

Chemické vzdělání

„*Jó Same, to je to 'zdělání'*“, říkával otec v Setonových Dvou divoších vždy, když ho překvapil intelektuální výkon nějakého vzdělance, v tomto případě chlapce Yana, který byl schopen, používaje neuvěřitelný nástroj, jímž byla násobilka, vypočítat kolik linolea je třeba koupit na podlahu do kuchyně.

Doba pokročila a my, téměř v intencích starého vtípu, který hluboko za minulého režimu říkal ústy karikovaného panovníka: „*Jelikož jsem se rozhodl, že toto bude nejvzdělanější země na světě, uděluji tímto všem občanům doktorát*“, usilujeme o naplnění hrubých ukazatelů v přijímání většiny a většiny počtu studentů na školy proto, že podle jejich počtu (a ne kvality, jak by se vzdělanci mylně zdálo) tyto školy z velké části financujeme ze státních zdrojů. Posunují se hranice poznaného, gaussovská křivka distribuce počtu vzdělavců se směle zdvíhá, analýzy vcelku správně a pochopitelně ukazují na to, kolik si vzdělavec vydělá (v kuloárech a analýzách se pochvalně hovoří o částkách do 20 tisíc pro středoškolačka a přes 30 tisíc pro začínajícího vysokoškolačka), titul bakaláře ohrožuje maturitu, jinými slovy, pokrok nelze zastavit ani násilím vědeckotechnických kontrarevolucionářů. Počty se zvyšují a kvalita se rozplývá mezi prsty. Pokud bych citoval základní plat profesora české vysoké školy, dopustil bych se nactiutrhaní. Doba se sice mění, ale pohrdání investicí, již je vzdělání (nemám na mysli tituly) zůstalo hluboce zakotveno, podděněno z pomýleného režimu, který se vlastní vahou rozpadl. Podtrhuji, že míním investice státu a společnosti do jeho vlastní budoucnosti, jakkoliv se páni politici snaží přenést morální odpovědnost za vzdělání na občana.

Doba se dále mění, chemie a vůbec přírodní a technické vědy znamenají sice pro člověka poučeného dobrého sluhu (ale zlého pána, pokud není uhlídán), ale v mozcích lidí nepoučených a nepoučitelých (množství titulů nerozhoduje) je stále větší a strašnější služkou d'áblou, která hrozí, že zahubí všechny spravedlivé tohoto světa. Pro malou, ale rostoucí skupinu našich spoluobytel (skupinu rostoucí v počtu paralelně se vzrůstem entropie našeho společenského systému), znamená dokonce meč plamenný, kterým budou zhubeni všichni, kteří nevěří přesně tomu, co takový jedinec hlásá a neklaní se mu po pás odevzdávajíc alespoň desátý díl svých statků.

Mládež, která by mohla být oslovena bohatostí a krásou řemesel přírodních a technických věd, nenapodobitelnou drogou svobody bádání (prof. Zahradník probudil velmi vzletné slovo z Císařova pekaře), nekonečnou neohraničitelností vědecké informatiky, zůstává těmito múzami nepolíbena a věnuje svoji píli studiu elektronického bankovníctví, obojího práva, homeopatie, případně věd okultních a v horším případě (a to je prý vytesáno na jednom z pilířů, kdesi v dávnověkém egyptském chrámu) „*nestojí dnes už vůbec za nic*“, sedí před počítačem a honí Marťany či bádá, jak na hranicích papírově zaměnit ropu za nějakou bezcennou tekutinu.

Media, která skloňují každou drobnou katastrofu s krvelačností, někdy tenounce zakrytou pohledem dobročinné účasti, nechala bez povšimnutí, že podivín Alfred Bader rozdělil mezi mladé chemiky za jejich výkon ve vědách materiálních již první milion korun a rozděljuje dál. Nechávají bez povšimnutí neobsazená prestižní místa na univerzitách. Nechávají bez povšimnutí fakt, že české inženýrské a chemické vzdělání bylo orgány Evropské komise začleněno do schématu evropského

vzdělání. Nechávají bez povšimnutí i to, že v Evropě jako celku, pokud bude chtít soutěžit s Amerikou, budou během příštích deseti let chybět desetitisíce až statisíce odborníků, kteří, kdyby řádně vystudovali na kvalitních školách ve zdejších geografických podmínkách, budou schopni parafrázovat slova jednoho studenta, který letos ukončil pražskou vysokou školu: „*půjdu teď pracovat do ciziny a oni si snad uvědomí, že pokud chtějí uspět v Čechách, bude nejlepší poslat mne zpátky, abych se znalostí poměrů a jimi vychován, ostříhal jejich zájmy v české kotlině*“. Media, která (až na skrovný počet výjimek, jejichž konečný počet nečiní pravidlo neplatným) nekonají v zájmu státu ani společnosti, pokud nebojují za to, že je správné studovat technické a přírodovědné obory a vnímat jejich krásu a řemeslnou hloubku, protože jak každý vzdělavec ví ze sebraných Bradburyho a Orwellových spisů, bez jejich rozvoje v budoucnosti nebudeme schopni (byť se tomu říká „*udržitelný rozvoj*“) nakrmit, ošatit, ohřát, umýt, vyléčit, dopravit atp. atp. než úzkou kastu vyvolených. A co hůře, bez studia těchto oborů (a rozvoje tohoto studia v rámci bádání i ryze a ryze akademického) nebudeme mít ani ty svoje „*vojenské chemiky*“, kteří slávou (i když ne výdělkem) dosahují na úroveň mediálních a sportovních hvězd. Ba co hůře, my nebudeme mít nikoho ani k tomu, že pokud ideologicky či jinak mentálně pomatený jedinec (či hůře skupina) vypustí u nás doma džina z láhve, aby se postavil za soudobou techniku, kterou nám pak ve vlastním zájmu kdokoli na světě zadarmo věnuje, protože počet těch, kteří znají svůj technický či přírodovědný obor na (jak se dnes rádo říká) „*světové úrovni*“ u nás nestačil ani na nasycení vysavače mozků z pomyslného Západu.

Naše vláda pak, podle nepotvrzených zpráv, již našla v jedné jurtě v Kazachstánu 3 odborníky, kteří projevíli zájem přestěhovat se do ČR. Svoji příkladnou kvalifikaci projevíli splněním bodovacích kritérií, kde zejména bodovali počtem dětí.

Pohled, který je takto narysován, vyhlíží bledně. Není to však zatím tak zlé. Již v několika zemích kulturního světa masivními investicemi (z fondů státních i korporáčních) do vzdělávání a řemesel, kterým se říká věda, dosáhli zlomu v zájmu mládeže hlásící se na školy a technicky orientované profese a lze se domnívat, že taková možnost leží před námi i v horami olemovaném srdci Evropy.

Snadno se brblá na cokoli a planě kritizuje, ale to, co vidím minimálně zblízka před sebou, je semknutí prutů Svato-plukových v Asociaci českých chemických společností, které mají k dispozici „*nejstarší, nejcitovanější a nej kvalitnější*“ (a co navíc vlastní) časopis, který získává nejen čtenáře, předplatitele, ale i zájem reklamních agentur a velkých firem. Tuto možnost nemá každý a já věřím, že společnosti v Asociaci semknuté použijí všechny své prostředky, ruku v ruce s řadou nadšenců, škol, ministerstev, Akademií věd a dalších institucí k tomu, že neustanou ve svém pozitivním působení na všechny generace, protože to potřebují tyto generace všechny. Pan Svojsík, zakladatel Českého junáka řekl: „*a našší snahou nejlepší buď čin*“. A tak bych si to představoval i já. Jó to je totiž to 'zdělání, Same.

Pavel Drašar

AKÉ INFORMÁCIE O ŠTRUKTÚRE POLYMÉROV MÔŽE POSKYTNÚŤ FLUORESCENČNÁ SPEKTROSKOPIA?

MARTIN DANKO, PAVOL HRDLOVIČ
a EBERHARD BORSIG

Ústav polymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: upoldan@savba.sk

Došlo 9.5.02, prepracované 17.4.03, prijaté 24.4.03.

Kľúčové slová: fluorescenčná spektroskopia, štruktúra polymérov

Obsah

1. Úvod
2. Vplyv polymérneho prostredia na fluorescenčné vlastnosti značiek
 - 2.1. Informácie získané z parametrov závislých od polarít prostredia
 - 2.2. Informácie získané z tvorby excimérov a exciplexov v polymérnom prostredí
 - 2.3. Informácie získané z bezradiačného prenosu energie
 - 2.3.1. Prenos energie medzi donorm a akceptorom
 - 2.3.2. Zhášanie fluorescencie zhášačom
 - 2.4. Závislosť intenzity emisie značiek od polymérneho prostredia
 - 2.5. Iné typy fluorescenčných techník na charakterizáciu polymérov a ich zmesí
3. Záver

1. Úvod

Fyzikálne interakcie medzi skúmanou molekulou a prostredím, ktoré môžu mať rôzny charakter príťažlivých síl, ako sú disperzné, indukčné, medzimolekulové sily, sily vedúce k CT komplexom, sú predmetom rozsiahleho teoretického, ale aj materiálového výskumu. K tomuto účelu sa začína aj výraznejšie presadzovať fluorescenčná spektroskopia ako jedna z významných metód, ktorá pomocou tzv. fluorescenčných značiek umožňuje robiť výpovede o interakciách medzi pozorovanými nízko-, či vysokomolekulovými látkami a prostredím¹. Táto metóda využíva vplyv interakcií charakteristických pre danú molekulovú značku na pozorovanie zmeny spektrálnych parametrov. Interakcia značky je charakteristická tiež pre prostredie, v ktorom sa táto značka nachádza. Experimentálne ľahko preukazovateľné sú spektrálne zmeny v absorpčných, emisných, polarizačných a iných spektrách v homogénnom izotropnom kvapalnom prostredí². V poslednej dobe je však použitie fluorescenčných značiek rôzneho typu výrazné aj pri skúmaní fotofyzikálnych a fotochemických procesov v iných prostrediach ako sú micely³, polymérne systémy⁴, nanoštruk-

turované systémy⁵ a biosystémy⁶. Použitie práve fluorescencie a fluorescenčných značiek ako analytickej metódy má niekoľko výhod, ku ktorým patrí vysoká citlivosť tejto metódy a zreteľný vplyv prostredia na vhodne vybrané značky. V prípade ich využitia v polymérnom prostredí sa fluorescenčné značky môžu priamo chemicky viazať na polymérny reťazec alebo sa voľne pridajú do polyméru napr. pri jeho polymerizácii alebo sa dopujú do polyméru pri jeho spracovávaní (pri lisovaní filmov, odlievaní filmov z roztoku a pod.). Značkám, ktoré nie sú priamo na polymér viazané, sa hovoria sondy a ich hlavný dôvod širokého použitia je aj ich ľahká dostupnosť a nízka cena. Naproti tomu fluorescenčné značky viazané na polymérny reťazec majú oproti sondám určité výhody. Viazaná fluorescenčná značka označuje presne definované miesto v polyméri, nedochádza k jej migrácií prípadne k vypieraniu z polyméru a pri viazaných značkách je potlačená prípadná agregácia. Príprava a dostupnosť týchto značiek je oveľa náročnejšia, pretože sú vo väčšine prípadov cielene pripravované pre daný typ materiálu s charakteristickou štruktúrou, v ktorom majú byť použité. Využitie v iných systémoch s inou štruktúrou je preto obmedzené.

V zmysle názvu tohto súhrnu vybraných výsledkov je ukázať na niekoľkých príkladoch, aké informácie môže poskytnúť fluorescenčná spektroskopia resp. jej rôzne metodiky pri charakterizácii polymérov a hlavne polymérnych zmesí. Použitím rôznych fluorescenčných značiek v týchto systémoch, ktorých fluorescenčné charakteristiky sú závislé na povahe bezprostredného okolia značky, môžeme získať rôzne údaje o štruktúre a morfológii polymérov alebo ich vzájomných zmesí ako je to vidno v tabuľke I. Zároveň sú v tejto tabuľke uvedené najbežnejšie fluorescenčné značky, ktorých daná fluorescenčná vlastnosť závisí od príslušnej povahy prostredia.

Pozornosť tiež upriamime na možnosti použitia fluorescenčnej spektroskopie pri charakterizácii bežných polymérov (polystyrén a poly(4-vinylpyridín), PS a PVP) a špeciálnych polymérnych zmesí typu vzájomne prestúpených polymérnych sietí (interpenetrating polymer network, IPN)⁷ zložených z fázy polyetylénu a fázy kopolyméru styrenu s butyl-metakrylátom (PE/P(S-co-BMA)) sieťovaného bután-1,4-diyl-dimetakrylátom (BDDM). U tohto typu polymérneho systému sa zatiaľ v literatúre neobjavila aplikácia fluorescenčnej spektroskopie.

2. Vplyv polymérneho prostredia na fluorescenčné vlastnosti značiek

2.1. Informácie získané z parametrov závislých od polarít prostredia

Zmeny v mikropolarite sú základom väčšiny fotofyzikálnych techník používaných na detekciu začiatku interakcie polymér-rozpustená látka. Táto skutočnosť môže byť dôvodom indukovaných zmien relatívnej intenzity emisných pásov, vlnovej dĺžky maxima emisie alebo zmien fluorescenčného kvantového výťažku.

Jednou z najpoužívanějších fluorescenčných značiek aj

Tabuľka I

Najpoužívanejšie fluorescenčné značky a ich spektrálne a fotochemické vlastnosti ovplyvnené prostredím

Fluorescenčná vlastnosť	Najbežnejšie používaná fluorescenčná značka	Parameter	
		experimentálny	mikroskopický
Poloha emisných maxím	PCA ^a , ANS ^b , TNS ^c , rhodamin 6G, proflavin, akridín	λ_{em} (max)	polarita
Intenzita emisie (kvantový výťažok)	ANS ^b , TNS ^c , 3-fenylkumarín, pyrén	I_r, Φ_r	polarita, mikroviskozita
Doba života fluorescencie	1-metylpyrén, [Ru(bipy) ₂] ²⁺	τ	agregácia, kryštalinita
Pomer emisných pásov	pyrén	I_1/I_3 (I_3/I_1)	polarita
Tvorba excimérov	DiPyM ^d	I_M/I_{EX}	mikroviskozita
Bezradiačný prenos energie (NRET)	fenantrén/antracén, naftalén/pyrén, rhodamin 6G/kumarín I	I_D/I_A	veľkosť domén, veľkosť klastrov
Anizotropia emisie	2-metylantracén, DPH ^e	r	mikroviskozita

^a PCA – pyrén-1-karbaldehyd, ^b ANS – kyselina 8-anilino-naftalén-1-sulfónová, ^c TNS – kyselina 6-(4-metylfenyl)aminonaftalén-2-sulfónová, ^d DiPyM – di(pyrén-1-ylmetyl)éter, ^e DPH – 1,6-difenylnhexa-1,3,5-trién

v tejto oblasti je pyrén. Kľúčovou fotofyzikálnou vlastnosťou je jeho citlivosť na polaritu rozpúšťadla, čo spôsobuje zmenu pomeru intenzít emisných pásov spektra⁸. Tieto zmeny sa korelovali s polaritou bezprostredného okolia značky a poskytujú empirickú pyrénovú škálu (Py-scale) polarity rozpúšťadla. Závislosť pyrénovej emisie od polarity rozpúšťadla je vyjadrená pomerom intenzít I_1/I_3 (alebo I_3/I_1), kde pás I_1 zodpovedá prechodu $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=0}$ (0-0) a pás I_3 prechodu $S_1^{v=0} \rightarrow S_0^{v=1}$, pričom S_1 je prvý singletový excitovaný stav a S_0 je základný stav pyrénu. Tieto hodnoty sa pohybujú od ~1,9 v polárnych rozpúšťadlách (1,87 vo vode) do ~0,6 v uhľovodíkoch.

Príkladom využitia voľne dopovaných (pridaných) značiek a závislosti pomeru emisných pásov od polarity sú fluorescenčné štúdie mikroštruktúry diblokových kopolymérnych filmov polystyrénu (PS) a poly(4-vinylpyridínu) (PVP)⁹. Fluorescenčnými značkami boli v tomto prípade pyrén a jeho deriváty (pyrén-1-yl)metanol, 4-(pyrén-1-yl)bután-1-ol, kyselina 4-(pyrén-1-yl)butánová a hexyl(pyrén-1-ylmetyl)éter. Tak ako je pri pyrénových známkach, aj v týchto prípadoch bol pomer intenzít emisných pásov I_1/I_3 závislý od polarity mikroprostredia a klesal vo filmoch v zmysle polarity matrice od PVP cez kopolymér až po čistý PS. Závislosť pomeru intenzity pásov je málo výrazná pre 4-(pyrén-1-yl)bután-1-ol. Pre ostatné značky je táto závislosť dosť výrazná a sondy sú vhodné na charakterizáciu tohto systému. Z porovnaní jednotlivých hodnôt pre čisté komponenty a kopolymér vidno, v ktorej časti kopolyméru sa daná značka nachádza. (Pyrén-1-yl)metanol, 4-(pyrén-1-yl)bután-1-ol a kyselina 4-(pyrén-1-yl)butánová sú preferenčne solvované PVP fázou. Toto je pravdepodobne spôsobené vodíkovými väzbami medzi OH skupinou a pyridínovou skupinou. Pyrén a hexyl(pyrén-1-ylmetyl)éter, ktoré nemajú skupiny schopné tvoriť vodíkovú väzbu, sú rozpustené v PS fáze kopolyméru.

Aj doba života fluorescencie v polymérnych filmoch je výrazne iná pre PS a pre PVP resp. PS-PVP a klesá od PS po PVP. Všetky tieto fluorescenčné merania potvrdzujú, že z týchto dvoch nekompatibilných polymérov vzniká fázovo-separovaný blokový kopolymér, ako to ukázala aj transmisná elektrónová snímka filmu PS-PVP.

Tabuľka II

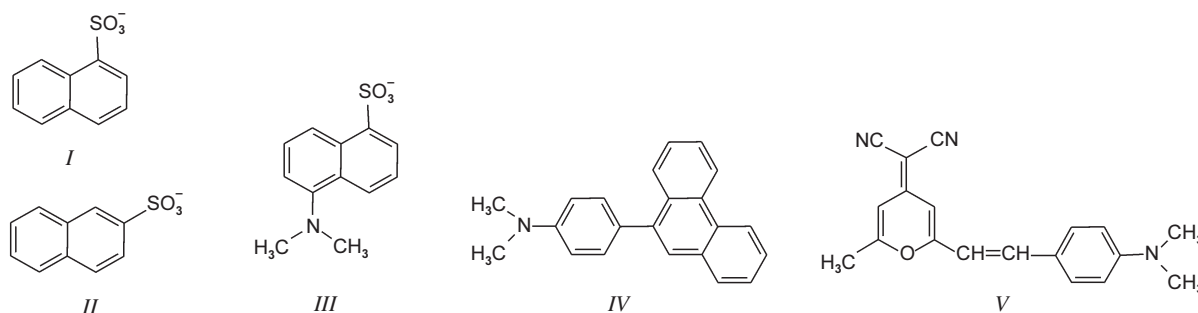
Závislosť pomeru pík I_1 (378 nm)/ I_3 (388 nm) viazaných pyrénových značiek od polarity polymérneho prostredia, λ_{ex} = 347 nm

Značka	Polymérne prostredie	I_1 / I_3
Pyrén (dopovaný)	IPN	1,39
	PE film	1,01
	PS film	1,96
PyMMA ^a	PMMA film	2,45
	PVC film	2,61
	IPN	2,30
PyMMS ^b	P(S-co-BMA) (3:7)	2,56
	PE film	0,43
	PS film	0,70
	PMMA film	1,17
	PVC film	1,99
	IPN	0,97
	IPN (očkovaný PE)	0,43
P(S-co-BMA) (3:7)	0,97	

^aPyMMA – (pyrén-1-yl)metyl-metakrylát, ^bPyMMS – (pyrén-1-ylmetyl)(4-vinylbenzyl)éter

Zmenu pomeru emisných pík pyrénu a jeho derivátov sme využili aj pri charakterizácii vzájomne preniknutých sietí (IPN), v ktorých jednu sieť tvoril PE zosietený peroxidom a druhú sieť tvoril kopolymér poly(S-co-BMA) zosietený bután-1,4-diyl-dimetakrylátom (BDDM). Molárny pomer fáz bol 1:1, pričom kopolymér bol v pomere 3:7. Na charakterizáciu sme využili viazané deriváty (pyrén-1-yl)metyl-metakrylát, ktorý sa pri príprave IPN porovnaním pomeru pík I_1/I_3 v niektorých prostrediach kopolymerizoval prevažne v butyl-metakrylátovej časti IPN a (pyrén-1-ylmetyl)(4-vinylbenzyl)éter, ktorý bol zase kopolymerizovaný prevažne v styrenej časti IPN (tabuľka II)¹⁰.

Zmenou pomeru S:BMA v kopolymérovej časti IPN sieti



sa zmení aj pomer I_1/I_3 kopolymerizovaných pyrénových fluorescenčných značiek. To znamená, že vzhľadom na citlivosť značky na bezprostredné okolie, táto časť siete tvorí jednu fázu a prídavok styrénu resp. butyl-metakrylátu ovplyvňuje fluorescenčnú značku viazanú v metakrylátovej resp. styrénej časti IPN.

Dané fluorescenčné značky sme očkovali aj na PE ako druhú fázu systému. Pomer píkov by mal mať nízku hodnotu vzhľadom na nepolárnosť PE. Pre derivát PyMMS, ako to vidno v tabuľke II, je hodnota I_1/I_3 v IPN nízka a zároveň je rovnaká ako hodnota pomeru v čistom PE. Získané výsledky sú v súlade s pozorovaním TEM snímok daných IPN sietí, kde je vidno kontinuálnu maticu PE a dispergovanú fázu vznikajúcu z kopolymeru poly(S-co-BMA). Domény kopolymeru s priemerom asi 1 μm sú obklopené asi 0,1 μm hrubou vrstvou PE¹¹. Tieto vzdialenosti sú príliš veľké, aby bolo možné pozorovať efekt zmeny zloženia kopolymernej fázy poly(S-co-BMA) na emisiu pyrénu viazaného v PE fáze. V práci sme použili aj butyl-metakrylátový derivát 4-(pyrén-1-yl)butyl-metakrylát, ktorého pomer I_1/I_3 bol vysoký a nezávisel od polarít prostredia. Podobný výsledok s derivátom pyrénu s butylovým uhlíkovým ramienkom dosiahli už aj iní autori^{9,12}.

Ďalším príkladom vplyvu polarít polymérneho prostredia je použitie fluorescenčných značiek naftalén-1- a -2-sulfonátových aniónov (1-NS, I a 2-NS, II), (zrov.¹³). Tieto značky boli porovnávané pri konformačnom chovaní polyalylamínu vo vodných roztokoch. Prídavaním etanolu alebo HCl do vody sa zvyšovala intenzita emisie a aj vlnová dĺžka emisného maxima naftalén-1-sulfonátového aniónu. Tieto dve značky vykazujú lepšiu závislosť spomínaných fluorescenčných parametrov ako častejšie používaný 5-(dimetylamino)naftalén-1-sulfonátový anión (III, DNS).

Naproti tomu 1-NS a 2-NS nie sú vhodné na detekciu koncentrácie K_2HPO_4 a KCl kvôli ich silnej hydrofóbnej interakcii kedy tvoria silné asociáty v polyméri oproti DNS, ktorý je menej hydrofóbny a prídavkom solí tvorí len slabé asociáty.

Fluorescenčné značenie poly(*N*-izopropylakrylamidových) (PNIPAM) gélov použitím 9-[4-(dimetylamino)fenyl]fenantrénu (IV) a 4-(dikyanmetylidén)-6-[4-(dimetylamino)styryl]-2-metyl-4*H*-pyránu (V, 4HP) bolo využité aj na monitorovanie spôsobu, akým sa vo vode správajú gély, sieťované pri teplotne indukovaných fázových prechodoch a štúdiu zmien polarít mikroprostredia počas týchto prechodov^{14,15}. Tieto fluorescenčné značky s elektrónodonomým *N,N*-dimetylamínom a elektrónakceptorným fenantrénom resp. pyránom v štruktúre vykazujú vnútramolekulovú „charge-transfer“ fluorescenciu (ICT), ktorých emisné maximá sa s polaritou prostredia posúvajú k vyšším vlnovým dĺžkam. Z výsledkov vyplýva, že

kopolymerizovaním s metyl-metakrylátom je gél pri tejto teplote v kolapse, naopak kopolymerizáciou s *N,N*-dimetylakrylamidom je gél otvorený.

V súčasnej dobe sa často používajú rôzne polymérne permeačné membrány, ktorých priepustnosť sa dá kontrolovať zmenami vonkajšieho prostredia. Jedným z takých vonkajších „vypínačov“ je aj pH okolitého prostredia. V poslednej dobe je veľký záujem práve o tieto druhy membrán, ktoré sa takto dajú využiť ako spúšťače liekov pri ich enkapsulácii. Takéto membrány je možné charakterizovať fluorescenčnou spektroskopiou pomocou derivátu naftalénu, ako to ukázal Kobayashi¹⁶. Chromofór naftalénu viazal do permeačnej polymérnej membrány zloženej z kopolymeru polyakrylonitrilu (PAN) s kyselinou polyakrylovou alebo polymetakrylovou cez vinylóvu skupinu značky. Zvyšovaním pH z kyselnej oblasti do bázickej oblasti sa intenzita fluorescencie naftalénu znižuje a nastáva aj posun emisného maxima k vyšším vlnovým dĺžkam. Je to spôsobené mikropolaritou prostredia v membráne, ktorá sa mení z nepolárneho média na polárne disociáciou voľných COOH skupín na COO⁻ skupiny. Takéto membrány vykazujú priepustnosť (filtráciu) závislú od pH.

Fluorescenčná technika sa využila aj na charakterizovanie permeačných mikrofiltračných PE membrán obsahujúcich očkované reťazce s aminoskupinami, ktoré sú schopné zachytávať kovové ióny alebo proteíny počas permeácie ich roztokov cez póry membrán. Priepustnosť rozpúšťadiel^{17,18} ako aj adsorptivita molekúl¹⁹ modifikovaných membrán závisí hlavne od vlastností očkovaných reťazcov ako je ich dĺžka, hustota očkovania a ich konformácia. Práve tieto vlastnosti charakterizovali autori²⁰ pomocou fluorescencie použitím kyseliny 5-(dimetylamino)naftalén-1-sulfónovej (III, dansyl, DNS), ktorej poloha emisného maxima je závislá na polarite prostredia. Z polohy emisného pásu DNS je možné sledovať konformačné zmeny tejto membrány v rôznych rozpúšťadlách. Výrazná zmena polohy pásu k vyšším vlnovým dĺžkam vo vode a v metanole je spôsobená natihnutím očkovaných reťazcov, medzi ktoré preniká polárne rozpúšťadlo a ovplyvňuje DNS. Naopak v *N,N*-dimetylformamide, acetóne a benzéne sa taký výrazný posun nepozoroval, pretože očkované reťazce sú v týchto rozpúšťadlách v kolapse a DNS neobklopuje rozpúšťadlo, ale nepolárna maticu PE.

2.2. Informácie získané z tvorby excimérov a exciplotov v polymérnom prostredí

Sú známe mnohé zlúčeniny, ktoré – na rozdiel od komplexov s prenosom náboja v základnom stave – tvoria komplex

tohto typu v excitovanom stave. Exciplexy a exciméry nemajú základný stav, po dezaktivácii sa rozpadajú, preto v absorpčnom spektre pozorujeme len pásy zodpovedajúce spektrám neovplyvnených monomérnych zložiek. Dezaktivácia (fluorescencia) je v spektre reprezentovaná širokým neštrukturalizovaným pásom posunutým k vyšším vlnovým dĺžkam, ako sú pásy zodpovedajúce komponentom. Zvyšovaním koncentrácie sa zvyšuje aj intenzita tohto pásu a naopak, intenzita monomérskej emisie klesá, čo umožňuje odlišenie týchto pásu.

Jednou z najbežnejších fluorescenčných značiek tvoriacich exciméry je pyrén resp. jeho deriváty. Tvorba exciméru môže byť využitá na sledovanie rôznych parametrov a vlastností roztokov alebo polymérov. Napríklad množstvo exciméru pre značku 4-(pyrén-1-yl)-*N*-(pyrén-1-ylmetyl)butánamid je závislé od teploty²¹. Tento fakt sa dá využiť v materiáloch na meranie teploty presne definovaného miesta vzorky.

Winnik a spol.²² sledoval v roztoku priebeh dynamickej cyklizácie koncov reťazca polystyrénu (PS), ktorý bol značený pyrénom na koncoch reťazca. Pyrén tvorbou excimérov poskytuje vynikajúci spôsob monitorovania kinetiky cyklizácie „end-to-end“, a tým charakterizuje kvalitu rozpúšťadla pre PS. Zaujímavé je pozorovanie, že zmeny rýchlosti cyklizácie spôsobené zvýšením koncentrácie polyméru sú menšie, ako zodpovedajúci nárast viskozity v roztokoch.

Tvorba excimérov pyrénu a zhášanie jeho fluorescence bolo využité aj pri skúmaní latexových častíc PS²³. Tvorba excimérov použitej sondy (kyselina 4-(pyrén-1-yl)butánová) je závislá od pH. Pri pH > 8 sa kyselina ionizuje a prejde z povrchu latexu do vodného roztoku, kde excimér netvorí.

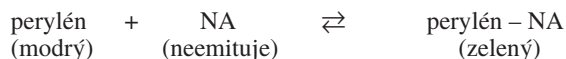
Často sa na charakterizáciu semikryštalických polymérov ako polypropylén (PP) a PE využívajú bichromoforické deriváty pyrénu ako sú α,ω -di(pyrén-1-yl)alkány. Zistilo sa, že v medzifázovom priestore PE filmov tvoria chromofórové skupiny týchto derivátov špecifické konformácie, ktoré neboli detegované v normálnych izotropických alebo sklovitých médiách²⁴.

Dendriméry, ako špeciálne druhy polymérov, sa využívajú ako nosiče katalyzátorov alebo bioaktívne zlúčeniny. Segmentálna mobilita týchto zlúčenín je dôležitá pri inkorporácii malých molekúl (katalyzátorov) a ich viazania v aktívnych miestach dendriméru. Fluorescenčná spektroskopia umožňuje sledovať distribúciu a mobilitu fluorescenčných značiek v dendriméri, pričom najčastejšie sa používa pyrén a jeho deriváty. Mobilita segmentov dendrimérov obsahujúcich fosfor v rozpúšťadlách s rôznou viskozitou bola sledovaná tvorbou exciméru medzi viazaným pyrénom na polymér pomerne netypicky cez hydrazid a neviazaným pyrénom obsiahnutým v molekule modelovej zlúčeniny¹². Množstvo exciméru sa znižuje narastaním viskozity rozpúšťadla, ktoré zabraňuje prenikaniu značky do dendriméru.

Podobnú štúdiu mobility segmentov polyméru a fluorescenčnej značky na základe tvorby exciméru a jeho zhášania zaznamenal Kowalczyk a spol.²⁵ 1,3-Di(pyrén-1-yl)propán dopovaný do makromolekúl ľudského albumínu (HSA) v miceliách dodecyltrimetylamónium chloridu alebo rozpusteného v 1,4-dioxáne vykazuje v albumíne tvorbu diméru v základnom stave. Podľa autorov však nie je možné zo sledovania pomeru excimérskej a monomérskej intenzity pyrénového derivátu v HSA vyvodit výsledky o lokálnej mikrofluidite vo vnútri proteínu, ale metodika môže byť použitá na rozlíšenie konformácie značky v rôznych „zvrásnených“ miestach proteínu.

Pyrén a jeho tvorba excimérov boli aj základom štúdie rozdeľovania veľmi zriedeného polymérneho roztoku poly(ϵ -kaprolaktónu) značeného pyrénom v tetrahydrofuráne²⁶. Tento typ polyméru je zaujímavý hlavne z hľadiska jeho biokompatibilita a „biodegradovateľnosti“. Rozdeľovanie začína z „plynného“ roztoku globúl a malých klastrov a pozorovali sa tri stavy pred zrážaním: počiatkový zamrznutý stav, v ktorom sa častice krížia (kolidujú), ale nenarastajú; druhý stav, kde klastre narastajú inkorporáciou globúl; a tretí stav, kedy sa začínajú tvoriť zrná. Nárast exciméru sa pozoroval v druhom a treťom stave. Toto je pripísované fázovému rozdeľovaniu spomalovaného viskoelastickým efektom.

