Vážené kolegyně,
vážení kolegové a čtenáři,

má funkce předsedy České společnosti chemické končí v září. V tomto čísle jsou publikovány charakteristiky 20 kandidátek a kandidátů pro období 2005–2009. Do vrcholných funkcí ČSCH přijde nová generace chemiků a jsem přesvědčen, že se nespokojí s pouhým pokračováním stávajícího stavu chodu administrativy ČSCH. Jedny z cílů, které se nepodařily odstupujícímu vedení zcela splnit, byla změna postavení Společnosti v organizaci vědy a výzkumu, ale také posílení jejího podílu na změnách ve vysokoškolské výuce chemických věd, pohledu veřejnosti na vliv chemikálií a chemické výroby na životní prostředí, kvalitu hodnocení výsledků základního a aplikovaného chemického výzkumu.

Česká společnost chemická sdružuje odborníky z oblasti akademické, průmyslové, zdravotnické, obchodní a státní sféry. Je jednou z největších a nejstarších učených společností v České republice. Současná činnost ČSCH je zaměřena především na organizování vědeckých konferencí, publikační, odbornou a konzultační činnost. Posledně jmenovaná aktivita je jednou z těch, která není našimi institucemi dosud plně využívána. V řadě zemí Evropské unie (EU) jsou národní chemické společnosti (např. Německo, Velká Británie, severské země) důležitým poradním orgánem pro ministerstva průmyslu, vědy a výzkumu či školství. Transformace Federace evropských chemických společností (FECS), která byla před 25 roky založena v Praze, v roce 2004 na Evropskou asociaci pro chemické a molekulární vědy (EuCheMS) se sídlem v Bruselu byla motivována potřebou změny právního postavení z volného sdružení na registrovanou právní osobu. V EU neziskové organizace tvoří důležitou součást poradního a lobystického systému, který je využíván orgány unie a poslanci Evropského parlamentu. ČSCH garantuje většinu konferencí organizovaných pro odborníky z chemických věd, které se konají v České republice, podílí se také na organizaci mezinárodních konferencí. Konference jsou významným fórem pro propagaci či seznámení s výsledky výzkumných projektů pracovníků v naší zemi. Chemické listy jsou respektovaným publikačním fórem pro českou, ale také slovenskou chemickou veřejnost, médiem, které informuje a mohlo by daleko lépe informovat o veřejných soutěžích vyhlašovaných grantovými agenturami v ČR. S rozpaky jsou stále přijímány nabídky ČSCH, aby se svými experty podílela na práci komisí, které hodnotí vědecko-výzkumné projekty. Při existenci relativně malého počtu odborníků, kteří jsou navíc svázáni nejrůznějšími osobními a profesionálními vztahy a do komisí jsou jmenováni zpravidla na návrhy jednotlivců (např. rektorů vysokých škol), by profesně nezávislá odborná společnost mohla do těchto komisí podávat návrhy z řad svých členů a odborníků ze zahraničních chemických společností. Příkladem, kdy odborné kapacity ČSCH nejsou využívány, je např. akreditační podkomise MŠMT ČR pro vysokoškolskou výuku v chemických vědách. V Evropské unii se na akreditacích jak bakalářského, tak magisterského studia v oboru chemických věd významně podílejí národní chemické společnosti (SRN, UK). V USA je postavení Americké chemické společnosti v oblasti akreditací výlučné. ČSCH se na evropské úrovni podílí na akreditaci bakalářského směru výuky v chemických vědách (European Chemistry Thematic Network sdružuje více než 50 evropských univerzit a národních společností). Postoj MŠMT ČR k této evropské aktivitě je zatím stále rezervovaný. Svou úlohu komunikačního uzlu vidí ČSCH, resp. Asociace českých chemických společností, také v oblasti propojení různých výzkumných skupin a jejich kontaktů s potenciálními výrobci. ČSCH by měla mít, a byla by toho schopna, i např. funkci hodnotitele vzájemného překrývání výzkumných aktivit v ČR. Konkrétně, kdy jeden výzkumný projekt je v podstatě otevřeně či skrytě financován z různých zdrojů a není v silách zadavatele posoudit, zda u zhotovitele nedochází k prolínání při zveřejňování výsledků projektu. Další kapitolou je oceňování výsledků vědecké a výzkumné práce. ČSCH má nebo se podílí na udělování několika cen za výsledky v chemických vědách – Cena Alfreda Badera za organickou chemii, Cena Alfreda Badera za bioorganickou chemii a bioanorganickou chemii, Ceny firem Merck, Shimadzu, Sigma Aldrich, Cena Miloše Hudlického (ČSCH) za publikaci v evropských chemických časopisech, Cena Karla Preise za publikaci v Chemických listech a další. Laureáti těchto cen jsou vybíráni porotami nezávislých odborníků jmenovaných ČSCH a udělení ceny by mělo být rovněž oceněním dobré kvality výsledků, tak jak je hodnocena publikace v časopisech s „impact faktorem“.

Jakou by měla mít pozici ČSCH v systému organizace vědeckého výzkumu v České republice? ČSCH nabízí: (*i*) Navrhovat do komisí pro posuzování veřejných soutěží a akreditací nezávislé odborníky; (*ii*) Využít výsledků hodnocení prací laureátů jednotlivých cen jako jedno z kritérií k porovnání kvality práce výzkumných týmů; (*iii*) Asociaci českých chemických společností jako rezervoár odborníků pro lepší komunikaci mezi akademickou výzkumnou sférou a aplikačními subjekty; (*iv*) Pořádat veřejné oponentury vědecko-výzkumných projektů na konferencích; a (*v*) Publikovat výsledky oponentur výzkumných projektů v Chemických listech.

Závěrem chci využít této příležitosti k poděkování všem individuálním a kolektivní členům ČSCH za jejich zájem o spolkovou činnost ve volebním období 2001 až 2005. Dovolím si vyslovit jediné přání, abychom v dalším volebním období táhli za jeden provaz a náš odborný potenciál sloužil ve prospěch rozvoje chemických věd.

Vilím Šimánek

Česká společnost chemická

uděluje

Cenu Miloše Hudlického

za významnou práci publikovanou v časopisech konsorcia EurChemSoc

v roce 2003
autorům
Ottovi Exnerovi a Stanislavu Böhmovi za práci „**Electrostatic calculation of the substituent effect: an efficient test on isolated molecules**“ publikovanou v CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL 9(19): 4718–4723

v roce 2004
autorům
Michalovi Hockovi, Petru Štěpničkovi, Jiřímu Ludvíkovi, Ivaně Císařové, Ivanu Votrubovi, Davidovi Řehovi a Pavlu Hobzovi
za práci „**Ferrocene-modified purines as potential electrochemical markers: Synthesis, crystal structures, electrochemistry and cytostatic activity of (ferrocenylethynyl)- and (ferrocenylethyl)-purines**“ publikovanou v CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL 10(8): 2058–2066

POKROKY VE FOTOCHEMII SINGLETOVÉHO KYSLÍKU

KAMIL LANG[a], JIŘÍ MOSINGER[a,b] a DANA M. WAGNEROVÁ[a]

[a] *Ústav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež,* [b] *Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Hlavova 2030, 128 43 Praha 2*
lang@iic.cas.cz

Došlo 15.6.04, přepracováno 15.12.04, přijato 11.1.05.

Klíčová slova: singletový kyslík, senzitizace, fotosenzitizace, senzitizátor, excitace

Obsah

1. Úvod
2. Fotosenzitizované reakce kyslíku
3. Singletový kyslík
4. Fotosenzitizátory produkující singletový kyslík
5. Detekce, stanovení a spektroskopie singletového kyslíku
   5.1. Chemické metody
   5.2. Fyzikální metody
6. Závěr a výhledy

1. Úvod

Od experimentálního důkazu existence singletového kyslíku v 60. letech byla této formě kyslíku pro jeho unikátní vlastnosti a vysokou reaktivitu věnována intenzivní pozornost chemiků a biologů[1,2]. Termínem singletový kyslík $^1O_2$ je označována molekula kyslíku v elektronicky excitovaném stavu, v němž jsou všechny elektrony spárovány, takže multiplicita spinu je 1 (singlet).

V této souvislosti je vhodné připomenout „kyslíkovou anomálii“, která má klíčový význam pro existenci života a spočívá v jedinečné elektronové struktuře kyslíkové molekuly. V základním, energeticky nejnižším stavu má molekula kyslíku v nejvyšším antivazebném orbitalu dva nepárové elektrony s paralelními spiny a tedy multiplicitu spinu 3 (triplet). Naprostá většina látek, např. organické sloučeniny, anorganické anionty, obecné plyny, sloučeniny hlavních podskupin a nepřechodné kovy mají v základním stavu všechny elektrony spárovány. Jsou tedy v singletovém stavu a pro jejich reakce s tripletovou molekulou kyslíku na singletové produkty platí podle pravidla zachování spinu spinový zákaz. Důsledkem je, že všechny reakce kyslíku v základním stavu se singletovými molekulami mají velmi vysokou aktivační energii a probíhají měřitelnou rychlostí pouze tehdy, podaří-li se vytvořit podmínky pro obejití spinového zákazu[3,4]. Termodynamicky jsou tyto reakce možné; mají záporné hodnoty Gibbsovy energie a jsou silně exotermní. Je zřejmé, že v případě neexistence spinového zákazu by byla veškerá organická hmota zoxidována v přítomnosti vzdušného kyslíku na oxid uhličitý a vodu[5].

Podstatou vysoké reaktivity $^1O_2$ je skutečnost, že jeho reakce s většinou chemických látek jsou spinově dovolené. Singletový kyslík vzniká řadou fyzikálních, chemických, fotochemických nebo biologických reakcí. Příkladem vzniku $^1O_2$ fyzikálním procesem je mikrovlnný výboj v kyslíkové atmosféře. Chemickou cestou je např. klasická reakce chlornanu s peroxidem vodíku[2], tepelný rozklad endoperoxidů[6], reakce ozonu a ozonidů s různými látkami[7] a rozklad peroxochromanu nebo peroxomolybdenanu[8], případně dosud diskutovaná dismutace superoxidu na kyslík a peroxid vodíku[9]. V biologických systémech produkují $^1O_2$ některé peroxidasy[9]. K přímým fotochemickým reakcím patří fotolýza ozonu, probíhající zejména ve vyšších vrstvách atmosféry[10], fotolýza komplexů s přenosem náboje kyslík-organická molekula (CT přechody)[11] a fotoexcitace molekulárního kyslíku[12].

Mimořádný význam pro tvorbu $^1O_2$ mají fotosenzitizované reakce, na něž se v tomto článku soustředíme. Účinky reakcí generujících $^1O_2$, označované souhrnně historickým termínem fotodynamický efekt, nalézají široké uplatnění ve fotobiologii, ve fotomedicíně při léčení rakoviny (fotodynamická terapie, PDT) nebo atherosklerosy, při inaktivaci bakterií a virů a v nových insekticidech a herbicidech. Fotodynamická terapie rakoviny spočívá v aplikaci senzitizátoru obvykle intravenozní formou. Po uplynutí doby nutné k selektivní akumulaci senzitizátoru v tumoru je oblast jeho lokalizace ozářena viditelným světlem. Singletový kyslík, případně další reaktivní částice vznikají přímo v tumoru a způsobují jeho oxidativní destrukci, aniž je poškozována okolní zdravá tkáň[13–16].

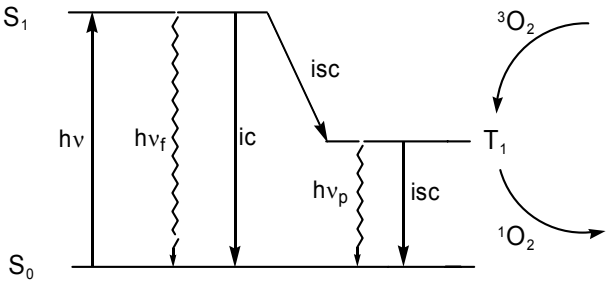
V tomto časopise byly již dříve publikovány některé aspekty chování $^1O_2$ (cit.[17–19]). Další významný vývoj v oblasti fotosenzitizovaných reakcí spojených s tvorbou $^1O_2$ nás inspiroval k sepsání tohoto referátu. Chceme podat obecnější pohled na vznik a chování $^1O_2$ v konkrétním prostředí, kdy i samotné fyzikálně-chemické a fotofyzikální vlastnosti senzitizátoru jsou ovlivněny jeho nekovalentními interakcemi s okolními molekulami[20].

2. Fotosenzitizované reakce kyslíku

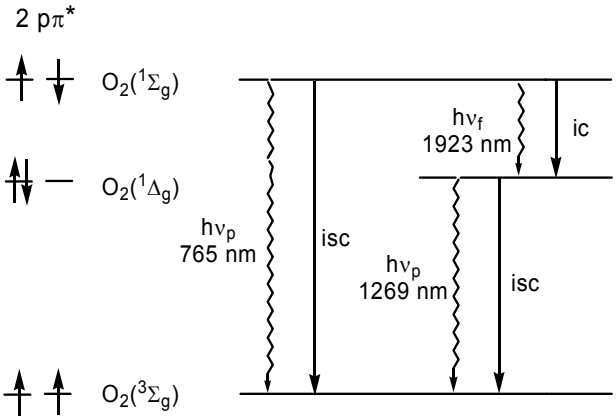
Podle Grotthusova-Draperova teorému vyvolává chemickou změnu pouze světelné kvantum absorbované molekulou. Jelikož molekula kyslíku nemá v běžně přístupné oblasti UV-Vis záření výraznější absorpci, nejčastěji se excituje nepřímo prostřednictvím senzitizátoru. Mechanismus fotosenzitizované reakce kyslíku je zjednodušeně znázorněn na obr. 1.

Senzitizátor se absorpcí světelného kvanta[*] dostává do excitovaného singletového stavu S_n, který rychlou relaxací přechází na nejnižší excitovaný singletový stav S_1. Stav S_1 se spontánně deaktivuje vnitřní konverzí (ic), vyzářením přebytečné energie ve formě fluorescence nebo mezisystémovým přechodem (isc) do tripletového stavu T_1. Vznik T_1 nastává nejčastěji během 0,1 až 10 ns. Deaktivace tripletového stavu mezisystémovým přechodem nebo fosforescencí jsou zakázané přechody, a proto mají tripletové stavy senzitizátorů poměrně dlouhou dobu života a mohou se zúčastňovat řady bimolekulárních interakcí. Jejich zhášení rozpuštěným kyslíkem probíhá přenosem energie z excitovaného senzitizátoru na kyslík[**] a vede ke vzniku $^1O_2$ ve dvou singletových stavech označovaných jako $O_2(^1\Delta_g)$ a $O_2(^1\Sigma_g)$ (obr. 2, cit.[21]). Zhášení senzitizátoru kyslíkem může rovněž probíhat přenosem elektronu za vzniku superoxidového anionradikálu O_2^- (cit.[22]). Přenos energie nebo elektronu na kyslík jsou kompetitivní reakční cesty a záleží na fyzikálně-chemických a fotofyzikálních vlastnostech senzitizátoru, která z nich převáží.

Z obr. 1 je zřejmé, že deaktivace excitovaných stavů je fyzikální monomolekulární proces, kdežto zhášení kyslíkem případně jinou molekulou je bimolekulární reakce. Pro rychlostní konstantu deaktivace tripletového stavu k^T za nepřítomnosti kyslíku nebo jiného zhášedla platí



Obr. 1. **Mechanismus fotosenzitizované produkce $^1O_2$**; ic – interní konverze, isc – mezisystémový přechod, $h\nu_f$ – fluorescence, $h\nu_p$ – fosforescence



Obr. 2. **Přechody mezi základním a excitovanými stavy kyslíku**

$$k^T = (k_{fosforescence} + k^T_{isc}) \qquad (1)$$

kde $k_{fosforescence}$ a k^T_{isc} jsou rychlostní konstanty deaktivace fosforescencí a mezisystémovým přechodem. Hodnota $\tau_T = 1/k^T$ je doba života excitovaného senzitizátoru v tripletovém stavu. Pro deaktivaci excitovaného singletového stavu platí obdobně $\tau_S = 1/k^S$, kde

$$k^S = (k_{fluorescence} + k^S_{ic} + k^S_{isc}) \qquad (2)$$

kde $k_{fluorescence}$, k^S_{ic} a k^S_{isc} jsou rychlostní konstanty deaktivace S_1 fluorescencí, vnitřní konverzí a mezisystémovým přechodem. Za přítomnosti kyslíku je pozorovaná rychlostní konstanta zhášení senzitizátoru v tripletovém stavu k_{obs} dána vztahem

$$k_{obs} = k^T + k_q\,[O_2] \qquad (3)$$

kde k_q je rychlostní konstanta charakterizující bimolekulární zhášení kyslíkem a zahrnující všechny zhášecí procesy – přenos energie, přenos elektronu a vliv kyslíku na rychlost mezisystémového přechodu (fyzikální zhášení)[***]. Zhášení kyslíkem je proces řízený difuzí a konstanta k_q je řádu 10^9–10^{10} $l.mol^{-1}.s^{-1}$. Z těchto důvodů je k_{obs} vysoce citlivá na koncentraci kyslíku v reakčním systému.

Účinnost fotochemické reakce charakterizuje kvantový výtěžek, který je definován zlomkem (počet přeměněných molekul)/(počet absorbovaných světelných kvant). Z definice je zřejmé, že jeho hodnoty jsou ≤ 1. Může však nabývat i hodnot > 1 v případech, kdy je počet přeměněných molekul zvyšován následnými reakcemi, např. řetězovou nebo fotokatalytickou reakcí. Kvantový výtěžek

[*] Pro dvoufotonové nelineární procesy jsou výtěžky S_1 stavů o ~ 7-8 řádů nižší než pro jednofotonové. Přesto se dvoufotonová senzitizace studuje, protože volba vhodnější vlnové délky umožní větší prozáření neprůhledných vzorků.

[**] Excitované singletové stavy S_1 mohou být také zhášeny kyslíkem, ale efektivita této reakce je nízká vzhledem ke krátké době života těchto stavů. Měly by se brát v úvahu, pokud doba života převyšuje ~ 10 ns.

[***] Kyslík zvyšuje rychlost deaktivace tripletového stavu senzitizátoru aniž je generován $^1O_2$.

může být vztažen na počet molekul produktu – u fotosenzitizovaných reakcí produkujících $^1O_2$ bývá označován Φ_Δ,

Φ_Δ = (počet molekul $^1O_2$)/(počet světelných kvant absorbovaných senzitizátorem) *(4)*

Hodnoty Φ_Δ při zhášení senzitizátoru v tripletovém stavu T_1 ($^3Sens^*$) jsou v rozmezí 0 (nevzniká $^1O_2$) až 1 (každá srážka vede ke vzniku $^1O_2$). Kvantový výtěžek singletového kyslíku Φ_Δ závisí na kvantovém výtěžku tripletových stavů senzitizátoru Φ_T podle vztahu

$$\Phi_\Delta = \Phi_T S_\Delta S_q \qquad (5)$$

kde S_Δ je frakce tripletových stavů senzitizátoru zhášených kyslíkem a poskytujících $^1O_2$. Pro tripletové stavy s τ_T větší než několik μs a v přítomnosti milimolárních koncentrací kyslíku (rozpouštědla nasycená vzduchem) platí

$$S_\Delta = k_\Delta / k_q \qquad (6)$$

kde k_Δ je rychlostní konstanta vzniku singletového kyslíku přenosem energie.

Pro přenos energie je nutný kontakt mezi $^3Sens^*$ a O_2 dříve než tripletové stavy zaniknou. Faktor S_q v (*5*) označuje podíl tripletových stavů, které interagují s kyslíkem a je dán

$$S_q = k_q [O_2]/(k_q [O_2] + k^T) \qquad (7)$$

v němž jmenovatel představuje veškeré procesy deexcitace $^3Sens^*$. Při dostatečně vysokých koncentracích kyslíku platí $k^T << k_q[O_2]$ a $S_q \cong 1$. Pak

$$\Phi_\Delta = \Phi_T S_\Delta \qquad (8)$$

Při nízkých koncentracích kyslíku či vysoké viskozitě (malé k_q) nebo krátkého τ_T (velké k^T) naopak roste význam monomolekulárních deaktivací $^3Sens^*$ a S_q nabývá na významu. Tyto vztahy mají význam pro účinnost fotodynamických procesů[21]. Z popisu vyplývá, že hodnota Φ_Δ je závislá na koncentraci kyslíku a není tedy neměnným parametrem studovaného senzitizátoru.

3. Singletový kyslík

Ve většině literatury pojednávající o $^1O_2$ v roztoku, zejména v kontextu s fotodynamickým efektem, je termínem singletový kyslík označována stabilnější forma singletového kyslíku $O_2(^1\Delta_g)$. V posledních letech významně vzrostl zájem o generaci a reakce energeticky bohatší ale méně stabilní formy $O_2(^1\Sigma_g)$ v roztoku i v plynné fázi[23–25]. Přispěl k tomu biologický význam fotosenzitizovaných reakcí kyslíku a potřeba porozumět jejich detailnímu mechanismu, spolu s vývojem časově rozlišených spektrálních metod. Energie singletových stavů $O_2(^1\Delta_g)$ a $O_2(^1\Sigma_g)$ je 94,1 a 156,9 kJ.mol^{-1} (tab. I).

Zhášení tripletových stavů senzitizátorů v některých organických rozpouštědlech produkuje v primárním kroku přenosu energie jak $O_2(^1\Delta_g)$ tak i $O_2(^1\Sigma_g)$ (obr. 2). Podmínkou je, aby energie T_1 stavů byla větší než energetický rozdíl 157 kJ.mol^{-1} mezi $O_2(^1\Sigma_g)$ a kyslíkem v základním stavu – v tomto značení $O_2(^3\Sigma_g)$. Poměr mezi produkcí obou forem singletového kyslíku $^1\Sigma/^1\Delta$ závisí na povaze senzitizátoru i rozpouštědla. Ve studovaných systémech byl zjištěn v rozmezí 1,7–0,4. Je tedy zřejmé, že v roztocích vzniká značný podíl $O_2(^1\Sigma_g)$. Diagram energetických hladin a přechodů mezi stavy kyslíku a obsazení nejvyššího antivazebného orbitalu je znázorněn na obr. 2.

Tabulka I
Vlastnosti singletových stavů kyslíku O_2 ($^1\Delta_g$) a O_2 ($^1\Sigma_g$)

Parametr	O_2 ($^1\Delta_g$)	O_2 ($^1\Sigma_g$)	
Energie, kJ.mol^{-1}	94,1	156,9	
Přechod	$O_2(^1\Delta_g)\rightarrow O_2(^3\Sigma_g)$	$O_2(^1\Sigma_g)\rightarrow O_2(^3\Sigma_g)$	$O_2(^1\Sigma_g)\rightarrow O_2(^1\Delta_g)$
Vlnová délka, nm[a]	1269–1282	765	1914–1936
Radiační doba života τ_r			
Plyn [a]	64,6 min	11,8 s	6,7 min
Roztok [a]	0,25–10 s	1 s	0,33–1,4 ms
Experimentální doba života			
Rozpouštědlo	τ_Δ [c]	τ_Σ [a]	
H_2O	3,8 μs	8,2 ps	
D_2O	62 μs	42 ps	
CH_3OH	10 μs	18 ps	
CD_3OD	240 μs [b]	94 ps	
$(CH_3)_2CO$	50 μs	123 ps	
$(CD_3)_2CO$	723 μs	294 ps	
$CHCl_3$	264 μs	1,18 ns	
$CDCl_3$	740 μs	2,22 ns	
CCl_4	28 ms [b]	105–132 ns	

[a] cit.[23], [b] cit.[28], [c] cit.[29]

Vzájemně si konkurující zářivé a nezářivé deaktivace $O_2(^1\Delta_g)$ a $O_2(^1\Sigma_g)$ (obr. 2) závisejí na rozpouštědle, jelikož perturbace molekuly způsobená solvatací zvyšuje pravděpodobnost spinově zakázaných přechodů $O_2(^1\Sigma_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g)$ a $O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g)$. Dominujícím procesem je spinově dovolený přechod $O_2(^1\Sigma_g) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$. Z toho vyplývá, že $O_2(^1\Delta_g)$ vzniká dvěma reakčními cestami – přímou a nepřímou přes energeticky bohatší meziprodukt $O_2(^1\Sigma_g)$. Účast $O_2(^1\Sigma_g)$ v oxidačních reakcích nebyla doposud prokázána. Význam $O_2(^1\Sigma_g)$ pro tyto reakce spočívá v tom, že je v nezanedbatelné míře prekurzorem $O_2(^1\Delta_g)$, který je oxidačním činidlem fotosenzitizovaných oxidací. Experimentální doba života $O_2(^1\Delta_g)$, τ_Δ, je významně závislá na rozpouštědle a nabývá hodnot od přibližně 4 μs ve vodě až po 100 ms v některých slabě interagujících halogenovaných uhlovodících (tab. I). Tato sku-

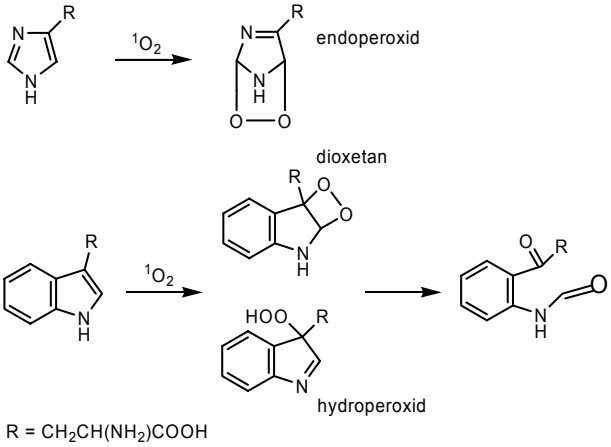
tečnost se vysvětluje neradiačním mechanismem deaktivace, kdy elektronická energie $O_2(^1\Delta_g)$ přechází na vibrační stavy molekul rozpouštědla. Přítomnost skupin OH v molekule rozpouštědla způsobuje nejefektivnější zhášení $O_2(^1\Delta_g)$. Projevem tohoto mechanismu je výrazný isotopový efekt, jak je zřetelné z tab. I.

Singletový kyslík v roztoku zaniká třemi cestami: fosforescencí, srážkami s molekulami rozpouštědla nebo zhášením. Zhášení znamená interakci s okolními molekulami a nemusí vždy vést k chemické změně. Může nastávat přenosem energie na molekulu zhášeče, která ji následně rozptyluje do okolního rozpouštědla. Tento mechanismus se označuje jako fyzikální zhášení a takto působí např. β-karoten či některé komplexy přechodných kovů. Zhášení může probíhat také chemickou reakcí – oxidací reaktantu (chemické zhášení). Vzhledem k vysoké reaktivitě $^1O_2$ existuje množství jeho oxidačních reakcí, které však mají jisté selektivní rysy. Typickou reakcí je adice na dvojné vazby C=C, izolované nebo konjugované, jako jsou oxidace olefinů (en-reakce, [2+2] cykloadice), 1,3-dienů ([4+2] cykloadice), aromatických sloučenin a heterocyklů[21,26,29]. Meziprodukty, případně produkty, jsou dioxetany, endoperoxidy a peroxosloučeniny. Reakce nenasycených lipidů jsou typicky en-reakce. Výsledná rychlostní konstanta zhášení $^1O_2$ je dána součtem rychlostních konstant fyzikálního a chemického procesu. V rámci tohoto referátu se nebudeme zabývat celým rozsahem oxidací $^1O_2$, kterým byla věnována speciální literatura[27,29], ale soustředíme se na vybrané substráty, zejména složky proteinů a DNA. Důvodem je rostoucí význam přikládaný vzniku $^1O_2$ v biologických systémech vlivem endogenních a exogenních senzitizátorů a dalekosáhlým důsledkům jeho reakcí.

Aminokyseliny a zbytky aminokyselin v proteinech. Proteiny jsou, vzhledem ke svému zastoupení v buňkách, hlavním cílem oxidace singletovým kyslíkem. Zdrojem $^1O_2$ atakujícího protein jsou především senzitizátory vázané kovalentní vazbou nebo nekovalentní interakcí na protein[30]. Krátká doba života singletového kyslíku v tomto prostředí ($\tau_\Delta \leq 250$ ns) omezuje jeho účinek na bezprostřední okolí vzniku, protože jeho difuzní poloměr je menší než 50 nm (cit.[31]).

Z esenciálních aminokyselin se nejsnadněji oxidují cystein, methionin, tryptofan, tyrosin a histidin a jsou tedy primárním cílem oxidačního ataku[29,30,32,33]. Ostatní aminokyseliny reagují s $^1O_2$ podstatně pomaleji. Reakcemi vzniká směs jen částečně identifikovaných produktů. Cystein se oxiduje v prvém stupni na disulfid, v dalších pak na vyšší oxidační produkty. Oxidace methioninu probíhá přes nestálý zwitterion na sulfoxid. Pro aromatické aminokyseliny je typický vznik endoperoxidu. Následující otevření kruhu vede k hydroperoxidu, který je propagujícím meziproduktem. Počáteční reakční stupně oxidace tryptofanu a histidinu, které probíhají přes dioxetan nebo endoperoxid, jsou znázorněny na obr. 3. U tryptofanu je typickým produktem *N*-formylkynurenin.

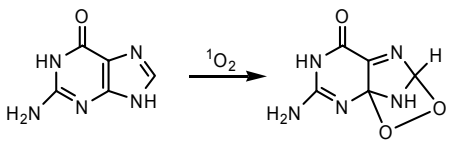
Průběh reakce volné aminokyseliny s $^1O_2$ nemusí být totožný s reakcí zbytku aminokyseliny vázané v postranním řetězci proteinu. Lze říci, že cílem oxidačního ataku bývají především postranní řetězce, nikoliv hlavní řetěz proteinu. Nezanedbatelný vliv má rovněž lokální koncentrace senzitizátoru a dostupnost kyslíku. O fragmentaci hlavního řetězce bílkovin je poměrně málo údajů. Je však zřejmé, že reakce s $^1O_2$ a peroxidovými produkty způsobují většinou nevratné poškození proteinu[32].



Obr. 3. **Reakce histidinu a tryptofanu s $^1O_2$**

Nukleové kyseliny, DNA. Singletový kyslík reagující s nukleovými kyselinami vzniká převážně reakcemi senzitizátorů interkalovaných mezi páry bazí nebo vázaných do žlábku šroubovice. Vzhledem k negativnímu náboji fosfosacharidové kostry interagují s nukleovými kyselinami senzitizátory s kladně nabitými periferními substituenty[34–38]. Aniontové senzitizátory rozptýlené v okolí nukleové kyseliny způsobují méně významné, tzv. nespecifické oxidace. Singletový kyslík reaguje hlavně s jednou ze čtyř nukleobazí, a to s guaninem[39]. Reakce s guaninem nebo guanosinem byly studovány v souvislosti s oxidačním štěpením DNA. Prvním krokem reakce je [4+2] cykloadice $^1O_2$ na C-4 a C-8 purinového kruhu a vznik nestálého endoperoxidu (obr. 4). Komplikovaný mechanismus následných reakcí vede k řadě produktů, z nichž ne všechny byly identifikovány. Složení produktů závisí na tom, zda je guanin vázán v oligonukleotidu nebo DNA. Oxidace singletovým kyslíkem je jednou z příčin poškození nukleových kyselin. V důsledku oxidačních procesů dochází ke štěpení DNA – vzniku zlomů na jednom nebo méně často obou vláknech DNA (cit.[40]).

Reakce $^1O_2$ jsou citlivé ke sterickým faktorům. Z těchto důvodů je v současnosti věnována pozornost vli-



Obr. 4. **Reakce guaninu s $^1O_2$**

vu mikrookolí, zejména schopnosti supramolekulárních struktur se zabudovaným senzitizátorem řídit reakční průběh. Tento přístup slibuje získání důležitých informací o procesech probíhajících v biologických systémech na molekulární úrovni.

4. Fotosenzitizátory produkující singletový kyslík

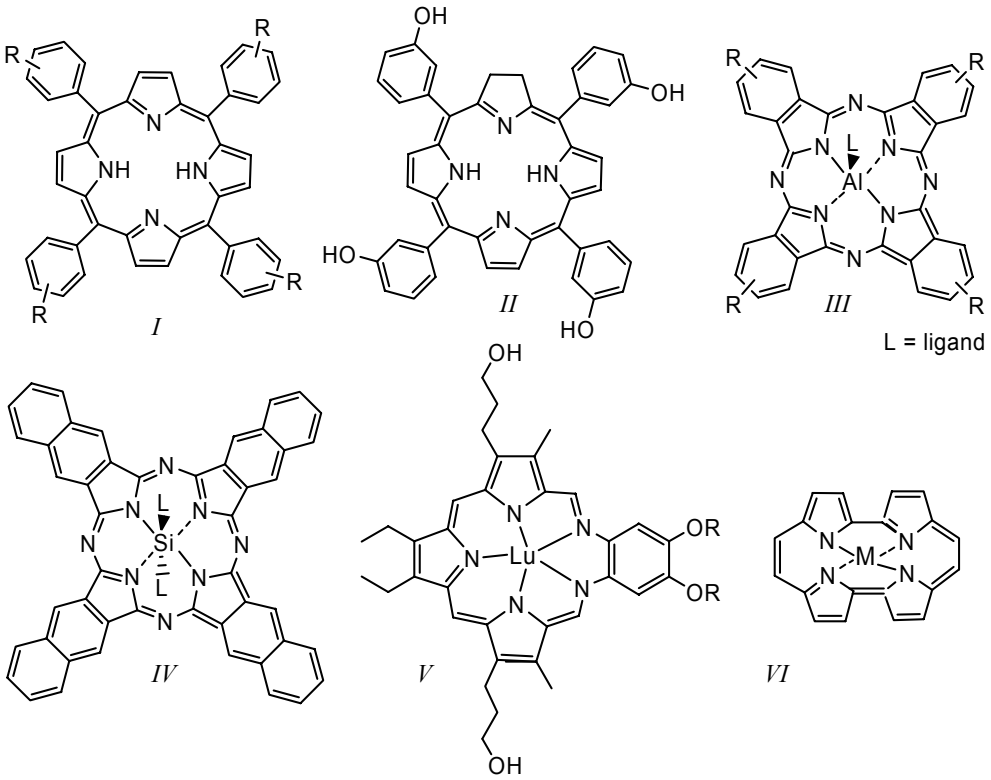
Design, syntéza a studium vlastností senzitizátorů produkujících $^1O_2$ se v posledních letech rozvinuly v souvislosti s aplikacemi ve fotomedicině, zejména při fotodynamické terapii rakoviny. K senzitizátorům produkujícím $^1O_2$ patří velký počet barviv, aromatických a heterocyklických organických sloučenin a barevných kovových komplexů. Jak bylo uvedeno v kap. 2, zhášení tripletových stavů kyslíkem může probíhat přenosem elektronu za vzniku O_2^- nebo přenosem energie vedoucí ke vzniku $^1O_2$. Obecně platí, že senzitizátory označované jako (n,π*), kde excitovaný elektron pochází z nevazebného orbitalu, poskytují převážně O_2^-. Typickým příkladem je antrachinon a jeho deriváty[41]. Senzitizátory typu (π,π*), kde excitovaný elektron pochází z π orbitalu, poskytují $^1O_2$. K tomuto typu náležejí např. barviva jako eosin, akridin, bengálská červeň, methylenová modř, anthracen, triarylmethanová barviva, dále porfyriny, ftalocyaniny, expandované porfyriny a jejich metalokomplexy. Senzitizátory používané v souvislosti s fotobiologickými a fotomedicinskými aplikacemi jsou obvykle látky s porfyrinoidní strukturou tj. tetrapyrrolové resp. oligopyrrolové makrocykly[13,16,42–45]. Důvodem je jejich strukturní podobnost s přírodními porfyriny, které často tvoří aktivní místa biomolekul, a jejich vhodné fyzikálně-chemické a fotochemické vlastnosti. Důležitými charakteristikami senzitizátorů jsou:

i) Kvantový výtěžek singletového kyslíku Φ_Δ. Kvantové výtěžky většiny porfyrinoidních senzitizátorů se pohybují v rozmezí 0,3–0,8 (cit.[46,47]).

ii) Fotostabilita senzitizátoru. Senzitizátor musí být dostatečně stabilní vůči přímé fotodegradaci a oxidaci vznikajícím $^1O_2$, případně oxidaci dalšími reaktivními formami kyslíku. Všechny senzitizátory sice podléhají fotodegradaci, ale se značně rozdílnou rychlostí. Fotochemické odbourávání senzitizátoru (photobleaching) hraje důležitou roli v medicinských aplikacích a při stanovení výtěžků $^1O_2$ (cit.[42]).

iii) Nízká toxicita senzitizátoru je podmínkou při medicinských aplikacích[48].

Hlavní typy porfyrinoidních senzitizátorů s potenciálním využitím ve fotomedicině jsou znázorněny na obr. 5 (cit.[13,16,42,43,45,48,49]). Typickými senzitizátory jsou substituované porfyriny *I* a 5,10,15,20-tetrakis(3-hydroxyfenyl) chlorin *II*. Chlorin *II* je zvláště výhodný pro své spektrální vlastnosti. Další částečnou hydrogenací porfyrinové jed-



Obr. 5. **Některé porfyrinoidní senzitizátory**

notky lze získat odpovídající bakteriochlorin. Ftalocyaniny a naftalocyaniny jsou odvozeny od základního skeletu tetraazaporfyrinu (porfyrazinu) a mají velmi vhodnou absorpci v oblasti vyšších vlnových délek. Využívá se např. Al(III)-ftalocyanin *III* sulfonovaný do různého stupně nebo Si(IV)-naftalocyanin *IV*. Z expandovaných porfyrinů našel praktické uplatnění hlavně hydrofobní Lu(III)-texafyrin *V*. K dalším porfyrinoidním senzitizátorům patří substituované porfyceny *VI*.

Porfyrinoidní senzitizátory mohou být jak volné ligandy, tak i metalokomplexy s centrálními ionty Al, Zn, Mg, Ga, Si, Ge, Sn nebo lanthanoidy. Komplexy s přechodnými kovy jsou jako senzitizátory neúčinné, protože jejich doba života v tripletovém stavu je řádu pikosekund až nanosekund, tedy příliš krátká pro bimolekulární reakci s kyslíkem[42].

Vznikající $^1O_2$ atakuje bezprostřední okolí senzitizátoru. Difuzní poloměr kulové oblasti, v níž se reakce může uskutečnit, je dán dobou života $^1O_2$ a rychlostí difuze v daném prostředí (tab. I). Interakce senzitizátoru s biopolymery a hostitelskými molekulami závisí na velikosti, znaménku a distribuci náboje na periferii senzitizátoru a na hydrofilnosti nebo hydrofobnosti interagujících partnerů. Z aniontových senzitizátorů byly nejpodrobněji prostudovány sulfonované a karboxylované tetrafenylporfyriny a ftalocyaniny[43,48]. Tetra- a trisubstituované senzitizátory jsou hydrofilní, mono- a disubstituované se chovají jako amfifilní. Aniontové senzitizátory interagují s kladně nabitými protonovanými aminoskupinami proteinů a jsou tedy klíčem k degradaci proteinů vlivem $^1O_2$ (cit.[50,51]).

Zjištění, že se kladně nabitý 5,10,15,20-tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)porfyrin interkaluje do DNA převážně v místě párů bazí guanin-cytosin, obrátilo pozornost ke kationtovým senzitizátorům[34]. Kationtové senzitizátory mohou pronikat do jádra buňky a interagovat s DNA, takže představují potenciální specifické poškození vlivem vznikajícího $^1O_2$.

Velmi zajímavou skupinu senzitizátorů představují amfifilní asymetricky substituované senzitizátory s oddělenými nabitými hydrofilními nebo nenabitými hydrofobními oblastmi, které mohou nezávisle interagovat s okolními molekulami. Příkladem může být asymetrický disulfonovaný ftalocyanin *III* nebo chlorin *II*, u něhož volná otáčivost hydroxyfenylových skupin způsobuje, že se na molekule podle povahy okolí vytváří hydrofilní nebo hydrofobní zóna (cit.[13,42]).

Představiteli nenabitých hydrofobních senzitizátorů jsou nesubstituované ftalocyaniny *III* a naftalocyaniny *IV*, z porfyrinů např. oktaethylporfyrin. Pro medicinské aplikace je výhodné využít afinitu hydrofobních senzitizátorů k lipofilním membránám. Vzhledem k nerozpustnosti hydrofobních senzitizátorů v polárním prostředí je nutno je zabudovat do vhodných nosičů jako jsou cyklodextriny, micely, liposomy apod.[43,52–54].

Porfyrinoidní senzitizátory jsou většinou rovinné a vzhledem ke konjugovanému systému dvojných vazeb mají tendenci vytvářet agregáty vázané π-π interakcemi. Agregace způsobuje radikální snížení produkce $^1O_2$, protože absorbovaná energie se převážně uvolní rychlými neradiačními procesy. Agregaci lze zabránit použitím nosičů.

5. Detekce, stanovení a spektroskopie singletového kyslíku

5.1. Chemické metody

Pro detekci a stanovení výtěžků $^1O_2$ v kapalné fázi lze použít metod založených na jeho reakcích s vhodnými látkami tvořícími charakteristické primární či sekundární produkty fotooxidace. Zatímco většina termických oxidací kyslíkem je teplotně závislá, oxidace singletovým kyslíkem na teplotě takřka nezávisejí a často probíhají stereospecificky. Pro použití dané reakce k detekci je důležité, aby byla dostatečně selektivní pro $^1O_2$, tj. aby dovolovala odlišení vlivu $^1O_2$ od ostatních reaktivních oxo-částic (např. $O_2^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$). To bývá častým problémem těchto metod, který je však vyvážen jednoduchostí experimentálního provedení.

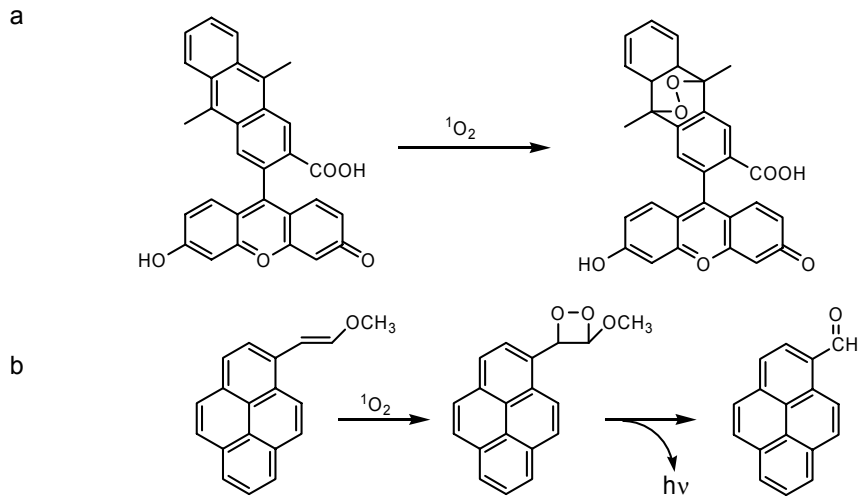
Měření kvantových výtěžků fotooxidace Φ_{-Q} za podmínek kontinuálního ozařování slouží k získání jak hodnot Φ_Δ, tak i rychlostních konstant fyzikálního a chemického zhášení. Za předpokladu ustáleného stavu vzniku $^1O_2$ a podmínek, kdy koncentraci zhášeče Q lze považovat za konstantní (tj. méně než 10% úbytek během experimentu), se získává rovnice

$$\Phi_{-Q} = \Phi_\Delta \frac{k_r[\mathrm{Q}]}{k_d + k_q[\mathrm{Q}]} \qquad (9)$$

kde k_r představuje rychlostní konstantu chemického zhášení (reakce), k_q je rychlostní konstanta zahrnující všechny zhášecí procesy (tj. chemické i fyzikální) a k_d je rychlostní konstanta zahrnující fosforescenci a srážky s molekulami rozpouštědla (tj. $1/\tau_\Delta$). Mnohé z těchto rychlostních konstant jsou kriticky zhodnoceny v kompilaci F. Wilkinsona a spol.[28].

Zhášecí metody se běžně využívají k diagnostice přítomnosti $^1O_2$ v komplexních reakcích. Inhibice sledované reakce přídavkem fyzikálních zhášečů jako azidu sodného či β-karotenu svědčí o přítomnosti $^1O_2$. Rovněž se používají chemické zhášeče jako histidin, který reaguje za vzniku příslušného endoperoxidu, 2,5-dimethylfuran, tryptofan, kyselina močová nebo 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO). Často používaným způsobem jak diagnostikovat účast $^1O_2$ v reakci je použití D_2O místo H_2O. Doba života singletového kyslíku v D_2O je 16× vyšší než v H_2O (tab. I) a pravděpodobnost chemické reakce je tedy vyšší. Přítomnost $^1O_2$ indikuje zvýšení reakční rychlosti nebo vyšší výtěžek reakčních produktů.

Odbarvovací metody. Odbarvovací metody jsou založeny na skutečnosti, že během reakce s $^1O_2$ se absorpční pásy reaktantu snižují úměrně množství generovaného $^1O_2$. Reakci tak lze pohodlně spektrofotometricky či fluorescenčně sledovat. Metody bývají citlivé, protože $^1O_2$ má



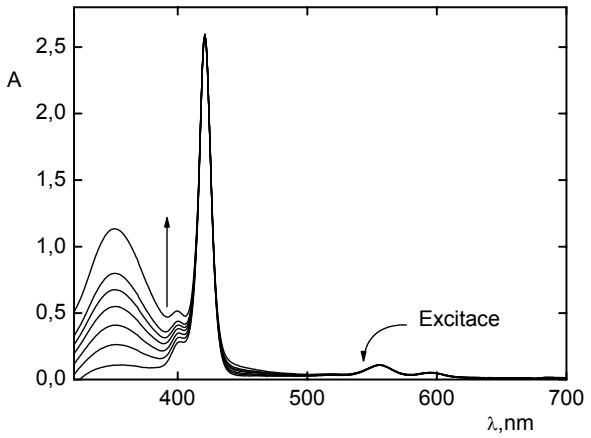
Obr. 6. **Luminiscenční detekce $^1O_2$ založená na oxidaci 6-hydroxy-9-(3-karboxy-9,10-dimethyl-2-anthryl)-3*H*-xanthen-3-onu** (a) **a 1-((*E*)-2-methoxyvinyl)pyrenu** (b)

velkou schopnost působit destrukčně na chromofory molekul reaktantu. Reaktanty jsou většinou tvořeny konjugovaným systémem dvojných vazeb, se kterými $^1O_2$ reaguje za vzniku endoperoxidů či hydroperoxidů. Přes jednoduchost odbarvovacích metod je nutné mít na zřeteli určitá omezení, zvláště je-li $^1O_2$ generován fotosenzitizovanou reakcí v roztocích: *i*) senzitizátor i reaktant jsou rozpuštěny ve stejném rozpouštědle, nesmějí se tedy příliš lišit polaritou; *ii*) Senzitizátor i reaktant musejí být navzájem zcela indiferentní v základních i excitovaných stavech. Nežádoucí jsou tedy i možné donor-akceptorové přenosy elektronu či energie mezi excitovaným senzitizátorem a reaktantem; *iii*) Absorpční pásy senzitizátoru a reaktantu by se neměly překrývat z důvodu filtračního efektu dopadajícího záření. V této souvislosti je třeba připomenout, že i samotné senzitizátory často podléhají fotodegradaci; *iv*) Podobnou reakci mohou také vyvolat jiné reaktivní formy kyslíku (např. O_2^{-}, $OH^{\cdot}$).

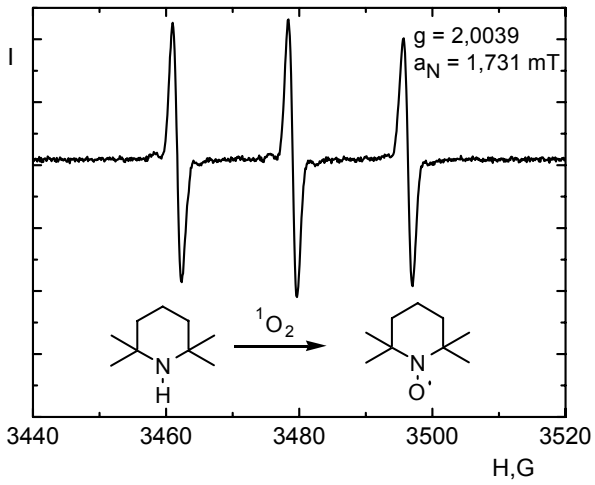
V literatuře je popsána řada odbarvovacích metod. Pro stanovení $^1O_2$ v organických rozpouštědlech se doporučuje použití reakce 1,3-difenylisobenzofuranu sledované poklesem absorbance při 440 nm (cit.[55]). Ve vodném prostředí lze například použít draselné soli 1,3-bis[4-(9--karboxynonyl)fenyl]-5,6-dimethyl-4,7-dihydroisobenzofuranu, tryptofanu, kyseliny močové či *N*,*N*'-dimethyl-4--nitrosoanilinu (RNO) (cit.[56]). Posledně zmíněná reakce s RNO se používá i pro biologická prostředí. Pokles absorbance pásu RNO při 440 nm je přímo úměrný celkovému množství generovaného $^1O_2$. Je nutná přítomnost imidazolu nebo histidinu, jejichž přechodný endoperoxid způsobuje měřené odbarvení.

Vznik specifických produktů. Cholesterol reaguje s $^1O_2$ za tvorby specifických produktů. Tato specificita činí cholesterol efektivním indikátorem $^1O_2$ *in situ* v biologickém prostředí, kde může být použití jiných detekčních technik problematické. Cholesterol reaguje s $^1O_2$ za vzniku 5-hydroperoxy-5α-cholest-6-en-3β-olu, 6α-hydroperoxycholest--4-en-3β-olu a 6β-hydroperoxycholest-4-en-3β-olu, zatímco reakcí s kyslíkem v základním stavu vznikají jiné hydroperoxidové produkty[57].

Příkladem vhodných fluorescenčních činidel jsou sloučeniny odvozené od fluoresceinu např. 6-hydroxy-9--(3-karboxy-9,10-dimethyl-2-anthryl)-3*H*-xanthen-3-on (DMAX, obr. 6a). DMAX reaguje s $^1O_2$ na odpovídající endoperoxid. Zatímco výchozí DMAX je slabě fluoreskující látkou, jeho endoperoxid vykazuje intenzivní fluorescenci[58]. Vhodným komerčním činidlem je 1-((*E*)-2--methoxyvinyl)pyren, který reakcí se $^1O_2$ tvoří dioxetano-



Obr. 7. **Absorpční spektrum Zn-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrinu v jodidovém detekčním činidle po 0, 2, 4, 6, 8, 10, 16 min (směr šipky) ozařování He-Ne laserem (543 nm)**; růst absorbance při 351 nm odpovídá nárůstu koncentrace I_3^{-}. Absorpční pásy u 420 nm a výše přísluší senzitizátoru a během ozařování se nemění. 0,1 mol l^{-1} KI, 10^{-5} mol l^{-1} $(NH_4)_2MoO_4$, 0,05 mol l^{-1} fosfátový pufr, pH 6,2



Obr. 8. **Stanovení $^1O_2$ po reakci s 2,2,6,6-tetramethylpiperidinem**; singletový kyslík je generován kontinuálním ozařováním roztoku 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrinu v rezonátoru EPR spektrometru. Spektrum poskytl P. Stopka z ÚACH AVČR v Řeži

vý meziprodukt rozkládající se na pyren-1-karbaldehyd spolu s chemiluminiscencí při 465 nm, která se deteguje (obr. 6b) (cit.[59]).

Relativně málo je známo o reakcích $^1O_2$ s anorganickými látkami. Reakce $^1O_2$ s I^- ve vodném prostředí vede složitým mechanismem ke vzniku I_3^- v přítomnosti katalyzátoru $(NH_4)_2MoO_4$ (cit.[60]). Koncentraci vznikajícího I_3^- lze sledovat v jeho absorpčním pásu při 351 nm, jak je patrné z obr. 7. Nevýhodou metody je její nízká specificita, naopak výhodou je její jednoduchost a vysoká citlivost.

Elegantní metodou, i když instrumentálně náročnou, je využití elektronové paramagnetické rezonance (EPR). Metoda se nazývá spinový záchyt a je založena na reakci $^1O_2$ s neradikálovou sloučeninou za vzniku poměrně stabilního radikálového produktu. Na stanovení $^1O_2$ se používá 2,2,6,6-tetramethylpiperidin a jeho deriváty, např. 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon. Vznikající nitroxidový radikál dává EPR spektrum se třemi liniemi, jejichž intenzita je úměrná koncentraci $^1O_2$ v roztoku (obr. 8).

5.2. Fyzikální metody

Fyzikálními metodami rozumíme přímou detekci luminiscence $^1O_2$ ve studovaném prostředí (časově rozlišená nebo za stacionárních podmínek), fototermální techniky (fotoakustická kalorimetrie nazývaná také „laser-induced optoacoustic spectroscopy“ – LIOAS, časově rozlišený „thermal lensing“ – TRTL) a časově rozlišenou absorpci $^1O_2$ v IČ oblasti. Výhodou spektroskopických metod je, že vznik a reakce $^1O_2$ jsou detegovány přímo, a tím odpadá vliv vedlejších reakcí s chemickými činidly. Na druhé straně spektrální metody jsou náročnější na vybavení a vyžadují použití laserových zdrojů a speciálně konstruovaných detektorů.

Fototermální techniky[61]. Excitovaná molekula uvolňuje absorbovanou energii radiačními nebo neradiačními procesy (obr. 1). Průběh neradiačních procesů je spojen se vznikem částic s vysokým obsahem energie (např. „uložená“ energie E_Δ v $^1O_2$ je 94,1 kJ.mol^{-1}) nebo s disipací tepla do okolí. Teplo uvolněné během neradiačních procesů excitované molekuly do okolního rozpouštědla způsobuje změny indexu lomu (metoda TRTL) a vznik tlakového rázu (metoda LIOAS). Protože jsou tyto techniky kalorimetrické, je důležité vzít v úvahu energetickou bilanci fotosenzitizovaného procesu, uvážit časové intervaly, ve kterých probíhají konkretní procesy disipace absorbované energie, a dát je do souvislosti s časovým rozlišením měření. Deaktivace S_1 do základního resp. do tripletového stavu probíhá v přítomnosti kyslíku obvykle v časech kratších než 10^{-8} s. Rychlost deaktivace T_1 stavů závisí na viskozitě rozpouštědla, koncentraci kyslíku a je obvykle v rozmezí 10^{-7} až 10^{-6} s. Deaktivace $^1O_2$ probíhá v časech delších než 10^{-6} s (tab. I). Tepelnou disipaci můžeme tedy rozdělit na rychlou probíhající v časech kratších než je časové rozlišení a pomalou představující energii uloženou v částicích, které žijí déle než je integrační doba měření uvolněného tepla a které zůstanou nedetegovány. Z toho pak plyne energetická bilance

$$E_a = \alpha\, E_a + \Phi_f E_f + \Phi_\Delta E_\Delta \qquad (10)$$

kde E_a představuje celkovou absorbovanou energii a α je frakce absorbované energie uvolněné jako „rychlé“ teplo. Druhý člen rovnice představuje energii ve formě fluorescence, která je vyjádřena jako součin kvantového výtěžku fluorescence Φ_f a energie fluorescenčního stavu E_f. Jde o zjednodušenou bilanci senzitizovaného procesu. Pokud vznikají další produkty či probíhají další procesy (např. fosforescence), musí být v rovnici (*10*) také zahrnuty.

Při použití metody LIOAS jsou tlakové vlny převedeny na elektrický signál piezoelektrickým čidlem, které je umístěno na vnější stěně kyvety nejčastěji ve směru kolmém na dopadající laserový puls. Časové rozlišení je limitováno efektivním akustickým tranzitním časem, které se vypočte z $\tau_a' = 2\,R/v_a$, kde R je poloměr excitujícího pulsu a v_a je rychlost zvuku v rozpouštědle. Při poloměru štěrbiny 0,25 mm je časové rozlišení v acetonitrilu (v_a = 1300 m.s^{-1}) téměř 400 ns. Amplituda akustického signálu H je úměrná energii uvolněné během τ_a' („rychlé“ teplo) podle následujícího vztahu

$$H = K\,\alpha\, E_o\,(1 - 10^{-A}) \qquad (11)$$

kde E_o je energie dopadajícího pulsu, A absorbance při excitační vlnové délce a K konstanta, která závisí na geometrii experimentu a termoelastických vlastnostech rozpouštědla. Konstanta se určuje pomocí kalorimetrického standardu. Metoda LIOAS se používá ke stanovení Φ_Δ. Dekonvoluce fotoakustických vln umožňuje detekci změn objemu molekuly po excitaci v časovém rozmezí 5 ns až 10 μs.

