelné za vzniku pouze těkavých zplodin, a to na rozdíl od bidentátových fosfororganických činidel používaných za tímž účelem v USA ajinde, jejichž spalováním vznikají nakonec i fosfáty. Principem procesu SESAME (separace americia selektivní extrakcí) rozvíjeného v rámci francouzské CEA je selektivní oxidace americia do stupně IV nebo VI s využitím Ag II jako oxidačního činidla. Jako komplexotvorného činidla pro udržení americia v tomto neobvyklém oxidačním stavu se užívá $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$. Oddělení Am ve vyšším oxidačním stupni lze dosáhnout v případě Am VI fosfororganickými činidly nebo amidy, pro maskované Am IV extrakcí amidy nebo nanofiltrací případně selektivním srážením. Francouzi uvažují o provádění postupu DIAMEX po procesu PUREX, přičemž nakonec bude následovat proces SESAME. Jinými činidly navrhovanými francouzskými badateli pro separační účely jsou pikolinamidy, tripyridiniazin a pro separaci cesia kalixareny. Američtí autoři nedávno navrhli používat diamidy s éterickou skupinou typu $R_1(R_2)NC(O)CH_2OCH_2C(O)NR_1(R_2)$. V literatuře se vyskytují nové návrhy na užití pro dané účely β -diketonů a thiopyrazolonů. Z nedávno navrhovaných synergických směsí lze jmenovat TTA + oxoderiváty malonamidů, dikarbolidy + CPMO, krauny + TBP, a CPMO + TBP. Z činidel syntetizovaných na základě výše zmíněného biomimetického přístupu v USA uvádíme katecholamidy a tereftalamidy. Rusové popisují extrakční schémata využívající zřejmě patentově chráněné činidlo fosfinoxid „POR“, navrhuje se izolovat Np ze simulovaných vysoce radioaktivních odpadů kyselinou diisododecylfosforečnou. Pro získávání plutonia z analytického odpadu byl navržen 1-fenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon-5. Zajímavý je japonský návrh jako ředidlo pro TBP používat oxid uhličitý v superkritickém stavu (60 °C, 10-40 MPa).

Z anorganických sorbentů se v programu ESPIP velké vážnosti těší krystalické silikotitanáty pro odstraňování Cs a Sr. Vysokou kapacitou se vyznačují fosfáty titanu. Pro odstraňování cesia z roztoků nad sraženinami v amerických nádržích se počítá i s osvědčenými ferokyanidy. Také v Rusku je ve výstavbě separační poloprovoz využívající ferokyanidů (Zn, Cu, Ni). Existují návrhy odstraňovat cesium a stroncium z vod nekonvenčními sorbenty jako je uhelný popílek. Francouzský návrh z výzkumného centra Valduc se týká separace Pu, Am a U pomocí tetraazamakrocyclů, v nichž se v kruhu střídají atomy dusíku (celkem 4) a skupiny $(CH_2)_2$ nebo $(CH_2)_3$. Tyto cykly jsou vázány na dusík na skupinu CH_2SiO_2 . Populárním se stává americký

výrobek „Diphonix“, což je bifunkční substituovaná difosfonová kyselina se sulfoskupinou schopná odstraňovat aktinoidy i z roztoků 10 M- HNO_3 . Z modifikovaných přírodních materiálů navrhovaných v Rusku jmenujme fosforylované, oxidované nebo karamelizované březové, osikové nebo borovicové piliny, upravenou rašelinu a sorbent s obsahem chitinu vyráběný pod názvem Chizit-03 z lastur korýšů. Japonci sorbují uran imobilizovaným taninem (imobilizuje se glutaraldehydem) z tomelu, což je barvivo papíru používané v Japonsku i jako čistič přísada pro rýžové víno saké. Jiný japonský autor navrhuje pro záchyt platinových kovů chitosan modifikovaný buď karboxymethylováním, nebo naroubováním IDA nebo naroubováním DTPA. Zvláštní pozornost zasluhují anorganické sorbenty připravované „sloupcováním“ (pillared sorbents), což je nová třída mikroporézních vrstevnatých materiálů, v nichž se oddalují od sebe některé vrstvy (např. jílu, smektitu, titanátu sodného) vkládáním na molekulární úrovni „sloupků“ (anorganických polymerů, které brání vrstvám oddáleným botnáním, aby se po vysušení přiblížily k sobě, a zpřístupňují tak vnitřní vrstvy sorbentu). Jako alternativní metoda k eluci kyselinami se navrhuje konkrétně pro cesium elektrochemická iontová výměna. I v poslední době se věnuje pozornost nápadu používat takové sorbenty, které po vyčerpání jejich sorpční kapacity lze stabilizovat (někdy vitrifikovat) tepelným zpracováním např. při teplotách kolem 1000 °C. V USA vyvinuli proces MAG SEP, využívající částice z magnetických jader s polymerovými a selektivními adsorpčními povlaky, podobně jako je tomu u zeolitů. V průběhu procesu se odpadní vody mísí s částicemi, které adsorbují kontaminanty a potom se částice oddělují pomocí magnetického filtru pro eluci, regeneraci a další použití. Pro technecium považují američtí odborníci za slibné tyto měniče iontů: Reillex 402, Reillex HPQ, Reillex HP, Amberlity IRA 904 a 400, Purolite A-520E a Eichrom Tc-Resin.

Dále se rozvíjí metoda vymývání dlouhodobých zářičů, zejména plutonia, z různých typů heterogenních nebo tuhých odpadů. V poslední době doporučují ruští autoři používat pro vymývání redukční roztoky, např. roztoky hydrochinonu v kyselině dusičné.

Z českých prací spojených s danou problematikou se na mezinárodním poli nejvíce uplatnily kompozitní ionexy s příměsí PANu (Šebesta, FJFI), extrakce produktů štěpení dikarbolidy (Kyrš, Rais, ÚJV, Heřmánek, Plešek, ÚAnCh, a další, fungující rusko-americký závod na Sibíři) a v širším kontextu byl projeven zájem i o práce ÚJV Řež v oblasti vitrifikace nízké- a středně aktivních odpadů z provozu jaderných elektráren (Vojtěch, Süssmilch).

Některé závěry tohoto přehledu lze podle prof. Choppi-
na formulovat takto:

- Lze očekávat významné podněty pro rozvoj dané pro-
blematiky díky závažnosti problémů se starými odpady,
a to zejména v USA (DOE) a v Rusku.
- Nové technologie přepracování s rozvojem jaderné
energetiky v příštích 15 až 25 letech.
- Pyrochemické postupy a metody založené na těkavosti
pravděpodobně nahradí extrakci z kyselých vodných roz-
toků.
- Koncepce „oddělování a transmutace“ pravděpodobně
nebude hlavním stimulujícím faktorem výzkumu a vývoje
v této oblasti.
- Budoucnost separace aktinoidů bude patrně zahrnovat
tyto oblasti:
 - přepracování ozářeného paliva
 - zpracování odpadů po americkém zbrojním programu
 - postupy spojené s transmutací v reaktoru
 - postupy spojené s transmutací v urychlovačích
 - problematika ochrany životního prostředí

LITERATURA

1. *Efficient Separations and Processing Crosscutting
Program 1996*, ve sborníku: *Technical Exchange
Meeting. Gaithersburg, Maryland, 16. 1. 1996*. Report
PNNL-SA-27105 (1996).
2. Clearfield A.: Report LA-SUB-95-220 (1995).
3. Todd T. A., Brewer K. N., Romanovskiy V. N., Laza-
rev L. N. et al., ve sborníku: *ASME 1995 (Conf. Rad.
Waste Management and Environmental Remed.)*, str. 463.
4. Miller R., Pinkerton A. B., Hulburt P. K., Abney K.
D.: *Solvent Extr. Ion Exchange 13*, 813 (1995).
5. Horwitz E. P., Dietz M. L., Jensen M. P.: Report
ANL/CHM/CF- 84143 (1996).
6. Chiarizia 1995/Chiarizia R., Horwitz E. P.: Report
ANL-CHM/CP-86032 (1995).

(Bibliografie prací, na jejichž základě byl tento přehled
vypracován, může být objednána u autora).

M. Kyrš (*Chemrex, Prague*): **Modern Separation Me-
thods from Radioactive Waste**

A survey of selected papers is given. The reasons for
performing the difficult separations are summarized. The
reasons for supporting research and development in this

field are explained. The main trends occurring in this field
of industrial radiochemistry are given (the biomimetic ap-
proach, modification of naturally occurring substances,
quantum chemical calculations of optimum extractant or
sorbent molecules, template sorbents and others). Several
new separations using solvent extraction are depicted. Out-
standing results obtained in this country are shortly mentioned.

9.03 STUDIUM SEPARACE RADIONUKLIDŮ A TĚŽKÝCH NEBO TOXICKÝCH KOVŮ Z ROZTOKŮ OBSAHUJÍCÍCH KOMPLE- XOTVORNÉ LÁTKY

JAN JOHN^a, EVA DANAČÍKOVÁ^a,
FERDINAND ŠEBESTA^a, ALOIS
MOTL^a, KATEŘINA ROSÍKOVÁ^a
a EDWARD W. HOOPER^b

^aKatedra jaderné chemie FJFI ČVUT, Břehová 7,
115 19 Praha 1, ^bAEA Technology, Harwell
Laboratory, Didcot, Oxfordshire OX11 0RA, UK

Problematika degradace organických komplexantů
v odpadních vodách oxidačními a fotooxidačními procesy
je ve světě řešena již několik desítek let. Účinnost fotode-
gradace organických látek a jejich komplexů ultrafialovým
zářením je často možno výrazně zvýšit použitím polovodi-
čových fotokatalyzátorů^{1,2}. Jedním z nejčastěji použí-
vaných fotokatalyzátorů je oxid titaničitý, který se rovněž
často používá jako vhodný sorbent pro některé radionu-
klidy a další kontaminanty³. Konečným cílem této práce je
ověření kombinovaného procesu separace radionuklidů
a těžkých nebo toxických kovů, sestávajícího z fotodegra-
dace komplexotvorných látek a následné sorpce uvolně-
ných iontů na sorbentu, který je zároveň i katalyzátorem
fotochemické reakce.

Fotochemická aktivita, stejně jako sorpční vlastnosti
oxidu titaničitého silně závisí na způsobu jeho přípravy,
zastoupení jeho krystalografických forem, porositě a veli-
kosti povrchu. Cílem níže popsaných experimentů bylo
studium a srovnání sorpčních a fotokatalytických vlastností
pěti různých vzorků oxidu titaničitého - Degussy P25
(standard fotoreaktivy), komerčních materiálů Pretiox
AV-01 a RG-14, a dvou laboratorních vzorků připravených
na KJCH FJFI ČVUT, respektive v AEA Technology,
Harwell Laboratory, UK (TiO₂-Ma HTO).

Fotokatalytická degradace kyseliny šťavelové (HOx) a citronové (HCit) byla studována pomocí ozařování suspenze vzorků oxidu titaničitého ultrafialovým zářením o vlnové délce 254 nm. Bylo zjištěno, že fotodegradace kyseliny šťavelové v systémech saturovaných vzduchem závisí výrazně na množství fotokatalyzátoru v suspenzi, době ozařování, teplotě, pH suspenze a rychlosti proudění vzduchu vzorkem. Relativní účinnost jednotlivých srovnávaných fotokatalyzátorů pro rozklad HOx výrazně závisí na pH ozařované suspenze. Při pH ~ 2 je fotokatalytická aktivita vzorků Degussa P25, HTO a TiO₂-M srovnatelná. V neutrální a alkalické oblasti pH jsou nejučinnější vzorky Degussa P25 a TiO₂-M, aktivita fotokatalyzátoru HTO je velmi malá. Oba materiály Pretiox vykazují v celé oblasti pH nízkou fotokatalytickou aktivitu. V systémech saturovaných dusíkem je účinnost fotodegradace (ve srovnání se systémy saturovanými vzduchem) přibližně poloviční.

Nejvyšší fotokatalytickou aktivitu pro rozklad kyseliny citronové vykazuje při pH ~ 2,6 vzorek HTO. Účinnosti vzorků TiO₂-M a Degussa jsou o ~ 35 %, respektive o ~ 70 % nižší.

Sorpční vlastnosti různých vzorků TiO₂ byly srovnávány při studiu závislosti distribučního koeficientu (K_D) stroncia ($c_{Sr} = 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) na pH (pH = 1-13) roztoku s koncentrací sodných iontů $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Z těchto závislostí byly odečteny zdánlivé hodnoty isoelektrických bodů jednotlivých sorbentů a hodnoty pH, při nichž distribuční koeficienty překročily maximální hodnotu stanovitelnou v našich podmínkách ($K_D = 6 \cdot 10^4 \text{ ml.g}^{-1}$).

Ze získaných výsledků vyplývá, že pro separaci stroncia z neutrálních a slabě alkalických roztoků je vhodný pouze sorbent HTO. Sorbenty TiO₂-Ma Degussa P-25 mají srovnatelné sorpční vlastnosti, maximální účinnosti sorpce je s nimi možno dosáhnout až v roztocích s pH > 10. Sorpční vlastnosti materiálů Pretiox nejsou pro většinu praktických aplikací příliš výhodné.

Ze srovnání fotokatalytické aktivity a sorpčních vlastností studovaných vzorků TiO₂ vyplývá, že materiály Pretiox nejsou pro uvažovaný kombinovaný fotodegradace – sorpční proces příliš vhodné. Účinnost ostatních fotokatalyzátorů/sorbentů výrazně závisí na pH roztoku.

LITERATURA

- Hoffman M. R.: Chem. Rev. 95, 69 (1995).
- Danačíková E., John J., Šebesta F., Hooper E.W., ve sborníku: *Proc. Workshop 97*, str. 155. Praha, 20.-22. ledna 1997, ČVUT, Praha 1997.

- Clearfield A. (ed.): *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc., Boca Raton, 1982.

J. John^a, E. Danačíková^a, F. Šebesta^a, A. Motl^a, K. Rosíková^a and E.W. Hooper^b (^aDepartment of Nuclear Chemistry, Czech Technical University in Prague. ^bAEA Technology, Harwell Laboratory, UK): **Separation of Radionuclides or Heavy and Toxic Metals from Complexing Media**

Photocatalytic degradation of oxalic and citric acids by ultraviolet radiation in the presence of five different samples of titanium dioxide semiconductor photocatalyst was studied. Sorption of strontium on the same set of materials was studied as a function of pH. It was concluded that for a process comprising in one step photodegradation of organic complexants and sorption of released ions on the photocatalyst/sorbent, the selection of the most efficient material will be strongly pH-dependent.

9.04 PRECONCENTRATION OF STRONTIUM IN MICELLAR SYSTEMS

ALENA PAULENOVÁ, PAVOL RAJEC
and PETER ADAMČÍK

Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

The micellar enhanced ultrafiltration or the micellar extraction is very similar to classical solvent extraction, but instead bulk liquid organic solvent organic micellar pseudophase in which metal ions are accumulated (by reaction with chelating reagent) is used. These mixed micelles are separated from the bulk solution by the filtration with hydrophilic ultrafiltration membrane. The preconcentration efficiency depends on the filtration performance of the membrane filter and on the binding of the species to the micelles.

The system of anionic micelles of the sodium dodecylsulphate (SDS) or of cationic micelles of the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in the acetate buffer solutions were used. As a chelating ligand reagent the di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA)¹ was used. The variable values of pH, the values of the concentrations of surfactants

and of the ligand (1×10^{-4} – 1×10^{-4} mol.dm⁻³) and the variable ratios of the ligand concentration to the surfactant concentration were used for study of the influence of the concentration and the composition of the micellar system on the characteristics of sodium preconcentration. The concentration of strontium chloride was constant for all solutions (2×10^{-4} mol.dm⁻³). We used radiotracer ⁸⁵Sr and the acetate cellulose membrane (wet, LIKO) with molecular weight cut-off 20,000 under the pressure of 400 kPa.

The comparison of the yields of strontium (R, %) in variable composition of the mixed micelles of SDS or CTAB as a function of pH-value of solutions is shown in Fig.1. The process of the micellar extraction as well as the chelate complexation of Sr with D2EHPA depends on the pH-value of filtrated solutions. Similar to the bulk liquid extraction¹ or to our previous work^{2,3} at pH ≥ 4 the recovery of the strontium is quantitative. The values of recovery of strontium from the CTAB-micelle solutions were low and close to the values of Sr recovery from acetate buffer solutions without SDS or CTAB, but they were not smaller than 10-20 %. Probably, this fact is connected with ion-exchange properties of the acetate cellulose membrane. On the contrary, ion-exchange process on the surface of SDS micelles practically does not depend on pH-value of the solutions and enlarges the Sr recovery by micellar extraction with D2EHPA under the conditions of smaller D2EHPA concentrations and makes this Sr-preconcentration as effi-

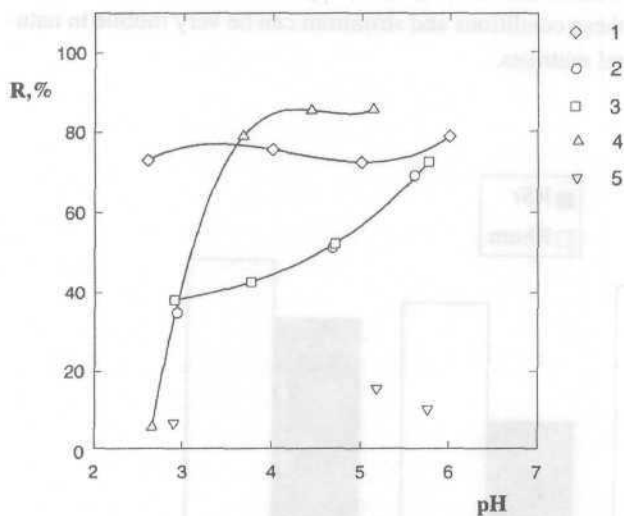


Fig. 1. The dependence of strontium recovery on the pH-value of variable micellar solutions. 1 - only SDS, 2 - SDS + D2EHPA, 3 - D2EHPA + CTAB, 4 - only D2EHPA, 5 - only CTAB

cient as solvent extraction, but much less toxic due to missing of the organic solvent, Fig. 1.

REFERENCES

1. Starý J.: *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. Pergamon Press, N.Y. 1964.
2. Paulenová A., Rajec P.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 183*, 109(1994).
3. Rajec P., Paulenová A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles 183*, 115 (1994).

A. Paulenová, P. Rajec and P. Adamčík (*Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Preconcentration of Strontium in Micellar Systems**

The process of the micellar extraction as well as the chelate complexation of Sr with D2EHPA depends on the pH-value of filtrated solutions. Similar to the bulk liquid extraction at pH ≥ 4 the recovery of the strontium is quantitative. The ion-exchange process on the surface of SDS micelles practically does not depend on pH-value of the solutions: and enlarges the Sr recovery by micellar extraction with D2EHPA under the conditions of smaller D2EHPA concentrations.

9.05 THE STUDY OF THE BINDING OF STRONTIUM BY HUMIC ACID¹

ALENA PAULENOVÁ, PAVOL RAJEC and GABRIELA SASKÓIOVÁ

Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, 842 15 Bratislava, Slovak Republic

Predictions of radionuclide distribution in natural soil-water systems is an integral part of environmental risk assessments, as this distribution control migration rate of radionuclides in environment, their accumulation by fish and agricultural crops and assurance in drinking water. The radionuclide distribution between the liquid and solid phases in soils and bottom sediments is known to change with time („the ageing effect“), which is due to changes in the physical and chemical state of radionuclides in the solid

phase². Strontium-90 as a member of root migration within „soil - plant - milk” system is one of the most important environment pollutant. Therefore, the present study was carried out to experimentally measure the binding of the Sr-85 (substitute for Sr-90) by humic acid in soil systems. This study of the strontium complexing with humic acid was performed by ultrafiltration method, which was widely used by Kim and co-workers³ and Choppin⁴ for studying of humic complexation of americium, curium and plutonium. The binding of strontium by humic acid was studied by using of the solutions of strontium, humic acid in wide concentration range of phone salts and pH-values as a model solution of a soil leaching.

We have used the microfiltration acetate cellulose filters with the pore size of 200 nm with diameter 25 mm (Sartorius) in vacuum filter holders with water jet pump and the ultrafiltration polysulphone membrane filters (LIKO Bratislava) with pore size of 5 nm and diameter 25 mm under pressure of 400 kPa in a flat sheet ultrafiltration cell. The ultrafiltration experiments were performed with the solutions of humic acid (Aldrich) in the concentration range 0.04–0.4 g.dm⁻³ with ionic strength value of 0.004–0.3 mol.dm⁻³ (NaCl or CaCl₂) and pH value 4–7. Original solutions were spiked by Sr-85 and the radioactivity (cpm) before and after ultrafiltration and optical density (350, 465 and 665 nm) were measured.

It has been found, that recovery of humic acid by membrane ultrafilters was slowly decreased with increasing pH-value of solutions (Fig. 1). It agrees to the full repulsion state of humic acid in solutions with neutral and basic pH-values. In the solutions with low pH-values (close to pH of natural waters) a humic acid exists in sferocolloidal

forms and its recovery is maximal (> 90 %) at the same time, the binding of strontium is minimal. At these conditions the binding of strontium by humic acid is very low and the strontium can be very mobile in natural matrices.

REFERENCES

1. ŠO 95 / 5195 / 048.
2. Konoplev A. V., Bulgakov A. A., In Proc.: *International Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases*, p. 66. Vienna 1995, IAEA-SMA-339/156.
3. Kim J. I., et al.: *Radiochimica Acta* 62, 35 (1993).
4. Choppin G. R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Articles 147, 109 (1991).

A. Paulenová, P. Rajec and G. Saskořiová (*Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **The Study of the Binding of Strontium by Humic Acid**

Interactions between strontium and humic acid were studied by ultrafiltration method at pH 4–7 and it was found, that at pH 4–5 the humic acid yields were very high, at the same time the strontium yields were only 20 %. It means, strontium is bound by humic acid very weakly at these conditions and strontium can be very mobile in natural matrices.

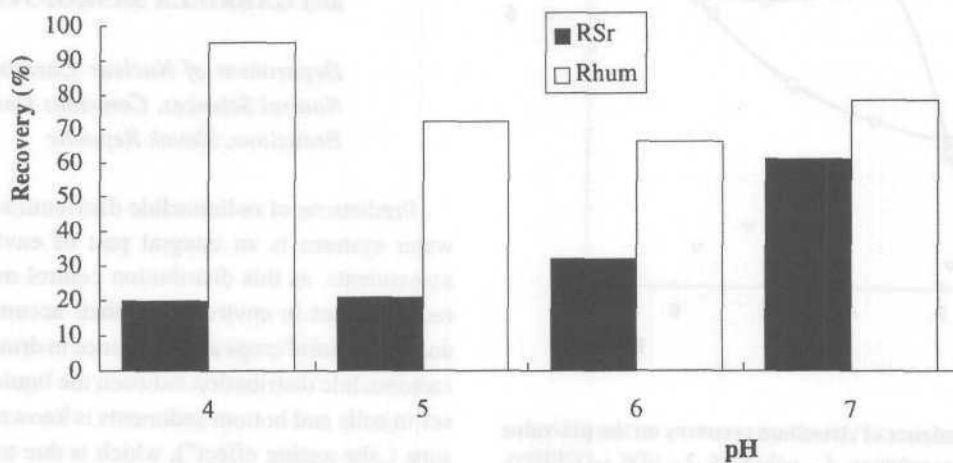


Fig. 1. Recovery of strontium and humic acid vs. pH

9.06 ADSORPCE URANU NA JÍLU A VLIV HUMINOVÝCH LÁTEK NA NI¹

PETR BENEŠ^a, KAREL KRATZER^a,
ŠÁRKA VLČKOVÁ^a a EVA
ŠEBESTOVÁ^b

^aKatedra jaderné chemie FJFI ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, V Holešovičkách 8, 182 09 Praha 8

Z literatury je známo, že přítomnost huminových látek ve vodách ovlivňuje záchyt stopových prvků a radionuklidů (SPR) přírodní tuhou fází. Většinou byl zaznamenán pokles záchytu od určité koncentrace humátu výše, bylo však pozorováno i zvýšení záchytu za přítomnosti humátů². V důsledku toho mohou humáty ovlivnit i migraci SPR v povrchových i podzemních vodách, proto je vliv humátů na záchyt SPR v poslední době často studován (viz např.³). Bylo také navrženo využít sorpce na jílových materiálech za přítomnosti humátů k čištění odpadních vod⁴. V této práci byla studována sorpce uranu na cyprisovém jílu z vodných roztoků v závislosti na pH a koncentraci humátu s cílem přispět k objasnění vlivu humátů na tuto sorpci. Cypris je jílovitá zemina s vysokým obsahem kaolinitu (32 %), muskovitu (18 %) a montmorillonitu (8 %), těžená v severních Čechách. Je vhodná jako přírodní sorbent a zásypový nebo podložní materiál úložišť odpadů. Použitý humát je průmyslově vyráběn z uhlí v Bílině.

Sorpce byla studována vsádkovou metodou ve 30 ml polyetylenových ampulích s navázkou 50 nebo 500 mg cyprisu a s 10 ml vodného roztoku o iontové síle 0,1 mol.l⁻¹ (NaClO₄) a počáteční koncentraci 4,2.10⁻⁵ mol.l⁻¹ U(VI) a 0, 0,3 a 3,0 mg.ml⁻¹ humátu. Ampule byly třepány 1-2 dny při pokojové teplotě, cypris byl oddělen centrifugací (10 min, 3000 ot.min⁻¹) a v roztoku byla spektrofotometricky stanovena koncentrace humátu a uranu.

Výsledky byly vyneseny ve formě závislostí procenta odstranění humátu a uranu centrifugací z roztoku na pH. Bylo potvrzeno, že humát se v kyselých roztocích sráží a může být i za nepřítomnosti cyprisu odcentrifugován. Procento centrifugace je velmi nízké nad pH 5, s poklesem pH pod 5 výrazně roste. Za přítomnosti cyprisu se centrifugace humátu zvyšuje v důsledku sorpce nebo srážení humátu na cyprisu, čímž se vytváří tzv. jílohumátový komplex. Toto zvýšení je závislé na pH a poměru koncentrací cyprisu a humátu. Nejvyšší zvýšení nastává ve slabě kyselé oblasti, pH 3-7.

Odstranění uranu centrifugací indikuje sorpci na cyprisu nebo na cypris-humátovém komplexu. Ze získaných křivek vyplývá, že v nepřítomnosti humátu probíhá sorpce uranu na cyprisu v závislosti na pH dvěma maximy. První nárůst sorpce s pH je důsledkem klesající konkurence H⁺ iontů a rostoucí disociace povrchových skupin cyprisu. Následující pokles a opětovný nárůst sorpce, jejichž poloha na stupnici pH závisí na koncentraci cyprisu, je obtížné vysvětlit. Druhý pokles sorpce při vysokých hodnotách pH, pozorovaný jen u menší koncentrace cyprisu, vyplývá patrně ze vzniku záporně nabitých komplexů uranu.

Přídavek humátu zvyšuje sorpci (centrifugaci) uranu v oblasti nízkých hodnot pH, přičemž mění polohu a/nebo tvar prvního maxima sorpce. Příslušné změny závisejí na poměru koncentrací humátu a cyprisu. Zvýšení je důsledkem tvorby cypris-humátového komplexu, projevuje se v oblasti vysoké sorpce nebo srážení humátu na cyprisu. Ve třech ze čtyř studovaných případů se první pokles sorpce uranu s pH (pH 3-8) shoduje s poklesem tvorby cypris-humátového komplexu. Ve zbylém případě se sorpce humátu v oblasti poklesu sorpce uranu mění jen málo, což ukazuje na vliv pH na sorpci uranu jílohumátovým komplexem. Při vyšších hodnotách pH přídavek humátu sorpci uranu cyprisem snižuje tím, že vytváří stabilní komplex s uranem ve vodné fázi. Snížení roste s růstem poměru koncentrace humátu ke koncentraci cyprisu. Získané poznatky lze využít při čištění odpadních vod od uranu i při interpretaci vlivu humátů na migraci uranu v prostředí.

LITERATURA

1. Grant č. 104/93/0235 Grantové agentury ČR.
2. Zachara J. M., Resch C. T., Smith S. C: *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 553 (1994).
3. *Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere. Proceedings of the Fourth International Conference Saint Malo (France) 1995*. R. Oldenbourg Verlag, München 1996.
4. Šebestová E., Machovič V., Pavlíková H., Spěváčková V., Beneš P., Kratzer K., Mizera J.: *Acta Montana IRSM AS CR Series AB* 2(99), 137 (1996).

P. Beneš^a, K. Kratzer^a, Š. Vlčková^a and E. Šebestová^b (^aDepartment of Nuclear Chemistry, Czech Techni-

cal University, Praha, ^bInstitute of Rock Structure and Mechanics, Czech Academy of Sciences, Praha): **The Adsorption of Uranium on Clay and the Effect of Humic Substances**

Adsorption of hexavalent uranium and of humic substances from aqueous solutions on cypris clay were studied as a function of pH of the solution, concentration of humic substances and clay-to-solution ratio. It has been found that the presence of humic substances enhances uranium adsorption at low pH values due to the formation of clay-humate complex.