Oveľa menej sa pri charakterizácii polymérov tvorbou dimérov stretávame s využitím exciplexov. Touto problematikou sa zaoberala Lisa A. Kelly²⁷, ktorá sledovala teplotné zmeny fluorescenčných spektier perylénu (monomér/exciplex) v mäkkom sieťovanom PS. Perylén tvorí exciplex s *N*-alyl-*N*-metylanilínom (NA), ktorý bol zakopolymerizovaný do PS reťazca. Zvyšovaním teploty narastala lineárne monomérska časť emisného spektra (pásky 463 nm a 475 nm) samotného perylénu v PS filme, exciplexová časť spektra (široký pás okolo 551 nm) zostávala konštantná. Tento dej prebieha podľa nasledujúcej schémy, pričom sa rovnováha narastaním teploty posúva na stranu monomérnych zložiek:



Týmto sa autorom podarilo vytvoriť termosenzitívnu značku, ktorá v oblasti polymérov nebola doposiaľ v literatúre spomenutá. Teplotná závislosť tvorby exciplexu bola sledovaná v oblasti 25–85 °C a jej citlivosť je ± 2 °C.

Tvorbu exciméru najpoužívanejšieho derivátu pyrénu di(pyrén-1-ylmetyl)éteru (DiPyM) sme sledovali aj v IPN sieti typu PE/P(S-*co*-BMA)²⁸. Sledovali sme nárast excimérskej emisie v závislosti od času napučievania v toluéne a cyklohexáne a aj v závislosti od hustoty zosietenia IPN. V prípade dopovanej značky pri príprave v sieti vznikajú miesta, v ktorých chromofór uviazne a nemôže vytvoriť excimér natočením pyrénových jadier, hoci hustota zosietenia podľa mechanických meraní bola relatívne nízka. Pre dodatočne penetrovanú sondu, DiPyM napučívaním IPN v toluéne a cyklohexáne v závislosti od času napučievania tvorí excimér. V spektrách však dominuje stále monomérska emisia, čo dokazuje flexibilitu IPN, pretože DiPyM bol do nej penetrovaný z rovnakého rozpúšťadla, v ktorom sieť napučievala. Po vysušení siete sa jej segmenty uložili iným spôsobom a značka v nich zostala uväznená, čo potvrdilo aj nemožnosť úplnej extrakcie DiPyM z IPN použitím toluénu. Vplyv hustoty siete (rozdiel medzi obsahom sieťovadla BDDM 1 a 3 mol.%) na rýchlosť tvorby exciméru v IPN nebol výrazný, prejavil sa až meraním rýchlosti nárastu exciméru v roztoku toluénu, do ktorého bol DiPyM extrahovaný pri napučívaní siete.

2.3. Informácie získané z bezradiačného prenosu energie

2.3.1. Prenos energie medzi donorom a akceptorom

Využitie metódy bezradiačného prenosu energie (NRET) v oblasti polymérov a polymérnych zmesí vyvinul a ďalej

rozvíjal Morawetz^{29,30} hlavne pre sledovanie miešateľnosti polymérov. Jedná sa o prenos energie z donora na akceptor, ktorý je podmienený dostatočne blízkou vzájomnou vzdialenosťou. Je teda možné sledovať miešateľnosť jednotlivých polymérnych zmesí, ak sú jednotlivé fázy značené vhodnými fluorescenčnými značkami. Ak pri prenose energie nedochádza k difúzii, je prenos možné kvantitatívne vyhodnotiť na základe Perrinovho modelu statického zhášania, pričom mechanizmus prenosu je výmenný (pri kontakte donora s polomerom R_D a akceptora s polomerom R_A) alebo Försterovým rezonančným prenosom na vzdialenosť väčšiu ako súčet $R_D + R_A$. V prítomnosti nízkoviskózných rozpúšťadiel je prenos kvantitatívne popísaný Sternovou-Volmerovou kinetikou³¹.

Technika fluorescenčných značiek bola v tejto oblasti skúmaná pre rôzne zmesi klasických amorfných polymérov (PS, poly(α -metylstyrén) (PMS), poly(2,6-dimetyl-1,4-fenylenéter), poly(4-*tert*-butylstyrén), poly(metyl-metakrylát), poly[metyl(vinyl)éter]^{29,32-34}, ale aj zmesi poly(vinylalkoholu) s poly(vinylacetátom)^{35,36}. V prácach sa pozorovala miešateľnosť týchto zmesí v rôznych pomeroch^{29,32,34}, charakterizovala sa veľkosť domén zmesi^{35,36}, prípadne štruktúra jadrových micel³³.

Prenos energie sa využil aj na štúdium miešateľnosti zmesi polysilánov poly[metyl(propyl)silánu] (PMPrS) s poly(dihexylsilánom) (PDHS)³⁷. Polysilány sú zaujímavou skupinou kvapalnokryštalických polymérov s elektrónovými a optickými vlastnosťami, ktoré vychádzajú zo závislosti konformačnej delokalizácie σ elektrónov medzi bočnými vetvami polyméru³⁸. V tomto prípade boli ako fluorescenčné značky využité samotné polyméry, pretože vykazujú fluorescenčné vlastnosti. Polysilány s rôznou štruktúrou majú rozličné spektroskopické vlastnosti a môžu byť potom použité ako donor a akceptor pri bezradiačnom prenose energie v miešateľných zmesiach. V tomto prípade má PDHS menej výrazný absorpčný pás pri 328 a výraznejší pri 378 nm, PMPrS má výrazný pás pri 378 nm a excitáciou pri 300 nm je možné pozorovať emisiu obidvoch zložiek. Z výsledkov absorpčných a emisných spektier samotných polymérov a ich zmesí sa zistilo, že zmes PMPrS a PDHS je miešateľná v celom koncentračnom rozsahu. Naproti tomu zmes poly[metyl(oktadecyl)silánu] s PDHS bola podľa meraní nemiešateľná.

Príkladom, v ktorom sa NRET použil na semikryštalických polyméroch, je štúdium polyetylénu kopolymerizovaného s malým množstvom metyl-akrylátu³⁹. Donorom energie bol fenantrén a akceptorom bol antracén, pričom obidva boli viazané cez esterovú väzbu akrylátu. Reakciou metyl-akrylátu s OH skupinou na chromofóre vznikol fluorescenčne značený polymér s obsahom značky 0,049 mmol na 1 g polyméru. Za týchto podmienok bol stanovený polomer efektívneho zhášania emisie fenantrénu antracénom resp. prenos energie zo statických meraní na 2,19 nm a z dynamických meraní (zhášacie krivky) na 2,1 nm.

Medzi zaujímavé zmesi polymérov, ktoré boli charakterizované metódou NRET, patria tiež polyfluorénové polyméry tvoriace vrstvy v svetlo emitujúcich diódach (LED)⁴⁰. Försterovým modelom časovo rozlíšenou fotoluminiscenciou v pikosekundovej oblasti bola charakterizovaná zmes poly(9,9-dioctylfluorénu) (F8) a poly(9,9-dioctylfluorén-*co*-benzotriadiazolu) (BT), pričom prvý z nich bol donor a druhý akceptor energie. Pri nízkych koncentráciách BT (0,5 %) v zmesi sa pozorovala doba života luminiscencie okolo 100 ps, čo je čas

korešpondujúci s dobou života kryštalickej fázy čistého F8. V oblasti do 50 % BT je tento čas krátky (12 ps), čo svedčí o jednodukovom prenose energie medzi susednými segmentami.

Bezradiačný prenos energie medzi donorom a akceptorom je možné využiť aj pri stanovovaní extrémne nízkych difúzných koeficientov ($10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) nízkomolekulových značiek, ktorý sa riadi Fickovým zákonom. Torkelson a spol.⁴¹ využili túto techniku pri bližšej charakterizácii kaučukových polymérov [poly(izobutyl-metakrylátu) (PiBMA) a poly(etyl-metakrylátu) (PEMA)] v oblasti ich T_g , kedy nastáva pohyb segmentov polyméru. Technologický záujem je o tieto polyméry v oblasti difúzie kontrolovaných liečiv, náterov a tlačiarenských aplikácii. Autori vybrali fluorescenčné značky s rôznou veľkosťou. Pyrén vystupoval ako donor energie a dekacyklén, 9,10-bis(fenyletyl)antracén a *N*-etyl-*N*-(2-hydroxyetyl)-4-(trikyanvinyl)anilín boli akceptormi energie. Difúzny koeficient D týchto značiek sa dramaticky líšil v závislosti od veľkosti molekuly. Napríklad D pre dekacyklén bol 3× menší ako pre pyrén. Tiež flexibilita značiek zvyšovala difúzny koeficient.

Pri charakterizácii IPN bezradiačným prenosom energie sme vychádzali z predstavy dvojfázového usporiadania tejto siete s interpenetrovanou fázou na hraniciach s PE maticou a doménami kopolyméru zistené na základe snímok získaných z mikroskopie atómových síl (atomic force microscopy, AFM). Prenosom energie z fenantrénu, ktorý bol kopolymerizovaný v poly(*S-co*-BMA) fáze IPN, na antracén, viazaný na PE fázu, sme sa snažili dokázať práve prítomnosť interpenetrovanej fázy. Zo statických meraní emisných spektier značených IPN blokov pri excitácii 300 nm nie je vidno prenos energie na antracén. PE s viazaným antracénom tvorí v IPN kontinuálnu fázu s hrúbkou asi 100 nm, v ktorej sú separované bunkové domény kopolyméru s viazaným fenantrénovým donorom s veľkosťou okolo 1 μm (cit.¹¹). Toto usporiadanie tvorí bariéru prenosu energie medzi chromofórmami viazanými v rozdielnych fázach, pretože merania prenosu vyhodnoteného Perrinovým modelom v poly(*S-co*-BMA) bez PE zistili polomer prenosu iba okolo 2 až 4 nm.

2.3.2. Zhášanie fluorescencie zhášačom

Medzi merania prenosu energie môžeme zaradiť aj zhášanie fluorescencie a meranie doby života chromofóru zhášaného nízkomolekulovým zhášačom. Táto technika sa dá využiť najmä pri získavaní difúzných koeficientov nízkomolekulových rozpúšťadiel v rôznych polyméroch alebo pri charakterizácii polymérov a polymérnych gélov ich napučívaním v rozpúšťadlách.

Weiss a spol.^{42,43} túto techniku využili pri získaní difúzných rýchlostí v reálnom čase, difúzných aktivačných energií a difúzných koeficientov *N,N*-dimetylanilínu (DMA) a anizolu v natiahnutých a nenatiahnutých PE filmoch značených pyrénom. Fluorescencia pyrénu bola zhášaná DMA alebo anizolom, ktorý difundoval z roztoku metanolu do PE filmu, pričom tento proces môže byť popísaný Fickovým druhým zákonom pre difúziu, v ktorej M_t a M_∞ sú koncentrácie dopantu v čase t a v rovnováhe, l je hrúbka filmu a D difúzny koeficient dopantu (rovnicu 1).

$$M_t / M_\infty = (4/l) (D/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (1)$$

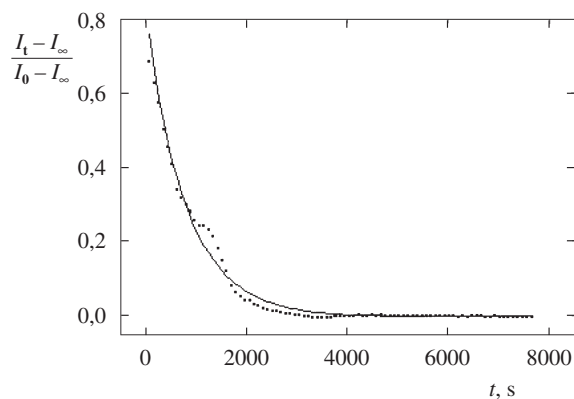
Po úprave pre intenzity emisie chromofóru, ktorý je zhášaný, sa M/M_∞ zmení na $(I_0 - I_t) / (I_0 - I_\infty)$. Dopanty (sondy) sa v semikryštalických polyméroch dostávajú prakticky výhradne do amorfnej časti polyméru. Natiahnutím takéhoto polyméru sa napriamujú reťazce spájajúce kryštalinity, čím sa voľný objem v amorfnej časti pre dopované molekuly znižuje. Ukladaním reťazcov sa zvyšuje aj kryštalinita natiahnutého polyméru. Z porovnania výsledkov vyplýva, že natiahnutím PE sa znižuje priestor pre dopant, difúzny koeficient DMA bol nižší, aktivačná energia difúzie zhášača sa však zvýšila len nepatrne asi o 2 kcal.mol⁻¹. Podobné meranie uskutočnil Weiss a spol.⁴⁴ aj s viazaným antracénom v PE filmoch, pričom do výsledkov zahrnul aj merania difúzie DMA z rozpúšťadiel, ktoré napučiavajú PE. Tieto rozpúšťadlá zvyšujú mobilitu reťazcov a zväčšujú voľný objem v amorfnej fáze PE (hexán, cyklohexán, toluén). V rozpúšťadlách, ktoré napučiavajú PE boli difúzne koeficienty 25 až 40 násobne vyššie a aktivačné energie sa znížili na 5,6 až 3 kcal.mol⁻¹.

Pekcan a spol. sledovali priebeh napučovania a rozpúšťania PMMA bloku pomocou statických⁴⁵ a časovo rozlíšených⁴⁶ fluorescenčných meraní pyrénu ako voľnej značky v reálnom čase. Jedným z modelov rozpúšťania sklovitých polymérov je rozpúšťanie podľa Fickovho zákona, kde vystupuje konštantný koeficient difúzie D pri sorpcii a desorpcii dovnútra a von z bloku. V druhom modeli ide o prípad, kde sa po vniknutí rozpúšťadla do bloku polyméru vytvorí gél, ktorý je oddelený od sklovitej časti polyméru hranicou a má konštantnú hrúbku. Táto hranica sa posúva konštantnou rýchlosťou do polyméru. Desorpčný koeficient polymérnych reťazcov pre rôzne pomery chloroformu a heptánu ako rozpúšťadla bol vypočítaný z nárastu intenzity emisie pyrénu v roztoku, v ktorom sa polymér rozpúšťal. Pohyboval sa okolo $1,5 \cdot 10^{-6}$ až $3,7 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹ a riadil sa podľa prvého modelu. Sorpčný koeficient rozpúšťadla do sklovitého polyméru bol asi o rád nižší ($2,07 \cdot 10^{-7}$ až $3,25 \cdot 10^{-7}$ cm².s⁻¹) a je závislý na rýchlostnej konštante relaxácie reťazcov k_0 , ktorá bola vyššia v čistom chloroforme. Samotné rozpúšťadlo tiež ovplyvňuje excitované stavy molekúl, pretože je známe, že interakcia medzi chromofórom a molekulami rozpúšťadla spôsobuje rozdiel v energii základného a excitovaného stavu⁴⁷. Ak rozpúšťanie uskutočňovali za miešania, proces sa riadil čisto Fickovým zákonom (prvý model), pričom sa netvorila žiadna vrstva gélu a reťazce sa hneď uvoľňovali do roztoku.

Monitorovanie rozpúšťania PMMA v dobrom rozpúšťadle je možné sledovať aj meraním doby života fluorescence dopovaného pyrénu v reálnom čase⁴⁶. Toto meranie poskytlo podobné výsledky ako statické merania, ale nie sú pri ňom potrebné korekcie okolitého prostredia.

Druhý Fickov zákon bol použitý aj na meranie difúzných koeficientov a permeability kyslíka cez rôzne polymérne filmy využitím zhášania fosforescencie chromofóru⁴⁸. Doba života fosforescencie použitého chromofóru bola 100 μ s. Zhášaním fosforescencie autori vypočítali difúzne koeficienty a permeabilitu kyslíka pre rôzne polyméry ako boli teflón, poly(etylén-tereftalát), PS a PE.

Pri charakterizácii IPN siete PE/P(S-co-BMA) sme tiež využili zhášanie fluorescence viazaných derivátov pyrénu rozpúšťadlom resp. kyslíkom, ktorý bol v neodvzdušnenom rozpúšťadle. Monitorovaním intenzity emisie pyrénových značiek viazaných na jednotlivé fázy siete v reálnom čase pri napučovaní IPN v toluéne a cyklohexáne pri 40 °C sme zís-



Obr. 1. Graf závislosti $I_t - I_\infty / I_0 - I_\infty$ od času t pre PyMMS viazaný v poly(S-co-BMA) fáze IPN (0,5 mol.% BDDM) umiestnenej v zavzdušnenom cyklohexáne pri 40 °C (bodkovaná čiara) a fitovanie podľa Fickovho zákona (plná čiara), $\lambda_{cx} = 347$ nm, $\lambda_{cm} = 388$ nm

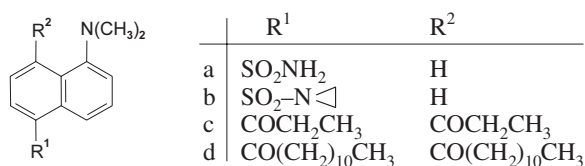
skali zhášacie krivky, ktoré bolo možné fitovať monoexponenciálnou formou Fickovho zákona (obr. 1). Na základe fitovania boli vypočítané difúzne koeficienty kyslíka ($1 \cdot 10^{-6}$ až $9 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹) do napučovaných IPN s rôznou hustotou siete v rôznych rozpúšťadlách. Vyššie difúzne koeficienty kyslíka sa vo všeobecnosti dosiahli pri napučovaní toluénom, čo hovorí o vyššej rýchlosti penetrácie toluénu do IPN. Dôsledkom toho je rýchlejší prístup kyslíka a zhášanie chromofóru pyrénu.

2.4. Závislosť intenzity emisie značiek od polymérneho prostredia

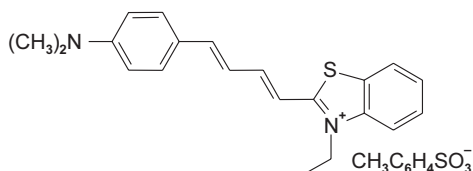
Pri polymerizačných reakciách dochádza vo väčšine prípadov k zvyšovaniu hustoty a viskozity prostredia, čo je spôsobené postupnou premenou kvapalných monomérov na pevné polyméry. Práve intenzita emisie je okrem iného závislá aj na pohyblivosti značky alebo jej časti v prostredí. Týmto spôsobom sa často využívajú fluorescenčné značky a fluorescenčná spektroskopia pri sledovaní kinetiky polymerizačných reakcii, pretože umožňuje priame sledovanie reakcie aj v blokoch a nie iba vo filmoch ako infračervená spektroskopia (FTIR).

Pyrén a 4-(pyrén-1-yl)bután-1-ol boli použité pri sledovaní polymerizácie a sieťovania poly(akrylamidu) (PAA) s N,N' -metylénbis(akrylamidom)⁴⁹. Fázová separácia tohto kopolyméru spôsobuje pri sieťovacej reakcii vznik heterogénnej štruktúry, čo môže byť indukované zvyšovaním hustoty siete alebo zmenami solvatačných síl. V každej polymerizovanej vzorke sa pozorovalo zvyšovanie intenzity fluorescence počas reakcie a v zhode s predchádzajúcimi výsledkami sa pozorovali tri rozdielne stupne reakcie. V prvom stupni (predgelačnom) sa intenzita výrazne nemenila. V druhom stupni (gelačnom) sa intenzita rapídne zvyšovala, čo bolo dôsledkom zvyšovania mikroviskozity domén, v ktorých bol chromofór umiestnený. V postgelačnom stupni reakcie sa intenzita zvyšovala už len nepatrne, čo hovorí o nedefinovaných fyzikálnych procesoch v systéme.

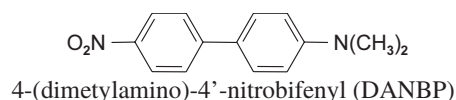
Podobné sledovanie kinetiky polymerizácie pomocou pyrénu robil aj Pekcan a spol.⁵⁰, ktorí sledovali sol-gel proces kopolymerizácie styrénu s divinylbenzénom. Zvyšovanie hus-



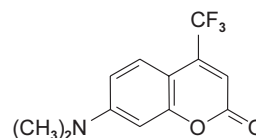
- a 5-(dimetylamino)naftalén-1-sulfónamid (DAM)
 b 1-[5-(dimetylamino)naftalén-1-sulfonyl]aziridín (DAZ)
 c 5-(dimetylamino)-1,4-dipropionynaftalén (PRODAN)
 d 1-(dimetylamino)-5,8-didodekanolynaftalén (LAURDAN)



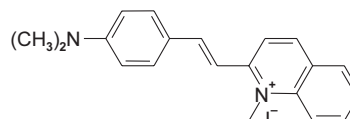
2-{4-[4-(dimetylamino)fenyl]buta-1,3-dién-1-yl}-3-etylbenzotiazol-3-ium-tosylát (STYRYL7)



4-(dimetylamino)-4'-nitrobifenylyl (DANBP)



7-(dimetylamino)-4-(trifluórmetyl)kumarín (CO152)



2-[4-(dimetylamino)styryl]-1-metylchinolíniúm jodid (DASQI)

Schéma 1

toty reakčnej zmesi spôsobuje nižšiu mobilitu pyrénu, ktorého intenzita emisie rastie. Merania fluorescenčnou technikou v tomto prípade nezachytávajú bod gélovatenia, ale korešpondujú s časom začiatku gélového efektu.

Vatanparast a spol.⁵¹ sa snažili ukázať vhodnosť použitia rôznych fluorescenčných značiek na sledovanie priebehu polymerizácie polyuretánov porovnaním intenzít emisie, ale tiež generalizovať túto techniku pre použitie aj pri iných polyméroch. Použili rôzne značky tvoriace intramolekulové „charge-transfer“ komplexy, ktoré obsahujú elektrónakceptornú a elektrónodornú skupinu spojené π -väzbami ako sú aromatické amíny na báze naftalénu, bifenylová, kumarínová značka (schéma 1), už uvedený 4HP (V), ale aj značky na báze chinolíniových a benzotiazoliových solí⁵¹ (schéma 1).

Spoločným znakom týchto značiek je veľký Stokesov posun, čo je rozdiel vlnových dĺžok absorpčného a emisného maxima, závislosť intenzity emisie od viskozity prostredia, ale aj posun emisného maxima v závislosti od viskozity prostredia.

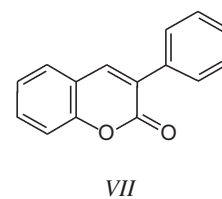
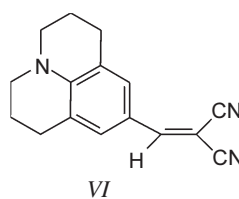
Tvorba „charge-transfer“ komplexov bola využitá aj na sledovanie miešateľnosti zmesí polyimidov⁵². Polyimid na báze anhydridu kyseliny 4,4'-tiodifthalovej a 4,4'-oxydianilínu (PTI-E) vykazuje emisiu, ale druhá zložka zmesi, polyimid na báze anhydridu kyseliny bifenylyl-3,4,3',4'-tetrakarboxylovej a 4,4'-oxydianilínu (PBPI-E), emisiu nevykazuje. V takomto prípade je možný vznik intramolekulového a intermolekulového „charge-transfer“ komplexu, pričom obidva prispievajú k celkovej intenzite emisie. Ak je zmes polyimidov homogénna, intenzita emisie filmu je vyššia ako pri heterogénnej štruktúre filmu zmesi, kedy sa príspevok intermolekulového „charge-transfer“ komplexu stráca. Z výsledkov vyplýva, že zmes týchto polyimidov je miešateľná na molekulovej úrovni v celom koncentračnom rozsahu, ale pri teplote nad T_g zmesi nastáva postupne rozfázovanie.

Z množstva aplikácií fluorescenčnej techniky, v ktorých nie je potrebné použiť fluorescenčnú značku, pretože fluorescenciu vykazuje samotný polymér, sú konjugované polymérne systémy vhodné na použitie do svetlo emitujúcich diód (light-emitting diodes, LED). Jedným z prípadov bola štúdia zmesi

oligoméru 1,4-bis-[5-metyl-2-(oktyloxy)styryl]benzénu s polymérmi s krátkymi konjugovanými reťazcami tiež na báze fenylénvinylénu⁵⁵. Podľa nárastu fotoluminiscencie filmu zmesi (ako nosič bol použitý PMMA) dochádza k migrácii excitónov z oligoméru na tieto polyméry, čím sa podstatne zvyšuje aplikovateľnosť tohto typu zmesí v produkcii LED.

Závislosť intenzity emisie od viskozity prostredia bola využitá aj na charakterizáciu polyelektrolytových gélov mäkkého polyakrylonitrilu s propylén-karbonátom a etylén-karbonátom⁵⁴. Tento polyelektrolyt bol dopovaný Li₂CrO₄ v pomere 1:3 v prospech soli, čo je možná aplikácia tohto systému v nabitelných lítiových batériách. Konduktivita elektrolytov je závislá od koncentrácie výmenných miest a od mobility týchto výmenných miest. V polyelektrolytoch závisí tento parameter od segmentálnych pohybov reťazcov, preto býva konduktivita oproti kvapalným elektrolytom nižšia. Autori použili fluorescenčnú značku s triviálnym názvom dikyanvinylulolidín (VI, DCVJ), ktorej rotácia dikyanvinylovej skupiny pohlcuje absorbovanú energiu a tým aj znižuje intenzitu emisie značky. Značka je teda citlivá na voľný objem, ktorý je inverzne spojený s lokálnou viskozitou prostredia. Emisné spektrum tejto značky naznačuje nárast intenzity s nárastom koncentrácie Li⁺ iónov, čo je spôsobené pravdepodobne spoločnou interakciou Li⁺ iónov s CN skupinami medzi gélom a molekulami rozpúšťadla (PC a EC). Tým sa zvýši v systéme lokálna viskozita a rotácia skupiny DCVJ je obmedzená.

Pri charakterizácii IPN sietí pomocou závislosti intenzity emisie od hustoty polyméru sme použili fluorescenčné značky, v ktorých podobne ako v predchádzajúcom prípade rotujúca skupina znižuje fluorescenciu. Takýmito derivátmi sú



deriváty kumarínu substituované v polohe 3 objemným substituentom. Tieto deriváty vykazujú závislosť intenzity emisie od lokálnej viskozity prostredia, čo bolo sledované od nízko-molekulových rozpúšťadiel cez polybuténové oleje až po pevné polymérne matrice⁵⁵. Zo všetkých sledovaných derivátov bol najlepší 3-fenyl-2*H*-chromén-2-ón (*VII*, 3-fenylkumarín) vďaka dobrej citlivosti na hustotu prostredia a vysokému kvantovému výťažku. Zvyšovaním hustoty siete prídavkom sieťovadla BDDM pri príprave IPN z 0,5 mol.% na 3 mol.% sme nepozorovali žiadny vplyv na intenzitu emisie tohto derivátu. Predpokladalo sa, že v IPN je dostatok voľného objemu pre rotáciu fenylu. Vplyv hustoty siete sa však neprejavil ani v zosietených PMMA blokoch, kde sa použilo až 5 mol.% sieťovadla. Z týchto výsledkov je teda jasné, že IPN je klasická pevná polymérna matrica, v ktorej sú pohyby bočných skupín kumarínov zastavené.

2.5. Iné typy fluorescenčných techník na charakterizáciu polymérov a ich zmesí

V niektorých prípadoch sú na charakterizáciu polymérov alebo procesov v polyméroch používané aj iné experimentálne techniky na báze fluorescencie. Napríklad v prípade konjugovaných systémov ako sú fenylénvinylénové polyméry sa stráca v dôsledku prenosu energie vibračná štruktúra fluorescenčných spektier. Pri niektorých aplikáciách je preto potrebná „site-selective“ fluorescencia, ktorá je založená na selektívnom ožiarení jedného miesta vzorky pomocou lasera⁵⁶.

Fluorescenčná korelačná spektroskopia je zase vhodná na popis fluktuácií fluorescencie, ktoré sú dané dynamickými procesmi ako difúzia, agregácia, chemická reakcia uskutočňujúcimi sa vo veľmi malých objemoch (10^{-15} dm³) a veľmi zriedených roztokoch. Počítaním autokorelačnej funkcie fluktuácie a vybratím vhodného modelu pre analýzu autokorelačnej funkcie sa získa rýchlosť dynamických procesov. Táto technika bola využitá napr. pri štúdiu difúzných koeficientov PS nanočastíc v poly(vinylpyridíne)⁵.

Na pozorovanie morfológie polymérov a najmä polymérnych zmesí sa často používajú mikroskopické metódy. Využitie fluorescencie v tejto oblasti experimentálnych techník má tiež svoje miesto. Fluorescenčná optická mikroskopia bola najskôr používaná v oblasti biológie buniek, ale široké využitie má aj v oblasti polymérov. Je ňou možné sledovať distribúciu aditív v semikryštalických polyméroch, segmentálne pohyby a relaxácie⁵⁷, študovať morfológiu polymérov, oxidačnú degradáciu, miešateľnosť a interpenetráciu polymérov a fázovú separáciu polymérnych zmesí⁵⁸. Napríklad pri štúdiu sekundárnej relaxácie zmesi LDPE a PVC autori využili fluorescenčné vlastnosti antracénu a jeho preferenčnú solubilizáciu v amorfných častiach polyméru⁵⁷. Na základe mikroskopických snímok sa potvrdila nerovnomerná distribúcia značky, ktorá sa nachádzala hlavne v PE fáze zmesi, a teda monitorovala iba β -relaxáciu PE a nie aj relaxáciu PVC reťazcov.

Veľká citlivosť fluorescencie bola využitá aj pri charakterizácii fázovo-separovanej zmesi konjugovaných polymérov na báze fenylénvinylénu s inertnou maticou PMMA⁵⁹. Optická mikroskopia skanovaním blízkeho poľa (scanning near-field optical microscopy) má možnosť väčšieho trojrozmerného rozlíšenia, a je preto vhodná na charakterizáciu zmesí s veľmi malou koncentráciou vodivých polymérov v matici,

ktorých veľkosť domén je často pod rozlišovacou schopnosťou konvenčných optických metód.

3. Záver

Fluorescenčná spektroskopia sa široko využíva na charakterizáciu polymérov a ich zmesí, čo bolo demonštrované na viacerých konkrétnych príkladoch. Využitím vhodných fluorescenčných značiek, ktorých poloha a tvar absorpčných a emisných maxím, intenzita a doba života emisie, prípadne tvorba komplexov, je závislá na prostredí, môžeme získať informácie o polarite polyméru, tuhosti a voľnom objeme polyméru, morfológii polymérnych zmesí alebo priepustnosti niektorých látok cez polyméry. Vďaka svojej citlivosti poskytuje informácie presnejšie, čím môžu byť výrazne doplnené informácie zo základných analytických, optických a mechanických techník pre polyméry.

Autori týmto ďakujú grantovej agentúre VEGA za financovanie v rámci projektov 2/3002/23 a 2/2024/22.

LITERATÚRA

1. Prasanna de Silva A., Gunarante H. Q. N., Gunnlangsson T., Huxly A. J. M., Mc Coy C. P., Rudemacher J. T., Rice T. E.: *Chem. Rev.* 97, 1515 (1997).
2. Rettig W., Lapoyade R., v knihe: *Topics in Fluorescence Spectroscopy; Probe Design and Chemical Sensing* (Lakowicz J. R., ed.), sv. 4, str. 109. Plenum Press, New York 1994.
3. Malliaris A.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 7, 95 (1988).
4. Morawetz H.: *Acc. Chem. Res.* 27, 174 (1994).
5. Zhao J. J., Bae S. Ch., Xie F., Granick S.: *Macromolecules* 34, 3123 (2001).
6. Cline-Love L. J., Skrilec M.: *Anal. Chem.* 53, 1872 (1981).
7. Sperling L. H.: *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, str. 3. Plenum Press, New York 1981.
8. Kalyanasundaram K., Thomas J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2039 (1977).
9. Nakashima M. A., Winnik K. H., Dai E. J., Kramer J., Washiyama A.: *Macromolecules* 25, 6866 (1992).
10. Danko M., Hrdlovič P., Borsig E.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 38, 467 (2001).
11. Borsig E., Thomann R., Fiedlerová A., Mülhaupt R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 81, 2615 (2001).
12. Brauge L., Caminade A.-M., Majoral J.-P., Slomkowski S., Wolszczak M.: *Macromolecules* 34, 5599 (2001).
13. Otsuki S., Taguchi T.: *J. Photochem. Photobiol., A* 111, 233 (1997).
14. Iwai K., Hanasaki K., Yamamoto M.: *J. Lumin.* 87–89, 1289 (2000).
15. Virtanen J., Lemmetyinen H., Tenhu H.: *Polymer* 42, 9487 (2001).
16. Kobayashi T., Fukaya T., Fujii N.: *J. Membr. Sci.* 164, 157 (2000).
17. Osada Y., Honda K., Ohta M.: *J. Membr. Sci.* 27, 327 (1986).
18. Okahata Y., Noguchi H., Seki T.: *Macromolecules* 20, 15 (1987).