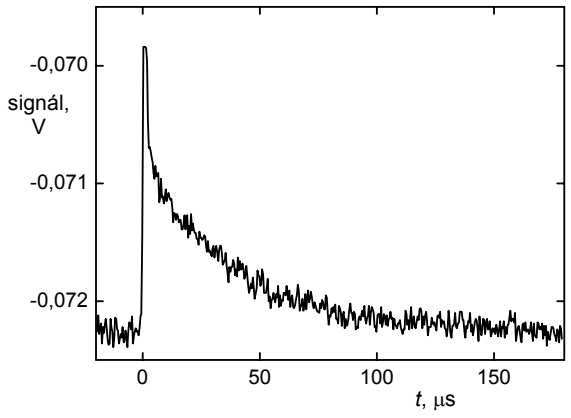
Při použití metody TRTL se měří změna indexu lomu indukovaná lokálním uvolněním tepla v souvislosti se vznikem a reakcemi $^1O_2$. Všechny procesy proběhlé v čase kratším než je tranzitní čas $\tau_a = R/v_a$ způsobují změnu indexu lomu charakterizovanou dobou života τ_a a všechny pomalejší procesy způsobují změnu danou jejich dobou života. Metodu TRTL lze využít pro stanovení Φ_Δ a τ_Δ během jednoduchého experimentu bez potřeby externího standardu.

Měření luminiscence $^1O_2$. Přímé měření singletového kyslíku jak v prvním $O_2(^1\Delta_g)$, tak ve druhém $O_2(^1\Sigma_g)$ excitovaném stavu je založeno na monitorování odpovídajících radiačních přechodů uvedených na obr. 2 a v tab. I. Nejpoužívanější je časově rozlišená detekce fosforescence $O_2(^1\Delta_g)$ při 1 270 nm (obr. 9, cit.[62]). Vzorek je umístěn v běžné fluorescenční kyvetě a je excitován pulsním laserem, který má vlnovou délku potřebnou k excitaci senzitizátoru. Fosforescence $O_2(^1\Delta_g)$ se nejčastěji měří ve směru kolmém k dopadajícímu pulsu fotodiodou, která je chráněna před celkovou emisí vzorku interferenčním filtrem propouštějícím pouze záření kolem 1270 nm. Kvantový výtěžek fosforescence je velmi malý, pohybuje se v rozmezí ~10^{-4} až 10^{-7} v závislosti na rozpouštědle, a proto jsou kladeny vysoké nároky na citlivost detekčního systému. Časový průběh koncentrace $O_2(^1\Delta_g)$ po pulsní excitaci senzitizátoru je dán rovnicí

kde N_A je Avogadrova konstanta, h Planckova konstanta, ν frekvence excitujícího záření, V ozařovaný objem a τ_T je

$$[O_2(^1\Delta_g)](t) = \Phi_\Delta \frac{E_o\,(1\text{-}10^{-A})}{N_A\, h\, \nu\, V} \frac{\tau_\Delta}{\tau_\Delta - \tau_T}\left(e^{-t/\tau_T} - e^{-t/\tau_\Delta}\right) \qquad (12)$$

doba života tripletových stavů v daném prostředí. Vyhodnocením časové závislosti fosforescenčního signálu, jehož intenzita je úměrná koncentraci $O_2(^1\Delta_g)$, se získají údaje Φ_Δ a τ_Δ. Metoda je velmi vhodná pro popis senzitizátorů v homogenních systémech a je rozvíjena také pro heterogenní či mikroheterogenní systémy jako např. pro studium chování senzitizátorů *in vivo*. S využitím optického mikroskopu lze monitorovat i prostorovou distribuci $O_2(^1\Delta_g)$ s rozlišením až 2,5 μm. Za podmínek, kdy je doba života $O_2(^1\Delta_g)$ relativně dlouhá nebo když je koncentrace $O_2(^1\Delta_g)$ vysoká, interagují dvě molekuly $O_2(^1\Delta_g)$ za vzniku emisních pásů při 635 nm a 703 nm. Ty mohou v některých rozpouštědlech také sloužit k detekci $O_2(^1\Delta_g)$.



Obr. 9. **Fosforescence $^1O_2$ měřená při 1270 nm**; excitace Pd(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl)porfyrinu v 0,02 mol.l^{-1} fosfátovém pufru-D_2O při 408 nm

Dále lze monitorovat fluorescenční přechod z $O_2(^1\Sigma_g)$ při ~ 1 925 nm (~ 5 200 cm^{-1}) a fosforescenční přechod při ~ 765 nm (~ 13 100 cm^{-1}) (cit.[23,24]). Pro excitaci senzitizátoru se využívá nanosekundový pulsní laser a pro detekci spektrometr FTIR.

Měření absorpce $O_2(^1\Delta_g)$ v IČ oblasti. Podobně jako fluorescenci přechodu $O_2(^1\Sigma_g) \rightarrow O_2(^1\Delta_g)$ lze také měřit opačný proces, odpovídající absorpčnímu pásu $O_2(^1\Delta_g)$ (cit.[23,24]). Poloha maxima pásu významně závisí na rozpouštědle.

6. Závěr a výhledy

Charakteristické a v mnohém ohledu neobvyklé vlastnosti singletového kyslíku jsou dány souborem jeho chemických, fotochemických a fotofyzikálních vlastností. V tomto přehledu jsme se pokusili podat základní informace potřebné pro orientaci v problematice týkající se $^1O_2$ a jeho aplikačních možností. Perspektivní je další rozvoj fotodynamické léčby rakoviny jako neinvazivní léčebné metody, dezinfekce krve pro transfuse, odstraňování mikrobiálního znečištění, sterilita textilního zdravotnického materiálu, a vývoj fotodynamických herbicidů a pesticidů nezatěžujících životní prostředí. V posledním desetiletí je patrný značný pokrok ve znalosti mechanismu fotosenzitizovaných reakcí, v designu a syntéze fotosenzitizátorů, v detekčních a časově rozlišených spektroskopických metodách.

Z výčtu praktických aplikací je zřejmé, že jde převážně o aplikace v biologických systémech, v nichž probíhají nekovalentní interakce senzitizátorů s biomolekulami. V důsledku interakcí se často mění fotofyzikální vlastnosti senzitizátorů a mimo to se část generovaného $^1O_2$ může spotřebovávat vedlejšími reakcemi s molekulami v bezprostředním okolí. Účinnost fotosenzitizátoru dramaticky snižuje vznik dimerů a vyšších agregátů senzitizátorů. Cestou k omezení těchto nežádoucích jevů může být použití nosičů jako jsou cyklodextriny, kalixareny nebo liposomy, které zabraňují agregaci a často zvyšují rozpustnost samotného senzitizátoru. Dokonalejší nosiče by měly zajišťovat selektivitu působení $^1O_2$ přesnou lokalizací senzitizátoru, která úzce souvisí s molekulárním rozpoznáváním. Racionální aplikace tohoto přístupu je nepochybně výzvou pro budoucnost. Nicméně byl fotodynamický přístup úspěšně aplikován i na částečně empirickém základě. Podrobnějšímu popisu využití singletového kyslíku bude věnováno další sdělení.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za finanční podporu (granty GA ČR č. 203/02/1483, 203/02/0420 a 203/04/0426).

Seznam symbolů

A	absorbance molekuly při excitační vlnové délce
α	frakce absorbované energie uvolněné jako „rychlé“ teplo
E_a	celková absorbovaná energie
E_f	energie nesená fluorescenčními kvanty
E_Δ	energie nesená $O_2(^1\Delta_g)$; 94,1 kJ.mol^{-1}
E_o	energie dopadajícího pulsu
Φ_Δ	kvantový výtěžek produkce $^1O_2$
Φ_T	kvantový výtěžek tripletových stavů
Φ_f	kvantový výtěžek fluorescence
Φ_{-Q}	kvantový výtěžek fotooxidace zhášeče Q
H	amplituda akustického signálu
k	rychlostní konstanta
ν	frekvence excitujícího záření
R	poloměr excitujícího pulsu
S_q	podíl tripletových stavů senzitizátoru, které interagují s kyslíkem
S_Δ	frakce tripletových stavů senzitizátoru zhášených kyslíkem a poskytujících $^1O_2$
τ_Δ	doba života $O_2(^1\Delta_g)$
τ_Σ	doba života O_2 $(^1\Sigma_g)$
τ_r	radiační doba života $^1O_2$
τ_T	doba života tripletových stavů
τ_a	tranzitní čas
τ_a'	efektivní akustický tranzitní čas
v_a	rychlost zvuku v rozpouštědle

LITERATURA

1. Khan A. U., Kasha M.: J. Chem. Phys. *39*, 2105 (1963).
2. Foote C. S., Wexler S., Ando W., Higgins R.: J. Am. Chem. Soc. *90*, 975 (1968).
3. Taube H.: J. Gen. Physiol. *49*, 29 (1965).
4. Wagnerová D. M.: Z. Phys. Chem. *215*, 133 (2001).
5. George P. v *Oxidases and Related Redox Systems*, (King T. E., Mason H. S., Morrison M., Eds.), J. Wiley, New York 1965. Str. 3.
6. Aubry J.-M., Pierot C. Rigaudy J., Schmidt R.: Acc. Chem. Res. *36*, 668 (2003).
7. Emsenhuber M., Pöchlauer P., Aubry J.-M., Nardello V., Falk H.: Monatsh. Chem. *134*, 387 (2003).
8. Aubry J. M., Cazin B., Duprat F.: J. Org. Chem. *54*, 726 (1989).
9. Tarr M., Valenzeno D. P.: Photochem. Photobiol. Sci. *2*, 355 (2003).
10. Slanger T.G., Copeland R.A.: Chem. Rev. *103*, 4731 (2003).
11. Ogilby P. R., Kristiansen M., Clough R. L.: Macromolecules *23*, 2698 (1990).
12. Matheson I. B. C., Lee J.: J. Am. Chem. Soc. *94*, 3310 (1972).
13. Bonnett R.: Chem. Soc. Rev. *24*, 19 (1995).
14. Phillips D.: Pure Appl. Chem. *67*, 117 (1995).
15. Ochsner M.: J. Photochem. Photobiol. B *39*, 1 (1997).
16. Nyman E. S., Hynninen P. H.: J. Photochem. Photobiol. B *73*, 1 (2004).
17. Mach I., Vepřek-Šiška J.: Chem. Listy *74*, 1 (1980).
18. Mosinger J., Mička Z.: Chem. Listy *88*, 212 (1994).
19. Kubát P.: Chem. Listy *90*, 515 (1996).
20. Lang K., Mosinger J., Wagnerová D. M.: Coord. Chem. Rev. *248*, 321 (2004).
21. Bensasson R.V., Land E.J., Truscott T.G.: *Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford University Press, Oxford 1993. Str. 101.
22. Foote C.S.: Photochem. Photobiol. *54*, 659 (1991).
23. Weldon D., Poulsen T. D., Mikkelsen K. V., Ogilby P. R.: Photochem. Photobiol. *70*, 369 (1999).
24. Keszthelyi T., Weldon D., Andersen T. A. Poulsen T. D., Mikkelsen K. V., Ogilby P. R. Photochem. Photobiol. *70*, 531 (1999).
25. Schweitzer C., Schmidt R.: Chem. Rev. *103*, 1685 (2003).
26. Nelson M. J., Seitz S. P.: *Active Oxygen in Biochemistry*, Vol. 3, (Valentine J. S., Foote C. S., Greenberg A., Liebman J. F., ed.), str. 276. Blackie Academic & Professional, London 1995.
27. Clennan E. L.: Tetrahedron *56*, 9151 (2000).
28. Wilkinson F., Helman W. P., Ross A. B.: J. Phys. Chem. Ref. Data *24,* 663 (1995).
29. Foote C. S., Clennan E. L.: *Active Oxygen in Chemistry*, Vol. 2, (Foote C. S., Valentine J. S., Greenberg A., Liebman J. F., Eds.), Blackie Academic & Professional, London 1995. Str. 105.
30. Davies M. J.: Biochem. Biophys. Res. Commun. *305*, 761 (2003).
31. Ochsner M.: J. Photochem. Photobiol. B *39*, 1 (1997).
32. Davies M. J.: Photochem. Photobiol. Sci. *3*, 17 (2004).
33. Kubát P., Lang K., Mosinger J., Wagnerová D. M.: Z. Phys. Chem. *210*, 243 (1999).
34. Fiel R. J., Howard J. C., Mark E. H., Datta-Gupta N.: Nucleic Acids Res. *6*, 3093 (1979).
35. Kochevar I. E., Dunn D. A.: *Bioorganic Photochemistry; Photochemistry and the Nucleic Acids*, Vol. 1 (Morrison H. Ed.) J. Wiley & Sons, New York 1990. Str. 273.
36. Kubát P., Lang K., Anzenbacher P, Jursíková K., Král V., Ehrenberg B.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 933 (2000).
37. Kubát P., Lang K., Král V., Anzenbacher P.: J. Phys. Chem. B, *106*, 6784 (2002).
38. Lang K., Anzenbacher P., Kapusta P., Král V., Kubát P., Wagnerová D. M.: J. Photochem. Photobiol. B *57*, 51 (2000).
39. Ravanat J.-L., Douki T., Cadet J.: J. Photochem. Photobiol. B *63*, 88 (2001).
40. Armitage B.: Chem. Rev. *98*, 1171 (1998).
41. Lang K., Wagnerová D. M., Stopka P., Damerau W.:

J. Photochem. Photobiol. A *67*, 187 (1992).
42. Ali H., van Lier J. E.: Chem. Rev. *99*, 2379 (1999).
43. Boyle R.W., Dolphin D.: Photochem. Photobiol. *64*, 469 (1996).
44. Allen C. M, Sharman W. M., van Lier J. E.: J. Porphyrins Phthalocyanines *5*, 161 (2001).
45. Mody T. D., Sessler J. L.: J. Porphyrins Phthalocyanines *5*, 134 (2001).
46. Wilkinson F., Helman W. P., Ross A. B.: J. Phys. Chem. Ref. Data *22,* 113 (1993).
47. Redmond R. W., Gamlin J. N.: Photochem. Photobiol. *70*, 391 (1999).
48. MacDonald I. J., Dougherty T. J.: J. Porphyrins Phthalocyanines *5*, 105 (2001).
49. Jasat A., Dolphin D.: Chem. Rev. *97*, 2267 (1997).
50. Lang K., Wagnerová D. M., Engst P., Kubát P.: Z. Phys. Chem. *187*, 213 (1994).
51. Lang K., Kubát P., Mosinger J., Wagnerová D. M.: J. Photochem. Photobiol. A *119*, 47 (1998).
52. Riccheli F.: J. Photochem. Photobiol. *55*, 306 (1995).
53. Mosinger J., Deumié M., Lang K., Kubát P., Wagnerová D. M.: J. Photochem. Photobiol. A *130*, 13 (2000).
54. Mosinger J., Kliment V., Sejbal J., Kubát P., Lang K.: J. Porphyrins Phthalocyanines *6*, 514 (2002).
55. Reddi E., Valduga G., Rodgers M. A. J., Jori G.: Photochem. Photobiol. *54*, 633 (1991).
56. Kraljic I., El Mohsni S. : Photochem. Photobiol. *28*, 577 (1978).
57. Girotti A. W., Korytowski W.: Methods Enzymol. *319*, 85 (2000).
58. Tanaka K., Miura T., Umezawa N., Urano Y., Kikuchi K., Higuchi T., Nagano T: J. Am. Chem. Soc. *123*, 2530 (2001).
59. Thompson A., Lever J. R., Canella K. A., Miura K., Posner G. H., Seliger H. H.: J. Am. Chem. Soc. *108*, 4498 (1986).
60. Mosinger J., Mička Z.: J. Photochem. Photobiol. A *107*, 77 (1997).
61. Braslavsky S. E., Heibel G. E.: Chem. Rev. *92*, 1381 (1992).
62. Nonell S., Braslavsky S. E.: Methods Enzymol. *319*, 37 (2000).

K. Lang[a], J. Mosinger[a,b], and D. M. Wagnerová[a]
([a]Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež; [b]Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Praha): **Progress in Photochemistry of Singlet Oxygen**

The paper reviews the present state of knowledge in photochemistry of singlet oxygen in view of its possible applications in photobiology and photomedicine. The review elucidates the mechanism and kinetics of photosensitized reactions producing singlet oxygen. Reactions of singlet oxygen involve in particular oxidation of amino acids and amino acid residues in proteins and of nucleobases in nucleic acids. Porphyrinoid sensitizers are classified according to the charge and functional groups (anionic, cationic, amphiphilic, hydrophobic). These characteristics are essential for non-covalent interactions with biopolymers or abiotic carriers, which influence photophysical properties of the sensitizer in particular microenvironment. Finally, detection, determination and spectroscopy of singlet oxygen are surveyed and prospects of its applications briefly outlined.

POLYMÉRY S MOLEKULOVÝMI ODTLAČKAMI V ANALYTICKEJ CHÉMII

JANA SÁDECKÁ a JOZEF POLONSKÝ

Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
jana.sadecka@stuba.sk

Došlo 15.4.04, přepracováno 5.11.04, přijato 29.11.04.

Kľúčové slová: polyméry s molekulovými odtlačkami, úprava vzorky, SPE, chromatografia, elektrochromatografia, senzory

Obsah

1. Úvod
2. Príprava polymérov s molekulovými odtlačkami (MIP)
3. Využitie MIP v analytickej chémii
   3.1. MIP v SPE
   3.2. MIP v LC
   3.3. MIP v CEC
   3.4. MIP ako membrány
   3.5. MIP ako senzory
4. Záver

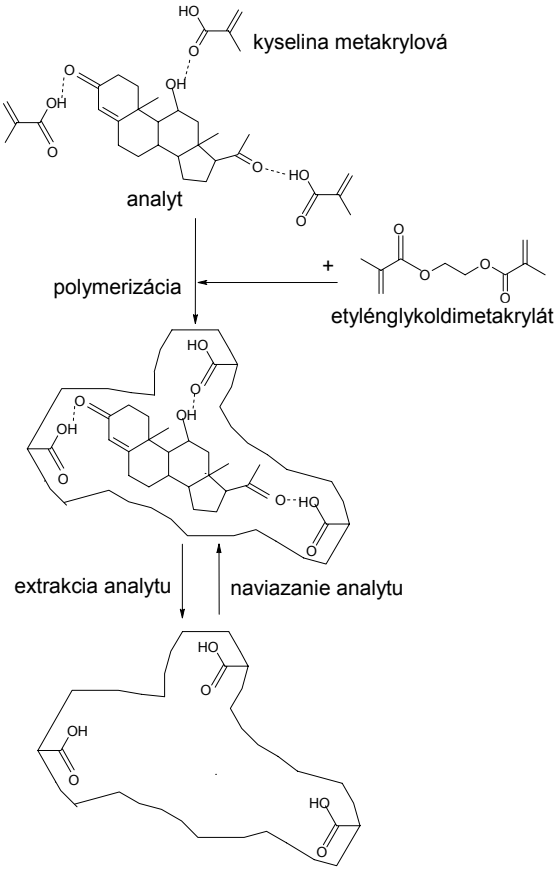
1. Úvod

Technológia molekulových odtlačkov umožňuje pripraviť materiály selektívne pre analyt (skupinu analytov), pre ktorý boli syntetizované. Je založená na príprave vysoko zosieťovaného polyméru okolo analytu v prítomnosti vhodného monoméru. Hotový polymér sa rozomelie a analyt sa vymyje (vyextrahuje). V polyméri zostane trojrozmerný odtlačok analytu (komplementárny tvar, veľkosť a funkčné skupiny v dutinách polyméru). Takto vzniknuté dutiny sú schopné za určitých podmienok znovu naviazať analyt (obr. 1).

Výskum sa dlhodobo sústreďuje do dvoch oblastí:

– príprava polymérov s molekulovými odtlačkami (MIP) a vysvetlenie ich selektivity[1,2],
– využitie MIP v separačných metódach (extrakcia na tuhej fáze (SPE)[3,4], kvapalinová chromatografia (LC)[4] a kapilárna elektrochromatografia (CEC)[5,6]).

Relatívne nové smery sú vývoj membrán[4] a senzorov[7].



Obr. 1. **Schéma procesu vzniku odtlačku molekuly nekovalentným spôsobom**; komplex vznikajúci v roztoku interakciou odtláčanej molekuly (analytu) a monoméru (metakrylová kyselina) sa fixuje počas polymerizácie so sieťovacím činidlom (etylénglykoldimetakrylát). V polyméri vznikne trojrozmerný odtlačok analytu (komplementárny tvar, veľkosť a funkčné skupiny v dutinách polyméru). Takto vzniknuté dutiny sú schopné za určitých podmienok znovu naviazať analyt

2. Príprava polymérov s molekulovými odtlačkami (MIP)

Technológia molekulových odtlačkov (MIT) bola po prvý raz popísaná v r. 1931 (cit.[8]), použitým materiálom bol silikagél. Silikagél sa neskôr ukázal ako málo stabilný materiál a záujem o MIT dočasne klesol. Po r. 1970 sa začali rozvíjať postupy umožňujúce získať molekulové odtlačky v syntetický pripravených polyméroch a záujem o MIT výrazne vzrástol. V súčasnosti sa využívajú dva základné postupy prípravy MIP:

– Predorganizovaný kovalentný spôsob po prvý raz použil Wulff[9]. Vytvorením reverzibilnej väzby (napr. kovalentnej väzby esterovej skupiny, kovalentnej väz-

by CH=N v Schiffovej báze, koordinačnej väzby iónov kovov) medzi analytom a vhodným funkčným monomérom sa získa polymerizovateľný derivát analytu, ktorý sa následne kopolymerizuje so sieťovacím činidlom. Výhodou tohto spôsobu prípravy MIP je známa stechiometria chemickej reakcie analytu s monomérom a tiež vznik materiálu s veľkou hustotou a homogenitou dobre definovaných väzbových miest. Nevýhodou je obmedzený výber analytov vhodných na syntézu. Ďalší problém súvisí so snahou využiť pri syntéze také kovalentné väzby, ktoré sú za podmienok polymerizácie dostatočne stabilné, ale na druhej strane sa pri ďalšom využívaní polyméru ľahko rozrušia. Treba tiež zohľadniť skutočnosť, že analyt sa na pripravený polymér musí naviazať dostatočne rýchlo. Ak sa pri naviazaní analytu na MIP znovu uplatňujú kovalentné reakcie, rýchlosť takýchto reakcií je zvyčajne príliš malá a zväčša nevhodná napr. pre využitie MIP v separačných metódach. Z tohto hľadiska sú perspektívne najmä koordinačné reakcie iónov kovov, keďže stabilita koordinačných väzieb kovov je zvyčajne dostatočná a rýchlosť reakcie výmeny ligandu je vyššia v porovnaní s inými kovalentnými interakciami.

– Samoorganizovaný nekovalentný spôsob po prvý raz použil Arshady[10] a v súčasnosti sa väčšina MIP pripravuje týmto spôsobom. Najčastejšie využívané typy nekovalentných interakcií medzi analytom a monomérom sú vodíkové väzby, elektrostatické a hydrofóbne interakcie. Tento spôsob prípravy MIP je dostatočne rýchly, jednoduchý, flexibilný a pokrýva široké spektrum analytov a monomérov (tabuľka I, III–V).

Okrem toho bol popísaný aj kombinovaný kovalentno-nekovalentný spôsob prípravy MIP[11].

Analyt, monomér/y, sieťovacie činidlo a porogén (rozpúšťadlo) majú rozhodujúci vplyv na účinnosť (afinitu, selektivitu a kapacitu) MIP.

Výber monoméru závisí od vlastností analytu. Analyt musí v štruktúre obsahovať také funkčné skupiny, ktoré dostatočne silne interagujú s funkčnými skupinami monoméru za vzniku stabilného komplexu. Funkčný monomér treba vybrať tak, aby umožňoval maximálny počet komplementárnych interakcií s analytom. Pre analyty obsahujúce zásadité skupiny sa ako monomér zvyčajne používa kyselina metakrylová (MAA) alebo trifluórmetakrylová (TFMAA). Pre analyty s kyslou funkčnou skupinou sú vhodné monoméry obsahujúce v štruktúre zásaditú funkčnú skupinu, napr. 4-vinylpyridín (4-VP) alebo akrylamid. Ak sa použijú vyššie uvedené monoméry, tak komplexy monomér-analyt vznikajú predovšetkým polárnymi nekovalentnými interakciami ako sú vodíkové väzby a elektrostatické interakcie. Najlepší odtlačok analytu sa získa vtedy, ak sa pre polymerizáciu zvolí rozpúšťadlo s čo najnižšou dielektrickou konštantou, napr. chloroform alebo toluén. Tieto nepolárne rozpúšťadlá stabilizujú vodíkové a/alebo elektrostatické interakcie medzi monomérom a analytom. Môžu sa použiť aj rozpúšťadlá s vyššou dielektrickou konštantou (napr. acetonitril), ale

Tabuľka I
Príprava polymérov s molekulovými odtlačkami pre extrakciu na tuhej fáze

Analyt	Monomér	Sieťovacie činidlo	Porogén	Lit.
Terbutylazín	MAA[a]	EDMA[b]	dichlórmetán	20
4-chlórfenol	4-VP[c]	EDMA[b]	acetonitril	21
Kyselina 2,4,6-trichlórfenoxyoctová	4-VP[c]	EDMA[b]	voda-metanol	22
Pirimikarb	MAA[a]	EDMA[b]	chloroform	23
Terbutylazín	MAA[a]	EDMA[b]	toluén	24
Dibutylmelamín	MAA[a]	EDMA[b]	chloroform	25
Kvercetín	akrylamid	TRIM[d]	tetrahydrofurán	14
Metylfosfonáty	MAA[a]	TRIM[d]	acetontril	26
Skopolamín	MAA[a]	EDMA[b]	toluén	27
Fenitoín	metakrylamid	EDMA[b]	acetontril-tetrahydrofurán	28
Atenolol	MAA[a]	EDMA[b]	acetonitril	29
Clenbuterol	MAA[a]	EDMA[b]	acetonitril	30
Kofeín	MAA[a]	EDMA[b]	acetontril	31
Antioxidanty	MAA[a]	EDMA[b]	acetonitril	32
Kvercetín	akrylamid	EDMA[b]	tetrahydrofurán	33
Fenuron	4-VP[c]	EDMA[b]	toluén	34

[a] Kyselina metakrylová, [b] etylénglykoldimetakrylát, [c] 4-vinylpyridín, [d] 2,2-bis(hydroxymetyl)butanoltrimetakrylát

vzniknutý polymér má zvyčajne nižšiu afinitu pri nasledujúcom naväzovaní analytu. Rozpúšťadlá ako voda a metanol nie sú všeobecne považované za vhodné, pretože jednak zabraňujú polymerizácii a okrem toho rušia vodíkové väzby analyt-monomér. Pretože prírodné molekulárne rozpoznávacie systémy (enzýmy, substráty, antigény, protilátky, receptory a hormóny) väčšinou pracujú vo vodnom prostredí, hľadajú sa tiež spôsoby na prípravu MIP vo vodných roztokoch[12]. Reakcia vzniku komplexu analyt-monomér je rovnovážny proces a preto je potrebné použiť nadbytok monoméru. Zvyčajne sa používa pomer monomér : analyt od 4:1 do 96:1. Množstvo použitého analytu je možné znížiť bez rizika straty kvality alebo účinnosti výsledného MIP. Zistilo sa, že aj MIP pripravené pre analyt a monomér v pomere 1:500 až 1:5000 ešte stále viažu väčšie množstvo analytu v porovnaní s kontrolnými polymérmi syntetizovanými bez analytu.

Na rozpoznávacie vlastnosti MIP vplýva aj tvar molekuly analytu. Všeobecne malé štrukturálne zmeny v molekule analytu vedú k vzniku vysoko selektívnych polymérov[12,13]. Zhang a spol.[13] syntetizovali MIP pre kyselinu 2-hydroxybenzoovú, 4-hydroxybenzoovú, a 2,5-dihydroxybenzoovú a porovnali ich rozpoznávacie vlastnosti. Z uvedených zlúčenín vykazoval najvyššiu selektivitu polymér pripravený pre kyselinu 4-hydroxybenzoovú. Výsledky ukázali, že vodíkové väzby medzi monomérom a kyselinou 4-hydroxybenzoovou majú rozhodujúcu úlohu v rozpoznávacom procese. Kyselina 4-hydroxybenzoová umožňuje vznik dvoch typov vodíkových väzieb (hydroxylová a karboxylová funkčná skupina) s monomérom. Kyselina 2-hydroxybenzoová a 2,5-dihydroxybenzoová vytvára predovšetkým vnútromolekulové vodíkové väzby medzi karboxylovou skupinou a hydroxylovou skupinou v polohe 2; procesu odtláčania molekuly sa zúčastňuje len hydroxylová skupina v polohe 5. Takto možno vysvetliť horšie rozpoznávanie polyméru pripraveného pre kyselinu 2,5-dihydroxybenzoovú a žiadne pre kyselinu 2-hydroxybenzoovú.

Sieťovacie činidlo umožňuje získať mechanicky stabilný a chemicky inertný polymér. Používajú sa rôzne sieťovacie činidlá, zvyčajne etylénglykoldimetakrylát (EDMA) v kombinácii s kyselinou metakrylovou (ako monomér), keďže poskytuje polymér s dostatočnou mechanickou a tepelnou stabilitou, polymér sa ľahko suší a rýchlo vymieňa zložky. Z ostatných sieťovacích činidiel len 2,2-bis(hydroxymetyl)butanoltrimetakrylát (TRIM) vykazoval podobné alebo o niečo lepšie vlastnosti ako EDMA (cit.[14]). Vzhľadom na veľkosť a krehkosť veľkých biomolekúl ako sú proteíny, klasický postup prípravy MIP využívajúci vysoko zosieťované polyméry nie je vhodný. Nedávno získané výsledky ukázali, že tvarovo-špecifické väzbové miesta pre proteíny možno získať odtlačením proteínov v polyakrylamidovom géle s malou hustotou zosieťovania bez použitia akéhokoľvek iného monoméru[15].

Rozpúšťadlo (porogén) vplýva nielen na silu interakcie analyt-monomér ale aj na morfológiu vzniknutého polyméru[16]. Malá veľkosť povrchu a malá makropórovitosť polyméru zhoršujú rozpoznávanie analytu pri naväzovaní analytu na MIP. Je pomerne zložité vopred odhadnúť, ktoré rozpúšťadlo bude vhodné.

Na iniciáciu polymerizácie sa buď pridá iniciátor a polymerizuje sa pri zvýšenej teplote alebo sa reakcia polymerizácie iniciuje UV žiarením. Zistilo sa, že MIP syntetizované pri nízkej teplote (pod 0 ^{o}C) použitím UV žiarenia vykazujú lepšie molekulové rozpoznávanie[17].

Nakoniec je potrebné vymyť analyt, aby sa získali voľné väzbové miesta v polyméri. Zvyčajne sa polymér jednoducho opakovane premýva rozpúšťadlom, alebo sa použije Soxhletova extrakcia. Tieto postupy neodstránia analyt úplne a preto sa následne analyt deteguje napr. v elučnom kroku SPE.

Ako bolo uvedené v úvode, získaný polymér sa rozomelie a ďalej sa separáciou na sitách oddelia častice veľkosti 25–50 μm. Tento proces je značne zdĺhavý a získané častice majú rôzny tvar a veľkosť. Výhodou tohto klasického postupu (bulk syntéza) je, že si nevyžaduje žiadne špeciálne zariadenie a vybavenie.

V priebehu času boli vyvinuté rôzne spôsoby prípravy MIP, ktoré umožňujú získať MIP s lepšie definovaným tvarom a veľkosťou častíc: *i*) generovanie guľovitých MIP častíc vhodnej veľkosti suspenznou (5–50 μm častice), precipitačnou (0,3–10 μm) a emulznou (0,05–2 μm) polymerizáciou, *ii*) syntéza MIP v póroch alebo na povrchu guľovitých častíc (silikagél, alumina)[1], *iii*) rôzny spôsob syntézy MIP membrány[4,18], *iv*) polymerizácia *in situ* v kapilárach napr. pre LC alebo CEC (cit.[5,6]).

3. Využitie MIP v analytickej chémii

3.1. MIP v SPE

Využitie MIP v analytických separačných metódach sa k praktickým požiadavkám asi najviac priblížilo v SPE (tabuľka II). Po prvý raz bola metóda MIP-SPE použitá v zapojení on-line ako prekoncentračná metóda na stanovenie pentamidínu vo vzorkách moču[19]. Dnes sú už aplikačné možnosti veľmi rozsiahle[20–34]. Využívajú sa rôzne spôsoby MIP-SPE: off-line SPE, on-line SPE a vsádzkový spôsob, kedy sa malé množstvo MIP inkubuje so vzorkou. Najčastejšie sa používa off-line SPE, kde sa podobne ako v iných klasických SPE malým množstvom MIP (50–200 mg) naplní kolónka. Potom nasledujú ďalšie kroky SPE ako kondicionovanie sorbentu, nanesenie vzorky, vymývanie interferujúcich zložiek a elúcia analytu. V MIP-SPE závisí výber rozpúšťadiel od typu interakcií analyt-monomér, ktoré sa využili pri polymerizácii, a od porogénu (rozpúšťadla pri polymerizácii). Väčšina doteraz syntetizovaných MIP materiálov využívala vznik vodíkových väzieb medzi analytom a monomérom.

Nanesenie vzorky

Publikované práce ukazujú, že naviazanie analytu z organického rozpúšťadla na MIP založené na vodíkových väzbách najlepšie prebieha vtedy, ak sa vzorka nanáša v takom istom rozpúšťadle, aké sa použilo pri syntéze polyméru[26]. Zadržiavanie analytu postupne klesá

Tabuľka II
Využitie polymérov s molekulovými odtlačkami v extrakcii na tuhej fáze

Analyt	Kondicionovanie	Nanesenie vzorky	Vymývanie	Elúcia	Využitie	Lit.
Terbutylazín	dichlórmetán, metanol, H_2O	H_2O	dichlórmetán	metanol	voda	20
4-chlórfenol	acetonitril, H_2O-HCl (pH 2,5)	H_2O-HCl (pH 2,5)	dichlórmetán, H_2O-HCl (pH 2,5)	acetonitril-1% AcOH[a]	voda	21
Kyselina 2,4,6-trichlórfenoxy-octová	H_2O	H_2O-HCl (pH 4,0)	metanol	metanol-AcOH[a] (4:1)	voda	22
Pirimikarb	metanol-H_2O-AcOH[a] (7:2:1)	H_2O		metanol-H_2O-AcOH[a] (7:2:1)	voda	23
Terbutylazín	dichlórmetán	dichlórmetán	dichlórmetán	metanol	voda	24
Dibutylmelamín	dichlórmetán	H_2O	dichlórmetán	metanol	voda	25
Kvercetín	dichlórmetán, acetonitril, metanol, metanol-H_2O (1:1), AcOH[a] (0,01 mol dm^{-3})	AcOH[a] (0,01 mol. dm^{-3})	AcOH[a] (0,01 mol.dm^{-3}), H_2O, dichlórmetán, acetonitril	metanol-AcOH[a] (9:1)	plazma	14
Metylfosfonáty	30 % HCl, H_2O, acetonitril	Acetonitril	acetonitril	H_2O	sérum	26
Skopolamín	acetonitril-HCl (pH 5)	acetonitril-HCl (pH 5)	acetonitril-HCl (pH 5)	acetonitril-AcOH[a] (99:1)	moč, sérum	27
Fenitoín	metanol, H_2O, fosforečnan sodný (pH 7)	H_2O	fosforečnan sodný (pH 7), H_2O, dichlórmetán	metanol	plazma	28
Atenolol	acetonitril	acetonitril	acetonitril	acetonitril-1% TEA[b]	štandardy	29
Clenbuterol	fosforečnan sodný (pH 3)- acetonitril (70:30)	fosforečnan sodný (pH 3)- acetonitril (70:30)	fosforečnan sodný (pH 3)- acetonitril (70:30)	metanol-TFAc[c] (9:1)	moč, pečeň	30
Kofeín	octan amonný (pH 9)	octan amonný (pH 9)	octan amonný (pH 9), acetonitril-1% TEA[b]	acetonitril-AcOH[a] (99:1)	plazma, nápoje	31
Antioxidanty		acetonitril		metanol-H_2O	jablková šťava	32
Kvercetín	acetonitril	acetonitril	acetonitril	metanol-AcOH[a] (99:1)	rastliny	33
Fenuron	toluén	toluén	toluén	acetonitril-AcOH[a] (99:10)	rastliny	34

[a] Kyselina octová, [b] trietanolamín, [c] kyselina trifluóroctová

s rastúcou polaritou rozpúšťadla. Rozpúšťadlo, v ktorom sa nanáša vzorka, treba všeobecne optimalizovať tak, aby sa zabránilo nešpecifickým interakciám (adsorpcii)[35]. Výberom rozpúšťadla je možné ovplyvniť aj selektivitu[24].

Vymývanie interferujúcich zložiek

Tento krok slúži na zosilnenie špecifických interakcií medzi analytom a monomérom a súčasne vymytie interferujúcich zložiek nešpecificky viazaných na matricu polyméru. Zvyčajne sa používa také isté rozpúšťadlo, aké sa použilo pri príprave ako porogén[26]. Niekedy je vhodnejšie iné vymývacie rozpúšťadlo než bol porogén[36].

Elúcia analytu

Analyty sa zvyčajne eluujú polárnym rozpúšťadlom ako sú acetonitril alebo metanol[24], prípadne ich zmesou, často tiež s malým prídavkom kyseliny (napr. kyselina octová[33,34]) alebo bázy (trietanolamín[29]).

Aj keď postupy umožňujúce selektívne naviazanie analytu z organických rozpúšťadiel sú dostatočne popísa-

né, obmedzením MIP-SPE je pomerný nedostatok informácií o viazaní analytov z vodných roztokov a predovšetkým biologických vzoriek. V organických rozpúšťadlách je rozpoznávanie molekúl založené predovšetkým na interakcii s polárnymi funkčnými skupinami, vo vodných roztokoch má dôležitú úlohu aj rozpoznávanie hydrofóbnej časti molekuly. Vo vodnom roztoku sú zložky obsahujúce hydrofóbnu skupinu nešpecificky adsorbované na polymér, preto je potrebné ešte pred eluovaním špecificky viazaného analytu vymyť tieto nešpecificky viazané zložky (môže to byť aj analyt). Rozhodujúcim faktorom úspešnosti pri naväzovaní zložiek z vodného roztoku je schopnosť vyvážiť špecifické a nešpecifické viazanie na polyméri. Pre každú zložku, či už ide o analyt alebo iné zložky zmesi, je zadržiavanie na polyméri výsledkom súčtu špecifických a nešpecifických interakcií. Ak prevažuje nešpecifické viazanie, selektivita polyméru sa môže stratiť. Problémy s nešpecifickou adsorpciou možno znížiť použitím malého množstva MIP (5–20 mg), čím sa redukuje veľkosť povrchu dostupného pre nešpecifickú adsorpciu analytu. Druhý spôsob ako znížiť problémy s nešpecifickou adsorpciou je založený na výbere vhodného spôsobu vymývania MIP pred elúciou analytu. Možno použiť organické rozpúšťadlá, v ktorých rastie sila špecifickej interakcie analyt-MIP (založená napr. na vodíkových väzbách) a klesá sila hydrofóbnych nešpecifických interakcií, čo vedie k prerozdeleniu nešpecificky adsorbovaného podielu analytu na špecifické väzbové miesta polyméru a vymytiu ostatných zložiek[28]. Aj v tomto prípade sa analyty zvyčajne eluujú polárnym rozpúšťadlom ako sú acetonitril alebo metanol, často tiež s malým prídavkom kyseliny (napr. kyselina octová[27,30,31]) alebo bázy (trietanolamín).

V literatúre sú popísané prípady, kedy pri použití niektorých rozpúšťadiel dochádzalo ku kontrakcii polyméru, pričom sa zmenila jeho porozita a veľkosť povrchu. Iný problém spojený s MIP v elučnom stupni súvisí s analytom, ktorý zostal naviazaný na MIP aj napriek intenzívnemu vymývaniu MIP. V súčasnosti je možné len ťažko dosiahnuť úplné vymytie analytu pri príprave MIP. Prítomnosť tohto malého zvyškového množstva analytu sa pozoruje v SPE v elučnom kroku, čo vedie k problémom hlavne v stopovej analýze. Používajú sa dva spôsoby riešenia tohto problému: *i*) na prípravu MIP sa použije vhodný štruktúrny analóg analytu[27] (nie vždy sa ho podarí nájsť) a technika, ktorá nasleduje v ďalšom kroku musí analóg a analyt rozlíšiť, *ii*) MIP sa zahreje a intenzívne vymýva so silnými rozpúšťadlami, čo ale niekedy vedie k zmene morfológie polyméru.

MIP okrem zadržiavania analytu môže zadržiavať aj určité štruktúrne analógy analytu[24]. Táto krížová reaktivita sa využíva na extrakciu skupiny štruktúrnych analógov napr. v analýze vzoriek životného prostredia.

MIP-SPE sa niekedy považujú za analóg imunoextrakcie, keďže MIP vykazujú určitú podobnosť s protilátkami, hlavne krížovú reaktivitu (selektivitu), ale aj vzhľadom na väzbové konštanty, ktoré sú porovnateľné s väzbovými konštantami imobilizovaných protilátok.

3.2. MIP v LC

Výhody MIP ako vysoká selektivita a fyzikálnochemická stabilita urýchlili vývoj MIP ako chromatografických stacionárnych fáz, najmä pre HPLC, kde sa tieto fázy využívajú predovšetkým ako chirálne stacionárne fázy (CSP). Použitie MIP ako CSP v HPLC všeobecne vedie k vyššej enantioselektivite v porovnaní s klasickými CSP. Typické hodnoty selektivitných koeficientov α sú 1,5–5,0, aj keď sa dosiahli aj podstatne vyššie hodnoty. Problémom je, že rozlíšenie spojené s touto selektivitou je často nedostatočné, pretože dochádza k rozmývaniu a chvostovaniu píkov[37]. Na rozmývaní píkov sa podieľa hlavne heterogenný charakter väzbových miest (od vysoko po málo afinitné) vzhľadom na geometriu a dostupnosť. K rozmývaniu píkov prispieva tiež pomalá rýchlosť interakcie medzi analytom a väzbovým miestom.

Na zvýšenie účinnosti a rozlíšenia sa používajú rôzne alternatívne spôsoby prípravy MIP s optimalizovaným tvarom a veľkosťou častíc[1,2]. Zároveň sa optimalizuje zloženie mobilnej fázy a v kombinácii s vhodnými gradientmi mobilnej fázy a teplotou sa minimalizuje chvostovanie viac zadržiavaných zložiek. Zadržiavanie analytu na MIP kolóne značne závisí od mobilnej fázy. Pre predpoveď optimálnych podmienok treba zohľadniť faktory súvisiace so štruktúrou analytu a polyméru a tiež morfológiu polyméru.

Na základe narastajúceho počtu údajov o závislosti retencie a selektivity v rôznych mobilných fázach pre rôzne štruktúry analytu možno formulovať niekoľko všeobecných záverov. Ak sa použije ako funkčný monomér kyselina metakrylová, molekulové rozpoznávanie možno dosiahnuť vytváraním vodíkových väzieb, iónovou výmenou a/alebo hydrofóbnymi interakciami v závislosti od štruktúry analytu.

Ak sa na prípravu MIP použijú málo a stredne polárne analyty s funkčnými skupinami, ktoré tvoria vodíkové väzby s kyselinou metakrylovou, dobrá selektivita sa v chromatografii dosiahne predovšetkým v organickej mobilnej fáze, kde analyty reagujú s väzbovými miestami hlavne elektrostaticky. V praxi sa vo väčšine experimentov, ktoré vykazovali vysokú selektivitu a afinitu, ako mobilná fáza používalo organické rozpúšťadlo (tabuľka III). Najčastejšie sa používa acetonitril, pretože netvorí vodíkové väzby a nezaberá tak kompetitívne miesta na MIP namiesto analytu. Okrem toho je dostatočne polárny na rozpustenie väčšiny organických zlúčenín a súčasne dobre solvatuje povrch metakrylátu. Niekedy sa acetonitril kombinuje s polárnejšou zložkou, aby sa získalo praktickejšie retenčné okno.

Ak sa na prípravu MIP použije analyt s protolytickou skupinou tvoriaci vodíkové väzby a ako monomér kyselina metakrylová alebo vinylpyridín, dobrá selektivita v chromatografii sa dosahuje s použitím vodnej mobilnej fázy a k retencii dochádza na základe iónovej výmeny. Selektivita sa zabezpečuje optimalizáciou pH mobilnej fázy[39].

Pre analyty s hydrofóbnym substituentom a funkč-

Tabuľka III
Príprava a využitie polymérov s molekulovými odtlačkami v kvapalinovej chromatografii

Analyt	Monomér	Sieťovacie činidlo	Porogén	Mobilná fáza	Využitie	Lit.
Kyselina gentisová, 4-hydroxybenzoová, salicylová	akrylamid	EDMA[a]	acetonitril	acetonitril-H_2O (99:1)	testovanie	13
Cholesterol	MEP[b]	EDMA[a]	toluén-chloroform (7:1)	hexán-chloroform (98:2)	testovanie	38
Estradiol	MEP[b]	EDMA[a]	chloroform-1,4-dioxán (2:1)	hexán-chloroform (98:2)	testovanie	38
[Sar[1],Ala[8]]angiotensin II	akrylát sodný	PEGDA[c]	fosforečnan sodný (pH 7,0)	fosforečnan sodný (pH 7,2)-20 % acetonitril	testovanie	39
4-Aminopyridín, 2-aminopyridín	MAA[d]	EDMA[a]	chloroform-PVA[e]-H_2O	octanový tlmivý roztok (pH 4,0)-metanol (1:10)	testovanie	40
2',2'-Dideoxynukleotidy	MAA[d]	EDMA[a]	chloroform	acetonitril-chloroform (99:1)	separácia derivátov	41
Nortriptylín	4-VFK[f]	TRIM[g]	toluén	acetonitril-AcOH[h] (99,1:0,1)	testovanie	42
Clenbuterol	MAA[d]	EDMA[a]	acetonitril	fosforečnan sodný (pH 3,4)-acetonitril (30:70)	testovanie	43
Bupivakain	MAA[d]	EDMA[a]	toluén	acetonitril	testovanie	44
Ceramid III	styrén-MAA[d]	DVB[i]	toluén-heptán	hexán	kvasnice	45

[a] Etylénglykoldimetakrylát, [b] 2-(metakryloyloxy)etylfosfát, [c] poly(etylénglykol)diakrylát, [d] kyselina metakrylová, [e] poly (vinylalkohol), [f] 4-vinylfenylkarbamát, [g] 2,2-bis(hydroxymetyl)butanoltrimetakrylát, [h] kyselina octová, [i] divinylbenzén-trialylisokyanurát

nými skupinami tvoriacimi vodíkové väzby s kyselinou metakrylovou, s narastajúcim podielom vody v mobilnej fáze narastá v dôsledku hydrofóbnych interakcií retencia stredne a málo polárnych zložiek[46]. Ak je obsah vody v mobilnej fáze veľký, často dochádza k nešpecifickému naviazaniu všetkých hydrofóbnych zložiek. V niektorých prípadoch je možné znížiť nešpecifické interakcie pridaním organického modifikátora alebo detergentu do mobilnej fázy. V závislosti od hydrofóbnosti substituenta, hydrofóbny efekt môže zvyšovať alebo znižovať selektivitu.

3.3. MIP v CEC

Väčšina prác popisujúcich MIP ako selektívne fázy v CEC sa zaoberá chirálnymi separáciami (tabuľka IV). MIP-CEC na separáciu enantiomérov po prvý raz použil Lin[47]. V CEC sa spočiatku používali kolóny naplnené časticami MIP, v súčasnosti sa MIP pripravujú ako polyméry syntetizované *in situ*. Výhodou je relatívne rýchla príprava a vysoká účinnosť, nevýhodou je malá kapacita. Novým trendom je príprava monolitických kolón, využitie nanočastíc a techniky iniciovania povrchu pri príprave MIP (cit.[5,6]). V CEC dochádza k separácii v dôsledku rozdielov v interakcii s MIP a tiež rozdielov v elektromigrácii, preto sa v CEC získa iná selektivita ako v LC. Výhodou CEC oproti LC je lepšia účinnosť a menšia spotreba analytu pri príprave polyméru. Podobne ako LC, aj v CEC sú vhodnejšie na separáciu väzbové miesta s menšou afinitou. Počet aplikácií v CEC je menší ako v LC.

3.4. MIP ako membrány

Syntéza MIP vo forme membrán je zaujímavá jednak pre využitie v separačných membránových technikách[4] a tiež v biosenzoroch[18]. Membrány sa môžu syntetizovať napr. polymerizáciou zmesi monoméru, analytu a sieťovacieho činidla na silanizovanej sklenenej platničke alebo v póroch nosiča. Membrány je možné pripraviť aj bez použitia sieťovacieho činidla. V súčasnosti sa testujú rôzne alternatívne spôsoby prípravy nielen monofunkčných, ale aj bifunkčných membrán[54].

Tabuľka IV
Príprava a využitie polymérov s molekulovými odtlačkami v kapilárnej elektrochromatografii

Analyt	Monomér	Sieťovacie činidlo	Porogén	Typ kolóny	Využitie	Lit.
Propranolol	MAA[a]	TRIM[b]	toluén, izooktán	superporézny MIP monolit	separácia enantiomérov	48
Propranolol	MAA[a]	EDMA[c]	acetonitril	nanočastice MIP aditívum do elektrolytu	separácia enantiomérov	49
Efedrin	MAA[a]	TRIM[b]	acetonitril	nanočastice MIP aditívum do elektrolytu	separácia enantiomérov	50
Nortriptylín, salbutamol	MAA[a]	TRIM[b]	acetonitril	nanočastice MIP aditívum do elektrolytu	testovanie	51
S–propranolol	MAA[a]	TRIM[b]	toluén	MIP film na povrchu kapiláry	separácia enantiomérov	52
L-fenylalanínanilid	MAA[a]	EDMA[c]	dichlór-metán	MIP film na povrchu kapiláry	separácia enantiomérov	53

[a] Kyselina metakrylová, [b] 2,2-bis(hydroxymetyl)butanoltrimetakrylát, [c] etylénglykoldimetakrylát

Tabuľka V
Príprava a využitie polymérov s molekulovými odtlačkami v senzoroch

Analyt	Monomér	Sieťovacie činidlo	Porogén	Detekcia	Využitie	Lit.
Acetaldehyd	MAA[a]	EDMA[b]	chloroform	hmotnostná	testovanie	55
Kyselina trichlóroctová	4-VP[c]	EDMA[b]	acetonitril	konduktometrická	pitná voda	56
Clenbuterol	MAA[a]	EDMA[b]	acetonitril	voltampérometrická	hovädzia pečeň	57
Paracetamol	MAA[a]-4-VP[c]	EDMA[b]	acetonitril	hmotnostná	sérum, moč	58
Fenacetín	MAA[a]	EDMA[b]	chloroform	hmotnostná	sérum, moč	59
Nikotín	MAA[a]	EDMA[b]	chloroform	hmotnostná	sérum, moč	60
Propofol	bis(4-vinylfenyl) karbonát	EDMA[b]	toluén	fotometrická	krv	18

[a] Kyselina metakrylová, [b] etylénglykoldimetakrylát, [c] 4-vinylpyridín

3.5. MIP ako senzory

Mnoho senzorov vyvinutých pre monitorovanie životného prostredia, biomedicínsku a potravinársku analýzu využíva biomolekuly ako sú enzýmy alebo protilátky ako špecifické rozpoznávacie prvky. Vzhľadom na často zlú chemickú a fyzikálnu stabilitu biomolekúl sú umelé receptory atraktívne a záujem o ne neustále rastie[7].

V MIP senzoroch sa MIP pripájajú na vhodný povrch, kde tvoria tenký film. Naviazaním analytu na odtlačok sa menia fyzikálno-chemické (hmotnostné[55,58–60], optické[18], elektrochemické[56,57]) vlastnosti tejto vrstvy, ktoré možno merať (tabuľka V). V skutočnosti však každá zložka, ktorá môže interagovať s vrstvou polyméru či už selektívne alebo neselektívne, bude meniť signál senzora. Z toho vyplýva, že interakcie polyméru so zložkami matrice musia byť minimálne a konštantné. Aj napriek nesporným výhodám, senzory využívajúce MIP sú spojené s určitými problémami ako nižšia citlivosť v porovnaní s klasickými biosenzormi, interferencie iných elektroaktívnych molekúl (v prípade elektrochemického senzora) a interferencie iných zložiek vykazujúcich fluorescenciu (v prípade fluorescenčného senzora).

4. Záver

Polyméry s molekulovými odtlačkami sa dajú s úspechom využiť v separačných metódach ako sú extrakcia tuhou fázou, kvapalinová chromatografia a elektrochromatografia a tiež ako selektívne sorbenty v senzoroch. Výhodou je možnosť prípravy sorbentu s preddefinovanou selektivitou pre určitý analyt alebo skupinu štruktúrnych analógov, odolnosť voči mechanickému namáhaniu, tlaku, teplote, silným kyselinám a zása-

dám, organickým rozpúšťadlám, stabilita po dobu až niekoľko rokov a možnosť ich použiť opakovane až 100×.