9.07 RADIAČNOCHEMICKÉ VÝŤAŽKY VOLNÝCH RADIKÁLOV CROWN ÉTEROV A ICH SPEKTRÁ ESR VO FREÓNOVÝCH MATRICIACH

JOZEF KURUC^a, VALENTIN E. ZUBAREV^b a LENAR T. BUGAENKO^b

^aKatedra jadrovej chémie, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika,

^bChemická fakulta, Moskovská štátna univerzita, 117234 Moskva, Ruská federácia

Metódami ESR spektroskopie¹ a spinového záchytu² sme skúmali štruktúru vol'ných radikálov, ktoré vznikajú pri γ -rádiolýze niektorých crown éterov. Grigoriev a Nesterov potvrdili³ náš záver o tom, že v ožiarených crown éteroch vznikajú volné radikály s nespáreným elektrónom lokalizovaným na uhlíkovom atóme, pričom stanovili aj radiačnochemické výťažky radikálov pri γ -rádiolýze.

Cielom práce bolo stanoviť radiačnochemické výťažky vol'ných radikálov crown éterov (12-crown-4, 12C4; 15-crown-5, 15C5; 18-crown-6, 18C6; dibenzo-18-crown-6, DB18C6; dicyklohexáno-24-crown-8, DCH24C8), ktoré

vznikajú pri ich ožiarení pri 77 K röntgenovým žiarením (tabuľka I). Ako dozimeter ($D^* = 521 \pm 59 \text{ Gy min}^{-1}$) bol použitý metanol⁴.

ESR spektrá kationradikálov možno merať pri ožiarení zriedených roztokov materskej látky vo freónových matriciach^{5,6}. My sme sa pokúsili zaznamenať ESR spektrá skúmaných crown éterov (okrem DB18C6, ktorý bol málo rozpustný) vo freóne-113 (1,1,2,2-tetrafluóro-1,2-etán). Pravdepodobne sme pozorovali ESR spektrá C-centrovaných radikálov typu $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$, ktoré sú lepšie rozlíšené, ako pri rádiolýze čistých crown éterov¹. Kationradikály sme nepozorovali (respektive sa prekrývajú so spektrami radikálov), pretože sme použili vyššie koncentrácie crown éterov (~ 5 %), než je potrebné pre záznam ESR spektier kationradikálov^{5,6}.

LITERATÚRA

1. Kuruc J., Šeršeň F.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 145, 197(1990).
2. Kuruc J.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 145, 205(1990).
3. Grigoriev E. I., Nesterov S. V.: Chim. Vysok. Energij 26, 483 (1992).
4. Kuruc J.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters 154, 61 (1991).
5. Shiotani M.: Magnetic Reson. Rev. 12, 333 (1987).
6. Lindgren M., Shiotani M., v knihe: *Radical Ionic Systems* (Lindgren M., Shiotani M., ed.), str. 125. Kluwer Academic Press, Dordrecht 1991.

J. Kuruc^a, V. E. Zubarev^b and L. T. Bugaenko^b
 ("• Department of Nuclear Chemistry Comenius University, Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russian Federation):
Radiation Yields of Free Radicals of Crown Ethers and their ESR Spectra in Freone Matrices

The radiation yields of free radicals obtained at X-ray radiolysis of some crown ethers at 77 K were determined. After irradiation with X-ray of solutions of crown ethers in the freone-113 the ESR spectra of free radicals were obtained.

Tabuľka I

Radiačnochemické výťažky vol'ných radikálov crown éterov pri ich ožiarení röntgenovým žiarením

Crown-éter	12C4	15C5	18C6	DB18C6	DCH24C8
$G(\Sigma R^{\bullet})$, (rad-v/100 ev)	5,4 ± 0,8	11,5 ± 2,0	3,2 ± 1,1	0,16 ± 0,02	2,9 ± 0,5

9.08 RADON VE VZDUCHU PODZEMNÍCH DUTIN^{1,2}

OLDŘICH NAVRÁTIL, PETR SLÁDEK
a DANIEL SAS

Katedra speciální chemie, Vysoká vojenská škola PV, 682 03 Vyškov

V práci jsou diskutovány otázky týkající se objemové aktivity radonu a jeho přeměnových produktů, koncentrace atmosférických iontů a mikroklimatických podmínek v prostorách Javoříčských jeskyní a speleoléčebny ve Zlatých Horách.

V komplexu Javoříčských jeskyní, konkrétně v lokalitě „Soví díra“ bylo od VII.95 do XII.96 provedeno 18 minimálně 24 hodinových měření v měsíčních intervalech. Monitorování navazuje na výsledky, které byly získány v předchozím období na dalších místech Javoříčských jeskyní.

V lokalitě speleoléčebny ve Zlatých Horách bylo provedeno 12 dvacetičtyř hodinových měření v měsíčních intervalech počínaje IV.95 a konče III.96. Sběr dat v obou případech probíhal na stacionárním místě.

Objemová aktivita ^{222}Rn (OAR) v obou lokalitách vykazuje změny v rámci roku i v rámci 24 hodin. Hodnoty OAR v Javoříčce se pohybovaly od 250 (XII.95) do 7300 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (VIII.96). Průměrná roční hodnota byla 2600 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Ve Zlatých Horách dosahovala OAR 180 až 710 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Průměrná roční hodnota OAR byla 500 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Z porovnání obou lokalit vyplynulo u Zlatých Hor velmi silné potlačení typického jeskynního ročního cyklu - tzn. rozdílu zimních minimálních a letních maximálních hodnot. Ukazuje se jednoznačně, že rozhodujícím faktorem variability koncentrace radonu je proudění vzduchu uvnitř lokality a teplota vnějšího vzduchu, resp. průměrná denní teplota: čím vyšší teplota, tím vyšší aktivita a naopak. Tato skutečnost je poněkud ovlivněna změnami barometrického tlaku, na kterém závisí emanace radonu z hornin vnitřních stěn. Tyto změny ale neruší výše uvedené teplotní závislosti.

Ekvivalentní objemová aktivita radonu vykazovala totožné změny ročních i denních průběhů jako OAR.

Důležitým kritériem pro hodnocení uzavřených prostor je hodnota rovnovážného faktoru F . Ten vyjadřuje poměr ekvivalentní objemové aktivity radonu (EOAR) k objemové aktivitě radonu (OAR)³. Charakterizuje kolik přeměnových produktů ^{222}Rn (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po) je

vázáno na stěny, vlhkost, prachové částice atd. a kolik jich je ve volném, nevázaném stavu. Hodnoty F v lokalitě Javoříčko vykazují změny v rámci roku a rovněž v rámci 24 hodinového měření. Na rozdíl od objemové aktivity radonu byly však nejvyšší hodnoty právě v zimním období t.j. v období s nejnižšími venkovními teplotami. Tato skutečnost je zřejmě do značné míry ovlivňována prouděním vzduchu, poněvadž v relativně uzavřených lokalitách (např. speleoléčebna ve Zlatých Horách) se tento rozdíl mezi ročními obdobími v takové míře nevyskytuje. Mimo proudění vzduchu mohou výše uvedenou rovnováhu ovlivňovat i další faktory jako čistota a vlhkost ovzduší, teplota a tlak vzduchu, geomagnetismus a jiné. Lze konstatovat, že hodnoty rovnovážného faktoru F se pohybovaly v rozmezí 0,2 (VII.96)-0,7 (II.96) a průměrná hodnota byla 0,46, což odpovídá standardnímu chování přeměnových produktů. V lokalitě Zlaté Hory hodnota F kolísala kolem 0,5, přičemž změny v rámci roku byly zanedbatelné.

Jedním z rozhodujících faktorů mikroklimatu ve speleoléčebnách a speleotherapeutických centrech je koncentrace lehkých atmosférických iontů a koeficient unipolarity $P = n^+/n^-$ (poměr koncentrace kladných n^+ a záporných n^- iontů). Je-li koncentrace iontů dostatečně vysoká ($n \cdot 10^3 \text{cm}^{-3}$) a koeficient unipolarity P je blízký jedné, je mikroklima považováno za terapeuticky účinné⁴. V lokalitě Javoříčko dosahovala koncentrace kladných atmosférických iontů hodnot od 1500 do 22200 iontů. cm^{-3} , záporných iontů od 2000 do 30000 iontů. cm^{-3} , koeficient unipolarity se pohyboval od 0,54 do 1,02. Průměrná hodnota koeficientu unipolarity byla 0,8. V lokalitě Zlaté Hory dosahovala koncentrace kladných iontů od 200 do 9000 iontů. cm^{-3} , koncentrace záporných iontů od 200 do 9500 iontů. cm^{-3} , koeficient unipolarity se pohyboval od 0,7 do 1,3. Průměrná hodnota koeficientu unipolarity byla 0,98. Bylo prokázáno, že koncentrace lehkých atmosférických iontů je lineárně závislá na objemové aktivitě radonu. Dále bylo zjištěno, že každá lokalita má svou charakteristickou směrnici přímky závislosti koncentrace iontů na OAR.

LITERATURA

1. Grant EC/HEA/10-CZ PHARE.
2. Grant 28/94 GA MŽP.
3. Swedjemark G. A.: Health Physics 45, 453 (1983).
4. Gruntorád J., Lajčíková A.: Geologický průzkum 10, 293(1992).

O. Navrátil, P. Sládek and D. Sas (*Department of Chemistry, Military University, Výchov*): **Radon in the Air of Underground Cavities**

The radiation situation of the speleotherapeutic centre Zlaté Hory and cave Javoříčko is described and evaluated. In 1995–1996 the authors measured the activities of radon and its daughter products, the factor *F* and the concentration of light ions in the air.

9.09 FRAGMENTÁCIA CYKlickÝCH 2-DIAZO-1,3-DIKETÓNOV INDUKOVANÁ ELEKTRÓNOVÝM ÚDEROM

JOZEF KURUC^a, ERIKA KARDOŠOVÁ^a
a VALERU A. NIKOLAEV^b

^aKatedra jadrovej chémie, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, Chemická fakulta, Sankt-Peterburská štátna univerzita, 199034 Sankt-Peterburg, Ruská federácia

Bola študovaná fragmentácia (hmotnostne spektrá)¹ cyklických 2-diazo-1,3-diketónov (2-diazo-1,3-cyklohexandión, *Ia*; 2-diazo-4,4-dimetyl-1,3-cyklohexandión, *Ib*; 2-diazo-5,5-dimetyl-1,3-cyklohexandión, *Ic*; 2-diazo-4,6-dioxa-5,5-dimetyl-1,3-cyklohexandión, *Id*; 2-diazo-5-fenyl-1,3-

cyklohexandión, *Ie*), indukovaná elektrónovým úderom, ktoré boli syntetizované podľa štandardných metodík². Hmotnostné spektrá boli zmerané na prístroji Varian MAT 111, s teplotou zdroja 120 °C, energiou elektrónov 17-70 eV a 150 μA a laboratórnou teplotou zásobníka vzorky.

Pre fragmentáciu diazozlúčenín³ a diazoketónov^{4,5} po ionizácii molekuly elektrónovým úderom je typické odštiepenie diazokupiny. Okrem vzniku iónov $[M-N_2]^+$ sa pozorovali taktiež vznik iónových fragmentov $[M-N_2-CO]^+$, $[M-N_2-CO-CH_2]^+$ a $[M-N_2-CO-CH_3]^+$. Okrem *Ie* u všetkých diazodiketónov sa pozoruje Wolfov prešmyk. Zastúpenie molekulových iónov a typických iónových fragmentov je uvedené v tabuľke I.

LITERATÚRA

1. Kuruc J., Kardošová E., Rodina L. L., Nikolaev V. A.: *Proceedings of 9th Czecho-Slovak Spectroscopic Conf*, str. S 13. June 22-24, 1992.
2. Nikolaev V. A., Ždanova O. V., Korobicyna I. K.: *Žurn. Org. Chim.* 18, 559 (1982).
3. Lebedev A. T., Sharbatayan P. A., Kazaryan A. G., Bakulev V. A., Shafran Yu. M., Petrosyan V. S.: *Chim. Geterocikl. Soedin.* 1986, 1343.
4. De Jongh D. C., Van Fossen R. Y., Dusold L. R., Cava M. P.: *Org. Mass Spectrom.* 3, 31 (1970).
5. Selva A., Ferrario F., Saba A.: *Org. Mass Spectrom.* 22, 189 (1987).

Tabuľka I

Percento z celkovej ionizácie (čitateľ) a relatívna intenzita (%) (menovateľ) molekulových iónov a iónových fragmentov diazo-1,3-diketónov pri 70 eV a 20 eV

No.	eV	$[M]^+$	$[M-N_2]^+$	$[M-N_2-CO]^+$	$[M-N_2-CO-CH_2]^+$	$[M-N_2-CO-CH_3]^+$
<i>Ia</i>	70	10,98/86,4	3,9/30,8	0,99/7,8	1,70/13,4	–
	20	15,75/37	11,02/26	2,36/5,6	–	–
<i>Ib</i>	70	5,94/29,1	2,71/13,3	0,89/4,4	0,78/3,8	12,24/60
	20	2,67/13,5	8,53/43,2	1,60/8,1	1,53/6,8	19,73/100
<i>Ic</i>	70	2,18/13,4	3,9/24	0,94/5,8	1,4/8,6	2,60/16
	20	6,82/42,1	14,79/91,2	2,96/18,3	–	14,79/91,2
<i>Id</i>	70	2,58/5,1	0,28/0,5	–	–	–
	20	3,85/8,4	9,78/21,4	–	–	–
<i>Ie</i>	70	0,21/0,7	3,07/31	1,45/5	0,37/1,3	–
	20	2,48/10,6	23,36/100	10,36/44,4	2,34/10	–

J. Kuruc^a, E. Kardošová^a and V. A. Nikolaev^b (*^aDepartment of Nuclear Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, Sankt-Peterburg State University, Sankt-Peterburg, Russian Federation*): **Electron-Impact-Induced Fragmentation of Cyclic 2-Diazo-1,3-diketones**

The electron-impact-induced fragmentation (the mass spectra, 15-70 eV) of cyclic 2-diazo-1,3-diketones (2-diazo-1,3-cyklohexadione, *Ia*; 2-diazo-4,4-dimetyl-1,3-cyklohexandione, *Ib*; 2-diazo-5,5-dimetyl-1,3-cyklohexandione, *Ic*; 2-diazo-4,6-dioxa-5,5-dimetyl-1,3-cyklohexandione, *Id*; 2-diazo-5-fenyl-1,3-cyklohexandione, *Ie*) was studied. For all investigated diazocompounds fragmentational schemes were proposed. All cyclic diazo-1,3-diketones show molecular ion with 0.7-86.4 % of relative abundance and Wolff rearrangement (without *Id*). A typical fragments are $[M]^+$, $[M-N_2]^+$, $[M-N_2-CO]^+$, $[M-N_2-CO-CH_2]^+$ and $[M-N_2-CO-CH_3]^+$.

9.10 FRAGMENTÁCIA CYKLICKÝCH DIAZODIARYLMEŤANOV INDUKOVANÁ ELEKTRÓNOVÝM ÚDEROM

JOZEF KURUC^a, ERIKA KARDOŠOVÁ^a a LUDMILA L. RODINA^b

^aKatedra jadrovej chémie, Univerzita Komenského, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bChemická fakulta, Sankt-Peterburgská štátna univerzita, 199034 Sankt-Peterburg, Ruská federácia

Bola študovaná fragmentácia (hmotnostné spektrá)¹ diazodiarylmetánov (diazodifenylmetán, *Ia*; fenyl-*para*-metoxyfenyldiazometán, *Ib*; fenyl-*para*-bifenyldiazometán, *Ic*; 10-diazonaftochinón, *Id*; a 9-diazotioxantén, *Ie*) indukovaná elektrónovým úderom, ktoré boli syntetizované podľa štandardných metodík². Hmotnostné spektrá boli zmerané na prístroji Varian MAT 111, s teplotou zdroja 120 °C, energiou elektrónov 17–70 eV a 150 μ A a laborátnou teplotou zásobníka vzorky.

Pre fragmentáciu diazozlúčenín po ionizácii molekuly elektrónovým úderom je typické odštiepenie diazozkupiny³. Okrem vzniku iónov $[M-N_2]^+$ sme pozorovali taktiež vznik neštandardných iónových fragmentov $[M-C]^+$, $[M-N]^+$, $[M-C-N]^+$ a $[M-C-N_2]^+$. Zastúpenie molekulových iónov a typických iónových fragmentov je uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I

Percento z celkovej ionizácie (čítateľ) a relatívna intenzita (%) (menovateľ) molekulových iónov a iónových fragmentov diazodiarylmetánov pri 70 eV a 20 eV

No	eV	$[M]^+$	$[M-C]^+$	$[M-N]^+$	$[M-N_2]^+$	$[M-C-N]^+$	$[M-C-N_2]^+$
<i>Ia</i>	70	0,73/4,7	1,14/7,4	0,65/4,2	11,79/76,3	0,98/6,3	1,06/6,8
	20	2,82/6,6	1,25/2,9	0,63/1,5	13,58/31,7	2,93/6,8	0,94/2,2
<i>Ib</i>	70	0,28/3,1	0,99/10,77	0,20/2,1	9,20/100	0,92/10	0,39/4,3
	20	0,44/1,8	1,80/7,4	0,44/1,8	24,19/100	1,45/6,0	0,48/2,0
<i>Ic</i>	70	0,21/1,9	1,31/11,4	0,30/2,6	11,48/100	1,52/13,3	0,52/4,6
	20	0,56/1,6	0,67/1,9	0,78/2,2	35,18/100	3,46/9,8	1,12/3,2
<i>Id</i>	70	3,67/30,4	3,14/26,1	0,73/6,1	9,43/78,3	4,45/37	2,38/19,8
	20	5,87/24,1	1,43/5,9	-	24,34/100	8,73/35,9	0,64/2,7
<i>Ie</i>	70	0,93/13,6	0,66/9,8	0,68/10	5,87/86,4	0,65/9,6	0,46/6,8
	20	1,71/11,5	6,94/47	1,02/6,9	14,8/100	3,98/26,9	-

LITERATÚRA

1. Kuruc J., Kardošová E., Rodina L. L., Nikolaev V. A.: *Proceedings of 9th Czecho-Slovak Spectroscopic Conf.*, p S 13. June 22-24, 1992.
2. Rodina L. L., Korobicyna I. K.: *Usp. Chim.* 23, 611 (1967).
3. Lebedev A.T., Alekseeva T. N., Bakulev V. A., Kolobov M. Y., Petrosyan V. S.: *Organic Mass Spectrom.* 23, 825(1988).

J. Kuruc^a, E. Kardošová^a and L. L. Rodina^b (*^aDepartment of Nuclear Chemistry, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic, ^bDepartment of Chemistry, Sankt-*

Peterburg State University, Sankt-Peterburg, Russian Federation): **Electron-Impact-Induced Fragmentation of Diazodiarylmethanes**

The electron-impact-induced fragmentation (the mass spectra, 15-70 eV) of diazodiarylmethanes (diazodiphenylmethane, phenyl-*para*-methoxyphenyldiazomethane, phenyl-*para*-biphenyldiazomethane, 10-diazonaphtoquinone, and 9-diazothiexanthene), was studied. For all investigated diazocompounds fragmentational schemes were proposed. All diazodiarylmethanes show molecular ion with 1.6–30.4% of relative abundance. A typical fragments are $[M-C]^+$, $[M-N]^+$, $[M-N_2]^+$, $[M-C-N]^+$ and $[M-C-N_2]^+$.

Tabuľka 1
Principálne fragmentačné schémy (P) a typické fragmenty (F) indukované elektrónovým nárazom pri 15–70 eV

№ eV	[M]	[M-C]	[M-N]	[M-N ₂]	[M-C-N]	[M-C-N ₂]
15	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
20	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
30	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
40	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
50	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
60	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
70	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
80	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
90	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

10.01 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI METAFOSFOREČNANOVÝCH SKIEL OBSAHUJÚCICH Cu^+ IÓNY

MIROSLAV JAMNICKÝ a PETER ZNÁŠIK

Katedra keramiky, skla a cementu, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Sklené elektrolyty, nazývané aj superiónovo vodivé sklá, pútajú stále značnú pozornosť pre ich technologické aplikácie v elektrochemických zariadeniach, ako sú napr. batérie, displeje a senzory. V posledných rokoch sa značná časť prác zamerala na prípravu fosforečnanových skiel obsahujúcich katióny Cu^+ , ktorých vodivosti sú porovnateľné s najlepšie vodivými sklami obsahujúcimi katióny Ag^+ . Hlavným cieľom tohoto príspevku je poukázať na možnosti dosiahnutia vysokých iónových vodivostí fosforečnanových skiel v sústave $\text{CuX-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a to osobitne v sústave metafosforečnanových skiel. Prípravu a vlastnosti väčšiny študovaných skiel sme už skôr publikovali^{1,5}. V tabulke I uvádzame zloženia východiskových zmesí a hodnoty celkovej elektrickej vodivosti len pre menší ale reprezentatívny súbor z pripravených skiel.

Z meraní elektrických vodivostí skiel (celková vodivosť sa merala metódou frekvenčnej analýzy, elektrónová zložka vodivosti Wagnerovou polarizačnou technikou) sa zistilo, že príspevok elektrónovej zložky vodivosti v tejto sústave je vždy približne o tri poriadky menší v porovnaní s celkovou elektrickou vodivosťou. Z porovnania hodnôt vodivosti skiel obsahujúcich halogenidy medi (sklá 2 až 11) a vodivosti skla bez halogenidu medi (sklo 1) možno jednoznačne potvrdiť všeobecne známe poznatky, že na prenose elektrického náboja v sklách tohoto zloženia sa podieľajú takmer výlučne len katióny Cu^+ vnesené do skla vo forme CuX a nie vo forme modifikátora Cu_2O . Celková a tým aj iónová vodivosť skúmaných skiel sa proporcionálne zväčšuje so zvyšovaním celkového obsahu halogenidov medi (pozri napr. sklá 1 až 3). Zatiaľ čo metafosforečnanové sklá obsahujúce rovnaké množstvá CuI a CuBr majú približne rovnaké hodnoty vodivosti, zložením analogické sklá obsahujúce CuCl majú vždy nižšiu vodivosť (pozri napr. sklá 3,5 a 7). Očakávané zvýšenie vodivosti skiel ako dôsledok súčasnej prítomnosti viacerých halogenidových aniónov v tom istom skle (mixed-anion effect⁶) sa výraz-

nejšie pozorovalo len v sústavách s vysokým celkovým obsahom halogenidov (napr. sklá 9 a 11). Analogická sústava metafosforečnanových skiel zloženia $(40-x)\text{CuBr-xCuCl-30Cu}_2\text{O-30P}_2\text{O}_5$ sa zatiaľ neskúmala.

Hodnotu vodivosti fosforečnanových skiel môže výrazne ovplyvňovať aj štruktúrny typ základného fosforečnanového skeletu. Zistili sme, že vodivosti diskutovaných metafosforečnanových skiel zloženia $(40-x)\text{CuI-xCuCl-30Cu}_2\text{O-30P}_2\text{O}_5$ sú vždy väčšie, ako hodnoty namerané pri analogických ortofosforečnanových sklách zloženia $(40-x)\text{CuI-xCuCl-45Cu}_2\text{O-15P}_2\text{O}_5$. Navyše, hodnoty celkovej elektrickej vodivosti uvedených ortofosforečnanových skiel výraznejšie neovplyvňuje druh halogenidového aniónu ani ich pomerné zastúpenie (vodivosť je takmer konštantná s hodnotami $\sigma_{298\text{K}} \approx 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$).

Tabulka I

Zloženie a hodnoty celkovej elektrickej vodivosti, $\sigma_{298\text{K}}$, metafosforečnanových skiel v sústave $\text{CuX-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

Sklo	Zloženie [% mol]	$\sigma_{298\text{K}} [\text{S m}^{-1}]$
1	50 Cu_2O - 50 P_2O_5	$1,6 \cdot 10^{-6}$
2	20 CuI - 40 Cu_2O - 40 P_2O_5	$6,5 \cdot 10^{-3}$
3	40 CuI - 30 Cu_2O - 30 P_2O_5	$1,1 \cdot 10^{-1}$
4	20 CuBr - 40 Cu_2O - 40 P_2O_5	$5,2 \cdot 10^{-3}$
5	40 CuBr - 30 Cu_2O - 30 P_2O_5	$1,0 \cdot 10^{-1}$
6	20 CuCl - 40 Cu_2O - 40 P_2O_5	$1,4 \cdot 10^{-3}$
7	40 CuCl - 30 Cu_2O - 30 P_2O_5	$2,3 \cdot 10^{-2}$
8	(10 CuI +10 CuBr) - 40 Cu_2O - 40 P_2O_5	$4,9 \cdot 10^{-3}$
9	(20 CuI +20 CuBr) - 30 Cu_2O - 30 P_2O_5	$1,3 \cdot 10^{-1}$
10	(10 CuI +10 CuCl) - 40 Cu_2O - 40 P_2O_5	$2,7 \cdot 10^{-3}$
11	(20 CuI +20 CuCl) - 30 Cu_2O - 30 P_2O_5	$9,6 \cdot 10^{-2}$

LITERATÚRA

- Grant č. 1/3197/96, Grantová agentúra VEGA, SR.
- Znášik P., Jamnický M., Čieško P.: *Ceramics-Silikáty* 38, 113 (1994).
- Jamnicky M., Znášik P., Tunega D., Ingram M. D.: *J. Non-Cryst. Solids* 185, 151 (1995).
- Znášik P., Jamnický M.: *J. Mater. Sci. Lett.* 14, 766 (1995).
- Znášik P., Jamnický M.: *Solid State Ionics* 92, 145 (1996).

6. Minami T., Machida N.: *Mat. Chem. Phys.* 23, 63 (1989).

M. Jamnický and P. Znášik (*Department of Ceramics, Glass and Cements, Slovak University of Technology, Bratislava*): **Electrical Properties of Metaphosphate Glasses Containing Cu^+ Ions**

Cuprous ion conductive glasses in the systems $\text{CuX-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{I, Br, Cl}$) and $\text{CuI-CuX-Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Br, Cl}$) were prepared. The influence of cuprous halides as well as the influence of gradual substitution of CuI by CuBr or CuCl on the electrical properties of Cu^+ -ion-conducting metaphosphate glasses were mainly investigated.

10.02 PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI FOSFOREČNANŮ MĚDNATO-VÁPENATÝCH

PETR MOŠNER, PETRA PROKŮPKOVÁ a LADISLAV KOUDELKA

Universita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

Metafosforečnany řady kovů mají při rychlém chlazení taveniny tendenci ke tvorbě skelných fází. V této práci byl sledován vliv způsobu přípravy skel systému $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_3)_2$ na některé jejich vlastnosti.

Vzorky skel byly připraveny dvěma způsoby, lišícími se zejména volbou výchozích surovin, s čímž posléze souvisel odlišný způsob přípravy výchozí směsi a volba režimu kalcinace. V obou případech byla použita stechiometrická množství složením odpovídající metafosforečnanu $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_3)_2$. První metoda přípravy výchozí směsi spočívala v reakci CaCO_3 a CuO s 85 %-ní kyselinou fosforečnou. Druhý způsob přípravy spočíval v reakci CaO , CuO a $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Výchozí směsi byly kalcinovány v korundových kelímcích 2 hodiny při teplotě 700°C a posléze roztaveny při teplotě 1200°C . Skla byla získána prudkým ochlazením taveniny reakčního produktu litím do destilované vody a poté za sucha pomleta ve vibračním mlýně. Prášek o střední velikosti částic $80\ \mu\text{m}$ byl pak použit k dalším studiím (DSC, IČ, RTG).

Amorfní charakter připravených vzorků byl ověřován pomocí rentgenové difrakce, složení získaných vzorků bylo

ověřováno jednak chemickou analýzou na ICP spektrometru a dále rentgenovou fluorescenční mikroanalýzou. Z obou uvedených analýz vyplývá, že složení vzorků připravených výše uvedenými metodami je odlišné. U vzorků připravených z dihydrogenfosforečnanu je blízké původnímu složení $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_3)_2$, kde poměr $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 \cong 1$, zatímco u vzorků z H_3PO_4 se tento poměr pohybuje v intervalu 1-2. Tato skutečnost byla potvrzena i rtg difrakční analýzou. Na vzorcích skel připravených z kyseliny trihydrogenfosforečné zakrystalovaných při 750°C , byly nalezeny v převážné míře difrakční čáry odpovídající difosforečnanům.

Ze získaných křivek DSC bylo zjištěno, že všechny vzorky skel připravené z H_3PO_4 krystalují v rozmezí $570-700^\circ\text{C}$, přičemž hodnoty teplot T_c odečtených jako extrapolovaný bod náběhu krystalizačního píku se snižují s přibývajícím množstvím mědi. Stejný závěr platí i pro hodnoty transformačních teplot skel T_g , které se pohybují v intervalu $477-498^\circ\text{C}$.

Skla $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_3)_2$ připravená z dihydrogenfosforečnanu při zahřívání na DSC nejevila tendenci ke krystalizaci. Transformační teploty skel T_g se pohybují v intervalu $462-510^\circ\text{C}$ a rostou s přibývajícím množstvím mědi.

Rozdílné složení obou řad se projevilo i na získaných infračervených spektrech skel, kde u skel získaných z H_3PO_4 se objevuje spektrální pás s maximem $1080-1100\ \text{cm}^{-1}$, který je charakteristický pro difosforečnanový strukturní celek a jehož maximum se s růstem obsahu mědi posouvá k nižším hodnotám vlnočtu. Ramanova spektra se nepodařilo změřit vzhledem k silné absorpci způsobené přítomností měďnatých iontů.

P. Mošner, P. Prokůpková and L. Koudelka (*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Preparation and Properties of Copper-Calcium Phosphates**

$\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_3)_2$ glasses were prepared by two different methods - by the reaction of H_3PO_4 with CaCO_3 and CuO or by the reaction of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ with CaO and CuO with the following calcination and melting at 1200°C . The samples prepared from phosphoric acid had their composition shifted toward diphosphates. The effect of composition on the thermal behaviour of glassy samples (glass transformation, crystallization) and the structure of crystalline samples were investigated by the infrared spectroscopy and X-ray diffraction.