19. Tsuneda S., Saito K., Furusaki S., Sugo T.: *J. Chromatogr.* **689**, 211 (1995).
20. Tsuneda S., Endo T., Saito K., Siguta K., Horie K., Yamashita T., Sugo T.: *Macromolecules* **31**, 366 (1998).
21. Lou J., Hatton T. A., Laibinis P. E.: *Anal. Chem.* **69**, 1262 (1997).
22. Winnik M. A., Li X. B., Guillet J. E.: *Macromolecules* **17**, 699 (1984).
23. Nakashima K., Kido N., Yekta A., Winnik M. A.: *J. Photochem. Photobiol., A* **110**, 207 (1997).
24. Zimmerman O. E., Weiss R. G.: *J. Phys. Chem.* **102**, 5364 (1998).
25. Kowalczyk D., Wolszczak M., Słomkowski S.: *Colloid Polym. Sci.* **275**, 99 (1997).
26. Picarra S., Martinho J. M. G.: *Macromolecules* **34**, 53 (2001).
27. Chandrasekharan N., Kelly L. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9898 (2001).
28. Danko M., Hrdlovič P., Borsig E.: *Polymer* **44**, 389 (2003).
29. Mikeš F., Morawetz H., Dennis K. S.: *Macromolecules* **17**, 60 (1984).
30. Wang Y., Morawetz H.: *Macromolecules* **23**, 1753 (1990).
31. Birks J. B.: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, New York 1971.
32. Mikeš F., Morawetz H., Dennis K. S.: *Macromolecules* **13**, 969 (1980).
33. Duhamel J., Yekta A., Ni S., Khaykin Y., Winnik M. A.: *Macromolecules* **26**, 6255 (1993).
34. Halary J. L., Ulbrich J. M., Nunzi J. M., Monnerie L., Stein R. S.: *Polymer* **25**, 956 (1984).
35. Atvars T. D. V., Esteban I., Illera B., Serrano B., Vigil M. R., Piérola I. F.: *J. Lumin.* **72–74**, 467 (1997).
36. Dibbern-Brunelli D., Atvars T. D. Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 889 (1995).
37. Radhakrishnan J., Tanigaki N., Kaito A.: *Polymer* **40**, 1381 (1999).
38. Harrah L. A., Zeigler J. M.: *Macromolecules* **20**, 601 (1987).
39. Liu R., Moffitt M., Winnik M. A., Heinemann J., Mülhaupt R.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **37**, 4169 (1999).
40. Buckley A. R., Rahn M. D., Hill J., Cabanillas-Gonzalez J., Fox A. M., Bradley D. D. C.: *Chem. Phys. Lett.* **339**, 331 (2001).
41. Deppe D. D., Dhinojwala A., Torkelson J. M.: *Macromolecules* **29**, 3898 (1996).
42. Narici J., Weiss R. G.: *Macromolecules* **22**, 3928 (1989).
43. He Z., Hammond G. S., Weiss R. G.: *Macromolecules* **25**, 501 (1992).
44. He Z., Hammond G. S., Weiss R. G.: *Macromolecules* **25**, 1568 (1992).
45. Pekcan Ö., Ugur S., Yilmaz Y.: *Polymer* **38**, 2183 (1997).
46. Ugur S., Pekcan Ö.: *Polymer* **41**, 1571 (2000).
47. Pekcan Ö.: *J. Appl. Polym. Sci.* **57**, 25 (1995).
48. Rharbi Y., Yekta A., Winnik M. A.: *Anal. Chem.* **71**, 5045 (1999).
49. Parreno J., Piérola I. F.: *Polymer* **31**, 1771 (1990).
50. Okay O., Kaya D., Pekcan O.: *Polymer* **40**, 6179 (1999).
51. Vatanparast R., Li S., Hakala K., Lemmetyinen H.: *Macromolecules* **33**, 438 (2000).
52. Tang H., Feng H., Dong L., Feng Z.: *Eur. Polym. J.* **33**, 183 (1997).
53. Gan L. H., Gan Y. Y., Liao C. Y.: *Eur. Polym. J.* **37**, 1479 (2001).
54. Park U. S., Hong Y. J., Oh S. M.: *Electrochim. Acta* **41**, 849 (1996).
55. Kaholek M., Hrdlovič P.: *J. Photochem. Photobiol., A* **108**, 283 (1997).
56. Bässler H., Schweitzer B.: *Acc. Chem. Res.* **32**, 173 (1999).
57. Martins-Franchetti S. M., Atvars T. D. Z.: *Eur. Polym. J.* **31**, 467 (1995).
58. Billingham N. C., Calvertin P. D.: *Developments in Polymer Characterisation 3* (Dawkins J. V., ed.), str. 229. Applied Science Publisher, London 1982.
59. Webster S., Smith D. A., Batchelder D. N., Lidzey D. G., Bradley D. D. C.: *Ultramicroscopy* **71**, 275 (1998).

M. Danko, P. Hrdlovič, and E. Borsig (*Department of Polymers, Academy of Sciences of the Slovak Republic, Bratislava, Slovak Republic*): **What Information can Fluorescence Spectroscopy Render about Structure of Polymers?**

Generally, properties of polymers and polymer blends result from their structure which can be determined by various spectroscopic, mechanical and other techniques. Fluorescence spectroscopy is one of the methods widely employed for such a characterization, especially in the recent years. In this paper we focused on fluorescence probes and labels that yield information about the structure and morphology of the macromolecular systems.

GIBERELINY, NAKIENONY A INKRUSTOPORINY: RADOSTI A STRASTI SYNTÉZ MALÝCH, VYSOCE FUNKCIONALIZOVANÝCH MOLEKUL

MILAN POUR

Katedra anorganické a organické chemie, Farmaceutická fakulta Univerzity Karlovy, Heyrovského 1203, 500 05 Hradec Králové
e-mail: pour@faf.cuni.cz

Došlo 5.9.02, přepracováno 26.3.03, přijato 18.4.03.

Klíčová slova: přírodní látky, rostlinné hormony, syntéza, biologická aktivita, analoga (-)inkrustoporinu, gibbereliny, antheridiogeny, nakienony A a B

Obsah

1. Úvod
2. Gibbereliny a antheridiogeny: chemická regulace vývojového cyklu rostlin
 - 2.1. Syntéza 11-hydroxy-9,15-cyklogibberelinů
 - 2.2. Vývoj syntézy 12-hydroxy-9,15-cyklogibberelinů
3. Totální syntéza nakienonů A a B
4. Syntéza analog (-)inkrustoporinu
5. Závěr

1. Úvod

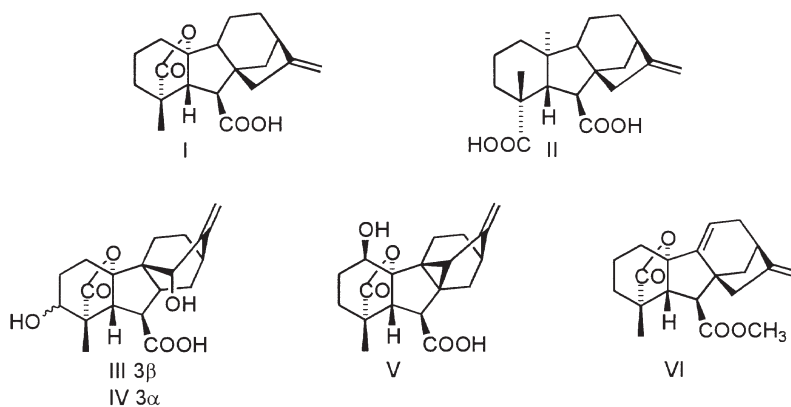
Živé organismy byly a stále jsou bohatým zdrojem organických látek s unikátní molekulární architekturou a zajímavými biologickými vlastnostmi. Každý objev nové přírodní látky vyžaduje rigorózní důkaz její struktury, který je v řadě případů možný pouze na základě syntézy, a zjištění biologických vlastností, stojících za hlubší prozkoumání, rovněž vede k nutnosti danou substanci připravit, pokud možno tak,

aby navržená cesta umožnila i syntézu co největšího množství analogů. Cílem následujícího pojednání je provést čtenáře souhrnem myšlenkových koncepcí a nejdůležitějších výsledků syntetických studií na několika typech přírodních látek, za které byla udělena cena Alfreda Badera v roce 2001.

2. Gibbereliny a antheridiogeny: chemická regulace vývojového cyklu rostlin

Různé fáze vývoje vyšších rostlin, jako je např. klíčení semen, přerušení vegetačního klidu, syntéza enzymů, indukce růstu stonku, stimulace kvetení, parthenokarpický vývoj plodů, zvětšení jejich velikosti a zpomalení procesu stárnutí jsou mj. regulovány skupinou hormonů, které jsou označovány jako gibbereliny¹. Jedná se o více než sto vysoce funkcionalizovaných diterpenoidů, které jsou hojně rozšířeny ve vyšších rostlinách. Základní struktura *ent*-20-norgibberelanu je stejná pro ca 60 metabolitů, za jejichž mateřskou strukturu lze považovat gibberelin A₉ (*I*, GA₉). Jednotlivé látky se liší zejména polohou OH skupin (obsahují až čtyři OH skupiny), přítomností další dvojné vazby, epoxidové skupiny, oxoskupiny nebo karboxylové skupiny². Většina zbývajících gibberelinů obsahuje úplný skelet *ent*-gibberelanu o 20 uhlíkových atomech, který odráží jejich biosyntetický původ z geranylgeranyl pyrofosfátu. Mateřská sloučenina je GA₁₂ (*II*), a další strukturální variace zahrnují různý stupeň oxidace na C(20) nebo přítomnost dalších OH skupin (obr. 1). Podrobnější informace o chemii, biologii a aplikacích těchto látek lze nalézt v souhrnném referátu², který publikoval Mander v r. 1992.

V roce 1950 Döpp prokázal^{3,4}, že tvorbu samčích pohlavních orgánů (antheridií) na nezralých gametofytech druhů *Pteridium aquilinum* (hasivka orličí) a *Dryopteris filix-mas* (krapaď samec) bylo možno vyvolat substancí, která byla izolována z dospělých gametofytů. Po tomto objevu bylo



Obr. 1. Strukturální typy gibberelinů a antheridiogenů

izolováno několik dalších sloučenin z jiných druhů kapradin⁵ a byl pro ně vytvořen název antheridiogeny. Základním vodítkem při určení struktury těchto látek bylo pozorování, že u některých druhů čeledi *Schizaeaceae* tyto látky projevovaly biologickou aktivitu podobnou giberelinům⁶ a naopak, že gibereliny rovněž urychlovaly tvorbu antheridií^{7,8}. Nakanishi a kol. využili tyto informace pro určení struktury⁹ (III) antheridové kyseliny¹⁰, nejdůležitějšího antheridiogenu z *Anemia phyllitidis*. Tato struktura byla později revidována (na IV) díky totální syntéze, kterou provedli Corey a Myers¹¹. Přítomnost antheridové kyseliny byla dokázána v dalších druzích rodu *Anemia*, konkrétně v *A. hirsuta*¹², *A. rotundifolia* a *A. flexuosa*¹³. Nebyla objevena v *A. mexicana*, ale z tohoto druhu byl získán jiný, giberelinům podobný antheridiogen¹⁴, pro který byla navržena struktura¹⁵ V, a potvrzena syntézou¹⁶ z giberelinu A₇. Struktury dvou antheridiogenů, izolovaných z příbuzného druhu *Lygodium japonicum*, byly rovněž zkoumány, přičemž účinnějším z nich je methylester 9,11-didehydro-GA₉ (VI)^{17,18}. Antheridiogeny obecně indukují tvorbu antheridií už v koncentracích 10⁻¹⁴ M a také iniciují klíčení spor, i když v relativně vyšších koncentracích (10⁻¹¹–10⁻¹⁰ M)¹⁹.

Koncentrace hormonů v rostlinném materiálu se běžně pohybuje v řádu mikrogramů až nanogramů na kilogram. Získání dostatečného množství čistých látek proto zpravidla představuje značnou časovou a finanční zátěž. Např. k získání 38 mg GA₃₂ bylo nutné zpracovat jádra z 1 tuny nezralých broskví^{20,21} a pouhých 14 mg GA₁₉ bylo získáno ze 44 tun bambusových výhonků²². V řadě případů je z praktického hlediska možné získat jen nanogramová množství, která nám dovolují pouze hrubý odhad struktury na základě hmotnostního spektra a chromatografického chování. V hmotnostních spektrech giberelinů a antheridiogenů existuje řada charakteristických iontů či úbytků hmotnosti, které lze přiřadit určitým izolovaným strukturám, ale kombinace několika těchto strukturálních elementů v jedné molekule často vede k potlačení diagnostických fragmentací. Po získání první představy o struktuře je tak dalším krokem její potvrzení nebo vyvrácení částečnou syntézou.

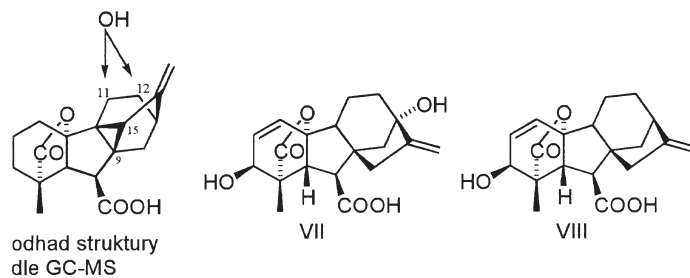
2.1. Syntéza 11-hydroxy-9,15-cyklogiberelinů

Na počátku 90. let minulého století izolovali Yamane a jeho skupina na univerzitě v Tokiu několik dosud nepopsaných hormonů a strukturně příbuzných metabolitů z výše popsáných skupin, kterým byly přisouzeny následující strukturální rysy: 1. poloha hydroxylové skupiny na uhlíku č. 11 nebo 12 v kruhu C, 2. skelet založený na struktuře 9,15-cyklogiberelinu A₉ s cyklopropanovým kruhem (obr. 2). Ze syntetického hlediska patří polohy 11 a 12 mezi nejobtížněji dostupné, neboť v kruhu C komerčně dostupných derivátů, používaných jako výchozí látky (*vide infra*), nejsou žádné funkční skupiny, kterých by bylo možno využít. Byly známy následující operace²: 1. zavedení substituentu do polohy 11 u giberelinů a 9,15-cyklogiberelinů, 2. zavedení substituentu do polohy 12 giberelinového skeletu. Těchto metod bylo pouze několik a byly do té doby použity jen v omezeném počtu případů. Postup, který by spolehlivě umožnil provést substituci do polohy 12 u 9,15-cyklogiberelinového systému, neexistoval. Cílem syntetického programu, jehož hlavní výsledky jsou dále popsány, byl důkaz struktury výše popsáných látek na základě jejich syntézy. Ten předpokládal aplikaci a další vývoj několika existujících syntetických postupů, a dále vývoj co nejobecnější syntetické cesty pro hydroxylaci 9,15-cyklogiberelinového skeletu do polohy 12.

Pro syntézy giberelinů a antheridiogenů se dá s výhodou využít komerční dostupnosti dvou derivátů, získávaných fermentací houby *Gibberella fujikuroi*, GA₃ (VII) a GA₇ (VIII) (obr. 2). 3,13-Dihydroxy derivát GA₃ je produkován efektivněji a je proto levnější, zatímco druhý derivát je získáván úpravou fermentačních podmínek ve směsi s analogickým 1,2-dihydro derivátem. Obě látky mají vysoce funkcionalizovaný kruh A (allylový lakton a substituent v poloze 3); jedinou funkční skupinou v oblasti kruhů C a D je exocyklická dvojná vazba v poloze 16. Z hlediska struktury možných výchozích materiálů tak v principu existují 3 základní strategie pro zavedení funkčních skupin do kruhu C giberelinů:

1. využití funkčních skupin v kruhu A pro postupnou funkcionalizaci dalších poloh až do kruhu C,
2. transanulární proces s využitím substituentů v kruhu D,
3. rozštěpení vazby mezi C(13) a C(16) a rekonstrukce kruhu D v pozdějším stadiu.

Při syntéze derivátů 11-hydroxy-9,15-cyklogiberelinového typu (obr. 3) bylo využito allylového laktonu v kruhu A pro funkcionalizaci polohy 11 a vzájemné souhry substituentů v kruzích A a C pro tvorbu vazby mezi uhlíky 9 a 15 (zavedení cyklopropanového kruhu). Výchozím materiálem byl GA₇ (VIII), jenž byl po ochránění hydroxylové a karboxylové funkce podroben přesmyku působením ZnBr₂ na izomerní 19,2-lakton a exocyklická dvojná vazba v kruhu D byla odstraněna ozonolýzou za vzniku meziproductu IX. Allylová bromace této látky poskytla přímo dibromderivát X; v reakční směsi bylo možné pozorovat vznikající monobromderivát, ale jeho další bromace do druhé allylové polohy byla tak rychlá, že při použití jednoho ekvivalentu činidla byla vždy izolována směs výchozí látky, monobrom- a dibromderivátu. Přesun dvojně

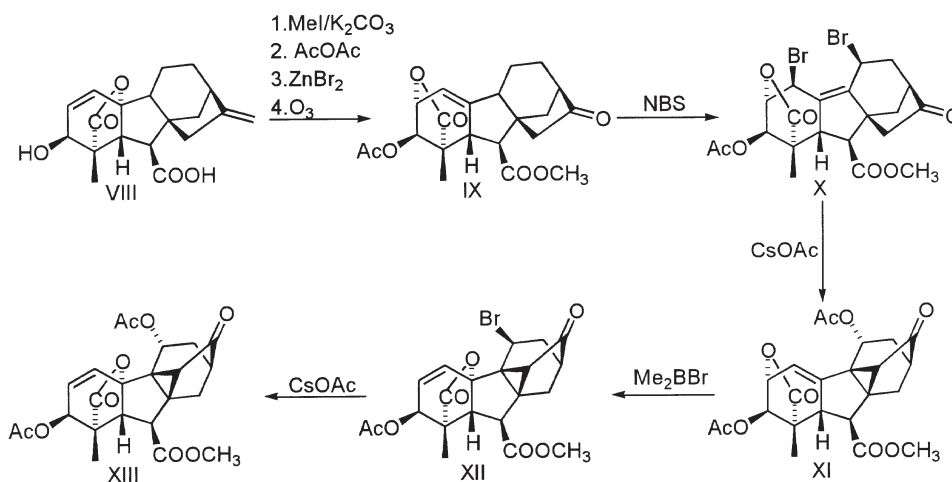


Obr. 2. Předpokládaná struktura nově izolovaných látek a dostupné výchozí materiály

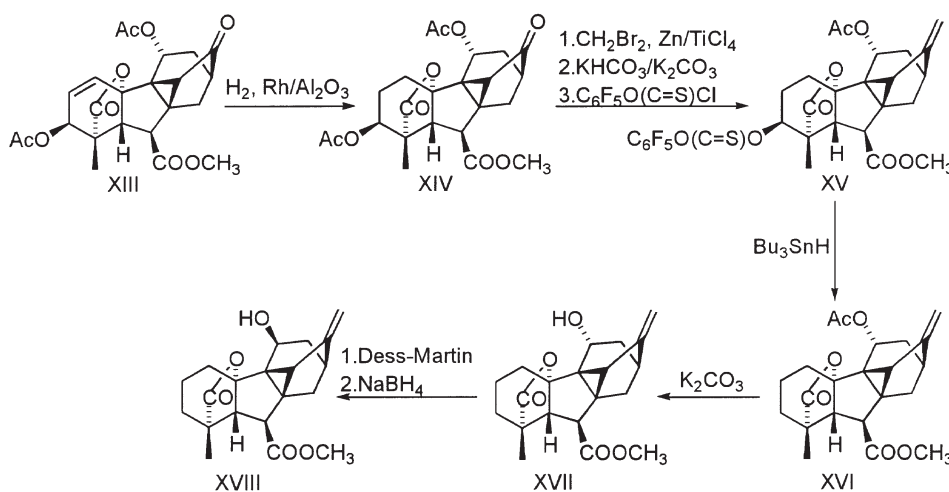
vazby do polohy 10(9) je přirozeně způsoben izomerací původně vzniklého allylového radikálu na stabilnější. Látka X byla ideálním kandidátem pro další práci, neboť obsahovala nejen substituent na C(11), ale i další funkce, nutné pro tvorbu vazby C-C mezi uhlíky 9 a 15, tj. enolizovatelný C(15), a dvojnou vazbu v poloze 10(9) s allylovým substituentem na C(1). Následujícími kroky proto byla výměna bromu za kyslíkatou funkci a uzavření cyklopropanu atakem 15,16-enolátu na C(9). Octan cesný v suchém benzenu v přítomnosti ekvivalentního množství 18-crown-etheru umožnil provést obě reakce v jednom kroku za vzniku látky XI. Struktura oblasti kruhů C a D ketonu XI byla shodná s cílovou látkou, a další operací byla zpětná izomerace 19,2-laktonu na 19,10-lakton. Tato reakce se standardně provádí působením Lewisovy kyseliny, Me_2BBr . Její mechanismus pravděpodobně zahrnuje koordinaci mezi laktonovou funkcí a boranem, po které následuje nukleofilní substituce bromidem na C(2) a celý proces je ukončen intramolekulární allylovou substitucí uvolněnou karboxylátovou skupinou na C(10). Kontratermodyna-

mická podstata této reakce může být do jisté míry vysvětlena předpokladem, že její hnací silou je selektivní komplexace mezi činidlem a 19,2-laktony, které 19,10-laktony v důsledku sterického bránění nepodléhají. Zanedbatelnou, ale přesto komplikací při přesmyku laktonu XI byla substituce acetoxylové skupiny na C(11) bromem, takže celkovým výsledkem reakce byla látka XII. Nežádoucí reakce byla pravděpodobně způsobena koordinací boranového činidla ke kyslíku acetoxylové skupiny a především aktivací polohy 11 sousedícím cyklopropanovým kruhem. V další reakci byl proto brom na C(11) znova nahrazen acetátem a struktura vzniklého derivátu XIII mohla být dále obměňována směrem k cílovým látkám.

Dokončení syntézy je znázorněno na obr. 4. V diacetátu XIV, vzniklém hydrogenací látky XIII, byla nejprve obnovena exocyklická dvojná vazba pomocí Lombardova-Oshimova protokolu a selektivní hydrolyzou odstraněna acetátová skupina v poloze 3. Uvolněný hydroxyl tak bylo možné jednoduše odstranit radikálovou deoxygenací. I když při radikálové reakci hrozilo větší nebezpečí zničení citlivých funkčních sku-



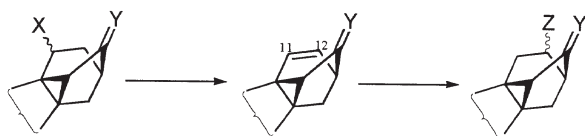
Obr. 3. Příprava klíčového precursoru pro syntézy 11-hydroxy-9,15-cyklogiberelinů



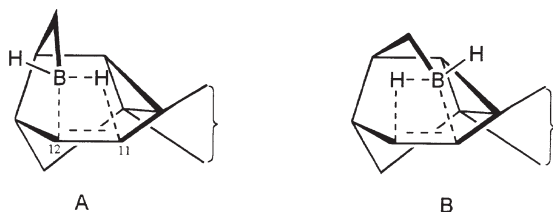
Obr. 4. Dokončení syntézy methyl esterů 11 α - a 11 β -hydroxy-9,15-cyklo-GA₉

pin v kruzích C a D, atraktivní možností bylo použití pentafluorenoxythiokarbonylové skupiny, zavedené Bartonem a Jaszberenyim, vzhledem k rychlosti, jakou tyto estery podléhají β -štěpení. Hydroxylová skupina v poloze 3 tak byla esterifikována pentafluorenoxythiokarbonylchloridem za vzniku derivátu XV. Látka XV poskytla při radikálové deoxygenaci tributylcínhydridem derivát XVI v téměř kvantitativním výtěžku (během několika minut!) a syntéza první cílové látky, methylesteru 11 α -hydroxy-9,15-cyklo-GA₉ (XVII), byla dokončena hydrolyzou 11 α -acetátu. Poslední operace, příprava epimerního 11 β -alkoholu, vycházela z předpokladu, že při redukcí oxoskupiny na C(11) borohydridem sodným bude hydrid přednostně napadat reakční centrum ze stericky přístupnější α -strany. Alkohol XVII byl proto podroben oxidaci Dessovým-Martinovým činidlem, a následná redukce vzniklého ketonu poskytla směs obou epimerů v poměru 3:1, s 11 β -alkoholem XVIII jako hlavním produktem²³.

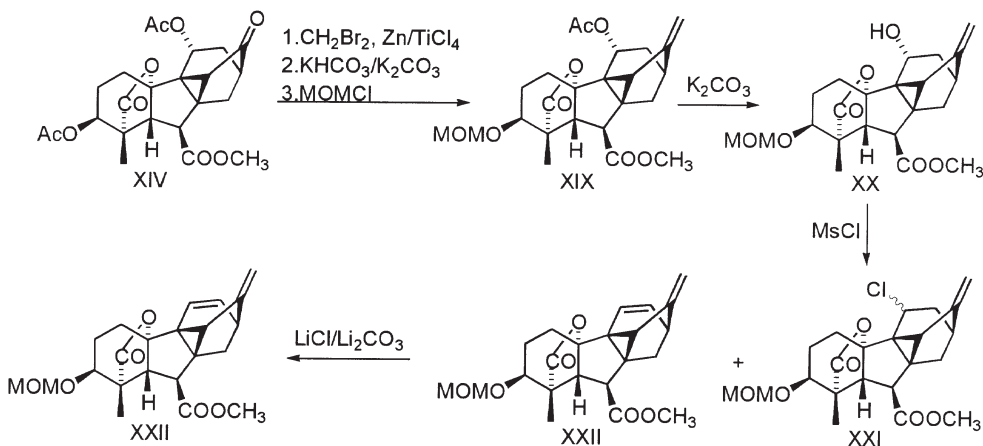
Hmotnostní spektrum a Kovatsův retenční index methylesteru 11 β -OH-9,15-cyklo-GA₉ (XVIII), derivatizovaného trimethylsilylovou skupinou, byly shodné se spektrem a retenčním indexem derivatizované neznámé látky izolované z vy-



Obr. 5. Koncepce syntézy 12-hydroxy-9,15-cyklogiberelinů



Obr. 6. Možné tranzitní stavy pro intramolekulární hydroboraci



Obr. 7. Syntéza výchozí látky (dien XXII) pro hydroboraci

výjejcích se jablečných semen²⁴. Tím bylo potvrzeno, že tato substance je přírodním giberelinem a byla jí přiřazena alokace GA₁₀₈.

2.2. Vývoj syntézy 12-hydroxy-9,15-cyklogiberelinů

Dostupnost 11-hydroxy-9,15-cyklogiberelinů v gramových množstvích umožnila vytvoření elegantní koncepce syntézy 12-hydroxy izomerů (obr. 5): eliminace substituentu v poloze 11 a následná funkcionalizace takto vytvořené dvojné vazby vhodným činidlem. Vzhledem k polarizaci dvojné vazby, způsobené sousedícím cyklopropanovým kruhem, se dalo předpokládat, že činidlo boranového typu bude atakovat C(12) elektrondeficitním atomem boru, zatímco hydridová část reagentu napadne C(11). Vzniklý intermediát pak po oxidativním zpracování poskytne sloučeninu, hydroxylovanou v poloze 12. Podrobnější rozbor naznačil, že celkovou selektivitu procesu bude možné dále zvýšit použitím exocyklické dvojné vazby v poloze 16 jako stereochemického kontrolního prvku. Boranové činidlo se bude přednostně adovat na lépe přístupnou exocyklickou dvojnou vazbu z méně bráněné *exo*-strany. Skupina BH₂ na C(17) pak bude intramolekulárně atakovat dvojnou vazbu v kruhu C, a tato adice může probíhat přes dva možné tranzitní stavy (obr. 6), přičemž tranzitní stav A se jevil jako výhodnější než tranzitní stav B, jednak vzhledem k výše zmíněné polarizaci dvojné vazby způsobené cyklopropanovým kruhem, a jednak vzhledem k vyššímu pnutí v intermediátu, vznikajícímu přes tranzitní stav B.

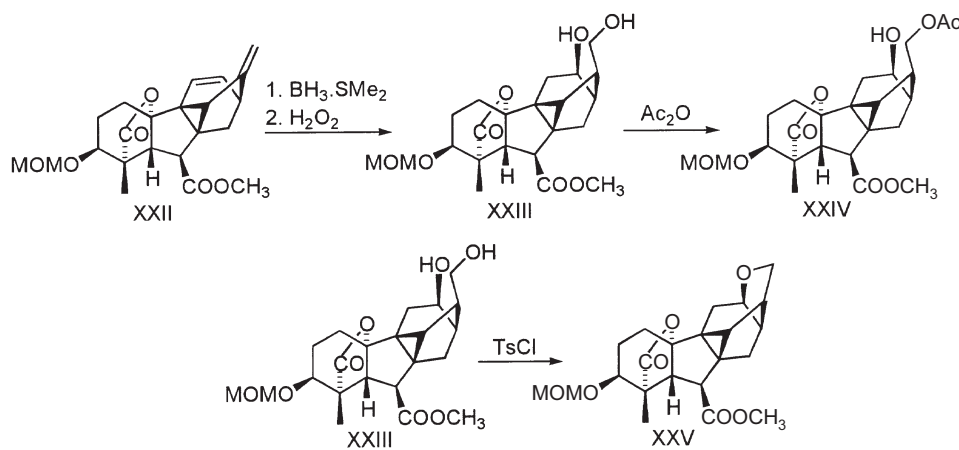
Jako výchozí látka k syntéze byl použit diacetát XIV, který byl k dispozici v množství stovek miligramů (obr. 7). Obnovou exocyklické dvojné vazby, následovanou změnou chránicí skupiny v poloze 3, vznikla látka XIX, ve které byla další hydrolyzou odstraněna zbylá acetátová skupina v poloze 11 za vzniku alkoholu XX. Tento derivát reakcí s methansulfonylchloridem poskytl směs produktu substituce mesyloxy skupiny chlorem (XXI) a požadovaného dienu XXII. Eliminací chloru byl dokončen proces směsí s kombinací chloridu a uhličitanu lithného v DMF a dien XXII byl podroben hydroboraci komplexem boranu a dimethylsulfidu (obr. 8). Oxidativním zpracováním reakční směsi vznikl jako hlavní

produkt diol **XXIII**, jehož struktura byla potvrzena NMR spektroskopii, a jehož selektivní acetylací byl pak získán monoacetát **XXIV**. Rentgenová analýza krystalů látky **XXIV** dokázala její strukturu, a tím i správnost výše zmíněných úvah, které sloužily jako východiska pro strategii syntézy 12-OH-9,15-cyklogiberelinů.