LITERATÚRA

1. Rimmer S.: Chromatographia *46*, 470 (1998).
2. Pérez-Moral N., Mayes A. G.: Anal. Chim. Acta *504*, 15 (2004).
3. Masqué N., Marcé R. M., Borrull F.: Trends Anal. Chem. *20*, 477 (2001).
4. Takeuchi T., Haginaka J.: J. Chromatogr., B *728*, 1 (1999).
5. Schweitz L., Spégel P., Nilsson S.: Electrophoresis *22*, 4053 (2001).
6. Spégel P., Schweitz L., Nilsson S.: Electrophoresis *24*, 3892 (2003).
7. Dickert F. L., Hayden O.: Trends Anal. Chem. *18*, 192 (1999).
8. Polyakov M. V.: Zh. Fiz. Khim. *2*, 799 (1931).
9. Wulff G., Sarhan A.: Angew. Chem. *84*, 364 (1972).
10. Arshady R., Mosbach K.: Macromol. Chem. Phys. *182*, 687 (1981).
11. Whitcombe M. J., Rodriguez M. E., Villar P., Vulfson E. N.: J. Am. Chem. Soc. *117*, 7105 (1995).
12. Haupt K., Dzgoev A., Mosbach K.: Anal. Chem. *70*, 628 (1998).
13. Zhang T., Liu F., Chen W., Wang J., Li K.: Anal. Chim. Acta *450*, *53* (2001).
14. Xie J., Chen L., Li Ch., Xu X.: J. Chromatogr., B *788*, 233 (2003).
15. Liao J.-L., Wang Y., Hjertén S.: Chromatographia *42*, 259 (1996).
16. Yoshizako K., Hosoya K., Iwakoshi Y., Kimata K., Tanaka N.: Anal. Chem. *70*, 386 (1998).
17. Wulff G.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. *34*, 1812 (1995).
18. Petcu M., Schaare P. N., Cook C. J.: Anal. Chim. Acta *504*, 73 (2004).
19. Sellergren B.: Anal. Chem. *66*, 1578 (1994).
20. Chapuis F., Pichon V., Lanza F., Sellergren S., Hennion M.-C.: J. Chromatogr., A *999*, 23 (2003).
21. Caro E., Marcé R. M., Cormack P. A. G., Sherrington D. C., Borrull F.: J. Chromatogr., A *995*, 233 (2003).
22. Baggiani C., Giovannoli C., Anfossi L., Tozzi C.: J. Chromatogr., A *938*, 35 (2001).
23. Mena M. L., Martínez-Ruiz P., Reviejo A. J., Pingarrón J. M.: Anal. Chim. Acta *451*, 297 (2002).
24. Pap T., Horváth V., Tolokán A., Horvai G., Sellergren B.: J. Chromatogr., A *973*, 1 (2002).
25. Matsui J., Fujiwara K., Ugata S., Takeuchi T.: J. Chromatogr., A *889*, 25 (2000).
26. Zi-Hui M., Qin L.: Anal. Chim. Acta *435*, 121 (2001).
27. Theodoridis G., Kantifes A., Manesiotis P., Raikos N., Tsoukali-Papadopoulou H.: J. Chromatogr., A *987*, 103 (2003).
28. Bereczki A., Tolokán A., Horvai G., Horváth V., Lanza F., Hall A. J., Sellergren B.: J. Chromatogr., A *930*, 31 (2001).
29. Stevenson D.: Trends Anal. Chem. *18*, 154 (1999).
30. Brambilla G., Fiori M., Rizzo B., Crescenzi V., Masci G.: J. Chromatogr., B *759*, 27 (2001).
31. Theodoridis G., Manesiotis P.: J. Chromatogr., A *948*, 163 (2002).
32. Bruggemann O., Visnjevski A., Burch R., Patel P.: Anal. Chim. Acta *504*, 81 (2004).
33. Zhu L., Xu X.: J. Chromatogr., A *991*, 151 (2003).
34. Tamayo F. G., Casillas J. L., Martin-Esteban A.: Anal. Chim. Acta *482*, 165 (2003).
35. Berggren C., Bayoudh S., Sherrington D., Ensig K.: J. Chromatogr., A *889*, 105 (2000).
36. Masqué N., Marcé R. M., Borrull F., Cormack P. A. G., Sherrington D. C.: Anal. Chem. *72*, 4122 (2000).
37. O'Brien T., Snow N., Grinberg N., Crocker L.: J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. *22*, 283 (1999).
38. Kugimiya A., Kuwada Y., Takeuchi T.: J. Chromatogr., A *938*, 131 (2001).
39. Rachkov A., Hu M., Bulgarevich E., Matsumoto T., Minoura N.: Anal. Chim. Acta *504*, 191 (2004).
40. Lai J.-P., Lu X.-Y., Lu Ch.-Y., Ju H.-F., He X.-W.: Anal. Chim. Acta *442*, 105 (2001).
41. Allender C. J., Brain K. R., Ballatore C., Cahard D., Siddiqui A., McGuigan C.: Anal. Chim. Acta *435*, 107 (2001).
42. Khasawneh M. A., Vallano P. T., Remcho V. T.: J. Chromatogr., A *922*, 87 (2001).
43. Masci G., Casati G., Crescenzi V.: J. Pharm. Biomed. Anal. *25*, 211 (2001).
44. Karlsson J. G., Andersson L. I., Nicholls I. A.: Anal. Chim. Acta *435*, 57 (2001).
45. Zhang M., Xie J., Zhou Q., Chen G., Liu Z.: J. Chromatogr., A *984*, 173 (2003).
46. Nicholls I. A., Ramstrom O., Mosbach K.: J. Chromatogr., A *691*, 349 (1995).
47. Lin J. M., Nakagama T., Uchiyama K., Hobo T.: Chromatographia *43*, 585 (1996).
48. Schweitz L., Andersson L. I., Nilsson S.: Anal. Chim. Acta *435*, 43 (2001).
49. Spégel P., Schweitz L., Nilsson S.: Electrophoresis *22*, 3833 (2001).
50. de Boer T., Mol R., de Zeeuw R. A., de Jong G. J., Sherrington D. C., Cormack P. A. G., Ensing K.: Electrophoresis *23*, 1296 (2002).
51. Viberg P., Jornten-Karlsson M., Petersson P., Spégel P., Nilsson S.: Anal. Chem. *74*, 4595 (2002).
52. Schweitz L.: Anal. Chem. *74*, 1192 (2002).
53. Quaglia M., De Lorenzi E., Sulitzky C., Caccialanza G., Sellergren B.: Electrophoresis *24*, 952 (2003).
54. Koter I., Ceynowa J.: J. Mol. Catal., B *24-25*, 17 (2003).
55. Hirayama K., Sakai Y., Kameoka K., Noda K., Naganawa R.: Sens. Actuators, B *86*, 20 (2002).
56. Suedee R., Srichana T., Sangpagai C., Tunthana C., Vanichapichat P.: Anal. Chim. Acta *504*, 89 (2004).
57. Pizzariello A., Streďansky M., Streďanska S., Miertuš S.: Sens. Actuators, B *76*, 286 (2001).
58. Tan Y., Zhou Z., Wang P., Nie L., Yao S.: Talanta *55*,

337 (2001).
59. Tan Y., Peng H., Liang Ch., Yao S.: Sens. Actuators, B *73*, 179 (2001).
60. Tan Y., Yin J., Liang Ch., Peng H., Nie L., Yao S.: Bioelectrochemistry *53*, 141 (2001).

J. Sádecká and J. Polonský *(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic):*
Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry

The article reviews the potentials of utilization of molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. Various methods of preparation of molecularly imprinted polymers are described and their applications in solid-phase extraction, liquid chromatography, electrochromatography and sensors are discussed.

Ústav chemických procesů AV ČR
Praha 6, Rozvojová 135

nabízí

Doktorské studium

ve studijních oborech: Chemické inženýrství, Fyzikální chemie, Organická technologie, Biotechnologie, Organická chemie, Chemie a technologie ochrany životního prostředí.

Připravené výzkumné projekty pro vypracování disertačních prací se vyznačují nasazením špičkové techniky, rozsáhlým servisem a vazbou na naléhavé chemické, ekologické a technologické problémy dneška. Kontakt s mezinárodní vědeckou obcí (konference, stáže) je samozřejmostí. Podmínky doktorského studia jsou v podstatě identické s podmínkami na spolupracujících fakultách vysokých škol.

Další informace včetně anotací projektů vypsaných pro rok 2005 naleznete pod odkazem Doktorské studium na www.icpf.cas.cz. V případě zájmu o některé z témat kontaktujte buď přímo daného školitele, nebo předsedu komise pro vědeckou výchovu Ing. Ždímala (e-mail: zdimalv@icpf.cas.cz, tel: 220390246), případně paní Martincovou z osobního oddělení (tel: 220390216).

METODY MĚŘENÍ KONCENTRACE Ca^{2+} IONTŮ POUŽITELNÉ PŘI STUDIU BUNĚČNÉ SIGNALIZACE

ONDŘEJ KRINKE[a], ZUZANA NOVOTNÁ[a], OLGA VALENTOVÁ[a] a JAN MARTINEC[b]

[a]Ústav biochemie a mikrobiologie, VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha 6, [b]Ústav experimentální botaniky AV ČR, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
martinec@ueb.cas.cz

Došlo 29.6.04, přijato 20.1.05.

Klíčová slova: vápenaté ionty, buněčná signalizace

Obsah

1. Úvod: buněčná signalizace spojená s Ca^{2+}
2. Elektrochemické metody
3. Radiometrická metoda měření koncentrace Ca^{2+} *in vitro*
4. Bioluminiscenční indikátory Ca^{2+}
5. Fluorescenční indikátory Ca^{2+}
6. Fluorescenční proteiny
7. Závěr

1. Úvod: buněčná signalizace spojená s Ca^{2+}

Obecnou vlastností všech živých buněk je jejich schopnost reagovat na nejrůznější vnější podněty. Tyto vnější podněty (signály) jsou obvykle zachycovány na povrchu buněk receptory a přenášeny přes membrány dále do buněk tzv. signálními systémy. Významnou roli v mnoha buněčných signálních dráhách hrají ionty Ca^{2+}. Depolarizace plasmatické membrány, mechanické poškození nebo hormonální aktivace[1] živočišných buněk jakož i působení fytohormonů, modulačních faktorů a různých typů stresu na rostlinné buňky[2] jsou příklady podnětů, jež vedou ke změnám cytosolické koncentrace Ca^{2+}, která je v živé buňce udržována řadou mechanismů na velmi nízké hladině (10^{-7} – 10^{-9} mol.l^{-1}). Ve většině buněk se při tomto typu signalizace zvyšuje koncentrace Ca^{2+} v cytosolu, odkud tyto ionty difundují do jádra buňky nebo jsou odčerpávány do mitochondriální matrix, v rostlinných buňkách je jejich častým cílem vakuola. Koncentrace Ca^{2+} uvnitř buněk je regulována koordinací protichůdných mechanismů (tj. iontovými kanály specifickými pro Ca^{2+} a Ca^{2+}-transportujícími ATPasami). Látkami reagujícími na změny v koncentraci Ca^{2+} jsou nejčastěji nejrůznější proteinkinasy, které následně fosforylací transkripčních faktorů vyvolávají změnu fyziologického stavu buňky. Dnes je zřejmé, že signály spojené se změnami v koncentraci Ca^{2+} mají složité časoprostorové průběhy[3,4].

Ke studiu mechanismů vedoucích ke změně koncentrace Ca^{2+} je možno využít mnoha rozličných metod. Sledovat změny v koncentraci Ca^{2+} lze buď přímo v živých buňkách (*in vivo*), ať už v izolovaných buňkách či v buňkách, které jsou součástí tkání či pletiv nebo při studiu dílčích kroků či komponent signálního systému v izolovaných a rekonstituovaných membránových váčcích (*in vitro*) (např. studium iontových kanálů vyskytujících se v některé z buněčných membrán). Metody studia musí být tedy minimálně invazivní a nejlépe takové, které umožní odděleně studovat změny koncentrace Ca^{2+} v jednotlivých buněčných kompartmentech a následně také určit jejich vzájemné vazby. Tento článek popisuje nejrozšířenější metody založené na různých fyzikálních principech a diskutuje jejich výhody a úskalí.

2. Elektrochemické metody

Koncentraci vápenatých iontů lze měřit přímo potenciometricky iontově selektivními elektrodami[5]. Tuto metodu lze použít jak pro měření *in vivo* (elektroda je „zapíchnuta“ do buňky), tak i *in vitro*. Koncentrační rozsah Ca^{2+} se běžně vyjadřuje v logaritmické škále pCa (pCa = –log $a_{Ca^{2+}}$). Iontově selektivní elektrody pro Ca^{2+} mají široký dynamický rozsah (pCa 1 až 9, komerčně dostupné jsou však pouze do pCa 7). Jsou též vynikající pro kalibraci roztoků Ca^{2+} a mohou být použity i *in vivo* ke kalibraci signálu získaného fluorescenčními indikátory[6] (viz dále). Prodleva odpovědi iontově selektivní elektrody na změnu v koncentraci volných Ca^{2+} je nicméně poměrně dlouhá (~ 0,5–1 s). Iontově selektivní elektrody lze v laboratoři vyrobit zabudováním některého chelatačního činidla (ligandu) do kapalné lipofilní membrány[7].

Variantou této iontově selektivní elektrody je vibrující sonda selektivní pro Ca^{2+} (cit.[8]). Ta byla původně navržena pro měření malých extracelulárních iontových proudů. Vibrací sondy citlivé na rozdíl potenciálů mezi dvěma body (mezi měřeným a referenčním) probíhá autokalibrace, což zvyšuje poměr signálu k šumu. Takto je možno měřit pikomolární iontové toky. Vibrující iontově selektivní elektrody jsou neinvazivní (měření může trvat hodiny nebo dokonce dny) a mohou být umístěny ve vzdálenosti pouhých několika mikronů od povrchu buňky. Navíc mohou být snadno přemisťovány kolem celé buňky k měření proudů na různých místech membrány. Zjevná nevýhoda této metody je, že vibrující elektroda nemůže být použita k měření vnitrobuněčných koncentrací Ca^{2+}. Nicméně tato metoda byla úspěšně použita k měření toku Ca^{2+} do cytoplasmy během růstu pylových láček v rostlinných buňkách[9], acetylcholinem indukovaného toku Ca^{2+} přes sarkolemu v buňkách hladkého svalu[10], toku Ca^{2+} do cyto-

plasmy během působení oxidačního stresu na neurony měkkýše rodu Aplysia[11] a k měření aktivačních proudů během oplodnění různých druhů vajíček[12,13].

3. Radiometrická metoda měření koncentrace Ca^{2+} *in vitro*

Změny v koncentraci Ca^{2+} mohou být sledovány také přídavkem radionuklidu $^{45}Ca^{2+}$. Tato metoda se používá např. při studiu ligandem otevíraných iontových kanálů specifických pro Ca^{2+}. Pracovat lze pouze v *in vitro* systému, kde biologickým materiálem jsou rekonstituované membránové váčky obsahující studovaný iontový kanál. Při těchto pokusech se sleduje množství $^{45}Ca^{2+}$ uvnitř váčků před a po aplikaci ligandu, tedy před a po otevření příslušného iontového kanálu. Při vyhodnocování výsledků je třeba věnovat pozornost izotopovému ředění běžným neradioaktivním Ca^{2+}, který je přítomen ve většině vzorků v nezanedbatelné koncentraci. V praxi se používají dva níže popsané postupy.

První postup zaznamenává obsah $^{45}Ca^{2+}$ v membránových váčcích naplněných směsí $Ca^{2+}/^{45}Ca^{2+}$ (cit.[14,15]). Rekonstituované membránové váčky jsou nejprve inkubovány v médiu obsahujícím ATP-Mg a směs $Ca^{2+}/^{45}Ca^{2+}$ o dané radioaktivitě. Po určitém čase inkubace jsou tyto membránové váčky působením Ca^{2+}-transportujících ATPas přítomných v membránách naplněny vápenatými ionty. Po dosažení ustáleného stavu je možno přidat do inkubačního média ligand, který otevírá kanál specifický pro Ca^{2+} a uvolňuje tak z váčků tyto ionty. K oddělení membránových váčků od inkubačního média se používá vakuová filtrace přes membránu (z nitrocelulosy nebo polyvinylidendifluoridu) nebo přes skleněnou fritu s definovanou porozitou. Proto je tato metoda často označována jako filtrační. Radioaktivita zbývající na filtrační membráně (odpovídající obsahu $^{45}Ca^{2+}$ v membránových váčcích) je změřena metodou kapalné scintilace.

Při použití druhého postupu je vzorek (membránové váčky nebo celé živočišné buňky permeabilizované saponinem a naplněné směsí $Ca^{2+}/^{45}Ca^{2+}$) fixován mezi dvě membrány při konstantním průtoku promývacího pufru v tzv. superfuzním přístroji. Iontový kanál se aktivuje přepnutím na jiný zásobník promývacího pufru s danou koncentrací ligandu. Pufr, který opouští superfuzní komoru, je sbírán kolektorem frakcí a radioaktivita je měřena ve frakcích. Na konci experimentu jsou vápenaté ionty zbývající v membránových váčcích uvolněny přídavkem detergentu do promývacího pufru. Z takto stanoveného celkového množství $^{45}Ca^{2+}$ lze vypočítat podíl vápenatých iontů uvolnitelných použitým ligandem. Tato metoda je velmi užitečná pro měření rychlých změn obsahu Ca^{2+} v membránových váčcích s časovým rozlišením až 70 ms a byla úspěšně využita např. ke studiu živočišného iontového kanálu pro Ca^{2+} otevíraného D-*myo*-inositol-1,4,5-trisfosfátem[16] jako ligandem (tento kanál se většinou nazývá receptor pro D-*myo*-inositol-1,4,5-trisfosfát).

4. Bioluminiscenční indikátory Ca^{2+}

Bioluminiscence je produkce světla biologickými systémy. V přírodě byly nalezeny fotoproteiny, které poté, co se na ně naváží ionty Ca^{2+}, emitují světlo (např. ekvorin, obelin, mitrokomin a klytin). Některé z nich jsou dnes využívány k měření koncentrace Ca^{2+} (cit.[17,18]) především *in vivo*, použitelné jsou však i *in vitro*. Protože u těchto fotoproteinů způsobuje bioluminiscenci intramolekulární reakce s Ca^{2+}, vyžadují bioluminiscenční metody pouze jednoduchou instrumentaci a nejsou ovlivněny takovými jevy, jako je autofluorescence nebo snížení citlivosti v důsledku působení excitačního záření, jako je tomu v případě dále diskutovaných fluorescenčních indikátorů a proteinů. Největší překážky při použití těchto indikátorů jsou spojeny s metodami vpravování indikátoru na dané místo v buňce, s detekcí bioluminiscence a s její kalibrací (protože bioluminiscence je částečně zhášena každým vzorkem). Problém kalibrace, tedy zhášení bioluminiscence vzorkem, lze odstranit metodou standardního přídavku. Problémy s detekcí vznikají tím, že každá molekula fotoproteinu emituje po navázání Ca^{2+} pouze jeden foton. Pozorovaná bioluminiscence má proto velmi nízkou intenzitu, což vyžaduje nákladné detekční systémy.

Ekvorin (angl. aequorin), fotoprotein citlivý na Ca^{2+} izolovaný z medúzy *Aequorea victoria*, reaguje na fyziologické koncentrace Ca^{2+} a je v současnosti preferovaným bioluminiscenčním indikátorem pro Ca^{2+}. Ekvorin může být mikroinjikován nebo zaveden do buňky transfekcí genem pro apoekvorin. Po vnesení genu pro apoekvorin je třeba dále inkubace s jeho prostetickou skupinou koelentrazinem tak, aby se rekonstituoval funkční ekvorin uvnitř buňky. Ne všechny typy buněk mohou být snadno transfekovány tak, aby v nich posléze byl rekonstituován funkční ekvorin. Při mikroskopii jednotlivých buněk je třeba poměrně velké intenzity vyzařovaného světla. Metoda je proto omezena hlavně na větší buňky, které mohou být ekvorinem snadno mikroinjikovány, jako např. jikry ryby *Oryzias latipes*[19,20]. Koelentrazin se po interakci ekvorinu s Ca^{2+} nevratně rozkládá, přičemž vyzařuje světlo. Proto luminiscence ekvorinu v přítomnosti Ca^{2+} s časem klesá, což vyžaduje práci s naprostým vyloučením kontaminujících Ca^{2+}.

Obelin je fotoprotein aktivovaný Ca^{2+} získaný z polypovce *Obelia geniculata*. Pokud se na obelin naváží tři ionty Ca^{2+}, vzniká bioluminiscence, jejíž nástup je mnohem rychlejší než u ekvorinu (3 ms u obelinu proti 10 ms u ekvorinu). Tím se stává vhodným nástrojem pro pokusy vyžadující vysoké časové rozlišení. Nevýhodou obelinu je jeho nižší citlivost na Ca^{2+}, zejména při pCa vyšším než 5,5.

5. Fluorescenční indikátory Ca^{2+}

Fluorescenční indikátory se dnes široce využívají především pro mikroskopické sledování změn koncentrace Ca^{2+} *in vivo,* ale lze je stejně jako bioluminiscenční indi-

kátory použít i *in vitro*. Ve srovnání s elektrochemickými metodami mají tyto indikátory menší dynamický rozsah (např. u indikátoru indo-1 je pCa 5–7,5), ale jejich reakční časy jsou mnohem kratší (ms). V současnosti je k dispozici více než 100 různých indikátorů pro Ca^{2+} excitovaných UV nebo viditelným světlem založených převážně na struktuře kyseliny 1,2-bis(2-aminofenoxy)ethan-*N,N,N,N*-tetraoctové (označované akronymem BAPTA).

Fluorescenční indikátory dělíme na poměrové a nepoměrové. Poměrové mění po navázání Ca^{2+} polohu svého excitačního nebo emisního maxima. Sledovaný poměr intenzit fluorescence obou forem indikátoru (volné formy a komplexu s Ca^{2+}) v jejich excitačních nebo emisních maximech je potom nezávislý na absolutní koncentraci indikátoru v měřeném roztoku a závisí pouze na koncentraci volných Ca^{2+}. Nepoměrové indikátory tuto vlastnost nemají, a při výpočtech koncentrace Ca^{2+} je tedy nutno znát aktuální koncentraci indikátoru v měřeném vzorku.

Fluorescenční indikátory se běžně prodávají, používají a citují pod komerčními názvy, které zjednodušují orientaci v jinak komplikovaných systematických názvech těchto složitých organických sloučenin. Širokou škálu fluorescenčních indikátorů excitovaných UV nebo viditelným světlem pro nejrůznější použití nabízí např. firma Molecular Probes[21]. Jejich nabídka zahrnuje např. varianty s nízkou afinitou k Ca^{2+} vhodné pro měření rychlých kinetik nebo varianty nesoucí kladný náboj, který zadrží tyto indikátory déle v cytoplasmě. Vlastnosti zmíněných indikátorů jsou shrnuty v přehledném článku Takahashiho a spol.[6]

Nejdéle jsou známy indikátory excitované UV světlem. Prvním z generace nepoměrových fluorescenčních indikátorů pro Ca^{2+} byl quin2 s pouze pěti až šestinásobným zvýšením emise po navázání Ca^{2+}. Indo-1 je poměrový indikátor se dvěma emisními vlnovými délkami s vysokou selektivitou pro Ca^{2+} v porovnání s ostatními dvojvaznými kationty a s nižší afinitou k Ca^{2+} než quin2 (to je výhodné především pro kinetická měření). Naproti tomu fura-2 je poměrový indikátor se dvěma excitačními vlnovými délkami. Fluo-3 je jedním z nejvhodnějších nepoměrových indikátorů pro Ca^{2+} excitovaných viditelným světlem. Používá se hlavně v konfokální laserové skenovací mikroskopii a v průtokové cytometrii. Dalšími indikátory excitovanými viditelným světlem jsou např. calcium crimson vhodný pro časově rozlišenou fluorescenční mikroskopii a rhod-2, který je selektivně akumulován mitochondriemi některých buněk[22].

Pro měření *in vivo* může být do mnoha typů buněk indikátor zaveden jednoduše inkubací s příslušným acetoxymethylesterem tohoto indikátoru[23]. Tento proces spoléhá na intracelulární hydrolýzu, která vytvoří z esteru volný anion „uvězněný“ díky svému náboji v cytoplasmě. Aplikace indikátoru ve formě jeho esteru však přináší některé komplikace a možnost vzniku artefaktů, z nichž nejzávažnější je vytěsňování indikátoru do určitých buněčných organel[24]. Navíc ne všechny typy buněk akumulují tyto indikátory a některé je zase příliš rychle uvolňují, což dále snižuje spolehlivost měření. Pro některé typy indikátorů byly vyvinuty formy konjugované s dextranem, které jakmile jsou jednou dopraveny do buňky, zůstávají v cytoplasmě. Indikátory konjugované s dextranem musí být za normálních podmínek mikroinjikovány, nebo vpraveny mikropipetou, a proto je jejich použití omezeno na vhodné typy velkých buněk. Další velkou nevýhodou fluorescenčních indikátorů je jejich vlastní pufrační kapacita (vůči Ca^{2+}), a je proto třeba mít spolehlivý odhad intracelulární koncentrace indikátoru, aby bylo možno posoudit stupeň tohoto pufrování.

Závažným problémem při měření cytosolické koncentrace Ca^{2+} touto metodou je autofluorescence pyridinových nukleotidů, flavinadenindinukleotidu a flavinmononukleotidu[25,26]. V současné době jsou velmi využívány indikátory excitované dlouhými vlnovými délkami jako je rhod-2 nebo fura-red právě z důvodu omezení vlivu autofluorescence[27–29]. Mezi další problémy spojené s fluorescenčními indikátory patří fotodestrukce, která snižuje jejich citlivost[30,31]. Proto musí být vhodnou kombinací doby a intenzity excitace nalezena rovnováha mezi snižováním citlivosti a dostatečným poměrem signálu k šumu. Esterové deriváty indikátorů reagují přesně na koncentraci určitých iontů teprve po hydrolýze. Bylo však prokázáno, že neúplně hydrolyzované indikátory jsou často necitlivé na Ca^{2+}, ale přesto emitují více fluorescence než jejich esterové formy[32].

Základní informace o fluorescenčních mikroskopických metodách sledování změn koncentrace Ca^{2+} v živých buňkách včetně popisu multiparametrové digitální videomikroskopie, konfokální laserové skenovací mikroskopie, dvoufotonové laserové skenovací mikroskopie, pulsní laserové mikroskopie pro záznam strmých gradientů Ca^{2+} a časově rozlišené fluorescenční mikroskopie jsou shrnuty v přehledném článku[6].

6. Fluorescenční proteiny

Již mnoho let je znám a v biochemii pro fluorescenční značení proteinů hojně využíván tzv. zelený fluorescenční protein izolovaný z již zmíněné medúzy *Aequorea victoria*. Během posledního desetiletí se objevila nová generace fluorescenčních indikátorů pro Ca^{2+} – fúzních fluorescenčních proteinů, anglicky tzv. cameleons[31,32] . Ty jsou založeny na modifikacích zeleného fluorescenčního proteinu, mají však změněné spektrální vlastnosti (využívá se modrá, modrozelená a žlutá modifikace). Dvojice různých fluorescenčních proteinů je spojena můstkem tvořeným kalmodulinem a peptidem M13, který váže kalmodulin. Navázání Ca^{2+} na kalmodulin způsobí konformační změnu celého fúzního proteinu, která vyústí ve fluorescenční rezonanční přenos energie mezi danými dvěma fluorescenčními proteiny. Tyto fúzní fluorescenční proteiny jsou neobyčejně vhodné pro *in vivo* měření, protože spojují výhody fotoproteinů a fluorescenčních indikátorů včetně možnosti cílení do organel transfekovaných buněk a byly použity k měření koncentrace Ca^{2+} s velkým prostorovým rozlišením v řadě typů živočišných buněk i v buňkách rostlinných[31,32].

7. Závěr

Koncentraci iontů Ca^{2+} v biologických systémech je možné měřit rozličnými metodami založenými na různých fyzikálních principech. Z biologické podstaty měřených vzorků vyplývá nutná podmínka, kterou musí splňovat všechny relevantní metody, a tou je šetrnost ke zvolenému experimentálnímu materiálu.

Elektrochemické metody využívající iontově selektivní elektrody jsou jednoduché a vykazují vynikající dynamický rozsah. Nejsou však vhodné k měření rychlých změn koncentrace kvůli jejich poměrně dlouhým reakčním dobám. Navíc může být jejich signál ovlivněn změnami koncentrace dalších přítomných iontů.

Radiometrické metody jsou velmi robustní a odolné k mnoha rušivým vlivům, není ale snadné je použít v kontinuálním provedení a navíc se jejich použití omezuje pouze na měření *in vitro*.

Bioluminiscenční metody naproti tomu nabízí několik výhod nejen pro měření *in vivo*, ale i *in vitro*. Ekvorin i přes svůj nízký kvantový výtěžek vykazuje poměrně výrazné změny luminiscence v reakci na vyšší fyziologické koncentrace Ca^{2+}, umožňuje detegovat velký rozsah koncentrací Ca^{2+}, může být cílen do určitých buněčných kompartmentů a změna koncentrace Ca^{2+} v důsledku vazby na indikátor nepředstavuje problém, protože ekvorin se běžně aplikuje v nízké koncentraci. Tyto výhody musí být nicméně zváženy s ohledem na nemožnost použití konfokálních a jiných mikroskopických metod s vysokým rozlišením použitelných jen ve spojení s fluorescenčními indikátory a proteiny. Instrumentace metody je též poměrně náročná.

Fluorescenční indikátory se staly převažujícím nástrojem pro měření volné koncentrace iontů Ca^{2+} jak *in vivo,* tak *in vitro* díky své citlivosti a rychlosti odezvy. Indikátory excitované delšími vlnovými délkami (např. deriváty fluo-3 a rhod-2) mohou být použity v kombinaci s dalšími sloučeninami, které je třeba aktivovat fotolýzou UV světlem. Problémem může být snižování citlivosti těchto indikátorů fotolýzou a autofluorescence studovaného biologického materiálu.

Fluorescenční proteiny jsou nástrojem budoucnosti pro přesná lokalizovaná měření koncentrace Ca^{2+} *in vivo*. Interpretace experimentálních výsledků získaných s těmito proteiny vyžaduje nicméně velkou opatrnost a dobrou znalost hranic jejich použitelnosti. Správné sestavení kontrolních pokusů je pak klíčem k správné interpretaci získaných experimentálních dat.

Z předchozího vyplývá, že metody měření koncentrace Ca^{2+} v buňkách jsou početné a jsou založeny na různých principech. Každá tato metoda má svá úskalí a výhody. Pro některé úkoly je možno tyto metody zaměňovat, ale často daný úkol vyžaduje specifický metodický přístup. Opatrná interpretace experimentálních dat a použití všech dostupných kontrol jsou nezbytné u každého z výše popsaných měření. Optimální je pak použití více metod založených na odlišných fyzikálních principech.

LITERATURA

1. Berridge M. J., Lipp P., Bootman M. D.: Nat. Rev. Mol. Cell Biol. *1*, 11 (2000).
2. Anil V. S., Rao K. S.: J. Plant Physiol. *158*, 1237 (2001).
3. Thomas D., Lipp P., Tovey S. C., Berridge M. J., Li W., Tsien R. Y., Bootman M. D.: Curr. Biol. *10*, 8 (2000).
4. Parker I., Choi J., Yao Y.: Cell Calcium *20*, 105 (1996).
5. Prentki M., Janjic D., Wollheim C. B.: J. Biol. Chem. *258*, 7597 (1983).
6. Takahashi A., Camacho P., Lechleiter J. D., Herman B.: Physiol. Rev. *79*, 1089 (1999).
7. Tsien R. Y., Ring T. J.: Biochim. Biophys. Acta *599*, 623 (1980).
8. Jaffe L. F., Nuccitelli R.: J. Cell Biol. *63*, 614 (1974).
9. Pierson E. S., Miller D. D., Callaham D. A., van Aken J., Hackett G., Hepler P. K.: Dev. Biol. *174*, 160 (1996).
10. Devlin C. L., Smith P. J.: J. Comp. Physiol. *166*, 270 (1996).
11. Duthie G. G., Shipley A., Smith P. J.: Free Radical Res. *20*, 307 (1994).
12. Nuccitelli R.: Dev. Biol. *122*, 522 (1987).
13. Nuccitelli R., Kline D., Busa W. B., Talevi R., Campanella C.: Dev. Biol. *130*, 120 (1988).
14. Schumaker K. S., Sze H.: Plant Physiol. *79*, 1111 (1985).
15. Takahashi M., Tanzawa K., Takahashi S.: J. Biol. Chem. *269*, 369 (1994).
16. Finch E. A., Turner T. J., Goldin S. M.: Science *252*, 443 (1991).
17. Shimomura O.: Symp. Soc. Exp. Biol. *39*, 351 (1985).
18. Tsuji F. I., Ohmiya Y., Fagan T. F., Toh H., Inouye S.: Photochem. Photobiol. *62*, 657 (1995).
19. Gilkey J. C., Jaffe L. F., Ridgway E. B., Reynolds G. T.: J. Cell Biol. *76*, 448 (1978).
20. Fluck R. A., Miller A. L., Jaffe L. F.: J. Cell Biol. *115*, 1259 (1991).
21. Molecular Probes: *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products, 9. vydání 2002 (USA)*, str. 767. http://www.probes.com/, staženo 21.6.2004.
22. Trollinger D. R., Cascio W. E., Lemasters J. J.: Biochem. Biophys. Res. Commun. *236*, 738 (1997).
23. Tsien R. Y.: Nature *290*, 527 (1981).
24. Gunter T. E., Restrepo D., Gunter K. K.: Am. J. Physiol. *255* (Cell Physiol. *24*), C304 (1988).
25. Paddle B. M.: Pfluegers Arch. *404*, 326 (1985).
26. Sick T. J., Rosenthal M.: J. Neurosci. Methods *28*, 125 (1989).
27. Kurebayashi N., Harkins A. B., Baylor S. M.: Biophys. J. *64*, 1934 (1993).
28. Mitani A., Kadoya F., Kataoka K.: Brain Res. *562*, 159 (1991).

29. Takahashi M. P., Sugiyama M., Tsumoto T.: Neurosci. Res. *17*, 217 (1993).
30. Becker P. L., Fay F. S.: Am. J. Physiol. *253* (Cell Physiol. *22*), C613 (1987).
31. Scheenen W. J. J. M., Makings L. R., Gross L. R., Pozzan T., Tsien R. Y.: Chem. Biol. *3*, 765 (1996).
32. Scanlon M., Williams D. A., Fay F. S.: J. Biol. Chem. *262*, 6308 (1987).

O. Krinke[a], Z. Novotná[a], O. Valentová[a], and J. Martinec[b] *([a]Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, Prague, [b]Institute of Experimental Botany, Academy of Sciences of the Czech Republic):* **Methods for Measuring Ca^{2+} Concentration Applicable to Study Cell Signaling**

The Ca^{2+} signaling system seems to be ubiquitous in living organisms. It stands at crossroads of many signaling pathways and its study has brought many exciting facts about the stimulus response coupling in the cell. The Ca^{2+} concentration in the cytosol is regulated. The diverse problems associated with its study often require study of separate events in different cell compartments. This review briefly summarizes possible approaches to the study of Ca^{2+} signaling based on various physical principles and points out their advantages and also possible pitfalls. The approaches include electrochemical techniques, radiometric methods, bioluminescent and fluorescent indicators of Ca^{2+} and fluorescent proteins. The methods are not discussed comprehensively; the presented information should rather give a general insight into the topic.

Ústav anorganické chemie AV ČR

Ústav anorganické chemie AV ČR

vypisuje konkurs na obsazení míst absolventů VŠ v
Oddělení chemie pevné fáze a Analytické laboratoři

a nabízí ve spolupráci s vysokými školami
doktorské studium v oborech
Anorganická chemie, Anorganická technologie, Analytická chemie a Chemie a technologie anorganických materiálů.

Vědecká experimentální práce pod vedením školitelů ÚACH AV ČR probíhá v Řeži u Prahy. Přednášky, zkoušky a udělení titulu zajišťují vysoké školy. Podmínky studia jako na VŠ.

Příklady témat:

Příprava a studium tenkých filmů připravovaných metodou sol – gel

I. téma: Příprava a studium tenkých filmů hexagonálních a granátových feritů
II. téma: Studium tenkých feroelektrických filmů s perovskitovou strukturou

Kalixarenové sloučeniny pro molekulární rozpoznávání

Studium nových receptorů, molekulárních pinzet, skládajících se z kalixarenového skeletu a vhodných funkčních skupin, s potenciálním využitím pro molekulární rozpoznávání. Cílem je vyvinout sloučeniny pro selektivní komplexaci fullerenů a anorganických aniontů.

Více informací o Ústavu a další témata pro doktorské studium na **http://www.iic.cas.cz**

Písemné přihlášky s krátkým odborným životopisem do 31. května 2005,
na adresu: **Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež**
nebo na e-mail: sekretar@iic.cas.cz

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

KVANTITATIVNÍ ^{31}P NMR SPEKTROSKOPIE HUMINOVÝCH KYSELIN

FRANTIŠEK NOVÁK[a], RICHARD HRABAL[b], IVANA BARTOŠOVÁ[b] a JIŘÍ KALČÍK[a]

[a] Ústav půdní biologie AV ČR, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice, [b] NMR laboratoř, VŠCHT Praha, Technická 1905, 166 28 Praha 6 – Dejvice
novakf@dale.uek.cas.cz

Došlo 4.7.03, přepracováno 15.3.04, přijato 31.3.04.

Klíčová slova: ^{31}P-NMR, difosforečnany, fosfolipidy, fosfonáty, huminové kyseliny, monoestery kyseliny fosforečné

Úvod

Přeměny anorganických a organických sloučenin fosforu v přírodě jsou velmi úzce propojeny v koloběhu fosforu. Přestože některé části tohoto koloběhu byly klasickými analytickými metodami prostudovány poměrně detailně, mechanismy přeměn organického fosforu jsou známy nedostatečně, neboť většina údajů byla získána nepřímými postupy, jejichž výsledky často nelze jednoznačně interpretovat. Proto se postupně prosazuje přímé studium různých frakcí fosforu v přírodě, především humusových kyselin, metodou ^{31}P NMR spektroskopie. Kvalitativně nové informace mění přežívající názory na koloběh i dostupnost fosforu v ekosystémech a mohou ovlivnit řadu oborů základního i aplikovaného výzkumu, např. pedologii, geobotaniku, lesnictví a zemědělství, i přispět k řešení tak významných problémů životního prostředí, jako je eutrofizace vod nebo sorpce a dostupnost těžkých kovů v půdě.

Huminové kyseliny jsou amorfní polydisperzní látky žlutohnědé až černé barvy s poměrně vysokou molekulovou hmotností. Jsou rozpustné v alkalickém prostředí (0,1 M-NaOH), v kyselém prostředí (pH < 2) se srážejí. Půdní huminové kyseliny (HK) obsahují přibližně 41–57 % uhlíku, 33–54 % kyslíku, 3,5–7 % vodíku a 0,7–4,5 % dusíku v bezpopelové sušině. Obsah fosforu v půdních HK je poměrně nízký, běžně se pohybuje[1] okolo 800–1500 mg.kg^{-1}, avšak díky tomu, že přírodní fosfor je tvořen jediným izotopem ^{31}P, jehož jádro se spinem 1/2 je navíc dostatečně citlivé (má vysoký gyromagnetický poměr), poskytuje ^{31}P NMR spektroskopie významné možnosti pro studium frakcí fosforu v HK. Fulvokyseliny (FK), spolu s huminovými kyselinami označované souhrnně jako humusové kyseliny, obsahují fosforu méně než HK, jejich ^{31}P NMR spektra však lze rovněž úspěšně měřit. Přes poměrně nízký obsah fosforu vážou humusové kyseliny značnou část jeho zásoby v půdě, takže měřením ^{31}P NMR spekter HK získáme cenné informace o složení půdního fosforu.

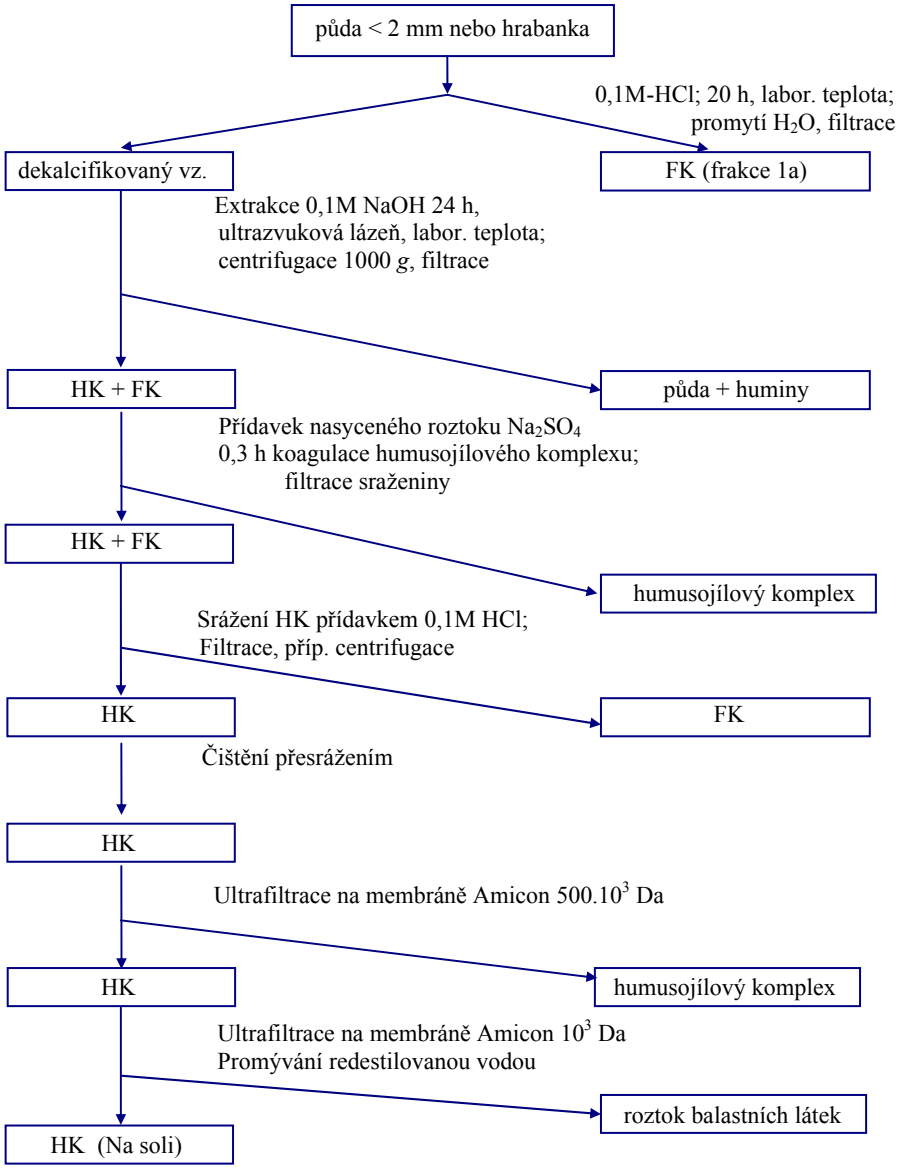
Základy pro přiřazení jednotlivých ^{31}P NMR absorpčních pásů půdního organického fosforu položili Newman a Tate[2]. Ogner[3] rozlišil v ^{31}P NMR spektrech čtyř HK z lesních půd 15 signálů, které přiřadil čtyřem formám organického fosforu (P_{org}). Přestože půdy byly velmi podobné, zjistil významné rozdíly v množství i přítomnosti jednotlivých typů P_{org}. Od konce 80. let 20. století je metoda ^{31}P NMR spektroskopie poměrně často využívána při studiu vazby fosforu v huminových kyselinách i různých alkalických půdních extraktech, v nichž HK tvoří podstatnou složku.

Materiál a metodika

Huminové kyseliny byly izolovány z půdních vzorků podle tradičního schématu (obr. 1), založeného na dekalcifikaci vzorku 0,1 M-HCl a extrakci roztokem 0,1 M-NaOH. Z alkalického výluhu, odděleného od tuhé fáze centrifugací (1000 g po dobu 30 min) a filtrací, byly HK vysráženy 0,1 M-HCl a následně čištěny přesrážením a nanofiltrací. Roztok sodných solí huminových kyselin byl zmražen a vysušen lyofilizací. Převod sodných solí na kyseliny, obvykle prováděný na koloně plněné silně kyselým katexem Dowex, není nezbytný, protože se vzorek huminových kyselin (resp. solí) před měřením ^{31}P NMR spekter rozpouští v NaOD. HK by se též částečně sorbovaly na iontoměniči a přitom by se mohl snížit obsah fosforu ve vzorku. HK izolované podle tohoto schématu jsou poměrně čisté, a proto vhodné např. pro stanovení optimálních parametrů pro měření NMR spekter. Časově náročná izolace však může vést k částečné hydrolýze HK, a tím ke ztrátě cenných informací, jež lze studiem ^{31}P NMR spekter HK získat. Úprava postupu izolace humusových kyselin a jeho srovnání s dalšími užívanými metodami byly jedním z cílů této práce.

Elementární analýza HK byla prováděna na analyzátoru Carlo Erba 1108. Obsah celkového fosforu v HK byl stanoven po mineralizaci 72% kyselinou chloristou[4]. Fosfor převedený mineralizací na orthofosforečnan byl po reakci s molybdenanem amonným a askorbovou kyselinou stanoven spektrofotometricky jako fosfomolybdenová modř[5,6].

^{31}P NMR spektra byla měřena na spektrometru Bruker AMX-3 400 s pracovní frekvencí 161,986 MHz s těmito parametry: teplota 298,15 K, průměr kyvety



Obr. 1. **Základní schéma izolace a čištění huminových kyselin**

5 mm, počet jednotlivých průchodů na jedno spektrum 10 000, délka excitačního pulsu 17,0 μs (90°), délka akvizičního času 0,327 s, šířka spektra 50 000 Hz, relaxační prodleva T_d 2 s, širokopásmový ^{1}H-decoupling (zrušení interakce spinů). FID (free induction decay, zánik volné indukce) byl zpracován s rozšířením linie 10 Hz. Chemické posuny byly měřeny vůči 85% H_3PO_4, jako externímu standardu.

Výsledky a diskuse

Vliv použitého extrakčního činidla na kvalitu spektra

Pro stanovení jednotlivých frakcí organického fosforu v půdě ^{31}P NMR spektroskopií se často používá extrakce 0,5 M-NaOH. Nevýhodou tohoto postupu je extrakce méně než 50 % celkového fosforu (P_t) u některých půd[7], možnost hydrolýzy extrahovaných huminových kyselin v silně

alkalickém roztoku a podobně jako u některých jiných extrakčních činidel současná extrakce paramagnetických iontů (Fe^{3+}, Mn^{2+}), které snižují rozlišení NMR spekter. Ze vzorků alpínských půd lze roztokem NaOH extrahovat 66–82 % P_t (horizonty A) a 28–51 % P_t (horizonty B)[8]; přitom 92–99 % extrahovaného fosforu připadá na organický fosfor, vázaný především v HK.

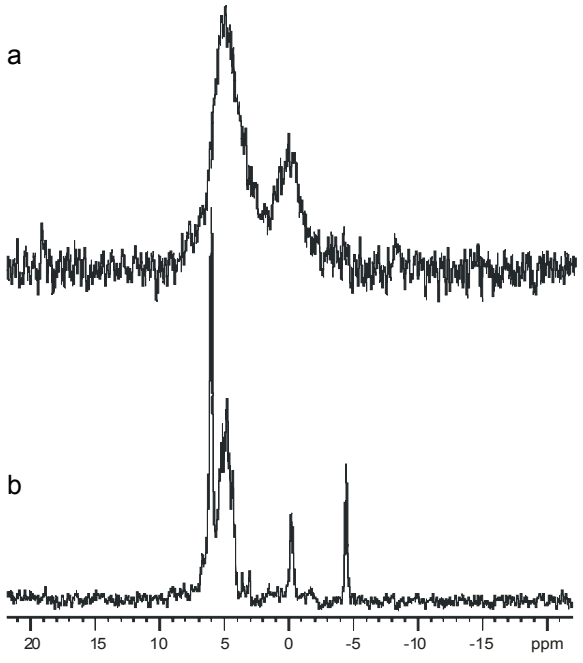
Roztokem EDTA v NaOH byl extrahován největší podíl půdního fosforu v podzolových půdách[7] a rovněž většina typů fosforu ve srovnání s roztokem 0,25 M-NaOH i roztokem 0,25 M-NaOH s přídavkem Chelexu X-100. Použití směsi NaOH-EDTA pravděpodobně snižuje stupeň hydrolýzy, vypočítaný z poměru obsahu diesterů a monoesterů[7], nicméně rozlišení NMR spektra bývá výrazně horší než v případě jiných extrakčních činidel, protože paramagnetické ionty komplexované EDTA zůstávají v roztoku. Naproti tomu extrakce vzorků lesních půd směsí Chelex X-100 + NaOH poskytovala spektra s ostrými signály, do extraktu však bylo převedeno pouze 23–35 % P_t. Při extrakci vzorků směsí 0,5 M-NaOH + 0,1 M EDTA (1:1) přecházel do extraktu větší podíl Mn^{2+}, toto činidlo však extrahovalo nejvyšší podíl půdního fosforu (71–90 %) včetně polyfosfátů. Někteří autoři[9] doporučují snížit obsah Mn^{2+} a Fe^{3+} v extraktu na koloně plněné Chelexem X-100 nebo přídavkem tohoto sorbentu do filtrátu; nevýhodou může být částečná sorpce humusových látek na sorbentu.

Izolace relativně čistých HK je obtížná zejména ze vzorků, pocházejících z hlubších půdních horizontů, kde je obsah HK nízký a tyto látky bývají vázány v komplexech s jílovými minerály nebo ionty Fe^{3+} a Al^{3+}, jejichž přítomnost ve vzorku může komplikovat měření NMR spekter. Pro studium frakcí organického P jsou však HK z hlubších horizontů důležité, neboť vzájemné srovnávání ^{31}P NMR spekter HK izolovaných z jediného (většinou svrchního) horizontu půd, které nejsou příbuzné, má jen omezený význam[10]. Obsah balastních látek, které zvyšují obsah popelovin v HK, lze snížit čištěním nanofiltrací například na membráně Amicon PBVK nebo loužením vzorku v 3% HF.

Velmi dobré výsledky u kyselých půd poskytuje postup založený na extrakci 0,1 M-NaOH, podobný izolaci huminových kyselin, použitý u jednotlivých horizontů podzolu[11] a umožňující stanovit odděleně frakce fosforu v huminových kyselinách a fulvokyselinách. Protože extrakce a čištění huminových kyselin je časově velmi náročná procedura, při níž nelze vyloučit hydrolýzu některých sloučenin fosforu, navrhli Pant a spol.[12] dvojnásobnou čtyřhodinovou extrakci vzorku 0,4 M-NaOH s následným oddělením hydroxidu gelovou chromatografií. Extrakt odstředěný na centrifuze byl nanesen na kolonu plněnou Sephadexem G-25, kde se oddělily humusové kyseliny od NaOH. Eluát HK byl poté zahuštěn na vakuové odparce při 35 °C.

Nevýhodou postupu je strhávání větších molekul HK při centrifugaci (10 000 g po dobu 40 min) a sorpce části humusových kyselin na Sephadexu. Kapacita kolony je omezená a při větších objemech vzorku jsou huminové látky příliš dlouho v prostředí koncentrovaného roztoku NaOH; navíc autory používaná poměrně vysoká teplota 35 °C může urychlovat eventuální hydrolytické reakce. Proto jsme modifikovali standardní[20] extrakci humusových kyselin tak, že ji provádíme po dobu 4 h v 0,1 M-NaOH. V průběhu extrakce je směs čtyřikrát vystavena 15minutovému působení ultrazvuku, aby se rozrušily agregáty a dosáhlo vyššího výtěžku HK. Po 4 hodinách je extrakt oddělen na centrifuze při 1500 g, filtrován, přídavkem HCl je sníženo jeho pH na 11,5 a je vpraven do nanofiltrační cely. Zde je extrakt při laboratorní teplotě v atmosféře dusíku promýván destilovanou vodou a koncentrován, přičemž se na ultrafiltračním nástavci s membránou Amicon YM1 oddělí nízkomolekulární látky. Koncentrát je poté zmražen a lyofilizován stejným postupem jako huminové kyseliny.

Modifikací tohoto postupu je jeho rozšíření o dekalcifikaci vzorku 0,1 M-HCl před extrakcí, jíž se odstraní ionty Ca^{2+}, popřípadě Fe^{3+}, Mn^{2+} a Al^{3+}, které vážou část fosforu, a zvýší se absolutní množství extrahovaných fosforečnanů a jejich monoesterů. Tento stupeň však má dvě nevýhody – jednak vede k zániku některých minoritních signálů v ^{31}P NMR spektrech, pravděpodobně v důsledku hydrolýzy v kyselém prostředí, jednak může negativně ovlivnit následnou extrakci vzorku 0,1 M-NaOH, protože se část hydroxidu spotřebovává na titraci půdního sorpčního komplexu, který byl při dekalcifikaci převeden do H^+ cyklu. (Tento druhý vliv je patrný především u půd humu-



Obr. 2. **Vliv dekalcifikace vzorku na kvalitu ^{31}P NMR spektra humusových kyselin izolovaných z humusového horizontu kambizemě**; a – vzorek bez dekalcifikace, b - vzorek před izolací dekalcifikovaný; Obě ^{31}P NMR spektra byla měřena se stejnými parametry

Tabulka I
Vliv způsobu izolace HK na frakční složení P v půdních huminových kyselinách; T55 – tradiční způsob; T550 – izolace rozšířena o působení 3% HF kvůli snížení obsahu popelovin

Oblast spektra [ppm]	T55 [%]	T55 [mg.kg^{-1}]	T550 [%]	T550 [mg.kg^{-1}]
15 – 22	34,2	589	27,5	344
5,5 – 7,5	6,2	107	2,2	28
3 – 5,5	28,1	484	31,7	398
1 – 3	17,1	294	16,7	209
0 – (-2)	14,4	248	21,9	275
Celkem	100,0	1721	100,0	1254

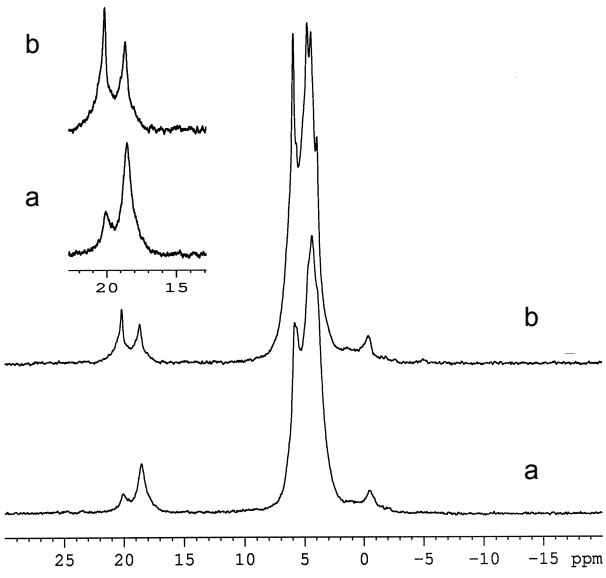
sem chudých, kdy je třeba použít pro izolaci určitého množství HK větší navážku vzorku. Lze jej eliminovat nadbytkem roztoku NaOH nebo kontrolou pH.) Hlavní předností tohoto stupně je výrazné zlepšení kvality spekter zejména v těch případech, kdy půda obsahuje paramagnetické ionty (kambizemě, horizonty B podzolů), které mohou rozšířením linie výrazně zhoršit rozlišení NMR spektra (obr. 2).

Jak již bylo zmíněno, ve zvláštních případech se používá loužení huminových kyselin v 3% HF, při kterém se snižuje obsah jílových příměsí, popřípadě i Fe^{3+} a Al^{3+} iontů z humusojílových komplexů. Přitom se rovněž snižuje obsah některých frakcí fosforu, zejména orthofosforečnanu (viz. tab. I), popř. dalších frakcí fosforu vázaných na minerální podíl. Toho lze využít ke stanovení minoritních frakcí P_{org}, je-li obsah orthofosforečnanů v HK extrémně vysoký a jejich signál překrývá ostatní signály v ^{31}P NMR spektru.

Vliv doby měření na kvalitu spekter

Zatímco Newman a Tate[2] se domnívali, že alkalické extrakty půd (roztoky humusových kyselin) pro měření ^{31}P NMR spekter mohou být bez znatelných změn ve spektrech uloženy po dobu několika dnů, je dnes zřejmé, že se huminové látky v alkalickém prostředí hydrolyzují. Hydrolýzu lze omezit zkrácením doby potřebné k přípravě a čištění extraktu i zkrácením doby měření NMR spektra, největší význam však má lyofilizace vzorku a jeho rozpuštění v NaOD bezprostředně před měřením. Doba extrakce je dnes zpravidla 4 hodiny, kratší by již zřejmě vedla k neúplné extrakci. Jediným způsobem, jak dále omezit zkreslení výsledků eventuální hydrolýzou, je proto zkrácení doby měření. Toho lze teoreticky docílit zkrácením relaxační prodlevy (viz níže) nebo snížením počtu akumulací. Oba tyto postupy byly vyzkoušeny, oba však přinesly více problémů než eventuální změny ve spektrech v důsledku hydrolýzy.

Velmi malý počet 500 akumulací použili např. Pant a spol.[12] Při kvantitativním vyhodnocení spekter však patrně v důsledku nepříznivého poměru signál/šum dospěli k obtížně interpretovatelným výsledkům. Pokud totiž měřili vzorek delší dobu (3648 akumulací), získali spektrum s lepším poměrem signál/šum, současně se však podstatně zvýšila intenzita signálu, autory připisovaného fosfoenolpyruvátu, a poklesla intenzita signálů nukleosidmonofosfátů a polynukleotidů. Pokud byl do roztoku před měřením přidán toluen, užívaný v biochemii k zamezení růstu a množení baktérií, intenzita signálu žádné formy fosforu se nezměnila. Autoři se pokusili vysvětlit jev biologickou aktivitou v silně alkalickém extraktu během měření, nicméně ponechání roztoku po dobu 2 h při pokojové teplotě před měřením spektra se očekávanými změnami v intenzitě jednotlivých signálů fosforu neprojevilo. Z těchto výsledků je zřejmé, že doba měření musí být tak dlouhá, aby se získalo dostatečně kvalitní spektrum, umožňující spolehlivé kvantitativní vyhodnocení; přitom je



Obr. 3. **Vliv hydrolýzy HK v alkalickém prostředí na zastoupení jednotlivých typů P v ^{31}P NMR spektru**; a – vzorek měřený ihned po rozpuštění v NaOD, b – týž vzorek, měřený 7 dnů po rozpuštění; Na vloženém obrázku je detail obou spekter

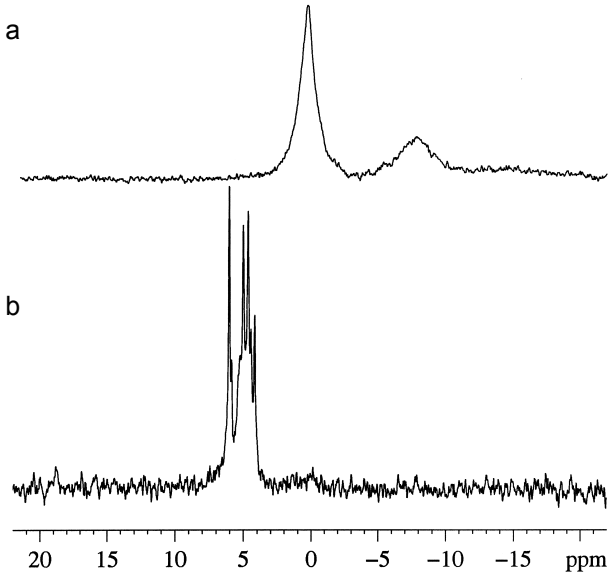
ovšem nezbytné, aby měření neprobíhalo zbytečně dlouho, neboť by se vzorek mohl hydrolyzovat.