10.03 STUDIUM SKELNÝCH A KRYSTALICKÝCH FÁZÍ SYSTÉMU $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$

LADISLAV KOUDELKA, PETR MOŠNER a PETRA PROKŮPKOVÁ

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

Metafosforečnany řady kovů mají při rychlém chlazení taveniny tendenci ke tvorbě skelných fází. Patří mezi ně i fosforečnany hořečnatý a vápenatý, které ve skelném stavu tvoří nepřetržitou řadu homogenních skel, o složení $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$. Obě krajní sloučeniny systému se liší svou strukturou; $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ má strukturu složenou z polyfosfátových řetězců, zatímco $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ obsahuje ve své struktuře cykly P_4O_{12} . Proto jsme se v této práci snažili zjistit jak se tato skutečnost obrazí v termickém chování i ve struktuře skelných a krystalických fází systému $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$.

Vzorky skel systému $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ byly připravovány reakcí příslušných uhličitánů s kyselinou fosforečnou a skla byla získána chlazením roztaveného reakčního produktu z teplot nad 1150°C litím na ocelový plech. Mletím ve vibračním mlýnu byl pak připraven práškový produkt o střední velikosti částic $80\ \mu\text{m}$ pro termoanalytická a IČ měření, Ramanova spektra byla měřena na objemových vzorcích. Kinetická analýza termoanalytických křivek byla pak prováděna s použitím softwarového programu TAS. Měření kinetiky krystalizace bylo studováno u objemových a práškových vzorků skel $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ pro složení s $x = 0, 0,5$ a $1,0$.

Struktura skelných a krystalických fází byla studována na vzorcích $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ v celém rozsahu koncentrací $x = 0\text{--}1,0$. Z výsledku rentgenové difrakční analýzy vyplývá, že v krystalické fázi dochází k tvorbě tuhých roztoků u vzorků s $x < 0,3$ se strukturou $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$ a u vzorků $x > 0,6$, které mají strukturu sloučeniny $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podobné závěry byly učiněny z analýzy jejich infračervených a Ramanových spekter. U skelných materiálů systému $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ jsou rozdíly v Ramanových i IČ spektrch malé, vzhledem k tomu že vzorky $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ ve skelné fázi tvoří plynulou řadu tuhých roztoků.

Průběh krystalizace skel závisí rovněž na agregátním stavu vzorků skel, u objemových vzorků je krystalizační pík posunut k vyšším teplotám v porovnání se vzorky

práškovými, což může být způsobeno pravděpodobně rozdílným mechanismem krystalizace v práškových a objemových vzorcích. Tento posuv je větší u vzorků s vyšším obsahem hořčíku. Naměřené hodnoty teploty skelné transformace T_g a krystalizační teploty T_c u práškových vzorků rostou s růstem obsahu hořčíku v intervalu $T_g = 529\text{--}544^\circ\text{C}$ a $T_c = 631\text{--}677^\circ\text{C}$.

Hodnoty aktivační energie zjišťované metodou Kissingerovou a Friedmanovou jsou u směsného vzorku $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_3)_2$ skla nižší než u vzorků $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. Maximum krystalizačního píku se posouvá k vyšším teplotám s rostoucím obsahem hořčíku, což odpovídá vyššímu podílu kovalence na chemických vazbách kationtové části s fosforečnanovými anionty. Studium kinetiky krystalizace vzorků skel $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ ukázalo, že pro většinu vzorků se nejlépe hodí popis kinetiky pomocí Berggren-Šestáková empirického dvouparametrového modelu, zatímco u práškového vzorku skla $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ a objemového vzorku skla $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ lepší popis dává Johnson-Mehl-Avramiho model. Hlavní příčinou jsou pravděpodobně rozdílné mechanismy nukleace a rychlosti nukleace a růstu krystalitů ve studovaných vzorcích.

L. Koudelka, P. Mošner and P. Prokůpková (*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice*): **Study of Glassy and Crystalline Phases in $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$ System**

The structure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ crystalline and glassy samples was investigated in the whole concentration region of $x = 0\text{--}1.0$ by X-ray diffraction, thermal analysis, infrared and Raman spectroscopy. In the crystalline samples solid solutions are formed for $x < 0.3$ on the Ca-side of the system, with the structure of $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, and for $x > 0.6$ on its Mg-side, with the structure of $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. The results of the study of kinetics of crystallization of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_3)_2$ glasses, of the composition $x = 0, 0.5$ and 1.0 are also given.

10.04 CORROSION OF SILICATE GLASSES BY AQUEOUS SOLUTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS¹

LUDMILA RYBAŘÍKOVÁ, HELENA HRADECKÁ and IVA KOUŘILOVÁ

Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague

The problem of the effect of organic compounds on glass is important in particular with container glass for pharmaceutical purposes, where the minimum possible release of glass components is desirable. This applies especially to parenteral preparations, and to products to be sterilized in glass vessels. In the case of container glass for foodstuffs and beverages, the problems are basically concerned with the

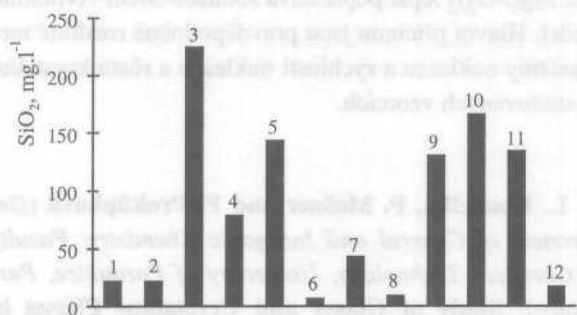


Fig. 1. Concentrations of SiO₂ in silica glass leachates. Temperature 98 °C, time of leaching 24 hours. 1 - distilled water; 2 - distilled water with NaOH (pH = 6.9); 3 - citrate; 4 - tartrate; 5 - lactate; 6 - lactic acid; 7 - glukonate; 8 - gluconic acid; 9 - ascorbate; 10 - oxalate; 11 - disodium salt of EDTA; 12 - TRIS

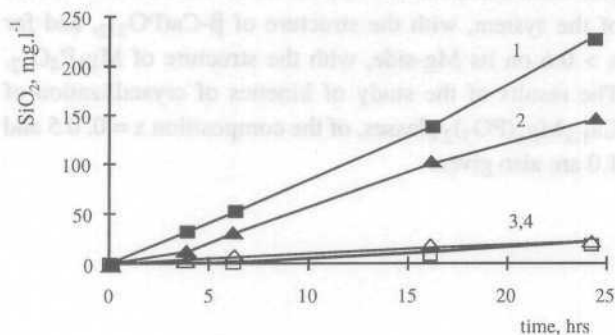


Fig. 2. Concentration of SiO₂ in silica glass leachates vs. time of leaching. Temperature 98 °C. 1 - citrate; 2 - lactate; 3 - distilled water; 4 - distilled water with NaOH (pH = 6.9)

effect of organic compounds in the contents on the leaching of heavy metals from the glass. It is known from the literature²⁻⁵ that the presence of some organic compounds in aqueous solutions speeds up release of glass components into solution. The present study is concerned with studying the influence of aqueous solutions of some organic compounds on the corrosion of the different types of glass.

The measurements were carried out with silica glass, Simax borosilicate glass (the Pyrex type) and with white container soda-lime silicate glass. As the leaching solutions were used aqueous solutions (4 wt.%) of sodium citrate, tartrate, lactate, ascorbate and gluconate, potassium oxalate, disodium salt of EDTA, and the solutions of the corresponding organic acids. The pH of the solutions of salts of organic acids was adjusted to neutral values. Distilled water was used as reference leaching medium. The extraction was carried out using ground glass samples (fraction

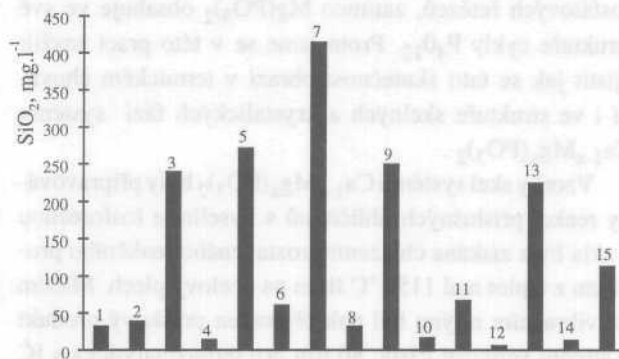


Fig. 3. Concentration of SiO₂ in Simax borosilicate glass leachates. Temperature 98 °C, time of leaching 24 hours. 1 - distilled water; 2 - distilled water with NaOH (pH = 6.9); 3 - citrate; 4 - citric acid; 5 - tartrate; 6 - tartaric acid; 7 - lactate; 8 - lactic acid; 9 - glukonate; 10 - gluconic acid; 11 - ascorbate; 12 - ascorbic acid; 13 - oxalate; 14 - oxalic acid; 15 - disodium salt of EDTA

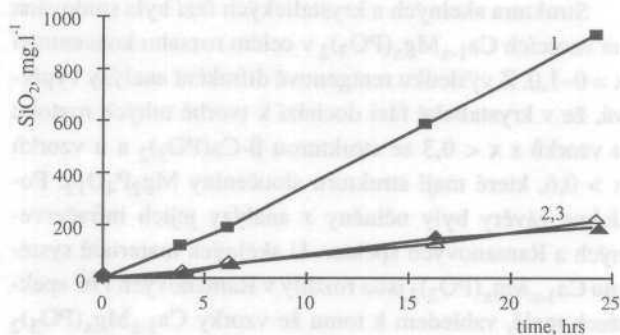


Fig. 4. Concentration of SiO₂ in soda-lime silicate glass leachates vs. time of leaching. Temperature 98 °C. 1 - citrate; 2 - distilled water; 3 - distilled water with NaOH (pH = 6.9)

0.3-0.5mm, 2 g of glass in 50 ml solution) at 98 °C. The concentrations of SiO₂ and CaO in the extracts were determined.

The results for silica glass show that neutral 4 % aqueous solutions of the salts of used organics acids promote transfer of SiO₂ from the surface of silica glass into solution as compared to distilled water (Fig. 1 and Fig. 2). The transfer of SiO₂ into solution is already accelerated by low concentrations (0.1 wt.%) of organic salts in solution. The results for Simax glass and for soda-lime silicate glass are in agreement with the similar measurements on silica glass. All of the neutral solutions of salts of organics acids promoted significantly the corrosion of the two types of glass (Fig. 3 and Fig. 4). The SiO₂/CaO molar ratio of leachates from soda-lime silicate glass into citrate solutions remained fairly constant and corresponded roughly to the molar ratio of the components in the glass. This indicated that the dissolution of glass was approximately congruent.

The similarity of the effects of neutral aqueous solutions of salts of the given organic acids on silica glass and multicomponent silicate glasses allows to conclude that some types of organic compounds of silicon are formed by the effect of neutral and alkaline aqueous solutions on silicate glasses. The process is then responsible for speeding up corrosion of the silicate glasses.

REFERENCES

1. Grant No. 106/96/0560, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Bacon F.R., Ragon C.F.: J. Am. Ceram. Soc. 42, 199 (1959).
3. Olsen D. A. et al.: J. Am. Ceram. Soc. 52, 318 (1969).
4. Paul A., Youssefi A.: Glass Technol. 19, 166 (1978).
5. Hlaváč J., Rohanová D., Helebrant A.: Ceramics-Silikáty 38, 119 (1994).

L. Rybaříková, H. Hradecká and I. Kouřilová (Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague): Corrosion of Silicate Glasses by Aqueous Solutions of Organic Compounds

The effect of solutions of organic acids (citric, oxalic, lactic, ascorbic, tartaric, gluconic and EDTA) on the corrosion of silica glass and of multicomponent glasses (Simax borosilicate glass and soda-lime silicate container glass) was studied on powdered samples of the glasses at 98°C. All of the compounds were found to promote the dissolution of these types of glasses in neutral aqueous solutions as compared to dissolution in distilled water.

10.05 VZTAH MEZI OPTICKÝMI VLASTNOSTMI A KONCENTRACÍ LITHIA VE VLNOVODNÉ VRSTVĚ NIOBIČNANU LITHNÉHO¹

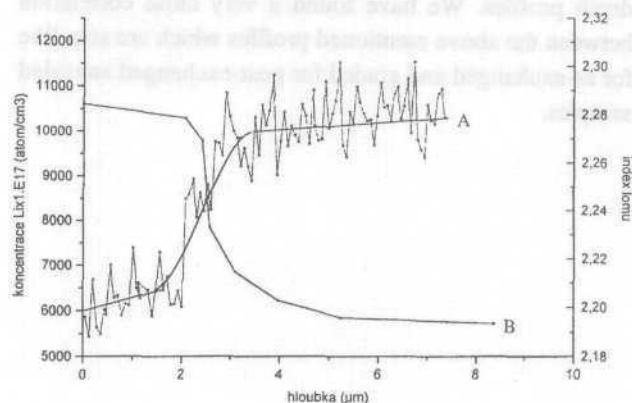
PAVLA KOLÁŘOVÁ^a, JARMILA ŠPIRKOVÁ-HRADILOVÁ^a, JIŘÍ VACÍK^b a JOSEF SCHRÖFEL^c

^aÚstav anorganické chemie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bÚstav jaderné fyziky AV ČR, 250 68 Řež u Prahy, ^cKatedra mikroelektroniky, FEL ČVUT, Technická 2, 166 27 Praha 6

Protonová výměna s následnou stabilizací (APE) je v současnosti jednou z nejčastěji používaných metod přípravy vlnovodných vrstev v niobičnanu lithném, při této metodě dochází k úbytku lithia z vlnovodné vrstvy, což má za následek zvýšení mimořádného indexu lomu v tenké vrstvě, změnu její struktury i objemu. Je zřejmé, že otázka vztahu zvýšení mimořádného indexu lomu podložky v souvislosti s koncentrací lithia ve vlnovodné vrstvě je klíčovým problémem pro objasnění vlnovodných vlastností APE LiNbO₃.

Připravovali jsme APE vlnovody v X- a Z-řezech niobičnanu lithného protonovou výměnou v kyselině adipové², jejich optické vlastnosti jsme měřili metodou vidové spektroskopie a pro stanovení koncentrace lithia ve vlnovodné vrstvě jsme používali unikátní metodu NDP (neutron depth profiling).

Z obr. 1 je dobře patrné, že oba získané hloubkové profily navzájem dobře korespondují.



Obr. 1. Závislost parametrů APE vlnovodů na hloubce vlnovodné vrstvy. A - koncentrace lithia, B - index lomu

Ve střední oblasti vlnovodu (tj. Δn_e cca 0,02 až 0,08) lze pro jednotlivé vidy vidového spektra nalézt lineární vztah mezi hodnotou n_e a úbytkem lithia z vlnovodné vrstvy. Tato závislost však neplatí pro vrstvu celou.

Vlnovody v X-řezech připravované z taveniny kyseliny adipové obsahující malá množství lithné soli vykazovaly složitější koncentrační profil lithia, který svědčí o tom, že zde pravděpodobně dochází ke zpětné difúzi lithných iontů z taveniny do podpovrchových oblastí vlnovodu.

LITERATURA

1. Grant č. 102/96/1610 Grantová agentura ČR.
2. Kolářová P., Hradilová J., Novák P., Schröfel J., Vacík J., Čtyrtek J.: *Photonics '95, EOS Annual Meeting Digest Ser. 2A*, 190(1995).

P. Kolářová^a, J. Špirková-Hradilová^a, J. Vacík^b and J. Schröfel^c (^a*Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology Prague*, ^b*Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague*, ^c*Department of Microelectronics, Faculty of Electrical Engineering CTU*): **Relation between Optical Properties and Lithium Concentration in Lithium Niobate Waveguiding Layers**

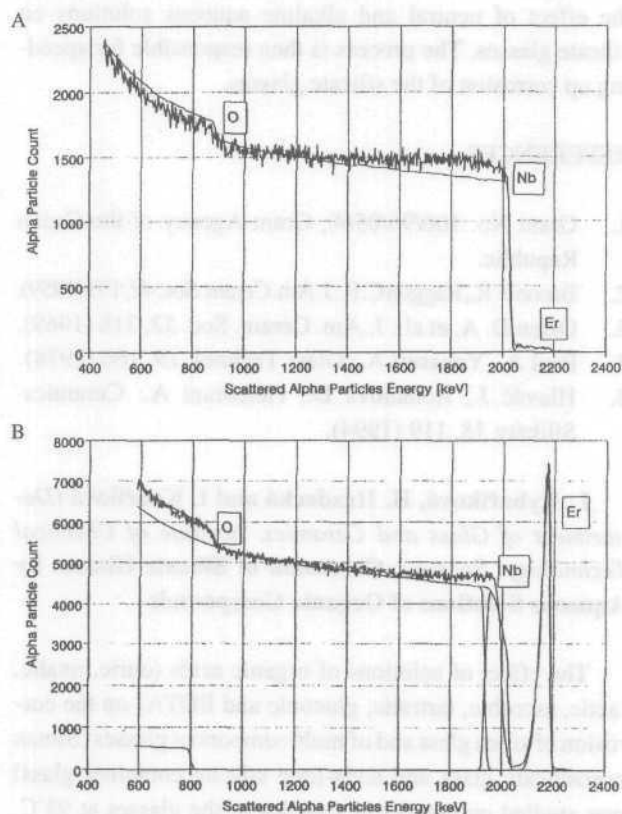
We have studied concentration profiles of Li (determined by neutron depth profiling method) in annealed proton exchanged (APE) waveguides fabricated from adipic acid in X- and Z-cuts of lithium niobate and compared them with behaviour of extraordinary refractive index depth profiles. We have found a very close correlation between the above mentioned profiles which are step-like for as-exchanged and graded for post-exchanged annealed samples.

10.06 NÍZKOTEPLNÍ DOTACE NIOBIČNANU LITHNÉHO ERBIEM PRO POUŽITÍ V AKTIVNÍCH VLNOVODECH¹

PAVLA KOLÁŘOVÁ^a, JARMILA ŠPIRKOVÁ-HRADILOVÁ^a, JOSEF SCHRÖFEL^b, VRATISLAV PEŘINA^c a JIŘÍ VACÍK^c

^a*Ústav anorganické chemie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6*, ^b*Katedra mikroelektroniky, FEL ČVUT, Technická 2, 266 27 Praha 6*, ^c*Ústav jaderné fyziky AV ČR, 250 68 Řež u Prahy*

Pro přípravu optických vrstev dotovaných laserově aktivními ionty s efektem zesílení vedeného optického záření jsme navrhli nízkoteplotní dotaci niobičnanu lithného z taveniny směsi dusičnanů obsahující 10 hm. % dusičnanu erbitého. Při teplotě 350 °C jsme po 5 hod. získali v X-řezech niobičnanu lithného tenkou dotovanou vrstvu obsahující až 10 hm. % erbia (obr. 1).



Obr. 1. RBS analýza X-řezů niobičnanu lithného dotovaných erbiem. A - difúze z napařené kovové vrstvy (1060 °C, 60 hod.), B - nízkoteplotní dotace

V Z- a Y-řezech LiNbO₃ se tímto způsobem podařilo připravit velmi tenké vrstvy, které obsahovaly méně než 0,5 hm. % erbia. Nevýhodou této přípravy je skutečnost, že distribuce erbia je nehomogenní, tento problém se však dá řešit následujícím dlouhodobým zahříváním vzorků při teplotě do 400 °C. Všechny připravené vzorky měly vlnovodné vlastnosti (tab. I.)

Tabulka I

Optické vlastnosti Er:LiNbO₃ připravených nízkoteplotní difúzí z tavenin obsahujících erbitou sůl

řez	počet šířených vidů	Δn_e	hloubka posledního vidu [μm]
X	2	+0,003	6,8
X	2	+0,005	5,8
Y	3	+0,005	9,2
Z	1		

Pro praktické použití je potřeba v takto dotovaných vzorcích připravit vlnovody. Zjistili jsme, že pro tento účel je vhodná metoda protonové výměny s následnou stabilizací žlhaním (APE), kterou lze připravit planární dvou až třívidové vlnovody, aniž by došlo k poškození povrchů.

LITERATURA

- Grant č. 102/96/1610 a 102/96/1243, Grantová agentura ČR.
- Suche H., ve sborníku: *Proc. 7th Eur. Conf. on Int. Opt. ECIO '95*, str 565. Delft 1995.

P. Kolářová^a, J. Špírková-Hradilová^a, J. Schröfel^b, V. Peřina^c and J. Vacík^c ("Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemical Technology Prague, "Department of Microelectronics, Faculty of Electrical Engineering CTU Prague, "Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague): **Low-Temperature Doping of Lithium Niobate for Active Waveguides Application**

Low temperature doping procedures are used to fabricate erbium doped annealed proton exchanged waveguides in X-, Y- and Z-cuts lithium niobate. The doping process occurs in melts of nitrates containing 10 wt. % of erbium

nitrate at 350 °C. Under such conditions X-cuts contained up to 10 wt. % of Er in the waveguiding layer in spite of Y- and Z-cuts, where the erbium content was much lower. Such waveguides can be utilized in optical amplifiers.

10.07 MODELOVANIE VPLYVU HUSTOTY SUSPENZIE A VELKOSTI ČASTÍC NA PROCES ELEKTROLYTICKÉHO POKOVANIA PRÁŠKOV

**LADISLAV LUX^a, MIRIAM GÁLOVÁ^b
a RENÁTA ORIŇÁKOVÁ^b**

^aKatedra chémie HFTU, Letná 9, 042 00 Košice,

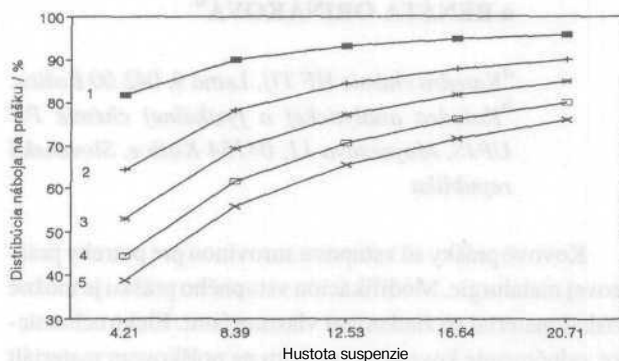
^bKatedra analytickej a fyzikálnej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 04154 Košice, Slovenská republika

Kovové prášky sú vstupnou surovinou pre potreby práškovej metalurgie. Modifikáciou vstupného prášku je možné získať materiál so žiadanými vlastnosťami. Elektrochemické vylučovanie kovového povlaku na práškovom materiáli je proces, ktorý poskytuje najhomogénnejší produkt. Dá sa uskutočniť vo vlnose, t.j. v stave suspenzie. Tento proces je známy v elektrochémii ako „elektrolýza vo fluidnom lôžku“. Elektrolýza vo fluidnom lôžku sa používa na získanie drahých kovov z roztokov o nízkej koncentrácii, na odstránenie kovov z roztokov odpadových vôd a pod. Použitie elektrolýzy na povlakovanie práškových materiálov bolo zatiaľ v literatúre málo známe. V našom laboratóriu sme preskúmali proces elektrolytického vylučovania Ni povlaku na rôzne aktivovaný Fe prášok². Bol tiež vypracovaný model zmien povrchu tuhej elektródy v dôsledku kontaktu s práškovými časticami³.

V predkladanej práci sa študoval vplyv hustoty suspenzie prášku v elektrolyte a veľkosti častíc na priebeh elektrolýzy. Bol vyvinutý model, ktorý predpokladá existenciu monodisperzných sférických častíc o rozmere rovnom strednému rozmeru častíc danej frakcie v suspenzii s elektrolytom. Rozdelenie náboja medzi povrch tuhej katódy a práškových častíc pohybujúcich sa v tzv. činnom objeme elektrolýzera³ je dané pomerom povrchov. Táto distribúcia je znázornená na obrázku 1 pre rôzne frakcie práškového Fe. Na jej základe bol vypočítaný teoretický obsah Ni na Fe časticiach. Experimentálna verifikácia modelu sa uskutočnila na chemicky aktivovanom Fe prášku v rozsahu

veľkosti 0-160 μm rozdeleného do piatich zrnitostných frakcií. Hustota suspenzie bola vyjadrená ako tzv. faktor zaplnenia tuhú fázou ($1-\epsilon$), hodnoty sa pohybovali od 0,004 do 0,021. Sledovaným parametrom bolo množstvo Ni vylúčeného na práškových časticach. Teoretické a experimentálne namerané závislosti majú zhodný priebeh; nízku účinnosť vylučovania na prášku je možno pripísať inhibičnému efektu, ktorý je spôsobený vznikom hydroxokomplexov Ni a Fe na elektrolyzovaných povrchoch v dôsledku nárastu pH v priebehu elektrolýzy.

Zistené závislosti môžu mať všeobecnú platnosť pri procesoch elektrochemického vylučovania na práškovom podklade.



Obr. 1. Teoretická distribúcia náboja medzi tuhú katódu a práškové častice pre rôzne hustoty suspenzie. Stredná veľkosť zrna: krivka 1 - 20, 2 - 50, 3 - 80, 4 - 112,5, 5 - 142,5 μm

LITERATÚRA

1. Grant VEGA č. 1/3226/96.
2. Gálová M., Lux L., Dudrová E., Stašková R.: *Trans. Techn. Univ. Košice No 3/4*, 185 (1994).
3. Lux L., Stašková R., Gálová M.: *Acta Chim. - Models in Chemistry 133*, 115(1996).

L. Lux^a, M. Gálová^b and R. Oriňáková^b (*^aDepartment of Chemistry, Technical University, Košice, ^bDepartment of Physical and Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovak Republic*): **Modeling of the Influence of Both Suspension Density and Particle Size upon the Electrochemical Process of Powders Coating**

Theoretical calculations of the amount of Ni coating on Fe powder particles is based on the assumption of distribution of charge between the surface of the solid cathode and that of powder particles present in the working volume of the electrolyte. The course of theoretical and experi-

mental curves is identical. The efficiency of the process on particles is however rather low due to the inhibition of the coating by the hydroxocomplexes formed during electrolysis.

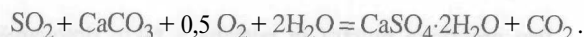
10.08 CHARAKTERIZÁCIA REAKTIVITY VÁPENCOV Z HLADISKA ICH VHODNOSTI PRE MOKRÝ ODSÍROVACÍ PROCES¹

PAVEL FELLNER

a VLADIMÍR KHANDL

Katedra anorganickej technológie, CHTF STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Pri mokrom odsírovacom procese dymových plynov² je možné celkovú chemickú reakciu popísať rovnicou



Pri návrhu reaktora je potrebné kvantifikovať vplyv použitého vápenca na kinetiku uvedenej reakcie. Okrem chemickej analýzy vzoriek vápencov sa realizovali tieto stanovenia ich reaktivity:

- Stanovenie stupňa konverzie vápenca pri pridávaní kyseliny siričitej tak, aby sa pH reakčnej zmesi udržiavalo na konštantnej hodnote 5. Teplota zmesi bola 55 °C. Toto meranie sa okrem nášho laboratória realizovalo tiež v analytickom laboratóriu TESO® (cit. ³).
- Kalorimetrické stanovenie reakčného tepla pri pridávaní kyseliny siričitej (0,5 M a 1 M) k vodnej suspenzii vápenca.
- Sledovanie zmeny pH systému pri pridávaní 1 M kyseliny sírovej k suspenzii vápenca (2 g v 60 ml vody). Pridávanie sa realizovalo jednak jednorázovo, jednak v 1 ml dávkach v minútových časových intervaloch.
- Ortuťovým porozimetrom sa stanovila distribúcia veľkosti pórov vápencov.

Zistilo sa, že reaktivitu suspenzie vápenca s kyselinou siričitou možno popísať vzťahom:

$$t = a_0 + a_1 (1-x)^{1/3} + a_2 (1-x)^{2/3} + a_3 (1-x),$$

kde t je čas potrebný pre dosiahnutie stupňa konverzie x . Je zrejmé, že konštanta a_0 zodpovedá času, za ktorý zreaguje

všetok vápenec ($x = 1$). Príklady výsledkov sú uvedené v tabuľke I. Štvorec regresného koeficienta je vo všetkých prípadoch vyšší ako 0,998.

Ukazuje sa, že je významná korelácia medzi reaktivitou vápenca a jeho porozitou. Ukazuje sa tiež, že výsledky merania reaktivity vápenčov s kyselinou sírovou sú v dobrej korelácii so štúdiom konverzie suspenzie vápenca realizované s kyselinou siričitou. Merania realizované s kyselinou sírovou sú rýchlejšie a sú experimentálne menej náročné.

Tabuľka I

Vzorka (lokálna)	a_0	a_1	a_2	a_3
Gombasek	180,22	-279,58	102,25	0
Margecany	408,40	-1074,74	941,47	-274,81
Tisovec	888,36	-2750,91	2884,42	-1021,85
Žirany	644,41	-1839,68	1808,32	0
Rohožník	1175,81	-2482,57	1312,68	0

LITERATÚRA

1. Grant č. 95/5195/204.
2. Idemura H., Kanai T., Yanagioka H.: Chem. Eng. Prog. 74, 46(1978).
3. Analytická laboratoř TESO®, Oldřichova 25, 128 00 Praha 2.