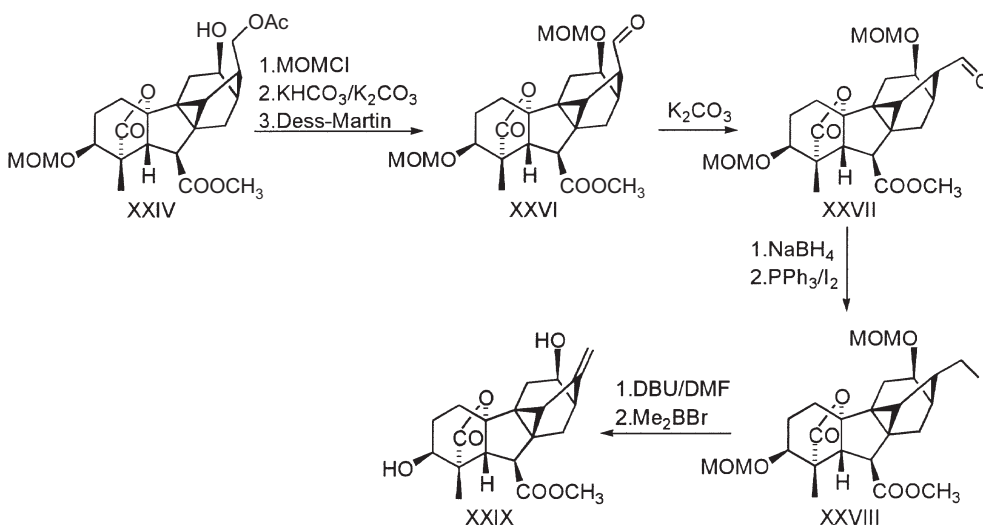
Výsledkem úspěšné hydroborace bylo nejen požadované zavedení OH skupiny na C(12), ale i prostorová blízkost obou nových hydroxylových skupin v polohách 12 β a 17. Ta se projevila participací hydroxyly 12 β při většině dalších transformací primárního hydroxyly v poloze 17, tedy jako komplikující faktor. Např. při konverzi na tosyloxyskupinu nevznikl 17-tosylát, ale 12 β ,17-ether **XXV** (obr. 8), neboť po prvotním vzniku tosylátu došlo k spontánní intramolekulární nukleofilní substituci, a při pokusu o selektivní ochránění primární OH skupiny jako *tert*-butyldimethylsilyletheru byla získána směs výchozí látky, obou mono- a bis(*tert*-butyldimethylsilyl)derivátů. K celé sekvenci proto přibyla další operace (obr. 9), kterou bylo prostorové oddálení obou hydroxy-

lových skupin epimerací 17-aldehydu. 12 β -OH skupina v acetátu **XXIV** byla ochráněna jako methoxymethylether, acetát odstraněn hydrolyzou a uvolněná hydroxylová skupina byla podrobena oxidaci na aldehyd Dessovým-Martinovým činidlem. Vzniklý aldehyd **XXVI** podlehl epimeraci působením uhličitanu draselného na stabilnější *exo*-aldehyd **XXVII**. V látce **XXVII** již nebezpečí participace funkční skupiny na C(12) při obnovování exocyklické dvojné vazby v poloze 16. Aldehydicí skupina byla proto zredukována a vzniklý hydroxyl vyměněn za jod za vzniku látky **XXVIII**. Exocyklická dvojná vazba byla obnovena eliminací elementů jodovodíku působením DBU a v posledním kroku byly methoxymethylové chránicí skupiny odstraněny reakcí s Me₂BBr. 3 β ,12 β -Dihydroxyderivát **XXIX** byl tak prvním připraveným 12-hydroxygiberelinem s 9,15-cyklogiberelinovým skeletem.

Takto vyvinutá sekvence rovněž umožnila přípravu zbývajících stereoizomerů s hydroxylovými skupinami v dalších konfiguracích (3 α ,12 β ; 3 β ,12 α ; 3 α ,12 α), jakož i přípravu derivátů deoxygenovaných v poloze 3 (cit.^{25,26}).



Obr. 8. Hydroborace dienu **XXII** a vybrané reakce vzniklého diolu **XXIII**

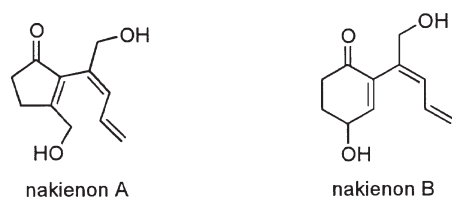


Obr. 9. Dokončení syntézy methyl esteru 3 β ,12 β -dihydroxy-9,15-cyklo-GA₉

3. Totální syntéza nakienonů A a B

Nakienony A a B (obr. 10) jsou cytotoxické sekundární metabolity, izolované²⁷ spolu s dalšími látkami z nekrotických korálových útesů pokrytých souvislým porostem mikrořasy *Synechocystis sp.* poblíž ostrova Okinawa. Přemnožená řasa způsobila zánik hostitelského korálu, a i když to nebylo jednoznačně prokázáno, je pravděpodobné, že výše zmíněné látky se podílejí na chemické ekologii této interakce. Strukturu nakienonů určili Gerwick a Nagle pomocí 2D NMR experimentů a porovnáním se spektry některých popsanych látek.

Základem struktur nakienonů je cyklus se zabudovanou enonovou funkcí, ke kterému je navázán pentadienylový postranní řetězec, společný oběma látkám. Z přítomnosti konjugovaných dvojných vazeb lze vtušit citlivost ke kyselinám; u nakienonu A byl také skutečně pozorován kyselý katalyzovaný přesmyk už při měření NMR spekter v CDCl_3 . Z toho důvodu bylo žádoucí navrhnout takovou přípravu, která by se, pokud možno, vyhýbala použití kyselého prostředí. Zvolíme-li vazbu C-C mezi postranním řetězcem a cyklickým základem za strategickou, dostaneme jejím rozpojením dva synthony, na které lze v syntetickém smyslu aplikovat proces katalyzovaný palladiem, jehož nejznámější varianty jsou známy jako Suzukiho, Stilleho a Negishiho coupling. Tyto reakce probíhají za podmínek, které mohou být dle provedení mírně bazické až neutrální. Syntéza nakienonu B se tak dále rozkládá na přípravu (Z)-2-jodpenta-2,4-dienolu a 2-jod-4-hydroxycyklohex-2-enonu (podobně pro přípravu nakienonu A lze

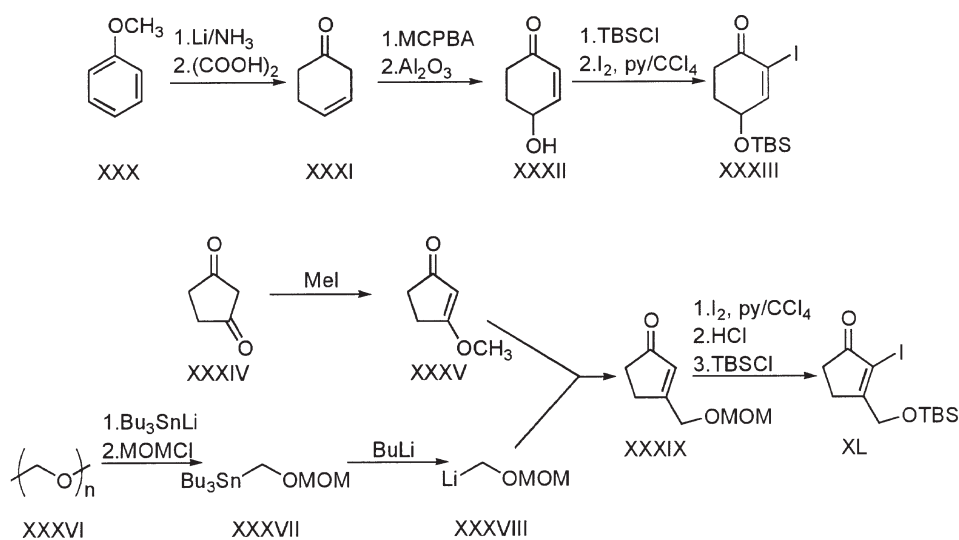


Obr. 10. Struktury nakienonů A a B

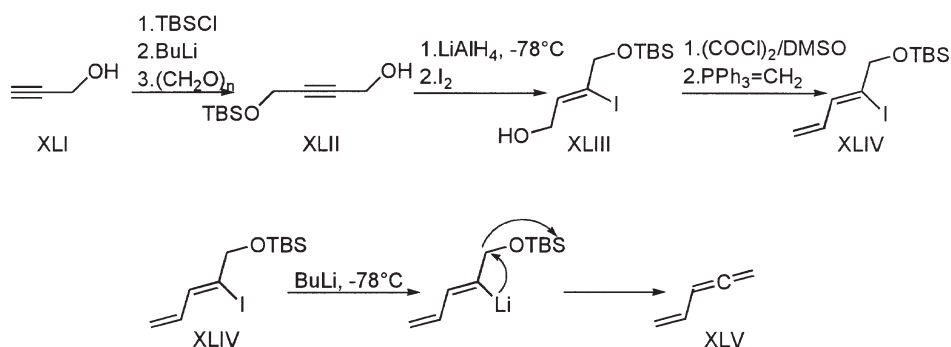
využít první z uvedených látek a 3-hydroxymethylcyklopent-2-enon).

Přípravy cyklických komponent jsou popsány na obr. 11. Příprava šestičlenného jodenonu *XXXIII* využila přímočarý postup, popsáný Danishefským a spolupracovníky: Birchova redukce anisolu a opatrná hydrolyza produktu vedla k cyklohex-3-enonu (*XXXI*), který byl dále převeden na odpovídající epoxid. Ten byl podroben enolizaci na oxidu hlinitém, přičemž ve vzniklém enolátu došlo k fragmentaci tříčlenného kruhu za vzniku 4-hydroxycyklohex-2-enonu (*XXXII*), do jehož α -polohy byl po ochránění OH skupiny zaveden jod. Pětičlenný enon *XL* byl připraven s využitím reaktivity 3-methoxycyklopent-2-enonu (*XXXV*), získaného methylací cyklopent-1,3-dionu. Tato látka při reakci s methoxymethyloxymethylithiem poskytla jako hlavní produkt 3-methoxymethyloxymethylcyklopent-2-enon (*XXXIX*), který byl podroben analogické jodaci jako v předchozím případě a výměně methoxymethylové chránicí skupiny, jenž by mohla svými komplexačními vlastnostmi komplikovat průběh reakcí zahrnujících organokovy, za *tert*-butyldimethylsilylovou.

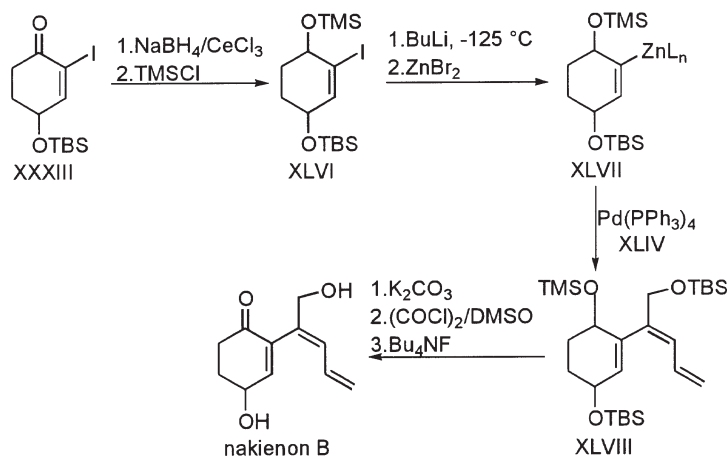
Syntéza prekurzoru postranního řetězce, jododienu *XLIV*, vycházela z propargylalkoholu jako výchozího materiálu (obr. 12). Hydroxylová skupina byla ochráněna jako TBS-ether a po následné sekvenci deprotonace/reakce s paraformaldehydem vznikl derivát but-2-in-1,4-diolu *XLII*. Látka *XLII* byla podrobena hydroaluminaci hydridem hlinitolithným, jejíž regioselektivní průběh je za nízké teploty kontrolován volnou hydroxylovou skupinou. Reakce vzniklého intermediátu s jodem poskytla jodalkohol *XLIII*, ve kterém byla zoxidována primární hydroxylová skupina a zbývající methylenový uhlík byl připojen pomocí Wittigovy reakce za vzniku společného meziprojektu pro obě syntézy, látky *XLIV*. Přirozeným úmyslem bylo použít právě tento jododien jako prekurzor organokovové složky pro zamýšlený Negishiho coupling, protože na rozdíl od cyklických jodenonů *XXXIII* a *XL* neobsahuje funkční skupiny, které by interferovaly s výměnou jodu za lithium působením BuLi a následnou transmetalací ZnBr_2 . Bohužel, veškeré pokusy o konverzi této látky na organokov



Obr. 11. Syntézy prekurzorů cyklických základů nakienonů A a B



Obr. 12. Syntéza prekursoru postranního řetězce nakienonů



Obr. 13. Dokončení totální syntézy nakienonu B

skončily nezdarem, jehož pravděpodobnou příčinou byla β -eliminace za vzniku pent-1,3,4-trienu (XLV). Tento výsledek znamenal nutnost přidání dalších kroků, neboť na organokovové sloučeniny tak musely být převedeny výše zmíněné cyklické komponenty.

Jodenon XXXIII (obr. 13) byl proto zredukován na alkohol pomocí $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$ a vzniklý alkohol ochráněn jako TMS-ether. Výměna jodu za lithium při -125°C (při -78°C docházelo k migraci silylové chránicí skupiny) následovaná transmetalací poskytla organozinečnatý derivát XLVII, který s látkou XLIV hladce poskytl produkt Negishiho couplingu XLVIII za katalýzy běžným katalyzátorem, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, a tato látka byla jednoduše převedena na nakienon B, totožný s přírodní látkou. Totální syntéza nakienonu A byla dokončena analogickým způsobem; klíčový krok ale vyžadoval použití podstatně reaktivnějšího katalyzátoru, připraveného *in situ* redukcí $\text{PdCl}_2[\text{P}(2\text{-furyl})_3]_2$ butyllithiem. Oběma syntézami^{28,29}, které využily triviálních výchozích materiálů, byla spolehlivě prokázána struktura nových přírodních látek.

4. Syntéza analog (-)inkrustoporinu

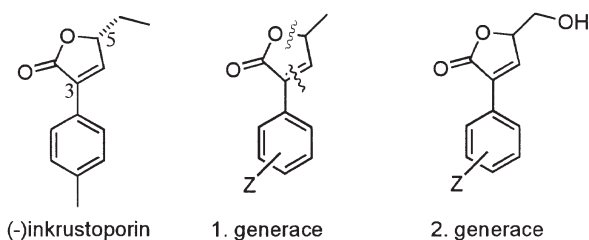
Jak bylo zmíněno v úvodu, zájem syntetických organických chemiků o přírodní látky je v řadě případů motivován

jejich zajímavými biologickými vlastnostmi. Vhodnými modifikacemi lze v principu zvýšit požadovanou aktivitu v daném směru a naopak potlačit nežádoucí vlastnosti. Řada přírodních látek tak posloužila jako předlohy pro přípravu léčiv.

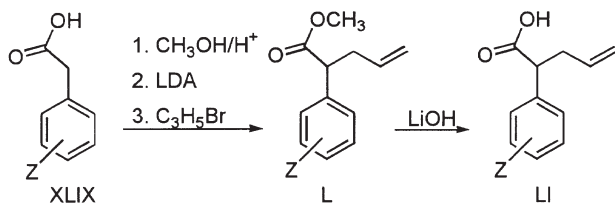
Nárůst počtu systémových mykotických infekcí, zejména u pacientů se sníženou imunitou, představuje závažný problém, vzhledem k vzrůstající rezistenci řady kmenů humánně patogenních hub vůči klinicky používaným antifungálním látkám a omezenému výběru přípravků pro léčbu mykóz, způsobených vláknitými houbami rodu *Aspergillus*. Při studiu vlastností (-)inkrustoporinu (obr. 14), sekundárního metabolitu houby *Incrustoporia carneola*, bylo zjištěno, že se vyznačuje aktivitou proti rostlinně patogenním houbám³⁰. Tento jednoduchý butenolid má malou, relativně rigidní molekulu s jedním centrem chiralit, a mj. i z těchto důvodů je vhodný k dalšímu vývoji jako potenciální léčivý přípravek. Vezme-li v úvahu obdobný případ griseofulvinu, bylo možné vyslovit spekulativní předpoklad, zda by tato látka nebyla účinná i proti humánně patogenním houbám, a zda by se tento účinek nedal ovlivnit vhodnou obměnou základní struktury 3,5-disubstituovaného-2,5-dihydrofuran-2-onu.

Struktura látky na první pohled nabízí dvě místa syntetických obměn, fenylový kruh v poloze 3 a substituent v poloze 5. Cílem návrhu první řady syntetických analogů³¹ (obr. 14)

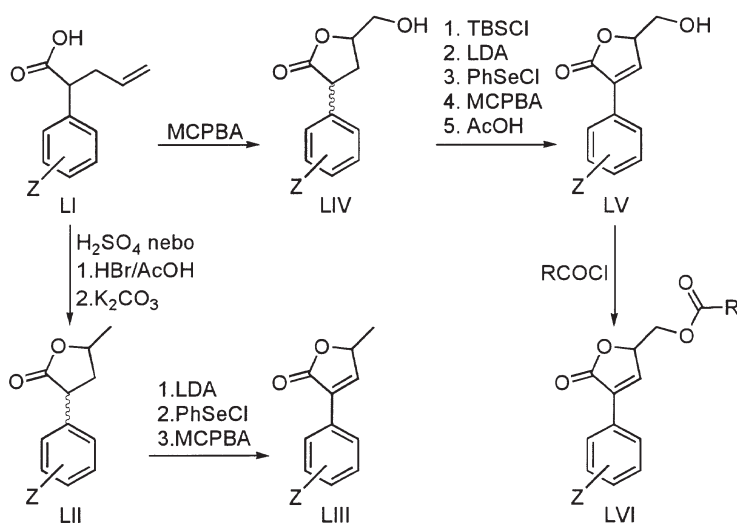
bylo proto nalezení vztahu mezi substitucí na fenylovém kruhu a antifungální aktivitou, přičemž pro zjednodušení byla zanedbána chiralita přírodní předlohy. Ze struktury (-)inkrustoporinu je patrné, že zdrojem fenylů s různými substituenty mohou být substituované fenylacetové kyseliny (XLIX), které by bylo možné, po alkylation vhodným substituentem, cyklizovat na odpovídající tetrahydrofuran-2-ony. Karboxylová skupina výchozích kyselin tak byla ochráněna esterifikací a do α -polohy byl zaveden allylový zbytek pomocí sekvence enolizace/alkylace. Odstraněním esterové ochranné skupiny vznikly 2-fenylpent-4-enové kyseliny (LI) (obr. 15), které byly použity jako společné intermediáty při syntézách první i druhé generace analogů, znázorněných na obr. 16. Při přípravě první generace odvozených derivátů byly kyseliny LI cyklizovány koncentrovanou H_2SO_4 (kyseliny, obsahující fenylový zbytek,



Obr. 14. Struktura (-)inkrustoporinu a jeho syntetických analogů



Obr. 15. Příprava společného intermediátu (LI) pro syntézu analogů (-)inkrustoporinu



Obr. 16. Syntéza analogů (-)inkrustoporinu

extrémně náchylný k elektrofilní substituci, jako např. p - $-CH_3OC_6H_4$, byly cyklizovány reakcí s $HBr/AcOH$ a poté K_2CO_3) za vzniku diastereomerní směsi 3-fenyl-5-methyltetrahydrofuran-2-onů (LII), které byly opět enolizovány a vzniklý enolát podroben reakci s $PhSeCl$. Takto připravené fenylselanylestery podlehly po oxidaci spontánní *syn*-eliminaci za vzniku požadovaných 2,5-dihydrofuran-2-onů LIII. Biologické hodnocení této řady derivátů odhalilo, že substituce fenylů halogeny, zejména chlorem v poloze 3 a 4, vede k derivátům, jejichž biologická aktivita vůči některým druhům humánně patogenních vláknitých hub (*Aspergillus fumigatus*, *Absidia corymbifera*) je na stejné úrovni jako ketokonazol. Příbuzný projekt³², zaměřený na záměnu fenylového kruhu pětičlenným heterocyklickým zbytkem, vedl ke zjištění, že výsledkem náhrady fenylů za takový typ substituentu jsou, naopak, analoga s nižší aktivitou. Účelem syntézy druhé generace analogů³³ bylo ověření vlivu zavedení hydrofilní skupiny do substituentu v poloze 5. Kyseliny LI byly epoxidovány působením *m*-chlorperoxybenzoové kyseliny, přičemž současně došlo k uzavření kruhu za vzniku 3-fenyl-5-hydroxymethyltetrahydrofuran-2-onů (LIV), do kterých byla, se současným použitím ochranné skupiny, zavedena dvojná vazba jako v předchozím případě. Antifungální aktivita 3-fenyl-5-hydroxymethyl-2,5-dihydrofuranonů (LV) byla nízká až střední, avšak dramaticky vzrostla po esterifikaci primární hydroxylové skupiny. 5-acyloxymethyl-deriváty LVI mají antifungální účinek *in vitro* srovnatelný s jednou z nejsilnějších klinicky používaných látek, amfotericinem B. V rámci této studie byla jedna z látek tohoto typu rovněž rozdělena na enantiomery na chirální HPLC koloně a při jejich biologickém hodnocení bylo, poněkud překvapivě, zjištěno, že oba enantiomery mají téměř stejnou *in vitro* účinnost, která se příliš neliší od aktivity racemátu. I když struktura analogů (-)inkrustoporinu, ze které vyplývá schopnost těchto látek chovat se jako Michaelovy akceptory, svádí k domněnce, že podstatou mechanismu účinku je intracelulární adice nukleofilu, nedávno zveřejněná studie³⁴ prokázala, že tento proces zřejmě nehraje významnou roli.

Poměrně jednoduché syntetické studie spočívající v ob-

měně základní struktury přírodní látky tak ukázaly, že butenolidy s určitými strukturálními rysy mají významné antifungální vlastnosti a jsou proto perspektivní pro další vývoj jako potenciální léčivé přípravky.

5. Závěr

Diskutované příklady jsou dalšími z řady dokladů toho, že syntéza přírodních látek a jejich analog je stále živou oblastí organické chemie, která se nemusí obávat o svou budoucnost. Jak dokládá i řada dalších syntéz, lze i v tomto referátu nalézt odpověď na občas se vyskytující názor na organickou syntézu jako „dospělou vědu“, která s použitím moderní metodologie může připravit jakoukoli molekulu bez zbytečných průtahů, tj. např. stejným stylem, jakým stavební firma postaví dům. Aplikací syntetických metod na přípravu konkrétních molekul lze předejít dále zkoumat jejich možnosti a omezení, ale výsledek nelze spolehlivě předjímat, zejména pracujeme-li s molekulami, ve kterých je řada interaktivních funkčních skupin umístěna na relativně malém skeletu. Jedno z opravdových kouzel organické syntézy tak stále spočívá v nalezení neobvyklého, resp. neočekávaného, byť to nemusí být za všech okolností vítáno.

Za finanční podporu výzkumu analogů inkrustoporinu děkuji Grantové agentuře UK (projekty č. 171/1997 a 259/2001), Fondu rozvoje vysokých škol (projekt č. 1270/1999) a Ministerstvu školství ČR (projekt č. VS 97 124).

LITERATURA

- P. J. Davies: *Plant Hormones and Their Role in Plant Growth and Development*. Martinus Nijhoff, Dordrecht 1987.
- Mander L. N.: *Chem. Rev.* 92, 573 (1992).
- Döpp W.: *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 63, 139 (1950).
- Döpp W.: *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 72, 11 (1959).
- Näf U., Nakanishi K., Endo M.: *Bot. Rev.* 41, 315 (1975).
- Sharp P. B., Keitt G. W., Clum H. H., Näf U.: *Physiol. Plant.* 34, 101 (1975).
- Schraudolf H.: *Nature* 201, 98 (1964).
- Voeller B.: *Science* 143, 373 (1964).
- Nakanishi K., Endo M., Näf U., Johnson L. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5579 (1971).
- Corey E. J., Myers A. G., Schraudolf H., Takahashi N., Yamane H.: *Tetrahedron Lett.* 27, 5083 (1986).
- Corey E. J., Myers A. G.: *J. Am. Chem. Soc.* 107, 5574 (1985).
- Zanno P. R., Endo M., Nakanishi K., Näf U., Stein C.: *Naturwissenschaften* 512, 12 (1972).
- Yamane H., Nohara K., Takahashi N., Schraudolf H.: *Plant Cell Physiol.* 28, 1203 (1987).
- Nester J. E., Veysey S., Coolbaugh R. C.: *Planta* 170, 26 (1987).
- Furber M., Mander L. N., Nester J. E., Takahashi N., Yamane H.: *Phytochemistry* 28, 63 (1989).
- Furber M., Mander L. N.: *J. Am. Chem. Soc.* 110, 4084 (1988).
- Yamane H., Takahashi N., Takeno K., Furuya M.: *Planta* 147, 251 (1979).
- Yamane H., Satoh Y., Nohara K., Nakayama M., Murofushi N., Takahashi N., Takeno K., Furuya M., Furber M., Mander L. N.: *Tetrahedron Lett.* 29, 3959 (1988).
- Furber M., Mander L. N., Patrick G. L.: *J. Org. Chem.* 55, 4860 (1990).
- Yamaguchi I., Yokota T., Murofushi N., Takahashi N., Ogawa Y.: *Agric. Biol. Chem.* 39, 2399 (1975).
- Yamaguchi I., Yokota T., Murofushi N., Takahashi N.: *Agric. Biol. Chem.* 39, 2405 (1975).
- Tamura S., Takahashi N., Murofushi N., Iriuchijima S., Kato, J. Wada Y., Watanabe E., Aoyama T.: *Tetrahedron Lett.* 1966, 2465.
- Pour M., Kraft-Klaunzer P., Mander L. N., Twitchin B., Oyama N., Murofushi N., Yamane H., Yamauchi T.: *Aust. J. Chem.* 50, 289 (1997).
- Oyama N., Yamauchi T., Yamane H., Murofushi N., Agatsuma M., Pour M., Mander L. N.: *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 60, 305 (1996).
- Pour M., Wynne G. M., Mander L. N., Willis A. C.: *Tetrahedron Lett.* 39, 1991 (1998).
- Pour M., Willis A. C., Furber M., Mander L. N.: *Tetrahedron* 54, 13833 (1998).
- Nagle D., Gerwick W. H.: *Tetrahedron Lett.* 36, 849 (1995).
- Pour M., Negishi E.: *Tetrahedron Lett.* 37, 4679 (1996).
- Pour M., Negishi E.: *Tetrahedron Lett.* 38, 525 (1997).
- Zapf S., Anke T., Sterner O.: *Acta Chem. Scand.* 49, 233 (1995).
- Pour M., Špulák M., Balšánek V., Kuneš J., Buchta V., Waissner K.: *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 10, 1893 (2000).
- Kuneš J., Balšánek V., Pour M., Buchta V.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 66, 1809 (2001).
- Pour M., Špulák M., Buchta V., Kubanová P., Vopršalová M., Wsól V., Fáková H., Koudelka P., Pourová H., Schiller R.: *J. Med. Chem.* 44, 2701 (2001).
- Pour M., Špulák M., Balšánek V., Kuneš J., Kubanová P., Buchta V.: *Bioorg. Med. Chem.* 11, 2843 (2003).

M. Pour (*Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Charles University, Hradec Králové*): **Gibberellins, Antheridiogens and Incrustoporins: A Personal Account of Syntheses of Small, Highly Functionalized Molecules**

A description of author's achievements in the synthesis of natural products and their analogues, including partial syntheses of plant hormones gibberellins and antheridiogens, total syntheses of marine natural products nakienones A and B, and the preparation of analogues of a butenolide secondary metabolite, (–)-incrustoporin. Both classic and modern synthetic chemistry methods were employed; at that, undesirable reactivity was encountered, especially when highly reactive functionalities had to be accommodated on a relatively small matrix.

PYRROL JAKO TESTOVACÍ MOLEKULA K CHARAKTERIZACI ZSM-5 S IONTY ALKALICKÝCH KOVŮ: KOMBINACE TEORETICKÉ A EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE

JAN KUČERA a PETR NACHTIGALL

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky a Centrum komplexních molekulových systémů a biomolekul, Dolejškova 3, 182 23, Praha 8
email: jan.kucera@jh.inst.cas.cz

Došlo 30.1.03, přijato 11.2.03.

Klíčová slova: zeolity, ZSM-5, alkalické kovy, pyrrol, hliníkové páry, IČ, modelování, QM-pot, B3LYP

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální studie
3. Teoretická studie
4. Závěr

1. Úvod

Změny odehrávající se na poli počítačové techniky dávají teoretické chemii do rukou dříve netušené nástroje, které jí umožňují popisovat stále větší a složitější molekulové systémy. Tyto nové možnosti pomáhají překlenout propast mezi teorií a experimentem a umožňují jejich vzájemnou kombinaci téměř ve všech oblastech dnešní chemie. V tomto příspěvku budou na příkladu interakce pyrrolu s bazickými centry zeolitu ZSM-5 ukázány výhody, které přináší spojení teorie a experimentu.

Zeolity našly uplatnění v řadě průmyslových procesů¹⁻³. Užití zeolitů v heterogenní katalýze má oproti klasické homogenní katalýze řadu výhod, mimo jiné jsou nekorozivní a neškodí okolnímu prostředí, lze jich opakovaně používat a jejich separace z kapalné fáze je relativně velice snadná. K průmyslové katalýze se využívá zejména protonická (kyselá) forma zeolitů. Katalýze na bazických zeolitech, jichž se tato studie přímo dotýká, je věnována významnější pozornost až v posledních několika letech. Studie provedené na bazických zeolitech⁴⁻⁷ ukazují, že se jedná o vhodné katalyzátory pro přípravu speciálních sloučenin tvarově selektivními reakcemi⁸.

V tomto příspěvku nejsou vysvětlovány detaily a pojmy týkající se struktury a stavby zeolitů. Ty lze najít např. v článku Čejky a Žilkové⁹. Pro správné pochopení problematiky, jíž se zabýváme, však považujeme za nezbytné připomenout důsledky, které s sebou přináší přítomnost atomů hliníku v zeolitické struktuře. V zeolitech je určité množství atomů křemíku nahrazeno hliníkovými atomy, v mřížce tím vzniká negativní náboj, který musí být kompenzován. V bazických zeolitech je negativní náboj mřížky kompenzován kovovými kationty (v tomto příspěvku se jedná o ionty alkalických kovů) v mimomřížkových polohách. Přítomnost hliníku v zeolitové mřížce ovlivňuje také bazicitu zeolitových kyslíků. Bazicita mřížko-

vých kyslíků klesá s jejich vzdáleností od hliníkového tetraedru. Katalýza na bazických zeolitech tak může využít dvou typů aktivních center: ion kovu představuje kyselé centrum (Lewisova kyselina) a kyslíky vlastní zeolitové mřížky tvoří bazická centra. Klíčem k pochopení mechanismů sorpčních a katalytických procesů v zeolitových systémech jsou informace o struktuře aktivních center i jejich bezprostředního okolí. Díky úzké souvislosti těchto center s hliníkovými atomy leží zásadní problém zodpovězení otázek, týkajících se katalytických vlastností zeolitů, ve způsobu, jakým jsou atomy hliníku rozmístěny v jednotlivých krystalografických pozicích zeolitových struktur. Znalost a možnost kontroly distribuce hliníku v zeolitech by pomohla přímo řídit a ovlivňovat katalytickou aktivitu jednotlivých katalyzátorů.

Distribuce hliníku v zeolitových maticích udává četnost, s jakou atomy hliníku obsazují jednotlivé mřížkové pozice. V literatuře jsou uváděny dva typy distribuce – statistický nebo nestatistický. Při statistické distribuci^{10,11} obsazuje hliník jednotlivé T-pozice náhodně (se stejnou pravděpodobností) a je limitován pouze Löwensteinovým pravidlem. Löwensteinovo pravidlo zakazuje existenci dvou přímo sousedících hliníkových tetraedrů, jinými slovy dva hliníkové tetraedry jsou vždy odděleny minimálně jedním křemíkovým tetraedrem. Jestliže se atomy hliníku zabudovávají do některé mřížkové pozice s jinou pravděpodobností než do ostatních, jedná se o nestatistickou distribuci¹². Na distribuci hliníku ve struktuře zeolitu závisí i četnost a typy tzv. hliníkových párů. Pod pojmem hliníkový pár rozumíme dva hliníkové tetraedry současně interagující buď s divalentním iontem, nebo, jak bude vysvětleno později, s nějakou vícefunkční molekulou. Podle typu iontu nebo molekuly mohou být hliníkové atomy jednoho páru od sebe odděleny různým počtem křemíkových tetraedrů.

Experimentální metody nám nemohou podat úplnou informaci o distribuci hliníkových atomů v zeolitech. Přímé techniky založené na difrakci poskytnou difrakční vzorec zeolitové struktury, v něm ovšem nelze rozeznat atom hliníku od atomu křemíku. MAS²⁹Si NMR spektroskopie dokáže odlišit křemíkový atom oddělující dva hliníkové tetraedry. Ve vysokosilikátových zeolitech je však těchto hliníkových párů velmi malé procento.

Z těchto důvodů se k charakterizaci bazických zeolitů používá nepřímých metod. Experimentálně se pozorují buď ionty kovů¹³⁻¹⁷, které se koordinují v blízkosti hliníkových tetraedrů, nebo se používá tzv. testovacích molekul¹⁸⁻²², které jsou na tyto ionty adsorbované. I tyto experimenty však mají svá úskalí. U zeolitů s nízkým obsahem hliníku, a tedy i s nízkým obsahem iontů, nelze využít difrakčních technik. V principu je možné získat informace o hliníkových párech pozorováním vícevalentních iontů interagujících v zeolitech s více hliníkovými tetraedry. V nedávno publikované práci byly studovány hliníkové páry ve vysokosilikátovém zeolitu ZSM-5 prostřednictvím UV-VIS spektroskopie Co²⁺ iontů v mimomřížkových polohách¹². Z této práce vyplývá, že se distribuce hliníku ve zkoumaných vzorcích neřídí statistickými pravidly a závisí na typu syntézy.