Vliv případné hydrolýzy na změny v ^{31}P NMR spektru jsme testovali na vzorku huminové kyseliny rozpuštěné v 0,5 M-NaOD. Vzorek byl změřen ihned po rozpuštění a poté znovu po 7 dnech. Srovnání obou spekter je na obr. 3. Hydrolýza se projevila v oblasti fosfonátů a monoesterů kyseliny fosforečné. V oblasti fosfonátů (15–20,1 ppm) klesá v důsledku hydrolýzy intenzita signálu při 18,7 ppm a úměrně tomu roste intenzita signálu při 20,1 ppm. Součet intenzit obou signálů však při této změně zůstává stejný (tab. I) a protože oba signály přísluší téže frakci P_{org}, nemá hydrolýza v této oblasti vliv na informace získané ze spektra. Význam může mít při srovnávání spekter různých autorů, kdy lze indikovat výraznější stupeň rozkladu vzorku při izolaci nebo před měřením, jestliže intenzita signálu u vyšších posunů je srovnatelná nebo dokonce vyšší než intenzita sousedního signálu. U takto rozloženého vzorku lze očekávat mnohem závažnější hydrolýzu mono- a zejména diesterů kyseliny orthofosforečné.

Výrazně se hydrolýza HK projevuje v oblasti monoesterů kyseliny orthofosforečné. Jejich zastoupení ve spektru studované HK se po hydrolýze snížilo ze 60,2 na 36,6 % při současném nárůstu obsahu orthofosforečnanů prakticky o stejnou hodnotu z 26,3 na 50,0 %. Z toho je zřejmé, že hydrolýza vzorku může velmi výrazně zkreslit získané výsledky a že je nezbytné usilovat o maximální zkrácení doby, po kterou může hydrolýza probíhat – buď při přípravě vzorku, nebo při vlastním měření. Vzhledem k času, nezbytnému pro získání kvalitního spektra, lze považovat dobu 12 h mezi rozpuštěním lyofilizovaného vzorku a ukončením měření spektra navrženou pro roztok[9] v 0,5 M-NaOD za přijatelný kompromis. Autoři, kteří hydrolýzu u měřených vzorků nepozorovali, např. Makarov a spol.[8], patrně měřili vzorky při izolaci natolik hydrolyzované, že v průběhu několikahodinového měření se již další rozklad neprojevil. Naše výsledky ukazují, že celý postup přípravy extraktu musí být velmi šetrný a poměrně rychlý, vzorky je třeba ihned po izolaci zmrazit, vysušit lyofilizací a v NaOD rozpouštět až krátce před měřením spektra.

Vliv pH roztoku na polohu ^{31}P NMR signálů

Hodnota pH měřeného roztoku výrazně ovlivňuje polohu signálů v ^{31}P NMR spektrech. Tohoto efektu se někdy využívá v biochemii ke stanovení nitrobuněčného pH z polohy ^{31}P NMR signálu orthofosforečnanu. Pro měření ^{31}P NMR spekter HK a FK v roztoku NaOD je optimální pH ~ 13. Pokud se vzorek HK (solí) před měřením rozpouští v poměrně koncentrovaném roztoku 3–5% NaOD, je nezbytné po rozpuštění vzorku snížit pH roztoku přídavkem několika kapek 0,5 M-HCl na 12,8–13. Výhodnější je rozpouštět humáty sodné v 0,1 M-NaOD, aby pH nepřekročilo hodnotu 13, protože při úpravě pH roztoku připraveného v komerčně dostupném 3–5% NaOD mohou nastat komplikace vyplývající z omezené životnosti skleněné elektrody, obtížné dostupnosti pufrů pro kalibraci při vysokém pH i z malého objemu roztoku. Při pH ~ 12,8 jsou ^{31}P NMR signály monoesterů orthofosfátu poměrně dobře odděleny od signálu orthofosforečného iontu; nižší pH má navíc příznivý vliv na zpomalení eventuální hydrolýzy vzorku v alkalickém prostředí. Při pH < 12,5 se mohou signály některých inositol-fosfátů překrývat se signálem orthofosfátu. ^{31}P NMR spektra téže fulvokyseliny, měřená v D_2O při pH ~ 4 a v 5% NaOD při pH přibližně 12,5, jsou porovnána na obr. 4.

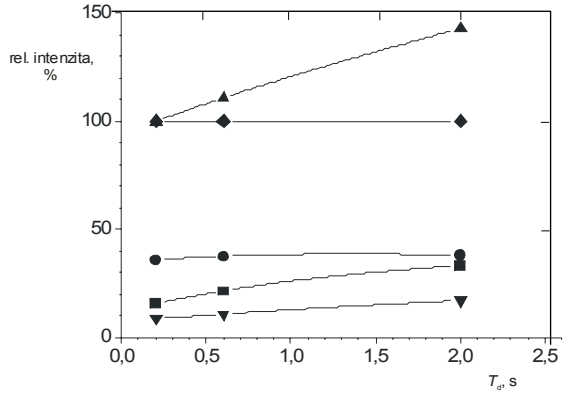


Obr. 4. **Vliv pH roztoku na ^{31}P NMR spektrum fulvokyselin**; a – vzorek rozpuštěný v D_2O, pH ~ 3,8; b – vzorek rozpuštěný v NaOD, pH ~ 12,5

Vliv relaxační prodlevy na zastoupení jednotlivých typů fosforu

Získání NMR spektra použitelného pro kvantitativní účely vyžaduje dodržet základní podmínku – úplnou relaxaci spinu atomů fosforu v průběhu měření. Protože splnění tohoto požadavku znamená úměrné prodloužení doby měření, volí řada autorů relaxační prodlevu kratší než 1 s, v extrémních případech[8,13] jen 0,2 s, což se však negativně promítá do intenzit jednotlivých signálů, snižuje přesnost stanovení poměrného zastoupení jednotlivých typů fosforu a prakticky znemožňuje srovnání výsledků různých autorů. Pro stanovení vhodné relaxační prodlevy jsme použili vzorek velmi čisté huminové kyseliny, jejíž ^{31}P NMR spektrum bylo charakteristické přítomností signálů většiny významných frakcí i velmi nízkým šumem, což je nezbytný předpoklad pro kvantitativní vyhodnocení. Homogenizovaný vzorek huminové kyseliny byl rozdělen na tři podvzorky, které byly postupně rozpuštěny v 5% NaOD a byla měřena jejich ^{31}P NMR spektra při relaxační prodlevě 0,2 s, 0,6 s nebo 2,0 s.

Relativní intenzity jednotlivých pásů v ^{31}P NMR spektru HK se s rostoucí relaxační prodlevou T_d zvyšují



Obr. 5. **Závislost relativní intenzity jednotlivých signálů v ^{31}P NMR spektru velmi čisté HK, izolované z podzolové půdy, na zvolené relaxační prodlevě T_d;** ▲ 3-5,5 ppm, ♦ 0-(-2) ppm, ● 5,5-7,5 ppm, ■ 15-20 ppm, ▼ 1-3 ppm

(viz obr. 5) a je tedy zřejmé, že použití prodlev $T_d < 2$ s vede k nerovnoměrnému zkreslení obsahu jednotlivých typů fosforu. Protože měření HK bylo u všech tří relaxačních prodlev prováděno po stejnou celkovou dobu (tedy s různým počtem akumulací), výsledky nejsou ovlivněny případnou hydrolýzou vzorku. Měřená HK však byla připravována tradičním postupem, v jehož průběhu je vzorek zbaven značné části paramagnetických iontů. Tím lze dosáhnout kvalitnějšího spektra, neboť nedochází k rozšiřování linie, současně se však s vyšší čistotou preparátu prodlužuje čas spin-mřížkové relaxace T_1. Protože používání různých extrakčních činidel vede u různých půd k značně odlišné koncentraci paramagnetických iontů v měřeném extraktu, je obtížné doporučit univerzální relaxační prodlevu pro měření ^{31}P NMR spekter alkalických půdních extraktů. Optimální postup by měl zahrnovat vedle stanovení koncentrace paramagnetických iontů v extraktu rovněž stanovení relaxační prodlevy pro nově studovaný půdní typ nebo horizont. Při velmi nízkém obsahu těchto iontů ve vzorku lze dosáhnout zkrácení relaxační prodlevy přídavkem iontů Cr^{3+}, tento postup se však u huminových látek nepoužívá. Je-li naopak obsah paramagnetických iontů vysoký, je třeba zvolit jiné extrakční činidlo nebo úpravu extraktu před měřením.

Práce různých autorů se liší rovněž v dalších parametrech měření spektra, zejména dobou akvizice [0,1 s (cit.[8,13]), 0,8 s (cit.[14]), 1,63 s (cit.[9])], úhlem pulsu (30, 45 nebo 90°), případně použitím širokopásmového ^{1}H decouplingu a rozšíření linie při zpracování spektra (0–20 Hz).

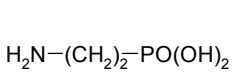
Přiřazení signálů v ^{31}P NMR spektru huminových látek

Na rozdíl od ^{13}C NMR spekter huminových látek, u nichž se jednotlivé signály (pásy) vzájemně překrývají[22], je v ^{31}P NMR spektrech huminových látek při vhodně zvoleném pH většina pásů dobře separovaných. Chemické posuny se u ^{31}P NMR spekter huminových látek zpravidla vztahují k externímu standardu 85 % H_3PO_4. Přiřazení jednotlivých signálů (pásů) se provádí podle literárních údajů, případně se ověřuje přídavkem standardu (obsahujícího asi 1 mg P) do měřeného vzorku, aby se vyloučil vliv pH nebo iontové síly, na něž jsou některé signály citlivé. Hlavními frakcemi fosforu v HK a FK jsou především monoestery a diestery kyseliny orthofosforečné (fosfátu) a anorganické orthofosforečnany. Méně zastoupeny bývají difosforečnany, fosfonáty, polyfosforečnany a diestery kyseliny orthofosforečné vázané na sacharidy. Ve spektrech některých HK se vyskytují maxima, která dosud nebyla přiřazena, nebo přiřazení není jednoznačné. Podobně není zcela jednoznačné ani přesné rozdělení integračních mezí pro překrývající se pásy, především kvůli závislosti chemického posunu na podmínkách měření (pH). Tato nejednoznačnost může znesnadnit srovnávání výsledků různých autorů, při analýze a srovnání vlastních spekter se však neprojeví.

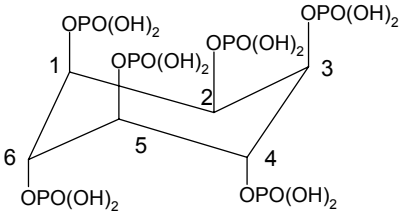
Přehled signálů v ^{31}P NMR spektrech huminových kyselin a jejich přiřazení jsou shrnuty v tabulce II. Signály ^{31}P NMR spekter huminových kyselin (a obecně půdního organického fosforu) se nacházejí v oblasti posunů, přibližně vymezené intervalem 21 ppm až –21 ppm. Většinou nepříliš intenzívní maxima v intervalu posunů 15–20 ppm přísluší fosfonátům, sloučeninám s vazbou fosforu na atom uhlíku. Kyselina (2-aminoethyl)fosfonová (obr. 6, *I*) s maximem při 20 ppm je patrně produktem hydrolýzy složitějších fosfonátů, nejspíše lipidů obsahujících tuto kyselinu (fosfonolipidů), které se ve spektrech HK projevují signálem okolo 19 ppm. V důsledku této hydrolýzy jsou pro fosfonáty typická dvě ostrá maxima při uvedených posunech, někteří autoři však pozorovali pouze jedno maximum. Ostré a nepříliš intenzívní maximum při 12 ppm bývá pozorováno vzácně a dosud nebylo přiřaze-

Tabulka II
Přiřazení ^{31}P NMR signálů v roztocích huminových kyselin v NaOD; pH ~ 12,8

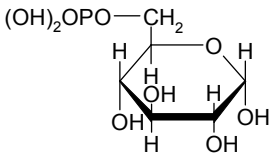
Signál [ppm]	Přiřazení
15–20	fosfonáty
~12	vyskytuje se vzácně, patrně aromatické fosfonáty
5,5–7	anorganický orthofosforečnan
3–5,5	monoestery kyseliny orthofosforečné (inositolfosfáty, estery kyseliny orthofosforečné se sacharidy, mononukleotidy)
1,5–3	neidentifikováno, zřejmě mono- a diestery kyseliny orthofosforečné
1,5–(-2)	převážně diestery kyseliny orthofosforečné (fosfolipidy, DNA a RNA)
-3,5–(-5)	difosforečnany a koncové atomy P anorganických polyfosforečnanů
-6–(-23)	anorganické a organické (ATP, ADP) polyfosforečnany



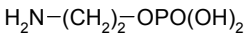
I



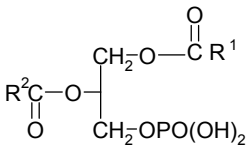
II



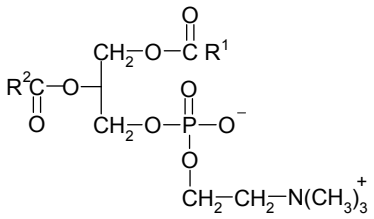
III



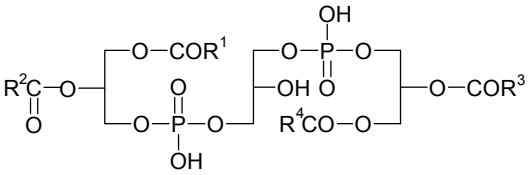
IV



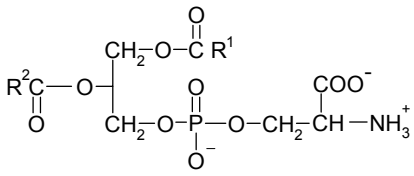
V



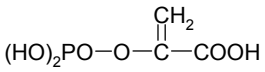
VI



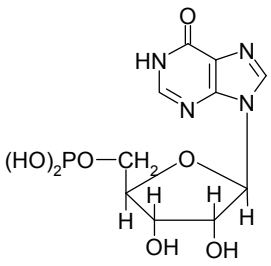
VII



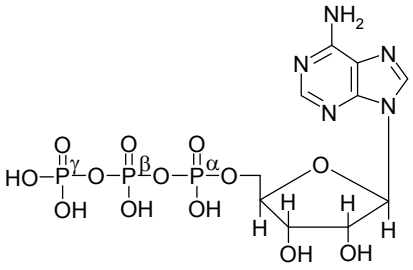
VIII



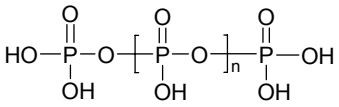
IX



X

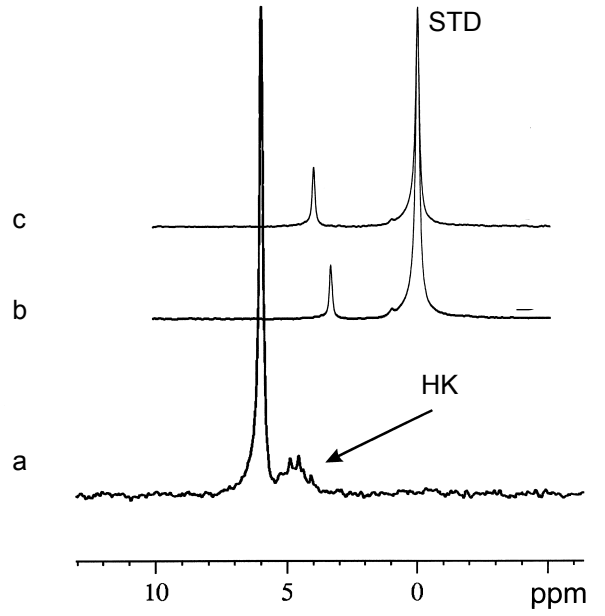


XI



XII

Obr. 6. **Strukturní vzorce studovaných látek:** kyselina (2-aminoethyl)fosfonová (*I*), *myo*-inositol-hexakis(fosfát) (kys. fytová) (*II*), D-glukosa-6-fosfát (*III*), 2-aminoethyl-dihydrogenfosfát (*IV*), O^2, O^3-diacylglycerol-1-fosfát (kyseliny fosfatidové) (*V*), L-α-fosfatidylcholin (L -α-lecithin) (*VI*), difosfatidylglycerol (kardiolipin) (*VII*), fosfatidylserin (*VIII*), fosfoenolpyruvát (*IX*), inosin-5'-monofosfát (*X*), adenosin-5'-trifosfát (ATP) (*XI*), kyselina polyfosforečná (*XII*)



Obr. 7. **Vliv pH a HK na posun signálu orthofosforečnanů v ^{31}P NMR spektru**; a – ^{31}P NMR spektrum HK s přídavkem KH_2PO_4 v roztoku NaOD při pH 12,5; b – ^{31}P NMR spektrum KH_2PO_4 při pH ~ 7; c – ^{31}P NMR spektrum KH_2PO_4 při pH ~ 12,5; STD – externí standard (85% H_3PO_4)

no, snad jde o fosfonáty aromatické povahy.

Intenzívní signál s vrcholem při posunu 6 ppm přísluší anorganickému orthofosforečnanu. Guggenberger a spol.[13] pozorovali maximum signálu orthofosforečnanu při 6,5 ppm, patrně vlivem vyššího pH roztoku. Pant a spol.[12] přiřadili toto maximum fosfoenolpyruvátům, tento názor je však ve světové literatuře ojedinělý. Přiřazení tohoto pásu, významného z interpretačních důvodů, jsme ověřili přídavkem dihydrogenfosforečnanu sodného do roztoku HK v NaOD. Odpovídající signál měl maximum při 6,0 ppm (obr. 7). Signál orthofosforečnanu se obvykle integruje v oblasti posunů 5,5–7 ppm. Přesná hranice se sousedním pásem (signálem) monoesterů kyseliny orthofosforečné se obvykle volí v minimu mezi oběma signály; například Makarov a spol.[8] zvolili tuto hranici u 5,8 ppm. Jiným řešením je softwarová dekonvoluce jednotlivých pásů, rozlišených druhou derivací spektra, u ^{31}P NMR spekter HK se však zatím používá ojediněle. Sama přítomnost orthofosforečnanů v huminových kyselinách je do jisté míry překvapivá, neboť extrakce HK i FK je poměrně drastická a zahrnuje mj. důkladnou dialýzu proti destilované vodě nebo nanofiltraci na membránách za vyššího tlaku, při nichž je většina nízkomolekulárních látek vyloučena do dialyzátu (filtrátu). Protože hydrolýzu esterů kyseliny fosforečné na orthofosforečnan v alkalickém roztoku můžeme při rychlé izolaci i měření zanedbat, je přítomnost orthofosforečnanu v HK zřejmě důsledkem vazby (sorpce) iontů PO_4^{3-} makromolekulami humusových kyselin, patrně za tvorby komplexních vazeb s ionty Fe^{3+}, Ca^{2+} nebo Al^{3+}, které tvoří součást humusojílových komplexů. Na podobný způsob vazby můžeme soudit i ze samotného chemického posunu signálu PO_4^{3-} v přítomnosti HK, který je vyšší než posun orthofosforečnanu v NaOD při stejném pH (obr. 7). V této oblasti mohou omezeně přispívat také některé monoestery kyseliny orthofosforečné, signál při 5,8–5,9 ppm poskytuje například atom fosforu, vázaný v poloze 2 *myo*-inositol-hexakis(fosfátu) (obr. 6, *II*). Zpravidla však lze obě ostrá maxima dobře oddělit, nebo je příspěvek monoesterů k signálu orthofosforečnanů nevýznamný.

Výrazný pás v oblasti 3 až přibližně 5,5 ppm, obvykle s několika maximy, přísluší monoesterům kyseliny orthofosforečné[2], zejména jejím esterům s cyklickými hexitoly (inositol-fosfátům) a se sacharidy, dále rovněž mononukleotidům apod. Tyto monoestery jsou poměrně rezistentní vůči rozkladu a mohou se v půdě akumulovat; někdy bývají hlavní frakcí půdního organického fosforu. Exaktní identifikace látek, jimž přísluší pásy v této oblasti, nebyla dosud u půdních extraktů provedena, zastoupení uvedených skupin monoesterů se pro různé HK liší. Podle často citovaných tradičních prací Andersona[15] a Islama a Ahmeda[21] byl za dominantní organickou sloučeninu fosforu v půdách považován *myo*-inositol-hexakis(fosfát) (obr. 6, *II*, kyselina fytová), jejíž smíšená vápenato-hořečnatá sůl je známa pod triviálním názvem fytin. Dalším v půdě běžným stereoizomerem je *scyllo*-inositol-hexakis(fosfát), syntetizovaný řadou půdních mikroorganismů. Inositol-fosfáty, zejména hexakisfosfáty inositolu, převažují v HK z hlubších horizontů podzolu[14], v jiných HK se však mohou vyskytnout také nukleosid-monofosfáty (adenosin-monofosfát, 4,5 ppm), D-glukosa-6-fosfát (obr. 6, *III*, 5,3 ppm), glycerol-1-fosfát (4,7 ppm) apod., případně mohou inositol-hexakisfosfáty chybět[12]. V této oblasti poskytují signál rovněž některé produkty štěpení diesterů kyseliny fosforečné, např. (2-aminoethyl)-fosfát (obr. 6, *IV*, 4,7 ppm).

Nepříliš výrazné signály tvořící pás v oblasti 1,5–3 ppm nebyly některými autory ve spektrech HK vůbec pozorovány[14]; jiné práce signály v této oblasti popisují, avšak jednoznačná identifikace tohoto typu atomů fosforu v HK dosud nebyla provedena. Fosfatidylethanolamin poskytuje signál při 1,6 ppm, některé monoestery H_3PO_4 se sacharidy mají signál mezi 1,5–3 ppm. Kyseliny teichoové (diestery kyseliny orthofosforečné), významné složky např. buněčných stěn bakterií, poskytují rezonanční maxima mezi 1–2 ppm[13], spíše jim však přísluší maximum při 1,9 ppm, zatímco signály pozorované při 1,5–1,7 ppm patří fosfolipidům mikrobiálního nebo rostlinného původu[16]. Hraniční hodnota signálu mezi touto frakcí a frakcí zahrnující monoestery kyseliny fosforečné zřejmě závisí na pH roztoku a také snad na povaze huminové kyseliny. Randall a spol.[17] považují za hranici mezi signály těchto frakcí 2,5 ppm, Cade-Menun a Preston[7] a jiní hodnotu 3,0, kterou používáme ve svých pracích.

Diesterům kyseliny orthofosforečné, k nimž patří fosfolipidy a nukleové kyseliny, náleží maxima v oblasti posunů cca 1,5 až –2. Molekula fosfolipidů (fosfatidů)

obsahuje alkoholickou složku (glycerol), na níž je vázána kyselina orthofosforečná v podobě kyseliny fosfatidové (obr. 6, *V*; R^1, R^2 = alkyly s 9 až 17 atomy C), dále je přítomna vyšší mastná kyselina a zásaditá organická složka (nejčastěji cholin nebo kolamin). Do této skupiny složených lipidů, esterů vícesytných alkoholů s mastnými kyselinami a kyselinou fosforečnou, patří důležité přírodní látky: lecithiny (obr. 6, *VI*), kardiolipin (obr. 6, *VII*), kefaliny, fosfatidylserin (obr. 6, *VIII*), sfingomyeliny a plazmalogeny. Asi 1 % fosfolipidů připadá na inositolfosfolipidy, např. fosfatidylinositol-4,5-bisfosfát, přítomný v buněčných membránách. Nejběžnějšími fosfolipidy v půdě[18] jsou fosfatidylcholin rostlinného původu s ^{31}P NMR signálem při 0,7 ppm a fosfatidylethanolamin původu mikrobiálního se signálem při 1,7 ppm. V roztoku $CHCl_3/CH_3OH$ jsou jejich ^{31}P chemické posuny nižší (fosfatidylethanolamin 0,03 ppm, fosfatidylcholin –0,84 ppm)[23]. Kyseliny ribonukleové (RNA, posun při 0,5 ppm) nejsou v půdním prostředí a zvláště v alkalických extraktech stabilní, v průběhu alkalické extrakce se rozkládají na mononukleotidy, a proto k signálům diesterů kyseliny orthofosforečné nepřispívají[16]. Stabilnější kyseliny deoxyribonukleové (DNA, posun při –0,3 ppm) jsou pravděpodobně hlavními sloučeninami, jimž v alkalických extraktech přísluší maximum při 0 ppm. Středně intenzívní signál s maximem při –1,5 ppm, pozorovaný ve spektrech některých HK[8], se nevyskytuje v extraktech mikrobiálních kultur ani rostlinného materiálu[16] a nebyl zatím přiřazen. Z nepříliš početné množiny monoesterů kyseliny orthofosforečné, jejichž ^{31}P NMR signály neleží v oblasti 3–5,5 ppm, jsou významnější fosfoenolpyruvát (obr. 6, *IX*) s posunem okolo 0,1–0,2 ppm a inosin-fosfát (obr. 6, *X*, posun 0,7 ppm).

V oblasti posunů –3,5 až –5 ppm poskytují charakteristický středně intenzívní signál difosforečnany; ve spektrech HK však nebývá pozorován pravidelně. Do této oblasti mohou zasahovat také signály P^{α} organických polyfosfátů i koncových atomů P z řetězců anorganických polyfosforečnanů, jejich příspěvek však zpravidla nebývá výrazný.

Minoritní signály v oblasti od –6 do –23 ppm patří polyfosforečnanům, z nichž nejznámější adenosin-trifosfát (ATP) a adenosin-difosfát (ADP) však v mimobuněčné formě podléhají v půdě rychlému rozkladu a ve spektrech HK nebo alkalických extraktů bývají pozorovány vzácně. Zdá se, že na stabilizaci ATP v půdě by se mohla podílet tvorba komplexů s kationty kovů[19]. Pro ATP jsou charakteristická tři maxima s posuny okolo –4,7, –9,8 a –20,3 ppm. Pokud někteří autoři přiřadili pozorovaný izolovaný signál při –20 ppm P^{β} adenosin-trifosfátu, jde o evidentní omyl, neboť u ATP by tento signál byl doprovázen dvojicí stejně intenzívních signálů s posuny okolo –4,7 a –9,8 ppm (P^{α} a P^{γ}, obr. 6, *XI*). V ^{31}P NMR spektrech anorganických polyfosforečnanů (obr. 6, *XII*) chybí signál charakteristický pro organicky vázaný fosfát (P–O–C, posun –9 až –10 ppm), v závislosti na délce řetězce se v nich vyskytuje několik signálů s posuny –19 až –21 ppm i signály skupin –O–PO$(OH)_2$ na koncích polyfosfátových řetězců v oblasti charakteristické pro difosforečnany (–4 až –5 ppm).

Závěr

Souhrnně lze konstatovat, že současná úroveň znalostí činí z ^{31}P NMR spektroskopie spolehlivý nástroj pro analýzu sloučenin (forem) fosforu v huminových kyselinách i alkalických půdních extraktech, který při dodržení standardních podmínek izolace a měření poskytuje reprodukovatelné kvantitativní výsledky. Další výzkum zřejmě přinese upřesnění informací o složení jednotlivých frakcí fosforu, což může značně napomoci při interpretaci ^{31}P NMR spekter huminových kyselin nebo alkalických extraktů pro potřeby studia koloběhu fosforu v přírodě. Současně s přesnější interpretací spekter lze očekávat také jejich preciznější kvantitativní vyhodnocování – zejména náhradu prosté integrace jednotlivých oblastí spektra dekonvolucí pásů.

Tato práce vznikla jako součást projektu č. 206/02/1504, podporovaného Grantovou agenturou České republiky, a výzkumného plánu ÚPB AV ČR č. Z6 066 911.

LITERATURA

1. Novák F., Kalčík J., Kalousková N., v knize: *Metody studia fosforu a dalších elementů (K, Ca, Na, Mg) v půdě.* (Kalčík J., Macháček V., ed.), str. 51. ÚPB AV ČR, České Budějovice 1995.
2. Newman R. H., Tate K. R.: Commun. Sci. Plant Anal. *11*, 835 (1980).
3. Ogner G.: Geoderma *29*, 215 (1983).
4. Sommers L. E., Nelson D. W.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. *36*, 902 (1972).
5. Murphy, J., Riley, J. P.: Anal. Chim. Acta *27*, 31 (1962).
6. Watanabe F. S., Olsen S. R.: Soil Sci. Soc. Am. Proc. *29*, 677 (1965).
7. Cade-Menun B. J., Preston C. M.: Soil Sci. *161*, 770 (1996).
8. Makarov M. I., Malysheva T.I., Haumaier L., Alt H.G., Zech W.: Geoderma *80*, 61 (1997).
9. Robinson J. S., Johnston C. T., Reddy K. R.: Soil Sci. *163*, 705 (1998).
10. Chen Z., Pawluk S.: Geoderma *65*, 173 (1995).
11. Novák F., Kalčík J., Hrabal R.: Silva Gabreta *5*, 27 (2000).
12. Pant H. K., Warman P. R., Nowak J.: Commun. Soil Sci. Plant Anal. *30*, 757 (1999).
13. Guggenberger G., Christensen B. T., Rubaek G., Zech W.: Eur. J. Soil Sci. *47*, 605 (1996).
14. Dai, K. H., David, M. B., Vance, G. F., Krzyszowska, A. J.: Soil Sci. Soc. Am. J. *60*, 1943 (1996).
15. Anderson G., v knize: *8th International Congress Soil Science*, Bucharest, Romania, sv. IV, str. 563, Bucharest 1964.
16. Makarov M. I., Haumaier L., Zech W.: Soil Biol. Biochem. *34*, 1467 (2002).
17. Randall E.W., Mahieu N., Ivanova G. I.: Geoderma

80, 307 (1997).
18. Kowalenko C. G., Mc Kerchner R. B.: Can. J. Soil Sci. *51*, 19 (1971).
19. Meller-Harel Y., Argaman A., Ben-Bashat D., Navon G., Aharonowitz Y., Gutnick D.: Can. J. Microbiol. *48*, 835 (1997).
20. Ponomareva V. V., Plotnikova T. A.: v knize: *Agrochimičeskije metody issledovanija počv*. (A. V. Sokolov, ed.), str. 47. Nauka, Moskva 1975.
21. Islam A., Ahmed B.: J. Soil Sci. *24*, 193 (1973).
22. Pavlíková H., Černý J.: Chem. Listy *89*, 403 (1995).
23. Glonek T., v knize: *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*. (Quin L. D., Verkade J. G., ed.), str. 283. VCH Publishers, New York 1994.

F. Novák[a], R. Hrabal[b], I. Bartošová[b], and J. Kalčík[a] *([a]Institute of Soil Biology, Academy of Sciences of the Czech Republic, České Budějovice, [b]NMR Laboratory, Institute of Chemical Technology, Prague)*: **Quantitative ^{31}P NMR Spectroscopy of Humic Acids**

The paper deals with quantitative aspects of solution ^{31}P NMR spectra of soil humic acids (HA). The present level of knowledge makes the ^{31}P NMR spectroscopy a reliable tool for analysis of P types in HA and/or alkaline soil extracts. Observing standard conditions of HA isolation and spectra measurement, the ^{31}P NMR spectroscopy gives reproducible and quantitative results, important for studying phosphorus transformations in ecosystems. Further research will probably provide more accurate information on composition of individual P fractions of HA, which can be substantially helpful in interpretation of ^{31}P NMR spectra. Simultaneously, with more exact interpretation of the spectra, we can expect more precise quantitative analysis of their spectra – in particular replacement of integration of spectral bands by their deconvolution.

Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP

nabízí doktorské studium

požadované vzdělání a zkušenosti: VŠ s titulem Mgr., práce v laboratoři, znalost angličtiny, vážný zájem o vědeckou práci, samostatnost, týmová práce; nástup 1.9.2005 na základě výsledků přijímacího řízení, které proběhne v červnu 2005; stipendium na základě platných předpisů.
Uzávěrka přihlášek na místa doktorandů je 31.5.2005.

Doktorandi budou vybráni pouze na základě výsledků přijímacího řízení. **Přihlášky na místa doktorandů jsou k dispozici na webovských stránkách LF UP. Podrobnější informace o vypsaných tématech jsou na www.medchem.upol.cz ve složce PhD program.**

Prof. RNDr. MUDr. Vilím Šimánek, DrSc.
přednosta Ústavu lékařské chemie a biochemie
Hněvotínská 3
775 15 Olomouc

PŘÍRODNÍ MATERIÁLY BOHATÉ MONTMORILLONITEM: SIMULTÁNNÍ MĚŘENÍ DILATACE A SORPCE

RADEK HANUS[a], IRENA KOLAŘÍKOVÁ[a], LIBOR BRABEC[b*], MILAN KOČIŘÍK[b], RICHARD PŘIKRYL[a], EMIL JELÍNEK[a] a ARLETTE ZIKÁNOVÁ[b]

[a] Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2, [b] Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
brabec@jh-inst.cas.cz, kaktus@natur.cuni.cz

Došlo 13.2.04, přepracováno 2.12.04, přijato 10.1.05.

Klíčová slova: bentonit, montmorillonit, sorpce, dilatace

Úvod

Jílové materiály, jako bentonity či montmorillonitické jíly, nacházejí svá uplatnění v různých oblastech lidské činnosti, např. ve slévárenství, zemědělství a stavebnictví[1–3]. Počítá se s nimi též jako se zásypovými materiály v úložištích jaderného odpadu[3]. Hlavní mineralogickou složkou těchto materiálů je fylosilikát montmorillonit.

Bentonit je hornina vzniklá zvětráním tufů a tufitických skel *in situ*. Hlavní složkou bentonitu je montmorillonit, v podružném množství je obsažen illit a kaolinit. Naproti tomu montmorillonitický jíl, jenž je horninou vzniklou přeplavením zvětralého materiálu do sedimentační pánve, obsahuje illit a kaolinit ve významném množství.

Určení geneze jílových surovin dosud vyžaduje komplikované laboratorní postupy. Příkladem může být využití stabilních izotopů O, H nebo C. Isotopická data je nutno kombinovat s důkladným geologickým výzkumem lokality a je nezbytné poznat detailní mineralogii materiálu.

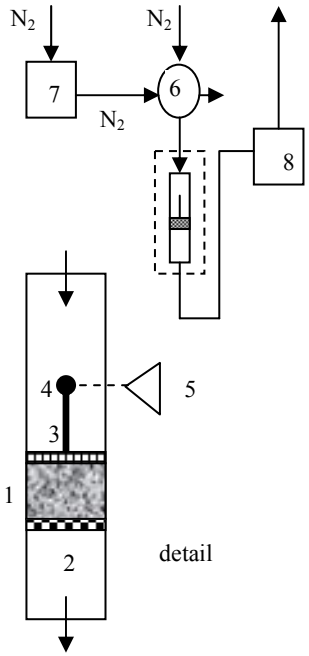
Adsorpční a dilatační měření aplikovaná na materiálech bohatých montmorillonitem patrně umožní určit genetický typ studovaného materiálu a odhadnout jeho mineralogické složení. Křivky TPD (teplotně programovaná desorpce), adsorpční průnikové křivky vodní páry a dilatační křivky by mohly sloužit též jako identifikační znaky pro rozlišení materiálů z různých lokalit. Cílem této práce bylo vypracovat laboratorní průtokovou techniku, která by dovolovala získat tyto tři druhy křivek během jediného cyklu desorpce-adsorpce.

Experimentální část

Měření sestávalo ze dvou fází. V první fázi byla detegována odezva výstupní vlhkosti protékajícího plynu (dusíku) na definovaný teplotní program. V druhé fázi se zaznamenávala časová závislost výstupní vlhkosti a výšky lože, a to od okamžiku skokové změny vstupní vlhkosti z nulové hodnoty na hodnotu nenulovou, definovanou podmínkami sycení vstupujícího plynu.

P o p i s v z o r k ů

Pro vyzkoušení metody byly zvoleny dva druhy materiálu. Prvním byl bentonit z lokality Rokle u Kadaně s obsahem 67 % Mg,Ca-montmorillonitu, 30 % illitu a 3 % kaolinitu. Pro měření byly použity jednak vzorky neupravené (A a B) o velikosti částic do 2 mm, jednak vzorek prosetý, obsahující částice o velikosti 0,20–0,25 mm. Druhým vzorkem byl upravený čistý Ca-montmorillonit (STx-1) pocházející z lokality v Texasu. Velmi jemný prášek bránil plynu v průtoku, a byl proto slisován do tvaru destiček tlakem 100 MPa působícím po dobu 1 h. Destičky byly rozdrceny v třecí misce. Prosetím částic byla i v tomto případě získána frakce o velikosti částic 0,20–0,25 mm.



Obr. 1. **Schéma aparatury pro měření dilatace**; 1 – vrstva vzorku, 2 – frita, 3 – mřížka, 4 – ukazatel polohy, 5 – katetometr, 6 – čtyřcestný ventil, 7 – probublávačka, 8 – hygrometr

[*] Korespondující autor

P o p i s a p a r a t u r y

Schéma aparatury je znázorněno na obr. 1. Vzorek (1) byl umístěn na hruboporézní fritě (2) v U-trubici o průměru 5 mm a při navážce 0,5 g tvořil sloupec o výšce cca 10 mm. V jemné mřížce (3), propustné pro tok plynu a nepropustné pro částice vzorku, byla ukotvena kovová tyčinka (4). Na její vrchol byl zaměřen katetometr (5), kterým se zjišťovala dilatace ve směru kolmém na povrch vrstvy.

P o p i s m ě ř e n í

První fází měření bylo odstraňování vody ze vzorku průtokem dusíku (40 ml.min^{-1}) za použití teplotního programu: U-trubice byla v pícce zahřívána rychlostí 2 °C.min^{-1} na teplotu 115 °C, tato teplota byla udržována po dobu 12 h, po vyjmutí U-trubice z pícky došlo ke spontánnímu ochlazení vzorku na teplotu 30 °C.

Druhá fáze měření počala vložením U-trubice se vzorkem do vodního termostatu, nastaveného na teplotu 30 °C. Přepnutím čtyřcestného ventilu (6) byl proud suchého dusíku zaměněn za proud dusíku, který byl sycen vodní parou v probublávačce (7). Probublávačka byla termostatována na 20 °C. Průtok syceného dusíku (rovněž 40 ml.min^{-1}) byl kontrolován bublinkovým průtokoměrem. Absolutní vlhkost byla měřena hygrometrem HG-121 Sensorika (8) a zaznamenávána v intervalech 15 s. Časovou závislost vlhkosti plynu po dobu adsorpčního experimentu až do rovnovážného nasycení sorbentu představovala tzv. průniková křivka. Současně probíhalo po celou dobu adsorpce vody měření dilatace, a to tak, že se na stupnici katetometru (KM-6, LOMO, SSSR) vizuálně odečítala poloha ukazatele výšky vrstvy.

V y h o d n o c o v á n í n a m ě ř e n ý c h d a t

Protože při uvedeném způsobu sycení dusíku vodní parou obsahuje dusík nejvýše 2,3 % obj. vody, lze zanedbat změnu objemového průtoku způsobenou sorpcí vodní páry na vzorku. Lze tedy psát, že vstupní rychlost plynu F_i se během celého experimentu přibližně rovná výstupní rychlosti F_e, tj. $F_i \cong F_e \equiv F$. Pak hmotnost m_D vody desorbované a hmotnost m_A vody adsorbované získáme ze vztahů

$$m_D = F \cdot \int_0^{t_k} g\,dt$$

$$m_A = F \cdot (g_{\max} \cdot t_k - \int_0^{t_k} g\,dt)$$

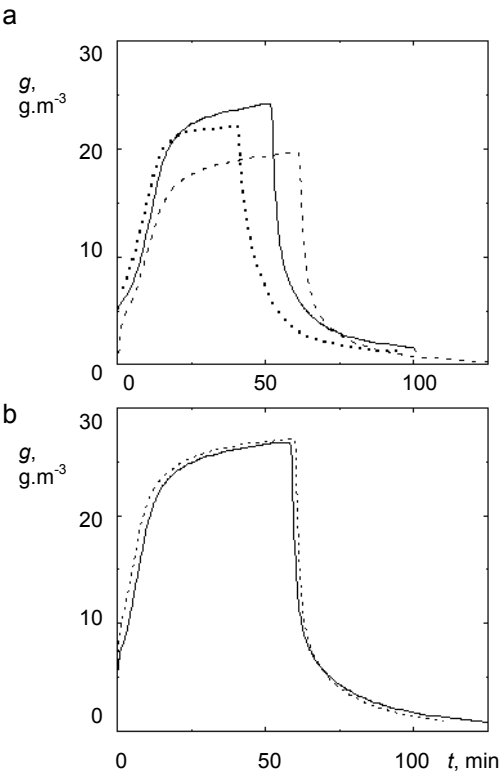
kde g je absolutní vlhkost (g.m^{-3}) na výstupu z lože a g_{max} je absolutní vlhkost vstupního plynu. Hodnoty g a F jsou měřeny při teplotě laboratoře. Pro stanovování hodnot m_D a m_A je důležité, aby doba t_k byla dostatečně dlouhá. Při desorpčním experimentu je tak zjištěn obsah vody v materiálu. Při adsorpčním pokusu se tak určí množství vody, které je v rovnováze se vstupní koncentrací vodní páry.

Výsledky a diskuse

Desorpční (TPD) křivky a adsorpční průnikové křivky udávají časový průběh koncentrace vodní páry na výstupu z lože. Za daných experimentálních podmínek jsou charakteristické pro množství vody obsažené ve vzorku, pro povahu interakce vody s adsorpčními místy a pro podmínky transportu vody ze vzorku do plynné fáze a naopak.

P r ů b ě h k ř i v e k T P D

Konstantní teploty 115 °C bylo dosaženo za 45 min. Pokles křivek TPD (obr. 2) začínal až po této době, s výjimkou prosetého bentonitu (tečkovaná křivka v obr. 2a). Celkové množství desorbované vody činilo u bentonitu 80–95 mg.g^{-1}, u čistého Ca-montmorillonitu 120–130 mg.g^{-1}. Rozdíly v průběhu desorpce u vzorků bentonitu (obr. 2a) jsou zřejmě způsobeny odlišnou velikostí částic v jednotlivých vzorcích. Za předpokladu, že je rychlost ztráty vody řízena difuzí, je doba, potřebná k určité relativní ztrátě vody, úměrná čtverci poloměru částic. Tím lze vysvětlit rychlou desorpci v případě bentonitu použitého ve formě částic 0,20–0,25 mm. Oba neproseté vzorky bentonitu obsahovaly navíc částice o velikosti až 2 mm.



Obr. 2. **TPD-křivky**; (a) bentonit: —— neprosetý A; --- neprosetý B; ··· prosetý; (b) Ca-montmorillonit: —— výchozí; --- znovu nasycený

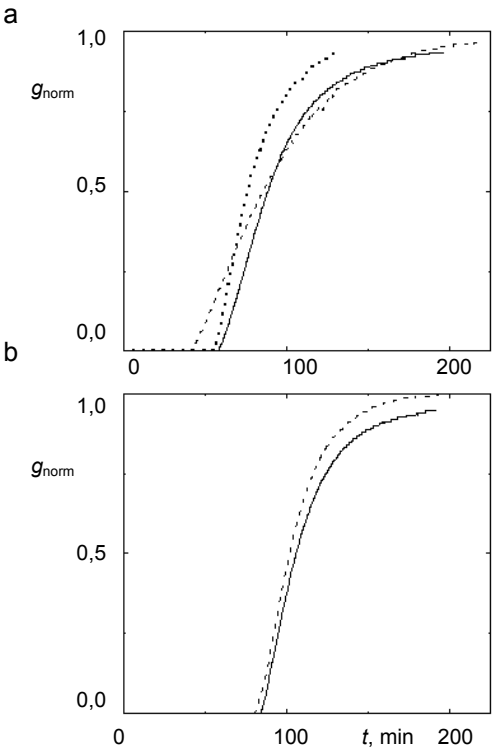
Křivky TPD pro Ca-montmorillonit výchozí a znovu nasycený se dobře shodují (obr. 2b). Lze proto předpokládat, že tento materiál nedoznal během experimentu morfologických ani strukturních změn. To bylo potvrzeno opakováním adsorpčních a dilatačních křivek (viz níže).

A d s o r p č n í p r ů n i k o v é k ř i v k y

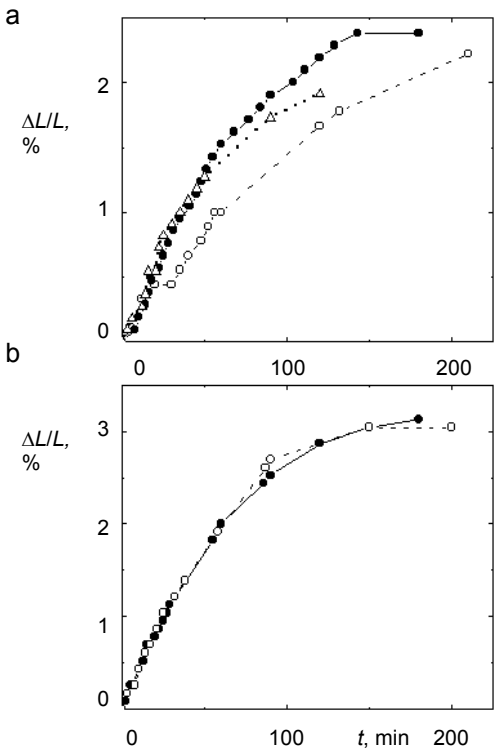
Průnikové křivky příslušející vzorkům temperovaným na teplotu 30 °C jsou uvedeny na obr. 3. Ložem materiálu postupuje ve směru toku plynu koncentrační vlna. V okamžiku, kdy tato vlna dorazí na výstup lože, začíná vlhkost výstupního plynu narůstat a asymptoticky se blížit vlhkosti plynu na vstupu U-trubice. Absolutní vlhkost na ose *y* byla normována touto maximální hodnotou.

Vzorek bentonitu adsorboval průměrné množství vody 120 $mg.g^{-1}$, zatímco vzorek Ca-montmorillonitu 155 $mg.g^{-1}$. Je známo, že množství adsorbované vody koreluje s obsahem Ca-, popř. Mg-montmorillonitu ve vzorku[4]. Na tomto místě je nutno upozornit, že průběh dynamické adsorpce vody se výrazně liší v případě Na-montmorillonitu a je proto třeba mít při zkoumání na zřeteli kationtovou formu vzorku[5].

Stejně jako u desorpčních křivek, i u adsorpčních křivek bentonitu (obr. 3a) se projevuje různé rozdělení velikosti částic: křivka s nejstrmějším vzrůstem přísluší částicím o velikosti 0,20–0,25 mm. Difuze do nitra větších



Obr. 3. **Adsorpční průnikové křivky**; (a) bentonit: —— neprosetý A; --- neprosetý B; ··· prosetý; (b) Ca-montmorillonit: —— výchozí po desorpci; --- znovu použitý



Obr. 4. Dilatační křivky; (a) bentonit: ●—— neprosetý A; ○--- neprosetý B; Δ··· prosetý; (b) Ca-montmorillonit: ●— výchozí po desorpci; ○ --- znovu použitý

částic trvá delší dobu, a proto je růst zbývajících dvou křivek pozvolnější.

D i l a t a č n í k ř i v k y

Dilatace vrstvy je důsledkem sorpce vody do mezivrství jílových minerálů smektitové řady. Dilatace jednotlivých úseků vrstvy narůstá do okamžiku, kdy je každý úsek rovnovážně nasycen vodou. Vrstvy bentonitu vykazují relativní dilataci 2,4 % (obr. 4a). Tuto dilataci lze připsat jen a pouze montmorillonitické složce; illit a kaolinit botnají nepatrně. Dilatace Ca-montmorillonitu dosahuje 3,2 % (obr. 4b), a to i v případě znovu použitého vzorku. Tak jako je konečné množství adsorbované vody zhruba úměrné obsahu (Mg)Ca-montmorillonitu ve vzorcích, je tomuto obsahu zhruba úměrná i konečná dilatace obou vzorků.

Závěr

Byla vypracována průtoková technika, která umožňuje zjistit jak průběh desorpce vody z nekonsolidované vrstvy jílového materiálu, tak i průběh následné adsorpce. Především však umožňuje souběžně sledovat adsorpci vodní páry vrstvou a s ní spojenou dilataci vrstvy. Výstupní křivky vlhkosti plynu byly monitorovány hygrometrem,

změny ve výšce vrstvy materiálu byly měřeny katetometrem. Lze předpokládat, že tato metoda umožní určovat genetický typ jílových surovin a odhadovat obsah smektitů. Z adsorpčních křivek lze získat důležité údaje o rovnovážné sorpci vody na jílových materiálech a o kinetice sorpce.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu GA ČR č. 104/02/1464/A.

LITERATURA

1. Komine H., Ogata N.: J. Geotech. Geoenviron. Eng. *130*, 818 (2004).
2. Basma A. A., Al-Homoud A. S., Husein Malkawi A. I., Al-Bashabsheh M. A.: Appl. Clay Sci. *11*, 217 (1996).
3. Mesri G., Pakbaz M. C., Cepeda-Diaz A. F.: Geotechnique *44*, 129 (1994).
4. Cases J. M., Bérend I., François M., Uriot J. P., Michot L. J., Thomas F.: Clays and Clay Minerals *45*, 8 (1997).
5. Elmchaouri A., Simonot-Grange M. H., Mahboub R.: Thermochim. Acta *421*, 193 (2004).

R. Hanus[a], I. Kolaříková[a], L. Brabec[b*], M. Kočiřík[b], R. Přikryl[a], E. Jelínek[a], and A. Zikánová[b]
([a] Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague, [b] J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic): **Natural Materials Rich in Montmorillonite: Simultaneous Measurement of Expansion and Sorption**

A combined flow technique for study of sorption properties of clay materials has been developed. First, water desorption is recorded and, subsequently, simultaneous measurements of water adsorption and of clay-bed expansion are performed. The technique is expected to become a powerful tool for determination of the generic type of clay materials and to provide information on the content of smectic components in the clay. From adsorption-desorption runs, data on equilibrium sorption of water in clay and on the sorption kinetics can be obtained.

Česká společnost průmyslové chemie,
Fakulta životního prostředí
Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem
a Spolek pro chemickou a hutní výrobu, a.s. Ústí nad Labem

pořádají

2. ročník konference
BEZPEČNOST V CHEMICKÉM PRŮMYSLU

19.–20. září 2005
Rektorát Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem

Přednášky a odborné příspěvky budou zaměřeny na oblasti:
- zdroje rizik v chemickém průmyslu, podstata nebezpečí a možnosti ochrany proti nim, ochranná legislativa související s rizikem chemických výrob
- metody hodnocení a analýzy rizika
- likvidace havárií a způsoby tlumení jejich následků
- vztah chemického průmyslu a veřejnosti

Předběžné přihlášky zasílejte nejpozději do 15. května 2005 na adresu mblahova@csvts.cz

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

ROVNICE, JEDNOTKY A VELIČINY – JAK S NIMI?

EVA JULÁKOVÁ

UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 2030, 12 843 Praha 2

Došlo 8.10.04, přepracováno 15.2.05, přijato 20.2.05.

Klíčová slova: matematické symboly, jednotky SI, symboly veličin

1. Úvod

Nejprve několik slov na ospravedlnění toho, proč text s uvedeným názvem vůbec číst. I ve velmi triviálních konstatováních (... tloušťka vrstvy je 6 nm ... , ... reagovalo 20 % látky) se používá pro vyjádření určité skutečnosti matematický zápis, byť velmi jednoduchý, který by měl být správný, věcně i formálně. S rozšiřováním počítačového zpracování textů se pro autory objevuje s narůstající naléhavostí nový úkol: umět své texty i samostatně technicky zpracovávat, a to tím spíše, že prakticky všechny příspěvky do časopisů, skripta i monografie vyžadují vydavatelé ve formě, které se říká „camera-ready“ – autor tedy již téměř nemůže doufat v pomoc profesionálního sazeče, protože tato profese pomalu zaniká. Názor, že počítačové zpracování textu nedovoluje určitá jemná sazečská pravidla respektovat, neobstojí – někdy je pravdou pravý opak, málokdy měl sazeč pracující s klasickými způsoby sazby tolik možností estetických, až subtilních úprav textu. Pro usnadnění života uživatelů počítačové sazby bylo vytvořeno mnoho softwarových pomocníků; problém jenom někdy bývá v tom, jak používaný program donutit, aby provedl požadované zásahy – a to samozřejmě vyžaduje, aby autor **věděl, co má chtít**.

Dovoluji si proto nabídnout stručný přehled základních zásad, tak jak jsou zakotveny v typografických zvyklostech a v příslušných normách. Hned na počátku je třeba zdůraznit, že tento text se nebude (až na několik drobných výjimek) věnovat popisu toho, jak pracovat s jednotlivými editory. Uvedeno je pouze, jak by měl výsledek vypadat, a je na uživateli, aby se toho ve svém počítačovém prostředí naučil dosáhnout.

Hlavní zásady při matematickém vyjadřování údajů jsou v podstatě tři:

1. Zápis musí být **jednoznačně formálně správný**. Tento požadavek je zcela zásadní a jeho porušení může způsobit zmatení předávané informace (např. zápis dx/dt neznamená derivaci x podle t, jak autor zamýšlel, ale d – jelikož je napsáno kurzívou – má význam jakési veličiny a může být ve zlomku vykráceno!)
2. Zápis by měl být **jednotný a přehledný**, aby čtenáři usnadnit orientaci v textu.
3. Zápis by měl **působit dobrým grafickým dojmem** a **respektovat požadavky a „domácí pravidla“** vydavatele.

I když jsou tyto zásady seřazeny podle klesající důležitosti, význam prvního požadavku naprosto jednoznačně převažuje, není správné podceňovat ani zbývající dva.

Nejprve se budeme zabývat zákonitostmi zápisu matematických výrazů a vztahů a několika stručnými poznámkami o chemických názvech a rovnicích, ve druhé části příspěvku budou uvedeny zásady pro jejich návaznost na text a bude pojednáno o tvorbě tabulek a grafů.

2. Matematické a fyzikální výrazy a vztahy

Nejprve si definujme pojmy: Napíšeme-li $t = 6$ s, je to matematická rovnice, nahradíme-li rovnítko např. znakem <, dostaneme nerovnost (nebo nerovnici); rovnice a nerovnice se souhrnně nazývají **matematické vztahy**. Napíšeme-li $6\ ab/(8\ cd^2)$, je to **matematický výraz**.

V uvedené jednoduché rovnici je t symbol veličiny (pravděpodobně času), s je symbol jednotky, ve které čas měříme, a 6 je číselná hodnota veličiny v daných jednotkách (je to číslo, které udává, kolikrát je hodnota veličiny větší než zvolená jednotka veličiny). Rovnicí zapsaný vztah mezi veličinami nazýváme **veličinová rovnice** (vztah není závislý na volbě jednotek, ve kterých jsou veličiny vyjádřeny – samozřejmě se ale musí při dosazování číselných hodnot použít jednotky konzistentní, aby výsledek byl správný), rovnicí zapsaný vztah mezi číselnými hodnotami veličin nazýváme **rovnice číselných hodnot** – tento vztah na volbě jednotek závisí, platí totiž pouze tedy, vyjádříme-li veličiny **právě v určených jednotkách**.

V matematických výrazech a vztazích se mohou vyskytnout především tyto hlavní skupiny symbolů a značek:

2.1. číslice (správný matematický termín je čísla vyjádřená číslicemi),
2.2. matematické symboly a značky,
2.3. značky jednotek,
2.4. symboly veličin.