P. Fellner and V. Khandl (*Department of Inorganic Technology, Slovak University of Technology in Bratislava*): **Characterization of the Reactivity of Limestone for Wet Flue Gas Desulfurization**

Kinetics of the reaction of water suspension of limestone with the solutions of sulphurous or sulphuric acid was investigated. The obtained data are treated using a mathematical model. It is shown that there is a good correlation between the reactivity of limestone and its porosity.

10.09 VZNIK SEKUNDÁRNÍHO $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ A VOLNÉHO CaO V OHNIVZDORNÝCH MALTÁCH NA BÁZI BEZSÁDROVCOVÉHO CEMENTU

VÁCLAV ŠEVČÍK
a FRANTIŠEK ŠKVÁRA

Ústav skla a keramiky VŠCHT, Technická 5,
160 00 Praha 6

Jednou z perspektív bezsádrovcového cementu je jeho modifikace pomocí aktivních přísad pro použití v ohnivzdorných maltách. V rámci širšího výzkumu bezsádrovcového portlandského cementu (ve kterém je sádrovcový regulátor tuhnutí nahrazen směsí ligninsulfonátu sodného s uhlíkatým sodným) bylo sledováno chování samotného zatvrdlého bezsádrovcového cementu po výpalu na teploty v rozmezí $105\text{ }^\circ\text{C}$ – $1200\text{ }^\circ\text{C}$. U vypáleného zatvrdlého bezsádrovcového cementu byl prostřednictvím RTG difrakční analýzy zjištěn rozpad hlavního slínkového minerálu alitu $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) za vzniku sekundárního belitu $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S). Tento jev je spojen se vznikem volného CaO , jehož přítomnost je v zárobonu nežádoucí.

Struktura bezsádrovcového portlandského cementu v závislosti na teplotě byla sledována pomocí rentgenové difrakční analýzy. Experimentální výsledky jsou vidět na níže uvedených obrázcích 1, 2, 3 (tři detaily rentgenových spekter). Na obrázcích jsou vidět nejvýznamnější difrakční linie hlavních slínkových minerálů C_3S , C_2S a nejsilnější linie CaO .

Na obr. 1 vidíme píky C_3S ($0,2181\text{ nm}$) a C_2S ($0,2189\text{ nm}$). Píky jsou v částečné superposici a difrakční úhly jsou posunuty pouze o 8 desetitisícin nanometru. Zobrazení v této podobě umožnil digitální záznam a program Difpatan. Na obrázku je vidět, že intenzita C_2S při teplotě výpalu nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ prudce stoupá a nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se potom stabilizuje. Zároveň s tímto dějem dochází k poklesu intenzity C_3S (pík vpravo). Již tento výsek spektra vede tedy k domněnce, že C_3S se u vypálených vzorků po výpalu nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ rozpadá na C_2S a CaO .

Rozpadu hlavního slínkového minerálu C_3S (allitu) u vypálených zatvrdlých past bezsádrovcového cementu nasvědčují i píky samostatného C_3S a CaO , tak jak je vidíme na obr. 2 a 3.

Na obrázku vlevo vidíme detail samotného C_3S , jehož intenzita se při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ výrazně snižuje

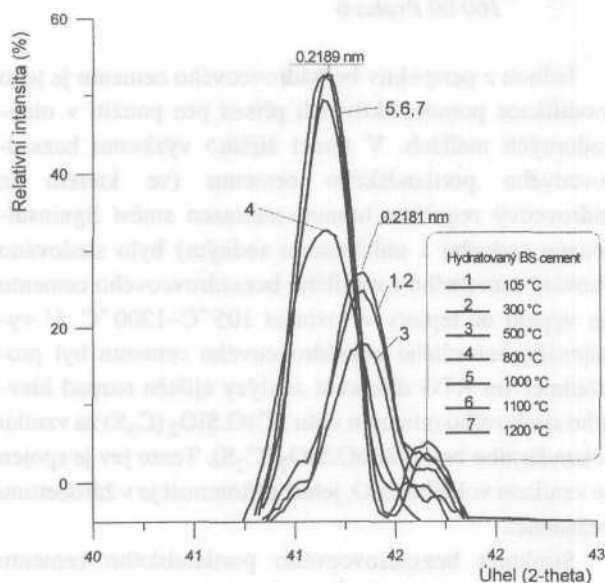
a po výpalu na 1000 °C pík C_3S úplně mizí. Poslední spektrum ukazuje, že intenzita CaO po výpalu mezi teplotami výpalu 800 a 1000 °C dále stoupá. U píku CaO tedy dochází k dodatečnému nárůstu intenzity při teplotě výpalu nad 1000 °C.

Z těchto výsledků je zřejmé, že u bezsádrovcového cementu dochází po výpalu nad teplotu 1000 °C k rozpadu hlavního slídkového minerálu C_3S na C_2S a CaO. Praktic-

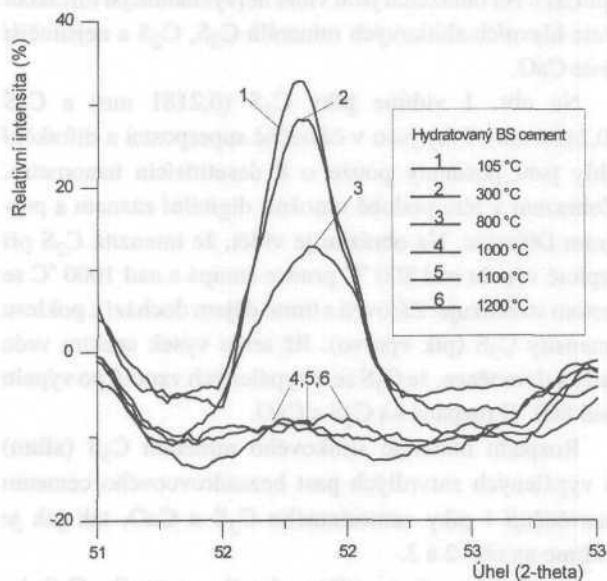
kým důsledkem rozpadu C_3S jsou přitom nejenom strukturní změny v žárobetonu, ale i dodatečný vznik nežádoucího volného vápna (nebezpečí zpětné hydratace, nižší odolnost proti korozi) a to především po prvním výpalu bezsádrovcového portlandského cementu.

V. Ševčík and F. Škvára (Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Prague): Formation of Secondary $2CaO.SiO_2$ and Free CaO in Refractory Mortars on the Basis of Gypsum-Free Cement

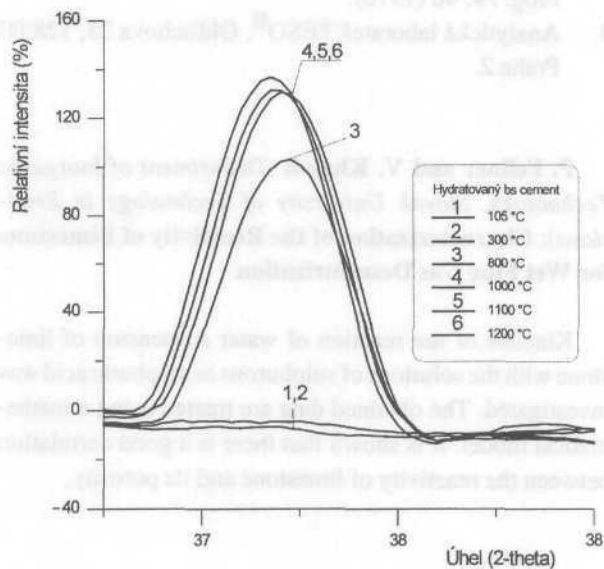
Hardened gypsum-free cement paste was exposed to elevated temperatures (105-1200 °C) and studied by RTG diffractometry. From experimental results it is concluded, that residual C_3S decomposes itself forming C_2S and free CaO. The reasons and effects of this process are also discussed.



Obr. 1. Detail RTG difraktogramu $3CaO.SiO_2$ (0,2181nm) a $2CaO.SiO_2$ (0,2189nm)



Obr. 2. Detail RTG difraktogramu. Pík $3CaO.SiO_2$ (0,1764 nm)



Obr. 3. Detail RTG difraktogramu. Pík CaO (0,2045 nm)

10.10 POROVNANIE VLASTNOSTÍ NÍZKO-ENERGETICKÝCH CEMENTOVÝCH SLINKOV SPRACOVANÝCH METÓDOU „MDF“¹

PAVOL ZIMERMANN, LUBICA
GÁLIKOVÁ a MILAN DRÁBIK

Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská
cesta, 842 36 Bratislava, Slovenská republika

Cement-polymérne kompozity sú zaujímavé po viac rokov, v zásade ako potenciálne materiály pre špecializované technológie. MDF cement je polymér-cementový kompozit na mikro- a nanometrickej úrovni. V MDF materiáloch reagujú polymér a cement synergicky a vytvárajú zaujímavú mikroštruktúru, polymér ovplyvňuje o. i. viskozitu. Pre takéto materiály je charakteristické: Pomer pevnosti v tlaku ku pevnosti v ohybe je len 2:1, zatiaľ čo v iných kompozitoch je 5:1 až 10:1. Optimálna kombinácia je kalcium aluminát cement a polyvinyl alkohol, zvyšuje sa však aj záujem o iné zloženie reaktantov².

Spoločným znakom MDF materiálov sú interakcie na atomárnej resp. subčasticovej úrovni, ktoré dávajú materiálom niektoré vlastnosti typické pre keramiku, z čoho je aj pojem chemicky viazané keramické materiály. Pre

MDF materiály je zaujímavé, že chemicky viazaná keramika je odvodená od sieťovania na atomárnej úrovni. Podstata pojmu „chemicky viazaná keramika“ všeobecne^{2,3}: Dochádza ku spájaniu zrn reaktantov pri teplotách nižších, ako to vyžadujú keramické technológie, vznikajúce produkty sú bez makroskopických defektov. Interakcie za daných podmienok syntéz dávajú predpoklad vzniku chemických väzieb medzi atómami reagujúcich zložiek, čo má dominantný vplyv na horezmienené charakteristiky.

Syntézy modelových MDF vzoriek: Boli použité slinky Procelia a Ceva, syntetizované v poloprevádzkových podmienkach⁴. Sú príkladom nízkoenergetických cementov s výrazne zníženým obsahom alitu. Rtg. fázová analýza potvrdila v slinkoch prítomnosť nasledovných slinkových minerálov - C₂S, C₄A₃S a C₄AF, slinok Procelia obsahuje aj sádrovec primiešaný po výpale. Tieto slinky boli homogenizované s 5 a s 10 hm. % hpmc. Okrem hpmc sa testoval aj 40 %-ný vodný roztok polyfosfátu sodného (poly P), v množstve zodpovedajúcom 5 hm. % sušiny poly P. Po homogenizácii s hpmc bol ku slinkom pridaný plastifikátor glycerol (1-2 kvapky), vodný súčiniteľ v/s = 0,2 sa dosiahol prídavkom príslušného množstva destilovanej vody. Počas syntéz s poly P je v/s zabezpečený objemom rozpúšťadla, použitie plastifikátora sa nemení. Starostlivým rozotretím sa simuluje „twin-roll“ spracovanie, po ktorom nasleduje tabletovanie pod tlakom 5 MPa po doby 0,5; 1; 5 hod., v prípade vzoriek slinku Ceva s poly P boli časy tabletie

Tabuľka I

Porovnanie vlastností slinkov spracovaných metódou MDF

Polymér	Sušenie po synt.		SLINOK	
			CEVA	PROCELIA
5 % HPMC	ihneď	TG[hm %]; DTA [°C] RH = 52 %/RH = 100 %	-6 %, -7 %; 320 * 1,35 ± 0,2 / 8,70 ± 0,7	-8 %, -5 %, -5 %; 200, 300 * 1,77 ± 0,6 / 10,68 ± 0,3
	24 hod.	TG[hm %]; DTA [°C] RH = 52 %/RH = 100 %	-6 %, -7 %; 200, 320 * 0,67 ± 0,12 / 6,52 ± 0,7	-8 %, -10 %, -4 %; 280 * 1,20 ± 0,3 / 10,28 ± 0,6
10 % HPMC	ihneď	TG[hm %]; DTA [°C] RH = 52 %/RH = 100 %	-12 %, -11 %; 320 * 1,47 ± 0,3 / 10,60 ± 1,0	-8 %, -9 %, -5 %; 200, 300 * 1,72 ± 0,2 / 10,80 ± 1,4
	24 hod.	TG[hm %]; DTA [°C] RH = 52 %/RH = 100 %	-10 %, -12 %; 200, 320 * 1,00 ± 0,2 / 9,00 ± 1,5	-8 %, -10 %, -7 %; 300 * 1,39 ± 0,5 / 10,80 ± 2,3
Poly P	ihneď	TG[hm %]; DTA [°C] RH = 52 %/RH = 100 %	-8 %, -4 %; 200, 330 * 2,83 / 3,23	-3 %, -6 %, -4 %, -1 %; 200, 300 * 2,00 ± 0,5 / 6,45 ± 1,3
	24 hod.	TG[hm %]; DTA [°C] RH = 52 %/RH = 100 %	-6 %, -3 %, -1 %; 210, 320 * 2,61/2,95	-8 %, -5 %, -7 %; 200, 300 * 1,74 ± 0,3 / 4,57 ± 1,2

* Uvádza sa nárast hmotnosti [%] pri daných relatívnych vlhkostiach

1; 3 a 5 hod. Po tabletácii sa vzorky sušili pri $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ihneď po syntéze a 24 hod. po syntéze.

Metódy charakterizácie: Na charakterizovanie materiálov boli ťažiskovo použité vzorky s časom tabletácie 1 hod. Vzorky boli študované metódami rtg. fázovej analýzy (pri laboratórnej teplote) a termickej analýzy (od laboratórnej teploty do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bola taktiež stanovená aj odolnosť voči vlhkosti pri R. H. = 52 % a 100 % (zmeny hmotnosti a fázového zloženia v priebehu expozície vzoriek v prostredí s danou vlhkosťou).

Výsledky poukazujú na všeobecne dobrú spracovateľnosť študovaných zmesí metódou MDF. Niektoré charakteristické detaily o vlastnostiach vznikajúcich materiálov sú sústredené v tabuľke I, z týchto najpozoruhodnejšie sú:

- Odklad sušenia (24 hod po odtlakovaní) zabezpečuje vyššiu termickú stabilitu zosieťovaného materiálu a zvyšuje aj odolnosť voči vlhkosti pri oboch hodnotách R. H. prostredia. Tieto fenomény možno považovať za dôsledok dotvorenia sietí, vznik ktorých je iniciovaný tlakom aplikovaným počas primárnej interakcie.
- Termoanalytické charakteristiky primárnych produktov s hpmc resp. poly P nevykazujú podstatné rozdiely, vplyv poly P sa prejavuje pri expozícii vzoriek vo vlhkom prostredí (negatívne pri R.H. = 52 %, pozitívne pri R.H. = 100 %).

- Hodnoty nárastu hmotností pri R.H. = 100 % prakticky nezávisia od typu slinku, sú však výrazne ovplyvnené prítomným polymérom.

LITERATÚRA

1. Projekt Slovenskej grantovej agentúry VEGA 2070.
2. Young J. F., ve sborníku: *Proc. of MAETA Workshop*, str. 1.Sakata 1996.
3. Drábik M. a kol., ve sborníku: *Termanal*, str. 157. Stará Lesná 1994.
4. Sharp J. H. a kol.: *Progress Report No. 2, Project Copernicus CT 94-0105*.

P. Zimermann, L. Gáliková and M. Drábik (*Institute of Inorganic Chemistry SASci, Bratislava, Slovak Republic*): **Comparison of the Properties of Low-Energy Cement Clinkers Exposed to the „MDF” Process**

Studied mixtures of low-energy clinkers, hpmc and poly P exert appropriate MDF processibility. Crucial atomic cross-links have been detected thremoanalytically. Duration of pressure together with method of drying promote a maturation of the cross-links and affect the stability and moisture resistance of the probes.

Tabuľka I
Porovnanie vlastností slinkov spracovaných metódou MDF

Príprava	24 hod. po expoz.	10 d. po expoz.	24 hod. po expoz.	10 d. po expoz.
1. s hpmc	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)
10. s hpmc	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)
Poly P	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	límy RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)
	24 hod. RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	24 hod. RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	24 hod. RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)	24 hod. RI = 22.9RH = 100.0 TDM (P) DTA (C)

11.01 VÝBĚR KATALYZÁTORU PRO HYDROGENACI ACENAFTENU

JIRÍ HANIKA^a, KAREL SPORKA^a, PETR MACOUN^b a VLADIMÍR KYSILKA^b

^aVŠCHT Praha, 166 28 Praha 6, ^bLACHEMA a.s. Brno, 621 33 Brno

Předložená studie byla zaměřena na nalezení vhodného katalyzátoru a reakčních podmínek pro hydrogenaci acenaftenu na tricyklo[7,3,0,0^{2,6}]dodekan, který je vhodným meziproduktem pro syntézu 1,3-dimetyladamantanu¹. Ten má široké uplatnění pro přípravu antivirových a antimikrobiálních preparátů, radioprotektorů. Hydrogenace acenaftenu (ACN) byla studována v některých pracech, viz např.²⁻⁸, podle použitého katalyzátoru a reakčních podmínek byly získány různé směsi stereoisomerů tricyklododekanu. Surovinová základna pro výchozí acenaften je založena na zpracování černouhelného dehtu. Rektifikační dělení pracího oleje dehtu je instalováno v a.s. DEZA Valašské Meziříčí^{9,10}. Acenaften představuje v pořadí desátou nejvíce zastoupenou sloučeninu v černouhelném dehtu a proto moderní jednotky při jeho destilaci produkují přímo acenaftenovou frakci (b.v. 260-285 °C), ve které je obsaženo až 40 % acenaftenu. Tato frakce představuje celkem asi 3 % destilovaného dehtu. Acenaften lze izolovat také krystalizací z pracího oleje¹⁰. V závodě DEZA se v současné době může izolovat více než 600 tun acenaftenu v čistotě 99 %. V této studii byly použity komerční katalyzátory firem Leuna, Engelhard, Doduco a CHZ Litvínov, které jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
Seznam použitých katalyzátorů

Označení katalyzátoru, výrobce	Forma [mm]	Složení
6524 Leuna (SRN)	tablety 5x5	Ni-NiO/Al ₂ O ₃
6542 Leuna (SRN)	tablety 5x5	Ni-NiO-Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
51-U-12 (Čirčik) Rusko	tablety 5x5	NiO-Cr ₂ O ₃
99830 Engelhard(USA)	kuličky 3,5	1 % Ru/Al ₂ O ₃
CHEROX 4100 Chemopetrol	prášek	3 % Pd/C
Actimet"C" Doduco (SRN)	prášek	Ra-Ni

Tabletované katalyzátory byly před použitím rozdrobeny a pro hydrogenace byla použita frakce menší než 0,18 mm. Hydrogenace byla prováděna v diskontinuálním, promíchávaném nerezovém autoklávu za podmínek uvedených v tabulce II. Výběr katalyzátoru pro hydrogenaci acenaftenu na perhydroacenaften byl zaměřen především na niklové nosičové katalyzátory, ale byly odzkoušeny i katalyzátory na bázi palladia a ruthenia. Porovnání vlastností katalyzátorů je provedeno v tabulce II na základě středních reakčních rychlostí a konečného složení produktu. Výběr katalyzátoru byl prováděn při teplotě 180 °C a tlaku 8 MPa. Zpracováním výsledků pokusů byla určena střední reakční rychlost, odpovídající průměrné teplotě a tlaku, měřených během hydrogenace. Z výsledků, získaných při různém tlaku vodíku bylo potvrzeno, že střední reakční rychlost je přímo úměrná parciálnímu tlaku vodíku a tedy reakční řád vzhledem k této reakční složce je jednotkový. V dalších experimentech byla zjištěna dobrá životnost katalyzátoru Leuna 6524, byl posouzen vliv teploty reakce na rychlost hydrogenace a určena zdánlivá aktivační energie 17 kJ.mol⁻¹. Tato hodnota je v souladu s jinými hydrogenacemi nenasycených látek v kapalně fázi.

Tabulka II
Reakční rychlost a složení produktu hydrogenace acenaftenu; tlak 8 MPa

Katalyzátor	Teplota [°C]	Reakční rychlost [mol.min ⁻¹ g _{kat} ⁻¹]	Složení produktu [%]				
			A	B	C+D	E	ACN
Leuna 6524	169	0,0013	10	8	23	59	0
Leuna 6542	170	0,0007	8	6	21	65	0
Čirčik 51U12	180	> 0,0003	5	2	28	33	32
Actimet RaNi	141	0,0010	4	3	8	85	0
Engelhard Ru	152	0,0006	0	0	4	96	0
CHEROX 4100	108	0,0020	35	16	30	19	0

Identifikace látek vznikajících při hydrogenaci acenaftenu byla provedena při experimentu, kde byl použit niklový katalyzátor Leuna 6524. Experiment byl proveden při střední teplotě 167,5 °C a tlaku 8,0 MPa. Z naměřených hmotnostních spekter jednotlivých produktů (A až E) lze jednoznačně říci, že všechny látky mají stejnou molekulovou hmotnost 164 a jsou to stereoisoméry tri-

cyklo[7,3,0,0₂^{2,6}]dodekanu (perhydroacenaftenu). Z těchto produktů hydrogenace se podařilo přesně určit pouze stereoizomér označený E, kterého vzniká nejvíce a má konfiguraci *trans-syn-trans*. U ostatních stereoizomérů nebyly k dispozici standardní spektra, jedná se zřejmě o konfigurace *cis-anti-cis*, *cis-anti-trans*, *trans-anti-trans*, *cis-syn-cis*. Skutečnost, že látka označená jako E je *trans-syn-trans* perhydroacenaften bylo potvrzeno i experimentem hydrogenace acenaftenu na rutheniovém katalyzátoru, kde podle literatury vzniká převážně tento izomér. Na základě experimentálních výsledků, provedených v rámci této studie se ukázalo, že hydrogenace acenaftenu je proveditelná na běžných niklových katalyzátorech. Lze říci, že je možné k praktické aplikaci doporučit použití katalyzátoru Leuna 6524, který je dostatečně aktivní a při použití acenaftenu stejné čistoty, má tento katalyzátor také dostatečnou životnost a lze jej tedy opakovaně použít. Předložené výsledky laboratorního výzkumu byly poloprovozně ověřeny v a.s. Lachema Brno.

LITERATURA

1. Johnston D. E., McKervey M. A., Rooney J. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2798 (1971).
2. Schneider A., Warren R. W., Janoski E. J.: *J. Org. Chem.* 31, 1617 (1966).
3. Katti S. S., Gates B. C., Grandy D. W., Youngless T., Petrakis L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1767 (1988).
4. Rosal R., Diez F. V., Sastre H.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1007 (1992).
5. Landa S., Vaněk J., Hála S., Podroužková B.: *ČS pat.* 144207 (1971).
6. Litvin E. F., Frejdlin L. Ch., Gurskij R. N., Jaščunskij V. G., Istratova R. V., Presnov A. P.: *SSSR pat.* 609747 (1978).
7. Litvin E. F., Frejdlin L. Ch., Gurskij R. N., Istratova R. V., Presnov A. P.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 7979,2441.
8. Naruse Y., Suzuki T. (Kawasaki Steel Co.): *Europ. Pat. Appl.* 253971 (1988).
9. Vymětal J., Novrocíková M., Fryčka J.: *Chem. prům.* 38, 133(1988).
10. Vymětal J., Chvátal I.: *Chem. prům.* 43, 150 (1993).

J. Hanika^a, K. Sporka^a, P. Macoun^b and V. Kysilka^b (^a*Institute of Chemical Technology, Prague,* ^b*Lache-*

ma a.s. Brno): Catalyst Selection for Acenaphtene Hydrogenation

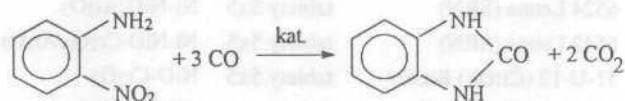
Different industrial catalysts for acenaphtene hydrogenation in liquid phase were tested for activity and stereoselectivity with respect to the product - tricyclo[7,3,0,0^{2,6}]dodekan which is the key compound for the 1,3-dimethyladamantane synthesis. The typical reaction conditions for the successful hydrogenation are as follows: temperature 140-180 °C, pressure 5-8 MPa, nickel on γ -alumina catalyst. The reaction order with respect to hydrogen is equal 1, the observed activation energy is 17 kJ.mol⁻¹.

11.02 PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU MECHANIZMU REDUKTÍVNEJ KARBONYLÁCIE A KARBONYLAČNEJ REDUKCIE NITROAROMÁTOV NA NOVOM KATALYTICKOM SYSTÉME

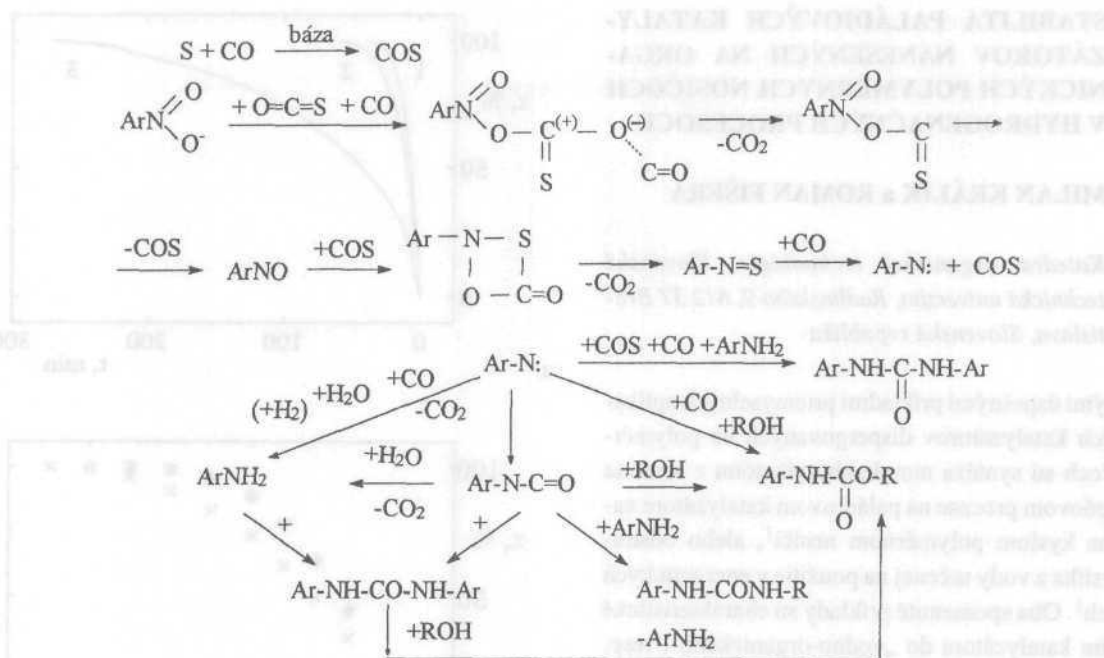
VENDELÍN MACHO a MILAN KRÁLÍK

Katedra organickej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Reduktívnu karbonyláciou nitrobenzenu oxidom uholnatým za prítomnosti alkanolov na alkyl-N-fenylkarbamáty na katalytickom systéme tvorenom sírou, resp. nízkomolekulovou zlúčeninou síry, v zásaditom prostredí a prítomnosti zlúčenin paťmocného vanádu¹, sme preukázali, že zo skúmaných sírych zložiek je sirovodík a najmä karbonylsulfid rádo vo účinnnejší ako elementárna síra. Podobný rozdiel v účinnosti jsme zistili aj pri reduktívnej karbonylácii nitrobenzenu s anilínom a oxidom uholnatým na N,N'-difenylmočovinu², i pri intramolekulovej reduktívnej karbonylácii *o*-nitroanilínu na 2(377)-benzimidazolón (*o*-fenylén močovina)³:



Pri karbonylačnej redukcii nitroaromátov, napr. nitrobenzenu s oxidom uholnatým na anilín⁴ je situácia podobná



Obr. 1. Reakčná schéma tvorby produktov pri reduktívnej karbonylácii a karbonylačnej redukcii nitroaromátov

a navyše reakcia prebieha aj bez prímiesí vanádu. Analogická situácia je aj v prípade karbonylačnej redukcii nitrofenolov na aminofenoly⁵. V týchto reakciách bol hmotnostný pomer katalytickej aktivity sírných zložiek takýto: S : CS₂ : Na₂S : H₂S : COS = 1 : 1,2 : 2,5 : 10 : 11. Vysoká aktivita COS vedie k domnienke, že táto forma sírnej zlúčeniny je priamo zapojená do katalytického procesu. Prenos CO sa tak deje cez COS, pričom zásadité prostredie umožňuje hlavne tvorbu COS a zlúčenina päťmocného vanádu zasa na transfér elektrónov. V tomto zmysle bola navrhnutá reakčná schéma, ktorá je na obr. 1. V závislosti od prostredia, aromatická nitrozlúčenina sa môže reduktívne karbonylovať až karbonylačne redukovať na aminozlúčeninu, môžu sa tvoriť alkyl-N-fenylkarbamáty (ArNHCOOR), substituované močoviny Ar-NH-CO-NH-Ar, až arylamíny.

LITERATÚRA

1. a) Macho V., Morávek Š., Ilavský J.: Chem. Papers 43, 263 (1991); b) Macho V., Vojček L., Schmidtová M., Terlandová J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 57, 2605 (1992).

2. Macho V., Králík M., Halmo F.: J. Mol. Catal. A: Chemical 709, 119(1996).
3. Macho V., Králík M., Bojsová E.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 325 (1997).
4. Macho V., Vojček L., Schmidtová M., Haruštiak M.: J. Mol. Catal. 88, 177 (1994).
5. Macho V., Kučera M., Králík M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 514 (1995).