Mnohdy jediným vhodným způsobem jak charakterizovat

aktivní centra v zeolitech bývá použití testovacích molekul. Vhodné testovací molekuly podávají informace o síle aktivního centra (např. acidobazické vlastnosti) nebo typu koordinace. Jednoduché molekuly (např. CO, O₂, N₂) mohou interagovat pouze s jedním aktivním centrem, v tomto smyslu jsou monofunkční. Mnohem výhodnější se zdají být více-funkční testovací molekuly (např. pyrrol, fenol, imidazol) schopné interagovat současně s oběma typy aktivních center, jak s iontem kovu, tak s mřížkovým kyslíkem.

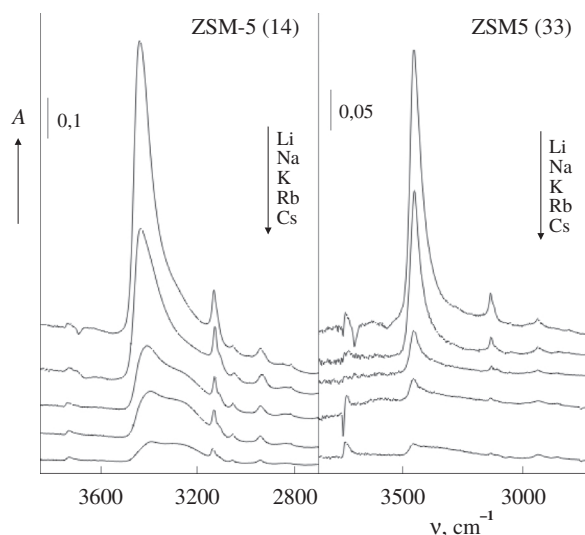
Tato studie se zabývá charakterizací aktivních center v bazických zeolitech, v nichž jsou nositeli kladného náboje kompenzující negativní náboj mřížky ionty alkalických kovů. Výhoda pyrrolu jako testovací molekuly spočívá v jeho možnosti reagovat s oběma typy aktivních center. π -Elektrony pyrrolu interagují s Lewisovským centrem (ion alkalického kovu), zároveň se vytváří vodíková vazba mezi mřížkovými atomy kyslíku a vodíkem N-H skupiny molekuly pyrrolu. V nedávno dokončených studiích^{20,23} byly publikovány výsledky NMR a IČ studie pyrrolu adsorbovaného na zeolitech s vysokým obsahem hliníku (zeolity Y) s ionty alkalických kovů v mimo-mřížkových polohách. Oproti IČ spektrům pyrrolu v plynné fázi byl pozorován posun N-H valenční vibrace pyrrolu směrem k nižším hodnotám vlnočtů. Experimenty na zeolitech s vysokým obsahem hliníku však nemohou přinést nové informace o distribuci hliníkových atomů v zeolitových maticích, protože v těchto systémech je téměř každý hliník součástí hliníkového páru.

Tato studie se zaměřila naopak na vysokosilikátové bazické zeolity. Méně aktivních center znamená nižší pokrytí molekulami pyrrolu. Proto lze očekávat definovanější experimentální spektra a jejich snazší interpretaci pro úplné pochopení jednotlivých jevů, které se podílejí na interakci pyrrol/zeolit. Cílem této práce bylo pomocí kombinace nástrojů experimentální a teoretické chemie objasnit tyto efekty na atomární úrovni a posléze odlišit interakce pyrrolu s hliníkovými tetraedry v různých vzdálenostech, a tak ověřit možnost použití pyrrolu jako testovací molekuly pro studium populace hliníkových párů v různých typech zeolitových maticí.

2. Experimentální studie

K charakterizaci daných vzorků zeolitů byla použita IČ spektroskopie. Sledovaly se zejména změny v IČ spektrech vyvolané adsorpcí pyrrolu v zeolitu ZSM-5 s různými typy iontů alkalických kovů a s různým obsahem hliníku. Vzorky zeolitů ZSM-5 byly vyměněny ionty Li, Na, K, Rb a Cs. Poměr Si/Al byl 33 a 14. Adsorpce pyrrolu se prováděla při teplotě 70 °C. IČ spektrum bylo odečteno vždy po následné desorpci prováděné v rozmezí teplot 70 až 170 °C.

Hodnota vlnočtu N-H valenční vibrace molekuly pyrrolu v plynné fázi je 3530 cm⁻¹. Na obr. 1 je část spektra s oblastí hodnot N-H valenční vibrace pyrrolu adsorbovaném v ZSM-5 s jednotlivými typy iontů. Z obrázku 1 jsou patrné rozdíly hodnot těchto posunů jak mezi vzorky s různými ionty, tak mezi vzorky s různým Si/Al poměrem. Tyto rozdíly se projevují jak ve tvaru spektra, tak v hodnotě vlnočtů příslušných maxim. Postupujeme-li od nejmenšího iontu, maximum píku odpovídajícího N-H valenční vibraci pyrrolu se posouvá směrem k nižším vlnočtům. U vzorku LiZSM-5 s poměrem Si/Al = 14 je toto maximum posunuto o 90 cm⁻¹ k nižším



Obr. 1. IČ spektra pyrrolu v ZSM-5 s Si/Al poměry 14 a 33 a s alkalickými ionty Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ a Cs⁺. Spektra byla získána po desorpci pyrrolu při teplotě 170 °C. Na obrázku je ukázána pouze oblast N-H valenčních vibrací molekuly pyrrolu.

vlnočtům oproti valenční N-H vibraci pyrrolu v plynné fázi, u CsZSM-5 se stejným Si/Al poměrem je to 137 cm⁻¹. Tento rozdíl v posunech mezi vzorky s různými ionty u ZSM-5 s Si/Al poměrem 30 nenastává. U vzorků s většími ionty (K, Rb a Cs), zejména u ZSM-5 s Si/Al poměrem 14, se objevuje druhé maximum s hodnotou posunu směrem k nižším vlnočtům 270 cm⁻¹.

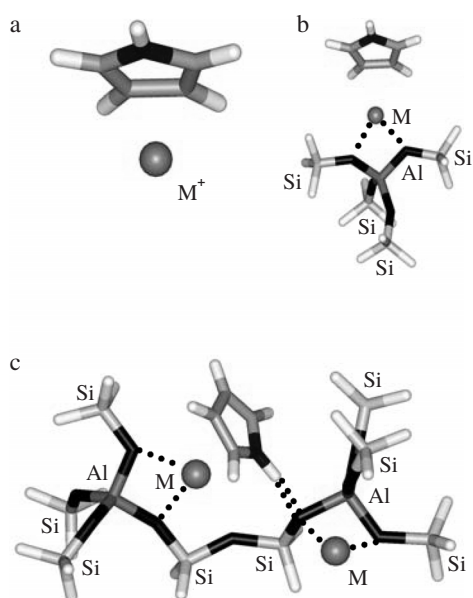
3. Teoretická studie

Teoretická část studie se zabývala jen třemi nejmenšími ionty alkalických kovů – Li⁺, Na⁺ a K⁺. Použitá metodika kvantové chemických výpočtů na zeolitech byla podrobně popsána v dřívějších publikacích^{24,25}.

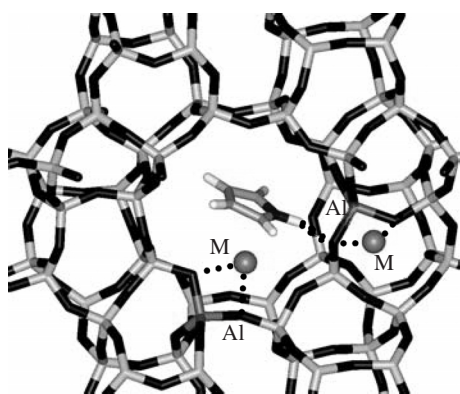
Pro pochopení skutečného charakteru interakce pyrrol-zeolit a všech jednotlivých efektů, které se na interakci podílejí, byly použity klastrové modely. Jejich geometrie byly optimalizovány na úrovni DFT s funkcionálem B3-LYP (cit.^{26,27}). Klastrové modely měly velikost od 0T do 10T-atomů (číslovka značí celkový počet hliníkových a křemíkových tetraedrů v modelu). Jednotlivé modely jsou vyobrazeny na obr. 2. Výpočet pyrrolu adsorbovaného v konkrétní struktuře zeolitu ZSM-5 byl proveden metodou QM-pot (cit.²⁵), která dovoluje do modelu zahrnout celou zeolitovou mřížku (obr. 3). Pro optimalizované geometrie jednotlivých modelů byla provedena vibrační analýza v harmonické aproximaci.

0T-Model simuluje interakci holého iontu alkalického kovu s molekulou pyrrolu v plynné fázi (obr. 2a). Vypočítané hodnoty posunu N-H valenční vibrace pyrrolu k nižším vlnočtům jsou u Li⁺ 64, u Na⁺ 41 a u K⁺ 32 cm⁻¹. Tyto posuny jsou způsobeny přenosem elektronů z pyrrolového π -systému na ion alkalického kovu a polarizací N-H vazby. V 5T-modelu pyrrol interaguje s iontem alkalického kovu koordinovaným k malému klastrovému modelu zeolitu (obr. 2b). Hodnoty

vypočítaných posunů N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům se oproti OT modelu podstatně zmenší, pro všechny tři ionty jsou kolem 20 cm^{-1} . K přenosu náboje dochází zejména mezi



Obr. 2. Klastrové modely používané k popisu interakce pyrrrol/ion/zeolit. Na obrázcích klastrových modelů jsou černě označeny atomy kyslíku v modelu zeolitu a dusíku v molekule pyrrrolu. Atomy křemíku, hliníku a iontu alkalického kovu jsou popsány symboly Si, Al a M. Jednoduchou přerušovanou čarou je označena koordinace iontu alkalického kovu k zeolitové mřížce, dvojitá přerušovaná čára označuje vodíkovou vazbu. Obrázek (a) zobrazuje interakci pyrrrolu s iontem alkalického kovu v plynné fázi (model OT), na obrázku (b) pyrrrol interaguje s iontem alkalického kovu, který je koordinován na hliníkový tetraedr ukončený čtyřmi SiH_3 skupinami (model 5T). Na obrázku (c) pyrrrol interaguje se dvěma hliníky se sekvencí Al-Si-Si-Al (10T-model). V modelu 10T se pyrrrol koordinuje na ion alkalického kovu v blízkosti prvního hliníkového tetraedru a současně vytváří vodíkovou vazbu s kyslíkem druhého hliníkového tetraedru.



Obr. 3. Pyrrrol koordinovaný na průsečíku kanálů zeolitu ZSM-5. Interakce zobrazená na obrázku 2c je na tomto obrázku ukázána v celkovém pohledu na strukturu zeolitu ZSM-5. Interakce pyrrrolu s atomy z 10T-modelu (viz obr. 2c) je popisována na úrovni DFT. Interakce pyrrrolu s ostatními atomy zeolitové mříže je popsána na molekulově mechanické úrovni. Označení atomů, koordinací a vodíkové vazby viz obr. 2.

iontem kovu a hliníkovým tetraedrem zeolitové mřížky. Interakce iontu s pyrrrolovým π -systémem má jen malý vliv (stejný pro všechny druhy iontů alkalických kovů) na velikost posunu vlnočtu N-H valenční vibrace.

Experimentálně nebyl malý posun ($\sim 20\text{ cm}^{-1}$) N-H valenční vibrace směrem k nižším vlnočtům pozorován. V interakci pyrrrol/ion/zeolit lze tedy očekávat ještě další efekt. Tím je vytvoření vodíkové vazby mezi dusíkovým vodíkem pyrrrolu a zeolitovým kyslíkem. Tato interakce je modelována 10T-modely (obr. 2c). Vodíková vazba k méně bazickým kyslíkům křemíkových tetraedrů (křemík není součástí žádného hliníkového páru) je slabší a vypočítaná hodnota posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům je kolem 80 cm^{-1} . Silnější vodíkovou vazbu vytváří pyrrrol s bazičtějším kyslíkem druhého hliníkového tetraedru (viz obr. 2c), vypočítaný posun je větší než 200 cm^{-1} . V experimentálních IČ spektrech jsou oba tyto typy posunů patrné (viz obr. 1). Pyrrrol interaguje se dvěma hliníkovými tetraedry a vytvoří silnou vodíkovou vazbu jen v případě, že vzdálenost mezi dvěma hliníky v páru není příliš velká. Maximální vzdálenost, kdy je pyrrrol ještě schopen vytvořit silnou vodíkovou vazbu ke kyslíku druhého tetraedru, se pro různé ionty liší a s rostoucí velikostí iontu se zvětšuje.

Na základě kvalitativní shody výsledků provedené teoretické a experimentální studie lze navrhnout následující model interakce pyrrrol/M/ZSM-5. Interakce je uskutečněna současně dvěma způsoby: interakcí pyrrrolového π -systému s iontem alkalického kovu a vytvořením vodíkové vazby pyrrrolového vodíku se zeolitovými kyslíky. Vodíková vazba ke kyslíku hliníkového tetraedru je silnější, je umožněna jen díky přítomnosti druhého hliníkového tetraedru a je příčinou většího posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům. Interakce π -systému pyrrrolu s ionty alkalických kovů v zeolitu je energeticky významná ($\sim 9\text{--}12\text{ kcal.mol}^{-1}$) a určuje koordinaci pyrrrolu v zeolitu. Vliv této interakce na posun vlnočtu N-H valenční vibrace je malý. Naproti tomu vodíková vazba je energeticky méně významná ($4,5\text{ a }6,5\text{ kcal.mol}^{-1}$ pro H-vazbu ke kyslíku křemíkového resp. hliníkového tetraedru), ale silně ovlivňuje posun N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům.

Na základě předpokladu existence dvou typů vodíkových

Tabulka I

Plochy dekonvolovaných píků IČ spektra adsorbovaného pyrrrolu oblasti N-H valenční vibrace (viz obr.1) pro vzorky s Si/Al poměrem 33 a 14.

Si/Al	Typ píkua	Plochy separovaných píků [%]				
		Li	Na	K	Rb	Cs
33	I	71	73	60	61	20
	II	29	27	40	59	80
14	I	47	32	26	20	15
	II	53	67	74	80	85

^a Spektra byla naměřena po desorpci při teplotě $170\text{ }^\circ\text{C}$. Pík I odpovídá interakci pyrrrolu prostřednictvím vodíkové vazby ke kyslíku křemíkového tetraedru, pík II odpovídá interakci pyrrrolu prostřednictvím vodíkové vazby ke kyslíku hliníkového tetraedru.

vazeb odpovědných za posun N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům byla provedena dekonvoluce spektrální křivky v oblasti N-H valenčních vibrací do dvou píků a spočítána hodnota jejich ploch. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulce I. První pík s maximem při vyšším vlnočtu reprezentuje slabší vodíkovou vazbu ke kyslíku křemíkového tetraedru, pík s maximem při nižším vlnočtu N-H valenční vibrace pyrrolu reprezentuje silnou vodíkovou vazbu ke kyslíku druhého hliníkového tetraedru (hliníkový pár). Z hodnot vypočítaných ploch obou dekonvulovaných píků je patrný následující trend (viz tabulka I): se zvětšujícím se obsahem hliníku ve vzorku zeolitu se zvětšuje plocha píků s maximem při nižším vlnočtu N-H valenční vibrace. Plocha píků odpovídající silné vodíkové vazbě se zvětšuje také s rostoucí iontovou velikostí. To znamená, že s rostoucí velikostí alkalického iontu a zvyšujícím se obsahem hliníku ve vzorcích se zvyšuje pravděpodobnost vytvoření silné vodíkové vazby k dalšímu hliníkovému tetraedru.

3. Závěr

Charakter interakce molekuly pyrrolu s vysokosilikátovým zeolitem ZSM-5 s vyměněnými ionty alkalických kovů byl studován kombinací experimentální a teoretické chemie. Bylo zjištěno, že pyrrol interaguje se systémem zeolit – ion alkalického kovu současně dvěma způsoby. První je interakce π -systému pyrrolu s iontem alkalického kovu. Tato interakce je energeticky významnější a určuje koordinaci pyrrolu k zeolitu. Druhým typem interakce je vytvoření vodíkové vazby mezi mřížkovým kyslíkem zeolitu a vodíkem na dusíku molekuly pyrrolu. Vzniklá vodíková vazba má vliv na velikost posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům pozorovaného v IČ spektrech pyrrolu adsorbovaného v ZSM-5 zeolitech vyměněných ionty alkalických kovů. Je-li součástí vodíkové vazby méně bazický kyslík křemíkového tetraedru, posun N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům je menší, okolo 90 cm^{-1} . Vodíková vazba k bazickému kyslíku hliníkového tetraedru je příčinou velkého posunu N-H valenční vibrace k nižším vlnočtům, přes 200 cm^{-1} .

Se zvětšujícím se obsahem hliníkových atomů v zeolitu a s rostoucí velikostí iontu alkalického kovu roste pravděpodobnost vytvoření silné vodíkové vazby. Pyrrol interagující s malým iontem Li^+ může vytvářet silnou vodíkovou vazbu pouze k hliníkovému tetraedru lokalizovanému v blízkosti hliníkového tetraedru, ke kterému je koordinován Li^+ . Velký ion Cs^+ naopak umožní pyrrolu interakci se vzdálenějšími hliníkovými tetraedry. Pyrrol proto můžeme považovat za vhodnou testovací molekulu hliníkových párů.

Experimentální část této práce vznikla za pomoci Josefa Kotrly a Jiřího Čejky z Oddělení katalýzy Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR.

Tato práce byla podpořena grantem Ministerstva školství České republiky LN00A032.

LITERATURA

1. Mitsutani A.: Catal. Today 73, 57 (2002).
2. Čejka J., Wichterlová B.: Catal. Rev.-Sci. Eng. 44, 375 (2002).
3. Perego C., Ingallina P.: Catal. Today 73, 3 (2002).

4. Weitkamp J., Hunger M., Ryma U.: Microporous Mesoporous Mater. 48, 255 (2001).
5. Wieland W. S., Davis R. J., Garces J. M.: J. Catal. 173, 490 (1998).
6. Yashima T., Keiichi S., Tomoki T., Hara N.: J. Catal. 26, 303 (1972).
7. Meyer U., Hoelderich W. F.: J. Mol. Catal. A: Chem. 142, 213 (1999).
8. Barthomeuf D.: Catal. Rev.-Sci. Eng. 38, 521 (1996).
9. Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
10. Goodman B. R., Hass K. C., Schneider W. F., Adams J. B.: Catal. Lett. 68, 85 (2000).
11. Rice M. J., Chakraborty A. K., Bell A. T.: J. Catal. 186, 222 (1999).
12. Dědeček J., Kaucký D., Wichterlová B., Gonsiorova O.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 5406 (2002).
13. Feuerstein M., Lobo R. F.: Chem. Mater. 10, 2197 (1998).
14. Marra G. L., Fitch A. N., Zecchina A., Ricchiardi G., Salvalaggio M., Bordiga S., Lamberti C.: J. Phys. Chem., B 101, 10653 (1997).
15. Olson D. H., Khosrovani N., Peters A. W., Toby B. H.: J. Phys. Chem., B 104, 4844 (2000).
16. Lamberti C., Bordiga S., Salvalaggio M., Spoto G., Zecchina A., Geobaldo F., Vlaic G., Bellatreccia M.: J. Phys. Chem., B 101, 344 (1997).
17. Dědeček J., Sobalík Z., Tvarůžková Z., Kaucký D., Wichterlová B.: J. Phys. Chem. 99, 16327 (1995).
18. Savitz S., Myers A. L., Gorte R. J.: Microporous Mesoporous Mater. 37, 33 (2000).
19. Rep M., Palomares A. E., Eder-Mirth G., van Ommen J. G., Rosch N., Lercher J. A.: J. Phys. Chem., B 104, 8624 (2000).
20. Sanchez-Sanchez M., Blasco T.: Chem. Commun. 2000, 491.
21. Sanchez-Sanchez M., Blasco T., Rey F.: Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 4529 (1999).
22. Xamena F., Zecchina A.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1978 (2002).
23. Sanchez-Sanchez M., Blasco T.: J. Am. Chem. Soc. 124, 3443 (2002).
24. Davidová M., Nachtigall P.: Chem. Listy 96, 870 (2002).
25. Sauer J., Sierka M.: J. Comput. Chem. 21, 1470 (2000).
26. Becke A. D.: J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
27. Lee C. T., Yang W. T., Parr R. G.: Phys. Rev. B: Condens. Matter 37, 785 (1988).

J. Kučera and P. Nachtigall (*Centre of Complex Molecular Systems and Biomolecules, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Pyrrole as a Probe Molecule for Characterization of Alkali-Metal-Exchanged ZSM-5: A Combination of a Theoretical and Experimental Study**

The pyrrole interaction with alkali metal ions in ZSM-5 was investigated by IR spectroscopy. The interpretation of the IR spectra at low pyrrole coverages is offered based on the theoretical investigation of this system by the QM-pot method. Two peaks corresponding to N-H stretching vibrations observed experimentally (~ 90 and $\sim 200\text{ cm}^{-1}$, red-shifted compared with gaseous pyrrole) are due to the formation of H-bonds between the pyrrole N-H and framework oxygen atoms of Si-O-Si and Si-O-Al sequences. A very good agreement between experimental and theoretical results was achieved.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

ZAKONCENTROVÁNÍ TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK Z VOD MIKROEXTRAKCÍ NA TUHOU FÁZI A STANOVENÍ METODOU PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE

ANDREA NOVOTNÁ-RYCHTECKÁ
a JAN LENÍČEK

Zdravotní ústav se sídlem v Ústí nad Labem, Moskevská 15,
400 01 Ústí nad Labem
e-mail: ARychtecka@seznam.cz

Došlo 4.9.02, přepracováno 19.5.03, přijato 3.6.03.

Klíčová slova: SPME, volatilní látky, plynová chromatografie, head space

Úvod

Obsah polutantů v pitných vodách je regulován vyhláškou Ministerstva zdravotnictví ČR 376/2000 Sb.¹ Mezi sledované organické látky patří především aromatické a halogenované uhlovodíky, pesticidní látky a další. V posledních letech se pro extrakci organických látek využívá mikroextrakce na tuhou fázi – SPME, kterou vyvinul Janusz Pawliszyn s kolegy na University of Waterloo v Ontariu v Kanadě². Základním principem této metody je rovnovážná extrakce analytů z matrice malým množstvím tuhé fáze umístěným na povrchu křemenného vlákna. Analyty jsou poté desorbovány v prostoru injektoru použitého chromatografického systému.

SPME je experimentálně nenáročná, rychlá, relativně levná bezrozpouštědlová technika zakoncentrování analytu. Použití této techniky umožnilo řešit mnoho analytických problémů³ např. v oblasti analýzy potravin⁴, vod^{5–8}, ovzduší^{9–11} i biologických materiálů¹².

Z hygienického hlediska jsou významnou skupinou kontaminantů těkavé organické látky (VOC). Pro jejich extrakci je dnes komerčně dostupných několik vláken, která se liší druhem a tloušťkou extrakční fáze. Použití našla především vlákna s poly(dimethylsiloxanem) (PDMS)¹³ a pro stopové koncentrace analytů vlákno Carboxen/PDMS¹⁴.

PDMS patří mezi homogenní polymery, u kterých jsou analyty sorbovány mechanismem absorpce. Vlákno s PDMS bylo použito např. při stanovení těkavých chlorovaných uhlovodíků ve vodě^{15,16}, vod kontaminovaných benziny¹⁷, substituovaných benzenů ve vodě¹⁸ a sledování vlivu huminových kyselin na extrakci těkavých látek¹⁹.

Carboxen je porézní syntetický uhlíkový materiál, který je rozptýlen ve vrstvě PDMS a u něhož převažujícím mechanismem zakoncentrování analytu je adsorpce. Vlákno Carboxen/PDMS bylo stanoveno např. 55 těkavých látek ve vodě předepsaných metodou EPA 524.2 (cit.²⁰).

Těkavé látky je možno extrahovat přímou extrakcí^{13,16,18,20},

kdy je vlákno ponořeno do vody nebo je vlákno umístěno v plynné fázi nad roztokem (head space), kde se ustavuje rovnováha mezi vodní a parní fází a mezi parní fází a vláknem. Pro urychlení difuzních procesů je vzorek zpravidla míchán. Metoda analýzy parního prostoru (head space) byla využita např. při stanovení halogenovaných uhlovodíků^{21,22} a málo těkavých organických chlorovaných kontaminantů²³.

Sorbované množství je v třífázovém systému dáno vztahem (1)

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + K_{hs} \times V_h + V_s} \quad (1)$$

kde n – absorbované množství, C_0 – počáteční koncentrace analytu v matrici, V_f , V_h , V_s – objemy jednotlivých fází, f – vlákno, h – plyn, s – roztok, K_{fs} – distribuční konstanta vlákno/roztok, K_{hs} – distribuční konstanta plyn/roztok. Při analýze parního prostoru hraje významnou roli distribuční konstanta K_{hs} , pro kterou platí vztah (2)

$$K_{hs} = K_{fs} / K_{fh} \quad (2)$$

kde K_{fh} je distribuční konstanta vlákno/plyn. Pro zředěné roztoky lze K_{hs} nahradit bezrozměrnou Henryho konstantou (3)

$$K' = K_H / RT = K_{hs} \quad (3)$$

kde K_H je Henryho konstanta, R je plynová konstanta a T je teplota. Při přímé extrakci s nulovým parním prostorem $V_h = 0$ rovnice (1) přejde na vztah (4)

$$n = \frac{K_{fs} \times V_f \times V_s \times C_0}{K_{fs} \times V_f + V_s} \quad (4)$$

Při vzorkování dostatečně velkých objemů kapalné fáze platí, že $V_s > K_{fs} \times V_f$ a rovnicí (4) lze upravit na vztah (5)

$$n = K_{fs} \times V_f \times C_0 \quad (5)$$

Absorbované množství n je přímo úměrné koncentraci analytu C_0 v analyzované matrici a závisí na druhu použitého sorbentu K_{fs} a jeho objemu V_f .

Vlákna lze tedy použít pro extrakci jak z kapalné, tak z plynné fáze.

Extrakce těkavých látek z parního prostoru má několik výhod: dosažení rovnováhy je mnohem rychlejší oproti přímé extrakci a neuplatní se efekt matrice²⁴.

Sorbované množství analytu a tím analytický výsledek může ovlivnit celá řada faktorů, které je pro požadovanou metodu nutno optimalizovat, jako jsou teplota a doba sorpce, objemy jednotlivých fází, míchání apod.

Cílem práce bylo vypracovat SPME metodu pro stanovení těkavých aromatických a halogenovaných uhlovodíků ve vodách, určit meze detekce, opakovatelnost a zhodnotit tak mož-

nost využití detektorů plameno-ionizačního (FID) a elektro-
nového záchytu (ECD) a porovnat je s hmotnostním detekto-
rem (MSD).

Experimentální část

Chemikálie a zařízení

Byly používány standardní roztoky těkavých látek v me-
thanolu firmy Supelco – dibromchlormethan, dichlormethan,
vinylchlorid a standardní směsi těkavých halogenovaných
a aromatických uhlovodíků. Z těchto standardů byly příprave-
ny směsné kalibrační standardy v methanolu p.a. o koncentra-
cích 0,25 až 20 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (seznam analytů je v tabulce I).

SPME

K SPME extrakcím bylo používáno vlákno od firmy Su-
pelco se 75 μm stacionární fází poly(dimethylsiloxan)/Carbo-
xenTM (PDMS/Car) a vlákno se 100 μm fází poly(dimethylsi-
loxan) (PDMS). Před začátkem analýzy bylo každé SPME
vlákno nejprve vyžháno v GC injektoru při teplotě 280 °C.
Vialka o objemu 4 ml s magnetickým míchadlem byla na-
plněna 2,5 ml vody, pro kalibrace byla používána balená vo-

Tabulka I

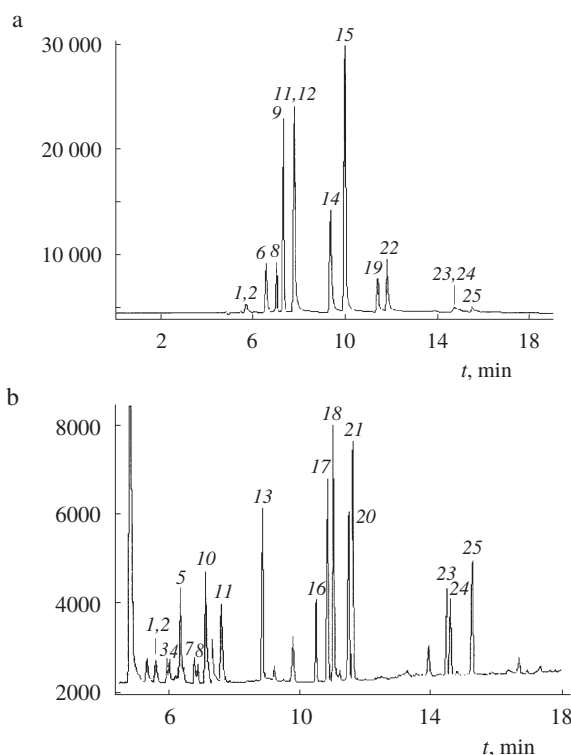
Sledované analyty a detektor použitý pro jejich stanovení

Analyt	Detektor	Charakteristické ionty pro MSD [<i>m/z</i>]
Vinylchlorid	MSD	62–64
1,1-Dichlorethen	ECD	61–96
Dichlormethan	ECD	84–49
(<i>E</i>)-1,2-Dichlorethen	FID	61–96
1,1-Dichlorethan	FID	63–65
(<i>Z</i>)-1,2-Dichlorethen	FID	61–96
Chloroform	ECD	83–85
1,2-Dichlorethan	FID	62–64
1,1,1-Trichlorethan	ECD	97–99
Tetrachlormethan	ECD	117–119
Benzen	FID	78
Trichlorethen	ECD	95–130
Bromdichlormethan	ECD	83–85
Toluen	FID	91–92
Dibromchlormethan	ECD	129–127
Tetrachlorethen	ECD	166–164
Chlorbenzen	FID	112–77
Ethylbenzen	FID	91–106
<i>m</i> - a <i>p</i> -Xylen	FID	91–106
Bromoform	ECD	173–175
Styren	FID	104–78
<i>o</i> -Xylen	FID	91–106
1,1,2,2-Tetrachlorethan	ECD	83–85
1,3-Dichlorbenzen	FID	146–148
1,4-Dichlorbenzen	FID	146–148
1,2-Dichlorbenzen	FID	146–148

da nesyčená CO₂. Methanolický roztok standardu o objemu
přesně 1 μl byl dávkován pod hladinu vody a vialka byla
ihned uzavřena a umístěna do stojanu s plotýnkou vyhřívanou
na 40 °C, čímž byl eliminován vliv teploty okolí. Vzorek byl
míchán magnetickým míchadlem při 600 ot. za min. Do par-
ního prostoru bylo vlákno zavedeno tak, aby bylo cca 2 mm
nad hladinou vody. Po extrakci bylo vlákno umístěno do
injektoru s děličem toku (splitless), kde byly analyty desor-
bovány při 260 °C po dobu 1 min. Pro uzavření vialky byla
používána septa firmy Supelco: silikonové potažené z obou
stran červeným teflonem (teflon/silikon/teflon), silikonové
potažené z jedné strany modrým teflonem (teflon/silikon) a neo-
prénové potažené teflonem (teflon/neopren), silikonové sep-
tum HP Solsept firmy HPST používané s hliníkovou fólií a bez
ní a teflonové septum firmy Waters.

Chromatografická analýza

a) Analýzy byly prováděny na plynovém chromatografu HP
5890 s plameno-ionizačním detektorem a detektorem elektro-
nového záchytu a s kolonou SPB 1 – 60 m \times 0,32 mm \times 1,0 μm .