2.1. Čísla vyjádřená číslicemi

Symboly číslic pravděpodobně mohou způsobit jen velmi málo problémů, snad tedy jen několik drobných poznámek:

- Jako desetinné znaménko se u nás používá desetinná čárka, v anglických textech desetinná tečka. Pozor na nebezpečí záměny významů (i když i v českých textech každý asi pochopí význam zápisu „1.32“ jako „jedna celá třicet dva“) a pozor na **dodržení jednotnosti zápisu** v celém textu – záludné je přejímání obrázků z anglických textů do českých a ještě více přejímání obrázků z českých textů (s desetinnými čárkami!!) do anglických. Věcný omyl je asi téměř vyloučen, ale zmatek v desetinných znaménkách je ošklivý nešvar.
- Číslice se pro lepší přehlednost zpravidla oddělují do skupin po třech, počítáno napravo i nalevo od desetinného znaménka, např. 41▫568,232▫8. Matematici a typografové (např.[1–3] nebo typografická pravidla na www.typo.cz) toto v odborných textech vyžadují, norma[4] oddělování uvádí jako možné. (Poznámka: Vřele doporučuji v matematických a jim podobných vyjádřeních používat místo běžné mezery tzv. pevnou mezeru – např. v obvyklém editoru Word se vloží klávesovou zkratkou Ctrl+Shift+Mezerník, nebo se vloží jako symbol. Má tu výhodu, že má pevnou šíři, takže výsledek lépe vypadá, a především počítač nerozdělí takový výraz na dva řádky – odpadne tedy potom spousta pracného hlídání. V tomto textu pro zdůraznění míst, kde mezera být musí, používám značku „▫“.) Oddělení mezerou se nepoužívá v letopočtech, které jsou **vždy** bez mezery. V některých počítačových aplikacích však mezera mezi číslicemi působí určité komplikace, protože počítač potom řetězec vnímá jako „slovo“, nikoliv jako „číslo“, a nefungují např. součty ve Wordu nebo Excelu; nezbývá, než mezery nepsat do tabulek, se kterými se ještě v Excelu pracuje, a doplnit je až do tabulek výsledných (modernější verze Excelu toto řeší, musíte zvolit formát čísla „účetnický“). V anglických textech se skupiny číslic po třech někdy oddělují čárkou, např. 2,652 znamená „dva tisíce šest set padesát dva“.
- Názvy velkých číslovek mnohdy vypadají v různých jazycích podobně, ale ne vždy mají stejný význam. Číslo 10^6 se označuje (s určitými pravopisnými odlišnostmi) číslovkou „milion“, ale pro 10^9 se u nás (ale např. i v Německu) používá číslovka „miliarda“, zatímco v Británii a především v USA to je „billion“. Názvem „bilion“ se u nás ovšem označuje číslo 10^{12}. V odborném textu se asi tyto číslovky jako takové nevyskytnou často, ale při vyjadřování malých obsahů se kromě běžných procent a ppm („parts per million“, 10^{-6}) používá označení ppb („parts per billion“, 10^{-9}) – což je rozdíl od českého významu číslovky bilion.
- V textu je kultivovanější psát jednoduché číslovky (základní, řadové i násobné) slovy, např. „tři možnosti“, „druhá věta termodynamiky“, „dvakrát“. Vyjádří-li se v textu číslovka číslicemi, **nepřipojují se k ní pádové koncovky**. Zápis „po dobu 10ti minut“ je hokynářský a na libovolné vyšší intelektuální úrovni je naprosto nepřijatelný. Naopak píšeme „1,5krát“ (takto bez mezery), 10metrový (pokud nedáme přednost elegantnějšímu „desetimetrový“ nebo „o délce 10 m“).

2.2. Matematické symboly a značky

Nejběžnější z nich jsou jistě rovněž všeobecně známé, pro méně běžné existují závazná doporučení (např. [1–4,15]). Opět tedy jenom upozornění na některé záludnosti a časté chyby:

- Pro symbol odečítání, mínus, se běžně používá divis (neboli rozdělovník), - , správné ale je použít určený symbol, – , nebo ho v případě nouze nahradit pomlčkou. Zvlášť výrazný je rozdíl, je-li znaménko umístěné v exponentu - divis tu vypadá jako vada papíru.
- Násobení lze označit znaménkem × (pozor, toto **není** malé písmeno „iks“!), násobící tečkou, · (pozor, je umístěná v **poloviční výšce písmen a je oddělena mezerami před i za symbolem**, jako každé matematické znaménko; není tedy identická s větnou tečkou, která je naopak na spodním účaří písmen a není před ní mezera, opravdu ne), nebo postačí řazení symbolů za sebou; např. při násobení čísel vyjádřených písmeny nebo ve složených jednotkách píšeme ab, $\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}$ – viz dále; pro součin čísel vyjádřených číslicemi je značka násobení, × nebo · , naopak povinná, píšeme $a \times 2$ nebo 2×2 . Určitě **není symbolem násobení hvězdička**, * , i když na klávesnici počítače či kalkulačky se tímto tlačítkem násobení provádí. (Symbol ∗ je znakem pro konvoluci funkcí, všimněte si opět odlišného umístění od počítačové hvězdičky * .)
- Dělení lze vyjádřit vodorovnou zlomkovou čarou (zlomkem), nebo šikmou zlomkovou čarou (/), nebo znaménkem : , které je opět odděleno mezerou před znaménkem i za ním.
- Rozlišujte prosím význam symbolů:
  - $=$ je rovno
  - $\equiv$ je identicky rovno
  - $\approx$, $\cong$ je přibližně rovno
  - $\doteq$, $\div$ je po zaokrouhlení rovno
  - $\sim$ je úměrné
  - $\hat{=}$ odpovídá
- Matematické značky se **vždy** oddělují mezerou před značkou i za ní. Správně tedy je např. $2a + b = c$ nebo $45 \times 3{,}25 \neq V$.
- Symboly matematických funkcí (log, ln, sin, cos) i symboly matematických operací (závorky, + , – , : , ×) se píší **zásadně a vždy** stojatým písmem, podobně i d jako symbol derivace, Σ jako symbol součtu, Δ jako symbol diference; ale pozor: *f* jako symbol obecné funkce je kurzívní. Podobně se píše vždy stojatě i symbol Ludolfova čísla π, Eulerova čísla e (základ přirozených logaritmů) a dalších – jsou to konstanty, nikoliv proměnné.
- Před symbolem funkce se **vždy** dělá mezera, za symbolem následuje argument, u derivací a diferencí bez mezery, jinak opět s mezerou, pokud není umístěn v závorce, a za ním je opět mezera. Příklady: $\log 2a$, $\cos \alpha$, $\sin^2 \alpha$, $2 f(x)$, $F(\partial/\partial k)$, $19x$, $a \cdot 1{,}14$,

y▫·▫½(x▫–▫1) – vytištěný výsledek pak vypadá takto: log 2a , cos α , sin^2 α , 2 $f(x)$, F ($\partial/\partial k$) , 19x , a · 1,14 , y · ½(x – 1). Ačkoliv se tato typografická pravidla zdají poměrně triviální, často se v nich chybuje, a přitom pro přehlednost (a **jednoznačnost**!) výsledného zápisu je jejich dodržení nezbytné.

2.3. Symboly jednotek

S platností od 1. 8. 1974 byla u nás normativně zavedena mezinárodní soustava jednotek označovaná symbolem SI[4–18]. Základní principy jsou poměrně jednoduché, postavené na vzájemně koherentním systému základních a odvozených jednotek, jejich násobků a dílů; kromě toho jsou do soustavy zařazeny i některé vedlejší jednotky, které lze používat trvale, a naopak jiné jednotky, dříve běžné, se zavedením soustavy SI staly nezákonné (**nelze je v kombinaci s SI používat**). Přesto je stále používání správných jednotek a jejich korektní zápis kupodivu i pro mnoho velmi erudovaných vědců problémem, ke kterému přistupují s nechutí, předem odhodláni „se nedat". („Na kalorie a atmosféry jsme přece zvyklí!" – a přitom to jsou nezákonné jednotky už téměř třicet let! Jak by asi dopadl při stejném přístupu přechod na euro – lidé přece také byli zvyklí na marky nebo franky!) V tomto textu není možné se pouštět do detailního výčtu, které jednotky lze používat, a které ne. Uvedeme jenom obecné zásady a některé nejčastější chyby:

- Zkratky jednotek jsou pevně určené a jakákoliv lidová tvořivost v této oblasti je nepřípustná. Normalizované značky jednotek se tedy nesmějí nahrazovat zkratkami, a to ani tehdy, když by se mohly zdát pro čtenáře jasnější. (Výjimkou by snad mohly být předepsané zkratky pro den, „d", a pro rok, „a", od latinského annum, které v mnohých oborech skutečně mohou čtenáře překvapit svou neobvyklostí; snad je vhodnější to tedy „nějak obejít", např. slovním vyjádřením.) Jakýkoliv přídavek ke značce jednotky, informující o zvláštní povaze veličiny nebo o způsobu jejího měření, je nesprávný.
- **Jednotka času je sekunda** (ne vteřina, to je dílčí jednotka úhlu) a její zkratka je „s" (nikoliv „sec" „sec.", „sek" nebo cokoliv jiného). Běžně užívané násobné jednotky jsou v tomto případě tvořeny výjimečně, tj. ne jako dekadické násobky: jsou to minuta (zkratka „min" – opět nikoliv „min." apod.) a hodina (zkratka „h" – nikoliv „hod" nebo „hod.").
- Vedlejší jednotkou objemu, povolenou k trvalému používání, je litr se značkou „l". Norma PŘIPOUŠTÍ jako alternativní značku i velké L – je sice v tisku významově zřetelnější než malé l, ale je méně běžná a také pozor na jednotnost.
- **Názvy** jednotek se píší vždy s malým počátečním písmenem (metr, kilogram, kelvin, ampér). **Zkratky** jednotek se píší **ZÁSADNĚ STOJATĚ, nezávisle na tom, jakým písmem je tištěn ostatní text**, a to s malým počátečním písmenem, jsou-li odvozeny od obecného názvu (m, kg), nebo s velkým počátečním písmenem, jsou-li odvozeny od vlastního jména (K, A).
- Pozor, správně je „kelvin" se značkou „K" pro termodynamickou teplotu a „Celsiův stupeň" se značkou „°C", pro Celsiovu teplotu. Název „stupeň Kelvina" nebo symbol „°K" jsou obludnosti.
- Symboly předpon pro tvoření násobků a dílů jednotek jsou rovněž pevně určeny[4–17]. Píší se rovněž stojatě a ke značce příslušné jednotky se připojují bez mezery. Pro dílčí jednotku 10^{-6} m je správný název mikrometr, μm, nikoliv mikron, se symbolem μ. Jednotka angström, se symbolem Å, pro délku 10^{-10} m, rovněž není již téměř 30 let přípustná.
- Mezi číslem a symbolem jednotky je **vždy** mezera. Platí to mj. i pro jednotku teploty °C: správně je 25▫°C, ne 25°C nebo 25°▫C (značka pro Celsiův stupeň je °C, bez mezery mezi kroužkem a písmenem C). Výjimkou je jednotka úhlu, °, která se píše těsně, např. 20°.
- Jednotky veličin složené ze symbolů několika jednotek lze psát dvěma způsoby – oba jsou správné, jenom mají určité výhody a nevýhody:
  - značky jednotlivých jednotek se mohou oddělovat znaménkem násobení (Pa▫·▫s, kg▫×▫m^2); jelikož ale znaménko musí být odděleno po obou stranách mezerami, celý výraz se tím prodlužuje a je obtížnější ho umístit na jeden řádek;
  - značky jednotek se oddělují pouze mezerou (Pa▫s, kg▫m^2) – tento zápis je vhodnější, přehlednější a kratší.

  Pro vyjádření složených jednotek se zápornými exponenty existují dva správné způsoby:
  - píší se jako zlomek, např. m/s – tento zápis vyhovuje v jednoduchých případech, u složitějších výrazů vyžaduje dodatečné závorky, např. J/(K▫kg), což celý zápis komplikuje;
  - se zápornými exponenty, např. J▫K^{-1}▫kg^{-1} – zápis je stručný, jednoznačný a je profesionálními typografy doporučován.
- Procenta, promile, ppm a ppb (kromě procent ovšem nejsou normou[4] výslovně doporučena) je možné chápat jako díly nejpřirozenější jednotky vůbec, totiž jednotky jedna (norma[4] definuje „%" jako „značku pro číslo 0,01"), a podle toho s nimi také zacházet. Z výše uvedeného vyplývá, že správný zápis údajů s procenty je **s mezerou**, např. „obsah 25▫%". Chceme-li ale vyjádřit „desetiprocentní roztok", napíšeme „10% roztok" (bez mezery) – je však lépe porušit výše uvedené pravidlo a psát „10%ní roztok", aby nemohlo dojít k omylu (lze snadno pochopit, že záměna pokynu „přidáme „10%ní H_2SO_4" za „přidáme „10▫% H_2SO_4" může mít fatální důsledky). K procentům se ještě vrátíme dále v textu.

2.4. Symboly veličin

Veličiny se označují jedním písmenem latinské nebo řecké abecedy. (Z toho vyplývá i nevhodnost symbolů typu EMS.) Zvláštním případem jsou tzv. podobnostní čísla (nazývají se také bezrozměrné parametry) – např. Reynoldsovo kritérium *Re*; mají značky složené ze dvou písmen a v součinu je nezbytné je oddělovat z obou stran mezerami.

Symboly běžných veličin jsou určeny zvyklostmi a existují i velmi rozsáhlá doporučení se seznamy doporučených symbolů (např.[4–17]). Není jistě možné se zde touto problematikou podrobně zabývat a uvedeme jen zcela obecné zásady a několik poznámek o veličinách, které patří v chemii k nejběžnějším:

- Zdá se být samozřejmostí, že v celém díle se pro danou veličinu používá stejný symbol (kéž by to tak opravdu vždy bylo!), a to symbol odpovídající příslušnému doporučení. Odchylky by měly být jenom výjimečné (např. pokud se v textu vyskytují dvě veličiny, pro které je doporučován stejný symbol; přitom symbol jiný než doporučovaný by měl být použit pro veličinu méně běžnou a musí být vždy velmi pečlivě zdůrazněn a vysvětlen) a určitě by to nemělo být v případě veličin, jejichž jednotky jsou jednotkami základními.
- Zdá se být rovněž samozřejmé, že všechny veličiny v rovnici je třeba označovat symboly – ve slušném odborném textu slova do rovnice nepatří. Jakmile je pro určitou veličinu potřeba uvádět matematický vztah, stojí za to, aby se pro ni použil nebo i zavedl symbol.
- Symboly fyzikálních veličin se obecně píší **vždy kurzívou** (a to i symboly označené písmeny řecké abecedy). Ve složitějších odborných textech se navíc rozlišují veličiny různého neskalárního charakteru (vektory, operátory, matice atd.) různými typy (řezy) písma. Pro běžnou potřebu pravděpodobně vystačíte s tímto:
  - pro **vektory** se používá kurzívní půltučné bezpatkové písmo (jako příklad fontu uveďme Arial, ***a, F, v***), nebo příslušný symbol označíme akcentem-šipkou ($\vec{a}, \vec{F}, \vec{v}$) – to je možná méně sofistikované, ale zcela správné, navíc asi i jednoznačnější a použitelné i při přepisu příslušného matematického vyjádření rukou;
  - pro **operátory** se používá kurzívní skriptové („psací“) písmo, nebo příslušný symbol označíme akcentem-stříškou ($\hat{H}$).
- Pro rozlišení významu symbolů se často používají indexy. Vhodné jsou dolní indexy nebo horní levé indexy, **horní pravé indexy jsou méně vhodné, protože obecně znamenají umocňování**. U indexů je nezbytné rozlišovat, zda odkazují k jiné veličině (nebo k průběžnému číslu či k souřadnici) – potom se pro index použije opět kurzívní symbol, jako pro příslušnou veličinu (např. j_x, j_y, c_p pro měrnou tepelnou kapacitu za konstantního tlaku p), nebo zda jsou zkratkou slovního či číselného označení – potom se píší stojatě (platí to pro veškeré číslice, např. a_1, symbol m pro molární veličiny, C_m, symbol r pro „relativní“, M_r, atd.).
- Standardní veličiny se označují HORNÍM indexem ° (např. $E°$ – je to **kroužek**, jako pro stupeň, nikoliv nula; symbol E^0 znamená „E na nultou“ – chceme-li napsat „E nula“, mělo by to vypadat takto: E_0). Veličiny odpovídající počátečnímu stavu se tedy naopak značí dolním indexem nula (E_0, V_0), nikoliv malé „o“.
- Zkratky slov (max, min) či označení fází (g, l, s, aq) se píší vždy stojatě, bez tečky na konci. Zkratku pro konstantu lze psát „konst.“, „konst“ i „const“ (takto, stojatě) a je také výjimkou z výše uvedeného zákazu slov v rovnicích – je přípustná i jako index u jiné veličiny, i jako člen v rovnici. Označíte-li ale konstantu obvyklým symbolem k nebo K, je tento symbol opět kurzívní.
- **Hmotnost** se značkou m a jednotkou kg je jednou ze základních veličin, na nichž je založena SI. Vzhledem k tomu a k velmi častému výskytu hmotnosti je vhodné symbol m vyhradit pro hmotnost a nepoužívat jej pro žádnou jinou veličinu, a naopak pro hmotnost nepoužívat žádný jiný symbol (např. w, který koliduje se symbolem hmotnostního zlomku a navíc nežádoucím způsobem navazuje na doby, kdy se místo hmotnosti říkalo váha – tedy anglicky weight, odtud symbol).
- Obdobně mezi základní veličiny patří **látkové množství**, se symbolem n a jednotkou mol. Připomeňme si, že mol je látkové množství soustavy obsahující tolik elementárních entit (které musí být specifikovány), kolik je atomů v 0,012 kg uhlíku ^{12}C – tento počet udává **Avogadrova konstanta** N_A (pozor, dosud běžně užívané označení „Avogadrovo číslo“ je nevhodné, vzhledem k tomu, že N_A má jednotku mol^{-1}). Ani symbol n tedy není nejvhodnější užívat v jiném významu, i když se tak zhusta děje – např. rovnice typu Ox + n e = Red jsou velmi běžné. Zcela určitě ale není přípustné veličinu se symbolem n nazývat „počet molů“ – pro délku by asi nikdo nepoužil název „počet metrů“, a je to totéž.
- S hmotností a látkovým množství souvisejí další, pro chemika velmi potřebné veličiny:
  - relativní atomová hmotnost, A_r, a relativní molekulová hmotnost, M_r, jsou podle definice údaje **relativní**, jsou to tedy čísla **bezrozměrná**; mezi biochemiky a molekulovými biology oblíbená jednotka „dalton“ je svou podstatou jenom jiným názvem pro jednotku jedna a jako taková je asi redundantní (proto ji norma[4] a jiné dokumenty zabývající se jednotkami SI nepovolují, doporučení IUPAC či IUPAP však tuto jednotku připouštějí);
  - molární hmotnost, se symbolem M, která vyjádřená v jednotkách g mol^{-1} má číselnou hodnotu shodnou s hodnotou M_r (potom M vyjadřuje hmotnost jednoho molu molekul), či s hodnotou A_r (potom M vyjadřuje hmotnost jednoho molu atomů).
- Denním chlebem chemika je vyjadřovat obsah látek. Slouží k tomu veličiny obecně označované jako koncentrace. V souladu s normou[12] je správné nazývat „koncentrací“ pouze veličinu, **která je vztažena na objem** (proto např. je správný termín „molalita“, nikoliv „molální koncentrace“ , protože jednotka je mol kg^{-1}). Přívlastkem se potom rozliší:
  - koncentrace hmotnostní (symbol c_g, jednotka kg m^{-3}, používá se spíše výjimečně,
  - koncentrace látková, asi nejčastěji používaná (symbol c, jednotka mol m^{-3}; běžně se této veličině říká „molární koncentrace“, což není úplně nejlepší, přívlastek „molární“ totiž naznačuje, že v jednotce je mol^{-1}, a zde je pravdou pravý opak; přesný termín by byl „koncentrace látkového množství“, ale

to je poměrně neohrabané)
  - koncentrace objemová (jednotka $m^3\ m^{-3}$ – jelikož po vykrácení je vlastně bezrozměrná, je identická s objemovým zlomkem φ, viz dále).
- **Aktivita**, symbol *a*, je bezrozměrná, stejně jako často používaná koncentrace typu [AB] – je to vlastně zkratka, vyjadřujícími **relativní** (tj. bezrozměrnou, protože vztaženou na standardní koncentraci $c = 1\ mol\ l^{-1}$) rovnovážnou látkovou koncentraci částice, jejíž vzorec je uveden. V ideálním případě je hodnota [AB] číselně shodná s příslušnou aktivitou.
- Procenta, promile, ppm a ppb se užívají pro vyjádření **podílů** či **zlomků** (molárních *x*, hmotnostních *w* či objemových φ) a jak již bylo uvedeno, jsou to vlastně dílčí jednotky základní jednotky jedna. Vyjádříme-li obsah látky v procentech, je nevhodné tuto veličinu nazývat „koncentrace“ (byť s jakýmkoliv přívlastkem). Skutečnost, že hmotnostní podíl dané látky je 25 %, lze vyjádřit zápisem $w = 0{,}25 = 25$ % (kde *w* je symbol hmotnostního zlomku).
- Na závěr ještě o velmi běžném způsobu vyjadřování koncentrace: Pro roztok HCl o koncentraci $1\ mol\ l^{-1}$ se běžně užívá zápis „0,1M-HCl“ (obdobně pro molalitu se někdy používá např. „1m-HCl“) – takto, jak je to zapsáno, to je SPRÁVNĚ, za předpokladu, že celý výraz chápeme (a definujeme!) jako **zkratku**; jako zkratka se tedy celý výraz píše **zásadně bez mezer** a lze ho použít **pouze v kombinaci s chemickým vzorcem**. Zápis 0,1mM-HCl je nevhodný, zápis $c = 0{,}1$M je zcela nesprávný. Symbol M už vůbec nelze používat ve vyjádření jednotek v kombinaci s jakýmikoliv jinými zkratkami jednotek.

3. Chemické názvy a vzorce

Názvosloví anorganických i organických sloučenin, které bylo vypracováno v souladu s pravidly IUPAC[19–21], je u nás snad již do značné míry přijaté (asi lépe než jednotky SI, o kterých bylo pojednáno výše). Zde není místo se věnovat jeho pravidlům, snad tedy jen několik pravopisných a typografických zásad:

- V názvech chemických prvků a sloučenin (ale **jenom v nich**, v obecných slovech jsou mnohdy přípustné oba způsoby pravopisu a často se dává přednost pravopisu „progresivnímu“, celulosa se tedy vyrábí v celulózkách) se vždy používá „tradiční“ pravopis, který obecně „vrací pravopis slova k tomu, z čeho vzniklo“ [22]:
  - tam, kde bylo v řečtině „tau“, je „t“, tam kde bylo „théta“, je „th“ (methyl-, thiol, tyrosin, thallium atd.), ale tam, kde bylo „fi“, je „f“, nikoliv „ph“, jako v angličtině (fosfo, ne „phospho“);
  - dodržuje se původní psaní zdvojených souhlásek (allyl-, pyrrol);
  - závazné koncovky jsou „-osa“, „-osid“ a „-asa“ (ale i „-som“, je odvozen od řeckého „soma“, srovn. „somatologie“, a to „s“ se má i vyslovovat; může se tedy psát „lysosom“ i „lyzosom“, ale nikdy „lysozom“).
  - prosazuje se odklon od zbytečného psaní dlouhých samohlásek (má být např. „ozon“, „chlor“) a zbytečné záměny -z- místo -s- (správně je „arsen“).

  Pravidla pravopisu (Pravidla českého pravopisu, Academia, Praha 1998, Slovník spisovné češtiny, Academia, Praha 1994, Akademický slovník cizích slov, Academia, Praha 1997) připouštějí tento pravopis „v odborných textech“ – toto rozlišení je ale poměrně vágní a doporučuji proto jako jednoznačnější zmíněné kritérium „v názvech chemických prvků a sloučenin“. Nechceme-li se vyřadit z mezinárodního odborného společenství, je třeba uvedená pravidla a zásady respektovat, a to i v ostatních oborech, kde se chemická nomenklatura přejímá (biologie, medicína, mineralogie atd.).
- Názvy organických sloučenin se v češtině zpravidla píší dohromady (s výjimkou kyselin apod.), jako jedno slovo, bez mezer. Pro oddělení částí názvu lze v případě potřeby použít závorku či divis (typografové říkají divisu též spojovník nebo rozdělovník), např. bis(2-chlorethyl)ether, cyklohexanon-oxim, ale **vždy bez mezer**. Estery se rovněž píší s rozdělovníkem. V jiných jazycích mohou být pravidla odlišná, pozor např. na značné rozdíly v angličtině.
- Vzorce chemických sloučenin a značky chemických prvků se píší **VŽDY stojatě (tj. i v kurzívním textu, např. v nadpisu)**. Půltučné písmo je přípustné.
- Poloha indexů u značek prvků je pevně předepsaná, ${}^{A}_{Z}\mathrm{E}^{z}_{v}$, kde *A* je nukleonové (hmotnostní) číslo, *Z* je protonové (atomové) číslo, *z* je označení náboje, stavu ionizace či excitace a *v* je počet atomů v molekule.
- Číselné indexy udávající počty atomů ve vzorcích se dnes často nahrazují číslicí v řádku (útlocitnější osoby dají číslici alespoň do závorek). Smiřme se s touto nedokonalostí opravdu jenom tam, kde není jiné pomoci, např. polích databází (i GA ČR bohužel takovou má!), a vyhněme se jí tam, kde je to jenom lenost.
- Symboly označující částice (proton p, elektron e atd.) se píší stojatě, stejně jako symboly hladin a slupek (K, L, π atd. – proto např. se píše v termínu π-elektrony, nebo elektrony π stojaté π).
- Lokanty *o*-, *m*-, *p*-, *N*-, *O*-, *S*- apod. pro označení polohy substituentů se píší kurzivou podobně jako stereodeskriptory (*cis*, *trans*, *meso*, *E*, *Z*, *R*, *S, P, M*) a *sek*-, *terc*-. Předpony bis-, tris-, cyklo-, iso- jsou však vždy stojatě.
- Ve vzorcích sloučenin se píší značky prvků vedle sebe bez mezer (toto poměrně triviální konstatování platí i u adičních sloučenin, např. $CuSO_4.5H_2O$), v chemických rovnicích se ale mezi číselným koeficientem a vzorcem **vždy** vynechává mezera.

$$H_2 = 2\,H^+ + e^-$$

4. Umístění v textu

Obecně platí, že matematické vztahy či chemické rovnice se umísťují na zvláštní řádek, matematické výrazy a chemické vzorce do řádků textu. Toto pravidlo je však poměrně volné, není důvod nenechat jednoduchou rovnici v řádcích textu, nebo neumístit složitý výraz či chemický vzorec na zvláštní řádek. Vodítkem by mohlo být hledisko estetické: Jakmile je vyjádření tak „objemné“ (např. je to zlomek), že by se kvůli němu „rozpálila“ mezera mezi řádky, působí to neupraveně a je-li takových míst v odstavci více, velmi to zhorší plynulost čtení. Proto, chceme-li už dát matematické vyjádření do řádků textu, je lépe nahradit ve zlomcích vodorovné zlomkové čáry šikmými, zjednodušit psaní indexů nebo použít jiná zjednodušení. Uveďme několik příkladů:

píšeme $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ místo $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$

$k_\mathrm{A}(\mathrm{CH_3COOH}, 25\ ^\circ\mathrm{C})$ místo $(k_\mathrm{A})^{25\ ^\circ\mathrm{C}}_{\mathrm{CH_3COOH}}$

$\exp(-E/RT)$ místo $\mathrm{e}^{-E/RT}$

Chemické vzorce nebývá problém psát v „jednořádkové“ podobě, jenom to někdy zhorší přehlednost a ztratí se část předávané informace.

Rovnice na zvláštním řádku pak mohou být orientovány buď na střed, nebo zleva, odsazené na odstavcovou zarážku. Rozhoduje pouze estetické cítění autora nebo požadavky editora. Nezbytná je opět jednotná úprava v celém díle. Pozor na to, že je-li pod sebou umístěno několik matematických vztahů, musí být rovnítka pod sebou (což se snáze docílí při zarovnání rovnic „zleva“). Čísla rovnic se umísťují k pravému okraji sazby, mohou být v závorkách.

Jestliže je třeba rovnici rozdělit do více řádků, potom zásadně píšeme rovnítka pod sebe (levou stranu rovnice není nutné opakovat), např.

$$\Delta m = 285\ 840/300\ 000\ 000^2 =$$
$$= 3{,}18 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{kg} = 3{,}18 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{g}$$

Pokud je rovnice sama dlouhá a je třeba ji rozdělit na dva řádky, lze tak učinit u znamének plus či mínus, jen v naprosté krizi u znaménka násobení. Příslušné znaménko, kterým první řádek končí (=, +, –), se vždy musí opakovat na začátku řádku následujícího (opět rozdíl proti angličtině, která toto základní typografické pravidlo nemá a znaménko se neopakuje). Podobně opakujeme spojovník, u kterého jsme řádek přerušili, abychom ho odlišili od rozdělení slova.

Všimněme si však jiné věci: Symboly v rovnici je pochopitelně nezbytné řádně vysvětlit, ať již bezprostředně v kontextu s rovnicí, nebo v souhrnném seznamu symbolů. To je jasné. Je však správné v textu za názvem veličiny uvádět jednotky? V samostatném seznamu symbolů je situace poněkud odlišná, tam je uvedení základních jednotek pro příslušnou veličinu velkým přínosem. I v textu, jestliže napíšeme např. „kde G_m je molární Gibbsova energie, která se udává v J $\mathrm{mol^{-1}}$“, je to v pořádku. Ale velmi podobný zápis „kde G_m je molární Gibbsova energie v J $\mathrm{mol^{-1}}$“ staví rovnici, ke které se vztahuje, do pozice **rovnice číselných hodnot** (srovn. část 2) – a to není vždy pravda! Naproti tomu jestliže uváděná rovnice opravdu rovnicí číselných hodnot je, je **nezbytné v kontextu s rovnicí příslušné jednotky uvést**. Dovolte příklad: Napíše-li se známá Nernstova rovnice ve tvaru

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}$$

je nezbytné výslovně uvést, že platí **pouze** pro potenciál ve voltech a při 25 °C (faktor 0,059 vznikl vyčíslením konstant, R = 8,314 J $\mathrm{mol^{-1}\ K^{-1}}$ a F = 96 484 C $\mathrm{mol^{-1}}$ a teploty 298 K = 25 °C a navíc zahrnuje přepočítávací faktor přirozeného logaritmu na dekadický – měl by se vlastně psát „0,059 V“ ; z důvodů konzistentnosti jednotek tedy i potenciál **vyjde ve voltech**).

5. Tabulky a grafy

Přehledné a úsporné sestavení dat do tabulky vyžaduje zkušenosti a někdy i dost trpělivé práce. Nejprve alespoň několik jednoduchých typografických pravidel.

Bývá zvykem text v záhlaví sloupců tabulky zarovnávat na střed, v záhlaví řádků zleva a v jednotlivých polích tabulky na střed nebo zleva, nedělit slova. Čísla v polích tabulky se zarovnávají zprava, pod sebou příslušné číselné řády. Optimální je, je-li tabulka celkově stejně široká jako řádky textu. **V tabulce nesmí být prázdné pole** (musí v něm být alespoň pomlčka; nula v poli tabulky znamená, že nulová hodnota byla experimentálně nalezena). Text v hlavičkách sloupců zpravidla začíná velkým písmenem, text v hlavičkách řádků malým nebo velkým, ale jednotně v celé tabulce, text v jednotlivých polích tabulky vždy malým (nemá-li vyslovený charakter vět – pak to ale opět musí být ve všech polích).

Soustřeďme se však na matematickou otázku: Jak psát symboly veličin a jejich jednotky v záhlaví? Pro vztah mezi veličinou x, její číselnou hodnotou a jednotkou platí vztah

$$x = \{x\} \cdot [x],$$

kde $[x]$ je obecný symbol jednotky veličiny x (např. obecný symbol délky je $[L]$) a $\{x\}$ je číselná hodnota této veličiny ve zvolených jednotkách (obecný symbol číselné hodnoty je značka příslušné veličiny ve složených závorkách, např. zápis „$\{l\}_\mathrm{m} = 6$“ znamená „číselná hodnota délky vyjádřené v metrech je šest“). Z prostých algebraických zákonitostí je zřejmé, že číselnou hodnotu veličiny je možné vyjádřit jako poměr veličiny a její jednotky, např. $l/\mathrm{m} = 6$. V polích tabulky uvádíme právě tyto číselné hodnoty x (resp. na osách grafu je odečítáme) a napíšeme-li tedy do záhlaví sloupce (nebo k ose grafu) např. l/m, je vše v dokonalém pořádku. Kupodivu se však s tímto elegantním, přehledným a jednoznačným způsobem zápisu setkáváme spíše výjimečně a mnohem běžnější je uvádění

jednotek v závorkách, nebo oddělených od symbolu veličiny čárkou. Kulaté závorky nejsou špatně, zápis typu „*m*, kg“ také ne – jenom tímto způsobem zápisu rezignujete na precizní matematickou formulaci. Jednotka ale **nesmí být v lomených (hranatých) závorkách** z důvodů, které byly objasněny výše. Můžete napsat [*m*] = kg, ale nikdy *m* [kg].

Je ale ještě jeden problém: Čísla uváděná v polích tabulky nebo na osách grafu by totiž měla být, pokud je to možné, v rozmezí řádů 10^{-1} až 10^{3} (tedy 0,1 až 999) – je to pro snazší orientaci čtenáře. Aby se toho docílilo, používají se právě různé násobné a dílčí jednotky. Někdy ale vhodnou dílčí jednotku nemůžete či nechcete použít a potřebujete uvádět hodnoty např. v řádu $x \cdot 10^{-8}$ m. Napišme si zase rovnici pro délku d a obecné číslo x:

$d = x \cdot 10^{-8}$ m

Její matematickou úpravou dostaneme $x = d/10^{-8}$ m, nebo $x = d \cdot 10^{8}$/m. Souhlasíte? Ať však napíšete do záhlaví sloupce či k ose grafu „d /10^{-8} m“, nebo „$d \cdot 10^{8}$/m“, stejně může být čtenář na rozpacích, zda je délka řádově setiny mikrometru, nebo desetitisíce kilometrů (zvolený příklad je záměrně velmi jednoduchý, tohle by asi každý snadno uhádl, ale ne vždy je situace tak průhledně logická). Jelikož ale ani při zápisu pomocí závorek či s čárkou není výsledek o nic jednoznačnější, je asi lépe se podobným „pastičkám“ vyhýbat a vznikne-li taková situace, raději porušit pravidlo „čísel od 0,1 do 999“ a psát v uvedeném příkladu raději např. „0,02 mm“ (a samozřejmě se nabízí i zápis „20 nm“, právě proto jsou doporučené předpony pro tvoření dílčích a násobných jednotek odstupňovány po třech řádech).

Pozor i na jinou záludnost, na formulace typu: *„c* je dosazováno v jednotkách [ppm · 10^{-6}]“; pravda je asi jiná: obsah látky, vyjádřený jako hmotnostní zlomek, má hodnoty řádu 10^{-6}, a proto lze pro jeho vyjádření s výhodou použít dílčí jednotku ppm – platí např. $c = 2 \cdot 10^{-6} = 2$ ppm (správně by se pro označení této veličiny ovšem neměl použít symbol koncentrace *c*, ale symbol hmotnostního zlomku *w*, a taky ty hranaté závorky jsou špatně).

6. A co na závěr

Předložený text se čtenářům asi nebude líbit. Je dlouhý, samý imperativ, samé formální „maličkosti“. Kdo si je má pamatovat, kdo to má hlídat a vůbec: Nejdůležitější je přece obsah! A moderní doba ... A jazyk a formální úprava stejně upadá ... A v prestižních anglických časopisech to taky bývá ...

A navíc: Kromě norem a citovaných „typografických zvyklostí“, která ani normou nejsou, existují i různá odborná doporučení, např. vědecké a odborné termíny příslušných vědních oborů kodifikují mezinárodní unie, např. Mezinárodní unie pro čistou a aplikovanou chemii (IUPAC), Mezinárodní unie pro fyziku (IUPAP), Mezinárodní unie pro biochemii a molekulární biologii (IUBMB) a řada dalších Tato doporučení se ne vždy zcela shodují spolu navzájem i s doporučeními v normách – a pro co pak se má chudák autor rozhodnout?

Je ale opravdu nutné se předem smiřovat s nedokonalostí? Nestojí vaše dozajista pečlivá experimentální a autorská práce za trochu péče i po formální stránce? V těch „tolerantnějších“ časopisech přijmou článek s atmosférami nebo podobnými formálními kazy na kráse ne proto, že by si mysleli, že je to v pořádku, ale proto, že je odborně kvalitní – a atmosféry možná vymýtí redaktor, má-li časopis ještě jakého, nebo je autorovi vytkne lektor, je-li dost pečlivý. Nu, a je-li formálních nedostatků mnoho ...

Normy ani názvoslovná doporučení nejsou POVINNÉ – za nedodržení normy vás nezavřou. Ale jsou to **doporučení**! A podobně jako dodržujeme správný pravopis, abychom nebyli pokládáni za nevzdělance, je nebo by mělo být též respektování různých norem a pravidel věcí profesionální cti jak autorů, tak redaktorů. Jistě také žádný předpis nebo norma nemůže zachytit všechny speciální případy – postačí však řídit se duchem příslušného doporučení, na jeho základě extrapolovat pro danou situaci a nezbytné odchylky řádně vysvětlit.

LITERATURA

1. Bartsch H. J.: *Matematické vzorce*. SNTL, Praha 1983.
2. Pistorius V.: *Jak se dělá kniha*. Paseka, Litomyšl 2003.
3. Kočička P., Blažek F.: *Praktická typografie*. Computer Press, Brno 2000.
4. ČSN ISO 31-0: *Veličiny a jednotky. Část 0: Všeobecné zásady*. ČNI, Praha 1994.
5. ČSN ISO 31-1: *Veličiny a jednotky. Část 1: Prostor a čas*. ČNI, Praha 1994.
6. ČSN ISO 31-2: *Veličiny a jednotky. Část 2: Periodické a příbuzné jevy*. ČNI, Praha 1994.
7. ČSN ISO 31-3: *Veličiny a jednotky. Část 3: Mechanika*. ČNI, Praha 1994.
8. ČSN ISO 31-4: *Veličiny a jednotky. Část 4: Teplo*. ČNI, Praha 1994.
9. ČSN ISO 31-5: *Veličiny a jednotky. Část 5: Elektřina a magnetismus*. ČNI, Praha 1995.
10. ČSN ISO 31-6: *Veličiny a jednotky. Část 6: Světlo a příbuzná elektromagnetická záření*. ČNI, Praha 1995.
11. ČSN ISO 31-7: *Veličiny a jednotky. Část 7: Akustika*. ČNI, Praha 1995.
12. ČSN ISO 31-8: *Veličiny a jednotky. Část 8: Fyzikální chemie a molekulová fyzika*. ČNI, Praha 1996.
13. ČSN ISO 31-9: *Veličiny a jednotky. Část 9: Atomová a jaderná fyzika*. ČNI, Praha 1996.
14. ČSN ISO 31-10: *Veličiny a jednotky. Část 10: Jaderné reakce a ionizující záření*. ČNI, Praha 1996.
15. ČSN ISO 31-11: *Veličiny a jednotky. Část 11: Matematické znaky a značky používané ve fyzikálních vědách a v technice*. ČNI, Praha 1999.
16. ČSN ISO 31-12: *Veličiny a jednotky. Část 12: Podobnostní čísla*. ČNI, Praha 1998.
17. ČSN ISO 31-13: *Veličiny a jednotky. Část 13: Fyzika*

pevných látek. ČNI, Praha 1997.
18. ČSN 01 1300: *Zákonné měrové jednotky*. ÚNM, Praha 1976.
19. Klikorka J., Hanzlík J., (Ed.): *Názvosloví anorganické chemie*. Pravidla k roku 1985, vypracováno českou komisí pro názvosloví anorganické chemie. Academia, Praha 1987.
20. Bláha K., Ferles M., Staněk J. a kol.: *Nomenklatura organické chemie*. Academia, Praha 1985.
21. *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC*. Academia, Praha 2000.
22. Duchoň J., Kahovec J., Kotyk A., Oliva K.: Chem. Listy *98,* 943 (2004).

Plán odborných akcí v roce 2005

pořádaných nebo spolupořádaných pracovišti Univerzity Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Aplikace environmentálního účetnictví na mikroekonomické a makroekonomické úrovni v podmínkách ČR*, *květen 2005

Celorepublikový workshop zaměřený na problematiku environmentálního účetnictví. Na workshopu budou prezentovány výsledky projektu výzkumu a vývoje Aplikace environmentálního účetnictví na mikroekonomické a makroekonomické úrovni v podmínkách ČR.
Kontaktní osoba: Ing. Jaroslava Hyršlová, Ph.D., e-mail: jaroslava.hyrslova@upce.cz

XXXVI. Mezinárodní konference o nátěrových hmotách – KHN 2005, 23.–25. května 2005

Mezinárodní konference o nátěrových hmotách.
Kontaktní osoba: doc. Ing. Petr Kalenda, CSc., e-mail: petr.kalenda@upce.cz

27. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář, *23. – 27. května 2005*

Konference o termické analýze a kalorimetrii s dlouholetou tradicí. Hlavním tématem je použití metod termické analýzy v různých oblastech výzkumu a jejich aplikace v praxi.
Kontaktní osoba: Ing. Eva Černošková, CSc., e-mail: eva.cernoskova@upce.cz

TEXCHEM 2005, 24. – 25. května 2005

Seminář odborníků z řad technologů výrobních závodů a techniků z oboru.
Kontaktní osoba: doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc., Ivana Tlustá, e-mail: stchk@upce.cz

X – rays days, červen 2005

Jedná se o jednodenní pracovní seminář, na kterém budou jeho účastníci seznámeni s novými metodami a novinkami v přístrojovém vybavení v rentgenfluorescenční analýze.
Kontaktní osoba: Ing. Tomáš Černohorský, CSc., e-mail: tomas.cernohorsky@upce.cz

EKOMA 2005, 29. – 30. června 2005

Mezinárodní konference zaměřená na změny v podnikové ekonomice a managementu v globálním tržním prostředí.
Kontaktní osoba: doc. Ing. Hana Lošťáková, CSc., e-mail: hana.lostakova@upce.cz

Summer school of colorants and their application, červenec 2005

Jednotýdenní setkání učitelů a studentů (Ms, PhD), kteří pracují v oblasti syntézy kolorantů a jejich aplikace z univerzit, které s Katedrou technologie organických látek spolupracují na projektech EUREKA a SOKRATES/ERASMUS (Universidade do Minho, University of Leeds), kde metodou přednášek všech zúčastněných (i studentů) dojde ke sladění výzkumných a pedagogických aktivit.
Kontaktní osoba: doc. Ing. Radim Hrdina, CSc., e-mail: radim.hrdina@upce.cz

Škola HPLC/MS – 3. ročník, 30. srpna – 4. září 2005

Další ročník školy HPLC/MS se bude konat v prostředí Českého Švýcarska za účasti předních českých i zahraničních lektorů a bude zaměřen zejména na interpretaci hmotnostních spekter.
Kontaktní osoba: doc. Ing. Michal Holčapek, Ph.D., e-mail: michal.holcapek@upce.cz

KRYSTALOVÁ MŘÍŽKA – CO S NÍ?

BOHUMIL KRATOCHVÍL

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

Došlo 12.11.04, přijato 24.3.05

Klíčová slova: krystalová mřížka, prostorová mřížka, krystalová struktura

Úvod

K napsání tohoto příspěvku mě nedávno inspiroval prof. Zdeněk Samec při jedné diskusi na Vědecké radě Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha. Pojem „krystalová mřížka“ se v nesprávných souvislostech objevuje často, a to nejenom v rukopisech autorů publikujících v Chemických listech. Ne, že bych byl tak naivní a myslel si, že od okamžiku uveřejnění tohoto příspěvku začnou všichni autoři používat pojmy „mřížka“ a „struktura“ správně, a omyl bude jednou provždy vyřízen. Navíc tato nomenklaturní chyba není jen českou specialitou, ale „crystal lattice“ je bohužel celosvětovým nešvarem. Zvyk je železná košile a jednou, byť nesprávně, vžitý pojem se jen velmi obtížně vykořeňuje. Pojem „mřížka“, v souvislosti s vnitřní stavbou krystalů, poprvé zavedli krystalografové. V zájmu objektivity je třeba přiznat, že obsah tohoto pojmu se vyvíjel, až získal dnešní přesnou definici (viz dále). Dnešní ustálená definice „mřížky“ by však měla být i širší chemickou obcí respektována a nepřekrucována.

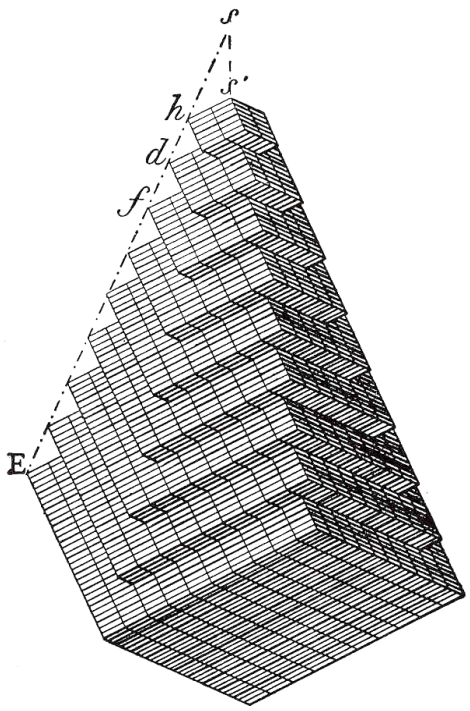
Na téma „krystalová mřížka“ jsem už jeden článek do Chemických listů napsal[1], ale už tak dávno, že si dovolím znovu uvést celou věc na správnou míru, stručněji a snad výstižněji než tenkrát.

Krystal a RTG difrakce

Počátek uvedeného zmatení pojmů je samozřejmě třeba hledat v historii. Slovo krystal pochází ze starořeckého *krystalos* = kus ledu, z kmene *kryos* = mráz. Staří Řekové tak nazývali křišťál (čirá odrůda křemene), protože se domnívali, že je to navěky zkamenělý led. Časem se pojem krystal rozšířil i na ostatní minerály pravidelných geometrických tvarů s lesklými plochami.

Mnohem později se badatelé začali zamýšlet nad vnitřním uspořádáním krystalů. Prvním byl René Just Haüy, který v roce 1784 popsal vnější tvar krystalů jako důsledek jejich vnitřní stavby (Essai ď une théorie sur la structure des cristaux). Haüyovy „molécules intégrantes“ byly vlastně nepatrné cihličky (dnes elementární buňky), jejichž různým poskládáním vznikaly různé krystalové tvary (obr. 1). Tak se poprvé objevil zárodek myšlenky prostorové mřížky, ač Haüy tento pojem výslovně nepoužil. Dalším mezníkem ve vývoji pojmu „mřížka“ byl rok 1850 (62 let před prvním experimentem odhalujícím vnitřní strukturu krystalů), kdy Auguste Bravais publikoval teoretickou práci: Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace[2]. Tato práce je považována za první přesnou formulaci mřížkové koncepce v krystalografii. Bravais geometricky odvodil, že body mohou být v prostoru, vzhledem k symetrii, rozmístěny pouze 14 způsoby. Další pokrok a rozpracování mřížkové koncepce je spojeno se jmény pánů Weisse, Whewella, Grassmanna, Seebera, Millera, Hessela, Kupffera, Neumanna, Frankenheima, Fjodorova, Schönfliese, Barlowa, Sohnckeho, Gadolina a Grotha a bylo by neslušné je nezmínit.

Postupně se dostáváme k prvnímu experimentu na krystalové struktuře. Píše se rok 1912. Na scénu vstupuje šlechtic Max Theodor Felix von Laue se svými asistenty W. Friedrichem a P. Knippingem. O co tenkrát šlo? Nedávno předtím, v roce 1895, objevil Wilhelm Konrad Röntgen svoje slavné paprsky, o kterých se stále nevědělo, zda jsou povahy vlnové nebo korpuskulární. Laue[3] se z prací Arnolda Sommerfelda poučil, že RTG záření by mělo mít střední vlnovou délku řádu 1 Å, a geniálně ho napadlo (po diskusi s P. P. Ewaldem), že pokud jsou rentgenové paprsky vlny, tak jejich vlnová délka by měla být řádově shodná s předpokládanými vzdálenostmi dotýkajících se rovnoběžnostěnů obsazených atomy – viz Haüyova představa. Lépe řečeno se vzdálenostmi rozptylujících center (atomů) v krystalu. Při ozáření krystalu RTG paprsky by tedy mělo dojít k ustálenému difrakčnímu jevu, protože difrakční systém bude v tomto případě dostatečně



Obr. 1. **Haüyova představa vnitřní stavby krystalů**

jemný. Krystal by se tedy vůči RTG paprskům měl chovat jako difrakční mřížka, stejně jako viditelné světlo difraktuje na rytých optických mřížkách (deska z reflektujícího materiálu, do níž jsou velmi přesně vyryty identické ekvidistantní vrypy). Jev optické difrakce byl znám již od dob Leonarda da Vinciho a vysvětlen Augustinem Jeanem Fresnelem v roce 1818.

Laueho hypotézu úspěšně experimentálně potvrdili Friedrich a Knipping na krystalu sulfidu zinečnatého. Po ozáření se na vyvolané fotografické desce umístěné za krystalem objevila soustava pravidelně uspořádaných difrakčních skvrn (difrakční obraz), zobrazující vnitřní symetrii krystalu. Doplňme pouze, že difrakční obraz je výsledkem násobného interferenčního jevu RTG paprsků rozptýlených na krystalu, kdy rozptýlená energie se zesílí pouze v určitých směrech.

A tím jsme se dostali k jádru věci: **analogií optické mřížky je krystalová mřížka**. Nekrystalografové si to tak přebrali a bohužel krystalografové jim k tomu nechtěně nahráli. Od dob Laueho je tedy „krystalová mřížka“ používána nekrystalografy jako výstižné označení pro vnitřní strukturu krystalů. Obsah těchto pojmů se však v krystalografii vyvíjel jinak.

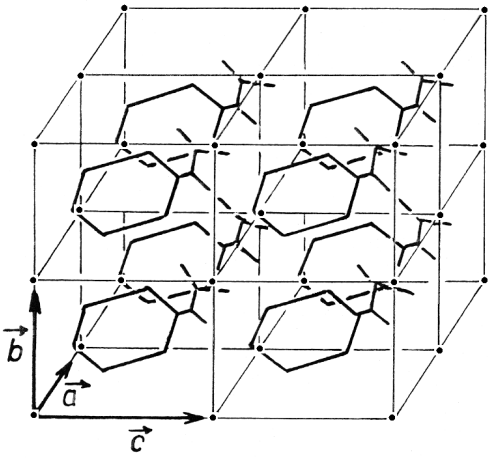
Prostorová mřížka a krystalová struktura

Bravais vymezil pojmu „prostorová mřížka“ pravidelné uspořádání bodů v prostoru. Definitoricky řečeno, prostorová mřížka je množina bodů, z nichž každý má stejné a stejně orientované okolí. Takových množin, které tuto definici vzhledem k možné symetrii splňují, je pouze 14 (14 Bravaisových mřížek).

Fyzikální realitou je krystalová struktura. V nultém přiblížení hovoříme o tzv. ideální krystalové struktuře (ideálním krystalu), která je nekonečná a trojrozměrně periodická. Abychom si zjednodušili popis ideální krystalové struktury, zavedeme pojem „hmotné báze“, jako nejjednoduššího strukturního motivu pro danou strukturu. Hmotnou bází je např. jeden atom (u krystalů kovů), skupina atomů, molekula, několik molekul, až např. 10^5 atomů (u krystalů biomakromolekul). Pravidelným trojrozměrným a nekonečným opakováním hmotné báze vybudujeme ideální krystalovou strukturu. Při popisu geometrie ideální krystalové struktury aproximujeme hmotnou bázi jedním mřížkovým bodem neboli uzlem. Myšlenkovou abstrakcí lze tedy ideální krystalovou strukturu rozložit na prostorovou mřížku, kde každý uzel reprezentuje jednu hmotnou bázi, vždy stejně orientovanou (obr. 2)

ideální krystalová struktura = prostorová mřížka + hmotná báze.

V prostorové mřížce jsou všechny uzly ekvivalentní a z každého můžeme vést množinu translačních vektorů. Z této množiny stačí, pro jednoznačný popis prostorové mřížky a tudíž i ideální krystalové struktury, vybrat tři nekomplanární základní vektory ***a, b, c***, tzv. základní translace, které určují tvar základního rovnoběžnostěnu – elementární buňky.



Obr. 2. **Krystalová struktura (trojrozměrné uspořádání molekul) a přes ní přeložená prostorová mřížka (abstraktní množina bodů);** každý bod (uzel) reprezentuje jednu molekulu

Pojem „elementární buňky“ je již každému znám a nemá cenu pokračovat ve vysvětlování základů krystalografie[4]. Vraťme se však k meritu věci. Pro krystalografy je fyzikální realitou krystalová struktura, zatímco prostorová mřížka je myšlenkovou abstrakcí. V této souvislosti pojem „krystalová mřížka“ nemá krystalografické vysvětlení. Nekrystalografové, houfně používající spojení „krystalová mřížka“, tím zajisté myslí „krystalovou strukturu“. A to je vše, co jsem chtěl napsat.

Omlouvám se všem čtenářům, na které by tento článek snad dělal dojem poučování nebo vyvyšování krystalografů nad ostatní chemickou komunitou. Pouze si hájíme pojmovou čistotu svého teritoria.

Tato práce byla podpořena fondem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy MSM 6046137302.

LITERATURA

1. Kratochvíl B.: Chem. Listy *74*, 1009 (1980).
2. Bravais A.: J. École Polytech. (Paris) *19*, 1 (1850).
3. Laue M. von, v knize: *International Tables for X-Ray Crystallography*, (Henry N., Lonsdale K., ed.), Vol. I., str. 1. The Kynoch Press, Birmingham 1952.
4. Hammond Ch.: *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 2. vyd. Oxford University Press, New York 2001.

B. Kratochvíl *(Department of Solid State Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague):* **Crystal Lattice – What with it?**

The article is aimed at eliminating the years-long incorrect interpretation of the term „crystal lattice“ in chemistry. The difference between terms „crystal structure“ and „space lattice“ in Bravais's concept is explained.

DISKUSE

Několik poznámek k výuce chemie

Uvítal jsem krátkou informaci Lubala a Havela týkající se výuky základů chemických rovnováh výpočetním programem SolEq (IUPAC) uveřejněnou v prvním čísle Chemických Listů 2005 v oddílu Výuka chemie. V této informaci je sice podán rozsáhlý přehled literatury z oboru analytické chemie zabývající se touto otázkou, avšak podle mého názoru byly poněkud zanedbány obory, kde již po velmi dlouhou dobu, v podstatě od poloviny minulého století, je speciační analýza poměrně běžnou součástí řešení různých výzkumných a provozních problémů a je k dispozici řada výpočetních programů pro řešení chemických rovnováh. Kromě toho v některých oborech jsou přednášky a semináře z aplikace chemických rovnováh již delší dobu součástí výuky na některých vysokých školách. Proto bych chtěl z historického hlediska chybějící údaje doplnit.

Za klasický přístup lze považovat knihu Garrelse a Christa[1] zabývající se aplikací řešení chemických rovnováh v podzemních vodách. V České republice prosazoval tento přístup Pačes[2]. Důvod, proč právě v hydrogeochemii a hydrogeologii má výpočet speciace prvků takový význam, spočívá v tom, že jedině podrobným řešením chemických rovnováh lze získat správnou představu o tom, které minerály se budou za daných podmínek z vody vylučovat nebo naopak rozpouštět, za jakých podmínek může dojít ke kolmataci vrtů apod. Tím byla v podstatě poprvé z praktického hlediska narušena primitivní představa, že v roztocích jsou přítomné převážně jen jednoduché kationty a anionty. Dále se ukázalo, že toxicita některých kovů na vodní organismy závisí především na koncentraci jednoduchých iontů, nikoli na koncentraci komplexních forem. V tomto směru měla zásadní význam učebnice hydrochemie Stumma a Morgana[3], která vyšla celkem ve třech vydáních. Na tuto knihu pak navazovaly učebnice či monografie obdobného typu vydávané v pozdějších letech.

Pokud se týká výuky hydrochemie v ČR, pak význam a řešení chemických rovnováh je např. zahrnuto v přednáškách a seminářích některých oborů na Přírodovědecké fakultě KU (geochemie, hydrogeologie) a také na VŠCHT (obor technologie vody), kde již v osmdesátých letech minulého století byly studentům přednášeny základy a význam řešení chemických rovnováh ve vodách. Pro tento účel byla vydána učebnice hydrochemie[4] obsahující samostatnou kapitolu zabývající se tímto tématem.