V. Macho and M. Králík (Department of Organic Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic): A Contribution to the Study of Mechanism of the Reductive Carbonylation and Carbonylative Reduction of Nitroaromatics over a New Catalytic System

A reaction scheme of the reductive carbonylation and carbonylative reduction utilising a sulfur based catalytic system has been suggested going from previous experimental materials¹⁻⁵ and theoretical concept. A nitrocompound may be reduced to amino compound (in the presence of water), or alkyl-N-phenyl carbamate is formed (in the presence of alkanols), or substituted ureas occur in the presence of amines.

11.03 STABILITA PALÁDIOVÝCH KATALYZÁTOROV NANESENÝCH NA ORGANICKÝCH POLYMÉRNÝCH NOSIČOCH V HYDROGENAČNÝCH PROCESOCH

MILAN KRÁLIK a ROMAN FIŠERA

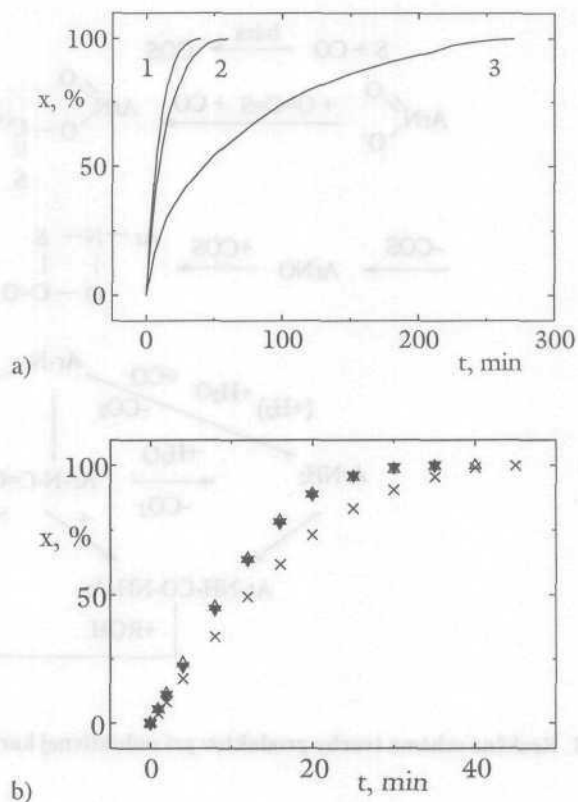
Katedra organickej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Typickými úspešnými príkladmi priemyselných aplikácií kovových katalyzátorov dispergovaných na polymérnych nosičoch sú syntéza metylizobutylketónu z acetónu v jednostupňovom procese na paládiovom katalyzátore nanesenom na kyslom polymérnom nosiči¹, alebo odstraňovanie kyslíka z vody určenej na použitie v energetických zariadeniach¹. Oba spomenuté príklady sú charakteristické umiestnením katalyzátora do „vodno-organického“, resp. „vodného“ prostredia, ktoré zaručuje dobré napučanie hydrofilného polymérneho nosiča a tým dobrú prístupnosť jeho vnútorného priestoru². Ďalším spoločným znakom je prítomnosť vodíka v reakčnom systéme, ktorý je potenciálnym reaktantom aj pre uhľovodíkové reťazce, z ktorých sa skladá polymer.

V našich predchádzajúcich prácach³ sme sa podrobne zaoberali syntézou nových polymérnych nosičov, spôsobom prípravy kovových dispergovaných katalyzátorov a charakterizovaním tak nosičov ako aj katalyzátorov. V ďalšej etape práce sme detailnejšie skúmali vplyv podmienok na katalytickú aktivitu. Obr. 1 dokumentuje zmeny katalytickej aktivity katalyzátorov vystavených účinku vodíka vo vode a metanole pri rôznej teplote a rôznom tlaku. Ukázalo sa, že za miernych podmienok sú tieto katalyzátory v hydrogenačných procesoch pomerne stále, avšak, pri zvýšenej teplote (nad 50 °C) dochádza k pomerne rýchlej dezaktivácii. Tieto zmeny vysvetľujeme na základe výsledkov inverznej sterickéj vylučovacej chromatografie⁴, ktorá ukázala na postupnú degradáciu polyméru v hydrogenačnom procese, ktorá je priamo úmerná tlaku vodíka a exponenciálne sa zvyšuje s teplotou.

LITERATÚRA

1. Wagner R., Lange P. M.: *Erdöl, Erdgas, Kohle* 105, 414(1989).
2. Švec F.: *Polymérní katalyzátory*. Academia, Praha 1987.



Obr. 1 Konverzia (x) cyklohexénu na Pd/DOWEX katalyzátoroch v závislosti od času. Častice nosiča 100-50 mesh (0,16–0,32 mm), 4 % mol. sieťovanie, 0,5 hmotn. % Pd v suchom katalyzátore, vsádzkový reaktor, 6 ml 1 M roztok cyklohexénu v metanole, 64 mg katalyzátora, 25 °C, 0,5 MPa. a) 1 - katalyzátor po redukcii vodíkom 1,5 MPa, 50 °C, 1 h; 2 - katalyzátor po 4 h v metanole, tlaku vodíka 1 MPa, 50 °C, 3 - katalyzátor po 4 h vo vode, 1 MPa, 100 °C. b) T - katalyzátor po redukcii; A - katalyzátor po 6 h v metanole, 0,25 MPa, 25 °C; x - katalyzátor po 6 h v metanole, 0,5 MPa, 50 °C.

3. (a) Kralik M., Hronec M., Lora S., Palma G., Zecca M., Biffis A., Corain B.: *J. Mol. Catal. A: Chemical* 97,145 (1995); (b) Biffis A., Corain B., Cvengrosova Z., Hronec M., Jerabek K., Kralik M.: *Appl. Catal. A: General* 742, 327 (1996).
4. Jeřábek K., in: *ACS Symposium Series No. 635* (Potschka M., Dubin P. L., ed.), 0097-6156/96/0635-0211, ACS, 1996.

M. Králik and R. Fišera (*Department of Organic Technology, Slovak University of Technology, Bratislava,*

Slovak Republic): The Stability of Palladium Catalysts Supported over Organic Polymers in Hydrogenation Processes

Catalytic tests together with an ISEC characterisation are reported on palladium catalysts supported over DO-WEXes (4 mole % crosslinked). The stability of catalysts under low pressure of hydrogen (up to 0.5 MPa) and ambient temperature is demonstrated. If higher pressure of hydrogen and higher temperatures are applied (more than 50 °C), hydrogenolysis of the support occurs, which results in lowering of the catalyst activity.

11.04 VANÁDO-FOSFOREČNÝ KATALYZÁTOR MODIFIKOVANÝ ZINKOM ALEBO CÉROM

FRANTIŠEK KALAVSKÝ, MILAN BRUTOVSKÝ, KATARÍNA REIFFOVÁ, ADAM KOŠTURIK a DANIELA KLADEKOVÁ

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PFUPJŠ Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika

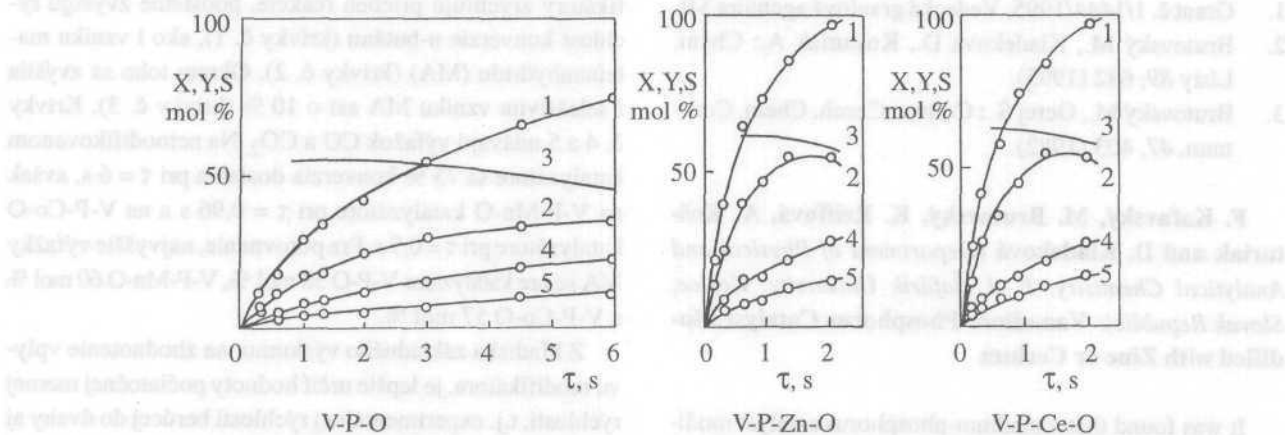
Modifikované vanádo-fosforečné katalyzátory sú najperspektívnejšie na parciálnu oxidáciu n-butánu (C₄ frakcie uhľovodíkov) na maleinánhydrid (MA)^{1,2}. Modifikátory, vo forme tuhého roztoku³, podstatne zlepšujú katalytické vlastnosti. Koncentrácia, do mriežky katalyzátora zavede-

ného katiónu, je v atómovom pomere M:V = 0,2, základné zložky v pomere P:V = 1,2. Prezentované katalytické parametre sú získané pri teplote 470 °C, koncentrácia n-butánu v zmesi bola 1,35 obj. % a katalyzátory boli syntetizované v prostredí koncentrovanej HCl.

Dosiahnuté výsledky sú prezentované na obr. 1. Katalytické výsledky sú uvedené ako funkcia doby kontaktu x. Prítomnosť modifikátora v mriežke katalyzátora spôsobuje podstatné zväčšenie rýchlosti nárastu konverzie butánu (krivka č. 1), rýchlosti vzniku MA (krivka č. 2), ako i vzrast selektivity vzniku MA (krivka č. 3). Ďalšie krivky (č. 4 a 5) predstavujú výťažok produktov hlbkej oxidácie - CO a CO₂. Pre porovnanie je možno uviesť, že 75 % konverzia butánu sa dosiahla na V-P-O katalyzátore pri x = 6 s, avšak na V-P-Zn-O pri x = 0,97 s a na V-P-Ce-O pri x = 0,99 s, navyš so vzrastom selektivity vzniku MA. I jednoduché porovnanie hodnôt najvyšších výťažkov MA na katalyzátorech: V-P-O 38 mol %, V-P-Zn-O 55 mol % a V-P-Ce-O 56,5 mol %, ukazuje účinnosť zavedenia modifikátorov.

Tabulka I
Počiatočné merné rýchlosti na V-P-O a V-P-M-O katalyzátorech

Katalyzátor	Rýchlosť [mol.s ⁻¹ .m ⁻²]		Merná plocha [m ² .g ⁻¹]
	konverzie n-butánu r _C .10 ⁸	vzniku MA r _{MA} .10 ⁸	
V-P-O	12,0	6,8	2,4
V-P-Ce-O	12,0	6,9	10,4
V-P-Zn-O	31,2	16,7	3,4



Obr. 1. Katalytické údaje v závislosti na dobe kontaktu

Experimentálna rýchlosť, berúca do úvahy aj plochu katalyzátora, t.j. počiatková merná rýchlosť reakcie, je pre základný výskum smerodajnejším údajom o katalytickom vplyve modifikátora. Výsledky sú v tab. I. Počiatkové merné rýchlosti dosiahnuté na V-P-0 a V-P-Ce-0 katalyzátoroch sú rovnaké. Pod vplyvom modifikátora sa však zväčšil merný povrch, čo spôsobuje, že rovnaká hodnota konverzie butánu - X , výťažku MA - Y sa dosiahne pri kratšej dobe kontaktu ako na nemodifikovanom katalyzátore. Vplyv, do mriežky katalyzátora zabudovaných iónov zinku, je však výrazný. Rýchlosť konverzie butánu, v porovnaní s nemodifikovaným katalyzátorom, ako i rýchlosť vzniku MA vzrástli asi 2,5 násobne. Vysvetľujeme si to vplyvom modifikátora na acidobazicitu povrchu a defektnosť mriežky katalyzátora.

Katalyzátory modifikované cérom alebo zinkom, v závislosti na koncentrácii modifikátora vykazujú ploché maximum pri atómovom pomere $M : V = 0,1$ až $0,2$. Hoci v prípade V-P-Ce-0 katalyzátora rýchlosť konverzie butánu, pri $M : V > 0,2$, s koncentráciou rastie (v prípade zinku sa prakticky nemení), rýchlosť vzniku MA v oboch prípadoch mierne klesá. Z teplotných závislostí merných rýchlostí vyplýva, že zdanlivá aktivačná energia konverzie butánu na V-P-O a V-P-Ce-0 katalyzátoroch zostáva prakticky rovnaká - $114 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a pre V-P-Zn-0 klesá na hodnotu $101 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Podobne, pre vznik MA, na katalyzátore V-P-0 a cérom modifikovanom je hodnota $E_{MA} = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a na zinkom modifikovanom je nižšia o $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Malý pokles v aktivačnej energii pod vplyvom modifikátorov, nás vedie k záveru, že modifikátory nemenia mechanizmus reakcie.

LITERATÚRA

1. Grant č. 1/1444/1995, Vedecká grantová agentúra SR.
2. Brutovský M., Kladeková D., Košturiak A.: Chem. Listy 89, 682(1995).
3. Brutovský M., Gerej Š.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 403(1982).

F. Kaľavský, M. Brutovský, K. Reiffová, A. Košturiak and D. Kladeková (Department of Physical and Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovak Republic): Vanadium-Phosphorus Catalyst Modified with Zinc or Cerium

It was found that vanadium-phosphorus catalyst modified with Zn increases about 2,5 times the initial specific

rate of butane oxidation and maleic anhydride formation, respectively, at the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. On the other hand the V-P-Ce-O does not change the values of mentioned rates in comparison with the unmodified catalyst. The values of apparent activation energy are about $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ lower for the V-P-Zn-0 catalyst in comparison with the the V-P-O catalyst. It can be concluded that modifiers do not change the reaction mechanism.

11.05 VANÁDO-FOSFOREČNÝ KATALYZÁTOR MODIFIKOVANÝ MANGÁNOM ALEBO KOBALTOM

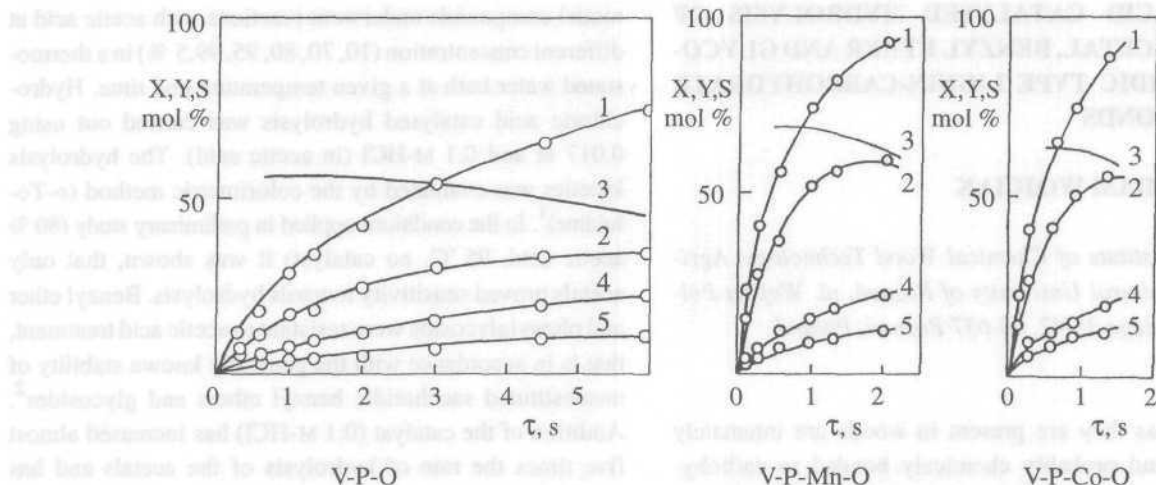
KATARÍNA REIFFOVÁ, MILAN BRUTOVSKÝ, FRANTIŠEK KALAVSKÝ, ADAM KOŠTURIK a DANIELA KLADEKOVÁ

Katedra fyzikálnej a analytickej chémie PF UPJŠ, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovenská republika

Zavedenie modifikátorov do mriežky V-P-O katalyzátora zlepšuje ich katalytické vlastnosti^{1,2}. Atómový pomer modifikátora a vanádu v ňom je $M : V = 0,2$, pomer základných zložiek $P : V = 1,2$ a pracovná teplota $470 \text{ }^\circ\text{C}$. Koncentrácia n-butánu v pracovnej zmesi so vzduchom bola 1,35 obj. %. Katalyzátory sa pripravovali v prostredí kyseliny chlorovodíkovej.

Na obr. 1 sú porovnané katalytické vlastnosti nemodifikovaného a modifikovaných V-P-M-0 katalyzátorov na dobe kontaktu τ . Jednoznačne je vidieť, že dané modifikátory zrýchľujú priebeh reakcie, podstatne zvyšujú rýchlosť konverzie n-butánu (krivky č. 1), ako i vzniku maleinanhidridu (MA) (krivky č. 2). Okrem toho sa zvýšila i selektivita vzniku MA asi o 10 % (krivky č. 3). Krivky č. 4 a 5 udávajú výťažok CO a CO_2 Na nemodifikovanom katalyzátore sa 75 % konverzia dosiahla pri $T = 6 \text{ s}$, avšak na V-P-Mn-0 katalyzátore pri $t = 0,96 \text{ s}$ a na V-P-Co-0 katalyzátore pri $t = 0,9 \text{ s}$. Pre porovnanie, najvyššie výťažky MA sú pre katalyzátor V-P-O 38 mol %, V-P-Mn-O 60 mol % a V-P-Co-O 57 mol %.

Z hľadiska základného výskumu, na zhodnotenie vplyvu modifikátora, je lepšie určiť hodnoty počiatkovej mernej rýchlosti, t.j. experimentálnej rýchlosti berúcej do úvahy aj mernú plochu katalyzátora. Boli zistené hodnoty uvedené



Obr. 1. Katalytické údaje v závislosti na dobe kontaktu

Tabuľka I

Počiatkové merné rýchlosti reakcie

Katalyzátor	Rýchlosť [mol.s ⁻¹ .m ⁻²]		Merná plocha [m ² .g ⁻¹]
	konverzie n-butánu r _C .10 ⁸	vzniku MA r _{MA} .10 ⁸	
V-P-0	12,0	6,8	2,4
V-P-Mn-O	16,3	9,2	4,2
V-P-Co-0	21,0	11,8	3,7

v tab. I. Modifikátory zreteľne zvyšujú počiatkové merné rýchlosti, pričom katalyzátor modifikovaný kobaltom vzhľadom k nemodifikovanej forme ich takmer zdvojnásobuje. Vysvetľuje sa to vplyvom modifikátora na acidobazicitu povrchu a vplyvom na defektnosť mriežky katalyzátora.

Bola preskúmaná aj závislosť merných rýchlostí na koncentrácii modifikátora. Optimálna koncentrácia pre obidva katalyzátory leží v rozsahu atómového pomeru M : V = 0,1 až 0,2, pričom u katalyzátora modifikovaného kobaltom leží v hornej hranici uvedeného optimálneho rozsahu. Ďalší nárast koncentrácie modifikátora sa prejavuje negatívne, pretože prudko klesá výťažok MA a tým aj selektivita procesu. Je to spojené s veľkou defektnosťou mriežky katalyzátora a s vydeľovaním modifikátora na povrchu vo forme oxidu.

Zo závislostí mernej rýchlosti na prevrátenej hodnote teploty boli zistené zdanlivé aktivačné energie pre oxidáciu n-butánu v modifikovaných katalyzátoroch 110 kJ.mol⁻¹, čo je o 4 kJ.mol⁻¹ menej ako u V-P-O, pre vznik MA 98 kJ.mol⁻¹, čo je o 2 kJ.mol⁻¹ menej ako u nemodifikovanej formy. Usudzujeme teda, že prítomnosť modifikátora nemení mechanizmus parciálnej oxidácie n-butánu.

LITERATÚRA

- Grant č. 1/1444/95, Vedecká grantová agentúra SR
- Brutovský M., Kladeková D., Košturiak A.: Chem. Listy 89, 682 (1995).

K. Reiffová, M. Brutovský, F. Kalavský, A. Košturiak and D. Kladeková (Department of Physical and Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovak Republic): **Vanadium-Phosphorus Catalyst Modified with Manganese or Cobalt**

Vanadium-phosphorus catalysts modified with Mn or Co elements essentially increase not only the specific rate of butane conversion and maleic anhydride formation but the selectivity of the process studied as well in comparison with the unmodified V-P-O catalyst. It seems likely that the effect of modifiers relates to the acido-basicity of the surface and to lattice defects. The modifiers slightly decrease the apparent activation energy (app. 4 kJ.mol⁻¹) compared with the unmodified catalyst.

11.06 ACID CATALYSED HYDROLYSIS OF ACETAL, BENZYL ETHER AND GLYCOSIDIC TYPE LIGNIN-CARBOHYDRATE BONDS

ADAM WÓJCIAK

Institute of Chemical Wood Technology, Agricultural University of Poznań, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań, Poland

Lignins as they are present in woods are intimately associated and probably chemically bonded to carbohydrates. With increasing environmental restrictions, there is a growing demand for developing new methods of bond cleavage between lignins and carbohydrates, in order to optimise environmentally friendly pulping and bleaching technologies. Thus it is of considerable interest to better understand the chemical behaviour of lignin-carbohydrate bond. It is difficult so far, to receive such degradation product of original wood in which chemical bonds have been preserved without changes. For this reason, the variation of stability of the three potential types of linkages were studied using model compounds. The stability of phenyl- β -D-glucopyranose (I), 4,6-O-benzylidene-D-glucopyranose (II) and benzyl-4-O- β -D-galacto- β -D-glucopyranose (III) towards acid catalysed hydrolysis was investigated. The

model compounds underwent reactions with acetic acid at different concentration (10, 70, 80, 95, 99.5 %) in a thermostated water bath at a given temperature and time. Hydrochloric acid catalysed hydrolysis was carried out using 0.017 M and 0.1 M-HCl (in acetic acid). The hydrolysis kinetics was evaluated by the colorimetric method (*o*-Toluidine)¹. In the conditions applied in preliminary study (80 % acetic acid, 95 °C, no catalyst) it was shown, that only acetals proved sensitivity towards hydrolysis. Benzyl ether and phenylglycoside were resistant to acetic acid treatment, that is in accordance with the generally known stability of unsubstituted saccharidic benzyl ethers and glycosides². Addition of the catalyst (0.1 M-HCl) has increased almost five times the rate of hydrolysis of the acetals and has caused cleavage of ethers and phenylglycosides. The rate constants were calculated from the first order equation. The most resistant towards hydrolysis proved to be benzyl ethers. The ratio of the relative rates (in 80 % acetic acid) was as follows: $K^{II} : K^I : K^{III} = 1 : 0.53 : 0.43$. The studies of the influence of the acetic acid concentration on the hydrolysis showed increase of the rate constants for all the model compounds, within the range of concentration from 10 % up to 95 %. It should be noted, that the $\lg k$ of all the studied compounds varied linearly with the molar ratio of acetic acid. Only in pure acetic acid some decrease of hydrolysis was observed. This is due to differences of non- and specific solvation between pure organic acid and aqueous solutions.

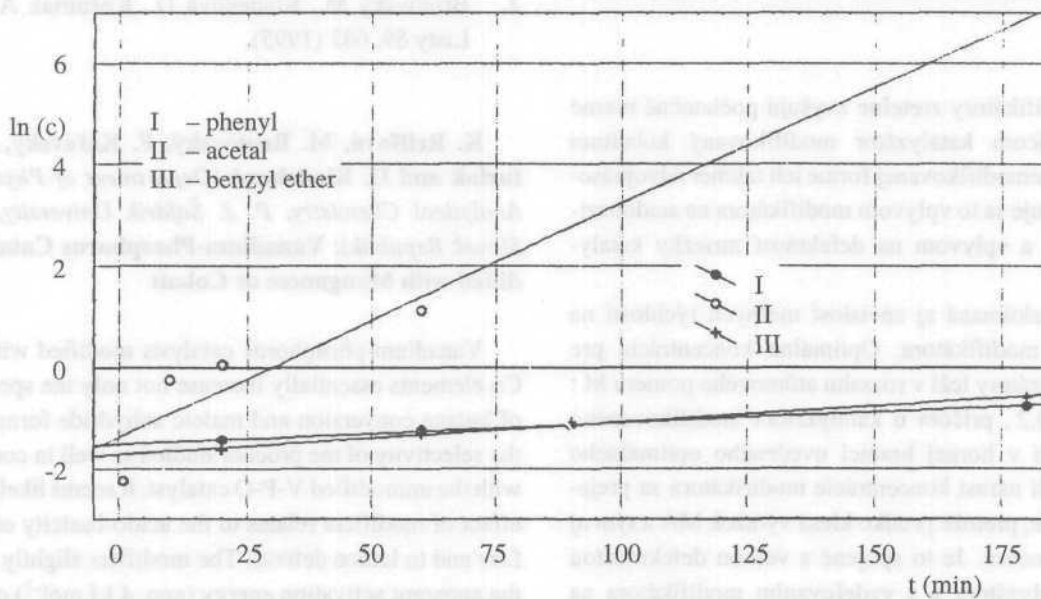


Fig. 1. Variation of reaction rate (70 % acetic acid, 0.1 M-HCl)

REFERENCES

1. Huitman E.: *Nature* 183, 108 (1959).
2. Joniak D., Košíkova B.: *Cell. Chem. Technol.* 10, 692 (1976).
3. Kuschner M. A., et al.: *Khim. Drev.* 3, 50 (1990).

A. Wójciak (*Institute of Chemical Wood Technology, Agricultural University of Poznań, Poznań, Poland*): **Acid Catalysed Hydrolysis of Acetal, Benzyl Ether and Glycosidic Type Lignin-Carbohydrate Bonds**

The variation of stability of the three potential types of lignin-carbohydrate bond in wood were studied using model compounds. The most resistant towards hydrolysis proved to be benzyl ether, then phenylglycosides.

11.07 REDOX PROPERTIES vs. ACTIVITY OF Cu ZEOLITES IN PROPANE OXIDATION¹

ROMAN BULÁNEK^a, BLANKA WICHTERLOVÁ^b, ZDENĚK SOBALÍK^b and FRANTIŠEK DUŠEK^a

^aUniversity of Pardubice, 53 210 Pardubice,

^bJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 182 23 Prague 8

The siting and state of copper in high silica zeolites is currently discussed in connection with its activity in NO decomposition and SCR by low paraffins, where Cu has functions, both to activate paraffin molecule and reduce selectively NO. By using of multi-spectroscopical approach employing Cu⁺ emission spectra, IR spectra of adsorbed NO on Cu²⁺ and ESR of Cu²⁺, it has been found that high silica Cu-zeolites of the structural types of MFI, ferrierite, mordenite and erionite exhibit two main Cu ion sites Cu_α and Cu_β, differing in coordination, in positive charges on the Cu²⁺ ions and in redox properties². In addition it has been found that the reducibility of the divalent to monovalent copper is affected by the local negative framework charge adjacent to the Cu ion and controlled by the local aluminium distribution in the framework and by the total negative framework charge given by the total Si/Al ratio³.

This contribution deals with the correlation of the reducibility and activity in propane oxidation of the Cu ions implanted in various zeolite structural types, differing in addition also in Cu/Al/Si compositional ratio. Temperature-programmed reduction (TPR) of Cu zeolites by hydrogen, reduction of divalent to monovalent copper by CO identified by IR spectra of Cu⁺-CO complexes and conversion of propane to CO and CO₂ in dependence on temperature was investigated on CuNa-MFI, -ferrierite, -mordenite and -erionite.

The degree of the reduction of the Cu²⁺ to Cu⁺ ions (detected by TPR and Cu⁺-CO complexes) depends mainly on the total framework negative charge given by the Si/Al ratio, and in addition on the population of the Cu_α and Cu_β type ions, balanced by two and one negative (Al atoms) framework charges. Cu_β is readily reduced compared with Cu_α. This is reflected in the shift of the temperature maximum of the first TPR peak at ca. 220 °C, which is however, relatively very low. On the other hand, the TPR reduction of Cu⁺ to Cu⁰ of the Cu ions in various matrices and Cu/Al/Si ratios, taking place in a second high-temperature peak, exhibits much higher differences in temperature maxima compared to the reduction of divalent to monovalent copper. While for Cu-MFI-5 of various Cu/Al/Si this reduction occurs at 300-500 °C, the Cu⁺ in ferrierite, erionite and mordenite is reduced at 700-1000 °C. Such high difference indicates a high stabilization of the monovalent copper in the latter zeolites. In addition to these results the TPR measurements were able to detect easily small CuO species in some zeolites by a characteristic sharp TPR peak at about 320 °C.

The conversion of propane and the CO₂/CO selectivity are in very good correlation mainly with the ability of the Cu zeolites to be reduced from Cu⁺ to metallic state at low temperature. Thus surprisingly, the changes in activity and selectivity of the Cu zeolites with respect to propane oxidation to CO and CO₂ are predominantly related to the redox properties of the monovalent and not divalent copper.

REFERENCES

1. GrantNo. 203/1996/1089, Grant Agency of the Czech Republic.
2. Dědeček J., Sobalík Z., Tvarůžková Z., Kaucký D., Wichterlová B.: *J. Phys. Chem.* 99, 16324 (1995).
3. Wichterlová B., Sobalík Z., Dědeček J.: *Catal. Today*, in press.