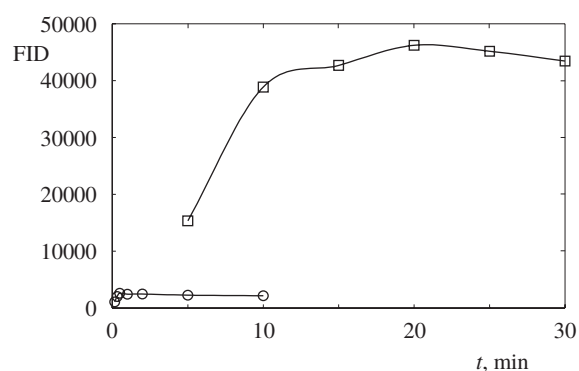
Obr. 1. Chromatografická separace analytů po zakoncentrování
z vody na PDMS/Carboxen; kolona SPB 1 – 60 m \times 0,32 mm \times
1,0 μm , eluát z kolony detegován paralelně detektory ECD (a) a FID (b);
chromatografické podmínky viz text, koncentrace jednotlivých ana-
lytů 2 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; 1 – 1,1-dichlorethen, 2 – dichlormethan, 3 – (*E*)-1,2-
-dichlorethen, 4 – 1,1-dichlorethan, 5 – (*Z*)-1,2-dichlorethen, 6 – chlo-
roform, 7 – 1,2-dichlorethan, 8 – 1,1,1-trichlorethan, 9 – tetrachlor-
methan, 10 – benzen, 11 – trichlorethen, 12 – bromdichlormethan,
13 – toluen, 14 – dibromchlormethan, 15 – tetrachlorethen, 16 –
chlorbenzen, 17 – ethylbenzen, 18 – *m*- a *p*-xylen, 19 – bromoform,
20 – styren, 21 – xylen, 22 – 1,1,2,2-tetrachlorethan, 23 – 1,3-dichlor-
benzen, 24 – 1,4-dichlorbenzen, 25 – 1,2-dichlorbenzen

Pro lepší chromatografickou separaci byla před kolonou předřazena křemenná kapilára bez stacionární fáze – 2,5 m × 0,53 μm. Jako nosný plyn bylo použito helium s lineární rychlostí 30,3 cm.s⁻¹ při 35 °C. K dělení eluátu z kolony do detektorů byl použit OSS ventil (SGE) dělicí tok v poměru přibližně 1:10 pro ECD a FID. Použitý teplotní program byl: 35 °C – 0,2 min – 20 °C.min⁻¹ – 90 °C – 6 °C.min⁻¹ – 180 °C – 3 min. Chromatografické spektrum stanovovaných analytů je na obr. 1.

b) Dalším používaným přístrojem byl plynový chromatograf HP 5810 s hmotnostním detektorem MSD 5971, s kolonou DB-VRX – 60 m × 0,32 mm × 3,0 μm a s předřazenou křemennou kapilárou bez stacionární fáze – 2,5 m × 0,53 μm. Jako nosný plyn bylo použito helium s lineární rychlostí 23,5 cm.s⁻¹ při 35 °C. Použitý teplotní program: 35 °C – 3 min – 8 °C.min⁻¹ – 210 °C – 5 min. Podmínky na hmotnostním detektoru: teplota detektoru 280 °C a ionizace nárazem elektronů 70 eV, režim SIM. Charakteristické ionty pro jednotlivé analyty jsou uvedeny v tabulce I.

Výsledky a diskuse

V první fázi validace analytického postupu byly proměřeny závislosti sorbovaného množství jednotlivých analytů na čase. Je patrné, že k ustavení rovnováhy došlo u vlákna



Obr. 2. Závislosti sorpce toluenu na čase; □ PDMS/Car 75 μm, ○ PDMS 100 μm, koncentrace toluenu ve vodě 4 μg.l⁻¹, podmínky SPME viz text

se stacionární fází poly(dimethylsiloxan) (100 μm) již po 2 min, zatímco doba ustavení rovnováhy při použití vlákna PDMS/ Carboxen byla 20 min. Průběh časové sorpce toluenu při použití jednotlivých vláken je na obr. 2. Vzhledem k tomu, že sorbovaná množství analytů byla při použití vlákna PDMS minimálně o řád menší, bylo pro analytický postup

Tabulka II

Parametry metod pro stanovení sledovaných látek, počet stanovení 8

Analyt	Detekční limit ^a			Mez stanovitelnosti ^a			RSD [%]		
	FID	ECD	MSD	FID	ECD	MSD	FID	ECD	MSD
Vinylchlorid	–	–	0,06	–	–	0,18	–	–	17,9
1,1-Dichlorethen	–	0,08	0,05	–	0,25	0,15	–	6,2	14,6
Dichlormethan	–	–	0,02	–	–	0,07	–	–	7,1
(E)-1,2-Dichlorethen	0,11	–	0,01	0,36	–	0,04	9,0	–	4,3
1,1-Dichlorethan	0,15	–	0,01	0,48	–	0,03	12,1	–	3,4
(Z)-1,2-Dichlorethen	0,17	–	0,01	0,56	–	0,04	13,9	–	3,7
Chloroform	–	0,09	0,01	–	0,31	0,02	–	7,7	2,1
1,2-Dichlorethan	0,16	–	0,03	0,53	–	0,09	13,2	–	9,2
1,1,1-Trichlorethan	0,11	0,08	0,03	0,35	0,27	0,09	8,8	6,7	8,9
Tetrachlormethan	–	0,11	0,01	–	0,35	0,03	–	8,8	2,7
Benzen	0,07	–	0,01	0,23	–	0,01	5,7	–	1,0
Trichlorethen	–	0,08	0,01	–	0,27	0,03	–	6,7	3,0
Bromdichlormethan	–	–	0,01	–	–	0,04	–	–	3,7
Toluen	0,09	–	0,01	0,31	–	0,02	7,7	–	1,5
Dibromchlormethan	–	0,11	0,01	–	0,37	0,03	–	9,2	2,7
Tetrachlorethen	–	0,08	0,01	–	0,27	0,04	–	6,7	4,2
Chlorbenzen	0,10	–	0,01	0,33	–	0,04	8,2	–	4,4
Etylbenzen	0,09	–	0,01	0,30	–	0,04	7,5	–	4,4
m- a p-Xylen	0,10	–	0,01	0,32	–	0,04	8,0	–	4,0
Bromoform	–	0,15	0,04	–	0,50	0,13	–	12,6	12,8
Styren	0,11	–	0,02	0,35	–	0,06	8,7	–	5,7
o-Xylen	0,09	–	0,01	0,31	–	0,03	7,8	–	3,5
1,1,2,2-Tetrachlorethan	–	0,14	0,01	–	0,46	0,04	–	11,6	2,5
1,3-Dichlorbenzen	0,11	–	0,02	0,37	–	0,06	9,3	–	6,4
1,4-Dichlorbenzen	0,12	–	0,02	0,38	–	0,08	9,5	–	7,8
1,2-Dichlorbenzen	0,12	–	0,01	0,39	–	0,04	9,8	–	4,3

^a v μg.l⁻¹

stanovení těkavých látek ve vodách používáno vlákno s Carboxenem.

Carboxen patří do řady porézních syntetických uhlíkových materiálů majících charakteristické tvary pórů, které úplně prostupují částice a jsou rovnoměrně rozdělené ve všech velikostech mikro (2–20 Å), mezo (20–500 Å) a makro (nad 500 Å). Mikropóry tvoří účinné uhlíkové molekulové síto ideální pro extrakci malých molekul. Pro tento druh vlákna dosud nebyl teoreticky popsán mechanismus sorpce, předpokládá se především adsorpce v mikropórech. Jelikož adsorpce je kompetitivní proces, může přítomnost jiných sloučenin ovlivnit extrahované množství analytu. Sorbované množství analytu A vláknem v přítomnosti sloučeniny B je dáno vztahem (6) (cit.²⁵)

$$n = \frac{n_{\max} \times K_A \times C_A}{1 + K_A \times C_A + K_B \times C_B} \quad (6)$$

kde n je adsorbované množství, K_A a K_B jsou adsorpční rovnovážné konstanty, C_A a C_B jsou počáteční koncentrace analytů a n_{\max} maximálně adsorbovatelné množství složky A.

Byly proměřeny kalibrační křivky v rozsahu koncentrací od 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ do 8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody. Hodnoty regresních koeficientů R^2 se pohybovaly pro jednotlivé analyty při použití FID v rozsahu 0,9895–0,9985, při použití ECD 0,9928–0,9990 a při stanovení pomocí MSD 0,9823–0,9995.

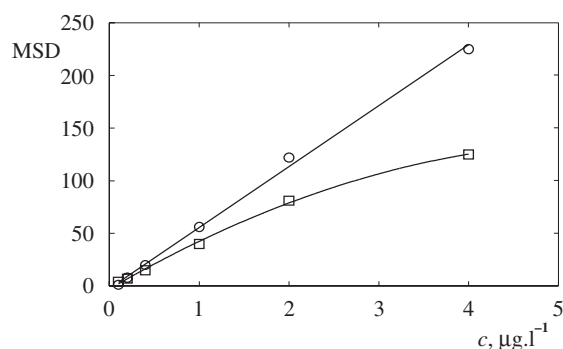
Meze detekce X_{DL} , meze stanovitelnosti X_{MS} a relativní směrodatné odchylky RSD byly vypočteny na základě analýz osmi vzorků vod o koncentraci jednotlivých analytů 0,1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody pro detektor MS a 0,4 $\mu\text{g.l}^{-1}$ vody při použití detektorů FI a EC. Pro výpočty byly použity vztahy $X_{\text{DL}} = t \times s$ a $X_{\text{MS}} = 10 \times s$, kde t je hodnota koeficientu Studentova rozdělení pro daný počet stanovení a s je výběrová směrodatná odchylka. Hodnoty pro jednotlivé analyty jsou v tabulce II.

Relativní směrodatné odchylky RSD byly zjištěny i na koncentrační hladině 8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pro FID v rozmezí 0,8–3 %, pro ECD 3,2–4,3 % a pro MSD v rozmezí 4,9–11,9 %.

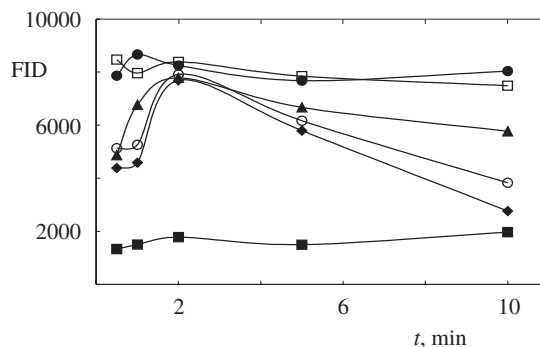
Vinylchlorid nelze na normou požadovaných hladinách 0,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ detekovat plameno-ionizačním detektorem ani detektorem elektronového záhytu. Rozptýl naměřených dat při použití MSD byl podstatně vyšší než u ostatních analytů (RSD 17,9 %), pravděpodobně vzhledem k vysoké těkavosti vinylchloridu a tedy problémům s tím spojených při manipulaci s methanolicými kalibračními roztoky. Při proměření kalibrační křivky byl navíc pozorován vliv ostatních analytů ve směsi na jeho sorpci. Při použití samotného vinylchloridu byla prokázána lineární závislost na koncentraci s regresním koeficientem R^2 0,9974. Pokud byla prováděna kalibrace standardním roztokem směsi VOC, byla získána nelineární závislost vlivem kompetiční sorpce ostatních analytů (viz obr. 3). Analytické parametry vinylchloridu uvedené v tabulce II byly získány na základě analýz směšného standardu a nutno je proto považovat za orientační.

Sorbované množství vinylchloridu je závislé na analyzované matici a pro stanovení nelze doporučit vnější kalibraci, vhodnější se jeví metoda standardního přídatku.

Důležitým faktorem, který může mít značný vliv na stanovení těkavých látek ve vodách, jsou septa použitá k uzavření vialek. Vzhledem k tomu, že celkové množství analytů v analyzovaném objemu vzorku vody je řádově v ng, může i minimální sorpce ovlivnit stanovení. Byly provedeny pokusy se 6



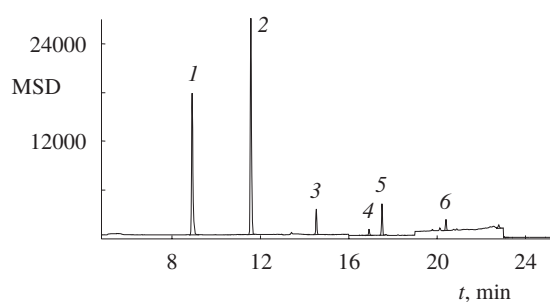
Obr. 3. Vliv kompetice na kalibrační závislost vinylchloridu; ○ roztok vinylchloridu v methanolu přidávaný do vody; $y_1 = 57,825x - 2,1757$, $R^2 = 0,9974$, □ roztok vinylchloridu a směsi VOC v methanolu přidávaný do vody; $y_2 = -4,4125x^2 + 49,704x - 2,8552$, $R^2 = 0,09986$



Obr. 4. Časová závislost sorpce toluenu na vlákno PDMS za použití různých typů sept: ● teflon/silikon/teflon, □ teflon/silikon, ▲ teflon/neopren, ○ septum HP Solsept potažené hliníkovou fólií, ◆ teflonové septum firmy Waters, ■ septum HP Solsept, koncentrace toluenu ve vodě 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$

druhy sept za použití vlákna s PDMS, u kterého se velice rychle ustaví rovnováha a lze poměrně snadno zjistit případné koncentrační změny analyzované matrice. Z proměřených časových závislostí je zřejmé, že při použití sept s teflonovým povrchem (teflon/silikon/teflon a teflon/silikon firmy Supelco) zůstávalo sorbované množství analytů na vlákno po ustavení rovnováhy nezávislé na době sorpce, takže tato septa jsou pro zakoncentrování mikroextrakci vhodná. Nejvyšší ztráty analytů byly při použití silikonového septa Solsept. Ani předřazení hliníkové fólie plně nezabránilo sorpci a nalezené množství analytů bylo po 10 minutách menší oproti septům kombinovaných s teflonem. Teflonové septum Waters bylo bez silikonové vrstvy a je pravděpodobně, že došlo k úniku analytů proraženým otvorem (obr. 4).

Vícenásobné použití sept nelze doporučit; při analýze vody s koncentrací 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ VOC bylo použito neporušené septum teflon/silikon/teflon a dále septum jednou až pětkrát propíchnuté. Byl pozorován pokles sorbovaného množství v závislosti na počtu použití, přičemž při pětkrát propíchnutém septu bylo zjištěno pouze 60 % počátečního množství jednotlivých analytů.



Obr. 5. GC-MS chromatogram vodovodní vody po převaření; kolona DB VRX – 60 m × 0,32 mm × 3 μm, chromatografické podmínky viz text, 1 – dichlormethan (7,6 μg.l⁻¹), 2 – chloroform (4 μg.l⁻¹), 3 – bromdichlormethan (0,6 μg.l⁻¹), 4 – toluen (0,03 μg.l⁻¹), 5 – dibromchlormethan (0,5 μg.l⁻¹), 6 – bromoform (0,2 μg.l⁻¹)

SPME metoda byla použita pro stanovení VOC ve vodovodní vodě upravené chlorací v srpnu 2002 krátce po záplavách. Vzhledem k možné bakteriální kontaminaci byl hygienickou službou v té době vydán příkaz chlorovat pitnou vodu tak, aby u spotřebitele byla minimální koncentrace chloru 0,2 μg.l⁻¹. V rozvodné síti v Ústí nad Labem převažuje voda z přehradní nádrže Fláje v Krušných horách s vyšším obsahem huminových kyselin. Důsledkem chlorace bylo, že ve vodovodní vodě byly stanoveny vysoké koncentrace halogenovaných uhlovodíků: chloroform 72 μg.l⁻¹, bromdichlormethan 9 μg.l⁻¹, dibromchlormethan 5,4 μg.l⁻¹ a bromoform 2,3 μg.l⁻¹. Tatáž voda po převaření v rychlovarné konvici obsahovala halogenované uhlovodíky na podstatně nižších koncentračních hladinách: chloroform 4 μg.l⁻¹, bromdichlormethan 0,6 μg.l⁻¹, dibromchlormethan 0,5 μg.l⁻¹ a bromoform 0,2 μg.l⁻¹ (obr. 5).

Závěr

Koncentrace mikroextrakcí v parním prostoru (SPME head space) v kombinaci s GC ECD-FID a GC-MS je vhodná analytická metoda pro stanovení těkavých aromatických a halogenovaných uhlovodíků ve vodách. Pro kvantitativní analýzu lze použít kombinaci plameno-ionizačního detektoru a detektoru elektronového záchytu. Dosahované meze detekce jsou na hladinách 10⁻¹ μg.l⁻¹ vody. Při použití hmotnostního detektoru lze analyty prokázat na koncentračních hladinách 10⁻² μg.l⁻¹. Hodnoty RSD u většiny analytů nepřekročí 10 %.

Děkujeme paní RNDr. Daně Procházkové, CSc. a firmě Sigma-Aldrich za poskytnutí vzorků sept.

LITERATURA

- Zákon č. 376/2000 Sb. Požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly. Sbírka zákonů 2000, částka 103, str. 4879.
- Pawliszyn J.: *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. Wiley-VCH, New York 1997.
- Pawliszyn J.: *Applications of Solid Phase Microextraction*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.
- Hawthorne S. B., Miller D. J.: *J. Chromatogr.* 603, 185 (1992).
- Tuduri L., Desauziers V., Fanlo J. L.: *J. Chromatogr. Sci.* 39, 521 (2001).
- Moens L., De Smaele T., Dams R., Van Den Broeck P., Sandra P.: *Anal. Chem.* 69, 1604 (1997).
- Doong R., Chang S., Sun Y.: *J. Chromatogr.*, A 879, 177 (2000).
- Batlle R., Sánchez C., Nerín C.: *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* 84, 431 (2001).
- Koziel J.A., Pawliszyn J.: *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51, 173 (2001).
- Sampedro M. C., Martín O., López de Armentia C., Goicolea M. A., Rodríguez E., Gómez de Balugera Z., Costa-Moreira J., Barrio R. J.: *J. Chromatogr.*, A 893, 347 (2000).
- Gorlo D., Wolska L., Zygmunt B., Namiesnik J.: *Talanta* 44, 1543 (1997).
- Andreoli R., Manini P., Bergamaschi E., Brustolin A., Mutti A.: *Chromatographia* 50, 167 (1999).
- Santos F. J., Galceran M. T., Fraisse D.: *J. Chromatogr.*, A 742, 181 (1996).
- Sigma-Aldrich: *SPME – Mikroextrakce tuhofází příprava vzorku v jednom kroku*. Sigma-Aldrich, Praha 2002.
- Chai M., Arthur C. L., Pawliszyn J.: *Analyst* 118, 1501 (1993).
- Arthur C. L., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 15, 741 (1992).
- Langenfeld J. J., Hawthorne S. B., Miller D. J.: *Anal. Chem.* 68, 144 (1996).
- Potter D. W., Pawliszyn J.: *J. Chromatogr.* 625, 247 (1992).
- Dewulf J., Van Langenhove H., Everaert M.: *J. Chromatogr.*, A 761, 205 (1997).
- Bocchini P., Andalo Ch., Bonfiglioli D., Galletti G.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13, 2133 (1999).
- Nilsson T., Pelusio F., Montanarell L., Larsen B., Facchetti S., Madse J. O.: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18, 617 (1995).
- Janda V., Vídén I.: *Chem. Listy* 92, 751 (1998).
- Page B. D., Lacroix G.: *J. Chromatogr.*, A 757, 173 (1997).
- Górecki T., Pawliszyn J.: *Analyst* 122, 1079 (1997).
- Górecki T. v knize: *Applications of Solid Phase Microextraction* (Pawliszyn J., ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.

A. Novotná-Rychtecká and J. Leníček (*Health Institute, Ústí nad Labem, Czech Republic*): **Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography**

A solid-phase microextraction procedure has been developed for the determination of volatile organic compounds in water. Head-space extracted samples were analysed by gas chromatography with flame ionisation or electron capture detection and by mass spectrometry. The Carboxen/PDMS fiber was shown to have high affinity to selected aromatic and chlorinated compounds. The method showed good linearity between 0.1 μg.l⁻¹ and 8 μg.l⁻¹ with regression coefficients ranging from 0.9823 to 0.9995; the precision was from 1.0 to 17.9 %. The effect of septum used in head-space extraction was also investigated.

PŘÍPRAVA BENZONITRILU DEHYDRACÍ BENZAMIDU OXIDEM FOSFOREČNÝM V MIKROVLNNÉM PROSTŘEDÍ

JANA ŠAULIOVÁ A ROMAN ZMIJA

*Katedra chemie, Pedagogická fakulta Univerzity Jana Evangelisty Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
e-mail: sauliova @pf.ujep.cz*

Došlo 4.11.02, přepracováno 3.6.03, přijato 18.7.03.

Klíčová slova: benzonitril, benzamid, dehydratace, mikrovlnný ohřev

Úvod

Benzonitril byl z benzamidu připraven v malém množství již v roce 1832 termickým rozkladem par benzamidu vedených skleněnou trubicí rozpálenou do červena¹. V 19. století byl ještě získán opakovanou destilací benzoátu amonného (resp. za přítomnosti $ZnCl_2$)², dehydrací benzamidu oxidem fosforečným³, sulfidem fosforečným⁴, chloridem fosforečným⁵, fosgenem, bromidem fosforečným a fosforitým⁶, chloridem fosforitým⁷ a páleným vápnem⁸. Autoři těchto prvních dehydrací většinou neuváděli bližší podmínky ani výtěžky.

Na počátku 20. století byla dehydratace benzamidu uskutečněna fosgenem za přítomnosti pyridinu⁹, dále chloridem fosforylu v pyridinu¹⁰ a také oxidem fosforečným (v poměru 1,4 mol P_2O_5 / 1 mol amidu; bližší podmínky opět nebyly uvedeny)¹¹. V roce 1916 byly publikovány pyrogenní dehydratace, při kterých byl roztavený benzamid přikapáván na kontaktní materiál (oxid hlinitý, pemzu, sklo, písek, grafit) zahřátý na vysokou teplotu (výtěžky benzonitrilu byly 54–68 % v závislosti na použitém materiálu)¹². Ve stejném roce byl benzonitril získán ve výtěžku 90 % vedením par benzamidu do trubice naplněné prískem zahřátým na 425 °C (cit.¹³). K tomuto typu reakcí patří i zahřívání kyseliny benzoové a amoniaku za přítomnosti oxidu hlinitého na 400 °C (cit.¹⁴). Při teplotě 180 °C byl benzamid také dehydratován působením ketenu (konverze 70 %) (cit.¹⁵) a při 295 °C směsí chloridu hlinitého a chloridu sodného¹⁶.

V polovině minulého století byl publikován výtěžek dehydratace benzamidu oxidem fosforečným v závislosti na molárním poměru P_2O_5 a benzamidu; při poměru 1 : 3 byl 48 % a při poměru 2 : 3 byl 72 % (cit.¹⁷). Ve stejné době byla provedena dehydratace benzamidu také tosylchloridem¹⁸, kyselinou amidosírovou¹⁹ a její amonnou solí²⁰. Působením tosylchloridu na benzamid v přítomnosti pyridinu byl pak benzonitril získán ve výtěžku 76 % (cit.²¹), působením thionylchloridu ve výtěžku 80 % (cit.²²) a dehydrací komplexem vzniklým z thionylchloridu a amoniaku v suchém benzenu (za zvýšeného tlaku, při 325 °C) ve výtěžku 57 % (cit.²³). Vysoké výtěžky (89 %) poskytla dehydratace benzamidu působením chlormethyliden(dimethyl)amoniumchloridu (tj. Vilsmeierova činidla z di-

methylformamidu a oxalylchloridu)²⁴ nebo obdobná dehydratace směsí dimethylformamidu a kyanurchloridu (80 %) (cit.²⁵). Pro srovnání s našimi experimenty byla zajímavá dehydratace benzamidu obohaceného uhlíkem ¹³C (v amidové skupině) oxidem fosforečným (v poměru 1,24 mol amidu / 1 mol P_2O_5) při 200 °C za mírně sníženého tlaku. Benzonitril, který v průběhu reakční doby (7 h) destiloval z reakční směsi, byl získán ve výtěžku 88 % (cit.²⁶).

V devadesátých letech 20. století byla s vysokou konverzí (97 %) uskutečněna dehydratace benzamidu trimethylsilyl-polyfosfátem v inertní atmosféře argonu při teplotě 50 °C (cit.²⁷), dále s konverzí 85 % působením vodného roztoku hydroxidu sodného na benzamid rozpuštěný v chloroformu (za přítomnosti triethylaminu jako katalyzátoru fázového přenosu)²⁸, potom působením oxidu fosforečného na minerálním nosiči (Merck – SICAPENT®) v roztoku toluenu, xylenu nebo 1,2-dimethoxyethanu (s max. konverzí 50 %) (cit.²⁹) nebo účinkem trichloroacetylchloridu za přítomnosti triethylaminu v dichlormethanu s konverzí 90 % (cit.³⁰) nebo také směsí oxidu fosforečného, triethylaminu a trimethylsilyltosylátu³¹.

Na konci 20. století byl benzonitril získán ve výtěžku 48 % působením dichlor(methyl)ceru na benzamid při teplotách –78 °C až 0 °C (cit.³²), ve výtěžcích 86–90 %, dehydrací dibutylstanniumoxidem za varu v toluenu nebo xylenu^{33,34} a ve výtěžku 89 % působením 2-chlor-1,3-dimethyl-4,5-dihydroimidazolium-chloridu za přítomnosti triethylaminu a kyseliny trifluoroctové v 1,2-dichlorethanu při teplotách 20 °C (cit.³⁵).

I když způsobů dehydratace karboxamidů na nitrily je velmi mnoho, v řadě případů je klasická metoda využívající oxid fosforečný stále výhodná. Její nevýhodou jsou vedlejší rozkladné reakce, kterými bývá doprovázena při dlouhodobějším zahřívání za vysokých teplot (např. 200–220 °C)³⁶.

V devadesátých letech 20. století byl zjištěn významný vliv mikrovlnného pole na rychlost a selektivitu některých reakcí organických sloučenin^{37,38}. Od té doby prudce vzrostlo množství publikací z oblasti mikrovlnné chemie a s nimi také počet známých organických syntéz aktivovaných mikrovlnami. Příklady reakcí, u kterých se příznivě uplatnil vliv mikrovlnného prostředí, můžeme nalézt v přehledných referátech^{39,40} nebo v monografiích^{41,42}. Zatímco v roce 1995 byla publikována hydrolyza fenylacetonnitrilu a 2,3-difenylpropan-nitrilu na příslušný amid s využitím mikrovlnného ohřevu⁴³, dehydratace amidů karboxylových kyselin na nitrily v mikrovlnném prostředí doposud popsána nebyla. Zaměřili jsme se proto na dehydrataci benzamidu účinkem oxidu fosforečného v mikrovlnném prostředí a její srovnání s dehydratací provedenou klasickým ohřevem.

Experimentální část

Pro reakce v mikrovlnném prostředí byl používán mikrovlnný reaktor MREOS polské výroby (Plazmatronika S.A.). Pokusy, při kterých byl dosažen nejvyšší výtěžek benzonitrilu s použitím mikrovlnného a s použitím klasického ohřevu, jsou uvedeny podrobněji. Při použití klasického ohřevu je uveden i další postup, při kterém byl získán kromě benzonitrilu i významný podíl 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazinu. Výsledky dalších experimentů jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I
Dehydratace benzamidu oxidem fosforečným

Číslo pokusu	Ohřev	Výchozí množství benzamidu [g]	PM ^a	Reakční doba ^b [min]	Výtěžek benzonitrilu ^c	
					[g]	[%]
1	MW ^d	6,0	1,13	1,5	3,58	70,1
2	MW	12,1	1,00	1,2	6,63	64,4
3 ^e	MW	6,2	1,01	1,0	3,34	64,3
4	MW	6,1	0,67	2,5	4,60	87,5
5	MW	12,1	0,50	2,0	9,30	90,2
6 ^f	MW	6,0	0,49	1,5	4,56	88,5
7	MW	6,2	0,51	2,0	4,60	87,5
8 ^e	MW	6,1	0,53	1,1	4,46	84,9
9	MW	6,1	0,35	3,5	3,15	60,7
10	klas. ^g	12,1	0,50	5,0	4,80	46,0
11	klas.	12,1	0,50	60,0	7,10	68,9
12	klas.	12,1	0,50	120,0	6,90	66,9
13	klas.	6,3	1,04	90,0	7,00	67,9

^a PM – molární poměr P₂O₅/benzamid; ^b reakce byly ukončeny 30 s po dosažení varu reakční směsi, ^c benzonitril po destilaci (obsah podle GC min. 99,5 %), ^d MW – mikrovlnný; ^e reakční směs byla předem částečně roztavena v olejové lázni při teplotě 125–135 °C, ^f k benzamidu byla před rozetřením přidána voda (1–1,5 % na hmotnost amidu), ^g klas. – klasický

Dehydratace benzamidu v mikrovlnném prostředí

Směs 12,1 g (0,1 mol) jemně rozetřeného benzamidu a 7,1 g (0,05 mol) oxidu fosforečného byla důkladně promíchána ve 100 ml baňce a zahřívána pod zpětným chladičem v mikrovlnném reaktoru (max. výkon 600 W) po dobu 1–3,5 minuty. Při pokusech bylo třeba umístit baňku 2 cm nad dno reaktoru, aby nedocházelo ke snížení výtěžku v důsledku nižší intenzity mikrovlnného pole u dna reaktoru. Směs se nejprve částečně roztavila a reakce byla ukončena 30 s po tom, co vzniklý benzonitril začal vřít. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl kapalný podíl oddělen dekantací (složení podle GC: 96,9 % benzonitrilu, 1,8 % kyseliny benzoové, 1,3 % benzamidu) a jeho destilací bylo získáno 9,3 g benzonitrilu (90,2 % teorie, b.v. 72 °C / 2,4 kPa), čistota byla sledována plynovou chromatografií (obsah benzonitrilu 99,7 %).

Tuhý zbytek po dekantaci surového produktu byl suspenzován ve vodě, nerozpuštěný podíl byl odfiltrován, promyt vodou a po vysušení identifikován pomocí GC jako výchozí benzamid (b.t. 125–130 °C).

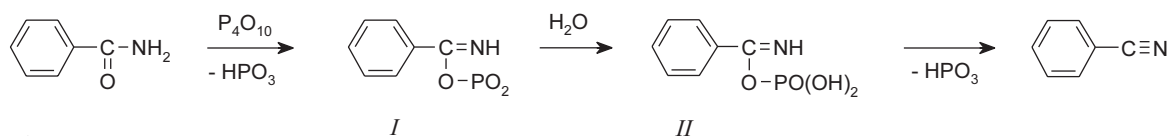


Schéma 1

Dehydratace benzamidu klasickým ohřevem

Směs 12,1 g (0,1 mol) jemně rozetřeného benzamidu a 7,1 g (0,05 mol) oxidu fosforečného byla zahřívána pod zpětným chladičem opatřeným chlorkalciovým uzávěrem na olejové lázni. Při teplotě lázně 150–180 °C se směs roztavila a dále byla 1 h udržována při teplotě 190–200 °C. Po ochlazení byl kapalný podíl oddělen dekantací (složení podle GC: 97,6 % benzonitrilu, 2,2 % benzamidu a 0,2 % kyseliny benzoové) a jeho destilací bylo získáno čistého 7,3 g benzonitrilu (68,9 % teorie, b.v. 72 °C / 2,4 kPa). Z tuhého zbytku byly odstraněny složky rozpustné ve vodě a následně podíly rozpustné za horka v ethanolu a v benzenu.

Z ethanolickeho roztoku po ochlazení vykristalizoval výchozí benzamid (0,35 g, b.t. 130–132 °C). Z benzenového roztoku bylo odpařením získáno 0,3 g látky o b.t. 238 °C, která byla pomocí IČ, UV, NMR a hmotnostní spektroskopii identifikována jako 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazin (cit.⁴⁴ udává b.t. 232–235 °C)

Poznámka: Pro získání většího množství 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazinu byla provedena obdobným způsobem reakce 0,3 mol benzamidu s oxidem fosforečným (0,375 mol) s reakční dobou prodlouženou na 8 h. Kapalný podíl byl dekantován (12,8 g) a jeho destilací bylo získáno 12,3 g (39,9 %) benzonitrilu (b.v. 86 °C / 3,3 kPa). Tuhý podíl po dekantaci byl rozložen 150 ml směsí vody a ledu, nerozpuštěný podíl byl odfiltrován (20 g, teplota tání 190–205 °C) a krystalizován z benzenu za přítomnosti karborafinu (výtěžek 9,5 g (30,7 %), b.t. 238 °C).