Také programy pro numerický výpočet chemických rovnováh ve vodách jsou poměrně starého data. Lze se zmínit např. o programu COMICS[5] nebo o programu Morela a Morgana[6], publikovaných na zlomu šedesátých a sedmdesátých let minulého století. V současné době je k dispozici řada výpočetních programů komerčně dostupných, z nichž některé lze však získat i zdarma. V současné době je k dispozici více jak 10 výpočetních programů pro chemické simulace procesů probíhajících v přírodních a užitkových vodách, které se liší především zadáváním vstupů. Jako příklad uvádím výpočetní programy WATEQ a PHREEQ (U.S. Geological Survey), MINTEQ (Environmental Protection Agency, USA), MINEQL, AQUACHEM aj.

Proto jsem v této oblasti uvítal probuzení IUPAC, sestavení programu SolEq a zejména vytvoření nezbytné databáze rovnovážných konstant, na které závisí správnost vypočtené speciace.

Pavel Pitter
Pavel.Pitter@vscht.cz

LITERATURA

1. Garrels R. M., Christ C. L.: *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper and Row, New York 1965.
2. Pačes T.: *Chemické rovnováhy v přírodním systému voda-hornina-atmosféra.* Ústřední ústav geologický, Praha 1972. Viz také Sborník geologických věd, řada HIG, sv. 10, str. 73 (1972).
3. Stumm W., Morgan J. J.: *Aquatic Chemistry*. *An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.* Wiley, New York 1970. Třetí vydání vyšlo v roce 1996.
4. Pitter P.: *Hydrochemie.* SNTL, Praha 1981. Třetí vydání vyšlo ve Vydavatelství VŠCHT v roce 1999.
5. Perrin D. D., Sayce I. G.: Talanta *14*, 833 (1967).
6. Morel F., Morgan J.: Environ. Sci. Technol. *6*, 58 (1972).

ÚOCHB AV ČR

May 31, 2005

Invited Lecture Series

Topic: Molecular Biology

The Host-Parasite Relationship - Lessons in Cell, Molecular and Developmental Biology

Eukaryotic parasites are the agents of major global health problems affecting millions of people in the developing world. The relationship between parasite and host is both ancient and often long-lived. A prime example is that of schistosome bloodflukes which can live in a human host for over 10 years. Using this complex organism as an example we will discuss research that has unraveled the molecular mechanisms of host invasion, degradation of host hemoglobin as a food source, and a remarkable adaptation that allows the organism to exploit the host immune response as a signal for development.

Speaker: Professor James McKerrow

Tropical Disease Research Unit,
University of California, San Francisco, USA

ÚOCHB AV ČR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am

information: stara@uochb.cas.cz

ÚOCHB AV ČR

May 27, 2005

Invited Lecture Series

Topic: Molecular Catalysis

Molecular Catalysis: Science and Opportunities

Our health and daily life rely largely on man-made substances produced by multi-step chemical conversions of petroleum- or biomass-based feedstocks. Many existing chemical processes, though beneficial, produce unwanted wastes along with target products, and inefficient recovery of solvents is an environmental problem. Every reaction should proceed with a high atom-economy, and the overall synthesis must be accomplished with a low E-factor, thereby minimizing the cost of waste disposal. Molecular catalysis plays a key role in achieving this goal. Our research efforts along this line will be discussed.

Speaker: Professor Ryoji Noyori

RIKEN, Saitama, and Department of Chemistry,
Nagoya University, Japan

ÚOCHB AV ČR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2, Praha 6

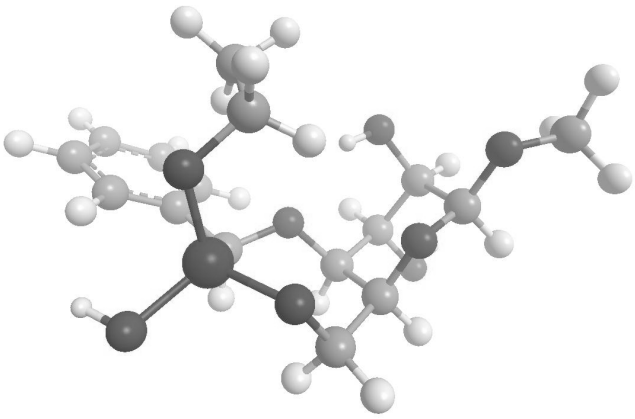
Lecture Hall 10:00 am

information: stara@uochb.cas.cz

BULLETIN

ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Ročník 36 Číslo 2



Ústřední komise
ÚKCHO
chemické olympiády

Český komitét
ČKCH
pro chemii

ČSCHI
ČESKÁ SPOLEČNOST CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
CZECH SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERING

Česká společnost průmyslové chemie

Obsah Chemické listy 2005, číslo 2 a 3

ČÍSLO 2/2005

ÚVODNÍK 97

REFERÁTY

Principy a aplikace vícerozměrné NMR spektroskopie tuhého stavu v přírodním izotopovém složení 99
J. Brus

Chemické projevy laserových jisker 109
D. Babánková, S. Civiš a L. Juha

Strukturální fotografika – nástroj zobrazení a studia anizotropního materiálu 116
J. Hanzlík

Uplatnění elektrochemických metod v certifikačních analýzách referenčních materiálů 119
P. Čížková a P. Mader

Chlorované fenoly a způsob jejich degradace 125
L. Vlková a V. Církva

CHEMICKÝ PRŮMYSL 131

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Kombinovaný detektor pro kapilární elektroforézu 132
M. Novotný, F. Opekar a I. Jelínek

Možnosti využití mikrokatalytických pulzních reaktorů k testování katalyzátorů 137
P. Zámostný, Z. Bělohlav a P. Chládek

Charakterizácia a identifikácia octových baktérií 144
M. Krétová a J. Grones

ZPRÁVY 149

LIBLICE 2004 – dodatky 150

ČÍSLO 3/2005

ÚVODNÍK 153

REFERÁTY

Pokroky asymetrické katalýzy v oblasti enantioselektivních hydrogenací 157
L. Bartek, P. Klusoň a L. Červený

Prebiotický účinek galaktooligosacharidů a využití laktosy pro jejich produkci 168
J. Rudolfová a L. Čurda

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Využití MALDI-TOF MS při analýze směsí polymerů 175
K. Mazanec a J. Chmelík

Odstraňování herbicidu atrazinu z povrchové vody 179
H. Krýsová, J. Krýsa, J. Hubáčková, J. Tříska a J. Jirkovský

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE 185

CENA MERCK

Nové možnosti využití kobalt bis(dikarbollidového) aniontu jako lipofilního přídavku v membránách iontově-selektivních elektrod 186
J. Tutsch, M. Krondak, R. Volf, B. Grüner a V. Král

Jak se neokrást o úspěšnou chirální separaci kapilární elektroforézou 190
J. Petr, V. Maier, J. Horáková, E. Tesařová a J. Ševčík

Analýza přírodních směsí triacylglycerolů technikou HPLC/MS 195
M. Lísa a M. Holčapek

Simultánní Speciační spektrofotometrická analýza iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} 200
M. Holbová a P. Lubal

ZPRÁVY 205

Chem. Listy *99*, 263 – 294 (2005) Bulletin

IONTOVÉ KAPALINY – NOVÝ SMĚR V „ZELENÉ“ CHEMII

JIŘÍ HANUSEK

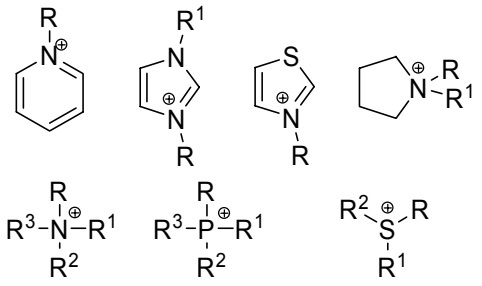
Katedra organické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
Jiri.Hanusek@upce.cz

Co jsou to iontové kapaliny?

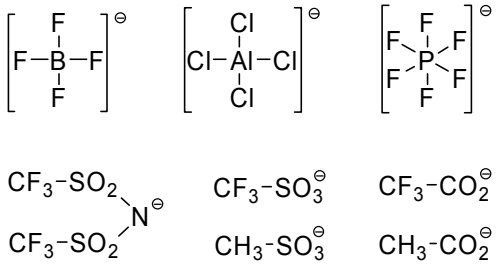
Jako iontové kapaliny[1] označujeme takové látky, které sestávají z organického kationtu a anorganického nebo i organického aniontu a mají bod tání nižší než 100 °C. V současnosti jsou středem zájmu zejména iontové kapaliny, které jsou kapalné již při laboratorní teplotě (tzv. room temperature ionic liquids – RTILs). Mezi hlavní výhody iontových kapalin patří prakticky nulová tenze par, vysoká termostabilita (podle složení 350–450 °C), nízká toxicita, nehořlavost, velmi široké teplotní rozmezí, v němž jsou kapalné[2] (až 300 °C) a unikátní solvatační vlastnosti. Jsou využitelné jako kapalné prostředí pro provádění chemických reakcí a jako náhrada těkavých organických rozpouštědel, u nichž je nevýhodou právě jejich těkavost, která je příčinou emisí do ovzduší.

Předchůdcem iontových kapalin byly nízkotající anorganické soli a jejich eutektické směsi, které se používají jako elektrolyty v bateriích[3]. Protože však i nejníže tající eutektika těchto solí tají při teplotě vyšší než 100 °C (např. směs $NaCl/AlCl_3$ taje při 107 °C), byl v 70. letech iniciován výzkum sloučenin, které by měly iontový charakter a přitom i nízký bod tání. Tuto podmínku obecně splňují soli, v nichž nemůže docházet ke koordinaci mezi kationtem a aniontem. Podmínku splňují soli, v nichž jsou oba ionty objemné a jejichž náboj je delokalizován. Mezi kationty splňující výše uvedené podmínky patří zejména sloučeniny obsahující kvarterní atom dusíku (pyridiniové, imidazoliové, thiazoliové, amoniové a pyrrolidiniové soli) nebo fosforu (fosfoniové soli) či síry (sulfoniové soli). Jako nekoordinující anionty nejčastěji vystupují tetrachloroaluminát, tetrafluoroborát, hexafluorofosfát, ale také nitrát, acetát, trifluoracetát, trifluormethansulfonát, tosylát a další anionty. Příklady iontů vytvářejících iontové kapaliny jsou uvedeny na obr. 1 a 2.

Důležitou podmínkou stability iontové kapaliny je požadavek, aby byl atom nesoucí náboj plně substituován (aby mezi substituenty R až R^3 nebyl vodík), protože ten se velmi snadno odštěpuje, což usnadňuje rozklad soli. Přesto historicky první připravenou iontovou kapalinou podle výše uvedené definice byl ethylamonium-nitrát (b.t. 12 °C), jehož příprava byla publikována[4] již v roce 1914.



Obr. 1. **Příklady kationtů vytvářejících iontové kapaliny**

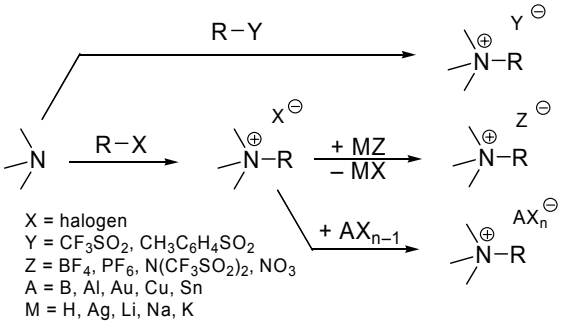


Obr. 2. **Příklady aniontů vytvářejících iontové kapaliny**

Historický vývoj

V průběhu vývoje iontových kapalin byly detailně zkoumány nejdříve elektrochemické, rozpouštěcí a katalytické vlastnosti různých tetrachloroaluminátů[5–7].

Tyto kapaliny jsou dnes označovány jako iontové kapaliny první generace. Jejich nestálost na vzduchu a citlivost k vlhkosti vedla k přípravě typů iontových kapalin označovaných jako iontové kapaliny druhé generace. Tyto kapaliny jsou založeny na využití nekoordinujících aniontů odolných vůči hydrolýze a oxidaci[8]. Téměř současně probíhal výzkum iontových kapalin funkcionalizovaných na svém skeletu takovým způsobem, aby plnily nejen úlohu rozpouštědla, ale např. i úlohu katalyzátoru[9] nebo chelatačního činidla[10]. Tyto iontové kapaliny jsou někdy označovány jako iontové kapaliny třetí generace. Nejnověji byly navrženy i chirální iontové kapaliny použitelné v asymetrické syntéze[11] nebo jako součást chirální náplně chromatografických kolon[12].



Obr. 3. **Schéma syntézy iontových kapalin**

Příprava iontových kapalin

Při přípravě iontových kapalin[1] lze obecně použít tři různé přístupy, jejichž společným krokem je kvarternizace nukleofilního atomu – nejčastěji dusíku. Pokud je aniont obsažený v iontové kapalině zároveň dobrou odstupující skupinou při nukleofilních substitucích (triflát, tosylát apod.), vzniká iontová kapalina v jednom kroku. Při přípravě iontových kapalin obsahujících nekoordinující anorganické anionty je nutné použít dvoukrokové metody. V prvním kroku se provede kvarternizace alkylhalogenidem a v druhém záměna halogenidového aniontu. Hybnou silou této záměny je obvykle nerozpustnost jednoho z produktů v daném rozpouštědle (požadované iontové kapaliny nebo vnikající anorganické soli) nebo Lewisova neutralizace. Záměnu aniontu lze rovněž provést na iontoměničích, avšak tento způsob je méně užívaný. Schéma postupů syntézy je uvedeno na obr. 3.

Vlastnosti iontových kapalin

Fyzikální a chemické vlastnosti iontových kapalin je možné obecně ovlivnit délkou alkylových řetězců a povahou doprovodného aniontu. Obecně lze říci, že termostabilita roste s rostoucí velikostí aniontu (platí přibližné pořadí[2]: $N(CF_3SO_2)_2$, > PF_6 ~ BF_4 > Cl). Podobné pořadí iontových kapalin je možné očekávat i pro vliv struktury na rozpustnost iontových kapalin[13]. Např. imidazolium hexafluorofosfáty a bis(trifluormethylsulfonyl)imidy jsou s vodou nemísitelné, kdežto halogenidy, acetáty, nitráty a trifluoracetáty jsou mísitelné úplně. Přechod tvoří tetrafluoroboráty a trifluormethansulfonáty, u nichž je rozpustnost dána sekundárním faktorem, tj. délkou alkylových řetězců kationtu. Samostatnou skupinu tvoří chloroaluminát, které se již stopami vody rozkládají na produkty hydrolýzy, a proto musí být skladovány s vyloučením vzdušné vlhkosti.

Viskozita iontových kapalin

Viskozita iontových kapalin je rovněž silně závislá na složení a pohybuje se[14] v poměrně širokém rozmezí 35 až 500 mPa s. (Pro porovnání uvádíme, že viskozita vody je asi 0,9 mPa s a glycerolu 150 MPa). Vysokou viskozitu mají zejména[1,15] hexafluorofosfáty, perfluoralkansulfonáty a perfluoralkanoáty, nejnižší viskozitu pak bis(trifluormethylsulfonyl)imidy a dikyanimidy. Viskozita může být významně závislá i na teplotě, případně i na přítomnosti malých množství nečistot jako jsou halogenidové ionty či rozpouštědla[12]. Vysoká viskozita iontových kapalin ve srovnání s běžnými organickými rozpouštědly je jednou z nevýhod projevujících se při jejich použití. Operace jako rozpouštění tuhých látek, míchání a filtrace, jsou mnohdy ztíženy a v některých případech mohou problémy spojené s vysokou viskozitou být klíčovým problémem procesu[16]. Hustota iontových kapalin leží v intervalu 1,12–2,4 g cm^{-3} a s teplotou ani množstvím nečistot se, na rozdíl od viskozity, příliš nemění.

Základní vlastností iontových kapalin v roli rozpouštědla je jejich schopnost solvatovat. Kvantitativní popis[17] solvatačních vlastností různých iontových kapalin byl navržen na základě vícenásobné lineární regresní analýzy. Bylo zjištěno, že nejdůležitějšími vlastnostmi jsou polarita, bazicita přítomného aniontu a disperzní síly. Pokud byla pro kvantitativní popis zvolena pouze polarita[18,19], jevily se různé iontové kapaliny jako téměř stejně polární a spadají svými vlastnostmi do oblasti mezi vlastnosti acetonitrilu a methanolu.

Použití iontových kapalin

V posledním desetiletí bylo zjištěno, že celá řada reakcí probíhá v iontových kapalinách ve vysokých výtěžcích a rychleji v porovnání s běžnými organickými rozpouštědly. Velkou výhodou je často rovněž možnost recyklace iontové kapaliny a v mnoha případech i snadnější izolace produktu z reakční směsi.

Použití iontových kapalin první generace je výhodné zejména pro elektrofilní aromatické substituce[1,20,21], při nichž je nutná přítomnost Lewisovy kyseliny (tj. alkylace, acylace, halogenace a chlorsulfonace). V iontových kapalinách druhé generace je možná i nitrace[22]. Protože produkty je možné z reakční směsi snadno oddělit a kapalinu recyklovat, je možné jako nitrační činidlo použít dusičnan amonný, stříbrný nebo isopentylnitrát za přítomnosti kyseliny trifluormethansulfonové. V iontových kapalinách lze úspěšně realizovat i substituce se slabými elektrofily, jako jsou diazoniové soli[23,24]. V tomto případě byl rovněž zjištěn odlišný[24] mechanismus azokopulace 2-naftolu v iontové kapalině, v porovnání s reakcí ve vodě.

V iontových kapalinách druhé generace velmi snadno probíhají i nukleofilní substituce[20,21,25,26]. Díky skutečnosti, že se v iontových kapalinách dobře rozpouštějí plyny,

snadno probíhají i cykloadiční reakce[27–29], hydroformylace[30] a hydrogenace[30–33] a ostatní reakce vyžadující homogenní i heterogenní katalýzu[34–36].

Kromě použití v syntetické chemii mohou iontové kapaliny sloužit k separaci plynných[37,38] i kapalných[39] směsí, nebo jako elektrolyty v bateriích, lubrikanty a teplosměnná média.

Závěr

Použití iontových kapalin nabízí nové možnosti realizace chemických procesů. Jejich vlastnosti umožňují realizovat i reakce, které v klasických rozpouštědlech neprobíhají. Iontové kapaliny jsou spojovány i s tzv. „zelenou chemií“, což je technologický směr zaměřený na náhradu škodlivých látek látkami bezpečnějšími. Iontové kapaliny by mohly v některých případech nahradit těkavá organická rozpouštědla, jejichž použití je vždy spojeno s únikem těkavých organických sloučenin do ovzduší, případně do vody. V tomto směru je však zatím obtížné vyhodnotit environmentální přínos použití iontových kapalin, protože důsledkem jejich technického použití mohou být samozřejmě i jejich úniky do vod. Kapaliny jsou zpravidla netoxické, ale přesto tento aspekt vyžaduje ještě vyhodnocení.

Článek vznikl v souvislosti s řešením grantu uděleného Grantovou agenturou České republiky (grant 104/03/0393) a s podporou firmy Merck spol. s r. o.

LITERATURA

1. Wasserscheid P., Welton T. (ed): *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
2. Seddon K. R.: J. Chem. Tech. Biotechnol. *68*, 351 (1997).
3. Mamantow G., v knize: *Molten Salt Electrolytes in Secondary Batteries* in *Materials for Advanced Batteries* (Murphy D. W., Broadhead J., Steele B. C. H., ed.), str. 111. Plenum Press, New York 1980.
4. Walden P.: Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Peterburg) *1914*, 1800.
5. Gale R. J., Gilbert B., Osteryoung R. A.: Inorg. Chem. *17*, 2728 (1978).
6. Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L.: Inorg. Chem. *21*, 1263 (1982).
7. Boon J., Levisky J. A., Pflug J. L., Wilkes J. S.: J. Org. Chem. *51*, 480 (1986).
8. Wilkes J. S., Zaworotko M. J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1992*, 965.
9. Cole A. C., Jensen J. L., Ntai J., Tran K. L. T., Weaver H. J., Forbes D. C., Davis J. H. Jr.: J. Am. Chem. Soc. *124*, 5962 (2002).
10. Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W.M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J. H. Jr., Rogers R. D.: Environ. Sci. Technol. *36*, 2529 (2002).
11. Pegot B., Vo-Thanh G., Gori D., Loupy A.: Tetrahedron Lett. *45*, 6425 (2004).
12. Ding J., Welton T., Armstrong D. W.: Anal. Chem. *76*, 6819 (2004).
13. Seddon K. R., Stark A., Torres M.-J.: Pure Appl. Chem. *72*, 2275 (2000).
14. Seddon K. R., Stark A., Torres M.-J.: ACS Symp. Ser. *819*, 34 (2002).
15. MacFarlane D. R., Golding J., Forsyth S., Deacon G. B.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. *2001*, 1430.
16. Wheeler Ch., West K. N., Liotta C. L., Eckert Ch. A.: Chem. Commun. *2001*, 887.
17. Anderson J. L., Ding J., Welton T., Armstrong D. W.: J. Am. Chem. Soc. *124*, 14247 (2002).
18. Sudhir N. V. K., Brennecke J. F., Samanta A.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 413 (2001).
19. Dzyuba S. V., Bartsch R. A.: Tetrahedron Lett. *43*, 4657 (2002).
20. Welton T.: Chem. Rev. *99*, 2071 (1999).
21. Zhao H., Malhotra S. V.: Aldrichimica Acta *35*, 75 (2002).
22. Laali K. K., Gettwert V. J.: J. Org. Chem. *66*, 35 (2001).
23. Astolfi D.L., Mayville F. C.: Tetrahedron Lett. *44*, 9223 (2003).
24. Hanusek J., Macháček M.: *10th Bi-Annual International Conference on Pigments, Dyes and Functional Dyes: COLORCHEM 2004, Špindlerův Mlýn 23–27 May 2004*, Book of Abstracts, Poster No. 6.
25. Judeh Z. M. A., Shen H.-Y., Chi B. Ch., Feng L.-Ch., Selvasothi S.: Tetrahedron Lett. *43*, 9381 (2002).
26. Kim D. W., Song Ch. E., Chi D. Y.: J. Org. Chem. *68*, 4281 (2003).
27. Earle M. J., McCormac P. B., Seddon K. R.: Green Chem. *1*, 23 (1999).
28. Meracz I., Oh T.: Tetrahedron Lett. *44*, 6465 (2003).
29. Doherty S., Goodrich P., Hardacre C., Luo H. K., Rooney D. W., Seddon K. R., Styring P.: Green Chem. *6*, 63 (2004).
30. Chauvin Y., Mussmann L., Olivier H.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. *34* , 2698 (1996).
31. Steines S., Wasserscheid P., Driessen-Holscher B.: J. Prakt. Chem. *342*, 348 (2000).
32. Dyson P. J.: App. Organometal. Chem. *16*, 495 (2002).
33. Khan F. A., Dash J., Sudheer C., Gupta R. K.: Tetrahedron Lett. *44*, 7783 (2003).
34. Sheldon R.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. *2001*, 2399.
35. Gordon C. M.: Appl. Catal., A *222*, 101 (2001).
36. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E.: Catal. Today *74*, 157 (2002).
37. Blanchard L. A., Gu Z., Brennecke J. F.: J. Phys. Chem., B *105*, 2437 (2001).
38. Anthony J. L., Maginn E. J., Brennecke J. F.: J. Phys. Chem., B *105*, 10942 (2001).
39. Fadeev A. G., Meagher M. M.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. *2001*, 295.

Chem. Listy *99*, 263 – 294 (2005) Bulletin

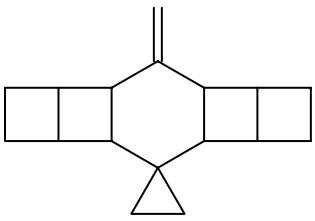
SYNTÉZA A VLASTNOSTI ORNITHOPTERANU – NOVÉHO ČLENA RODINY PORKANŮ

JIŘÍ PATOČKA[a] a FRANTIŠEK LIŠKA[b]

[a] *Fakulta vojenského zdravotnictví Univerzity obrany, Hradec Králové a Zdravotně sociální fakulta Jihočeské univerzity, České Budějovice,* [b] *Pedagogická fakulta UK Praha a Vysoká škola chemicko-technologická Praha*

Úvod

Chemie porkanů zahrnuje řadu neobvyklých struktur, z nichž mnohé připomínají primitivní dětské obrázky, jiné zase vysoce sofistikované geometrické obrazce a některé nepřipomínají vůbec nic. Světová rada porkanové chemie (WCPC) zvažuje zařadit celou skupinu porkanů a jim podobných struktur do oblasti tzv. „suspicious chemistry“, ale někteří členové výboru to považují za znevážení tohoto seriozního oboru organické chemie a někteří, a to dokonce i velmi vážení chemici, považují celou chemii porkanu za úplný nesmysl a razí pro něj název „preposterous chemistry“. Chtěli bychom na příkladu jedné molekuly z širší skupiny porkanů ukázat, jak nečekané objevy lze učinit v této oblasti a jaké možnosti vnáší do chemie porkanů moderní chemické metody. Molekulou, o které hovoříme, je hexacyklický nenasycený uhlovodík sumárního vzorce $C_{17}H_{22}$ nazvaný ornithopteran (*I*), chemicky 10-methylidenspiro-{cyklopropan-1,3'-pentacyklo[10.2.0.0^{5,8}.0^{4,9}.0^{2,11}]tetradekan} (cit.[1]), zajímavá látka s neméně zajímavými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.



I

Retrosyntéza

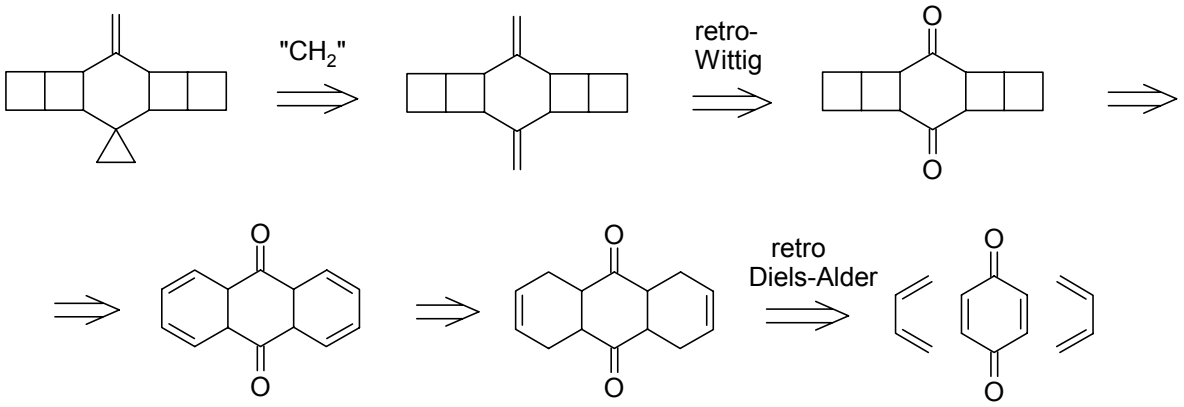
Protože retrosyntéza ornithopteranu představuje nejzávažnější přínos naší práce, obrátili jsme se na právní poradnu WCPC s dotazem, jak nejlépe ochránit naše duševní vlastnictví a průmyslová práva, od jejichž prodeje jsme očekávali v brzké budoucnosti nemalé zisky. Přes podatelnu na Hlavním nádraží v Praze jsme na jejich radu podali okolkovanou žádost o přiznání tzv. Evropského patentu a byli jsme rozhodnuti, že pokud nebude tato přínivě vyřízena, nebudeme poskytovat vědychtivé odborné veřejnosti žádné bližší informace. Poslední vývoj událostí v oblasti jednotné evropské ochrany inovací a vynálezů ukazuje, že bychom se toho už také nemuseli dožít[2]. Tato neradostná perspektiva námi tak otřásla, že jsme se rozhodli nic neutajovat a naši retroanalýzu zveřejnit. Uvědomujeme si, že naše jednání je v rozporu se současnými národními trendy, tj. utajovat vše, co se utajit dá a zejména a především utajovat to, co se utajit nedá. Představa, že bychom utajované neutajili, tajemství se zmocnil někdo jiný a publikoval to pod svým jménem, je pro nás prostě nesnesitelná.

Zde je tedy náš původně utajovaný, ale neutajený návrh retroanalýzy struktury ornithopteranu a z něj vycházející návrh na jeho syntézu (obr. 1), který je ale zatím ve stadiu příprav na sepsání návrhu grantového projektu. Náš návrh je založen na retrosyntetické analýze využívající symetrie cílové molekuly. Antitézí se dospěje ke snadno dostupným výchozím látkám buta-1,3-dienu a 1,4-benzochinonu. Ve směru syntézy se jedná vesměs o jednoduché a mnohokrát prověřené reakce. Očekáváme proto, že udělení grantu nebude spojeno se žádnými problémy.

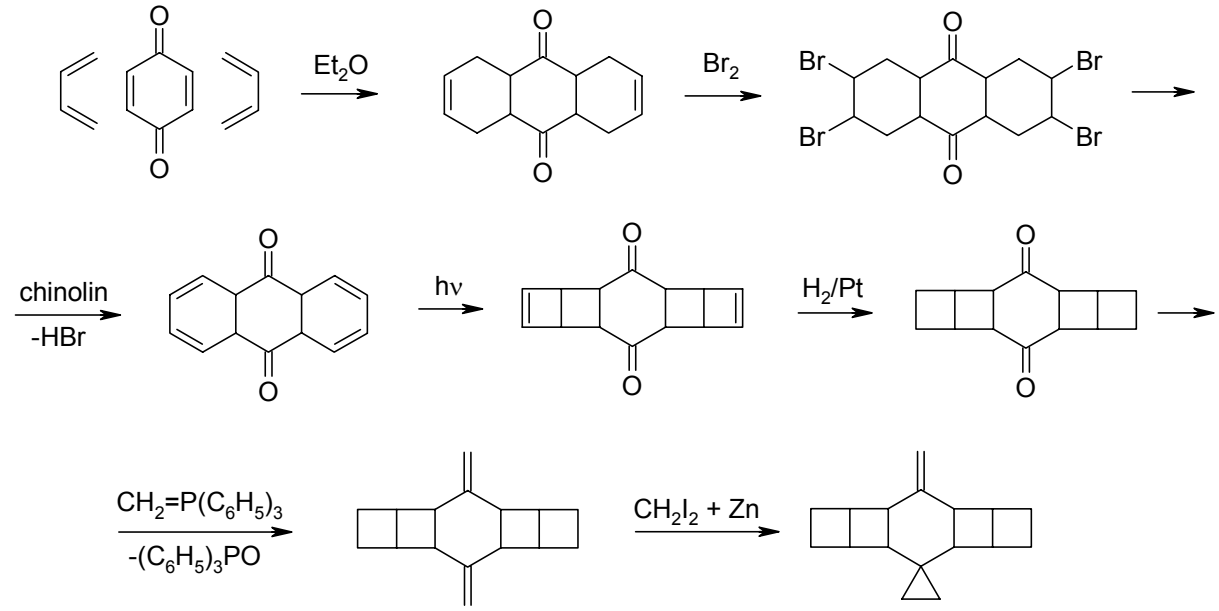
Vlastnosti

Ornithopteran, který jsme připravili jiným postupem[3], kdy výchozí látkou byl antracen, je bílá krystalická látka, nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v organických rozpouštědlech. Zmínili jsme se o jeho zajímavých fyzikálních a chemických vlastnostech. V čem je tedy jeho molekula zajímavá? Je známo, že molekuly nejsou klidové útvary, že chvíli neposedí, že stále vibrují, rotují a přesouvají se z místa na místo, aby mohly vytvářet různá rotační, vibrační, červená, fialová a jiná spektra[4]. Ale to, co provádí ornithopteran, je přespříliš. Jeho translační reaktivita je mnohem vyšší, než by odpovídalo jeho molekulárnímu vzorci ($C_{17}H_{22}$) a molekulové hmotnosti (226,36). Při této molekulové hmotnosti by se dalo očekávat, že půjde o usedlou molekulu, ale opak je pravdou. Látka již při 32 °C sublimuje, tedy při nižší teplotě než kafr ($C_{10}H_{16}O$, mol. hm. 152,24). Tato nízká hodnota sublimačního bodu je zřejmě důvodem, proč se prof. G. A. Dalzoumovi z Nigeru[5] dlouho nedařilo tuto látku připravit, přestože prý postupoval přesně podle našeho návodu. Protože průměrná roční teplota v Niamey za posledních deset let je 43,6 °C (cit. [6]), nelze se divit, že reakční nádobka po skončení experimentu byla vždycky prázdná. Profesor Dalzoum nás jeden čas dokonce podezříval, že jsme si ornithopteran jen vymysleli. Teprve syntéza provedená v chladírně místních jatek vedla k úspěchu, ale než se podařilo místní taxislužbě přemístit lahvičku s produktem z jatek na univerzitu, byla opět prázdná. Šetřením na policejní stanici v Niamey-Blabloo se nepotvrdilo podezření, že s lahvičkou někdo neoprávněně manipuloval a prof. Dalzoum musel žalobu

Analýza:



Syntéza:



Obr. 1. **Návrh retroanalýzy struktury ornithopteranu a z něj vycházející návrh na jeho syntézu**

na neznámého pachatele stáhnout.

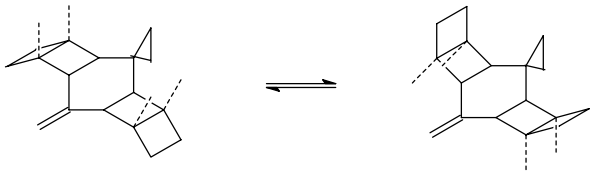
Sublimaci ornithopteranu provází ještě několik dalších zajímavostí. Při pozorování ve Wilsonově mlžné komoře jsme zjistili, že jeho molekuly se pohybují mnohem větší rychlostí, než by odpovídalo rychlosti Brownova pohybu při dané teplotě. Naměřený difuzní koeficient při teplotě 323 K měl hodnotu 6,076 ± 0,023 cm min^{-1}, (průměr ze 14,5 měření), což je asi 260× vyšší hodnota, než by odpovídala rychlosti způsobené difuzí a také trajektorie dráhy jeho molekul jevila značné odchylky od bezhlavého pohybu Brownových částic. Dráhy byly buď přímočaré nebo se jen lehce ohýbaly s koeficientem zakřivení menším než 0,6 cm^2 cm^{-3} při hladině významnosti $P < 0{,}0808$. Podobné výsledky byly zaznamenány i při sledování jednotlivých molekul ornithopteranu v roztoku tetrahydrofuranu (Sigma-Aldrich, spectrophotometric grade, inhibitor free, CAS 109-99-9) v bublinkové komoře[7] (First Private Genuine Science and Progressive High Technology Second Hand, Prague). Difuzní koeficient v tomto prostředí měl hodnotu 4,3809 cm min^{-1} (323 K, pouze jedno měření). Záhadou zůstává podivné rozdvojení dráhy letu některých molekul, které si vysvětlujeme tak, že některé molekuly ornithopteranu letí spolu, drží se za ruce, ale pak se pustí a letí už každá sama. Podobné dráhy ornithopteranu jsme viděli ve Wilsonově mlžné komoře. Alespoň se tak domníváme: ve většině případů byla totiž mlha v komoře tak silná, že molekuly ornithopteranu v ní bloudily a bloudily, až se zcela ztratily. Rádi bychom ně-

který z experimentů s Wilsonovou komorou také dokumentovali přiložením obrázku, ale na fotografiích kromě mlhy nebylo nic vidět.

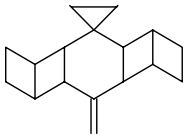
Mechanická reaktivita

Protože ornithopteran při svém divokém letu nevstupuje do žádné chemické reakce ani v podobě par, ani v roztoku, je jasné, že nemůže energii pro svůj pohyb získávat chemickou reakcí. Proč tedy ornithopteran tak neúnavně poletuje a kde na to bere energii?

Jediným rozumným vysvětlením prvé části otázky je, že jej to baví. Je ovšem nutno zdůraznit, že zvláštní tvar jeho molekuly, připomínající pravěkého ptáka (který mu dal i jméno), jeho létání vlastně umožňuje. Nebýt této šťastné náhody, nemohl by létat, i kdyby jej to bavilo sebevíc. Dva postranní cyklobutenové kruhy umístěné na obou stranách molekuly ornithopteranu mohou vykonávat kmitavý pohyb podle vazeb mezi uhlíky C3–C4 a C8–C9, připomínající pohyb ptačích křídel.



Někdy ovšem ornithopteran zaujímá prostorovou konformaci, při níž má obě křídla pokroucená, asi takto:



Potom nejen že nelétá, ale je celý schlíplý a chová se podivně. Měli jsme takový pocit, že tuto pozici zaujímá tehdy, není-li při svých leteckých výkonech dostatečně chválen. Neměli jsme však dosud čas tuto domněnku ověřit.

Tříuhlíkový spirocyklus v ocasní části molekuly ornithopteranu, otočený oproti rovině šestičlenného prostředního kruhu o 90 °, funguje jako kormidlo, udržující letící molekulu v přímém směru. Methylenová skupina na uhlíku 12 vyvažuje celkovou hmotnost ornithopteranu a udržuje těžiště jeho molekuly v pozici vhodné pro let. Dostatečným důkazem těchto úvah je fakt, že nahradíme-li jeden nebo oba vodíky v methylenové skupině těžším atomem, např. chlorem či bromem, je molekula „těžká na hlavu“ a její let se mění v krkolomný pád. Zbývá ale ještě vysvětlit druhou část otázky, tj. kde molekula ornithopteranu bere energii pro svůj let? Jak už to často bývá, ta nejnepravděpodobnější varianta bývá často pravdivá. U ornithopteranu se opět potvrdilo, jak podivuhodné skutečnosti před námi příroda tají. Molekula ornithopteranu si opatřuje energii tak, že ji krade svému okolí. Jde tedy o děj protientropický, tedy velmi nepravděpodobný, a proto v nereálném světě porkanů zcela reálný. Krade-li ornithopteran energii potřebnou k pohybu svému okolí, musí se teplota média, v němž poletuje, snižovat. Tato naše teorie byla potvrzena brilantním experimentem, při němž byl roztok ornithopteranu v CCl_3Br umístěn do termosky opatřené teploměrem a skrytou kamerou. Jak plyne ze zápisu z laboratorního deníku (Porkany, II-2001d, str. 124): „Teplota se z původních 28 °C spontánně snižovala a při dosažení hodnoty 15,4 °C, tj. 36 min po zahájení experimentu, se začala látka z roztoku vylučovat v podobě drobných hexagonálních krystalů“. Zhruba na této hodnotě se teplota zastavila a již se dále nesnižovala. Převedením volně poletujících molekul ornithopteranu v roztoku do pevné fáze se jejich pohyb zastavil a odběr energie z média byl přerušen.

Z množství pohlceného tepla byla vypočtena změna vnitřní energie $\Delta S = -1560$ kJ mol^{-1}.

Protože $\Delta H = \Delta S + p\Delta V$

a protože $p\Delta V = \Delta nRT = W$

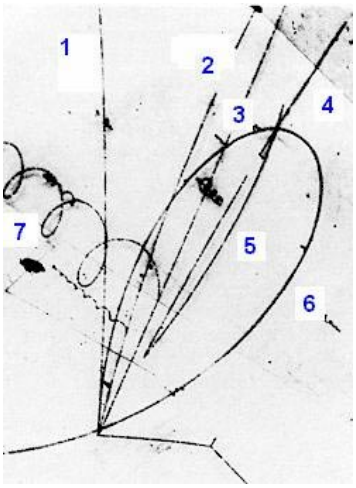
bylo již snadné vypočítat reakční teplo (enthalpii) reakce jako součet standardních slučovacích tepel produktů vynásobených jejich koeficienty, od kterých jsme odečetli součet standardních slučovacích tepel reaktantů vynásobených jejich koeficienty. Výsledky měření a odpovídající výpočty budou předmětem samostatné práce[8], která vhodně navýší počet našich publikací a pomůže reakreditovat klíčové obory našich škol. Současně se tím připravujeme na podání žádosti o akreditaci nového samostatného vědního oboru – chemie porkanu, jehož garanty bychom se rádi stali za předpokladu, že to bude spojeno s doživotní rentou.

Lze ornithopteranu zabránit, aby poletoval?

Neúnavnému poletování ornithopteranu lze zabránit několika způsoby. Pomineme-li možnost ochlazení reakční směsi a jeho převedení do krystalické formy, zbývá ještě vhodná substituce ornithopteranové molekuly. Zcela „nelétavou“ molekulou jsou např. polybromornithopterany, vznikající při průletu molekuly ornithopteranu bromem při teplotě laboratoře. Jinou možností, jak omezit či dokonce zcela znehybnit molekulu ornithopteranu, je způsob, který jsme pracovně nazvali „podvaz křídla“ (wing ligature). Ten může být buď jednostranný (pravostranný, *II* či levostranný, *III*) nebo i oboustranný (*IV*). Výsledky naší práce lze dobře sledovat na chování výše uvedených molekul v bublinkové komoře (obr. 2).

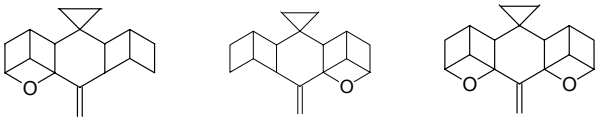
Molekula ornithopteranu se obvykle pohybuje po přímé, jen lehce zakřivené dráze (dráhy 1 až 5). Ve výjimečných případech se jen trochu prolétne a zase se vrací na místo startu (dráha 6). Při tzv. „jednostranném podvazu křídla“ jde molekula do vývrtky (pravotočivá spirála smrti) a někde mimo zorné pole kamery havaruje (dráha 7).

Dráhy 1 až 5 odpovídají ornithopteranu. Atypická



Obr. 2. **Dráhy molekul ornithopteranu v bublinkové komoře naplněné tetrahydrofuranem;** všechna měření probíhala při 323 K a podmračené obloze

dráha 6 představuje molekulu ornithopteranu, vracející se po krátkém proletu znovu na start. Může to být způsobeno tím, že je molekula unavená nebo se něčeho poleká. Dráha 7 je záznamem letu molekuly látky *II*, tedy ornithopteranu s tzv. „pravostranným podvazem křídla".



II *III* *IV*

Lze ornithopteran k něčemu použít?

Jinými slovy, je nějak užitečný? Domníváme se, užitečný je už tím, že vůbec existuje.

Navíc vidíme možnost využití molekuly ornithopteranu v oblasti kinetiky reakcí a enantioselektivních syntéz. Molekula by měla v konformaci křídel $\wedge$ létat vzhůru, a tak by mohla pomáhat reakčním složkám překonat tranzitní stav, aniž by se musela snižovat aktivační energie jako je tomu doposud při aplikaci katalyzátorů. U reakcí s reaktivními intermediáty by umožnila měkký přechod z tranzitního stavu do příslušného minima na křivce potenciální energie, pokud by obě křídla byla v konformaci $\vee$. Konečně, budou-li obě křídla v konformaci střídavé $\wedge\,\vee$, je možné, že při letu z tranzitního stavu střemhlav dolů bude rotovat kolem své osy a sloučeniny s helikální strukturou budou vznikat v enantioselektivní formě.

Jinou otázkou zůstává, zda by nemohl ornithopteran nějak škodit. Jistě si dovedete představit, že vypuštěním většího množství molekul ornithopteranu, které okamžitě začnou vysávat energii okolí a tak je ochlazovat, můžeme zásadním způsobem ovlivnit místní klima. Protože se má za to, že Země se v poslední době otepluje[9], což je chápáno jako negativní jev, nemuselo by to však způsobit žádnou větší katastrofu. Nikdo nebude jistě připravovat ornithopteran v takovém množství, aby to mohlo mít vliv na ochlazení celé Země či celého Vesmíru. Ostatně, vzhledem k tomu, že tepelná smrt vesmíru je zřejmě stejně nevyhnutelná, jen by to trochu uspíšilo jeho zánik.

Odborně zneužitá literatura

1. Pro srovnání viz: http://www.5z.com/cchs/porkany/Porkany%20II.htm
2. Dlouholeté dohadování členských zemí EU o jednotné evropské ochraně inovací a vynálezů naši žádost velmi komplikuje. Naštěstí předsedající Řecko nyní navrhuje, aby v Lucemburku, při Soudu první instance (součást ESD), vznikl specializovaný patentový soud, jehož „dvě či více" decentralizovaných soudních komor by pak mohlo vzniknout v některých členských státech. Odvolání proti rozhodnutí těchto soudů (komor) by řešil Soud první instance. Náklady na provoz decentralizované komory by nesl hostitelský členských stát. Jazykem těchto patentových soudů by měla být angličtina, francouzština nebo němčina, přihlášky v jiném oficiálním jazyce EU by musely být přeloženy společným nákladem žadatele a rozpočtu EU. Naopak překlad vydaného patentu do ostatních jazyků členských zemí by byl pouze věcí držitele patentu. Už teď jsme ale rozhodnuti nic nepřekládat, rozhodně ne na vlastní náklady.
3. Patočka J., Liška F. : nepublikované výsledky.
4. Waiser K., v knize: *Organická chemie I.*, str. 135. Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, Praha 1999.
5. Université de Niamey, Faculté des Lettres, Département de Sociologie BP 418, Niamey, Niger.
6. CLIVAR VACS Variability of the African Climate System. http://www.clivar.org/organization/africa/vacs.htm
7. http://www.ep.ph.bham.ac.uk/user/watkins/seeweb/BubbleChamber.htm
8. Liška F., Patočka J.: Preposterous and nonsensical aviation of ornithopteran molecule in the bubble chamber with liquid tetrahydrofurane and its significancy for down-to-date organic chemistry of 21th century. Manuscript in preparation.
9. Hecht E.: Global warming - Earth's ancient heat wave gives a taste of things to come. New Scientist *176* (2372), 21 (2002).

prof. RNDr. Jiří Patočka, DrSc, DrSc(WC),
jednatel WCPC pro oblast Hradec Králové,
Olomouc a Kábul
a
prof. Ing. František Liška, CSc.,
prezident názvoslovné komise WCPC
Frantisek.Liska@vscht.cz

Chem. Listy *99*, 263 – 294 (2005) Bulletin

JAK PUBLIKOVAT A RECENZOVAT ODBORNÉ CHEMICKÉ ČLÁNKY

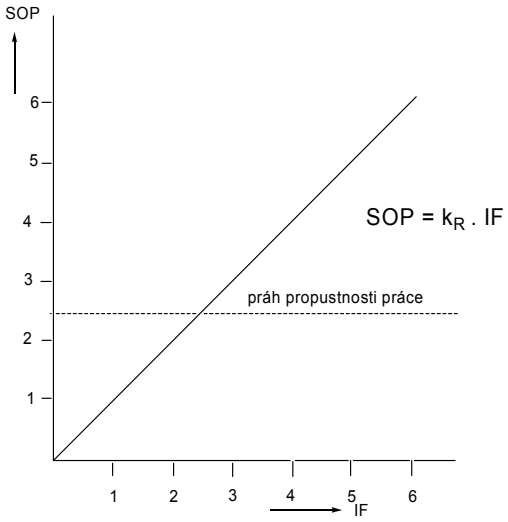
BOHUMIL ŠTÍBR

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež

Český badatel, trávící veškerý čas v laboratoři za málo peněz a na úkor své rodiny, jednoho dne zjistí, že *něco* vynalezl. To *něco* obvykle bývá nová chemická sloučenina nebo nový vztah mezi chemickými veličinami. Stále častěji to bývá nový teoretický výsledek, neboť k jeho dosažení není potřeba pracovat v laboratoři a šetří se přitom stále dražší chemikálie. Badatel okamžitě zahoří touhou tuto novost oznámit světu v bláhové naději, že chemické časopisy po jeho výsledku prahnou. Omámen geniálností svého výsledku, rozhodne se podat publikaci do renomovaného zahraničního časopisu. K tomu je ostatně nucen i svým zaměstnavatelem, který je neustále hodnocen svým nadřízeným orgánem, který mu permanentně hrozí odnětím nebo alespoň redukcí finančních prostředků v případě, že jeho výsledky nebudou na srovnatelné světové úrovni. Badatel tedy vyhledá instrukce pro autory a s hrůzou zjistí, že tyto se časopis od časopisu podstatně liší. Úkolem těchto instrukcí je totiž odradit autora od podání práce nebo otrlejší odvážlivce alespoň pořádně zastrašit. Instrukce si pak tento štvanec pečlivě vytiskne a spotřebuje přitom fůry papíru. Studiem instrukcí pak stráví několik víkendů, aby nakonec zjistil, že je prakticky nemožné je dodržet. Nemá totiž příslušný software preferovaný redakcí. Několik týdnů mu pak trvá, než příslušný software vybojuje na svém zaměstnavateli. Když se badatel prokouše těmito úskalími, začne sepisovat v cizineckém nářečí svoji práci. K tomu je nucen i svým nadřízeným pod hrozbou odnětí prémií.

Ke psaní vlastní práce redakce dobrých časopisů vymyslely templáty, údajně aby ulehčily autorovi práci. To není pravda, je to jen další prostředek, jak autora od publikace odradit. Český badatel však i tuto překážku překoná a text publikace nakonec vyplodí i s pomocí nejasného templátu. Tím však práce nekončí a vyvstává problém „Supplementary Information“. Tato má podepřít výsledky autora, ve skutečnosti však představuje další horu zbytečného papíru a další prostředek, jak autora znechutit – recenzentovi pak slouží jako další nástroj k odmítnutí práce. Nakonec autor vytvoří grafiku pro „Table of Contents“. To obyčejně bývá co nejatraktivnější barevný obrázek, o kterém se badatel mylně domnívá, že jím přitáhne pozornost čtenářů. Statečný autor toto vše nějak přežije, neb mu nic jiného nezbývá. Pak nastane slavnostní okamžik, kdy badatel podává práci do redakce a zjistí, že jest tak nejlépe učiniti pomocí „Electronic Submission“. K tomu si musí vymyslet své „name“ a „password“ a okamžitě se vydává v nebezpečí, že tyto parametry zapomene. Nesmí též zapomenout na vytvoření „Cover Letter“. Rafinované redakce si na tento vymyslely přesný postup, který nebohý autor musí dodržet. Tam badatel, mimo jiné, uvede důvody, proč je jeho práce pro časopis nepostradatelná a také je mu zde blahosklonně umožněno navrhnout příslušné recenzenty. Pokud možno, badatel navrhne své známé, ve skvělých časopisech bývá demokratický požadavek, že dva z nich musí být ze země, ve které sídlí redakce časopisu. Pokud počítač badatele přitom neklekne, nakonec se podaří práci do redakce nějak dopravit. Podání badatel završí tím, že si na webu okopíruje „Copyright Form“, pracně ji vyplní, podepíše a odešle po mnoha marných pokusech faxem na komplikované číslo redakce. Pak obdrží e-mail z redakce, že mu tato děkuje, že si zvolil právě jejich časopis. Redakce mají obvykle tuto proceduru zautomatizovanou a Vy obdržíte hned několik stejných dopisů. Tyto skutečnosti však badatele uklidní natolik, že podlehne falešnému pocitu, že po takové dřině bude jeho práce přijata. To je velký omyl, neboť nezkušený badatel zatím nemá potuchy o objektivní existenci Zákona submitace a resubmitace (ZSR) a Recenzního zákona (RZ, viz obr. 1).

Po dvou až třech nedělích, někdy i později, badatel obdrží zdrcující posudek, ve kterém se dozví, že nevynalezl nic nového a že jeho práce se zamítá (stupeň ostrosti posudku, SOP, viz obr. 1, bývá obvykle v rozmezí 6–10 a posudek obvykle nemá nic společného s vědeckým obsahem práce). Humánnější recenzenti doporučí práci publikovat v horším časopise. Badateli obvykle klesne sebevědomí natolik, že se rozhodne práci resubmitovat hned do o dva řády horšího média. Zkušenější resubmitátoři jdou dolů pouze o jeden stupeň a připíší na práci renomovaného zahraničního spoluautora. Proces znovupodání publikace se opakuje. Badatel musí práci převést do nového formátu a obvykle si k tomu pořídí za drahý peníz software zvaný „Endnote“, který hladce převede citace do žádaného tvaru. Obvykle též doplní citace na práce recenzenta, který byl uražen neúplnou citací jeho prací. Po delší době je práce znovu podána. Obvykle následuje opět odmítnutí, ale toto je typicky mírnější (SOP = 3–5), neboť recenzent již nemusí použít zbraní nejostřejšího kalibru. Třetí resubmitace se již odehrává v blízkosti prahu propustnosti práce (viz. přerušovaná čára na obr. 1, IF časopisu < 2,5). Tam již má badatel jistou naději. Recenzent si obvykle všimne i vědeckého obsahu práce a ve velkém procentu případů práci doporučí, ovšem až po důkladné revizi textu. Shora uvedený mechanismus působení ZSR má za následek, že většina dobrých publikací autorů z českých zemích končí v časopisech o IF < 2,5 (tam též směřují odpadové práce slovutných evropských a amerických profesorů). Někteří zoufalci se dokonce nezdržují pokusy o publikaci v zahraničí a rovnou publikují v domácích časopisech. Důsledkem popsaného nekonečného procesu je ale příznivý dopad na zvýšení IF domácích časopisů – objektivní vliv ZRS totiž způsobuje, že se jejich IF asymptoticky blíží k experimentálně ověřené hodnotě 2,5.



Obr. 1. **Grafické znázornění Recenzního zákona**; SOP – stupeň ostrosti posudku, IF – impakt faktor časopisu, k_R – konstanta recenzenta

Na této trnité cestě badatel dříve či později dospěje ke stavu, kdy má řadu prací, i když v méně renomovaných časopisech. Stává se v českých zemích známým odborníkem a na sklonku jeho chemické kariéry se zákonitě stává recenzentem. Recenzent je osoba, která má za úkol posuzovanou práci co nejvíce pošpinit a nedoporučit k publikaci. Čím je posudek horší, tím lepším a oblíbenějším recenzentem se stáváte v očích redakce příslušného časopisu. Moderní doba odstranila nutnost podepsat se pod recenzní posudek a jeho naprostá anonymita Vám tak, jako recenzentovi, nabízí skvělé podmínky, abyste se na autorovi práce doslova vyřádil. Základní pomůckou v tomto úsilí Vám budiž tzv. Recenzní zákon (RZ) graficky zobrazený na obr. 1.

Nejprve je nutno vyjasnit základní pojmy a definice. Pojem SOP, stupeň ostrosti posudku, je dostatečně jasný. Je přímo úměrný IF časopisu, pro který recenzujete. IF časopisu tedy přímo diktuje agresivitu Vašeho posudku a v časopisech o vysokém IF musí tedy Váš posudek být vysloveně nepřátelský a naprosto neobjektivní (výjimka platí v případě renomovaných evropských a amerických badatelů). Musíte si uvědomit, že autor nemá žádná práva, natož kritizovat Váš posudek. Je-li recenzovaná práce slabá, máte práci usnadněnu, Váš posudek nemusí být tak ostrý a Vy pak dokonce můžete působit i lidštějším dojmem – stejně dosáhnete kýženého odmítnutí práce. O něco málo obtížnější je, když je posuzovaná práce dobrá a nemůžete v ní najít žádnou odbornou skulinu. Neztrácejte hlavu, i zde existuje řada lákavých možností. Argumentujte např. tím, že práce je sice technicky dobře provedena, avšak je rutinního charakteru a měla by proto být publikována v méně renomovaném časopise. Výborně se osvědčuje též standardně používané tvrzení, že práce je sice dobrá, ale není dostatečně obecného charakteru a tudíž by měla být publikována ve specializovaném časopise (rozumí se o nižším IF). S těmito dvěma základními floskulacemi si vystačíte po celý život, i když samozřejmě existují i jiné varianty.

Parametr k_R, tzv. konstanta recenzenta, se odvozuje čistě od individuálních vlastností posuzovatele. V grafu na obr. 1 byla tato konstanta nastavena na průměrnou hodnotu $k_R = 1$. Ostrý a nekompromisní recenzent ($k_R > 1$) způsobí, že strmost korelační přímky prudce stoupne a od určité, relativně nízké, hodnoty IF již žádnou práci nepropustí. Toto chování je typické pro časopisy s vyšším IF a pro recenzenty ze zemí, kde sídlí redakce příslušného časopisu. Ale pozor: autoři z jiných chemicky podřadných zemí se snaží tuto nepříznivou situaci obejít tím, že na práci napíší jako spoluautora chemika z domácí země časopisu. Tento záměr je nutno včas odhalit a práci raději odmítnout, doporučit jen ve výjimečných případech.