R. Bulánek^a, B. Wichterlová^b, Z. Sobalík^b and F. Dušek^a (*University of Pardubice, Pardubice, ^bJ. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Redox Properties vs. Activity of Cu Zeolites in Propane Oxidation**

Redox properties of various Cu zeolites were investigated. Changes in their activity and selectivity with respect to propane oxidation appeared to be predominantly related to the redox properties of the monovalent copper.

11.08 PULTRUZNÍ TAŽENÍ PROFILŮ

ANTONÍN BLAHA^a a MARTIN EDER^b

^a*Katedra gumárenské a plastikařské technologie, Vysoké učení technické Brno, Fakulta technologická ve Zlíně, nám. TGM 275, 762 72 Zlín,*
^b*5Ms.r.o., 687 09 Boršice u Buchlovic*

Pultruzní tažení profilů jev principu kontinuální postup laminování složený z několika stupňů: příprava výztuže, impregnace, formování, vytvrzování, tažení, řezání.

Vyztužující materiál se táhne ze zásobníků přes impregnační zónu, kde dojde k impregnaci polymerní směsí. Impregnování se provádí průchodem přes vaničku s polymerní směsí nebo přímým vstříkáváním směsi do přední části vytvrzovací formy. Impregnovaná výztuž se předformuje do požadovaného geometrického tvaru průchodem průvlakem formy, v jejíž druhé části dochází k vytvrzování ohřevem. Formou je kompozit tažen prostřednictvím dvou hydraulických tažných zařízení. Následuje řezání hotového profilu na požadované délky diamantovým nástrojem. Pultruzní linka se tedy skládá z těchto částí: stojan na rovingy, vanička s polymerní pryskyřicí, naváděcí váleček, forma, I. stupeň odtahu, II. stupeň odtahu, řezací zařízení.

Používají se výztužné materiály ve formě různých typů rovingů, tkanin, rohoží, tkaných a netkaných textilií vyrobených ze skleněných, uhlíkových, kevlarových či polyesterových vláken. Jako matrice se používají polyesterové, epoxidové, vinylesterové, fenolické, akrylové nebo uretanakrylové pryskyřice v kombinaci s různými přísadami, jako jsou iniciátory, akcelerátory, separátory, plniva a další speciální aditiva.

Kombinací uvedených materiálů lze získat profily se speciálními vlastnostmi: vysoká pevnost v tahu a ohybu při

nízké hustotě, elektrická nevodivost, nízká tepelná vodivost, vysoká korozní odolnost, odolnost proti UV záření, nehořlavost, nízká toxicita a dýmavost¹.

Zabývali jsme se vývojem výztužných a tažných materiálů pro stavebnictví. Pro hodnocení pevnosti v ohybu, rázové houževnatosti a pevnosti v tahu materiálů byly použity profily kruhového průřezu o průměru 6 mm. Vyrobeny byly na pultruzní lince firmy 5M s.r.o. Boršice u Buchlovic, která má tažnou sílu 50 000 N.

Měření pevnosti v tahu se provádělo na vzorcích délky 300 mm na zařízení ZWICK + CO.KG Eisingen iiber Ulm s upínacím tlakem v hydraulických čelistech 250 MPa. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I jako průměr z pěti měření. Kompozit s uhlíkovými vlákny obsahoval vlákna o stejné objemové koncentraci jako vzorky se skleněnými vlákny o hmotnostní koncentraci 79 %.

Zkušební tělíska byla uchycena do zvláštního přípravku, neboť jinak docházelo k vytažení tělíska nebo jeho rozdrčení v čelistech. Přesto docházelo k separaci vláken a destrukci v místě uchycení tělísek. Závislost deformační síly na tažnosti má lineární průběh až do místa destrukce.

V případě vhodnějšího uchycení zkoušených kompozitů lze předpokládat naměření ještě vyšších pevností v tahu. Přesto jsou naměřené hodnoty pevností velmi vysoké.

Tabulka I

Průměrná pevnost v tahu v závislosti na použité pryskyřici a koncentraci výztuže pro skleněná a uhlíková vlákna (procenta znamenají hmotnostní koncentraci)

Pryskyřice	Průměrná pevnost v tahu [MPa]
Polyesterová ortoftalová pryskyřice skelná vlákna 79 %	700
Diamantová epoxidová pryskyřice skelná vlákna 79 %	1 100
Vinylesterová pryskyřice skelná vlákna 79 %	1 000
Neopentylglykolisoftalová pryskyřice skelná vlákna 74 %	900
Neopentylglykolisoftalová pryskyřice skelná vlákna 79 %	900
Neopentylglykolisoftalová pryskyřice skelná vlákna 83 %	1 000
Neopentylglykolisoftalová pryskyřice uhlíková vlákna	1 400

LITERATURA

- 1, Korekáč J.: *Mechanické vlastnosti kompozitov vyrábanych pultruziou (diplomová práce)*. VUT Brno, Fakulta technologická, Zlín 1996.

A. Blaha^a and M. Eder^b (*Department of Rubber and Plastics Technology, Faculty of Technology in Zlín, Technical University Brno, Zlín, ^b5M Ltd., Boršice u Buchlovic*):
Production of Composite Profiles by Pulltrusion

Pulltrusion is a continuous process composed of several stages: preparation of roving, impregnation, forming, curing, stretching and cutting. The average tensile strength was experimentally measured for various types of polymer matrix and glass and carbon roving.

11.09 EPOXIDY LEHČENÉ DUTÝMI SKLENĚNÝMI MIKROKULIČKAMI

ANTONÍN BLAHA

Katedra gumárenské a plastikařské technologie, Vysoké učení technické Brno, Fakulta technologická ve Zlíně, nám. TGM 275, 762 72 Zlín

Modifikace epoxidových pryskyřic jejich plněním dutými skleněnými mikrokuličkami spolu s napěněním při vytvrzování přináší zlepšení některých vlastností epoxidů: snižuje se tepelná a elektrická vodivost, zvyšuje se rozměrová stálost, snižuje se hustota, zvyšuje se odolnost proti chemikáliím, zlepšuje se zvuková izolační vlastnosti.

Výrobce dutých skleněných mikrokuliček s obchodním názvem MIKROSIL je firma Silchem, s.r.o. Neštětice. Mikrokuličky se připravují expandací sušeného borokřemičitého skla, tříděním a povrchovou úpravou. Povrchové jsou upraveny organosilikonovými sloučeninami. Sytná hmotnost se podle druhu výrobku pohybuje od 50 do 110 kg.m⁻³ a střední průměr částic od 20 do 100 μm.

Složení epoxidové matrice: CHS-Epoxy 15, epoxidový ekvivalent/1000 g = 0,515. PMMA, směs CHS-Epoxy 15 a PMMA obsahovala 7,5 % PMMA. CHS Tvrdivlo P 22, aminové číslo 950 mg KOH/g. Přídavkem PMMA se dosáhlo vyšší viskozity epoxidové matrice takové, aby nedocházelo k vyplavování mikrokuliček během vytvrzování.

Použitý poměr epoxidu obsahujícího PMMA ku tvrdidlu byl 100:24.

Při laboratorních experimentech byla měřena závislost hustoty, pevnosti v tlaku a pevnosti ve smyku na množství a druhu přidaného Mikrosilu a na vytvrzovacím tlaku. Tlak byl v rozmezí 0,01 MPa až tlak atmosferický. Množství přidávaného Mikrosilu se pohybovalo v rozmezí od 1 do 32 relativních hmotnostních procent na hmotnost epoxidové pryskyřice. Experimenty byly prováděny s pěti druhy Mikrosilu. Epoxidová pryskyřice byla ohřata na 65 °C a ručně zamíchána s tvrdidlem a mikrokuličkami. Vytvrzování probíhalo při daném podtlaku 2 hodiny při laboratorní teplotě. Zkušební tělíska představovala epoxidové kompozity lehčené jednak dutými skleněnými mikrokuličkami a jednak vzduchovými bublinkami. Naměřené hodnoty hustoty se pohybovaly v rozmezí od 230 kg.m⁻³ do 880 kg.m⁻³, pevnosti v tlaku od 2,65 MPa do 45,3 MPa a pevnosti ve smyku od 0,27 MPa do 4,38 MPa. V tab. I jsou uvedeny naměřené hustoty a pevnosti v tlaku pro jeden druh plniva, mikrokuličky o středním průměru 60 μm.

Kombinací koncentrace plniva a velikosti podtlaku při vytvrzování lze dosáhnout širokého rozsahu pevnosti v tlaku a ve smyku v závislosti na hustotě kompozitu.

Tabulka I

Závislost průměrných naměřených hodnot hustoty ρ a pevnosti v tlaku σ vytvrzeného epoxidového kompozitu na množství Mikrosilu D_{060} při vytvrzovacím tlaku 0,04 MPa

D_{060} [%]	P [MPa]	ρ [kg.m ⁻³]	σ [MPa]
2	0,04	840	27
4	0,04	630	22
6	0,04	600	15
8	0,04	510	12

LITERATURA

1. Humeník Š.: *Použitie dutých sklenených mikroguľoček jako plniva do epoxidových živíc (diplomová práce)*. VUT Brno, Fakulta technologická, Zlín 1995.

A. Blaha (*Department of Rubber and Plastics Technology, Zlín, Technical University Brno, Faculty of Techno-*

logy Zlín): Rigid Cellular Epoxides Filled by Bottle Glass

The dependence of bulk density, shear and compression strength on concentration of bottle glass and pressure during manufacture was experimentally measured. The combined concentration of glass and value of pressure determined a wide range of shear strength and compression strength in connection with the bulk density of the composite.

11.10 TREATMENT OF HIGH-YIELD SULFATE CELLULOSE WITH HYDROGEN PEROXIDE AND PEROXYMONOSULFATE

ADAM WÓJCIAK

Institute of Chemical Wood Technology, Agricultural University of Poznań, ul. Wojska Polskiego 38/42, 60-637 Poznań, Poland

In response to recent changes in environmental policy, the pulp and paper industry is investigating a variety of nonchlorine based bleaching and brightening procedures¹⁻³. With exception of studies using alkaline hydrogen peroxide, little attention has been paid to brightening high-yield sulfate pulp with inorganic peroxides. The purpose of this work was to determine whether acidic hydrogen peroxide or peroxymonosulfate anion could remove effectively residual lignin from pulp. For comparison, alkaline hydrogen peroxide treatment of pulp were applied.

Ten-gram samples of commercial pine pulp (Kappa number - 63, residual lignin - 9.6 %), were treated at room temperature (22 °C) with 5 % solution of hydrogen peroxide adjusted to either pH 11.5 with sodium hydroxide or to pH 2.5 with sulfuric acid. The samples were also treated at the natural pH (4.5) of the 5 % solution of hydrogen peroxide. Pulp consistency was 10 % and the treatment time was 3 h. Another pulp samples were treated with Oxone-triple salt containing potassium peroxymonosulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{xKHSO}_4 \cdot \text{xK}_2\text{SO}_4$) employing an 1:1 and 1:3 mixture of acetone/water as a solvent (10 % consistency, 22 °C for 3 h). Sodium bicarbonate for pH control (7.5) was added. The active dimethyldioxirane (DMD) involved in these mixture can be expressed as 1.35 % AO (active oxygen) on pulp O.D. basis. In order to determine the influence of treatment temperature on lignin removal, runs were made

at 70 °C in hydrogen peroxide solutions for 3h and at 50 °C in peroxymonosulfate solutions for 1 h. The brightened pulps were washed with three water rinses (500 ml). The yield of the pulps and lignin (Noll method) in residue was determined. The quantity of oxidants consumed (HSO_5^- , H_2O_2) were controled. The results show, that lowering the pH to 2.5 increased slightly the lignin removal from what it was at pH 4.5. Much more lignin was removed under alkaline conditions. The most effective delignification efficiency occurred at pH 11.5 at 70 °C, however none of the conditions studied resulted in total removal of lignin in final residue. Residual peroxide level (pH 11.5, 70 °C for 3 h) was close to 60 %. The delignification efficiency of DMD was evaluated through two variants of premixing conditions (acetone : water, 1:1/1:3). The higher ratio of acetone enhance the delignification process. During relatively shorter time of treatment (1 h), significant losses of lignin at temperature of 50 °C were observed. Relatively high yields of pulp suggest better selectivity of lignin removal using peroxymonosulfate than hydrogen peroxide (Table I).

Table I
Delignification of the high-yield pine pulp

Run	pH	Temperature [°C]	Time [h]	Yield [%]	Lignin in pulp [%]
1	2.5	22	3	95.8	8.9
2	4.5	22	3	98.8	9.3
3	11.5	22	3	92.4	8.5
4	2.5	70	3	83.7	7.8
5	4.5	70	3	97.2	8.2
6	11.5	70	3	86.6	6.6
7	7.5	22	3	98.2	9.1
8	7.5	22	3	98.1	9.3
9	7.5	50	1	88.6	7.6
10	7.5	50	1	92.0	8.7

Run: 1-6 → hydrogen peroxide; run: 7 and 9 → monopersulfate (acetone/water, 1 : 1); run: 8 and 10 → monopersulfate (acetone/water, 1 : 3)

REFERENCES

1. Springer E.: Tappi J. 73, 175 (1990).
2. Chung-Li Lee, Hunt K., Murray R. W.: Tappi J. 76, 137(1993).
3. Liebergott N.: Pulp & Paper Can. 97, 21 (1996).

A. Wójciak (Institute of Chemical Wood Technology, Agricultural University of Poznań, Poland): Treatment of High-Yield Sulfate Cellulose with Hydrogen Peroxide and Peroxymonosulfate

The purpose of this work was to establish, whether acidic hydrogen peroxide or peroxymonosulfate anion could remove residual lignin from commercial cellulose, thus improving pulp brightening process. For comparison, alkaline hydrogen peroxide treatment of pulp were applied.

11.11 REAKTIVNÍ DISPERZNÍ AZOBARVIVA NA VLNU S DIGLYCIDYLDERIVÁTY *m*-TOLUIDINU A *m*-ANISIDINU JAKO PASIVNÍ KOMPONENTOU

STANISLAV LUŇÁK JR.^a, RADIM HRDINA^a, PAVEL VRASPÍR^a a LADISLAV BURGERT^b

^aKatedra technologie organických látek a ^bÚstav polymerních materiálů, FCHT, Univerzita Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

V nedávné době¹ byla připravena serie reaktivních disperzních barviv, vzniklých kopulací diazoniové soli aromatického aminu (např. A1) na N,N-diglycidylanilin (P1), připravený kondenzací anilinu s epichlorhydrinem a následnou dehydrochlorací².

K výhodám barviv na bázi P1 patří rozpustnost ve vodě vhodná pro disperzní způsob barvení, výborné mokré stálosti vybarvených substrátů a schopnost egálně vybarvovat směsi vlna-polyester vytahovacím postupem. K nevýhodám patří poněkud nízké fotostálosti a také nemožnost připravit velmi hluboké barevné odstíny.

Ve snaze prohloubit barevně celou paletu, bylo přikročeno k syntéze dalších pasivních komponent (P2, P3), jejichž elektrondonorní charakter je posílen dalšími substituenty. Obě látky byly syntetizovány postupem obdobným P1 a dosud byla připravena čtyři barviva na jejich bázi, na nichž byl absorpční spektroskopii roztoků v acetonu zkoumán vliv nových substituentů na barevnost.

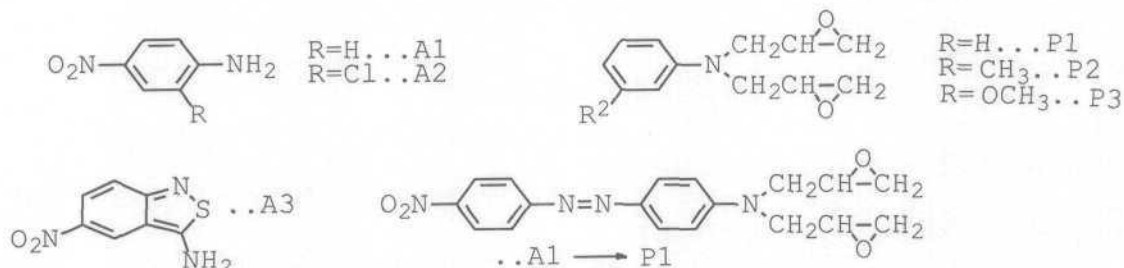
U A1→P2 a A1→P3 došlo k bathochromnímu posunu absorpčního maxima o 10 a 18 nm vůči A1→P1, u A2→P2 o 9 nm vůči A2→P1 a u A3→P2 o 14 nm vůči A3→P1, čímž byl bathochromní efekt jak *o*-Me, tak *o*-MeO substituentu barvivech prokázán.

LITERATURA

1. Hrdina R., Luňák Jr. S., Burgert L.: Zasláno do Dyes and Pigments.
2. Podzimek Š., Dobáš I., Švestka Š., Horálek J.: J. Appl. Pol. Sci 41, 1151(1990).

S. Luňák Jr.^a, R. Hrdina^a, P. Vraspír^a and L. Burgert^b (^aDepartment of Organic Technology and ^bInstitute of Polymer Materials, Faculty of Chemical Technology, University in Pardubice): Reactive Disperse Azodyes for Wool Based on Diglycidyl Derivatives of *m*-Toluidine and *m*-Anisidine as Passive Components

There were synthesized four azodyes based on N,N-di-(2,3-epoxypropyl) derivatives of *m*-toluidine and *m*-anisidine. The bathochromic effect of *o*-CH₃ and *o*-OCH₃ group on the absorption maxima was confirmed by comparison with the analogous dyes based on N,N-diglycidylaniline.

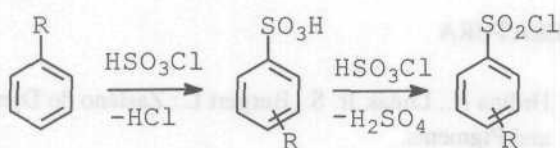


11.12 CHLORSULFONACE SUBSTITUOVANÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ S VYUŽITÍM DODATEČNÉ CHLORACE SULFOKyseliny CHLORIDEM THIONYLU

RADIM HRDINA a PETR VÍDEŇSKÝ

Katedra technologie organických látek, FCHT, Univerzita Pardubice, Čs. legií 565, 532 10Pardubice

Reakcí popsanou následující rovnicí vznikají aromatické sulfochloridy:



které nacházejí uplatnění jako meziproducty k syntéze sulfonamidů (diuretika, chemoterapeutika). Případnou kondenzací s vhodně substituovaným aromatickým aminem tvoří barvářské meziproducty (sulfoanilidy).

Chlorsulfonace se skládá ze dvou kroků. Prvním je sulfonace aromatického jádra (elektrofilní aromatická substituce). Poloha, do níž vstoupí sulfoskupina a snadnost tohoto vstupu, je dána substitucí aromatického jádra. Ve druhém kroku dochází k substituci OH skupiny aromatické sulfokyseliny chlorem. Tuto substituci je možné provést jednak kyselinou chlorsulfonovou, která se k tomuto účelu

dávkuje v nadbytku, nebo, a také s větším efektem, přidáním dalšího chloračního činidla, jakým je například SOCl_2 nebo PCl_5 (cit. ¹). Pro průmyslovou praxi je třeba nalézt optimální složení reakční směsi. Použití dodatečného chloračního činidla má dva hlavní efekty a to zvýšení výtěžku reakce a zvýšení čistoty produktu.

Bylsledován vliv přidávání SOCl_2 na výtěžek chlorsulfonační reakce prováděné na různých substrátech lišících se typem substituentu, tedy na jádře aktivovaném nebo deaktivovaném. Jedná se o acetanilid (optimální teplota 70 °C, 6 mol HSO_3Cl /mol substrátu, 1 mol SOCl_2 /mol substrátu, výtěžek 95 %), *p*-nitrotoluen (optimální teplota 65 °C, 4,5 mol HSO_3Cl /mol substrátu, 0,8 mol SOCl_2 /mol substrátu, výtěžek 97 %) a kyselinu 2,4-dichlorbenzoovou (optimální teplota 120 °C, 8,5 mol HSO_3Cl /mol substrátu, 1,2 mol SOCl_2 /mol substrátu, výtěžek 97 %).

LITERATURA

1. Eur. Pat. Appl. 403,947 (27.12.1990).

R. Hrdina and P. Vídeňský (*Department of Organic Technology, Faculty of Chemical Technology, University in Pardubice*): **Chlorsulfonation of Substituted Aromatic Substances Supported by Thionyl Chloride**

Chlorsulfonation of aromatic compounds by chlorsulfonic acid supported by thionylchloride gives aromatic sulfochlorides of the higher purity and with the higher yield composed to the conventional chlorsulfonation.

12.01 RENTGENOVÁ STRUKTURNÍ ANALÝZA MONOKRYSTALICKÝCH BIOPOLYMERŮ¹

JAROMÍR MAREK

*Laboratoř struktury a dynamiky biomolekul,
Přírodovědecká Fakulta Masarykovy Univerzity,
Kotlářská 2, 611 37 Brno*

1. Úvod

Organické biopolymery - proteiny a nukleové kyseliny - patří vedle molekul vody k hlavním komponentám tvořícím živé buňky. K detailnímu pochopení procesů, které v buňkách probíhají, je nezbytně nutná znalost třídímních struktur těchto molekul. V současnosti jsou k experimentálnímu zjišťování makromolekulárních struktur až do jejich atomárních detailů široce používány zejména nukleární magnetická rezonance (NMR) a rentgenová difrakce na krystalech. Výhodou NMR je možnost studia dynamického chování molekul a to, že studované materiály nemusí být připravovány ve formě krystalů, nevýhodou je její omezenost na biopolymery s relativní molekulovou hmotností menší než cca 25 000. Vzhledem k tomuto omezení NMR metod je pro většinu makromolekulárních systémů výhodnější rentgenová difrakce, neboť umožňuje studovat proteiny (protože bílkoviny byly až doposud nejčastěji měřeny biopolymery, budu slovo protein nadále používat jako synonymum označující biomakromolekuly všech typů) až do relativní molekulové hmotnosti řádu minimálně 10⁶.

Základním fyzikálním principem, používaným při rentgenové strukturní analýze proteinů, je difrakce rentgenového záření na mnoha identických molekulách, uspořádaných do pravidelného pole - krystalové mřížky. Měřicí metoda se proto nazývá **monokrystalová rentgenová krystalografie**.

Interakce rentgenového záření s látkou probíhá cestou Thompsonova rozptylu na elektronech. Za určitých předpokladů (elastický rozptyl záření, kinematická teorie difrakce, ...) je možno ukázat, že amplituda F záření difrakovaného do difrakčního směru \vec{H} definovaného Millerovými indexy h, k, l je úměrná Fourierově transformaci krystalové elektronové hustoty $\rho(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \vec{F}_{\vec{H}} &\approx \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \\ &= \int_V \rho(x, y, z) \exp(2\pi i (hx + ky + lz)) dx dy dz \end{aligned}$$

Protože je většina elektronů soustředěna do kulových oblaků kolem jader jednotlivých atomů tvořících krystalické látky, zdálo by se, že bychom k získání 3-D strukturního modelu makromolekulárního krystalu mohli používat podobné metody jaké používá chemická monokrystalová krystalografie, t. j. chemickou interpretaci mapy elektronové hustoty $\rho(\vec{r})$ vypočtené aplikací inverzní Fourierovy transformace na strukturní amplitudy

$$\rho(\vec{r}) \approx \sum_{\vec{H}} \vec{F}_{\vec{H}} \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})$$

Řádový rozdíl mezi počtem strukturních dat deponovaných v Brookhavenské proteinové databance² (podle informací z 13. února 1997 obsahuje PDB 5501 struktur - 4875 proteinů, 395 nukleových kyselin a 219 komplexů nukleových kyselin s proteiny, ze kterých bylo 791 určeno pomocí NMR a 148 je výsledkem chemického numerického modelování, zatímco zbývající modely byly naměřeny a vypočteny s pomocí difrakčních technik) a počtem vyřešených chemických struktur obsažených v Cambridgeké strukturní databázi³ (vydání CSD z října 1996 obsahuje 160091 položek) ale svědčí o tom, že získání 3-D strukturních modelů proteinů rentgenovou difrakcí není ani v současnosti zcela rutinní záležitostí.

2. Stručný nástin proteinové krystalografie

Pokud pomineme ty úvodní fáze experimentu, kterých se krystalograf nemusí bezprostředně účastnit (t. j. například přípravu dostatečného množství - řádově desítek mg - velmi kvalitně vyčištěného makromolekulárního materiálu), skládá se typický difrakční experiment z následujících fází:

- přípravy krystalů vhodných k difrakčnímu měření
- sběru difrakčních dat
- řešení tzv. fázového problému
- upřesňování strukturního modelu.

2.1. Krystalizace proteinů

Problémy s přípravou vysoce kvalitních proteinových krystalů jsou pravděpodobně hlavním důvodem, proč je až doposud ročně publikováno relativně velmi málo nových makromolekulárních struktur. Přes metodologický i technický pokrok je totiž příprava tzv. krystalů rtg. kvality (t.j. krystalů dobře difrakčujících) stále ještě spíše uměním než vědou.

Hlavní rozdíl mezi klasickým krystalem v pravém slova smyslu a krystalem proteinovým je v obsahu rozpouštědla. Makromolekulární krystaly totiž tvoří vedle pravidelné trojrozměrné sítě biomolekul i poměrně velká část (od 30 až do více než 80 hmotnostních procent) relativně neuspořádaných molekul solventu. V důsledku své nízké uspořádanosti makromolekulární krystaly relativně špatně difrakčují. Rozdílně špatná difrakční kvalita jinak naprosto shodně vyhlížejících a identickým postupem připravovaných krystalů je také důvodem, proč se proteinové krystalografy zapojují do procesu vedoucího k získání 3-D struktury už v okamžiku krystalizace. Difrakční schopnost krystalu se totiž dá poznat až po umístění krystalu na difraktometr.

Vysoký obsah rozpouštědla není ale vždy jen na závalu. V důsledku obklopení makromolekul několika vrstvami molekul vody a existence kanálků s vodou zcela neuspořádanou jsou enzymy aktivní i v krystalické formě. Jinými slovy řečeno - neměl by být podstatný rozdíl mezi krystalovou molekulární 3-D strukturou a 3-D strukturou téže biomakromolekuly v jejím fyziologickém prostředí. V důsledku vysokého obsahu vody pak v makromolekulárních krystalech probíhá poměrně rychle difúze - děj umožňující přípravu kovových derivátů proteinů (viz kapitola o fázovém problému).

Růst proteinových krystalů⁴ způsobuje koncentrační přesycení v roztoku obsahujícím makromolekuly. Výsledek krystalizace, kterým mohou být nejen velké a kvalitní monokrystaly, ale častěji spíše mikrokrytalický, respektive amorfni precipitát, pak ovlivňuje rychlost, kterou se roztok převádí z přesyceného do rovnovážného stavu, a vnitřní fyzikálně-chemické parametry krystalizačního roztoku. Krystalizační úlohu je proto možné popsat jako hledání vhodných podmínek (např. správného pH, teploty, koncentrace dodatečně přidávaných solí či jiných aditiv, ...) v mnohohodimenzionálním prostoru. Dostatečně pomalého přechodu systému do stavu koncentračního přesycení se docílí např. použitím metod difúze v plynné fázi či difúze přes polopropustnou membránu. Vzhledem k množství vyčištěné makromolekulární látky, které bývá krystalografům

k dispozici, se krystalizace provádí s kapkovými objemy (t.j. s objemy řádu jednotek mikrolitrů) roztoků proteinů nejčastěji metodami sedící či visící kapky.

2.2. Sběr difrakčních dat

Měření intenzit $I_{\vec{H}}$ reflexí s Millerovými indexy $\vec{H} = (h, k, l)$ je hlavní experimentální částí rentgenové strukturní analýzy. Cílem je změřit intenzitu těchto reflexí co nejrychleji a co nejpřesněji a naměřit jich pokud možno co největší počet.