Výsledky a diskuse

Pro dehydrataci benzamidu na benzonitril v mikrovlnném prostředí jsme zvolili metodu využívající oxid fosforečný, který absorbuje mikrovlnné záření. Tato metoda v klasickém provedení zůstává pro dehydrataci karboxamidů stále užitečnou pro svou jednoduchost, snadnou dostupnost činidla a snadnou izolaci produktu. Reakce byla provedena bez rozpouštědla, což nejen zjednodušuje izolaci produktu, ale je zřejmě příznivé i z hlediska využití mikrovlnného prostředí. Z literatury je známo, že při použití polárních rozpouštědel, která silně absorbují mikrovlnné záření, dochází k určitému „zastínění“ absorpce reaktantů rozpouštědlem a urychlení reakce nebývá tak výrazné⁴⁵. Současné zkušenosti také ukazují, že vyšší urychlení reakce je možné očekávat u polárních mechanismů, kdy polarita roste při přechodu od základního k tranzitnímu stavu a kromě tepelných se uplatňují i specifické efekty⁴¹. Při reakci benzamidu s oxidem fosforečným lze předpokládat vzrůst polarity vzhledem k tomu, že pravděpodobnými meziproducty jsou přechodně vzniklé smíšené imidoanhydridy typu I nebo II. Celý pochod zjednodušeně znázorňuje schéma 1.

Použití mikrovlnného prostředí při dehydrataci benzamidu vedlo k výraznému zkrácení reakční doby. Při pokusech jsme nejprve zvolili molární poměr oxid fosforečný : benzamid vyšší než 1 (poměr běžně používaný při klasických postupech), který jsme postupně snižovali. V případech, kdy byl tento poměr 1 nebo vyšší, docházelo k výraznému tmavnutí reakční směsi v důsledku rozkladných reakcí vyvolaných lokálním přehřátím a v některých případech došlo i k jiskření s rizikem vzniku požáru. Přítomnost malého množství vlhkosti v benzamidu (1–1,5 hm.%) nebo předběžné roztavení směsi vedlo k omezení lokálních přehřátí. K výraznému omezení rozkladných reakcí došlo pak při dalším snížení podílu oxidu fosforečného. Získaný surový produkt obsahoval kromě benzonitrilu a malého množství benzamidu (0,2–3 %) také malé množství kyseliny benzoové (0,2–2,5 %). Obě látky lze snadno oddělit destilací. Nejvyšší výtěžky benzonitrilu (90 %) byly dosaženy při molárních poměrech oxidu fosforečného a benzamidu 0,5–0,67 : 1 a reakčních dobách 1,5– 2,5 min. Reakce byly ukončeny cca 30 s po tom, co začala reakční směs viditelně vřít. Tato doba při reprodukci jednotlivých pokusů kolísala v rozmezí 1 min, zřejmě podle homogenity prostředí a obsahu vlhkosti (závislé na kvalitě použitého oxidu fosforečného, na rychlosti jeho navážení apod.). Prodloužením reakční doby se v surovém produktu zvyšoval podíl kyseliny benzoové, případně reakční směs ztmavla.

Pro srovnání jsme provedli i několik dehydratací benzamidu klasickým ohřevem, teplotu jsme zvolili tak, aby odpovídala teplotě varu benzonitrilu, tj. teplotě, která byla dosažena v mikrovlnném prostředí. Nejvyšší výtěžek benzonitrilu byl dosažen po reakční době 1 h (69 %). U pokusů s klasickým ohřevem jsme současně zjistili vznik další látky, kterou jsme získali ve větším množství při dlouhodobějším pokusu s vyšším podílem oxidu fosforečného. Vedlejší produkt byl identifikován elementární a UV-spektrální analýzou jako 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazin a vznikl zřejmě následnou kondenzační reakcí benzonitrilu. Trimerizace benzonitrilu za vysokých teplot, jak působením kyselých (např. kyseliny sírové⁴⁴), tak i bazických činidel (např. cyklohexylaminu⁴⁶) nebo dokonce i bez nich⁴⁷ je mnohokrát popsána v literatuře.

Závěr

Použití mikrovlnného ohřevu při dehydrataci benzamidu oxidem fosforečným vedlo k výraznému urychlení reakce. Dehydratace v mikrovlnném prostředí byly provedeny při různých poměrech benzamidu a oxidu fosforečného, během krátkých reakčních dob (1–2,5 min) s nejvyšším výtěžkem 90 % benzonitrilu. Při reakcích byl zaznamenán i vznik malého množství kyseliny benzoové. Pro srovnání byly provedeny obdobným způsobem také dehydratace benzamidu klasickým ohřevem. Nejvyšší výtěžek benzonitrilu (69 %) byl dosažen po reakční době 1 h. U reakcí s klasickým ohřevem byl zjištěn vznik vedlejšího produktu, který byl identifikován jako 2,4,6-trifenyl-1,3,5-triazin.

Uvedená práce byla vykonána díky podpoře Fondu rozvoje vysokých škol a firmy Diagnostika s.r.o. Ústí nad Labem. Za provedení GC analýz bychom chtěli poděkovat Mgr. J. Škodovi z PF UJEP.

LITERATURA

1. Wöhler F., Liebig J.: Justus Liebigs Ann. Chem. 3, 239 (1832).
2. Buckton G. B., Hofmann A. W.: Justus Liebigs Ann. Chem. 100, 155 (1856).
3. Dumas J., Malaguti F., Leblanc F.: C. R. Acad. Sci. 25, 474 (1847).
4. Henry L.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2, 307 (1869).
5. Henke W.: Justus Liebigs Ann. Chem. 106, 276 (1858).
6. Gerhard C.: *Traité de chimie organique*, sv. 4, str. 762. Paris 1856.
7. Lachman A.: Am. Chem. J. 18, 606 (1896).
8. Anschütz R., Schultz G.: Justus Liebigs Ann. Chem. 196, 48 (1879).
9. Einhorn A., Melter C.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 3649 (1902).
10. Freundler M.: Bull. Soc. Chim. Fr. 9, 738 (1911).
11. Tingle J. B.: Am. Chem. J. 35, 87 (1906).
12. Boehner R. S., Andrew C. E.: J. Am. Chem. Soc. 38, 2504 (1916).
13. Boehner R. S., Ward A. L.: J. Am. Chem. Soc.: 38, 2506 (1916).
14. Houben J., Fischer W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 339 (1933).
15. Rice F. O., Greenberg J., Waters E. Ch., Vollharth R. E.: J. Am. Chem. Soc. 56, 1760 (1934).
16. Norris J. F., Klemka A. J.: J. Am. Chem. Soc. 62, 1433 (1940).
17. Bascuñán A. M.: Rev. Quim. Farm. (Chile) 35, 15 (1945); Chem. Abstr. 40, 2782 (1946).
18. Gwan Y. S.: J. Indian Chem. Soc. 18, 164 (1941).
19. Kiršanov A. V., Zolotov Z. M.: Ž. Obšč. Chim. 20, 284 (1950).
20. Boivin J. L.: Can. J. Res., Sect. B 28, 671 (1950).
21. Stephens C. R., Bianco E. J., Pilgrim F. J.: J. Am. Chem. Soc. 76, 1701 (1954).
22. Krynitsky J., Carhart H. W.: *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, str. 436. Wiley, New York 1963.
23. Gagnon P. E., Boivin J. R., Dickson J. H.: Can. J. Chem. 37, 520 (1959).
24. Bargar, T. M., Riley, C. M.: Synth. Commun. 10, 479, (1980).
25. Olah G. A., Narang S. C., Fung A. P., Gupta B., Balaram G.: *Synthesis 1980*, 657.
26. Uchiyama T., Toshiyasu Y., Nakamura Y., Miwa T., Kawaguchi S.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 181 (1981).
27. Yokoyama M., Yoshida S., Imamoto, T.: *Synthesis 1982*, 591.
28. Schroth W., Kluge H., Frach R., Hodek W., Schaedler H. D.: J. Prakt. Chem. 325, 787 (1983).
29. Kaiser D. A., Kaye P. T., Pillay L., Ross G. H. P.: Synth. Commun. 14, 883 (1984).
30. Saednya A.: *Synthesis 1985*, 184.
31. Rao C. S., Rambabu M., Srinivasan P. S.: Synth. Commun. 19, 1431 (1989).
32. Calderwood D. J., Davies R. V., Rafferty P., Twigger H. L., Whelan M.: *Tetrahedron Lett.* 38, 1241 (1997).
33. Bose D. S., Jayalakshmi B., Goud P. R.: *Synthesis 1999*, 1724.
34. Bose D. S., Jayalakshmi B.: *J. Org. Chem.* 64, 1713 (1999).

35. Isobe T., Ishikawa T.: *J. Org. Chem.* 64, 6984 (1999).
36. Kent R. E., McElvain S. M.: *Org. Synth., Coll. Vol. III*, str. 493. Wiley, New York 1955.
37. Gedye R. N., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rouselt J.: *Tetrahedron Lett.* 27, 279 (1986).
38. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M.: *Tetrahedron Lett.* 27, 4945 (1986).
39. Toma Š.: *Chem. Listy* 87, 627 (1993).
40. Perreux L., Loupy A.: *Tetrahedron* 57, 9199 (2001).
41. Kingston H. M., Haswell S. J. (Eds.): *Microwave-Enhanced Chemistry*. American Chemical Society, Washington 1997.
42. Loupy A. (Ed.): *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim 2002.
43. Barbry D., Pasquier C., Faven C.: *Synth. Commun.* 25, 3007 (1995).
44. Krafft : *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, 2390 (1890).
45. Loupy A., Petit A., Hamelin J., Texier- Boulet F., Jacquault P., Mathé D.: *Synthesis* 1998, 1213.
46. Xu Far, Sun Jian-Hua, Yan Hai-Bin, Shen Qi: *Synth. Commun.* 30, 1017 (2000).
47. Kurbatova A. S., Kurbatov J. V.: *Žur. Org. Chim.* 33, 1120 (1997).

J. Šauliová and R. Zmija (*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*): **Preparation of Benzonitrile by Dehydration of Benzamide with Phosphorus Pentoxide in Microwave Medium**

Dehydration of benzamide to benzonitrile with phosphorus pentoxide in a microwave reactor for 1–2.5 min gave high yields (90 %) of benzonitrile. Microwave heating led to a significant acceleration of the reaction compared with classic heating.

MERKUROSLUFÁTOVÁ REFERENTNÍ ELEKTRODA NA ZÁKLADĚ STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGAMY**BOGDAN YOSYPCHUK a LADISLAV NOVOTNÝ***Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
e-mail: josypchuk@jh-inst.cas.cz*

Došlo 4.11.02, přepracováno 2.6.03, přijato 26.6.03.

Klíčová slova: merkurosulfátová referentní elektroda, stříbrná pevná amalgama, voltametrie, potenciometrie

Úvod

Nezbytnou součástí polarografického, voltametrického a potenciometrického uspořádání tvoří referentní (srovnávací) elektroda (RE). Mezi hlavní požadavky na RE patří prakticky konstantní potenciál této elektrody nezávislý na vkládaném polarizačním napětí, tedy aby referentní elektroda byla nepolarizovatelná.

Dříve byla v polarografii často jako RE používána vrstva rtuti na dně polarografické nádoby, spojená s elektrickým obvodem přes platinový kontakt¹. V tomto jednoduchém uspořádání vyhovuje však tato elektroda zmíněnému požadavku konstantnosti potenciálu jen částečně. Její potenciál se totiž může měnit i o několik desítek milivoltů už během záznamu polarografické křivky a navíc závisí výrazně na složení analyzovaného roztoku. Tak např., obsahuje-li analyzovaný roztok pouze sírany, je potenciál RE asi o 200 mV pozitivnější než v přítomnosti chloridových iontů¹. U RE tohoto typu je navíc společnou nevýhodou to, že kov RE může chemicky reagovat s komponentami měřeného roztoku, a tím nepříznivě měnit jeho složení. Jinou možností je např. použití rotující platinové elektrody ponořené do koncentrovaného roztoku látky (směsi látek) s oxidačními nebo redukčními vlastnostmi; takto lze získat RE s potenciály v rozsahu +0,1 až +1,6 V (vůči normální vodíkové elektrodě)(cit.²). Mezi další příklady referentních elektrod prvního druhu patří též amalgamové elektrody; popsáno bylo kupříkladu použití amalgamovaného stříbrného plíšku³, amalgamovaného zlatého drátku⁴, amalgamovaného palladia, mědi či niklu², kadmiové kapalné amalgamy^{5,6} aj.

Mezi nejpoužívanější referentní elektrody druhého druhu patří kalomelová (Hg | Hg₂Cl₂, KCl ||), argentchloridová (Ag | AgCl, KCl ||) a merkurosulfátová (Hg | Hg₂SO₄, K₂SO₄ ||) elektroda; jejich potenciály lze jak známo měnit koncentrací příslušného vnitřního roztoku. Pro jejich oddělení od analyzovaného roztoku bývají užívány obvykle membrány, skleněné frity nebo solné můstky. Takové RE jsou prakticky nepolarizovatelné, jejich potenciál je nezávislý na složení analyzovaného roztoku i na přítomnosti oxidačních či povrchově aktivních látek¹.

Ve zvláštních případech mohou být použity i jiné než výše uvedené referentní elektrody. Například pro elektrolytické vylučování alkalických kovů byla využita RE tvořená povrchově amalgamovaným zlatým drátkem ponořeným do roztoku dimethylformamidu, obsahujícího 0,015 M-Hg(OCOCH₃)₂

a 0,1 M-NaI (cit.⁷); pro práci v nevodných prostředích se osvědčily grafitové srovnávací elektrody s grafitovou tyčinkou ponořenou přímo do polarografovaného roztoku¹; měření v methanolických roztocích bylo prováděno s upravenou argentchloridovou referentní elektrodou⁸; pro měření v roztavných fluoridech (až do teploty 800 °C) (cit.⁹) sloužil grafitový válec pokrytý pyrolytickým nitridem boru, představující tělo Ni | Ni(II) nebo Ag | Ag(I) referentních elektrod. Jako RE v amperometrických senzorech byl použit platinový drátek modifikovaný filmem polypyrrolu, dopovaným [Fe(CN)₆]³⁻ (cit.¹⁰); skelný uhlík s filmem polypyrrolu obsahujícím rtuť a chlorid rtuťný sloužil jako referentní elektroda v práci¹¹; na principu argentchloridové elektrody byla navržena RE pro voltametrická měření *in-situ* v jezerních vodách, necitlivá ke změnám tlaku¹². I z neúplného přehledu používaných RE lze usuzovat, že je toto téma stále aktuální.

Cílem našeho výzkumu byla otázka náhrady kapalné rtuti v merkurosulfátové elektrodě pevnou stříbrnou amalgamou a studium vlastností a chování takto připravené referentní elektrody.

Experimentální část**Reagencie**

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema Brno). Pro přípravu roztoků byla použita voda redestilovaná v křemenné aparatuře.

Aparatura

Pro voltametrická měření byl využit počítačový Eco-Tribo Polarograf PC-ETP (Polaro-Sensors, Praha) v režimu diferenční pulzní voltametrie (DPV), při výšce pulzu 50 mV, šířce pulzu 100 ms a rychlosti nárůstu potenciálu 20 mV.s⁻¹. Potenciál nasycené merkurosulfátové referentní elektrody na bázi stříbrné pevné amalgamy (SMSE-AgSA) byl sledován digitálním milivoltmetrem V560 (Meratronik, Varšava). Pracovní elektrodou pro voltametrická měření byla rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgamová elektroda (m-AgSAE) o průměru disku 0,54 mm, jejíž příprava a popis aplikace jsou uvedené v práci¹³. Jako referentní sloužila nasycená kalomelová elektroda (SCE), vůči níž jsou vztaženy všechny hodnoty potenciálů. Pomocnou elektrodu tvořil Pt drátek o průměru 1,0 mm a délce 7 mm. Vzdušný kyslík byl z roztoků odstraňován probubláním dusíkem. Měření probíhala při laboratorní teplotě.

Postup přípravy navržené referentní elektrody

Sloupec stříbrné pevné amalgamy s platinovým drátkem v horní části byl připraven amalgamací stříbrného prášku způsobem popsáním v článku¹⁴. Pro tvarování sloupce sloužila skleněná trubička 2 cm dlouhá o vnitřním průměru 2 mm. Po ztuhnutí amalgamy byla trubička opatrně rozbita, k platinovému drátku 3 (viz obr. 1) byl připájen výstupní izolovaný vodič 1 a horní část sloupce pevné amalgamy 4 byla zalepena do menší trubičky 7. Po ztuhnutí lepidla byl prostor kolem pevné amalgamy zaplněn vlhkou pastou 5, připravenou v por-

celánové misce rozetřením a homogenizací síranu rtuťného s několika kapkami nasyceného roztoku K_2SO_4 . Potom byl dolní otvor trubičky 7 ucpán zátkou 8 z filtračního papíru. Tato konstrukce může být podle potřeby vlepna do větší trubičky 9, jejíž dolní část je opatřena porézní hmotou 10. Pro měření ve většině roztoků se jako nejvhodnější jevila porézní hmota Vycor (Bioanalytical Systems Inc., West Lafayette, USA; <http://www.bioanalytical.com>), velmi pomalu propouštějící vnitřní roztok 6 (nasycený K_2SO_4); trubička 7 mohla být tak do tohoto roztoku ponořena jen svou dolní částí.

Takto připravená nasycená merkurosulfátová referenční elektroda se stříbrnou pevnou amalgamou byla porovnáována s klasickou nasycenou kalomelovou elektrodou.

Výsledky a diskuse

V souvislosti se studiem pevných amalgamových elektrod¹⁴⁻¹⁷ a voltametro-potenciometrického senzoru^{18,19} jsme navrhli referenční elektrody druhého druhu na základě pevné amalgamy stříbra. Chování a vlastnosti nasycené kalomelové elektrody s pevnou amalgamou stříbra (SCE-AgSA) byly popsány jinde²⁰. Obr. 1 ilustruje konstrukci nasycené merkurosulfátové referenční elektrody obsahující stříbrnou pevnou amalgamu. Z obr. 1 je patrné, že tato RE se liší od klasické nasycené merkurosulfátové referenční elektrody (SMSE) především právě náhradou kapalně rtuťnou pevnou amalgamou stříbra. I když je ve skutečnosti pevná amalgama slitinou stříbra se rtutí, při anodické oxidaci tohoto materiálu se uvolňují ionty $Hg(I)$. Proto je pevná amalgama stříbra (stejně jako kovová rtuť v SMSE a SCE), zapojená v elektrolytickém obvodu jako anoda, zdrojem rtuťných iontů. Navržená RE by tedy měla mít vlastnosti shodné či téměř shodné s SMSE.

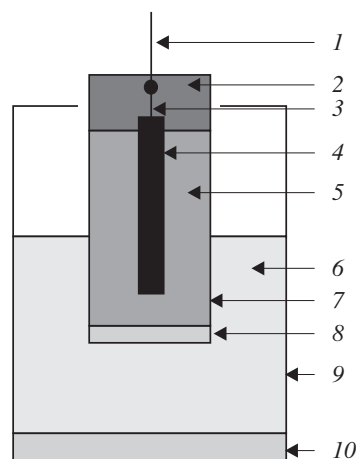
Dlouhodobá stabilita potenciálu SMSE - AgSA

Dlouhodobá stabilita potenciálu SMSE-AgSA byla testována průběžným porovnáváním jejího potenciálu vůči SCE. V průběhu několika měsíců byl v nepravidelných intervalech (přibližně jednou denně) srovnáván potenciál testované SMSE-AgSA s SCE. Obě elektrody byly přitom ponořeny do 0,2 M-KCl, potenciál SMSE-AgSA byl vůči SCE měřen digitálním milivoltmetrem s přesností na 0,1 mV (SMSE-AgSA byla připojena ke konektoru minus). Měření probíhala při pokojové teplotě bez termostátování, což mohlo mít určitý vliv na rozptýlení získaných dat. V souladu s předpoklady měla testovaná SMSE-AgSA potenciál velmi blízký potenciálu klasické SMSE: $E = +395,8 \pm 0,13$ mV ($SD = 0,54$ mV; $N = 64$) (v literatuře²¹ se uvádí $E_{SMSE} = +400$ mV versus SCE při teplotě 25 °C).

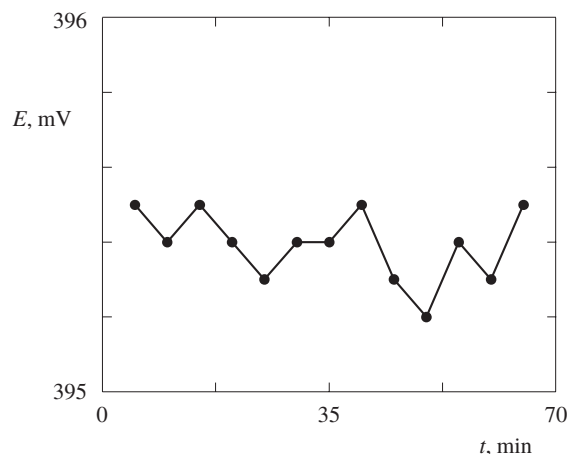
Krátkodobá stabilita potenciálu SMSE - AgSA

Podmínky experimentu byly i v tomto případě stejné jako v předchozím odstavci. Měření potenciálu SMSE-AgSA však bylo prováděno každých 5 min v průběhu jedné hodiny. Na obr. 2 je zobrazeno kolísání potenciálu testované RE ($E = +395,4 \pm 0,06$ mV; $SD = 0,10$ mV; $N = 13$).

Na základě provedených experimentů lze konstatovat, že



Obr. 1. Konstrukce merkurosulfátové referenční elektrody na základě stříbrné pevné amalgamy; 1 – výstupní izolovaný vodič; 2 – epoxidová pryskyřice; 3 – platinový drátek; 4 – sloupec pevné amalgamy; 5 – pasta Hg_2SO_4 ; 6 – nasycený roztok K_2SO_4 ; 7 – malá trubička; 8 – porézní hmota (vata, filtrační papír, skleněná fritra apod.); 9 – velká trubička; 10 – porézní hmota (skleněná fritra, Vycor)

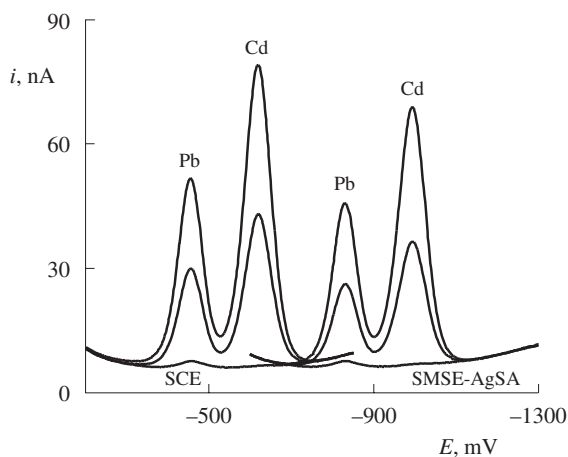


Obr. 2. Kolísání potenciálu SMSE-AgSA během jedné hodiny; experimentální podmínky: elektrolyt: 0,2 M-KCl; SMSE-AgSA byla připojena ke konektoru minus digitálního milivoltmetru a SCE ke konektoru plus; měření potenciálu SMSE-AgSA vůči SCE bylo opakováno každých 5 minut

navržená RE vykazuje dobrou stabilitu potenciálu jak v dlouhodobém, tak i v krátkodobém měřítku. Jeho kolísání se pohybuje v rozmezí menším než 1 mV a může být způsobeno nejen samotnou elektrodou, ale i změnou okolní teploty, popř. též nestabilitou potenciálu SCE, vůči níž byla měření prováděna.

Využití SMSE - AgSA pro voltametrová měření

V polarografických a voltametrových měřeních se merkurosulfátová referenční elektroda používá obvykle v těch

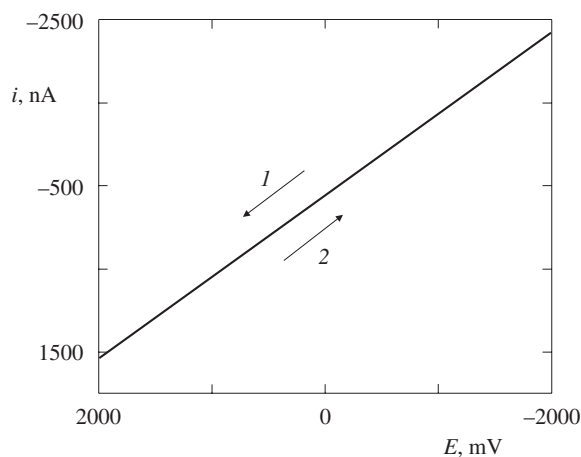


Obr. 3. Voltamogramy olova a kadmia získané na m-AgSAE při použití SCE a SMSE-AgSA; experimentální podmínky: DPV; základní elektrolyt 0,2 M octanový pufr, pH 4,8; $E_{acSCE} = -1000$ mV; $E_{acSMSE-AgSA} = -1400$ mV; $t_{ac} = 60$ s v míchaném roztoku; regenerace m-AgSAE po dobu 30 s automaticky před každým měřením; koncentrace iontů kovů: 0, 50 a 100 ppb.

případech, kdy je v měřeném roztoku nežádoucí přítomnost chloridových iontů vytékajících z kalomelové nebo argentchloridové elektrody. Možnost uplatnění SMSE-AgSA pro voltametrická měření byla vyzkoušena na případu stanovení olova a kadmia. Byla při tom snaha provádět měření tak, aby podmínky pro obě referenční elektrody (SMSE-AgSA a SCE) byly shodné. Do základního elektrolytu v polarografické nádobce byla ponořena trubička 9 (viz obr. 1), která byla opatřena v dolní části porézni hmotou Vycor a zaplněna nasyceným roztokem K_2SO_4 . Do tohoto roztoku byla ponořena menší trubička 7 obsahující sloupec pevné amalgamy 4 a pastu síranu rtuťného 5. Konstrukce SCE také zahrnovala obdobnou trubičku 9. Voltamogramy na obr. 3 byly získány následovně: nejdříve byla provedena veškerá měření s nasycenou kalomelovou elektrodou a po nastavení parametrů měření pro SMSE-AgSA a výměně základního elektrolytu byla pak celá série křivek zopakována se zmíněnou SMSE-AgSA. Jak je patrné z obr. 3, voltamogramy získané pomocí SCE a SMSE-AgSA jsou si podobné co do průběhu, i když jsou vzájemně posunuté o již zmíněný rozdíl potenciálů těchto dvou RE. Poněkud menší výšky píků kadmia a olova při aplikaci SMSE-AgSA lze přisoudit odlišnostem v celkové konstrukci použitých referenčních elektrod obou typů a jejich různému elektrickému odporu. Je zřejmé, že SMSE-AgSA může v případě voltametrie zcela a bez jakéhokoliv přepočítávání hodnot potenciálů nahradit SMSE; to je důležité pro porovnávání dnešních výsledků s výsledky dosaženými za použití SMSE dříve.

Odolnost SMSE-AgSA vůči polarizaci

Jak bylo zmíněno, hlavním požadavkem kladeným na referenční elektrody je jejich nepolarizovatelnost. Odolnost SMSE-AgSA vůči polarizaci byla vyzkoušena následujícím postupem: pro záznam cyklického voltamogramu zobrazeného na obr. 4 byla SMSE-AgSA zapojena jako pracovní elek-



Obr. 4. Cyklický voltamogram (prakticky Ohmův zákon) získaný při zapojení SMSE-AgSA jako pracovní elektrody a SCE jako referenční; experimentální podmínky: základní elektrolyt 0,2 M-KCl; $v = 20$ mV \cdot s⁻¹; dvouelektrodové uspořádání; křivka 1: $E_{in} = -2000$ mV; $E_{fin} = +2000$ mV; křivka 2: $E_{in} = +2000$ mV; $E_{fin} = -2000$ mV

troda a velkoplošná nasycená kalomelová elektroda (průměr vrstvy kovové rtuti 2 cm) jako referenční; analyzátor byl přepnutý do dvouelektrodového pracovního režimu. Záznam cyklického voltamogramu probíhal od -2000 mV do $+2000$ mV a zpět do -2000 mV. Kvůli velkému proudu (jednotky mA) protékajícímu elektrochemickým obvodem byl do SMSE-AgSA sériově zapojen odpor o hodnotě 1 M Ω . Tvar cyklického voltamogramu (viz obr. 4) získaného za shora uvedených podmínek nasvědčuje tomu, že i při značně velkém proudu se žádná z použitých elektrod nepolarizuje.

Závěr

Většina polarografických a voltametrických experimentů byla dříve prováděna s využitím SCE, v menší míře pak s SMSE. Během desetiletí se tyto elektrody osvědčily jako velmi spolehlivé a současně i jednoduše připravitelné. V poslední době klesá objem výroby kalomelových a merkurosulátových referenčních elektrod a většinou jsou dodávány elektrody argentchloridové. Je zřejmé, že příčina tohoto trendu tkví v údajné toxicitě kovové rtuti. Podle naší zkušenosti může však argentchloridová elektroda někdy náhle a z nejištěných příčin změnit svůj potenciál, a to i o 60 mV. Z tohoto důvodu používáme sami téměř výhradně SCE a v posledním období i SCE-AgSA či SMSE-AgSA. Navržené RE na bázi netoxické stříbrné pevné amalgamy mohou být aplikovány tam, kde je práce s kapalnou rtuť zakázána nebo nežádoucí (např. práce v terénu, v biologických laboratořích apod.). Po smísení stříbrného prášku se rtuť představuje amalgama pastu, která se dobře tvaruje (srov. přípravu zubní amalgamy). Těto vlastnosti lze využít např. pro přípravu referenčních elektrod i v miniaturizovaných čidlech.

Na základě uvedených dlouhodobých zkoušek a získaných výsledků lze SMSE-AgSA považovat za rovnocennou náhradu klasické SMSE. Vzhledem k prakticky stejnému potenciálu

obou RE odpadá nutnost jakýchkoliv přepočtů hodnot potenciálů při záměně jednoho typu RE za druhý a výsledky experimentů získané při použití SMSE-AgSA se tudíž mohou přímo porovnávat s výsledky získanými při měřeních s SMSE.

V současné době jsou testovány též referentní elektrody na základě pevné amalgamy stříbra s cílem náhrady kovové rtuti v merkurojodidové a v merkurooxidové ($\text{Hg} \mid \text{HgO}$, $\text{NaOH} \parallel$) elektrodě. Souběžně s tím běží i pokusy s referentními elektrodami na bázi pevných amalgam mědi, kadmia, bismutu a jiných kovů. Popsané principy umožňují rovněž přípravu RE se zvolenou hodnotou potenciálu. Výsledky tohoto výzkumu budou předmětem dalších sdělení.

Autoři děkují za finanční podporu grantu č. 101/02/U111/CZ.

LITERATURA

- Heyrovský J., Zuman P.: *Úvod do praktické polarografie*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1964.
- Songina O. A.: *Amperometričeskoje (poljarometričeskoje) titrování*. Chimija, Moskva 1967.
- Skobets E. M., Kavetskiy N. S.: *Zavod. Lab.* 18, 39 (1952).
- Baranski A. S., Quon H.: *Anal. Chem.* 58, 407 (1986).
- Makaryeva S. P., Bezzubik Z. G., Proskurnin M. A.: *Zavod. Lab.* 13, 1347 (1947).
- Kolthoff I. M., Sambucetti C. J.: *Anal. Chim. Acta* 22, 253 (1960).
- Lu W., Baranski A. S.: *J. Electroanal. Chem.* 335, 105 (1992).
- Brossia C. S., Kelly R. G.: *Electrochim. Acta* 41, 2579 (1996).
- Kontoyannis C. G.: *Electrochim. Acta* 40, 2547 (1995).
- Gros P., Durliat H., Comtat M.: *Electrochim. Acta* 46, 643 (2000).
- Pickup N. L., Meng Lam, Milojevic D., Bi R. Y., Shapiro J. S., Wong D. K. Y.: *Polymer* 38, 2561 (1997).
- Jermann R., Tercier M-L., Buffle J.: *Anal. Chim. Acta* 229, 49 (1992).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 756 (2002).
- Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1138 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32, 141 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Talanta* 56, 971 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis* 14, 1739 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Chem. Listy* 96, 886 (2002).
- Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanalysis*, v tisku.
- Kolthoff I. M., Lingane J. J.: *Polarography*. Interscience Publishers, New York 1946.

B. Yosypchuk and L. Novotný (J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Mercurous Sulfate Reference Electrode Based on Solid Silver Amalgam

A reference saturated mercurous sulfate electrode based on the non-toxic solid silver amalgam (SMSE-AgSA) as a substitute of liquid mercury was described. Long-term as well as short-term tests confirmed the stability of the SMSE-AgSA potential for a period of several months ($E_{\text{SMSE-AgSA}} = +395.8 \pm 0.06$ mV vs. SCE; SD = 0.54 mV; N = 64). The voltammograms of lead and cadmium recorded against SMSE-AgSA or SCE were similar even though shifted along the E-axis. None of the electrodes was polarized to a significant extent in the potential range from -2000 mV to $+2000$ mV and under usual voltammetric currents. On the basis of the obtained results, SMSE-AgSA could be considered an equivalent substitute to the well-known mercurous sulfate electrode.