Dalším pojmem RZ, který je nutno vysvětlit, je práh propustnosti publikace vyznačený přerušovanou čarou na obr. 1. Tato veličina je variabilní a praxe ukazuje, že se obvykle pohybuje v rozmezí IF 0,5–2,5, v grafu je vyznačena jeho typická horní limita. Pro Vás jako recenzenta z toho vyplývá smutný závěr, že v časopisech o nižším IF budete asi muset aspoň nějakou práci propustit, jinak by některé časopisy neměly co publikovat. I v těchto případech si ale zachovejte charakter a práci navrhněte k publikaci až po doporučení důkladné revize textu, doplnění citací, určitě najdete také, že styl práce není v souladu s instrukcemi pro autory – i zde zkrátka existuje nepřeberné množství nástrojů, jak autorům zkomplikovat život. Recenzent, který doporučí práci k publikaci bez připomínek, je špatný recenzent. Práh propustnosti je možno zvýšit, recenzujete-li práci Vašeho známého v naději, že udělá podobnou protislužbu někdy i pro Vás. I zde však musíte být velmi opatrní, neboť je prokázáno, že i Váš známý může Vaši práci nekompromisně odrovnat z konkurenčních nebo jiných důvodů. Tuto strategii je tedy nutno pečlivě rozvážit a vycházet z Vašich životních zkušeností.

Přeji Vám mnoho zdaru ve Vaší publikační a recenzní činnosti.

Volby do orgánů ČSCH

V letošním roce proběhnou volby do všech orgánů ČSCH. Na základě usnesení Hlavního výboru byl schválen harmonogram, způsob voleb a navržená kandidátka. Na kandidátku byly navrženi na základě návrhů členové, kteří vyjádřili s kandidaturou souhlas. V květnu 2005 obdrží poštou všichni členové hlasovací lístek. Hlavní výbor schválil možnost korespondenčního způsobu volby. Volí se 16 členů a tři náhradníci. Na lístku zřetelně zaškrtněte **maximálně 16 jmen** kandidátů, které volíte. Pro volbu je možno využít zaslaného volebního lístku nebo volit elektronickou poštou (v tom případě napište jména kandidátů, které volíte). Vyplněné volební lístky zašlete na adresu sekretariátu Společnosti nejpozději **do 15. srpna 2005.** Pro elektronické hlasování je zřízena zvláštní adresa: volby@csvts.cz.

Vyhlášení výsledků voleb bude oznámeno na Valném shromáždění, které se bude konat v rámci 57. sjezdu Asociací chemických společností ve Vysokých Tatrách 4.–8. září 2005. Výsledky budou rovněž publikovány v Chemických listech – Bulletinu v říjnu letošního roku a na webových stránkách Společnosti.

Volební komise

Charakteristika kandidátů pro volby do Hlavního výboru ČSCH na období 2005–2009

Barek Jiří (RNDr., CSc.), narozený 1949, je členem České společnosti chemické od roku1977. Je absolventem PřF UK, docentem pro obor analytická chemie na Přírodovědecké fakultě UK v Praze. Autor nebo spoluautor více než 200 publikací z oblasti elektroanalytické chemie, 4 cizojazyčných monografií z oblasti analýzy a destrukce chemických karcinogenů, 4 kapitol v monografiích z oblasti instrumentální analytické chemie a 3 vysokoškolských skript. Hlavními směry jeho výzkumu jsou polarografické a voltametrické stanovení stopových množství biologicky aktivních organických látek se zaměřením na látky významné z hlediska environmentálního, toxikologického a klinického. Dále vysokoúčinná kapalinová chromatografie organických látek. Je zástupcem ČSCH v Divizi analytické chemie EuCheMS, členem redakční rady časopisů Chemické Listy, Chemical Analysis a Sensors a členem Royal Society of Chemistry. Doc. Barek je předsedou odborné skupiny analytické chemie ČSCH a od roku 1997 členem předsednictva ČSCH, kde odpovídá za hospodaření.

Bláha Karel (Ing., CSc.), narozený 1953, je členem České společnosti chemické od roku 1976 a členem Hlavního výboru od roku 2001. Je absolventem VŠCHT Praha. Pracuje na Ministerstvu životního prostředí ČR ve funkci ředitele odboru environmentálních rizik. Je členem Society for Risk Analysis – (McLean, Virginia, USA) a zakládajícím členem CSECETOX. Je autorem a spoluautorem více než 50 původních prací v národních i mezinárodních časopisech, v letech 1993–1999 byl výkonným redaktorem časopisu Central European Journal of Public Health. Jeho pracovní činnost je koncentrována na legislativní úkoly odboru environmentálních rizik a koncepční úkoly v rámci sekce politiky životního prostředí. Mezinárodní aktivity – výkon funkce kontaktního místa pro následující mezinárodní úmluvy: Rotterdamská úmluva o postupu předchozího souhlasu při dovozu a vývozu nebezpečných chemických látek, Úmluva o přeshraničních účincích průmyslových havárií, Stockholmská úmluva o persistentních organických polutantech. Vedoucí delegace ČR v Chemickém programu OECD od r. 1998; delegát ČR v Mezivládním výboru pro chemickou bezpečnost (IFCS) od r. 1997. Předseda pracovní skupiny pro přípravu protokolu o Registru výstupů a přenosů znečišťujících látek (PRTR) v rámci Aarhuské úmluvy od r. 2000. EU: delegát ČR v pracovní skupině Rady pro novou chemickou legislativu EU (REACH) od r. 2003; delegát ČR v pracovní skupině Rady pro mezinárodní otázky životního prostředí od roku 2004.

Čmolík Jiří (Ing., CSc.), narozený 1940, je členem České společnosti chemické od roku 1974. V roce 1962 absolvoval Fakultu potravinářské a biochemické technologie (FPBT) na VŠCHT v Praze, specializaci technologie mléka a tuků. Je docentem pro obor potravinářská chemie. Od roku 1962 žije v Ústí nad Labem. Téměř 40 let pracoval v a.s. SETUZA v Ústí n.L. (dříve Severočeské tukové závody) v oblasti technického rozvoje, vývoje a zavádění nových technologií a výrobků. Je dlouholetým externím spolupracovníkem VŠCHT v Praze, kde přednáší část předmětu Technologie tuků. Po odchodu do důchodu od roku 2001 působí dále externě na VŠCHT v Praze, na FPBT, Ústavu technologie mléka a tuků. V roce 2000 obdržel čestnou medaili prof. Veselého za dlouholetou činnost v odborné skupině, v roce 2002 Ballingovu medaili za dlouholetou pedagogickou a vědeckou činnost ve prospěch FPBT VŠCHT Praha. Je dlouholetým členem výboru odborné skupiny pro tuky, detergenty a kosmetickou chemii, v letech 1991 až 2001 působil jako předseda výboru OS.

Čopíková Jana (Ing., CSc.), narozená 1943, je členkou České společnosti chemické od roku 1975. Vysokoškolské studium na VŠCHT Praha ukončila v roce 1966. Pracuje na Ústavu chemie a technologie sacharidů VŠCHT, kde přednáší Technologie čokoládových a nečokoládových cukrovinek a Chemii a analýzu sacharidů, spolupracuje s firmami Čokoládovny a.s., Nestlé-Česko, s.r.o., Masterfoods kom.spol., Hors a dalšími. Absolvovala několik

studijních pobytů v zahraničí. Je autorkou nebo spoluautorkou vědeckých publikací z oboru chemie a technologie čokolády a autorkou skript Technologie čokoládových a nečokoládových cukrovinek a Chemie a analytika sacharidů. Je členkou Cukrovarnické analytické organizace ICUMSA, v sekci Oligosacharidy a polysacharidy, předsedkyní odborné skupiny Chemie a technologie sacharidů ČSCH a pracuje v odborné skupině Food Chemistry při ECTN (European Chemistry Thematic Network).

Drašar Pavel (RNDr., DSc., EurChem., CChem, FRSC), narozený 1948, je členem České společnosti chemické od roku 1974. Je absolventem PřF UK Praha, profesorem pro obor organická chemie, pracuje na Ústavu chemie přírodních látek VŠCHT Praha. K jeho současným odborným zájmům patří chemie přírodních látek, syntéza steroidních heterocyklů a nehormonálně aktivních steroidů. Dále se zabývá syntézou supramolekulárních systémů obsahujících steroidy, laboratorní metodikou, vakuovou technikou, dělícími metodami a HPLC, výpočetními metodami sloužícími pro předpověď pozorovatelných veličin. Je redaktorem Chemických listů, členem American Chemical Society, Royal Chemical Society (Londýn), zástupcem ČSCH v ECTN (European Chemistry Thematic Network), voleným členem výkonného výboru EuCheMS (dříve FECS), ECRB (European Chemist Registration Board) předseda, ProChemE standing committee (Standing Committee on Educational, Professional and Ethical interests of EuCheMS), člen Chemistry EuroBachelor Label Committee, volený člen American Society for Engineering Education. Od roku 1997 je místopředsedou ČSCH odpovědným za zahraniční aktivity.

Elbert Tomáš (RNDr., CSc.), narozený 1949, je členem České společnosti chemické od roku 1976. Je docentem pro obor organická chemie a vědeckým pracovníkem v Ústavu organické chemie a biochemie AV ČR. Předmětem jeho výzkumu je syntéza biologicky aktivních sloučenin značených radioisotopy o velmi vysoké molární aktivitě a jejich aplikace ve vědách o živé přírodě. Byl zahraničním spolupracovníkem Laboratoře proteinového inženýrství Centra jaderných výzkumů v Saclay, Francie.

Fusek Martin (Ing., CSc.), narozený 1956, je členem České společnosti chemické od roku 1994. Vystudoval VŠCHT Praha, je docentem pro obor biochemie. Publikoval více než 40 původních prací, je spoluautorem jedné monografie a spoluautorem jednoho patentu v USA. Věnoval se studiu asymetrických syntéz, metodikám imobilizace enzymů a afinitní chromatografie, 3 roky pracoval na Oklahoma Medical Research Foundation, USA, kde se zabýval studiem aspartátových proteinas, především lidským pepsinogenem a kathepsinem, pracoval jeden rok v EMBL v Heidelbergu. V roce 1995 nastoupil do místní pobočky firmy Sigma-Aldrich, kde pracuje na pozici prodejního manažera pro Českou republiku. Poslední dvě volební období je členem předsednictva a odpovídá za marketing a organizaci seminářů.

Holčapek Michal (Ing., Ph.D.), narozený 1971, je členem České společnosti chemické od roku 1996. Je absolventem Fakulty chemické Univerzity Pardubice, docentem pro obor analytická chemie, pracuje na FChT Univerzita Pardubice, Katedra analytické chemie. Jeho odborné zaměření je: hmotnostní spektrometrie a její spojení s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií, specializace na strukturní analýzu organických a organokovových sloučenin, zejména lipidů, barviv, metabolitů léčiv, organokovových sloučenin a syntetických polymerů. Publikoval jako autor nebo spoluautor 41 odborných prací, je členem redakční rady časopisu Journal of Biomacromolecular Mass Spectrometry a organizátor škol HPLC/M. Získal „Cenu za chemii" (1997) a „Cenu Karla Preise" za nejlepší článek v Chemických listech za rok 1998. Je členem výboru Spektroskopické společnosti J.M.M. a předseda komise pro aplikaci spektroskopických metod pro kontrolu životního prostředí.

Koča Jaroslav (RNDr., DrSc.), narozený 1955, je členem České společnosti chemické od roku 1989. Je absolventem PřF MU v Brně, profesorem pro obor organická chemie, počítačový a teoretický chemik. Zabývá se vývojem a aplikacemi počítačových metod v oblasti modelování a simulací biologicky a materiálově významných a zajímavých molekul a v oblasti počítačových návrhů chemických syntéz. Byl hostujícím profesorem nebo přednášel na pracovištích v USA (Knoxville, Santa Barbara, San Francisco, Richland, San Diego, Tucson, Baltimore), Francii (Rennes, Nantes, Grenoble), Norsku (Trondheim) a Řecku (Athény) a dalších zemích. V letech 1993–1996 vykonával funkci vědeckého tajemníka Brněnské pobočky České společnosti chemické a od roku 1997 je jejím předsedou. Ve funkčním období 2001–2005 je členem Hlavního výboru ČSCH a členem předsednictva. V případě zvolení se chce věnovat zejména práci s pobočkami, práci s mladými členy a procesům spojeným s integrací ČSCH do evropských struktur.

Křen Vladimír (Ing., DrSc.), narozený 1956, je členem České společnosti chemické od roku 1986. Je absolventem VŠCHT Praha, profesorem pro obor biochemie a vedoucím Laboratoře biotransformací na Mikrobiologickém ústavu AV ČR. Autorem nebo spoluautorem 140 vědeckých publikací a 22 patentů. Jeho výzkumná práce je zaměřena na enzymové syntézy sacharidů a glykosidů, aplikace přírodních látek, jmenovitě námelových alkaloidů a flavonolignanů, ve farmacii. Koordinuje mezinárodní network COST zaměřený na biochemii glykosidas a působí v řídících výborech dvou akcí COST, byl organizátorem několika národních a mezinárodních kongresů pořádaných ČSCH. Prof. Křen je členem redakční rady časopisu Journal of Carbohydrate Chemistry, České společnosti mikrobiologické, České společnosti pro biochemii a molekulární biologii a Royal Society for Chemistry (Fellow – FRSC). Byl na řadě stáží a přednáškových pobytů mimo území ČR, jeho práce byla oceněna jak národními, tak zahraničními vědeckými institucemi.

Lemr Karel (RNDr., Ph.D.), narozený 1963, je členem České společnosti chemické od roku 1989. Je absolventem PřF Univerzity Palackého, profesorem pro obor analytická chemie na PřF UP v Olomouci. Byl na několika zahraničních stážích. Je autorem nebo spoluautorem 54 vědeckých publikací, spoluautorem učebních textů ze základní analytické chemie, separačních metod a hmotnostní spektrometrie. Prof. Lemr je koordinátorem programu Erasmus s Univerzitou ve Vídni a s Universitou Ca'Foscari, Venezia. Je členem Royal Society of Chemistry, American Chemical Society a American Society for Mass Spectrometry. Je spoluorganizátorem konferencí Chiranal a recenzentem pro časopisy Journal of Mass Spectrometry, Journal of Separation Science, Journal of Chromatography a Analytical Chemistry. Byl dvě volební období členem výboru olomoucké pobočky ČSCH.

Moravcová Jitka (Ing., CSc.), narozená 1950, je členkou České společnosti chemické od roku 1981. Je absolventkou VŠCHT Pardubice, docentkou pro obor chemie přírodních látek, vedoucí Ústavu chemie přírodních látek VŠCHT Praha a prorektorkou pro vědu a výzkum VŠCHT Praha. Její výzkum je orientován do chemie a stereochemie sacharidů, parciální reaktivity, kinetiky a mechanismů reakcí, užití enzymů v chemii sacharidů, analytických metod (HPLC, GC, CE) a biologické aktivity přírodních látek. Je autorkou nebo spoluautorkou 50 vědeckých publikací a 8 patentů. Od roku 2001 je členkou předsednictva ČSCH, kde odpovídá za práci s mladými chemiky, v odborné skupině organické chemie ČSCH je členkou výboru.

Pavlíková Františka (Ing., CSc., MBA), narozená 1954, je členkou České společnosti chemické od roku 1969. Do Hlavního výboru ČSCH byla zvolena v roce 1997 a je členkou předsednictva od téhož roku. Vystudovala VŠCHT v Praze, kde poté pod vedením prof. Ing. J. Kuthana, DrSc. obhájila na FCHT v r. 1981 kandidátskou disertační práci v oboru fyzikální organická chemie. Pak nastoupila v ÚVVVR, kde až do r. 1986 pracovala v syntéze značených organických sloučenin. V letech 1986 až 1989 pracovala v laboratoři NMR spektrometrie v Centrálních laboratořích VŠCHT. Publikovala 14 odborných prací. V letech 1991–2003 pracovala ve společnosti Merck, spol. s.r.o., Praha na pozicích produkt-, sales- a marketing manažera. V r. 2004 obhájila závěrečný MBA Projekt na PIBS v Praze. Od r. 2003 pracuje ve firmě Ecochem, a.s. jako manažer rozvoje zahraničního obchodu.

Richter Miroslav (Ing., Ph.D., EUR.ING.), narozený 1948, je členem České společnosti chemické od roku 2005. Je absolventem VŠCHT Praha, pracuje na Fakultě životního prostředí Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, je proděkanem pro studium. V pedagogické práci se zabývá přípravou studijního programu oboru „Inženýrství životního prostředí", oboru „Odpadové hospodářství" a Bc. studijních programů oboru „Vodní hospodářství" a „OŽP v průmyslu". Výzkumná orientace se soustřeďuje na problémy ochrany ovzduší a nakládání s nebezpečnými odpady. Je autorem nebo spoluautorem 53 odborných prací, 5 skript a 2 patentových přihlášek. Je členem České společnosti chemického inženýrství, České společnosti pro životní prostředí, sekce odpadové hospodářství a České společnosti průmyslové chemie. Je členem organizačního výboru pro přípravu 58. sjezdu Asociací českých a slovenských společností v roce 2006.

Slovák Václav (RNDr., Ph.D.), narozený 1966, je členem České společnosti chemické od roku 1992. Je absolventem PřF UP v Olomouci, pracuje na katedře chemie PřF OU v Ostravě. Jeho hlavním výzkumným zaměřením je studium mechanismu a kinetiky termické oxidace uhlíkatých materiálů pomocí termické analýzy. Je autorem nebo spoluautorem 50 vědeckých a odborných prací. Na PřF přednáší anorganickou chemii. Pracuje ve výboru ostravské pobočky ČSCH a podílel se na organizaci 56. sjezdu Asociací českých a slovenských chemických společností v roce 2004 v Ostravě.

Štulík Karel (Ing., DrSc.), narozený 1941, je členem České společnosti chemické od roku 1970. Je profesorem pro obor analytická chemie, vedoucí katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Autor nebo spoluautor více než 270 publikací, 5 monografií, řady univerzitních skript, učebnice analytické chemie pro gymnázia a průmyslové školy. Překládal několik monografií a je spoluautorem odborného česko-anglického a anglicko-českého slovníku. Prof. Štulík přednesl více než 30 vyžádaných plenárních přednášek na mezinárodních konferencích. Je členem poradních či edičních rad mezinárodních časopisů Analyst, Electroanalysis a Microchim. Acta. Jeho vědecko-pedagogická specializace je: Elektroanalytické metody, HPLC, průtoková analýza, aplikace na složky životního prostředí, klinickou a farmaceutickou analýzu, zemědělství. Je členem Hlavního výboru ČSCH od roku 1994.

Tříska Jan (Ing., CSc.), narozený 1944, je členem České společnosti chemické od roku 1979. Absolvoval VŠCHT Praha, je docentem pro obor analytická chemie. Pracuje v Ústavu ekologie krajiny AV ČR v Českých Budějovicích jako vědecký pracovník a vedoucí Oddělení analytické chemie. Přednáší předmět „Monitorovací analytika" na JU BF. Je členem oborové rady Zemědělská chemie JU v Č. Budějovicích a Chemie ŽP na MU v Brně. Zabývá se izolací a zakoncentrováním (vibrační extrakční kolona) biologicky aktivních látek a xenobiotik ve složkách životního prostředí a jejich analýzou pomocí chromatografických metod a GC-MS. Doc. Tříska je autorem nebo spoluautorem 90 původních prací a 17 patentů. Absolvoval zahraniční stáže v Německu, USA, Švédsku, Kanadě a Finsku. Je zakládajícím členem Inženýrské akademie České republiky. Členem Hlavního výboru ČSCH je od roku 1997. Byl pořadatelem konferencí „Analýza a chemie pesticidů" a předsedou organizačního výboru 52. sjezdu che-

mických společností v Č. Budějovicích v roce 2000.

Ulrichová Jitka (RNDr, CSc.), narozená 1956, členkou České společnosti chemické je od roku 1987. J. Ulrichová je profesorkou pro obor biochemie, proděkankou pro vědu a výzkum a vedoucí Laboratoře buněčných kultur Lékařské fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Absolvovala obor biochemie na PřF MU Brno. Jitka Ulrichová byla v roce 2001 zvolena do Hlavního výboru ČSCH, v roce 2003 kooptována do předsednictva, kde odpovídá za agendu kolektivních členů. Je rovněž hospodářkou výboru olomoucké pobočky ČSCH. Prof. Ulrichová je autorkou nebo spoluautorkou 68 vědeckých prací, 4 patentů a 3 učebních textů. Byla na 9 studijních pobytech v zahraničí. Podílela se na organizaci několika národních a mezinárodních konferencí pod hlavičkou ČSCH. Je výkonnou redaktorkou časopisu Biomedical Papers. Hlavní oblastí jejího vědeckého zájmu jsou studie biologické aktivity přírodních látek a živočišné buňky jako model pro hodnocení farmakologické aktivity léků, nutraceutik a doplňků stravy. Je členkou American Chemical Society, České společnosti pro biochemii a molekulární biologii, Evropské společnosti pro *in vitro* toxikologii (ESTIV) a ISSX.

Ventura Karel (Ing., CSc.), narozený 1952, je členem České společnosti chemické od roku 1977. Absolvoval VŠCHT Pardubice, je docentem pro obor analytická chemie na Univerzitě Pardubice. Jeho odborné zaměření je analýza toxikologicky významných látek v biologickém materiálu a životním prostředí, analytika výbušin a jejich reziduí, příprava vzorků k analýze a extrakční techniky. Je členem oborových rad doktorských studijních programů Analytická chemie, Chemické vzdělávání a Chemie a technologie potravin. Pracuje jako jednatel pardubické pobočky ČSCH, je od roku 2001 členem předsednictva ČSCH a předsednictva Ústřední komise chemické olympiády. V ČSCH odpovídá za národní chemické olympiády.

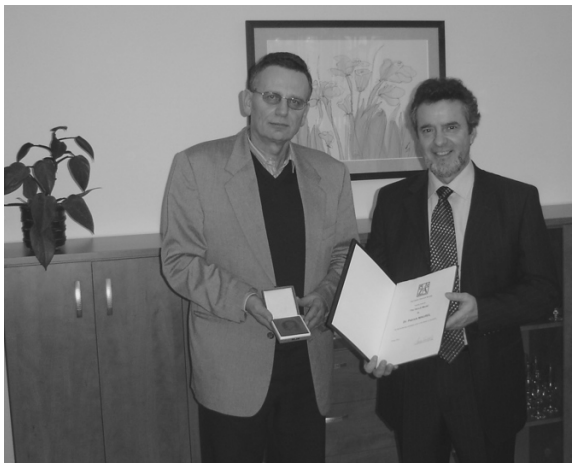
Vinšová Jarmila (RNDr., CSc.), narozená 1951, je členkou České společnosti chemické od roku 1977. Absolvovala Farmaceutickou fakultu UK v Hradci Králové, je docentkou pro obor bioorganická chemie. Přednáší a vede semináře a praktická cvičení z organické chemie, je garant magisterského studia farmacie, členka komise pro obhajoby doktorských disertací a členka oborové rady pro obor bioorganická chemie, místopředsedkyní oborové rady komise F6 grantové agentury FRVŠ a člen oborové komise 11 – Farmakologie a farmacie Vědecké rady IGA MZd. Její výzkum je zaměřen na syntézu a design heterocyklických sloučenin, krátkých peptidů a depsipeptidů jako potenciálních biologicky aktivních látek, především v oblasti antibakteriálních aktivit, vztahy mezi strukturou a aktivitou. Je autorkou nebo spoluautorkou 28 původních prací, 3 patentů a 6 skript. Je členkou České farmaceutické společnosti ČLS JEP.

Zachař Pavel (RNDr., CSc.), narozený 1945 je členem České společnosti chemické od roku 1983. Je absolventem PřF UK Praha obor fyzikální chemie, katalýza. Dr. Zachař je zaměstnán na VŠCHT Praha, Ústav analytické chemie jako odborný asistent. Jeho vědecko-pedagogická specializace je analytická chemie – hmotnostní spektrometrie, separační metody, analytika životního prostředí. Další odborné zájmy – historie přírodních věd a výuka chemie. V ČSCH dlouhou dobu zastával funkci tajemníka skupiny pro historii chemie, od roku 1994 je předsedou skupiny a členem Hlavního výboru ČSCH. Dr. Zachař je členem představenstva ČSPCH. Autor a spoluautor učebních textů a řady původních článků v odborných časopisech.

Ze života chemických společností

Hanušova medaile Dr. Patricku Maurelovi

Hanušovu medaili, nejvyšší ocenění udělované Českou společností chemickou, převzal Dr. Patrick Maurel ve středu 16.2.2005 v aule přírodovědecké fakulty UP z rukou prof. Vilíma Šimánka, předsedy České společnosti chemické. Návrh podala olomoucká pobočka ČSCH. Dr. Maurel patří k předním představitelům světové vědy v oblasti jaterní patofyziologie a detoxifikace. Již 20 let působí jako ředitel výzkumu v Ústavu národního zdraví a lékařského výzkumu (INSERM U632) ve francouzském Montpellier. Z dalších aktivit Dr. Maurela na vědeckém poli uveďme poradenskou činnost pro farmaceutické firmy (Sanofi, Rhône Poulenc-Rorer, Hoechst Marion Roussel) či členství v redakčních radách odborných časopisů (Pharmacogenetics, Biochemical Journal, Fundamental & Clinical Pharmacology, Reviews in Toxicology, European Journal of Pharmacological Sciences). Tým Dr. Maurela



Dr. Patrick Maurel, laureát Hanušovy medaile České společnosti chemické

spolupracuje s celou řadou institucí včetně univerzit, farmaceutických firem, výzkumných ústavů atd. Dr. Maurel přednesl přednášku na téma „Hepatology *in vitro* – The Present and The Future“. V přednášce shrnul oblasti využití lidských jaterních buněk ve výzkumu a klinické praxi. Pracoviště v Montpellier patří mezi špičkové laboratoře na poli metabolismu léčiv, regulace exprese cytochrom P450 enzymů a bylo mezi prvními, kde byl zaveden model infekce lidských jaterních buněk virovou hepatitidou typu C. Dále uvedl výhledy do budoucna, kdy se lidské jaterní buňky stanou nepostradatelným experimentálním modelem ve farmakologii, imunologii, molekulární biologii a biochemii. Dr. Maurel zdůraznil, že výzkum se bude pravděpodobně orientovat na získávání jaterních buněk z kmenových.

Spolupráce mezi Ústavem lékařské chemie a biochemie lékařské fakulty UP v Olomouci a INSERM U632 trvá již přes 10 let. V rámci spolupráce bylo realizováno několik stáží a studijních pobytů našich vědců na francouzském pracovišti. V současné době se realizuje již druhý výměnný program v rámci projektu Barrande mezi oběma pracovišti, kdy francouzští kolegové navštěvují pravidelně Olomouc. Výsledkem vzájemné spolupráce je 9 publikací v odborných časopisech a monografiích, řada přednášek na vědeckých konferencích, a v neposlední řadě i doktorát pod dvojím vedením – „Doctorat en cotutelle“, který započal v letošním akademickém roce a jehož řešení bylo podpořeno stipendiem uděleným R. Vrzalovi Statutárním městem Olomouc.

Zdeněk Dvořák
Ústav lékařské chemie a biochemie LF UP

Doc. Ing. Jiří Teplý, CSc. čestným členem České společnosti chemické

Na návrh výboru odborné skupiny jaderné chemie ČSCH udělil hlavní výbor společnosti na svém zasedání dne 20.4.2004 čestné členství v ČSCH docentu Ing. Jiřímu Teplému, CSc.

Docent Jiří Teplý patří k prvním vědeckým pracovníkům v naší republice, kteří se již od 50. let minulého století plně věnovali studiu chemických procesů vyvolaných ionizujícím zářením. Skutečnost, že při absorpci energie ionizujícího záření dochází k iniciaci širokého spektra chemických změn v ozařovaném materiálu, byla zjištěna již při prvních studiích radioaktivních materiálů koncem 19. a začátkem 20. století. Konečně již sám první elementární poznatek, že sloučeniny uranu vyvolávají zčernání fotografické emulze, zjištěný H. Becquerelem v r. 1896, je spojen s chemickými procesy v emulzi. Také jedny z prvních metod měření dávek ionizujícího záření byly založeny na chemických účincích záření (Frickeho dozimetr).

Ovšem k bouřlivému rozvoji této vědní disciplíny dochází až po druhé světové válce, v souvislosti s rozvojem jaderné energetiky a především se zvyšováním dostupnosti zdrojů ionizujícího záření (radionuklidové – zejména kobaltové – zdroje a elektronové urychlovače). Právě v této době začíná svou vědeckou dráhu Ing. Teplý zprvu jako asistent na katedře teoretické a fyzikální chemie na Vysoké škole technické v Brně, později na Vojenské technické akademii A. Zápotockého tamtéž. Ale již od r. 1957 přechází do nově založeného Ústavu jaderné fyziky ČSAV, kde spolu s Ing. J. Bednářem začínají rozvíjet široce pojatý vědecký výzkum radiačních procesů, zejména studium primárních procesů spojených s absorpcí energie záření. Ing. J. Teplý se uplatňuje nejen jako vědecký pracovník, ale také jako iniciativní organizátor výzkumu, nejprve jako zástupce vedoucího, později jako vedoucí úseku radiochemie v Ústavu jaderného výzkumu ČSAV v Řeži (na který byl původní Ústav jaderné fyziky přejmenován). V jeho vědeckém růstu mu významně pomohly dva kratší studijní pobyty v zahraničí, v r. 1959 u prof. Haissinského v Institut du Radium-Laboratoire Curie v Paříži, následně pak v r. 1963 v Cookridge Radiation Laboratory University of Leeds u prof. Daintona. V letech 1965–68 byl vědeckým sekretářem ÚJV ČSAV, do r. 1976 vedoucím skupiny výzkumu primárních procesů v radiační chemii, pak vedoucím laboratoře elektronových urychlovačů a vedoucím konzultačního střediska pro aplikace ionizujícího záření. Vzhledem ke své politické angažovanosti v roce 1968 měl významně ztížen další vědecký růst a teprve v letech 1990 až 1992 se mu dostalo satisfakce, když byl jmenován ředitelem ÚJV. V této funkci úspěšně procházel nelehkým obdobím transformace výzkumného ústavu do nových podmínek a z ní také odcházel v r. 1992 do zaslouženého odpočinku.

Je autorem asi 150 původních vědeckých prací, především v oblasti radiolýzy vodných a organických systémů a pulzní radiolýzy. Dokázal kolem sebe soustředit řadu mladších vědeckých spolupracovníků a věnoval hodně času jejich odbornému růstu, vedl větší počet diplomových a aspirantských prací a přednášel vybrané kapitoly z radiační chemie na katedře jaderné chemie fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské.

Našel si ovšem čas i na práci v České (dříve Československé) společnosti chemické, jejímž členem je od r. 1948. Od začátku 70. let začal pracovat ve výboru odborné skupiny jaderné chemie, ve funkci předsedy tohoto výboru pracoval od r. 1975 do roku 1990, kdy mu funkce ředitele ÚJV znemožňovala další práci v odborné skupině. Po roce 1992 pracoval jako člen výboru až do roku 2002.

Aktivně se podílel na organizaci dnes již tradiční série mezinárodních radiochemických konferencí (v roce 2002 se konala již 14. konference), dvakrát jako předseda organizačního výboru. Společně s Ing. J. Bednářem inicioval pořádání seminářů radiační chemie, které začaly na přelomu 50. a 60. let a kterých proběhlo celkem dvacet sedm. Mnohé z nich byly mezinárodní. Patrně nejvýznačnější byl „International Discussion on Progress and Problems in Contemporary Radiation Chemistry“ v roce 1970, který byl v pořadí desátý. Od tohoto semináře se nadále nazývaly tyto semináře „Brdičkovy dny radiační chemie“ na počest profesora R. Brdičky, který v Mariánských Lázních během tohoto semináře zemřel. V roce 1985 obdržel

J. Teplý za činnost v Chemické společnosti Hanušovu medaili.

Spolupracovat s Jurou Teplým jak ve výzkumné činnosti, tak i v práci pro Chemickou společnost a při přípravě konferencí a seminářů bylo pro jeho spolupracovníky nejen radostí a hrdostí, ale bylo to i velkou inspirací pro jejich vlastní práci. Rádi bychom mu touto cestou poděkovali a do dalších let mu popřáli především hodně zdraví a sil, aby mohl sledovat další rozvoj oboru, kterému věnoval celý svůj život.

Jan John

Volby do výboru OS analytické chemie

V letošním roce proběhnou volby do desetičlenného výboru OS analytické chemie. Předpokládá se, že proběhnou korespondenčním způsobem (poštou, e-mailem) v období do 30.11.2005. K datu uzávěrky tohoto čísla přišly následující návrhy:

Barek Jiří	Doc. RNDr. CSc., UK PřF Praha
Jandera Pavel	Prof. Ing. DrSc., Univerzita Pardubice
Kanický Viktor	Prof. RNDr. DrSc., MU Brno
Navrátil Tomáš	Ing. CSc., ÚFCH JH AC ČR
Skopalová Jana	RNDr. CSc., UP Olomouc
Sommer Lumír	Prof. RNDr. DrSc., VUT Brno
Suchánková Jana	RNDr. PhD., UK PřF Praha
Štulík Karel,	Prof. Ing. DrSc., UK PřF Praha
Švancara Ivan	Doc. Ing. CSc., Univerzita Pardubice
Zima Jiří	Doc. RNDr. CSc., UK PřF Praha

Prosíme o zaslání případných dalších návrhů poštou či e-mailem k rukám tajemnice ČSCH Ing. Bláhové do 30.6.2005 na níže uvedenou adresu tak, aby na podzim mohly být volební lístky rozeslány členům OS analytické chemie a hlasování bylo ukončeno k 30.11.2005.

Ing. M. Bláhová
Česká společnost chemická
Novotného lávka 5
116 68 Praha 1
mblahova@csvts.cz

Jiří Barek, předseda výboru OS analytické chemie
Barek@natur.cuni.cz

Členská oznámení a služby

Docenti jmenovaní v roce 2004

Doc. Mgr. Dr. Jiří DAMBORSKÝ
pro obor biochemie, Masarykova Univerzita v Brně

Doc. Ing. Jan FISCHER, CSc.
pro obor analytická chemie, Univerzita Pardubice

Doc. RNDr. Iveta FRYŠOVÁ, Ph.D.
pro obor analytická chemie, Univerzita Palackého v Olomouci

Doc. RNDr. Jana HOLUBOVÁ, Ph.D.
pro obor anorganická chemie, Univerzita Pardubice

Profesoři jmenovaní s účinností od 15. 10. 2004

Prof. RNDr. Antonín HOLÝ, DrSc., Dr.hc.
pro obor organická chemie, na návrh Vědecké rady Univerzity Palackého v Olomouci

Prof. RNDr. Vladimír KRÁL, CSc.
pro obor analytická chemie, na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Prof. Ing. Miloš NEVŘIVA, DrSc.
pro obor anorganická chemie, na návrh Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Prof. RNDr. Olga VALENTOVÁ, CSc.
pro obor biochemie Vědecké rady Vysoké školy chemicko-technologické v Praze

Akce v ČR a v zahraničí

rubriku kompiluje Lukáš Drašar, drasarl@centrum.cz

Rubrika nabyla takového rozsahu, že ji není možno publikovat v klasické tištěné podobě. Je k dispozici na webu na URL http://www.konference.wz.cz/ a http://www.csch.cz/akce9909.htm . Pokud má některý čtenář potíže s vyhledáváním na webu, může se o pomoc obrátit na sekretariát ČSCH. Tato rubrika nabyla již tak významného rozsahu, že ji po dohodě přebírají i některé zahraniční chemické společnosti.

Česká společnost chemická, Ústav chemie a technologie sacharidů VŠCHT Praha a Ústav živočišné fyziologie a genetiky AV ČR

pořádají

konferenci „Struktura a biologické účinky polysacharidů a jejich derivátů“

11.11.2005, 8,30 až 16,00 h na Novotného lávce 5, Praha 1

Předběžný program konference:

- Čopíková J.: Úvodní přednáška
- Synytsya A.: Deriváty pektinu
- Marounek M.: Metabolismus pektinu a fyziologické účinky jeho derivátů
- Jablonský I.: Glukany v bazidiomycetách a jejich specifika
- Maryška M.: PM polysacharidů a dalších přírodních materiálů
- Erban V.: Testování polysacharidů jako prebiotika
- Spěváček J.: Strukturní charakterizace β-glukanů ^{13}C NMR spektroskopií pevného stavu
- Šimánek V.: β-Oligofruktany z jakonu (*Smallanthus sonchifolius*) jako prebiotika v doplňcích stravy
- Větvička V.
- Posterová sekce

Vložné 500 Kč zahrnuje CD s plnými texty přednášek. Abstrakta budou publikována v Chemických listech č. 9/2005.
Je možné zajistit ubytování na kolejích na Jižním městě.

Uzávěrka přihlášek a zaslání abstraktů příspěvků je 30. června 2005.

Bližší informace na adrese http://www.multiweb.cz/polysacharidy .
Kontaktní adresa: Česká společnost chemická, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1,
tel.: 221 082 370, tel/fax: 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz

27. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář

Seminář se bude koná v termínu 23. – 27. května 2005 v hotelu Svratka ve Svratce na Českomoravské vrchovině. Akci pořádá Odborná skupina pro termodynamiku ČSCh a Univerzita Pardubice.

Bližší informace na www http://www.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/kalor2005.htm nebo přímo podá

Ing. Eva Černošková, CSc.
SLCHPL UMCH AVČR a Univerzity Pardubice
Studentská 84
530 12 Pardubice
e-mail: eva.cernoskova@upce.cz
tel.: + 420 46 603 6154
fax.: + 420 46 603 6011

Evropský koutek

Projekt IMPULSE zahájen

V únoru letošního roku byl zahájen v rámci 6. Rámcového programu EU nový integrovaný projekt „Integrated Multiscale Process Units with Locally Structured Elements (IMPULSE)“, koordinovaný profesorem M. Matloszem z INPL a CNRS Nancy. Tento ambiciózní projekt slibuje být „vlajkovou lodí“ evropského výzkumu a vývoje v oblasti návrhu nových chemických procesů využívajících mikrotechnologie jakožto vhodný nástroj pro příští inovace v chemickém průmyslu, se zaměřením zejména na bezpečnější a čistší výrobní procesy. Čtyřletý projekt má rozpočet 17 mil EUR a bude podpořen grantem Evropské komise ve výši 10,5 mil EUR. Význam této evropské iniciativy je podtržen skutečností, že chemický průmysl v Evropě reprezentuje 2 mil bezprostředních pracovních příležitostí a zajišťuje 25 % celosvětové produkce chemických výrobků.

Exponenciální nárůst aplikací mikroelektroniky byl nastartován již koncem 70. let minulého století v počítačovém průmyslu a pozdější použití mikrotechnologií umožnilo např. masivní rozvoj komunikačních prostředků – mobilních telefonů. Dá se proto očekávat, že v blízké budoucnosti dojde k radikálním změnám v dalších průmyslových odvětvích a že se mohou rovněž zrodit nové generace chemických výrobních jednotek. I to byl jistě jeden z důvodů, proč byl integrovaný projekt IMPULSE Evropskou komisí vybrán.

Projekt IMPULSE kombinuje dvě koncepce rozvoje: intenzifikaci procesů s redukovanou spotřebou energií a rozpouštědel na straně jedné a miniaturizaci zařízení pro efektivnější produkci v menších objemech. K zajištění těchto náročných cílů bude vypracována metodologie návrhu aparátů v různém měřítku a budou konstruovány a testovány nové mikrostrukturované komponenty a zařízení, integrované do procesních systémů. Pozornost bude věnována průmyslovým sektorům s vysokou přidanou hodnotou produktů, jako je výroba farmaceutik, chemických specialit a spotřební chemie. Výzkum a vývoj se soustředí na integraci mikrostrukturovaných komponent pro řízení toku a promíchávání složek v reakčních vícefázových soustavách se složitým sdílením hmoty a tepla, vedoucích k bezpečnějšímu provozu procesních jednotek, včetně příznivějších aspektů z pohledu ochrany životního prostředí.

V případě farmaceutických procesů budou studovány problémy manipulace s tuhými látkami a klíčové reakční stupně, které se uplatňují v syntézách moderních léčiv. V oblasti chemických specialit se pozornost dvaceti výzkumných týmů ze sedmi evropských zemí zaměří na reakce v emulzích, které mají význam v celé řadě procesů výroby nátěrových hmot, povrchově aktivních látek, čisticích prostředků apod.

Evropské konsorcium řešitelů projektu je sestaveno jednak z vedoucích výzkumných a univerzitních center Evropy v oblasti chemického inženýrství, mikrotechnologií a inovace procesů (Nancy, Toulouse, Lyon, Paříž, Manchester, Aachen, Mainz, Karlsruhe, Apeldoorn, Tarragona, Varšava a Praha) a dále se v něm účastní čtyři průmysloví giganti:

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

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

Je jistě potěšitelné, že k řešení projektu byly přizvány i dvě české instituce: Ústav chemických procesů AV ČR a VŠCHT Praha, které se budou společně podílet mimo jiné na elektrochemických alkoxylacích organických látek, studiu hydrodynamiky ve vícefázových reakčních soustavách, a také na organizaci specializovaných sympozií v rámci připravovaných kongresů CHISA v letech 2006 a 2008, kde budou prezentovány výsledky, dosažené při řešení projektu IMPULSE.

Jiří Hanika

Odborná setkání

5th European Meeting on Environmental Chemistry“

V termínu 15.–18. prosince 2004 proběhl v jihoitalském městě Bari již 5. ročník konference s názvem „5th European Meeting on Environmental Chemistry“ (http://www.emec5.uniba.it/), jejímž hlavním pořadatelem byla Evropská asociace pro chemii a životní prostředí (European Association of Chemistry and the Environment, http://www.research.plymouth.ac.uk/ace/). Tato setkání se již tradičně vyznačují poměrně širokým záběrem – byla diskutována např. problematika trvale udržitelného rozvoje, dále postupy vzorkování a analýzy jak organických, tak i anorganických polutantů ve všech složkách životního prostředí, metody úprav odpadních vod a remediace, a v neposlední řadě i otázky ekotoxikologické. Konference se uskutečnila v kongresovém centru hotelu Villa Romanazzi Carducci, které nabídlo mimořádně příjemné prostředí pro jednání s typickou jihoitalskou ku-

chyní a subtropickým podnebím, díky němuž bylo možno např. 16. prosince během přestávky na kávu se slunit pod palmami v tričku s krátkými rukávy bez sebemenšího pocitu chladu.

Poslední ročník konference navštívilo na 150 účastníků z řady evropských i mimoevropských států, včetně značně vzdálených či poměrně exotických (např. z Austrálie, Brazílie, Číny, Japonska, Jihoafrické republiky, Jižní Koreje, Konga, Maroka, Mexika). Českou republiku aktivně reprezentovali 2 účastníci (po jednom z Prahy a z Brna), což je trochu škoda, protože k tématům konference by řada tuzemských pracovišť určitě měla co říci. Za zmínku rovněž stojí mimořádně přátelská atmosféra panující na těchto akcích, která autorovi tohoto článku silně připomínala prostředí konferencí TOCOEN zahájených v roce 1990, jejichž labutí píseň bohužel zazněla v roce 1996.

V příštím roce se již 6. setkání uskuteční v hlavním městě Srbska a Černé Hory – Bělehradě, a to od 6. do 10 prosince 2005; bližší informace jsou dostupné na Internetu (http://helix.chem.bg.ac.yu/emec6/) a česká chemická obec je srdečně zvána k účasti. Na rok 2006 je pořadatelství konference přislíbeno České republice, po níž v roce 2007 bude následovat Skotsko.

Rovněž jsou srdečně vítáni zájemci o členství v European Association of Chemistry and the Environment; bližší informace jsou dostupné na Internetu (http://www.research.plymouth.ac.uk/ace/).

Josef Čáslavský
Ústav analytické chemie AV ČR Brno

35. Zasedání Divize analytické chemie Federace evropských chemických společností (Division of Analytical Chemistry of the Federation of European Chemical Societies – DAC FECS)

35. výroční zasedání DAC FECS proběhlo 5. září 2004 v Salamance v návaznosti na konferenci EUROANALYSIS XIII. Zúčastnili se ho zástupci 24 evropských chemických společností z 20 evropských zemí. K nejdůležitějším bodům programu opět patřil další rozvoj „Eurocuricula“ analytické chemie a jeho koordinace s projektem Evropské unie TUNING zaměřeným na slaďování bakalářských studijních programů v oblasti chemie. Tato problematika bude zřejmě v centru pozornosti v nejbližším období a bude se výrazně dotýkat i české analytické chemie a její výuky na vysokých školách. Na programu byla i příprava konference EUROANALYSIS XIV, která se bude konat 9.–14. září 2007 v belgických Antverpách. Dále byla projednána činnost jednotlivých pracovních skupin a byl schválen seznam mezinárodních analytických konferencí pořádaných ve spolupráci s DAC FECS v nadcházejícím období. Pozornost byla věnována i přeměně FECS na EUChemMS, která se nepochybně odrazí i v činnosti DAC, a přípravě Evropského chemického kongresu v Budapešti v roce 2006. Novým předsedou Divize analytické chemie na příští 3 roky byl zvolen prof. Bo Karlberg, zástupce Švédské chemické společnosti.

Účast zástupce České společnosti chemické na práci DAC FECS byla umožněna jednak grantem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu INGO LA 034(2004) (Reprezentace české analytické chemie ve Federaci evropských chemických společností) a jednak laskavou podporou firem Merck, s.r.o., Praha, Polarosensors, s.r.o., Praha a ChromSpec, Praha. Je milou povinností autora poděkovat výše uvedeným firmám za jejich pochopení a podporu aktivit České společnosti chemické a Odborné skupiny analytické chemie. Všechny materiály související s činností DAC FECS jsou k dispozici na níže uvedené adrese.

Jiří Barek
zástupce České společnosti chemické v DAC FECS
Katedra analytické chemie PřF UK
Albertov 2030,
128 43 Praha 2
tel: 221 951 224, e-mail: Barek@natur.cuni.cz

Výstava farmaceutického výrobního průmyslu s konferencí poprvé v Praze

Tempo růstu produktivity farmaceutického průmyslu ve střední a východní Evropě dosáhlo během posledních pěti let rekordního nárůstu 16 % za rok. Protože jsou stále hlavními aspekty při výrobě kontrola kvality, efektivita výroby a dodržování ekologických nařízení, patří farmaceutický průmysl a klinický výzkum jako jeho nedílná součást mezi nejvíce regulované a kontrolované průmyslové obory. To klade vysoké nároky na jednotlivé podnikatelské subjekty. Především touto problematikou se zabývala výstava a konference PHARMtechexpo, kterou pořádala společnost Marcus Evans ve Veletržním paláci v Praze ve dnech 9. a 10. února 2005.

„Farmaceutický průmysl vynakládá každým rokem vyšší částky na výzkum, který provádí na zakázku nezávislá specializovaná pracoviště. V loňském roce činil tento nárůst 12 % a dosáhl celkového objemu 10 miliard USD,“ řekl RNDr. Luděk Bažant, CSc., obchodní ředitel společnosti CEPHA s.r.o., a dodal: „Veletrh PHARMtechexpo je pro nás jedinečnou příležitostí setkat se s kolegy z jiných zemí EU a seznámit se se způsobem interpretace evropských norem v národních legislativách. Zároveň můžeme porovnat s kolegy ze zemí třetího světa současné podmínky pro klinický výzkum vně EU.“

Návštěvníci se mohli na PHARMtechexpu seznámit s nejnovějšími technologiemi a službami v oboru. „Výstava poslouží i pro ty, kteří si chtějí vytipovat potenciální dodavatele a shromáždit dostatečné množství podkladů k tomu, aby se v budoucnu mohli informovaně ob-

chodně rozhodovat. Nespornou výhodou také je, že vystavované technologie budou k dispozici v jednu dobu na jednom místě, což významně zkrátí dobu rozhodování manažerům, kteří jsou za nákup těchto technologií odpovědní," řekl o výstavě Christian Sorensen, ředitel pro veletrhy a výstavy společnosti Marcus Evans.

Konference PHARMtechexpo konaná v rámci výstavy se zaměřila na hlavní problémy vrcholového řízení farmaceutických firem ve střední a východní Evropě. Program pro rok 2005 se zaměřil zejména na farmaceutickou výrobu, ale byl rozšířen o výzkum a vývoj, prodej a marketing a poskytl přítomným důležité informace, které mají přímý vztah k celému farmaceutickému průmyslu v regionu. Cílem konference bylo pomoci výrobcům dozvědět se více o nejlepších postupech používaných v Evropě a také zjistit, jaké jsou klíčové trendy a vývoj na trhu, který určí jejich budoucnost.

Společnost Marcus Evans, pořadatel akce, patří mezi největší společnosti organizující veletrhy a konference v širokém spektru tržních segmentů. S více než 2000 zaměstnanců poskytuje Marcus Evans služby v 31 zemích pro klienty, mezi které patří 95 % z tisícovky největších světových firem.

Jakub Hrabovský

Kongres ACS a světová výstava Pittcon 2005

Zdá se být skoro nemožné absolvovat s pocitem dobře vykonané práce kongres Americké chemické společnosti, na kterém se schází pravidelně kolem 15 000 účastníků a světovou výstavu Pittcon, kde se jich scházívá ještě o mnoho více, celkem 21 164.

Obě akce probíhají za masivní finanční účasti vystavovatelů (stánek přijde Američana na minimálně desítky tisíc dolarů), kterých bývá stovky a někdy i přes tisíc. Jde o mamutí podniky s dokonalou organizací a přípravou, kde všechno skutečně šlape jako po drátkách. Součástí obou je jak výstava chemických firem, tak program odborný a program pro veřejnost.

Letošní Pittcon (z Pittsburgh Conference) se konal v prvém týdnu března v Orlandu na Floridě v obrovitém Convention Centru, hned vedle vodního světa, studia Universal, nepřehledné řady outletových obchodů a podobných atrakcí. Odborný program byl na velmi dobré úrovni (pokud lze z toho, co se dá stihnout, vůbec posoudit); na úrovni, která se za poslední roky zvyšuje. Expozice naopak vypadá jakoby se zmenšovala a orientovala na firmy, které na zakázku syntetizují cokoliv, programové vybavení a push-button analytické přístroje a konzultační služby všeho druhu.

Na konferenci byl, pod patronací předsedy ACS, široce probírán výhled, pod kterým si představují odborníci chemii jako disciplínu za deset let. Doufejme, že pořadatelé z těchto přednášek vydají nějakou publikaci, či alespoň shrnutí v C+EN tak, abychom se včas poučili.

Orange County Convention Center, foto © Pittcon 2005

Jako tradičně udělili zástupci odborného tisku cenu za nejlepší exponát. V pořadí již desátá cena „Pittcon Editors' Gold Award 2005" byla udělena technologii MS ionisation DART. DART (direct analysis real-time) je technika ionizace pro MS japonské firmy JEOL Ltd. (Tokyo). Zlatá technologie DART umožňuje povrchovou ionizaci při nulovém potenciálu a atmosférickém tlaku, bez jakékoliv přípravy vzorku. V diskusi jeden z editorů prohlásil, že „Poprvé za deset let udělování ceny máme před sebou exponát hodný Nobelovy ceny." Stříbrná cena byla ve velké konkurenci rozdělena mezi detektor Corona(TM) CAD(TM) (charged aerosol detector) pro těžko detegovatelné sloučeniny u HPLC fy ESA Biosciences Inc. (Chelmsford, MA), přístroj pro iontovou chromatografii ICS-3000 Reagent-free(TM) research-grade ion chromatography firmy Dionex Corp (Sunnyvale, CA), a kapalinový chromatograf spojený s hmotnostním spektrometrem LC/MS-IT-TOF fy Shimadzu Corp (Kyoto, Japan) označený jako technologie spojující iontovou past a koncepci TOF. Bronzová medaile skončila u spřaženého přístroje HPLC-Chip ESI/MS spectrometr fy Agilent Technologies Inc. (Palo Alto, CA), který kombinuje MS s ESI ionizací se separací proteinu na polyimidu na chromatografické koloně umístěné na „čipu".

Na tradiční burze zaměstnání proběhlo 1311 pracovních pohovorů, pořádaných 336 firmami (zaměstnavateli). Akreditováno bylo 183 novinářů a pracovníků odborného tisku.

Příští 57. Pittsburgh Conference & Exposition bude opět v Orlandu na Floridě v době od 12. do 17. března 2006.

229. kongres ACS v San Diegu v Kalifornii v druhé půli března, v megalomanském „Mullerdómu" a okolních hotelích, naopak jakoby podpořil expoziční část a nechal kohokoliv ať povídá cokoliv, a to i na bědné úrovni, jakkoliv odborné skupiny ACS dlouho před kongresem zvažují úroveň příspěvků a to, zda je přijmou. Docházelo k tak hanebným jevům, že například přednášející stál v sále pro

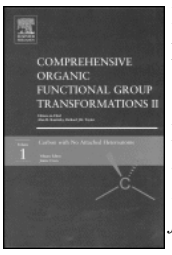
sto lidí před několika jednotlivci a pokoušel se je zaujmout. Tíže slábnoucího dolaru (nebo čehokoliv jiného) jakoby nedovolila věnovat účastníkům, kteří zaplatili několik set dolarů za právo vstupu, podle toho, zda byli členové či nečlenové (ti platí dvojnásobek), ani tašku na sborník a firemní materiály, kterých bylo přehršle. Dostali propisovačku, los do slosování a jablko, tašku pak u firem zadarmo. Organizátorům odborných sekcí, kterých byly desítky, často nezbývala energie na dodržování časového programu, takže přecházení z jedné sekce do druhé nebylo dostatečně efektivní, i proto, že mezi některými sekcemi bylo odhadem i více než kilometr chůze. Obtížné bylo zvládnout i obecnou posterovou sekci, na které, kromě nekonečných front na pivo, představovali zejména mladí své postery, jejichž úroveň odborná i rukodělná byla často nižší než na soutěži SVOČ u nás. Zdá se, že se nůžky mezi špičkou chemie a jejím prostým lidem rozevírají stále více, nejen ve světě, ale i v samotné Americe.

Ale není vše jen proto, aby bylo kritizováno. Naopak kongres měl mnoho podnětných a zajímavých přednášek a akcí. Zaměření na nanotechnologie, nanomedicínu, syntetické vakcíny a další podobně moderní „žhavá" témata poněkud odstrčilo klasické chemické discipliny do pozadí, leč k vidění bylo beztak mnoho. Jen kdyby se to dalo stihnout a vstřebat.

pad+jb

Bulletin představuje

Velký úspěch českých chemiků



Dvěma našim kolegům musíme poblahopřát. Svatava Voltrová (VŠCHT Praha) a Stanislav Rádl (Zentiva as – VÚFB) se autorsky zúčastnili na velkém projektu, který vedli Alan R. Katritzky a Richard J. K. Taylor. Dílo nese název *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II* (COFGT-II) a poskytuje encyklopedický přehled pro každého, kdo se zajímá o obměny organických sloučenin cestou změn funkčních skupin. Dílo je rozděleno do 144 specializovaných přehledných kapitol sepsaných rukou „leading scientists". COFGT-II bylo vydáno v klasické knižní podobě v sedmi svazcích, ale bude k dispozici i cestou ScienceDirect během roku 2005, viz http://www.info.sciencedirect.com/reference_works/index.shtml.

Prof. Katritzky při slavnostním projevu

Svazky díla jsou:

Volume 1: Carbon with No Attached Heteroatoms
Volume 2: Carbon with One Heteroatom Attached by a Single Bond
Volume 3: Carbon with One Heteroatom Attached by a Multiple Bond
Volume 4: Carbon with Two Heteroatoms, Each Attached by a Single Bond
Volume 5: Carbon with Two Attached Heteroatoms with at Least One Carbon-to-Heteroatom Multiple Link
Volume 6: Carbon with Three or Four Attached Heteroatoms
Volume 7: Author Index and Cumulative Subject Index

Celé knižně vydané dílo v pevné vazbě má ISBN: 0-08-044256-0, obsahuje 6400 stran. Jeho slavnostní „vypuštění do světa" se odehrálo na sjezdu ACS v březnu 2005. Cena je orientačně 5145 EUR.

pad

ACD/Labs ChemSketch, ver. 8 FREEWARE!

Na světové výstavě Pittcon 2005 a kongresu ACS v San Diegu v březnu t.r. bylo oznámeno, že firma Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) povýšila verzi, ve světě nejrozšířenějšího chemického editoru ve formě freeware, z verze 5 na současnou verzi 8. Jde o prvý upgrade tohoto freewarového editoru v posledních třech letech. Upgrade zahrnuje odstranění řady nepravostí, které pronikly do programu, ale i podporu pro chemii polymerů, organokovových sloučenin a kreslení Markushových vzorců.