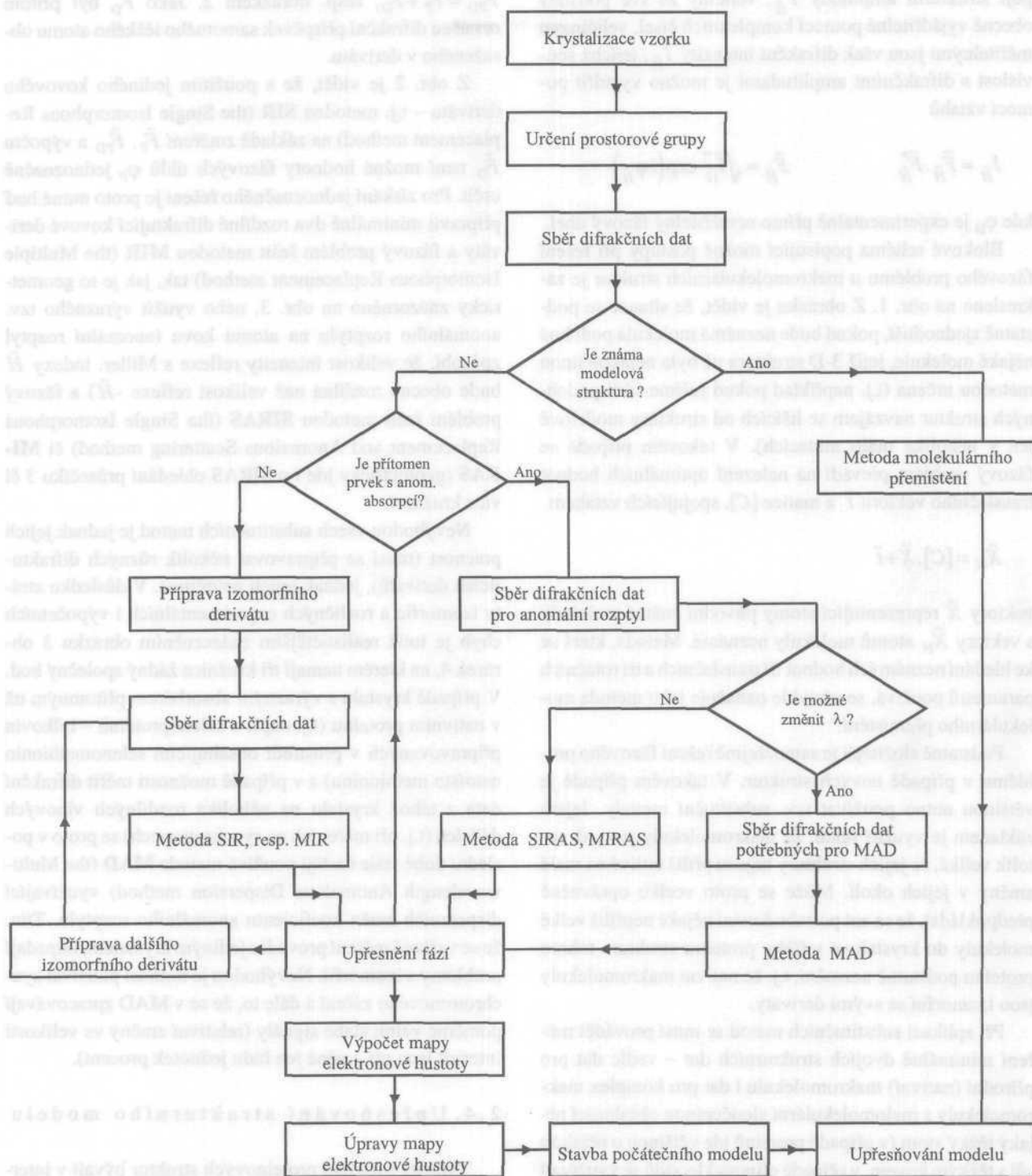
Množství naměřených reflexí souvisí s pojmem rozlišení 3-D struktury - jedním ze základních kritérií na hodnocení kvality makromolekulárních difrakčních dat. Největší Braggův úhel θ_{\max} , do kterého se podaří naměřit difrakční data, totiž přes Braggovu rovnici $2 d_{\min} \sin \theta_{\max} = \lambda$ a parametr d_{\min} určuje velikost nejmenších strukturních detailů, které je možné z difrakčních dat ještě rozlišit.

Požadavek na rychlost měření souvisí nejen s pocho-pitelnou snahou změřit s dostupným přístrojovým vybavením co největší množství vzorků, ale hlavně s omezenou životností proteinových krystalů během jejich ozařování rtg. zářením. Část rentgenovských fotonů je totiž proteiny absorbována za vzniku volných radikálů, které se uvnitř krystalů obsahujících velké množství rozpouštědla mohou relativně volně pohybovat a při tomto pohybu dále katalycky urychlovat rozklad makromolekul. Přesnost měření difrakčních intenzit, vyjádřitelná např. jako poměr užitečného signálu k chybě tohoto signálu, je vzhledem k Poissonovskému statistickému rozdělení platícímu pro tyto veličiny přímo úměrná odmocnině z doby měření difrakčního signálu.

Z výše uvedeného je zřejmé, že nejjednodušší cesta vedoucí ke splnění všech diskutovaných požadavků — prodloužení měření za účelem zvýšení celkového rozlišení a přesnosti a zároveň změření všech difrakcí ještě než se krystal vlivem rtg. záření rozloží - je vzhledem ke své rozpornosti nemožná. Makromolekulární difrakční měření⁵ se proto urychluje používáním sofistikovaných detektorů pro měření intenzity ionizujícího záření (tzv. plošných detektorů) a generováním co možná nejintenzivnějšího rentgenového záření pomocí zdrojů typu rotační anoda, resp. používáním synchrotronového záření vhodných vlnových délek.

2.3. Fázový problém

Hlavním teoretickým problémem spjatým s řešením struktur metodou rtg. difrakce je tzv. fázový problém⁶. Ve



Obr. 1. Zjednodušené schéma shrnující možné dílčí kroky při řešení fázového problému u makromolekulárních struktur

vztahu pro krystalovou elektronovou hustotu totiž vystupují strukturální amplitudy $\vec{F}_{\vec{H}}$, veličiny ze své podstaty obecně vyjádřitelné pomocí komplexních čísel, veličinami měřitelnými jsou však difrakční intenzity $I_{\vec{H}}$, jejichž souvislost s difrakčními amplitudami je možno vyjádřit pomocí vztahů

$$I_{\vec{H}} \approx \vec{F}_{\vec{H}} \cdot \vec{F}_{\vec{H}}^* \quad \vec{F}_{\vec{H}} \approx \sqrt{I_{\vec{H}}} \exp(i\varphi_{\vec{H}})$$

kde $\varphi_{\vec{H}}$ je experimentálně přímo neměřitelný fázový úhel.

Blokové schéma popisující možné postupy při řešení fázového problému u makromolekulárních struktur je zakresleno na obr. 1. Z obrázku je vidět, že situace se podstatně zjednoduší, pokud bude neznámá molekula podobná nějaké molekule, jejíž 3-D struktura už byla nějakou jinou metodou určena (t.j. například pokud řešíme sérii podobných struktur navzájem se lišících od struktury modelové jen v několika málo mutacích). V takovém případě se fázový problém převádí na nalezení optimálních hodnot translačního vektoru \vec{t} a matice $[C]$, spojujících vztahem

$$\vec{X}_N = [C] \cdot \vec{X} + \vec{t}$$

vektory \vec{X} reprezentující atomy původní známé molekuly s vektory \vec{X}_N atomů molekuly neznámé. Metoda, která se ke hledání neznámých hodnot tří translačních a tří rotačních parametrů používá, se obvykle označuje jako metoda molekulárního přemístění.

Podstatně složitější je samozřejmě řešení fázového problému v případě nových struktur. V takovém případě je většinou nutno používat tzv. substituční metody. Jejich základem je využití faktu, že makromolekuly jsou až natolik veliké, že jejich struktury nejsou příliš citlivé na malé změny v jejich okolí. Může se proto vcelku oprávněně předpokládat, že se ani po zabudování nějaké nepřilíš velké molekuly do krystalové mřížky proteinu struktura tohoto proteinu podstatně nezmění, t.j. že nativní makromolekuly jsou izomorfní se svými deriváty.

Při aplikaci substitučních metod se musí provádět měření minimálně dvojích strukturálních dat - vedle dat pro přírodní (nativní) makromolekulu i dat pro komplex makromolekuly s malomolekulární sloučeninou obsahující nějaký těžký atom (v případě proteinů jde většinou o nějakou sůl s těžkým kovem, v případě oligonukleotidů se využívají jejich bromované deriváty). Když si označíme F_P strukturální faktor nativního proteinu, $|F_P|$ amplitudu tohoto faktoru a F_{PD} budou označeny analogické veličiny pro derivát, a pokud budeme předpokládat dokonalý isomorfismus,

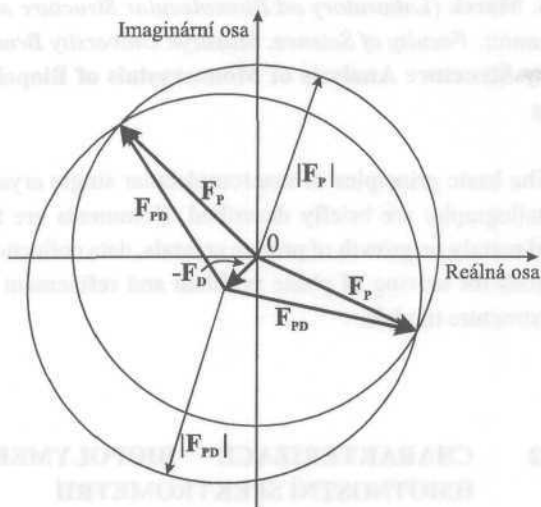
může být relace mezi vektory \vec{F}_P a \vec{F}_{PD} ilustrována vztahem $\vec{F}_{PD} = \vec{F}_P + \vec{F}_D$, resp. obrázkem 2. Jako F_D byl přitom označen difrakční příspěvek samotného těžkého atomu obsaženého v derivátu.

Z obr. 2 je vidět, že s použitím jediného kovového derivátu - t.j. metodou **SIR** (the Single Isomorphous Replacement method) na základě změření \vec{F}_P , \vec{F}_{PD} a výpočtu \vec{F}_D není možné hodnoty fázových úhlů φ_P jednoznačně určit. Pro získání jednoznačného řešení je proto nutné buď připravit minimálně dva rozdílné difrakující kovové deriváty a fázový problém řešit metodou **MIR** (the Multiple Isomorphous Replacement method) tak, jak je to geometricky znázorněno na obr. 3, nebo využít výrazného tzv. anomálního rozptylu na atomu kovu (anomální rozptyl způsobí, že velikost intenzity reflexe s Miller. indexy H bude obecně rozdílná než velikost reflexe $-H$) a fázový problém řešit metodou **SIRAS** (the Single Isomorphous Replacement and Anomalous Scattering method) či **MIRAS** (geometricky jde i u **SIRAS** ohledání průsečíku 3 či více kružnic).

Nevýhodou všech substitučních metod je jednak jejich pracnost (musí se připravovat několik různých difrakujících derivátů), jednak jejich neurčitost. V důsledku ztráty izomorfie a rozličných experimentálních i výpočetních chyb je totiž realističtější zázorněním obrázku 3 obrázek 4, na kterém nemají tři kružnice žádný společný bod. V případě krystalu s výrazným absorberem přítomným už v nativním proteinu (t.j. např. u selenoproteinů - bílkovin připravovaných v prostředí obsahujícím selenomethionin namísto methioninu) a v případě možnosti měřit difrakční data z téhož krystalu na několika rozdílných vlnových délkách (t.j. při měřeních na synchrotronech) se proto v poslední době stále častěji používá metoda **MAD** (the Multi-wavelength Anomalous Dispersion method) využívající disperzních změn koeficientu anomálního rozptylu. Tím, že se veškerá měření provádí s jediným krystalem, odpadá problémy s izomorfií. Nevýhodou je nutnost používat synchrotronového záření a dále to, že se v MAD zpracovávají poměrně velmi slabé signály (relativní změny ve velikosti intenzit jsou při změně jen řádu jednotek procent).

2.4. Upřesňování strukturálního modelu

Typická rozlišení proteinových struktur bývají v intervalu 0,2–0,3 nm. Je proto zřejmé, že přímá interpretace takovýchto map metodou dosazování jednotlivých atomů do odpovídajících lokálních maxim pole $p(F)$ není dost dobře možná. 3-D strukturální model proteinu se proto staví

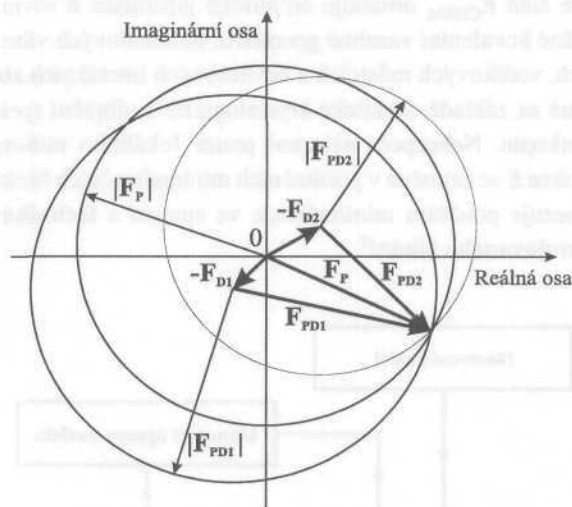


Obr. 2. Grafická konstrukce ilustrující substituční metodu řešení fázového problému. Strukturální faktor F_P nativního proteinu je vektor s počátkem v O a s koncovým bodem ležícím někde na kružnici o poloměru $|F_P|$ a středu O . Pokud nakreslíme kružnici s poloměrem $|F_{PD}|$ (F_{PD} je velikost strukturálního faktoru kovového derivátu) kolem středu tvořeného koncem vektoru $-F_D$, dostaneme jako průsečíky obou kružnic dva body odpovídající dvěma možným hodnotám fázového úhlu (φ)

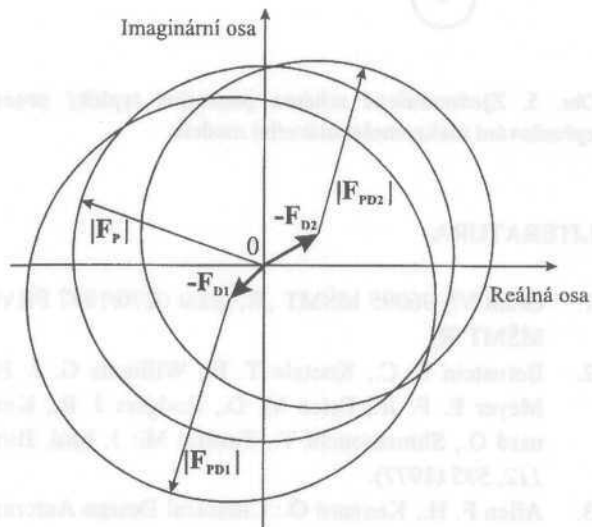
postupně od umísťování velkých a zřetelných segmentů terciární struktury (např. α -helixů) přes stavbu hlavního a vedlejších řetězců až do umísťování jednotlivých dobře lokalizovaných molekul rozpouštědla. Ke stavbě strukturálního modelu se v současné době používají také výhradně grafické pracovní stanice, které umožňují budovat 3-D model interaktivně přímo v drátových projekcích polí krystalových elektronových hustot.

V okamžiku, kdy je k dispozici strukturální model - ať již získaný metodou molekulárního přemístění, nebo řešením fázového problému a interpretací pole elektronové hustoty - nastává závěrečná fáze řešení makromolekulární struktury - upřesňování tohoto modelu. Algoritmus typického upřesňování je na obr. 5. Hlavní numerickou součástí tohoto algoritmu je **metoda nejmenších čtverců**. Protože ale až do rozlišení cca 0,25 nm přesahuje počet numericky určených parametrů (každému nevodíkovému atomu odpovídá trojice souřadnic a jedna hodnota izotropního tepelného koeficientu) počet experimentálních dat, neaplikuje se metoda nejmenších čtverců na sumu

$$S_{\text{EXP}} = \sum_{\bar{H}} w_{\bar{H}} \left[\bar{F}_{\bar{H}, \text{OBS}} - \bar{F}_{\bar{H}, \text{CALC}} \right]^2$$



Obr. 3. Grafická konstrukce ilustrující řešení MIR metody. Ke konstrukci z obr. 2 by la doplněna třetí kružnice o poloměru $|F_{PD2}|$ a středu na konci vektoru $-F_{D2}$. Tři kružnice mají jediný společný bod, odpovídající jednoznačnému řešení fázového problému

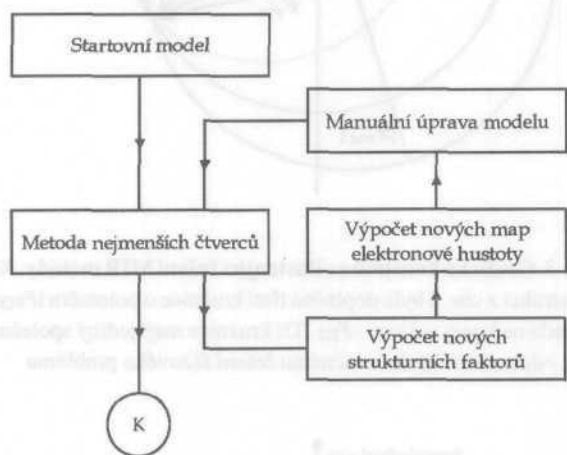


Obr. 4. Analogie obrázku 3, kde v důsledku ztráty isomorfie a experimentálních i numerických chyb nemají tři kružnice o poloměrech $|F_P|$, $|F_{PD1}|$ a $|F_{PD2}|$ ani jeden společný bod

kde indexy OBS a CALC označují pozorované a kalkulované strukturální faktory, w je váhový koeficient a kde se sumace provádí přes všechny měřené difrakce, ale na výraz

$$E = E_{\text{CHEM}} + S_{\text{EXP}}$$

kde člen E_{CHEM} obsahuje empirické informace o rovnovážné kovalentní vazebné geometrii, molekulových vibracích, vodíkových můstcích a nevazebných interakcích získané na základě chemické krystalografie a vibrační spektroskopie. Nebezpečí nalezení pouze lokálního minima funkce E se zejména v počátečních minimalizačních fázích omezuje použitím minimalizace ve spojení s **technikou simulovaného žhání**⁷.



Obr. 5. Zjednodušené schéma popisující typický proces zpřesňování makromolekulárního modelu

LITERATURA

1. Grant VŠ 96095 MŠMT „R, grant 0270/1997 FRVŠ MŠMT“R.
2. Bernstein F. C., Koetzle T. F., Williams G. J. B., Meyer E. F. Jr., Brice M. D., Rodgers J. R., Kennard O., Shimanouchi T., Tasumi M.: *J. Mol. Biol.* **112**, 535 (1977).
3. Allen F. H., Kennard O.: *Chemical Design Automation News* **8**, 31 (1993).
4. Ducruix A., Giegé R., ed.: *Crystallization of Nucleic Acids and Proteins, A Practical Approach*. Oxford University Press, Oxford 1992.
5. Carter Ch. W. Jr, ed.: *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography*. Vol. 276-7. Academic Press, New York 1997.
6. Drenth J.: *Principles of Protein X-ray Crystallography*. Springer, New York 1994.
7. Briinger A. T.: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 197 (1991).

J. Marek (*Laboratory od Biomolecular Structure and Dynamics, Faculty of Science, Masaryk University Brno*):
X-ray Structure Analysis of Monocrystals of Biopolymers

The basic principles of macromolecular single crystal crystallography are briefly described. Comments are focused mainly on growth of protein crystals, data collection, methods for solving of phase problem and refinement of 3-D structure models.

12.02 CHARAKTERIZACE BIOPOLYMERŮ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ

ZBYNĚK ZDRÁHAL, JIŘÍ PLOCEK,
PŘEMYSL KONEČNÝ
a JOSEF CHMELÍK

Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky, Veveří 97, 611 42 Brno

1. Úvod

Makromolekuly přírodního i syntetického původu se pro svůj průmyslový, biomedicínský a ekologický význam staly velmi častým předmětem studia. Pro jejich charakterizaci byla vypracována řada technik založených na různých fyzikálních a chemických principech. Většina z nich poskytuje spolehlivé výsledky při charakterizaci čistých látek a jednoduchých směsí. Při analýze komplexních směsí je však účinnost některých metod nižší, a proto studium směsí těmito metodami vyžaduje předchozí separaci jednotlivých složek. Možnost kombinace měřicí metody s vhodnou separační technikou se tak stává důležitým kritériem pro výběr charakterizačního postupu. V případě makromolekul biologického původu je často k dispozici omezené množství materiálu a proto se důležitým výběrovým kritériem stává také citlivost měřicí metody.

Charakterizace makromolekul je mnohastupňový proces. Kompletní analýzu struktury makromolekul umožňují pouze některé metody (např. nukleární magnetická resonance nebo krystalografie). Většina metod však dovoluje stanovení jen některých vlastností (např. stanovení sekundární struktury pomocí cirkulárního dichroismu). Základní charakteristikou nízkomolekulárních látek i makromolekul

je však jejich molekulová hmotnost. Pro její měření byla vypracována řada metod (např. kryoskopie, osmometrie, ultracentrifugace, viskozimetrie, měření rozptylu světla, gelová a kapilární elektroforéza, hydrodynamická a steric-ká exkluzní chromatografie, field-flow frakcionace, hmotnostní spektrometrie), které se liší vhodností pro analýzu určitých typů makromolekul. Největší rozdíl mezi těmito metodami spočívá v přesnosti stanovení molekulové hmotnosti. Zatímco pomocí většiny uvedených metod je molekulová hmotnost makromolekul stanovena s přesností stovek až tisíců daltonů, v případě hmotnostní spektrometrie může být přesnost stanovení menší než 1 Da. Tento fakt spolu s vysokou citlivostí, rychlostí analýzy a možnostmi stanovení sekvence biopolymerů činí hmotnostní spektrometrii nejúčinnější metodou v této oblasti.

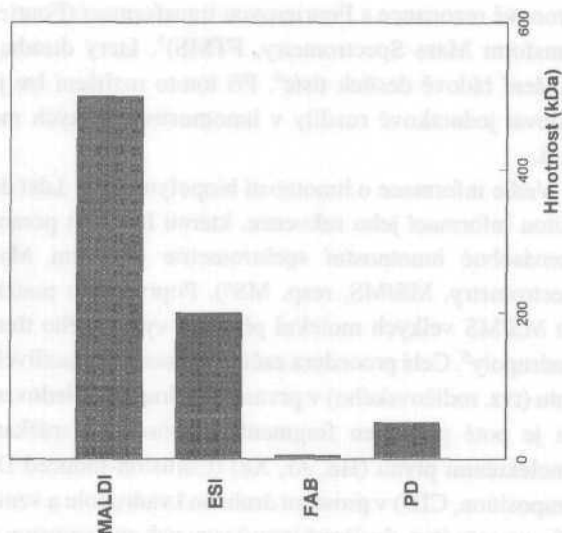
2. Hmotnostní spektrometrie velkých molekul

Ještě počátkem 80. let byla hmotnostní spektrometrie v analytické praxi spojována především s technikou GC-MS (plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií), která se stala nejrozšířenějším nástrojem pro určení molekulové hmotnosti a struktury látek s hmotností řádově do 1000 Da. S rostoucí potřebou analýzy molekul s vyšší molekulovou hmotností se však projevilo omezení GC-MS techniky, tj. obtíže při analýze polárních, netěkavých a termicky nestálých látek, jež vycházejí z podstaty plynové chromatografie. Navíc, běžně používané způsoby ionizace (ionizace elektrony - electron impact, příp. chemická ionizace) se ukázaly být příliš razantní pro ionizaci velkých molekul a vedou k jejich nadměrné fragmentaci.

Velké úsilí bylo proto věnováno vývoji jemnějších technik ionizace velkých molekul a možnosti jejich spojení s vhodnějšími separačními technikami (kapalinovou chromatografií, kapilární elektroforézou aj.). V současné době se v širším měřítku používají tři základní způsoby ionizace velkých molekul:

- 1) Ionizace proudem částic o vysoké energii:
 - A - desorpce plazmatem (Plasma Desorption, PD)
 - B - ionizace rychlými atomy (Fast Atom Bombardment, FAB)
- 2) Ionizace elektrosprejem (Electrospray Ionization, ESI)
- 3) Ionizace laserem za přítomnosti matrice (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, MALDI)

Přestože princip vzniku iontů i meze použitelnosti (obr. 1)



Obr. 1. Meze použitelnosti uvedených ionizačních technik

jednotlivých způsobů ionizace se podstatně liší, společným rysem těchto technik je schopnost tvorby molekulárního iontu velkých molekul, což umožňuje přímé určení jejich molekulové hmotnosti.

Velmi perspektivní se jeví především techniky ESI a MALDI, významně rozšířené až v posledních pěti letech. Ve většině případů jsou obě tyto techniky používány v kombinaci s hmotnostními spektrometry s nízkým rozlišením. Tyto spektrometry jsou obvykle vybaveny kvadrupolovým analyzátozem (obvykle v kombinaci s ESI), běžným i v GC-MS, nebo analyzátozem doby letu iontů (Time-Of-Flight, TOF, viz. kap. 2.3.) pro MALDI, jejichž výhodou je robustnost a nezanedbatelná je i řádově nižší cena (ve srovnání s cenou vysokorozlišovacích analyzátozů). Přesnost stanovení molekulové hmotnosti se u těchto přístrojů pohybuje v rozmezí 0,01-0,1 %.

Rozlišení hmotnostního spektrometru¹, které je dáno poměrem $M/\Delta M$, kde ΔM je nejmenší rozdíl hmot jejichž odezvu lze rozlišit, dosahuje u výše uvedených hmotnostních analyzátozů hodnot řádově 10^3 , max. 10^4 . To znamená, že u molekul s hmotností 50 000 Da nelze spolehlivě určit rozdíl menší než 50 Da (při rozlišení 1 000), resp. 5 Da (při rozlišení 10 000). Protože v mnoha případech je tato přesnost stanovení molekulové hmotnosti nevyhovující, je věnována značná pozornost spojení ESI a MALDI s vysokorozlišovacími spektrometry. Bylo popsáno např. spojení ESI a spektrometru s magnetickým sektorovým analyzátozem². Perspektivní se jeví spojení obou ionizačních technik se spektrometrem pracujícím na principu iontové cyk-

lotronové rezonance s Fourierovou transformací (Fourier-Transform Mass Spectrometry, FTMS)³, který dosahuje rozlišení řádově desítek tisíc⁴. Při tomto rozlišení lze již sledovat jednotkové rozdíly v hmotnostech velkých molekul.

Vedle informace o hmotnosti biopolymeru je další důležitou informací jeho sekvence, kterou lze určit pomocí vícenásobné hmotnostní spektrometrie (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS, resp. MSⁿ). Poprvé bylo použito pro MS/MS velkých molekul přístroje vybaveného třemi kvadrupoly⁵. Celá procedura začíná vybráním jednotlivého iontu (tzv. rodičovského) v prvním kvadrupolu. Sledovaný ion je poté podroben fragmentaci způsobené srážkami s molekulami plynu (He, Ar, Xe) (Collision-Induced Decomposition, CID) v prostoru druhého kvadrupolu a vzniklé fragmenty (tzv. dceřinné ionty) jsou pak analyzovány ve třetím kvadrupolu. Takto získané spektrum obsahuje informaci o struktuře vybraného (rodičovského) iontu.

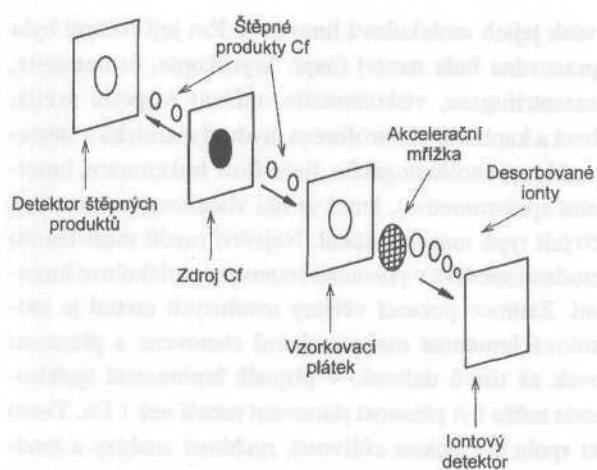
Výhodné je použití hmotnostních spektrometrů pracujících na principu iontové pasti (včetně FTMS)⁶, které umožňují postupné provedení výše popsaných jednotlivých kroků MS/MS procedury v jedné iontové pasti a tak odpadají zvýšené nároky na instrumentaci. Navíc lze celou MS/MS proceduru několikrát opakovat (tj. vybrat jeden ze vzniklých dceřinných iontů a podrobit ho stejné proceduře jako ion rodičovský).

Ke studiu struktury biopolymerů lze také použít MALDI-TOF s reflektorem (viz. kap. 2.3.), který umožňuje sledování iontů, které vznikají rozpadem molekulových iontů během jejich cesty letovou trubicí TOF analyzátoru (tzv. Post-Source Decay, PSD ions)⁷.

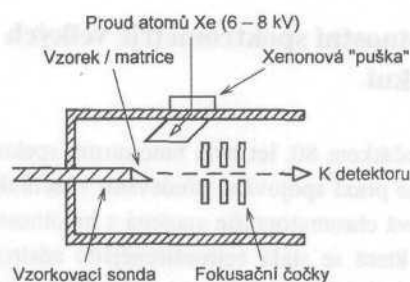
2.1. Ionizace proudem částic o vysoké energii

2.1.1. Desorpce plazmatem

Desorpce plazmatem (PD) byla první ionizační technikou⁸, která umožnila ionizaci velkých netěkavých molekul a stanovení jejich molekulové hmotnosti hmotnostní spektrometrií. Princip techniky (obr. 2) spočívá v ozařování terčíku s adsorbovanou bílkovinou proudem vysokoenergetických částic, které vznikají spontánním rozpadem atomů kalifornia ²⁵²Cf. Částice analytu jsou uvolňovány ve formě molekulových iontů, které jsou následně urychleny akcelerační mřížkou a detekovány v hmotnostním spektrometru obvykle s TOF analyzátozem. Největší bílkovina, která při desorpci plazmatem poskytla jednoznačná spek-



Obr. 2. Schéma iontového zdroje pro desorpci plazmatem (PD)



Obr. 3. Schéma iontového zdroje pro ionizaci rychlými atomy (FAB)

tra, byl ovalbumin o molekulové hmotnosti 45 000 Da (cit. ⁹). U bílkovin větších než 50 000 Da způsobuje vysoká energie pocházející ze štěpení atomů kalifornia jejich pyrolýzu. PD ustoupila v 80. letech účinnějším ionizačním technikám, ale doposud je užitečná ve speciálních případech, např. peptidovém mapování při *in situ* enzymatické hydrolýze¹⁰ nebo analýze komplexních sacharidů (např. lipooligosacharidů)¹¹. Aplikací PD-MS lze získat pouze informace o molekulové hmotnosti, nikoliv poznatky o struktuře, protože dochází jen k nepatrné fragmentaci molekul analytu.