RECENZE

Výuka organického názvosloví podle nové příručky. Recenze s diskusí:

J. Fikr, J. Kahovec:

Názvosloví organické chemie

Nakladatelství Rubico, Olomouc 2002.

Příručka přichází na trh po tom, co vyšla novela názvosloví organických sloučenin*. Autoři příručky, středoškolský profesor a vědecký pracovník, se odvážně pustili do nesnadného úkolu přiblížit formální a málo oblíbenou stránku organické chemie čtenářům. V případě učebnice názvosloví platí ještě více obecná teze o didaktických dílech, že jejich kvalita nespočívá v tom, nakolik úplný soupis fakt obsahují, ale ve vhodném výběru látky a jejím podání takovým způsobem, aby látka byla čtenářům srozumitelná a navíc ještě studijně přitažlivá. Splnit tyto atributy je velmi obtížné zejména v oblasti organického názvosloví, které obsahuje bezpočet memorativních pojmů – triviálních názvů sloučenin. Podívejme se v další diskusi, jak se to autorům podařilo.

Co příručka obsahuje

Učebnice sestává ze dvou hlavních tematických částí, názvoslovné (147 stran) a testové (73 stran). Závěr učebnice tvoří tabulky názvů vybraných sloučenin z katalogu firmy Sigma-Aldrich, dále z americké učebnice organické chemie a jmenový rejstřík.

Názvoslovná část je rozdělena do následujících kapitol: 1. Názvosloví organické chemie, 2. Uhlovodíky, 3. Heterocyklické sloučeniny, 4. Organoprvkové sloučeniny, 5. Halogensloučeniny, 6. Dusíkaté deriváty uhlovodíků, 7. Kyslíkaté deriváty uhlovodíků, 8. Sírné deriváty uhlovodíků, 9. Sloučeniny obsahující fosfor, 10. Syntetické polymery, 11. Přehled názvosloví. Uspořádání kapitol je zpravidla takové, že v úvodu kapitol jsou charakterizovány popisované třídy sloučenin, následují pravidla pro pojmenování a potom příklady sloučenin v tabulkách, kterých je v názvoslovné části impozantních 150. Funkcionalizované sloučeniny jsou popisovány jako deriváty uhlovodíků. Tento dnes již poněkud zastaralý popis pocházející z 19. stol., odlišný od názvoslovné normy, zavedl autory několikrát do definičních potíží a chybné charakterizace např. karboxylové nebo nitrilové skupiny (viz níže). Těžkopádně jsou pak tímto způsobem charakterizovány aminy, hydroxylaminy, diazany, diazeny apod.

Vzorce sloučenin v probíraných třídách sloučenin jsou uspořádány do tabulek. Obvykle tabulky sestávají z několika sloupců, které zachycují výchozí základní hydrid nebo základní sloučeninu s charakteristickou skupinou, pak odvozenou třídu sloučenin a její názvy, resp. názvy od ní odvozených substituentů. Některé tabulky obsahují chemické rovnice s výchozími látkami a všemi produkty (tab. 78, 85, 86, 94, 97, 169).

V té souvislosti není jasné, proč autoři tyto chemické reakce považují pouze za formální odvození názvu produktu.

Výhodně se uplatnil dvoubarevný tisk. Jeho použitím se podařilo velmi přehledně odlišit jednotlivé složky názvů, zvýraznit ve vzorcích popisované substituenty nebo graficky znázornit vznik názvů z jednotlivých součástí. Tato technická vybava pomůže studentům snadněji pochopit tvorbu názvů a vyvarovat se při tom zbytečných chyb.

Testová část obsahuje dva velké testy. První test je na pojmenování čtyřuhlíkových sloučenin, které jsou zadány strukturními vzorci v počtu 91 struktur. Test nezahrnuje všechny třídy sloučenin probrané v názvoslovné části. Správné odpovědi jsou vyznačeny čísly správných názvů uvedených v následující tabulce 197. Zde mají být názvy seřazeny abecedně, v souladu se zásadami IUPAC, skutečnost je však jiná: Najdeme zde např. pořadí „2,4,6-triazaheptan – biacetyl“, „2,4,6-trioxaheptan – 2,4-dioxaheptan“ a další. Čtenář to nebude mít snadné.

Druhý test obsahuje 500 úloh a zahrnuje všechny probrané třídy sloučenin. Je postaven tak, že ke strukturnímu vzorci se nabízí 3–7 názvů (odpovědí) a čtenář má vybrat ty správné, které jsou označeny znaménky „+“ v krajním sloupci tabulky. Počet plusových znamének u správných názvů označuje název doporučený k častějšímu používání – a zde jsou to většinou názvy triviální, které je třeba se naučit z paměti. Z výukového hlediska je hodnotné, že u nesprávných názvů se vysvětluje, o jaký druh chyby v názvu jde.

Rozsah látky a komu je učebnice určena

Autoři v předmluvě vymezují, co učebnice poskytne středoškolákům, učitelům chemie na středních školách, vysokoškolákům i chemikům z praxe. Nejde tedy o učebnici pro střední školy, ale „Zařazením rozšiřujícího a náročného učiva se kniha stává vhodnou příručkou i pro vysokoškolské studium...“ (předmluva), tedy o učebnici pro více výukových úrovní. Není proto divu, že rozsah probírané látky několikanásobně překračuje obvyklý středoškolský rozsah.

Podle čeho si mají jednotlivé kategorie čtenářů „svou látku“ z příručky vybrat? Úroveň učiva, které je rozděleno do tří stupňů, označují svislé čáry na levé straně stran. Základní učivo pro gymnázia je bez označení a představuje ca. jednu třetinu obsahu. Jedna svislá čára označuje rozšiřující učivo pro ty, kteří se připravují na maturitní a přijímací zkoušku z chemie. Dvě svislé čáry označují tzv. „náročné učivo“. Bylo by na širokou diskusi, proč ta či ona sloučenina je zařazena do té či oné kategorie, např. proč selenofen, thiazol, 9H-purin, 2H-pyran, 4,4'-dichlorbifenyl jsou zařazeny mezi základní učivo a na druhé straně 2-methyl-4,6-dinitrofenol, jehož název

* Panico R., Powell W.H., Richer J.-C. (překlad Kahovec J., Liška F., Paleta O.): *Průvodce názvoslovím organických sloučenin podle IUPAC. Doporučení 1993*. Academia, Praha 2000.)

je logicky odvoditelný od fenolu, mezi učivo náročné nebo proč kyanáty a isokyanáty nejsou zařazeny mezi náročné učivo apod.

Problematický bude výběr látky pro přípravu na vysokoškolské (univerzitní) studium, protože i v tomto pohledu příručka vysoce překračuje obvykle požadovaný rozsah. Je pravdou, že na řadě fakult se vyžadují memorativní znalosti vzorců (struktur) podle triviálních názvů (např. napsat vzorec aminokyseliny, heterocyklu, sacharidu apod.). Na vysokých školách technického zaměření je důraz kladen na aplikace znalostí v obecné chemii, v chemických reakcích a stechiometrických výpočtech. Např. na VŠCHT se názvosloví podílí jen 20 % na přijímacím testu a v něm jsou zastoupeny nesystematické názvy nejvýše z 25 % (celkem jen 35 předem inzerovaných názvů včetně takových jako naftalen, xylen, glycerol, formaldehyd, aceton, kyselina mravenčí a octová, močovina), zatímco chemické reakce zaujímají ca 50 % bodového hodnocení.

Z vysokoškolského pohledu se příručka přibližuje s ohledem na počet probíraných tříd sloučenin a hloubky pohledu požadavkům vysokoškolského kurzu základní organické chemie. Má však několik „oken“ (např. stereochemie, přírodní látky), na druhé straně v oblasti sirných a organoprvkových sloučenin obvyklý rozsah překračuje.

Jak je příručka uspořádána

Příručka má „*naučit studenty čtivou a názornou formou porozumět souvislosti mezi názvy a strukturálními vzorci organických sloučenin*“. Toto přání může být těžko splněno. Názvosloví patří mezi tu nejméně zajímavou část chemie. Látka v příručce zahrnuje velký počet triviálních a semitriviálních názvů, a i když se autoři snažili o jejich přiblížení vysvětlováním původu slov, je třeba se je učit z paměti. Nevypovídají nic o logice vztahu struktury a názvu (např. adenin, alanin, anilin) nebo jsou v tomto směru dokonce matoucí (např. kyselina pikrová, kyselina barbiturová, kyselina močová – kdy nejde o karboxylové kyseliny). Je otázkou, zda je didakticky vhodné soustředit názvoslovnou látku do jednoho celku. Může to být výhodné z hlediska celkového přehledu, ale těžko z hlediska didaktického. Z toho důvodu bývají v učebnicích organické chemie základy názvosloví probírány na začátku výkladu chemie jednotlivých tříd sloučenin a s dalšími příklady se studenti seznamují přímo v chemických reakcích. Jde-li o systematické a semisystematické názvy, studenti poznávají na jedinou souvislost mezi strukturou, názvem a chemickými vlastnostmi, což je didakticky nevhodnější. Lze tedy o hravém přístupu středoškoláků k učení se názvosloví z příručky vážně pochybovat.

Příručka obsahuje v jednom celku látku pro několik úrovní výuky. Je to vhodné? Uvažujme s trochou nadsázky analogický případ, že by se vysokoškolské učebnice chemie, které prakticky vždy mají zahrnutou i středoškolskou látku, používaly na středních školách a středoškoláci by si vybírali z jednotlivých kapitol to, co je pro ně označeno. Byl by to vhodný didaktický přístup? Takový druh učebnic se zatím neujal.

Rozsah učebnice a postavení názvosloví v chemii

Názvosloví je pomocnou oblastí chemie, je to prostředek komunikace. Název sloučeniny nevyovídá nic o tom, jaké

reakce lze u dané sloučeniny očekávat. Nejdříve je třeba se naučit, kterým reakcím určité části molekul nebo charakteristické skupiny podléhají, a teprve potom je možno ze systematických názvů odvodit, která reaktivní místa molekula obsahuje. Porozumění chemickým vzorcům ve smyslu struktura – chemické reakce jako logický důsledek je nezbytně primární. V učebnicích organické chemie jsou výchozí složky chemických reakcí často zadávány formou (strukturních) vzorců bez názvů a rovněž u produktů nejsou názvy vyžadovány. Podobně je tomu v přijímacím testu na VŠCHT. Kdo porozumí řeči vzorců ve vztahu struktura–reaktivita, porozuměl chemii. Potřebuje k porozumění chemických vlastností názvosloví? – v principu nikoli. Představme si, že žák nebo i vysokoškolák, aniž by dokázal složitější vícečlennou sloučeninu pojmenovat, rozpozná v její struktuře dvojnou vazbu, aminový atom dusíku na spojení cyklů a esterovou skupinu připojenou k polycyklu; odvodí, že izolovaná dvojná vazba by mohla reagovat adičně, že silná protonová kyselina může protonovat aminový dusík za vzniku amoniové soli a že esterová skupina zřejmě podléhá hydrolyze. Co si lze přát více?

Výsledky přijímacích zkoušek na VŠCHT bohužel ukazují, že uchazeči mají nesrovnatelně lepší výsledky v názvosloví než v chemických reakcích. Z toho vyplývá, že středoškolská výuka upřednostňuje pomocnou stránku chemie – názvosloví, které v úlohách a cvičeních ve středoškolských učebnicích převažuje. Jádro chemie, tj. chemické reakce jako logický vztah struktury a jejich chemických vlastností, je odsunuto na vedlejší kolej. Kolik tedy z názvosloví učit, resp. kolik vyžadovat? Obecná odpověď zní – nezbytné minimum.

Tihnou Češi k akcentování formální stránky před obsahem? Zřejmě ano. Různé mezinárodní testy našich středoškoláků ukazují na preferenci memorativních znalostí před schopností poznatky aplikovat. Přehánění formálního popisu před tvůrčím přístupem v Česku je obsahem řady vtipů, např.: *Na mezinárodním sympoziu byla přednesena struktura nové chemické sloučeniny. V kuloárech Japonci živě diskutovali, k čemu by se dala prakticky využít, břitští vědci uvažovali nad reakčními mechanismy, kterými by mohla vzniknout, a česká skupina se dohadovala, jak sloučeninu správně pojmenovat.*

Vzniká zájem o chemii učení se názvosloví?

Chemikem v tom zásadním pojetí je ten, kdo „umí dělat molekuly“, tj. provádět chemické reakce a izolovat vzniklé sloučeniny. Je didaktickým omylem a scestným přístupem usuzovat, že „*Právě u tohoto hravého učení se vzorcům začíná ono „tiché rašení“ mladých chemiků.*“ (viz Předmluva). Stal se někdo chemikem tím, že se učil v mládí názvosloví? Pokud je nám známo o řadě chemiků, z kterých se stali významní představitelé chemie, ono „tiché rašení mladých chemiků“ začalo hravým prováděním pokusů.

Nelze rovněž souhlasit se zavádějícím slovním hodnocením výsledku názvoslovných testů v učebnici: „*máte talent pro chemii; chemii se nemusíte učit, protože jí rozumíte; při větších píli z vás budou dobří chemici*“ apod., protože není pravdivé. Didaktickým základem chemie jsou chemické reakce a pokusy. Pokud ze středoškolské výuky zmizí (již byl snížen počet hodin chemie a laboratorní cvičení nadále nejsou v týdenním programu), stane se z chemie něco na způsob popisného přírodopisu okořeněného nepotřebným a těžko srozumitelným teoretizováním.

Názvoslovné nevhodnosti a nepřesnosti, nesrovnalosti

- Str. 6, předmluva: „Kniha obsahuje teorii názvosloví...“: Nejde o teorii, ale o názvoslovná pravidla a jejich výklad.
- Str. 20: „V základním hydridu chlorovodík (chloran) HCl je atom vodíku nahrazen substituentem fenylem... Funkční skupinový název (*aditivní název*) je fenylchlorid.“: Chybné vysvětlení, aditivní název nevzniká substitucí v základním hydridu, nýbrž skladáním složek názvu.
- Str. 25, tab. 27: Název „anhydrid maleinové kyseliny“ je název opisný, nikoli funkční skupinový.
- Str. 26, tab. 28: Blokovaná schémata tvoření názvů: V aditivním principu nevyhovuje blokované schéma pro kaliumbenzoát, ethyloxy a bifenyl; schéma konjunktivního principu je chybné, protože nevystihuje formální odtržení stejného počtu atomů vodíku z každé složky v každém místě spojení.
- Str. 27, tab. 29: Výrazy „PCB, DDT“ nejsou technické názvy, nýbrž akronymy (technický název je např. freon, halon apod.).
- Str. 45, tab. 56: Triviální názvy dvojnásobných substituentů „1,x-fenylen“ by bylo vhodné doplnit názvy systematickými typu „benzen-1,x-diylen“.
- Str. 50: Název kapitoly „Substituce základního hydridu“ znamená, že základní hydrid je něčím nahrazen; autoři však v kapitole popisují substituce v základním hydridu. Podobně název „Substituce kovu“ znamená, že atom kovu je něčím nahrazen, zatímco v kapitole se uvádějí substituenty na atomech kovu, resp. formální substituce v základním hydridu.
- Str. 51, tab. 61: Názvy „tetraethylolovo, chlor(difenyl)antimon“: Pro antimon, cín, olovo a další prvky jsou preferovány substituční názvy založené na odpovídajících základních hydridech, tedy „tetraethylplumban, chlor(difenyl)stiban“. Tab. 61 má uvádět *latinisované* názvy prvků (není vysvětleno, které to jsou) a přitom jako jediné jsou zde zařazeny české názvy „olovo, antimon“. Ve stávajícím uspořádání působí tabulka značně zmateně.
- Str. 52: Pojem „halogensloučeniny“ zahrnuje všechny sloučeniny obsahující halogen, nejen halogenderiváty uhlovodíků.
- Str. 53: Pojem „ethenylchlorid“: Funkční skupinové názvy (dříve radikálově funkční) vznikaly v 19. století; modernizace původních triviálních názvů uhlovodíkových substituentů (dříve radikálů) jako vinyl, allyl, propargyl apod. názvy systematickými je nevhodná; nevhodný je modernizovaný funkční skupinový název „prop-2-enylalkohol“ (str. 72, tab. 92) místo původního „allylalkohol“ nebo methyl(prop-2-enyl)keton (str. 87, tab. 114) místo „allyl(methyl)keton“ (podobně nevhodná by byla kombinace natrium-octan, natrium-dusičnan).
- Str. 62 a tab. 75: Je matoucí klasifikovat pyrrol, imidazol, pyridin, pyrimidin, purin apod., obsahující delokalizované systémy, jako sekundární nebo terciární aminy a zároveň je uvádět v kapitole o (aromatických) heterocyklech. Pokud uplatníme odtažitý „aminový pohled“, jde o enaminy nebo iminy.
- Str. 66 a tab. 83: „Přítomnost hlavní kyanátové skupiny vyjadřujeme příponou, tj. k uhlovodíkovému zbytku R dáme příponu -kyanát“: Názvy typu „alkylkyanát“ jsou funkční skupinové podobně jako „alkylkyanid, alkylchlorid“ vytvořené na aditivním názvoslovném principu. Název funk-

ční skupiny „-kyanát“ není v aditivním názvu „alkylkyanát“ příponou.

- Str. 77, text k tab. 99: „Při tvorbě názvů nesymetrických etherů můžeme jeden z uhlovodíkových zbytků stanovit jako nadřazený (často menší strukturální jednotka se stane substituentem větší struktury).“: Názvoslovná pravidla neznačí pojem „nadřazený“ ve vztahu k substitučním názvům etherů typu „alkoxyalkan“.
- Str. 104: Fenylalanin není aromatická aminokyselina, histidin nebo tryptofan nejsou heterocyklické aminokyseliny (tou je např. prolin). „Aromatické (karboxylové) kyseliny“ jsou takové, kde je karboxylová skupina vázána na aromatický cyklus. Podobně „heterocyklické karboxylové kyseliny“ obsahují karboxylovou skupinu vázanou přímo na heterocyklus.
- Str. 122, pod tab. 148: Místo pojmu „systematický diacylderivát“ jde o „systematický název diacylderivátu“.
- Str. 128, tab. 162: Kyselina karbamová není stálá, resp. nejde izolovat; v tabulce je uvedena jako běžná sloučenina. Totéž platí o octoové (3-oxobutanové) kyselině (str. 85, tab. 110).

Chybné termíny, nesprávné teze

- Str. 8: „Chemické názvosloví je umělý jazyk, jehož cílem...“: Byl by to zvláštní jazyk, kdyby sestával jen ze substantiv a malého počtu adjektiv (např. v názvech „-ová kyselina“); v chemickém názvosloví jde o umělá slova, resp. sousloví.
- Str. 9, pod tab. 1: „Každý ze strukturálních vzorců může být *geometrický*“: Pojem „geometrický“ je vágní, v chemické terminologii se již nepoužívá.
- Str. 15: „Pouze *jediná* z charakteristických skupin je skupinou hlavní.“: Tvrzení je nepřesné, např. v substituovaných dikarboxylových kyselinách jsou dvě hlavní skupiny.
- Str. 9: „Obvykle nepoužíváme elektronové strukturální vzorce, které vyjadřují uspořádání *valenčních i nevalenčních elektronů* v molekule.“: Jde o *vazebné a nevazebné elektrony* z valenční sféry.
- Str. 12–13, tab. 8: Nejasné a matoucí uvedení pojmu „substituent“: strukturální části –OH, –NH₂, =O, –Cl, jsou vždy „charakteristické skupiny“, z nichž první tři mohou být „hlavními skupinami“.
- Str. 15, tab. 10: Matoucí uvedení pojmu „karboxylová skupina“ jako dvojice charakteristických skupin =O, –OH; karboxylová skupina je jednoznačně definována jako –COOH, nitrilová jako –C≡N.
- Str. 29 a další str.: Pojem „uhlovodíkový zbytek“ se již nepoužívá, protože je mj. zavádějící (nejde o zbytek, ale prakticky o celou molekulu, z níž je formálně oddělen jeden nebo několik atomů vodíku). Platný termín je „uhlovodíkový *substituent*“.
- Str. 30, tab. 35: Chybný výklad odvození názvů „isopentan“ a „neopentan“ z hlediska konce, resp. začátku řetězce a systematického názvu alkanu.
- Str. 30: Chybné pojmy „*soubor lokantů*“ a „*nižší soubor lokantů*“: Správný termín je „sada lokantů“, v níž je striktně definována hierarchie písmenových lokantů (latinských i řeckých) a číselných lokantů (nečárkovaných i čárkovaných). S ohledem na striktní pořadí lokantů je definován pojem „nižší sada lokantů“ resp. „nejnižší sada lokantů“.

- Str. 46, pod tab. 56: Termín „*aromatický alkyl*“ není správný, alkyl nemůže být aromatický; autorům zřejmě jde o strukturu typu „arylovaný alkyl“.
- Str. 62, tab. 77: Názvy „alkylamin, dialkylamin, trialkylamin“ apod. nejsou funkční skupinové názvy, jak je chybně uvedeno (zde by jeden název skupiny měl zahrnovat tři různé strukturální části, a to $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$ a $\equiv\text{N}$). Jde o názvy substituční, kdy substituce nastává v základní struktuře „amin“, což je starý a dosud používaný organický název základního hydridu NH_3 , je-li substituován. Analogickým příkladem jsou názvy „alkylfosfin, dialkylfosfin a trialkylfosfin“. Novela názvosloví¹ preferuje pro aminy substituční názvy odvozené od systematického názvu základního hydridu „azan“, tj. typu alkylazan, dialkylazan, trialkylazan.
- Str. 64 a tab. 78: „Aminy poskytují s kyselinami amoniové soli, ve kterých je *atom dusíku čtyřvazný neboli kvartérní*“ (příklady: difenylamonium-chlorid, trimethylamonium-chlorid, anilinium-hydrogensulfát): Chybná definice kvartérního atomu dusíku; ten musí být vázán čtyřmi vazbami na atomy uhlíku (viz tab. 79), resp. na jiné atomy než vodík. Zmíněné příklady neobsahují kvartérní atom dusíku.
- Str. 157, tab. 189: „Sestavíme název sloučeniny z předpon, základního hydridu a přípony“: Základ názvu tvoří *kmen* (viz vysvětlení autorů příručky v tab. 3).
- Str. 157, pod tab. 189: Benzen neobsahuje „konjugované dvojné vazby“; jde o formální zápis, který neodpovídá skutečnosti.
- Str. 177, pod tab. 177: „*Substituční* název methanamin“: Jde o název *konjunktivní* vzniklý ze složek „methan“ a „amin“ (tj. NH_3 , viz výše uvedená připomínka ke str. 62, tab. 77). (Kurzivně zvýrazněno recenzenty.)

Co postrádáme

- Str. 37: Nejsou vysvětleny konvence označování konfiguračních isomerů *E-Z* a *R-S*.

- Str. 45, tab. 56: Chybějí systematické názvy dvojnásobných benzenových substituentů typu „benzen-1,x-diy“ a nestážené názvy jednovazných substituentů odvozených od naftalenu typu naftalen-1-yl, které jsou rovnocenně platné se staženými tvary.

Co by šlo vypustit

- Bez újmy na srozumitelnosti by šlo vypustit následující tabulky: tab. 57 (str. 46–47), tab. 76 (str. 62), tab. 116 (str. 91), tab. 184 (str. 142).

Závěr

Není sporu o tom, že autoři příručky odvedli velký kus tvůrčí a didaktické práce. Příručka především předkládá novelizované názvosloví IUPAC a obsahuje řadu užitečných přehledů. Výše uvedené konkrétní připomínky postihují vzhledem k celku malou část díla. Rovněž počet nalezených drobných chyb ve vzorcích je malý, což svědčí o pečlivém autorském zpracování předlohy pro tisk. Příručka dobře poslouží mj. přehledovými tabulkami učitelům organické chemie na středních školách a zčásti studentům na vysokých školách. Otevřenou otázkou zůstává, jak ji budou používat středoškoláci. Bude pro ně obtížné se v příručce vyznat pro přemíru látky, i když ta jejich je vyznačena. Určitou bariérou může být i cena (ca 300 Kč) s ohledem na jenom částečné využití příručky ve studiu.

Na závěr lze jen doufat, že přes apel autorů bude názvosloví spojené s „biflováním“ vzorců odsunuto v nové didaktické koncepci na okraj středoškolské výuky organické chemie a že zvýšené zaměření na chemické reakce a provádění chemických pokusů zlepší oblíbenost chemie.

Zdeněk Janků, Věra Kratochvílová, Oldřich Paleta
(Gymnázium Nymburk, Gymnázium Čáslav, VŠCHT Praha)

ODBORNÁ SETKÁNÍ

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

34. výroční zasedání DAC FECS proběhlo 21. září 2003 v Tessalonikách v návaznosti na konferenci Instrumental Methods of Analysis 2003. Zúčastnili se ho zástupci 14 evropských chemických společností z 12 evropských zemí. Zasedání se tentokrát zaměřilo na další rozvoj a upřesňování „Euro-curricula“ analytické chemie a jeho koordinaci s projektem Evropské unie TUNING zaměřeným na sladování 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 XIII, která proběhne 5.–10. září 2004 ve španělské Salamance a příprava dalšího vydání knihy *Who is Who in Analytical Chemistry in Europe*. Dále byla projednána činnost jednotlivých studijních skupin a bylo navrženo uspořádat v roce 2005 konferenci o výuce analytické

chemie v Praze pod záštitou České společnosti chemické. Závěrem byl schválen seznam mezinárodních analytických konferencí pořádaných ve spolupráci s DAC FECS v nadcházejícím období. 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(2003) (Reprezentace české analytické chemie ve Federaci evropských chemických společností) a jednak laskavou podporou firem Merck s.r.o. Praha, Janssen-Cilag ČR, 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*

Česká společnost chemická, Odborná skupina analytické chemie
Spektroskopická společnost Jana Marka Marci
firma Merck, s.r.o. Praha
Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu VŠB – TU Ostrava

pořádají ve dnech

4.–5. února 2004

7. ročník celostátní soutěže o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie „O cenu firmy Merck“

Kontaktní adresa: Mgr. Lucie Bartoňová, Ph.D.
VŠB – Technická univerzita Ostrava, FMFI,
Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu,
Tř. 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava-Poruba
Telefon: 596 991 514, e-mail: lucie.bartonova@vsb.cz

Soutěž je určena všem studentům magisterského studia na vysokých školách, jejichž vědecká práce se vztahuje k problematice **analytické chemie**. Vyplněnou závaznou přihlášku zašlete nejpozději do 30. 11. 2003 na kontaktní adresu.

ZPRÁVY

Pocta Josefovi Loschmidtovi (1821–1895)

Dne 4. října 2003 byla v bývalém piaristickém klášteře v Ostrově u Karlových Var slavnostně odhalena pamětní deska Josefu Loschmidtovi (1821–1895). Tento poněkud zapomenutý génius proslul svými objevy nejenom ve fyzice (Loschmidtovo číslo), ale i v organické chemii (struktura benzenu, blíže viz Chem. Listy 84, 1062 (1990).) Josef Loschmidt se narodil v Počernech u Karlových Var, v piaristickém klášteře v Ostrově získal základní vzdělání a své objevy publikoval ve Vídni jako profesor tamní univerzity. Odhalení pamětní desky se uskutečnilo díky dlouholetému úsilí nejenom jednotlivců – dr. Badera, doc. Skurského, prof. Schmidta a dalších, ale i řady institucí z České republiky a Rakouska. Na slavnosti, která proběhla ve slunném podzimním odpoledni a byla ozdobena sborovým zpěvem žáků ostrovského gymnázia, promluvili: Jan Bureš, starosta města Ostrova, prof. Eduard Schmidt, prorektor Masarykovy univerzity v Brně a ing. Jan Zborník, první náměstek hejtmána karlovarského kraje. Pamětní desku, jejímž autorem je sochař Nikos Armutidis, slavnostně odhalil prof. Schmidt. Slavnostnímu aktu byl též přítomen prezident Rakouské chemické společnosti prof. Ulrich Schubert. Akce byla ukončena v Letohrádku, kde se účastníci mohli seznámit s historií města Ostrova.

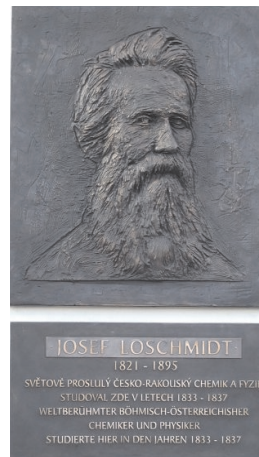


Foto: Mgr. Lukáš Richtera

Česká a rakouská vědecká komunita splácí touto poctou částečně dluh vědecké osobnosti celosvětového významu.

Františka Pavlíková a Bohumil Kratochvíl

ERRATA

Kizek R., Vacek J., Trmková L., Klejdus B., Kubáň V.: Chem. Listy 97, 1003 (2003). Na straně 1005 v legendě k obr. 2 nebyl do elektrody imobilizován biotin, ale avidin (poskytující anodický pík). Zablockování tyrosinových a tryptofanových zbytků bylo proto způsobeno, vazbou molekuly biotinu, v molekule avidinu (pokles signálu). Obdobně poslední odstavec kapitoly 2.3. Za tuto záměnu se omlouváme.

OBSAH

ÚVODNÍK	1051
REFERÁTY	
Aké informace o struktuře polymérov může poskytnout fluorescenční spektroskopie?	1052
M. Danko, P. Hrdlovič a E. Borsig	
Gibereliny, nakienony a inkrustoporiny: radosti a strasti syntéz malých, vysoce funkcionalizovaných molekul	1061
M. Pour	
Pyrrol jako testovací molekula k charakterizaci ZSM-5 s ionty alkalických kovů: kombinace teoretické a experimentální studie	1070
J. Kučera a P. Nachtigall	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY	
Zakonceptování těkavých organických látek z vod mikroextrakcí na tuhou fázi a stanovení metodou plynové chromatografie	1074
A. Novotná-Rychtecká a J. Leníček	
Příprava benzonitrilu dehydratací benzamidu oxidem fosforečným v mikrovlnném prostředí	1079
J. Šauliová a R. Zmija	
Merkurosulfátová referenční elektroda na základě stříbrné pevné amalgamy	1083
B. Yosypchuk a L. Novotný	
RECENZE	1087
ODBORNÁ SETKÁNÍ	1091
ZPRÁVY	1092
LIBLICE '2003	1093

CONTENTS

EDITORIAL	1051
REVIEW ARTICLES	
What Information Can Fluorescence Spectroscopy Render about Structure of Polymers?	1052
M. Danko, P. Hrdlovič, and E. Borsig	
Gibberellins, Antheridiogens and Incrustoporins: A Personal Account of Syntheses of Small, Highly Functionalized Molecules	1061
M. Pour	
Pyrrole as a Probe Molecule for Characterization of Alkali-Metal-Exchanged ZSM-5: A Combination of a Theoretical and Experimental Study	1070
J. Kučera and P. Nachtigall	
LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Determination of Volatile Organic Compounds in Water by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography	1074
A. Novotná-Rychtecká and J. Leníček	
Preparation of Benzonitrile by Dehydration of Benzamide with Phosphorus Pentoxide in Microwave Medium	1079
J. Šauliová and R. Zmija	
Mercurous Sulfate Reference Electrode Based on Solid Silver Amalgam	1083
B. Yosypchuk and L. Novotný	
BOOK REVIEWS	1087
MEETINGS	1091
NEWS	1092
LIBLICE '2003	1093

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 97 (2003), čís./no. 11 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 127, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 113
• 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, kolektivních členů ČSCH a Ministerstva zemědělství České republiky • IČO 444715 • *Published by the Czech Chemical Society* • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hettflejš, P. Holý, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke, M. Bláhová (Bulletin), M. Ferles (Bulletin), B. Valter (Bulletin), I. Valterová (Bulletin), R. Liboska (webové stránky), P. Zámotný (webové stránky) • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (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, J. Churáček, 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/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLÁTNÉM, 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: SF SOFT, Jinonická 329, 158 00 Praha 5, B. Valter (Bulletin) • Copyright © 2003 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 125 Kč, roční plně předplatné 2003 (12 čísel) 1190 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 630 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 2003 (12 issues) 225 euro • Podávání novinových zásilek povoleno ČP s.p. OZ VČ, č.j. PPl/5333/95 • 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 v rámci dohod o spolupráci významným představitelům české chemie a chemického průmyslu a do všech relevantních knihoven v ČR.