Tato verze freeware bude, jako obyčejně, zpřístupněna osobnímu použití doma a obecnému použití ve sféře výuky. Není určena pro komerční firmy, státní instituce a „for-profit" instituce. Obvyklý dotaz, co to je sféra výuky, lze zodpovědět, že kromě klasických základních, střed-

ních a vysokých škol musí jít o „degree granting institutions“.

K dispozici je na webových stránkách firmy, www.acdlabs.com . Český návod je zatím, bohužel, pouze pro verzi 5.

pad

Firma DataApex vystavovala na Pittconu

foto Jiří Barek

Jako zářivá výjimka vystavovala samostatně česká firma DataApex na světové výstavě Pittcon 2005 v Organdu na Floridě. Celá její produkce z linie Clarity Chromatography Station měla značnou popularitu a přitahovala pozornost mnoha návštěvníků veletrhu, takže ve stánku firmy bylo stále živo. Zvláštní pozornost věnovali výrobci chromatografů programu Clarity SW ve verzi 2.4 s novým modulem PDA. Může to být m.j. i tím, že firma DataApex je ve světě stále známější, což se obráží i na jejich obratu, který jen za rok 2004 vzrostl o více než 30 % ve srovnání s rokem 2003. Jde o stálý růst od založení společnosti v roce 1991.

pad

Co nového v ChemDraw 9

Podívejme se na deset nejdůležitějších nových atributů chemického editoru ChemDraw ve verzi 9. Strukturní vzorec může být propojen s daty jako jsou vlastnosti, vzorce, název, molekulová hmotnost aj., jež se při každém překreslení automaticky modifikují. Podstatně je zlepšena generace chemických názvů Struct=Name: lze tvořit názvy mnoha různých druhů sloučenin, včetně nabitých sloučenin a solí, vysoce symetrických sloučenin, mnoha typů organokovových a anorganických sloučenin atd.

Zlepšena byla utilita ChemNMR: protonová NMR spektra jsou přesnější co do předpovědi chemických posunů i charakteristických štěpení. Zobrazení je zlepšené jak u uhlíkových, tak u protonových spekter.

Byly zavedeny nové typy chemických varování (Chemical Warnings): ChemDraw 9.0 rozezná vodíkovou vazbu a varuje, když jsou dva atomy nakresleny na jednom místě či spojeny (jakoby) dvěma splývajícími vazbami.

Další zlepšení zaznamenaly klávesové zkratky (Hotkeys) a řada jich přibyla. Editor dále pracuje s obrazy formátu GIF, TIFF, PNG, JPG, a BMP. Těmito obrázky vloženými do ChemDraw lze i otáčet a přenášet je mezi platformami Windows a Macintosh.

Zlepšena je možnost kreslení skvrn na TLC destičkách: kromě kulatých skvrn můžeme použít chvostující, srpkovité, či vložit reálný obraz.

Doplněna byla možnost výpočtu topologického polárního povrchu a jeho plochy podle Ertla. Zdokonalen byl nástroj předpovídání fragmentací v MS a možnost retrosyntetických konstrukcí. Expandována byla baterie generických struktur a skupin. A mnoho dalšího. ChemDraw spolu s BioDraw je tak velmi užitečnou pomůckou pro chemiky i biochemiky.

pad

Střípky a klípky o světových chemicích

Zemřel Hans Albrecht Bethe – jeden z nejvýznamnějších teoretických fyziků 20. století

V pondělí 7. března letošního roku oficiálně oznámila Cornellova univerzita v Ithace, americkém státě New York, že předcházejícího dne zemřel ve svém domě v téměř neuvěřitelném věku nedožitých 99 let její emeritní profesor, nestor světové teoretické fyziky, jeden z nejvýznamnějších vědců 20. století a nositel Nobelovy ceny Hans Albrecht Bethe.

Dlouhá životní dráha tohoto amerického fyzika německého původu byla poznamenána mnoha neočekávanými zvraty. Narodil se téměř před sto lety 2.6.1906 ve Štrasburku v rodině známého německého fyziologa a profesora medicíny, studoval na univerzitách ve Frankfurtu a v Mnichově (zde byl žákem profesora A. Sommerfelda) a poté působil na řadě německých vysokých škol. Po nástupu Hitlera k moci, který nesl velmi těžce, záhy v roce 1933 z nacistického Německa emigroval, nejprve do Velké Británie, kde vyučoval na univerzitách v Manchesteru a Bristolu, později v roce 1937 přesídlil do USA, kde se usadil natrvalo – a to i přes velmi výhodné podmínky, které po skončení druhé světové války obdržel ve své vlasti.

S výjimkou válečných let působil jako profesor Cornellovy univerzity, kde vybudoval jeden z nejuznávanějších ústavů jaderné fyziky ve Spojených státech. Jako přední teoretický jaderný fyzik se zúčastnil tajného projek-

tu Manhattan. V jeho rámci v Los Alamos ve státě Nové Mexiko špičkoví vědci jako Enrico Fermi, Albert Einstein, Robert Oppenheimer, Leo Szilard, James Chadwick, Orlando Lawrence, Holly Compton, Niels Bohr či Edward Teller, vyvíjeli první americkou atomovou bombu. Její účinek se ukázal jako zdrcující. Přesto, že většina vědců v Los Alamos si uvědomovala potenciál jaderné zbraně, realita byla „horší, než jsme očekávali“, řekl Bethe v roce 1996.

„Po Hirošimě si mnozí z nás řekli: Snažme se, aby se to už neopakovalo“, prohlásil.

Snad proto, když ho v roce 1949 Teller zval, aby se podílel na vývoji vodíkové bomby, Bethe po krátkém váhání, vyvolaného pocitem občanské povinnosti při válečném tažení USA v Koreji, nakonec spolupráci odmítl. Krátce pak hostoval na kolumbijské univerzitě, v Cambridgi, v Kodani a v ženevském CERNU. Byl členem Královské společnosti v Londýně a americké Národní Akademie věd, v 60. letech se podílel na kampani za mírové využití jaderné energie a za mezinárodní kontrolu nad ní. V roce 1958 koordinoval práce na „prezidentské“ studii o jaderném odzbrojení a byl poradcem americké delegace na rozhovorech o zákazu zkoušek jaderných zbraní konaných v Ženevě.

Zabýval se rovněž kvantovou mechanikou a jejími aplikacemi na teorii atomu, interakcemi elementárních částic s elektromagnetickým polem (kvantovou elektrodynamikou) a teorií jaderných reakcí. Mimo jiné dospěl k závěru, že při teplotě 20 milionů stupňů Celsia probíhá uvnitř hvězd jaderná syntéza, jejíž produktem je helium. Za příspěvek k vypracování teorie jaderných reakcí a objevy v oblasti produkce energie ve hvězdách získal v roce 1967 Nobelovu cenu za fyziku. Bethova teorie je první spolehlivou teorií jaderných reakcí na Slunci a jiných kosmických tělesech, která u nich vysvětluje vznik jejich obrovské energie vyzařované po dlouhá léta.

Bohumil Tesařík

Před sto lety získala česká chemie první důstojný stánek

Pokrokové školské reformy a oživení národního života pod heslem „ dvě zbraně máme, knihu jen a školu“ vedlo k tomu, že ve druhé polovině 19. století patřily české země v habsburské monarchii k nejvzdělanějším. Rostoucí síla probouzejícího se českého elementu si konečně vynutila změny i na pražské univerzitě, kde došlo v roce 1882 k rozdělení na univerzitu českou a univerzitu německou, ovšem obě nesly (až do roku 1920) označení Univerzity Karlo-Ferdinandovy.

Na nově vzniklou Českou univerzitu tehdy přešlo jen málo profesorů z původních ústavů, a tak bylo třeba katedry obsadit mladými odborníky. Ti zde však vedle svých pedagogických povinností aktivně vytvářeli rovněž badatelská střediska, která se snažila dohnat zaostávání některých vědeckých disciplin. Bohužel Česká univerzita – a zvláště její přírodovědné obory – se dlouhodobě potýkala se stísněnými a nevyhovujícími prostorami.

Obrat k lepšímu konečně nastal před sto lety v březnu roku 1905, kdy byly škole předány nové budovy v Praze na Slupi, které získal chemický ústav České univerzity. O nové tehdy špičkově vybavené prostory se podělily laboratoře organické chemie prof. Bohuslava Raymana, laboratoře analytické a anorganické chemie prof. Bohuslava Braunera a ústav farmaceutické chemie Augustina Bělohoubka. Kromě laboratoří byla uprostřed budovy velká posluchárna pro 260 studentů, jedna menší posluchárna pro 60 studentů a provozní prostory.

Bohumil Tesařík

Zprávy

Chemistry, A European Journal oslavuje destáté výročí

Rozhovor Jean-Marie Lehna s redaktorkou Séverine Bléneau-Serdel, zveřejněný v časopise l’Actualité chimique – mars 2005 – n° 284.

Professor Jean-Marie Lehn je předsedou Scientific Advisory Committee nadcházejícího kongresu 1st European Chemistry Congress, který se koná 27.–31. srpna 2006 v Budapešti (http://www.fecs-budapest2006.hu/). Je patronem prvého časopisu konsorcia EuChemSoc Chemistry: Europe. Spolu s Donaldem Cramem a Charlesem Pedersenem byl Jean-Marie Lehn vyznamenán v roce 1987 Nobelovou cenou za chemii za vývoj a použití molekul se strukturně-specifickými interakcemi s vysokou selektivitou. Je vášnivým propagátorem chemie mezi mladými lidmi a velmi často přednáší i středoškolské mládeži. Jean-Marie Lehn je ředitelem Supramolecular Chemistry Laboratory v rámci Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires, Université Louis Pasteur, Strasbourg, http://www-isis.u-strasbg.fr/supra/ . Jeho vědecká činnost za posledních dvacet let se 150 spolupracovníky je popsána ve více než 400 publikacích a review. Působil jako visiting Professor v mnoha institucích, např. na ETH Zürich a univerzitách v Cambridge, Barceloně a Frankfurtu. Je jistě povolanou osobou, která se k výročí může vyjádřit. (pozn red.)

Dne 15. dubna oslavuje časopis *Chemistry – A European Journal* 10. výročí svého založení v Institut de Science et d’Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) ve Strasbourgu (http://10th-anniversary.chemeurj.org; pro

podrobný přehled historie 10 let vydávání časopisu viz úvodník Neville Comptona: „The Chemistry Chronicles“, Chem. Eur. J. *11*, 4 (2005)). Idea založit takový časopis se zrodila na diskusi během *Symposium on Applied Organometallic Chemistry* v Mnichově v listopadu 1993 mezi nobelistou Jeanem-Marie Lehnem, Dr. Peterem Gölitzem, redaktorem *Angewandte Chemie* a prof. Heinrichem Nöthem, v té době prezidentem Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh). Prvé číslo *Chemistry* vyšlo v dubnu 1995 jako příloha *Angewandte Chemie* před tím, než se časopis osamostatnil v roce 1997. Časopis je dnes společným vlastnictvím 14 evropských chemických společností (dvou belgických, české, francouzské, holandské, italské, maďarské, německé, polské, portugalské, rakouské, řecké, španělské a švédské) a je vydáván nakladatelstvím Wiley-VCH. Toto zrození znamenalo začátek pro sérii evropských chemických časopisů: *EurJIC*, *EurJOC*, *ChemBioChem*, *ChemPhysChem* and *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Za méně než 10 let existence dosáhl časopis vytčeného cíle, stal se vůdčím časopisem v Evropě a ve světě. Tento fakt je zřejmý z toho, že rukopisy jsou zasílány z celého světa a že jeho impact factor je nyní 4,353. U příležitosti tohoto desátého výročí se Jean-Marie Lehn a Séverine Bléneau-Serdel, zástupce šéfredaktora *L'Actualité Chimique*, časopisu Francouzské chemické společnosti (SFC), ohlížejí za historií časopisu.

Séverine Bléneau-Serdel:

Jak se zrodila idea Evropského časopisu? Existovalo něco podobného předtím?

Jean-Marie Lehn:

Pro mne je myšlenka kvalitního evropského časopisu, v obrazci evroských struktur, ideou velmi starou, kterou jsme se snažili prosadit již v 70. a 80. letech 20. století. Zorganizovali jsme schůzku, abychom mohli projekt prodiskutovat s Lionelem Salemem v květnu 1970 při konání Bürgenstock Stereochemistry Conference. Z tohoto projektu však nakonec nebylo nic.

V začátku osmdesátých let, z inciativy Lionela Salema a Jeana Cantacuzène (v té době byl ředitelem Chemistry Department of the CNRS), CNRS založila *Nouveau Journal de Chimie* (později přejmenovaný na *New Journal of Chemistry*). Požádali mne, abych se stal členem redakční rady spolu s pány jako (Henri) Kagan, (Olivier) Kahn, Nguyen (Trong Ahn)... Souhlasil jsem s podmínkou, že z časopisu vznikne časopis evropský. Tento časopis byl přijat velmi pozitivně mnohými kolegy, se kterými jsme věc diskutovali. Při 5. výročí založení v roce 1981, bylo v dopise podepsaném redaktory napsáno: „Zdá se, že nadešel čas přeměnit časopis na evropský“. Bohužel, čas nebyl pro tuto akci vhodný!

Nakonec v roce 1993 jsme si ve třech (Heinrich Nöth, Peter Gölitz a JML) řekli, že to zkusíme. *Angewandte Chemie* byl zvolen jako podpůrné medium pro svoji kvalitu. Nicméně fakt, že tento časopis byl napojen na pouze jednu z evropských chemických společností – GDCh, přinášel určité riziko.

SBS: *Proč jste spojili první čísla s Angewandte Chemie? Jak to pokračovalo?*

JML*: Angewandte Chemie* se stal hybnou silou projektu. Měli jsme za to, že přidružení *Chemistry* zpočátku pouze k jedné národní chemické společnosti a jedné zemi bude vyváženo efektivitou, protože spojení s *Angewandte* zaručovalo vysoký náklad a značnou viditelnost.

Velmi brzy pak Peter Gölitz a ředitel GDCh, Heindirk Tom Dieck, zorganizovali diskusi u kulatého stolu, aby zajistili účast dalších národních chemických společností. Pro mne to byla podmínka: tento časopis musel být evropským.

SBS*: Jak vidíte jeho další vývoj, když od svého zrození je evropským časopisem?*

JML*: Chemistry* zůstává evropským časopisem a to je dobře. Tak např. na počátku chtěli Němci, aby v pokynech pro autory bylo uvedeno, že rukopisy musejí být psány anglicky. Doporučil jsem formulaci „měly by být anglicky“. Je to detail, díla jsou publikována v angličtině, ale podtrhuje to ducha *Chemistry*. Navíc jsem prosadil, že autor může publikovat abstrakt ve svém mateřském jazyce, ať je jakýkoliv. První vlaštovkou byla hebrejština následovaná ruštinou, řečtinou, švédštinou, čínštinou, japonštinou, korejštinou, thajštinou a dokonce baskičtinou a bretonštinou v roce 2004! To poskytuje určitý styl a Francouzi to rádi chápou. Ta charakteristika není nevýznamná, protože odráží ducha evropského časopisu, který je otevřen pro všechny.

SBS*: Nyní přichází více než jedna třetina prací z Asie. Co si myslíte o tom?*

JML*:* Japonsko je velmi dobře reprezentováno a Čína začíná být čím dál více zastoupena. Vidíme růst schopností asijských zemí. Vysoký impact publikací znamená pro tyto země vyrovnání jejich potenciálu s hráči, jakými jsou např. USA. Tato tendence bude logicky pokračovat a poroste podíl vysoce kvalitních článků.

SBS: *Vedle nesporně značně pozitivních vědeckých výsledků, jaký důsledek to mělo pro Vás osobně, když jste viděl projekt vznikat a růst?*

JML*:* Jako přesvědčený Evropan jsem velmi šťasten, že se tento projekt povedl a pomohl vzniku dalších evropských chemických časopisů. Pro chemii je to srovnatelné se zavedením eura! Je fantastické, že národní časopisy, které daly vzniknout *Chemistry*, publikované významnými chemickými společnostmi jako *Bulletin de la Société Chimique de France*, se ukázaly být připraveny spojit se s ostatními do nového projektu. Doufám, že to přispělo ke zviditelnění a posílení excelentního chemického výzkumu v Evropě.

Nakonec musím podtrhnout klíčovou roli Petera Gölitze v tomto dobrodružném projektu. Smekám klobouk před ním, neb bez něho by nic z toho nebylo možné.

překlad pad

Aprílový klub

Příspěvek k uplatnění Boloňské deklarace

Aplikace schématu známkování, které opustilo tradiční známky a přijalo americká písmenka nachází v českém prostředí vřelé přijetí. Na rozdíl od ostatních zemí EU máme v češtině již i slovní vyjádření hodnocení.

A – absolutně skvělé
B – báječné
C – celkem to de
D – de to
E – ještě pořád to de
F – fujtajxl

Chemik na cestách

Chemik na cestách a v obleku

Může se stát i protřelému chemikovi – cestovateli, že bude pozván na večírek s poznámkou v pozvánce znějící například „Black Tie“. Přibližme si americké zvyklosti. „Black Tie“ znamená, že večírek bude formální. Pánové oblékají smoking (angl. tuxedo), dámy pak koktejlové dlouhé šaty, případně formální šaty dělené. „White Tie“ neznamená, že máte mít ve vašem tweedovém saku bílou kravatu, ale že večírek je „ultra-formální. Dříve to platilo například o ceremonii udělování Nobelových cen; pánové pak obléknou salonní oblek, frak či parádní uniformu, bílého motýlka, vestu a košili. Dáma oblékne dlouhou róbu či formální dlouhé večerní šaty. „Formal“ obvykle znamená to samé jako „Black Tie“, nicméně v některých společenských kruzích v New Yorku či Los Angeles to může znamenat totéž co „Creative Black Tie“, tj. černou košili bez kravaty a smoking. Dáma při této příležitosti oblékne opět koktejlové dlouhé šaty, případně formální dělené šaty, dlouhou krajku či sukni a večerní kašmírový svetřík. „Ultra-formal“ znamená naprosto totéž co „White Tie“. „Black Tie Invited“ nebo „Black Tie Optional“ znamená, že můžete zvážit mezi smokingem a prostým tmavým oblekem. Dámy mají opět na výběr totéž co u „Black Tie“. Formální oblečení se v Americe běžně půjčuje v půjčovnách (např. Tuxedo Rentals). Smoking vždy zvolíme na premiéru v opeře, divadle či koncertu, bál a na formální tanec, recepci, formální „dinner party“ a večeři ve formální restauraci, kde si po vstupu budete přát, abyste byli oblečeni alespoň tak dobře jako váš číšník. Dvouřadový oblek je vždy formálnější než jednořadový. Motýlek (bow-tie) nemá být na gumičku, ale vázaný.

„Semi-formal“ je trochu „tricky“ ze všech požadavků na oblečení. Obvykle to znamená, že forma „Black Tie“ není vyžadována, nicméně například při večerní svatbě (tj. po 6. hodině odpolední) je pro pána tmavý oblek povinností, stejně jako koktejlové šaty pro dámu. „Daytime semi-formal“ znamená oblek pro pána a (i krátké) šaty pro dámu. „Cocktail Attire“ značí krátké, elegantní šaty u dámy a tmavý oblek u pána. „Dressy Casual“ obvykle znamená to samé jako „No Jeans Or Shorts“, tj. vyloučení texasek a kraťasů, podobně jako u „Business Casual“, leč je však požadavkem trochu více formálním. „Casual“ a „Informal“ znamená naprostou volnost ve volbě oblečení. V každém případě ale záleží na citu pro danou okolnost, které oblečení se bude ještě hodit. Důležité je poznamenat, že v řadě podniků platí nepsaný požadavek „Jacket Required“, nicméně mnohde našemu cestovateli sako v takové restauraci půjčí; cestovatel však laskavě zváží, jestli pak v takové restauraci pouhým spropitným nezlikviduje svůj kontokorentní účet.

Jako vždy i zde platí zlaté české pravidlo „líná huba holé neštěstí“ a dotaz „*By the meantime, what will be the dress dode this evening*“ může chemikovi na cestách ušetřit nejeden trapný pocit člověka, který se oblékl jako Švanda dudák na setkání kontraadmirálů NATO.

pad

Noví členové ČSCH

Noví členové společnosti, duben 2005

Adamová Gabriela, studující Univerzita Pardubice
Auerová Kateřina, RNDr., Inventia,s.r.o Praha
Buchta Marek, studující VŠCHT Praha
Černá Jana, studující VŠCHT Praha
Černý Michal, Ing. Univerzita Pardubice
Dostál Petr, Ing., LAC, s.r.o., Rajhrad
Dvořáková Lucie, studující Univerzita Pardubice
Gotvaldová Eva, studující VŠCHT Praha
Julinová Markéta, Ing. PhD., Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Kasíková Barbora, studující VŠCHT Praha
Kostelanská Marta, studující VŠCHT Praha
Kourková Lucie, studující Univerzita Pardubice
Lorencová Ivana, RNDr., národní technické muzeum Praha
Matějková Hana, studující PřF UK Praha
Nývltová Ludmila, Mgr., PřF UK Praha
Partyka Jan, studující SPŠCH Brno
Pospíšil Jiří, studující SPŠCH Brno
Prokop Zbyněk, RNDr., PhD., Přf MU Brno
Prokůpek Luboš, Ing. PhD., Univerzita Pardubice
Richter Miroslav Ing., PhD., EUR ING. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

Rodová Alena, Ing., VÚAnCh, a.s., Ústí nad Labem
Roštejnská Milada, Mgr., PřF UK Praha
Sádecký Martin, studující Univerzita pardubice
Sedláková Ivana, studující VŠCHT Praha
Suchánková Jana, RNDr., PhD., PřF UK Praha
Svoboda Ladislav, Ing., Univerzita Pardubice
Ševčík Ondřej, studující Gymnázium Jiřího Wolkera Prostějov
Štoplová Radka, studující VŠCHT Praha
Šustová Kateřina, Ing., PhD., MZLU v Brně
Táborská Soňa, Ing., Univerzita Pardubice
Tkadlecová Marcela, Ing. CSc., VŠCHT Praha
Tolman Vladimír, Tolman & Tolman Roztoky u Křivoklátu
Tůma Michal, Ing., Univerzita Pardubice
Večeřa Miroslav, Ing. CSc., Univerzita Pardubice
Vyšvařil Martin, Mgr., PřF MU Brno
Wald Tomáš, studující VŠCHT Praha

Osobní zprávy

Prof. Ing. Dr. Vladimír Kyzlink, DrSc., devadesátníkem

Rod Kyzlinků pochází podle rodinné tradice ze Švédska, ale náš jubilant se narodil dne 29.1.1915 v Brně a byl vždy moravským vlastencem. Jako mladý skautík jistě netušil, jak významný vědec a učitel z něho jednou bude. Po úspěšném absolvování reálky nastoupil na Vysokou školu zemědělskou (VŠZ) v Brně, kde dosáhl inženýrského diplomu v roce 1937 a již o rok později složil doktorát. Během 2. světové války působil jako výzkumný pracovník v Biochemě v Modřicích u Brna, kde vyvinul a zavedl nové technologie. Ihned po válce se na VŠZ v roce 1946 habilitoval a o dva roky později byl jmenován profesorem konservárenské technologie. Na VŠZ začal organizovat zaměření na zemědělské technologie, tj. potravinářské a zahradnickovinařské inženýrství. V té době u něho působili budoucí prof. Čurda a prof. Kopec. V roce 1951 však byly všechny potravinářské technologie převedeny na VŠCHT v Praze, kam prof. Kyzlink přešel v roce 1953 jako vedoucí pracoviště a v roce 1957 se stal vedoucím Katedry technologie konservárenství a masa. V krátké době zavedl výuku potřebných specializačních předmětů, které obohatil o obalovou techniku a konservárenské suroviny.

Vědecká práce prof. Kyzlinka je rozsáhlá a zahrnovala chemii vitaminu C, anthokyanových barviv, pektinů a z technologických témat thermoinaktivaci enzymů a sterilaci potravin. Své dlouholeté zkušenosti shrnul v knize *Základy konservárenské technologie*, která vyšla celkem ve 4 vydáních u nás a ještě v anglickém překladu v nakladatelství Elsevier. Na jejím základě obhájil v roce 1957 titul DrSc.

Za vědeckou i pedagogickou činnost bylo prof. Kyzlinkovi uděleno mnoho uznání, i když z politických důvodů nebyl příliš podporován. Je to např. Votočkova a Ballingova medaile, Komenského medaile, stříbrná plaketa Čs. akademie zemědělské, pamětní medaile Společnosti pro výživu, Zlatá medaile Slovenské vysoké školy technické v Bratislavě a stříbrná medaile společností Commission Internationale d´Industrie. Byl také dlouholetým členem a pak čestným členem České akademie zemědělské a již před válkou i Moravskoslezské akademie přírodních věd. Zvláště vysoko si hodnotí čestný doktorát mateřské VŠZ, dnes Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity. Mezi studenty i pedagogy VŠCHT byl prof. Kyzlink ceněn jako znamenitý přednášející a vychoval zde také řadu zdatných vědců a technologů.

Když jsem jako mladý asistent viděl poprvé prof. Kyzlinka, tehdy 38letého, připadal mi pro svou vysokou a štíhlou postavu a vážný obličej mnohem starší než ve skutečnosti a nedivím se, že mu ve skautských letech přezdívali marabu. Od té doby mi připadá, že prof. Kyzlink vůbec nestárne a vypadá stále stejně, a že není zdaleka tak důstojný, jak vypadá na prvý pohled. Vždy byl milovníkem přírody, moravským vlastencem a později i zaníceným motoristou.

Poslední léta tráví prof. Kyzlink ve svém rodišti na milované Moravě a přes svůj pokročilý věk se stále zajímá o rozvoj oboru a vědeckého života a zúčastňuje se odborných i vědeckých setkání. Přejeme mu do dalších let stále dosavadní svěžest a aktivitu, a aby mohl trávit ještě řadu let v dobrém zdraví a v pohodě. Vychoval totiž mnoho dobrých odborníků, kteří v jeho práci pokračují, a může proto v klidu odpočívat.

Jan Pokorný

Prof. Ing. Zdeněk Stránský – první emeritní profesor Univerzity Palackého v Olomouci a čestný člen České společnosti chemické

Čas neúprosně utíká a je k nevíře, že je tomu 44 let, kdy v roce 1961 na tehdejší katedru organické, analytické a fyzikální chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci nastoupil jako odborný asistent Ing. Zdeněk Stránský. Mladý ambiciózní inženýr, věkem těsně za polovinou třetí desítky, přišel na nové pracoviště již s jistou praxí ve Státním veterinárním ústavu, avšak pro fakultu byl zcela neznámou osobností. Netrvalo dlouho a jeho odborné vědomosti, praktická erudice, zkušenosti i organizátorské schopnosti se záhy projevily. Katedra teprve začínala psát svoji historii. Vznikla v září roku 1960 po rozdělení tehdy jediné katedry chemie v katedry dvě. Budování pracovně složitého útvaru vyžadovalo po odborné i fyzické stránce značné úsilí všech pracovníků. Již v této počáteční fázi rozvoje katedry byl Ing. Stránský velice aktivním spolupracovníkem, schopným organizátorem a pomocníkem ve výzkumné práci. Katedra si z původního působiště přinesla do nových prostor (získaných

Prof. Ing. Zdeněk Stránský při předávání čestného členství ČSCH

přesunem lékařské fakulty) „muzeální“ přístrojové vybavení a nedostatečné vybavení primárními literárními prameny. Důsledky této situace netřeba zdůrazňovat, doléhaly především na mladé, začínající výzkumníky. Na jejich zmírnění měl jistý podíl i Ing. Stránský, jenž využil svých osobních známostí a kontaktů s mnohými vedoucími pracovníky některých ústavů na univerzitě i mimo ni ke vzájemné spolupráci.

Hlavní přínos Ing. Stránského v období budování katedry se týkal profilace výuky výzkumného zaměření pracoviště, a to na oblast organické analýzy. Lze říci, že jako absolvent oboru analytická chemie a žák profesora M. Jurečka na VŠCHT v Pardubicích byl k tomuto úkolu předurčen. Zaměření katedry na analýzu organických látek bylo tehdy velmi prozíravé, neboť po VŠCHT v Pardubicích se stalo dominantním výukovým základem pouze v Olomouci. Ing. Stránský se posléze stal i vedoucím autorského kolektivu učebních textů s celostátní působností (*Analýza organických sloučenin*, UP Olomouc 1981). Profilace výuky na oblast organických látek se musela zákonitě projevit i ve vědecko-výzkumné činnosti analytické i fyzikální sekce katedry a v základních rysech zůstala nezměněna i po dalším oborovém rozdělení katedry.

Pedagogické působení profesora Stránského, na rozdíl od jeho badatelské činnosti, nebylo kontinuální. Normalizační dění na fakultě si našlo řadu obětí, mezi nimi se ocitl i čerstvě habilitovaný docent Ing. Stránský. Roku 1971 byl přeřazen do kategorie vědecko-výzkumných pracovníků. Přesto, že mu nebylo umožněno přímé působení na studenty ve výuce, kontakt s diplomanty ve funkci konzultanta se mu do jisté míry dařil. Na druhé straně však, oproštěn od výukových a v socialistickém duchu výchovných povinností, mohl se plně věnovat výzkumné problematice, publikační činnosti a koncipování učebních textů.

K hlavním oblastem jeho vědecko-výzkumného zaměření patřily acido-bazické rovnováhy, zejména v organických rozpouštědlech. Z této oblasti vzešla monografie autorů L. Šafaříka a Z. Stránského: *Odměrná analýza v organických rozpouštědlech*, SNTL, Praha 1982. Vysoká úroveň teoretické části a silně prakticky zaměřená aplikační část byly nepochybně podnětem k anglickému vydání *Titrimetric analysis in organic solvents*, které vyšlo v nakladatelství Elsevier r. 1986 jako XXII. svazek kompendia Comprehensive Analytical Chemistry). Další z významných oblastí výzkumného zaměření prof. Stránského představují separační metody (zejména elektromigrační techniky) a imunoanalýza. V této souvislosti by bylo záslužné zdůraznit jeho podíl na organizaci „Chiranalu“, celostátního sympozia s mezinárodní účastí, který si získal značnou oblibu a popularitu. Koná se pravidelně v Olomouci s názvem „Pokroky v chromatografii a elektroforéze & Chiranal“. Tentokrát bylo věnováno nadcházejícím 70. narozeninám profesora Stránského (8. června 2005). Podíl prof. Stránského na rozvoji analytické chemie, a to nejen v olomouckém regionu, byl oceněn Českou společností chemickou udělením Hanušovy medaile na minulém symposiu „Chiranal 2002“.

Vědomosti z oblasti instrumentace separačních metod a technický talent jubilant uplatnil při konstrukci jednoduchého a zároveň levného přístroje „Agrofor“ pro izotachoforézu. Přístroj se podařilo zavést do výroby a s aplikačními listy prof. Stránského dodnes slouží v řadě zemědělských laboratoří.

Výzkumné a organizační schopnosti uplatnil prof. Stránský také v grantových projektech, zejména však na konci minulého století. Podařilo se mu s několika mladými spolupracovníky zapojit se do integrovaného výzkumného projektu vysokých škol „G 250“ a na katedře zřídit „Centrum analytické chemie molekulárních struktur“, které se stalo výchozím bodem pro současné výzkumné směřování katedry a později přešlo ve výzkumný záměr „Chemie fyziologicky aktivních látek“. Na základě tohoto velkorysého projektu katedra získala špičkové přístrojové vybavení, které nyní slouží nejen pro výzkum, ale i pro výuku a badatelskou činnost diplomantů a doktorandů.

V přehledném výčtu vědecko-výzkumné činnosti prof. Stránského nelze opomenout autorství devíti patentů, spoluautorství na části atlasu spekter (*UV Atlas of organic compounds, part H – phenoxazine derivatives*, Butterworth, London, 1972) a autorství či spoluautorství na stovce dalších původních prací v odborných chemických časopisech. Neméně významná byla i jeho organizátorská a koordinátorská činnost řady základních a aplikovaných úkolů v době celostátně plánovaných výzkumných projektů.

Mezi pedagogické pracovníky byl Ing. Stránský opět zařazen až v roce 1989. Záhy se stal proděkanem pro vědu a výzkum a členem vědeckých rad fakulty a univerzity. Na základě jmenovacího řízení na MU v Brně r.1992 se stává profesorem analytické chemie. Po skončení akademického funkčního období byl až do r. 2000 vedoucím katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. V této době poměrně často vyjíždí do zahraničí, kde navazuje kontakty s předními odborníky v oblasti separačních technik a sjednává u nich stáže pro mladší kolegy. Až do konce svého služebního poměru byl předsedou komisí pro obhajoby doktorských disertací, pro habilitační a profesorská řízení. Dosud pracuje v akreditační komisi pro chemii při MŠMT.

Každá písnička má svůj začátek a konec. Profesor

Stránský se rozhodl, snad poněkud předčasně, svůj bohatý a činorodý vědecko-pedagogický život na fakultě uzavřít. Naštěstí k tradičním postům na univerzitě přibyla nová prestižní pozice. Je to přiznání práv emeritnímu profesoru jako symbolické ocenění odborných kvalit vědce. Zároveň škola tímto vyjadřuje způsob udržení kontaktu s významnými experty po jejich odchodu do penze. Stalo se tak poprvé v dějinách olomoucké univerzity, 20. února 2004, vedle promoce absolventů doktorského studijního programu a jmenování nových docentů proběhla ceremonie přiznání práv emeritnímu profesoru, jímž se jako první stal profesor Ing. Zdeněk Stránský, CSc.

Jak již bylo uvedeno, profesor Stránský dosáhne letos (8.6.) i významného životního jubilea. Tento čerstvý sedmdesátník převzal z rukou předsedy České společnosti chemické prof. V. Šimánka diplom čestného členství Společnosti. Předání se uskutečnilo na slavnostním zahájení konference „Pokroky v chromatografii a elektroforéze – Chiranal 2005“, konané 7.–10.2.2005 v Olomouci.

Emeritnímu profesoru Zdeňku Stránskému přejeme, aby mezi spolupracovníky na katedře a známými v celé chemické komunitě nacházel dostatek energie a tvůrčího elánu pro další plodná léta, aby stále nalézal odvahu k předávání svých bohatých analytických zkušeností, ale také pozorné a dychtivě naslouchající ucho mladších kolegů i začínajících adeptů analytické vědy. K nadcházejícímu životnímu jubileu pak přejeme za všechny jeho studenty, spolupracovníky, kolegy a chemickou veřejnost pevné zdraví, mnoho radosti, pohodu a potěšení v osobním i profesionálním životě.

Za kolektiv katedry Lubomír Čáp

Prof. Ing. Jaroslav Králíček, DrSc. osmdesátníkem

Prof. Ing. Jaroslav Králíček, DrSc., dlouholetý vedoucí katedry polymerů a prorektor VŠCHT v Praze, oslaví 17. května 2005 životní jubileum; těžko uvěřit, že je to den jeho osmdesátých narozenin. Těžko uvěřit, protože pan profesor, přestože v roce 1990 odešel do důchodu, zůstává „současníkem“. Setkáváme se s ním pravidelně jako s oponentem disertačních a diplomových prací, lektorem rukopisů odborných prací jeho bývalých žáků, nebo členem odborných komisí.

Jméno prof. Králíčka je neodmyslitelně spojeno s problematikou aniontové polymerace ε-kaprolaktamu i její průmyslovou realizací v tehdejším Československu a s problematikou polymerace a kopolymerace laktamů vůbec. I když se v jeho odborném curriculum vitae pochopitelně objevují i jiná témata, syntéze a charakterizaci (ko) polyamidů zůstal věrný na své celoživotní vědecké dráze. „Polyamidový osud“ mu byl zřejmě předurčen už tématem jeho disertační práce „Studium alkalické polymerace 6-kaprolaktamu“.

Do vědecké aspirantury pod vedením prof. Wichterla nastoupil po ukončení studia na Vysoké škole chemicko-technologického inženýrství ČVUT v Praze v roce 1951. Disertační práci obhájil, už jako odborný asistent katedry makromolekulární chemie VŠCHT v Praze, v roce 1959. V té době se autorsky podílel spolu s Dr. Šebendou a prof. Wichterlem na řadě významných vědeckých prací objasňujících mechanismus a kinetiku aktivované aniontové polymerace ε-kaprolaktamu. V roce 1969 se habilitoval a byl ustanoven docentem v oboru makromolekulární chemie. Vědeckou hodnost doktora chemických věd obhájil v roce 1978 a v témže roce byl jmenován řádným profesorem na VŠCHT v Praze. Úctyhodná řada vědeckých sdělení publikovaných v domácích i zahraničních odborných časopisech, která nesou jméno prof. Králíčka jako autora či spoluautora, a podobně dlouhá řada přednášek na vědeckých konferencích a jiných odborných setkáních, přinesly prof. Králíčkovi široké mezinárodní uznání. Stejně úctyhodný jako počet vědeckých prací v renomovaných odborných časopisech je i počet vynálezů a zlepšovacích návrhů, na nichž se prof. Králíček autorsky podílel. Je také spoluautorem dvou monografií zaměřených na polymery pro litografickou techniku.

Za téměř čtyři desítky let působení na katedře makromolekulární chemie, později katedře polymerů VŠCHT v Praze, byl prof. Králíček školitelem desítek diplomantů a mnoha vědeckých aspirantů. Do vzpomínek absolventů oborů chemie a technologie polymerů (jejich oficiální názvy se v průběhu let několikrát změnily) se zapsal nejen jako výborný přednášející předmětu Výroba polymerů, ale i svým oblíbeným výrokem „zkouším rád a dlouho“. Hrůzu tím ale nenaháněl – zkouška byla sice náročná, ale pan profesor byl známý jako příjemný a trpělivý zkoušející. Jako laskavého, skromného člověka se smyslem pro povinnost i pro legraci znají prof. Králíčka nejen jeho spolupracovníci a bývalí žáci, ale poznávají ho tak i studenti, kteří se s ním v laboratořích ústavu polymerů setkávají až nyní, kdy se sem vrací jako milý a vždy vítaný host.

K významnému životnímu jubileu přejeme panu profesoru Králíčkovi jménem jeho bývalých spolupracovníků a žáků i jménem svým pevné zdraví, hodně pohody a radosti ze života a uspokojení z celoživotní práce.

Jan Roda, Irena Prokopová, Jiří Brožek

Prof. RNDr. Josef Loub, CSc. a doc. RNDr. Bohuslav Strauch, CSc. oslavili pětasedmdesátiny

V prosinci minulého roku oslavili pětasedmdesátiny dvě výrazné osobnosti české chemie, prof. Loub (5.12.) a doc. Strauch (22.12.). Myslím si, že je vhodné jejich další životní jubileum připomenout, i když podrobné životopisy a zásluhy obou byly zmíněny při oslavě sedmdesátin (viz Chem.Listy *94*, 82 (2000)). S oběma jsem prožil 14 let na jednom pracovišti (katedře anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze), a tak jenom krátká zmínka, jak vidím své někdejší kolegy,

s odstupem 20 let, dnes.

Prof. Loub je rentgenový krystalograf a doc. Strauch molekulový spektroskopista. Povahově dvě odlišné osobnosti, ale oba uznávaní koryfejové svých oborů. Prof. Loub precizní, systematický, doc. Strauch velmi komunikativní, otevřený a neustále vrstvící témata k hovoru. Vzpomínám, jak se kdysi Bohouš Strauch přichomýtl k hromadné diskusi a hned při vstupu prohlásil „… sice nevím o čem je řeč, ale rád bych něco podotkl…". Jak krásná ukázka již dnes lehce mizejícího koloritu vysokoškolských pedagogů (doufám, že mi to Bohouš promine).

Oba pánové se těší dobrému zdraví, takže jsou stále činní na svém mateřském pracovišti jako členové nebo předsedové různých zkušebních komisí. Dnes je potkávám tak jednou, dvakrát za rok, ale myslím, že se příliš nezměnili. Ať jim to vydrží ještě dlouhá léta.

Bohumil Kratochvíl

Vzpomínka na prof. RNDr. Ing. Zdeňka Deyla, DrSc.

*7.1.1934 – †13.2.2005

Třináctý únor letošního roku se stal opravdu nešťastným pro Odbornou skupinu chromatografie a elektroforézy České společnosti chemické – v ten den ji totiž navždy opustil její dlouholetý předseda a první místopředseda, prof. RNDr. Ing. Zdeněk Deyl, DrSc.

Pro Odbornou skupinu chromatografie a elektroforézy (OSCHE) i pro celou Českou společnost chemickou (ČSCH) je to obrovská ztráta, neboť Zdeněk Deyl patřil k zakládajícím členům OSCHE, po celou dobu byl členem jejího výboru, v sedmdesátých a osmdesátých letech byl jejím tajemníkem, v letech 1990–1996 Odborné skupině předsedal a od r. 1997 byl jejím prvním místopředsedou. Aktivně se podílel na organizaci národních i mezinárodních symposií a konferencí, zejména série symposií Biomedical Applications of Chromatography and Electrophoresis, která byla založena již v šedesátých letech a střídavě se konala v Československu a v NDR. Byli na ni zváni přední odborníci v separačních vědách z východu i západu a v dobách omezených cestovních možností otvírala tato symposia českým odborníkům „okno do světa". Vzpomínám si, jak tehdejší předseda této série, doc. Karel Macek, na symposiích v Hradci Králové a v Žinkovech v r. 1983 a 1987, v závěrečném slově vždy zdůrazňoval Zdeňkův významný podíl na organizaci těchto symposií, když mu děkoval jako „našemu tradičně perfektnímu vědeckému tajemníkovi", který podstatnou měrou přispěl k úspěšnému průběhu těchto vědeckých setkání. Později v 90. letech se Zdeněk zasloužil o rozšíření této série symposií i mimo tradiční pořadatelské země, které ve víru revolučních událostí po r. 1989 zanikly. V r. 1993 se symposium konalo v italské Veroně a díky Zdeňkovým diplomatickým schopnostem, kterými dosáhl u organizátorů nejen snížení konferenčního poplatku pro české účastníky, ale i zajištění levného ubytování v kolejích veronské univerzity, se symposium stalo dostupným i velké skupině odborníků z České republiky. Společně s dalšími členy výboru OSCHE Zdeněk pak zorganizoval na toto symposium do Verony zájezd, na který jeho účastníci dodnes rádi vzpomínají, neboť na počátku 90. let jsme všichni ještě intenzivně doháněli mnohaletý dluh v poznávání zemí na západ i na jih od našich hranic. Zájezd, kterého se zúčastnila i řada rodinných příslušníků, byl k tomu výbornou příležitostí, neboť umožňoval poznávání památek i přírody nejen v místě konání symposia, ale i na menších či větších „demokratickou volbou vybraných odbočkách" z hlavního směru cesty.

Zdeněk vždy překypoval aktivitou a když se nikdo ze zahraničních účastníků veronského symposia neměl k organizaci dalšího pokračování této série, ujal se tohoto úkolu sám a stal se předsedou organizačního i vědeckého výboru třináctého dílu této série symposií, tentokrát konaného pod názvem Applications of HPLC and HPCE in the BioSciences v r. 1995 v Praze. Měl jsem to štěstí a čest, že při organizaci tohoto symposia si mne Zdeněk vybral jako svého zástupce a nástupce a seznámil mne s mnoha taji při pořádání vědeckých konferencí. Velmi rád vzpomínám na spolupráci se Zdeňkem při organizaci jednoho z dalších symposií této série, pořádaného v r. 2001 v Praze pod názvem Separations in the Biociences, SBS 2001, kterému jsme spolupředsedali. Se Zdeňkem byla výborná spolupráce, perfektně zařizoval všechny oficiální a diplomatické záležitosti symposia, od zvaní předních světových specialistů v separačních vědách pro plenární přednášky, přes jednání o speciálním čísle časopisu Journal of Chromatography B jako sborníku symposia až po roli zasvěceného průvodce v Betlémské kapli, kdy bylo třeba „vyplnit čas" mezi uvítacím přípitkem a slavnostní večeří, jejíž příprava v předsálí kaple určitý čas vyžadovala.

Své vynikající organizační schopnosti Zdeněk propůjčil i příbuzné Československé společnosti biochemické. Ve funkci vědeckého tajemníka patřil k hlavním organizátorům 14. kongresu Mezinárodní biochemické unie (International Union of Biochemistry, IUB) v r. 1988 v Praze, kterého se zúčastnilo více než šest tisíc odborníků z celého světa a jenž patřil k největším vědeckým setkáním, jaké kdy byly v Československu resp. Česku organizovány.

Vysoké ocenění si zaslouží rovněž Zdeňkova mimořádně bohatá editorská činnost. Jako editor symposiálních svazků časopisů Journal of Chromatography A i B se významnou měrou podílel na vydání sborníků mnoha národních i mezinárodních symposií a konferencí. Právě při editorské činnosti jsem se Zdeňkem setkal poprvé, když přišel, již téměř před třiceti lety, za profesorem Jiřím Vacíkem na Přírodovědeckou fakultu UK v Praze, u kterého jsem tehdy pracoval na své diplomové práci, aby s ním dojednal sepsání kapitoly o teoretických základech elektromigračních metod do jedné ze svých prvních velkých editovaných knižních publikací, do dvoudílné monografie „Electrophoresis, a survay of techniques and applications,

part A: techniques, part B: applications“, vydané nakladatelstvím Elsevier v Amsterdamu v r. 1979 a 1983. Tyto knihy se staly v osmdesátých letech základními příručkami pro specialisty ve výzkumu a vývoji elektromigračních metod i pro uživatele těchto metod. Velké oblíbenosti dosáhly i další Zdeňkem editované knihy, jako např. Advanced Chromatographic and Electromigration Methods in BioSciences, Elsevier, Amsterdam, 1998, Capillary Electrochromatography, Elsevier, Amsterdam, 2001, a speciální čísla časopisu Journal of Chromatography B, věnovaná aktuálním tématům separačních věd. V poslední době to byla tři speciální čísla věnovaná užití separační metod v proteomice, která patří k nejnavštěvovanějším číslům tohoto časopisu na Internetu.

Zdeněk Deyl patřil k předním odborníkům, a to v domácím i mezinárodním měřítku, nejen v separačních metodách, ale i v oblasti fyziologie pojivových tkání. Většinu své aktivní vědecké dráhy strávil ve Fyziologickém ústavu AV ČR, kde byl v l. 1966–1996 vedoucím oddělení Fyziologie pojivových tkání. Zdeněk je autorem více než 170 původních vědeckých prací v prestižních mezinárodních časopisech a spoluautorem a editorem již výše uvedené řady monografií a speciálních čísel časopisů Journal of Chromatography A i B. Kromě stálého místa na Fyziologickém ústavu AV ČR měl Zdeněk částečné úvazky i na vysokých školách, v r. 1974 se stal docentem na VŠCHT v Pardubicích (obor analytická chemie) a v r. 1997 byl jmenován profesorem analytické chemie na VŠCHT v Praze, kde působil až do r. 2002. Pravidelně přednášel též na Universitě ve Veroně. V r. 1990-1992 navíc ještě působil jako ředitel zahraničního odboru na Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

Za dlouholetou a záslužnou činnost pro ČSCH, zejména pro Odbornou skupinu chromatografie a elektroforézy, bylo Zdeňku Deylovi na podzim r. 2003, u příležitosti jeho tehdy nadcházejícího životního jubilea, uděleno Čestné členství ČSCH. Za vše, a bylo toho opravdu mnoho, co Zdeněk Deyl vykonal pro naši Odbornou skupinu i pro „čest a slávu“ československé a české chromatografie a elektroforézy, mu patří náš obrovský dík. Vždy na něj budeme rádi a s úctou vzpomínat a navždy nám bude moc chybět...

Výstižně Zdeňkovu osobnost charakterizovalo motto na smutečním oznámení:

Pracoval vždy do únavy, klidu sobě nedopřál. Srdce jeho zlaté bylo, každému jen blaho přál. Za vše dobré, co vykonal, tichý spánek buď mu přán…

Václav Kašička

Výročí a jubilea

Jubilanti ve 3. čtvrtletí 2005

80 let

Ing. Miroslav Romaňuk, DrSc.(22.7.) dříve ÚOCHB AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

Doc. RNDr. Lubor Žák, CSc., (29.7.) dříve PřF UK Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Zdeněk Březík, (10.8.) dříve SZÚ Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Stanislav Brebera, (10.8.) dříve Synthesia Pardubice, nyní v důchodu Pardubice

Dr. Ing. Jiří Schreiber, CSc., (22.8.) dříve Synthesia Pardubice, nyní v důchodu Pardubice

Ing. Jiří Skalský, (1.9.) dříve Severočeské tukové závody Lovosice, nyní v důchodu Lovosice

Doc. Dr. Ing. Karel Číž, CSc., (10.9.) dříve Pražské cukrovary Praha, nyní v důchodu Praha

75 let

Prof. Ing. Josef Pašek, DrSc., (11.7.), VŠCHT Praha

Prof. Ing. Pavel Pitter, DrSc., (13.7.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

Prof. Ing. Vladimír Kudrna, DrSc., (21.7.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

RNDr. Josef Horáček, (23.7.) dříve SZÚ Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Milan Souček, CSc., (8.8.) ÚOCHB AV ČR Praha

MVDr. Josef Prouza, (19.8.) dříve Kara, provozní laboratoř Trutnov, nyní v důchodu Bohdašín

Doc. Ing. Stanislav Scholle, CSc., (21.8.) dříve Synthesia Pardubice, nyní v důchodu Pardubice

Prof. Ing. Robert Holub, DrSc., (4.9.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha

Prof. Ing. Oskar Schmidt, CSc., (21.9.), VŠCHT Praha

70 let

Ing. Karel Trefný, (22.8.) dříve Tesla Lanškroun, nyní v důchodu Lanškroun

Ing. Rostislav Ott, CSc., (3.9.) dříve České závody gumárenské a plastikářské Zlín, nyní v důchodu Zlín

prom.chem. Miroslav Benátský, CSc., (12.9.) dříve VŠB – TUO Ostrava, nyní v důchodu Ostrava

Ing. Eva Davídková, CSc., (14.9.) dříve VÚPP Praha, nyní v důchodu Praha

Ing. Aleš Cee, CSc., (22.9.) dříve VÚOS Pardubice, nyní v důchodu Hradec Králové

Doc. Ing. Milan Rakovič, CSc., (28.9.) dříve SUJB Praha, nyní v důchodu Dobřichovice

RNDr. Karel Janáček, CSc., (30.9.) dříve MBÚ AV ČR Praha, nyní v důchodu Praha

65 let

Ing. Anna Čechová, (10.7.) Čokoládovny Praha
Prof. RNDr. Věra Pacáková, CSc., (31.7.) PřF UK Praha
Ing. Jaromír Plecitý, (12.8.) Úřad průmyslového vlastnictví Praha
Ing. Jiří Martínek, (5.9.) Framar Praha
Doc. Ing. Jaroslav Čepička, CSc., (10.9.) dříve VŠCHT Praha, nyní v důchodu Praha
RNDr. Václav Haber, CSc., (16.9.) PřF UK Praha
Prof. Ing. František Liška, CSc., (24.9.) VŠCHT Praha
Ing. Vlastimil Peterka, (25.9.) dříve VÚTP Rakovník, nyní v důchodu Roztoky u Křivoklátu
Ing. Jiří Minster, CSc., (26.9.) ÚTAM AV ČR Praha

60 let

Prof. Ing. Jiří Bilík, CSc., (1.7.) VŠB – TU Ostrava
Doc. Ing. Jiří Klemeš, CSc., (6.7.) Brno
Doc. RNDr. Michal Roth, CSc., (7.7.) ÚANCH AV ČR Brno
Ing. Miroslav Zdražil, DrSc. (10.7.) ÚCHP AV ČR Praha
RNDr. Stanislav Luňák, CSc., (14.7.) Státní technická knihovna Praha
Prof. Ing. Jan Páca, DrSc., (20.8.) VŠCHT Praha
Doc. Ing. Bořivoj Fiala, CSc., (2.9.) Marbo Valašské Meziříčí
prom. ped. Jiří Rychtera, PhD., (13.9.) PaedF Univerzity Hradec Králové
Ing. Milena Hauerová, (19.9.) Fakultní nemocnice Plzeň
Doc. Ing. Karel Kolář, CSc., (23.9.) PaedF Univerzity Hradec Králové

Blahopřejeme

Zemřelí členové Společnosti

Milan Artur Dostál, Zlín, dlouholetý člen Společnosti, zemřel dne 9.12.2005 ve věku 75 let.
Prof. Ing. Ivan Pavlík, CSc., Universita Pardubice, zemřel dne 8.12.2004 ve věku 71 let.
Doc. RNDr. Antonín Růžička, CSc., PřF MU Brno, zemřel dne 21.1.2005 ve věku 67 let.
Prof. RNDr. Zdeněk Deyl, DrSc., dlouholetý funkcionář ČSCH, Fyziologický ústav AV ČR Praha, zemřel dne 13.2.2005 ve věku 71 let.
RNDr. PhMr. Lubomír Bajgar, dříve lékárna Ostrava, zemřel dne 26.2.2005 ve věku 85 let.

Čest jejich památce

OBSAH

ÚVODNÍK 209

REFERÁTY

Pokroky ve fotochemii singletového kyslíku 211
K. Lang, J. Mosinger a D. M. Wagnerová

Polyméry s molekulovými odtlačkami v analytickej chémii 222
J. Sádecká a J. Polonský

Metody měření koncentrace Ca^{2+} iontů použitelné při studiu buněčné sigranilace 231
O. Krinke, Z. Novotná, O. Valentová a J. Martinec

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Kvantitativní ^{31}P NMR spektroskopie huminových kyselin 236
F. Novák, R. Hrabal, I. Bartošová a J. Kalčík

Přírodní materiály bohaté montmorillonitem: simultánní měření dilatace a sorpce 246
R. Hanus, I. Kolaříková, L. Brabec,
M. Kočiřík, R. Přikryl, E. Jelínek a A. Zikánová

NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

Rovnice, jednotky a veličiny – jak s nimi? 250
E. Juláková

Krystalová mřížka – co s ní? 258
B. Kratochvíl

DISKUSE 260

CONTENTS

EDITORIAL 209

REVIEW ARTICLES

Progress in Photochemistry of Singlet Oxygen 211
K. Lang, J. Mosinger, and D. M. Wagnerová

Molecularly Imprinted Polymers in Analytical Chemistry 222
J. Sádecká and J. Polonský

Methods for Measuring Ca^{2+} Concentration Applicable to Study Cell Signaling 231
O. Krinke, Z. Novotná, O. Valentová, and J. Martinec

LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS

Quantitative ^{31}P NMR Spectroscopy of Humic Acids 236
F. Novák, R. Hrabal, I. Bartošová, and J. Kalčík

Natural Materials Rich in Montmorillonite: Simultaneous Measurement of Expansion and Sorption 246
R. Hanus, I. Kolaříková, L. Brabec,
M. Kočiřík, R. Přikryl, E. Jelínek, and A. Zikánová

NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY

Equations, Units and Quantities – How to Treat Them ? 250
E. Juláková

Crystal Lattice – What with it? 258
B. Kratochvíl

DISCUSSION 260

BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ

Iontové kapaliny – nový směr v „zelené“ chemii	265
Syntéza a vlastnosti ornithopteranu – nového člena rodiny porkanů	268
Jak publikovat a recenzovat odborné chemické články	272
Volby do orgánů ČSCH	274
Ze života chemických společností	277
Členská oznámení a služby	279
Akce v ČR a v zahraničí	279
Evropský koutek	281
Odborná setkání	281
Bulletin představuje	284
Střípky a klípky o světových chemicích	285
Zprávy	286
Aprílový klub	288
Chemik na cestách	288
Noví členové ČSCH	288
Osobní zprávy	289
Výročí a jubilea	293

BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL SOCIETIES

Ionic Liquids – New Direction in "Green" Chemistry	265
Synthesis and Properties of Ornithopterane – New Member of Porkane Family	268
How to Publish and Review Scientific Papers in Chemistry	272
Elections for CCS Bodies	274
From the Chemical Societies	277
Member Services and Announcements	279
Meetings Calendar	279
European Column	281
Meetings and Conferences	281
Bulletin presents	284
Biographical Sketches of World Chemists	285
News	286
Club of Jokes	288
Chemist on a Business Trip	288
New Members	288
Personal News	289
Anniversaries and Jubilees	293

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 99 (2005), čís./no. 4 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 129, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 115 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohlav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: M. Bláhová, I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámostný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvička (USA), L. Opletal (Hradec Králové) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTSIN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: http: //chemicke-listy.vscht.cz • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2004 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plné předplatné 2005 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2004 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 6.4.2005.