2.7.2. Ionizace rychlými atomy

Zavedení této ionizační techniky v roce 1981 (cit. ¹²) zahájilo období rozmachu uplatnění hmotnostní spektrometrie v analýze biopolymerů, zejména bílkovin¹³, později sacharidů¹⁴ a jejich konjugátů. Princip ionizace je následující (obr. 3): vzorek rozpuštěný v netěkavé kapalné fázi,

matrici (např. glycerol, thioglycerol, směs dithiothreitolu a dithioerythritolu), je bombardován proudem vysokoenergetických neutrálních částic nebo iontů (nejčastěji atomy Xe), které způsobí převedení molekul analytu do plynné fáze, kde jsou ionizovány a následně analyzovány v sektorovém hmotnostním spektrometru. FAB-MS umožňuje dobře analyzovat molekuly do velikosti několika kilodaltonů (cca. 5 kDa) s přesností lepší než 0,01 %. Molekuly větší než 15 kDa lze touto technikou charakterizovat jen výjimečně, protože se obtížně převádějí do plynné fáze a podléhají termálnímu rozkladu. Větší molekuly lze zkoumat pomocí FAB-MS jen v případech, že vlastní analýze předchází specifické enzymatické (resp. chemické) štěpení na menší fragmenty.

FAB-MS byla od počátku využívána pro mapování peptidů a analýzu bílkovinných hydrolyzátů, degradačních a modifikačních produktů - při těchto aplikacích poskytovala spolehlivé výsledky^{15,16}. Některé negativní efekty však limitují použití metody pro kvantifikaci: 7) potlačení signálu hydrofobních peptidů ve srovnání s hydrofilními, způsobené jejich rozdílnou afinitou vůči matici¹⁷, 2) potlačení signálu analytu za přítomnosti vyšších koncentrací solí nebo pufrů; vzorek proto musí být předem purifikován (např. chromatograficky)¹⁸, 5) přítomnost vysokého pozadí jako důsledek použití kapalné matrice. Tento nedostatek lze eliminovat užitím jiné matrice, čímž se průkazně odliší signály příslušející analytu. Záměna matrice umožní též detekovat případnou chemickou reakci matrice se vzorkem (redukci disulfidických můstků, otevření kruhu u laktonů, hydrolyzu atd.)¹⁹. Zajímavou aplikaci FAB-MS při studiu biologicky důležitých peptidů popsal Havlíček a spol.²⁰.

Modifikovaná kontinuální technika CF-FAB (Continuous-Flow FAB), kde je vzorek společně s matricí průběžně dopravován na místo odpalu tokem těkavých rozpouštědel (voda, methanol, acetonitril)²¹ umožňuje spojení FAB-MS se separační technikou (např. HPLC), ale také odstraňuje některá výše uvedená omezení FAB-MS, např. zmenšuje vysoké pozadí příslušející matrici.

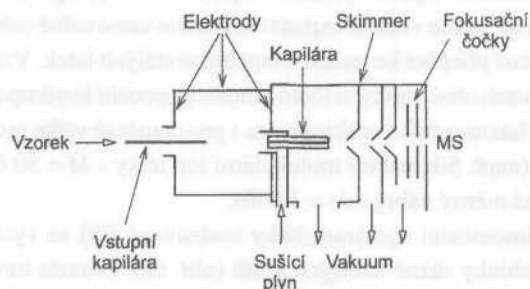
FAB-MS byla úspěšně aplikována při analýze cukrů a glykokonjugátů; stala se základem pro strategii mapování glykosylačních míst glykoproteinů²² a v kombinaci s vhodnými derivatizačními technikami poskytuje informace o struktuře oligo- a polysacharidů^{23,24}. Derivatizace sacharidů (permethylace, peracetylace, příp. navazování hydrofobních značek na redukující konce cukerných molekul) má přitom několikanásobný efekt: a) hydrofobizaci původně hydrofilních molekul, která umožňuje jejich snazší purifi-

kaci extrakcí nebo chromatografickými technikami, b) zvýšení citlivosti stanovení - u chromatografického předčištění i u vlastní FAB-MS a c) zvýšení stupně fragmentace molekul analytu umožňující získání informace o struktuře (větvení molekuly polysacharidu, typy vazeb atd.).

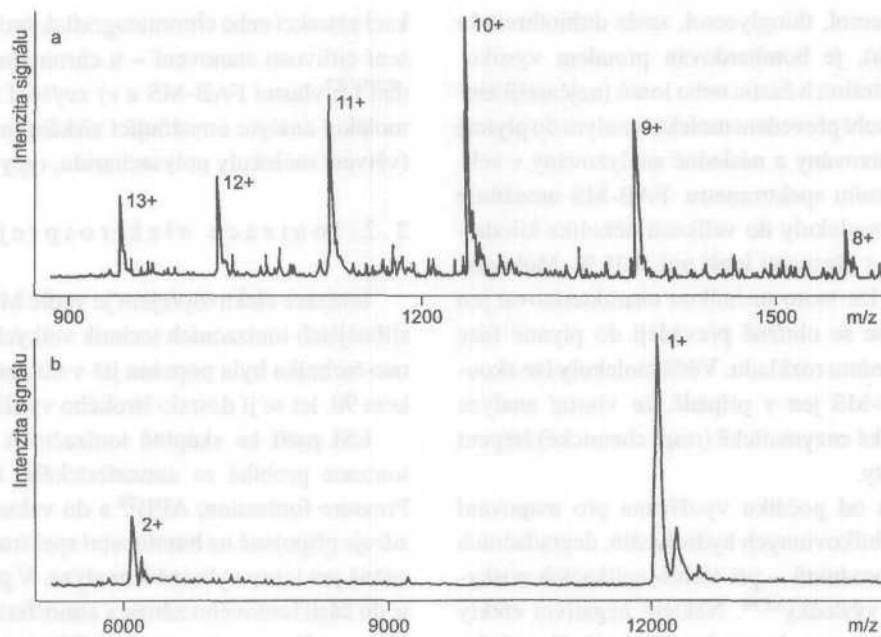
2.2. Ionizace elektrosprejem

Ionizace elektrosprejem je vedle MALDI jednou z nejslibnějších ionizačních technik velkých molekul. Přestože tato technika byla popsána již v 60. letech²⁵, teprve začátkem 90. let se jí dostalo širokého využití.

ESI patří ke skupině ionizačních technik, u kterých ionizace probíhá za atmosferického tlaku (Atmospheric Pressure Ionization, API)²⁶ a do vakuové části iontového zdroje připojené na hmotnostní spektrometr přicházejí převážně jen ionty vybrané k analýze. V případě ESI (obr. 4), je do části iontového zdroje s atmosferickým tlakem přiváděn roztok se vzorkem (průtok 0,001-1 ml. min⁻¹) kovovou kapilárou. Působením silného elektrického pole (4-6 kV) vzniká na výstupu kapaliny z kapiláry jemný sprej mnohonásobně nabitých kapiček, které putují - řízeny elektrickým polem - směrem k vakuové části zdroje. Během této cesty dochází k odpařování kapaliny, kterému pomáhá i protiproud sušícího plynu (obvykle dusík). Do vakuové části iontového zdroje vstupují mnohonásobně nabitě ionty (převážně molekulární) kapilárou, strženy volně expandujícím sušícím plynem. Proces přeměny kapiček v ionty v plynné fázi nebyl zatím podrobně vysvětlen²⁷. Vakuová část zdroje je diferenciálně odčerpávána v několika stupních, které jsou od sebe odděleny clonami (skimmer). Před vstupem do analyzátoru (obvykle kvadrupol) je proud iontů ještě zaostřen elektrostatickými fokusačními čočkami. Vložením různých hodnot potenciálu na kapiláru oddělující obě části zdroje lze v prvním stupni vakuové části (tj. v prostoru před 1. skimmerem) řídit fragmentaci sle-



Obr. 4. Schéma iontového zdroje pro ionizaci elektrosprejem (ESI)



Obr. 5. Srovnání hmotnostních spekter cytochromu c ($M = 12\,327$) získaných ESI-MS (a) a MALDI-MS (b)⁴⁴

dovaných iontů způsobenou srážkami zejména s molekulami sušícího plynu (CID). Tímto způsobem lze kromě molekulové hmotnosti získat i informace o struktuře dané látky. Avšak na rozdíl od MS/MS, fragmentaci podstupují i ionty sol ventu, příp. ionty nečistot, což ztěžuje interpretaci spektra a proto jsou zde kladeny vyšší nároky na čistotu analyzované látky.

Ionizace elektrosprejem, stejně jako všechny techniky API, má několik výhod. Díky tomu, že se zdroj skládá ze dvou oddělených částí, lze provést takřka nezávislé nastavení separačních podmínek (např. pro kapalinovou chromatografii nebo kapilární elektroforézu) i podmínek pro MS analýzu, což usnadňuje spojení separační techniky s hmotnostním spektrometrem. Proces odpařování za atmosferického tlaku je účinnější než za tlaku sníženého (v důsledku lepšího přenosu tepla). Navíc při přechodu iontů do vakua volnou expanzí se částice samovolně ochlazují, což přispívá ke stabilitě tepelně nestálých látek. Vznik mnohonásobně nabitých iontů umožňuje použití kvadrupolového hmotnostního spektrometru i pro poměrně velké molekuly (např. 50x nabitý molekulární ion látky s $M = 50\,000$ Da má měrný náboj $m/z = 1\,000$).

Hmotnostní spektrum látky ionizované ESI se vyznačuje shluky různě nabitých iontů (obr. 5a). Protože hmotnostní spektrometr měří měrný náboj m/z , je nutné pro stanovení hmotnosti iontu určit počet nábojů, což může být někdy složitější úkol, zvláště za přítomnosti iontů více

láték. Tento problém lze řešit pomocí dekonvolučních programů (např. práce²⁸), které se stávají běžnou součástí programového vybavení komerčních přístrojů. Stanovení hmotnosti může být znesnadněno také tvorbou aduktů s alkalickými kovy, které vedou k jejímu nadhodnocení²⁹.

ESI je vhodná zejména pro charakterizaci polárních molekul schopných vysokého stupně ionizace. ESI byla úspěšně využita pro analýzu syntetických polymerů³⁰ i biomolekul do hmotnosti až 200 kDa³¹. Kromě stanovení hmotnosti velkých molekul se ESI technika osvědčila při určení sekvence bílkovin, studiu posttranslačních modifikací bílkovin apod.^{13,32}

2.3. Ionizace laserem za přítomnosti matrice

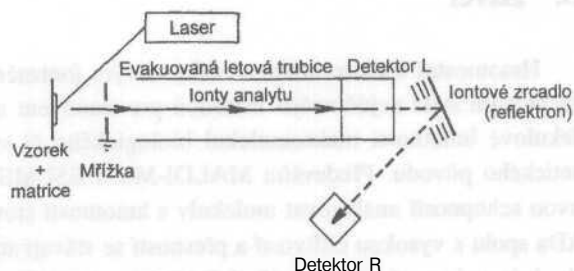
K výraznému rozvoji hmotnostní spektrometrie makromolekul (zejména o molekulové hmotnosti větší než 100 000) přispělo objevení významu matrice při ionizaci analyzovaného vzorku laserem. Ionizace laserem za přítomnosti matrice (MALDI) se za necelé desetiletí od prvního uvedení³³ vyvinula v účinný nástroj uplatňující se v širokém spektru analýzy biopolymerů i polymerů syntetických.

Přítomnost matrice, nejčastěji slabé aromatické kyseliny, zajišťuje desorpci a ionizaci velkých molekul analytu, aniž by přitom došlo k jejich fragmentaci. Příprava vzorku

spočívá v nanesení analytu na vrstvu matrice (v poměru koncentrací cca. 1:10⁴) na speciální kovovou destičku. Matrice absorbuje energii laserového pulsu (1-10 ns) a předá ji velmi šetrně molekulám analytu. Takto přednostně vznikají v plynné fázi protonované molekulové ionty analytu s výrazně nižší vnitřní energií - a tedy minimálním sklonem k disociaci - než při ionizaci laserem v nepřítomnosti matrice. Významnou výhodou tvorby pouze molekulových iontů je možnost aplikace metody při analýze směsí, která tak není komplikována přítomností vícečetných signálů^{13,22,34,35}.

MALDI je v současnosti nejčastěji používána v kombinaci s hmotnostním analyzátozem TOF. Ionty analytu jsou urychleny silným elektrickým polem (ca. 25-30 kV) a přes uzemněnou mřížku vstupují do evakuované letové trubice (obr. 6). V tomto prostoru, bez přítomnosti silového pole, se ionty pohybují rychlostí charakteristickou pro jejich hmotnost. Na konci trubice je detekována doba letu jednotlivých iontů, jež je za daných podmínek úměrná hodnotě $(m/z)^{-1/2}$ a je tedy mírou hmotnosti analytu³⁴. Největší předností analyzátozu TOF je velký rozsah detekovatelných hmotností analytů (do cca 1 MDa). Lineární uspořádání analyzátozu TOF, s detekcí urychlených iontů na konci přímého letu, se vyznačuje vysokou citlivostí (subpikomolová množství) a snadnou obsluhou. Rozlišení je však limitováno nepříznivou šířkou signálu iontu daného analytu. Tento jev je výsledkem rozptylu počáteční kinetické energie jednotlivých iontů, a projevuje se zhoršením rozlišení ($M/\Delta M = 50-200$) u velkých molekulových iontů (> 10⁴ Da). Při praktické aplikaci může být např. obtížné rozlišit velké bílkoviny lišící se přítomností jedné aminokyseliny¹³. Reflektronové uspořádání s iontovým zrcadlem zlepšuje rozlišení metody. Působením elektrického pole jsou přicházející ionty selektivně zpomalovány (rychlejší ionty jsou zadrženy déle) a následně odraženy a akcelerovány k zpátečnímu letu po odkloněné dráze k excentricky umístěnému detektoru. Tento mechanismus dokáže výrazně korigovat počáteční rychlostní rozptyl iontů a tím rovněž šířku výsledných píků. Moderní přístroje již umožňují volbu lineárního nebo reflektronového modu. Jinou možností korekce je tzv. opožděná extrakce³⁶⁻³⁷, kdy po aplikaci laserového pulsu zůstávají ionty analytu nad ionizačním povrchem, kde dojde k vyrovnání jejich kinetické energie a teprve potom jsou přivedeny do analyzátozu.

Přesnost stanovení molekulové hmotnosti závisí na velikosti analytu: u polypeptidů (< 30-40 kDa) lze dosáhnout přesnosti <0,01 %, u biopolymerů nad touto hranicí je běžná přesnost 0,1-0,2 % (cit. 22).



Obr. 6. Schéma dvou variant hmotnostního spektrometru MALDI-TOF. V lineárním uspořádání je aktivní detektor L, při použití reflektronu jsou ionty po odrazu detekovány v detektoru R

MALDI vyniká nízkými nároky na spotřebu vzorku: příprava krystalů matrice-analyt vyžaduje piko- až mikromoly stanovované látky, zatímco pro vlastní stanovení postačí i femtomoly analytu¹³. Na rozdíl od ostatních ionizačních technik lze pomocí MALDI hmotnostní spektrometrií analyzovat vzorky obsahující běžně užívané soli, složky pufrů a denaturační činidla; většina z nich ani při několikanásobně řádovém nadbytku neinterferuje³⁸. Odpadá tedy nutnost purifikace vzorku a eliminují se jeho ztráty. Příprava vzorku pro analýzu je navíc velmi rychlá.

Spektra získaná MALDI-TOF jsou - zejména v lineárním modu, díky absenci fragmentů - snadno interpretovatelná, a to i při analýze směsí. V typickém spektru dominují jedno- resp. dvojnásobně protonované molekulové ionty³⁴ (obr. 5b).

MALDI-MS byla původně cílena na analýzu bílkovin a peptidů, byla však již využita v daleko širším měřítku. Je optimální metodou analýzy velkých (> 50 kDa) glykoproteinů, obtížně analyzovatelných jinými technikami hmotnostní spektrometrie^{22,39}. Je využívána k počáteční charakterizaci bílkovin o neznámé primární struktuře a detekci posttranslačních změn bílkovin. Za vhodných podmínek může MALDI-MS poskytnout informace i o kvarterní struktuře bílkovin. Prakticky jsou významné možnosti analýzy protilátek, včetně monoklonálních, případně konjugátů protilátek s léčivy nebo chelatačními činidly³⁴. Potenciál metody pro analýzu směsí se uplatnil při charakterizaci produktů enzymatické nebo chemické hydrolyzy bílkovin. MALDI-MS lze kombinovat s gelovou elektroforézou/blottingem, což umožňuje přímou MS detekci analytu podrobeného elektroforéze a převedeného blottingem na vhodný nosič (např. nitrocelulosu)^{40,41}. Dalšími aplikacemi jsou např. mapování oligonukleotidů a nukleových kyselin, včetně PCR produktů, a analýza oligosacharidů^{13,42,43}.

3. Závěr

Hmotnostní spektrometrie se díky novým ionizačním technikám stala nejučinnější metodou pro stanovení molekulové hmotnosti makromolekul biologického či syntetického původu. Především MALDI-MS a ESI-MS se svou schopností analyzovat molekuly s hmotností stovek kDa spolu s vysokou citlivostí a přesností se stávají standardním vybavením laboratoří zabývajících se studiem velkých molekul. Velkou výhodou FAB-MS a ESI-MS je jejich poměrně snadné spojení s účinnou separační technikou.

Hmotnostní spektrometrie, zejména MS/MS, se stále více prosazuje při určování struktury makromolekul a vhodnou kombinací s ostatními metodami strukturní analýzy urychluje celý proces jejich identifikace.

LITERATURA

1. Beynon J. H., Saunders R. A., Williams A. E., v knize: *The Mass Spectra of Organic Molecules*, kap. 1, str. 6. Elsevier, Amsterdam 1968.
2. Alexandrov M. L., Gall L. N., Krasnov N. V., Nikolaev V. I., Pavlenko V. A., Shkurov V. A.: *J. Anal. Chem.* **40**, 1227 (1985, transl. 1986).
3. Hettich R. L., Buchanan M. V.: *Anal. Chem.* **65**, 245A (1993).
4. Spier J. P., Gorman G. S., Pitsenberger C. C., Turner C. A., Wang P. P., Amster I. J.: *Anal. Chem.* **65**, 1746 (1993).
5. Loo J. A., Edmonds C. G., Smith R. D.: *Anal. Chem.* **65**, 425 (1993).
6. Cooks G. R., Cox K. A., v knize: *Biological Mass Spectrometry, Present and Future* (Matsuo T., Caprioli R. M., Gross M. L., Seyama Y., ed.), kap. 2.9., str. 179. John Wiley & Sons, 1994.
7. Spengler B., v knize: *Methods in Molecular Biology, Protein and Peptide Analysis by Mass Spectrometry* (Chapman J. R., ed.), sv. 61, kap. 4, str. 43. Humana Press, Totowa 1996.
8. Torgenson D. F., Skowronski R. P., Macfarlane R. D.: *Biophys. Res. Commun.* **60**, 616 (1974).
9. Jonsson G., Hedin A., Hakansson P., Sunquist B. U. M., Bennich H., Roepstorff P.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **3**, 190 (1989).
10. Tsabopoulos A., Becker G. W., Occolowitz J. L., Jardine I.: *Anal. Chem.* **60**, 1086 (1988).
11. Jardine I., Scanlan G., McNeil M., Brennan P. J.: *Anal. Chem.* **61**, 416 (1989).
12. Barber M., Bordoli R. S., Sedgwick R. D., Taylor A. N.: *Nature* **293**, 270 (1981).
13. Nguyen D. N., Becker G. W., Riggan K. M.: *J. Chromatogr. A* **705**, 21 (1995).
14. Dell A., v knize: *Methods in Enzymology* (McCloskey J. A., ed.), sv. 193, str. 647. Academic Press, San Diego 1990.
15. Morris H. R., Panico M., Barber M., Bordoli R. S., Sedgwick R. D., Taylor A. N.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **101**, 623 (1981).
16. Chen P., Wiesler D., Chmelík J., Novotný M.: *Chem. Res. Toxicol.* **9**, 970 (1996).
17. Naylor S., Findeis A. F., Gibson B. W., Williams D. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6359 (1986).
18. Chen T.-F., Yu H., Barofsky D. F.: *Anal. Chem.* **64**, 2014 (1992).
19. Detter L. D., Hand O. W., Cooks R. G., Walton R. A.: *Mass Spectrom. Rev.* **7**, 465 (1988).
20. Havlíček V., Jegorov A., Sedmera P., Ryska M.: *Chem. Listy* **97**, 2 (1997).
21. Caprioli R. M., Moore W. T., Fan T.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1**, 15 (1987).
22. Carr S. A., Hemling M. E., Bean M. F., Roberts G. D.: *Anal. Chem.* **63**, 2802 (1991).
23. Poulter L., Burlingame A. L., v knize: *Methods in Enzymology* (McCloskey J. A., ed.), sv. 193, str. 661. Academic Press, San Diego 1990.
24. Angel A.-S., Nilsson B., v knize: *Methods in Enzymology* (McCloskey J. A., ed.), sv. 193, str. 587. Academic Press, San Diego 1990.
25. Dole M., Mack L. L., Hines R. L., Mobley R. C., Ferguson L. D., Alice M. B.: *J. Chem. Phys.* **49**, 2240 (1968).
26. Voyksner R. D.: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 118A (1994).
27. Kebarle P., Tang L.: *Anal. Chem.* **65**, 972A (1993).
28. Mann M., Meng C. K., Fenn J. B.: *Anal. Chem.* **61**, 1702 (1989).
29. Loo J. A., Loo R. O., Light K. J., Edmonds C. G., Smith R. D.: *Anal. Chem.* **64**, 81 (1992).
30. Wong S. F., Meng C. K., Fenn J. B.: *J. Phys. Chem.* **92**, 546 (1988).
31. Feng R., Konishi Y.: *Anal. Chem.* **64**, 2090 (1992).
32. Žídek L., Doležel P., Chmelík J., Baker A., Novotný M.: *Chem. Res. Toxicol.*, v tisku.
33. Karas M., Hillenkamp F.: *Anal. Chem.* **60**, 2299 (1988).
34. Hillenkamp F., Karas M., Beavis R. C., Chait B. T.: *Anal. Chem.* **63**, 1193A (1991).

35. Senko H. W., McLafferty F. W.: *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **23**, 763 (1994).

36. Colby S. M., King T. B. Reilly J. P.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **8**, 865 (1994).

37. Juhasz P., Roskey M. T., Smirnov I. P., Haff L. A., Vestal M. L., Martin S. A.: *Anal. Chem.* **68**, 941 (1996).

38. Beavis R. C, Chait B. T.: *Anal. Chem.* **62**, 1836 (1990).

39. Harvey D. J.: *J. Chromatogr. A* **720**, 429 (1996).

40. Patterson S. D., Aebersold R.: *Electrophoresis* **16**, 1791 (1995).

41. Liang X., Bai J., Liu Y.-H., Lubman D. M.: *Anal. Chem.* **68**, 1012(1996).

42. Hillenkamp F., Karas M., v knize: *Methods in Enzymology* (McCloskey J. A., ed.), sv. 193, str. 280. Academic Press, San Diego 1990.

43. Liu Y.-H., Bai J., Liang X., Lubman D. M., Venta P. J.: *Anal. Chem.* **67**, 3482 (1995).

44. Žídek L., Chmelík J., Baker A., Novotný M.: nepublikovaná data.

Z. Zdráhal, J. Plocek, P. Konečný and J. Chmelík
(Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno): Characterization of Biomacromolecules Using Mass Spectrometry

A brief survey of new ionization and mass spectrometric techniques for analysis of macromolecules is presented. Principles and capabilities of PD-MS, FAB-MS, ESI-MS and MALDI-MS to analyse different classes of macromolecules are discussed.

- Adamčík P. 9.04
 Adamčíková L. 7.17, 7.18
 Alberti M. 1.01, 1.02
 Aronoff Y. 0.05
 Asmus K.-D. 7.02

 Balážiová S. 2.04
 Barek J. 3.09
 Barth T. 2.27
 Bencková M. 2.06
 Benco E. 7.05
 Beneš P. 9.06
 Benko J. 1.06
 Bennetová B. 2.27
 Berežná I. 7.12
 Berkeš D. 2.10
 Bernasek S. L. 0.05
 Bernát J. 2.09
 Bielavský J. 2.14, 2.29
 Biskupič S. 7.01
 Blaha A. 11.08, 11.09
 Blahová M. 1.16, 1.17, 1.18, 1.19
 Boháčik L. 5.07
 Borsig E. 8.05, 8.06
 Brezová V. 7.01, 7.02
 Broska R. 8.07
 Brutovský M. 7.12, 7.14, 11.04, 11.05
 Břínek J. 1.01, 1.02
 Budzák D. 6.02
 Bugaenko L. T. 9.07
 Bulánek R. 11.07
 Burgert L. 11.11
 Bušová T. 2.09

 Cabal J. 2.14, 2.29
 Chedru Ch. 2.18
 Chmelfk J. 12.02
 Chmelová K. 2.26
 Chomča I. 2.09
 Chudík M. 2.05
 Churáček J. 3.01
 Cibis E. 4.05
 Cvačka J. 3.09
 Časný M. 1.06
 Čermák J. 1.05
 Černý V. 1.13
 Danačíková E. 9.03
 Dandárová M. 2.03
 Derco J. 5.03
 Dinse K.-P. 7.01, 7.02
 Dlužanská K. 7.14
 Doležal P. 2.28
 Drábik M. 10.10
 Duda Z. 2.16
 Dudešek P. 7.05
 Dušek F. 11.07

 Eder M. 11.08
 Eisner A. 3.04

 Exner O. 0.02
 Farsa O. 2.28
 Fellner P. 10.08
 Fialka M. 7.20
 Fiedlerová A. 8.05, 8.06
 Fischer O. 7.06, 7.07
 Fischerová E. 7.06
 Fišera R. 11.03
 Florián Š. 8.03
 Friedl Z. 2.25
 Friess K. 7.09
 Frumar M. 1.12, 1.13
 Frumarová B. 1.12, 1.13

 Gálíková L. 10.10
 Gálová M. 3.03, 10.07
 Gang Lu 0.05
 Ganter C. 2.02
 Gáplovský A. 2.24
 Gasparič J. 3.02
 Gässler K. 2.02
 Gregaň F. 2.23
 Guldi D. M. 7.02

 Habrovsky R. 7.04
 Halámek M. 7.11
 Hanika J. 11.01
 Harangozó M. 5.07
 Havránková J. 7.08
 Hercel R. 2.24
 Herrmann L. 7.20
 Hesse A. 8.01, 8.06
 Hežlová M. 3.03
 Hlaváček J. 2.27
 Hnatowitz V. 8.09
 Hočová S. 2.09
 Hoffmann J. 5.04
 Holeček J. 1.08
 Holý A. 2.16
 Holzmannová V. 2.32
 Hooper E. W. 9.03
 Hosnedl V. 4.01
 Hrabálek A. 2.28
 Hradecká H. 10.04
 Hrbáč J. 7.16
 Hřčková L. 8.06
 Hrdina R. 11.11, 11.12
 Hudák A. 3.07, 3.08
 Hynek V. 7.09
 Imrich J. 2.09

 Jakubcová M. 2.08
 Jambrich M. 6.02, 8.02
 Jamnický M. 1.01
 Janík M. 2.20
 Jedlovská E. 2.13
 John E. 3.05, 3.06
 John J. 9.03
 Jóna E. 2.31

 Kabešová M. 1.09
 Kačmarčíková S. 5.02
 Kada R. 2.11
 Kafka S. 2.21
 Kaňavský F. 11.04, 11.05
 Kameníček J. 1.04
 Kania K. 3.05, 3.06
 Kardošová E. 9.09, 9.10
 Kasprzyk H. 8.10, 8.11
 Kassa J. 2.14, 2.29
 Khandl V. 10.08
 Kilián P. 1.03
 Kladeková D. 11.04, 11.05
 Klásek A. 2.21
 Klein E. 7.10
 Kočevár M. 0.03
 Kolářová P. 10.05, 10.06
 Komárek K. 5.04, 5.05
 Konečný P. 12.02
 Kopeček J. 0.01
 Kopečková P. 0.01
 Kopřiva V. 5.07
 Kosina P. 2.33, 3.10
 Košmrlj J. 2.21
 Košťuriak A. 3.07, 3.08, 7.12, 7.13, 7.14, 11.04, 11.05
 Koudelka L. 10.02, 10.03
 Kouřilová I. 10.04
 Kovařík P. 7.10
 Králik M. 11.02, 11.03
 Kráľová K. **2.30, 2.31**
 Kratzer K. 9.06
 Krebs A. 2.28
 Kristian P. 2.09
 Kropáček M. 1.11
 Kroutilíková J. 1.04
 Krutošíková A. 2.03, 2.04, 2.06
 Krygowski T. M. 0.04
 Krystofiak T. 8.10
 Kríž M. 2.02, 2.05
 Kubelka V. 3.11
 Kubisch J. 2.33, 3.10
 Kučárová K. 7.18
 Kuffa R. 5.03
 Kulveitová H. 5.02
 Kuruc J. 9.07, 9.09, 9.10
 Kušnierová J. 5.03
 Kuželová K. 2.26
 Kvítek L. 1.10
 Kyrš M. 9.02
 Kyselá G. 8.04
 Kysilka V. 11.01

 Lachman J. 4.01, 4.02
 Lahitová N. 1.19
 Landl M. 7.15
 Lasovský J. 7.16
 Lazár M. 8.05, 8.06
 Leško J. 5.02